

ペロブスカイト型 Fe 系酸化物の作製と輸送特性

藤代・内藤研究室 S0416045 望月悠平

1. Introduction

現在、化石燃料の使用による環境問題やエネルギー問題への対策として新たなエネルギー変換装置が必要とされている。そこで注目されているのが固体酸化物燃料電池(SOFC)である。SOFCとは電解質が固体酸化物で出来ている燃料電池のことで、燃料と空気の化学反応によって電気エネルギーを作製する装置である。SOFCは他の燃料電池より発電効率が高く、温室効果ガスを排出しないなどの利点がある。SOFCの電極としての条件は、電子伝導性が高い、反応にひつような酸素を吸着する能力を持つ、酸化還元雰囲気下でも安定である、電解質との反応性が低いなどの条件がある。電極の材料として主に $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$ や $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sr}$) などの Mn 系や Co 系のペロブスカイト材料が多く研究されている。これらの材料は電気伝導率が高い代わりに反応性が高く電池が劣化しやすい問題がある。その中で Fe 系ペロブスカイト材料が電解質の反応性が低く劣化しにくいことが報告された。また $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ に Ba 欠損を導入することで電気化学的性能が向上することがわかっている。そこで本実験では $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の SOFC 用の電極として評価することを目的とする。

2. Experimental

固相反応法により試料を作製した。原料粉末 Pr_6O_{11} 、 BaCO_3 、 Fe_2O_3 を秤量、混合し仮焼き (900°C 、24h) した。得られた粉末を圧粉し空气中で焼結し、 $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ を得た。焼結温度は $x = 0$ の試料で 1100°C 、 1200°C 、 1300°C 、 $x = 0.03$ と 0.05 の試料で 1200°C 、 1300°C で焼結を行った。構造評価を X 線回析法 (XRD)、試料の質量変化を熱重量測定 (TG)、熱変化を示唆熱分析 (DTA)、電気伝導率を直流四端子法により測定した。

3. Results and Discussion

図 1 は $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の XRD パターンを示す。 $x = 0.00$ の試料では 1100°C の試料で不純物が残留した。また $x = 0.03$ と $x = 0.05$ の試料では、すべての試料で不純物が残留したが 1300°C で焼結した試料の方が不純物は少ないことがわかった。よって焼結温度は 1300°C が適切であると考えられる。図 2 はメインピークを拡大したものを示す。高温で焼結するほどピークが高い角度にシフトすることがわかる。また Ba 欠損を導入するとピークが高い角度にシフトすることがわかった。これは格子定数が小さくなっているためだと考えられる。

図 3 は $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の試料の TG の温度依存性図 4 は DTA の温度依存性を示す。図より 350°C 付近まで重量が減少している。その後 450°C 付近まで重量が増加している。これは温度上昇に伴い酸素が抜け、その

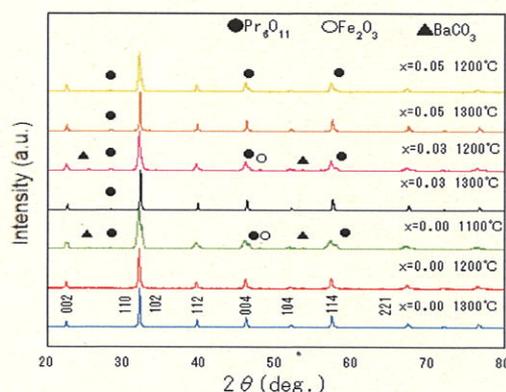


図 1. $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の XRD パターン

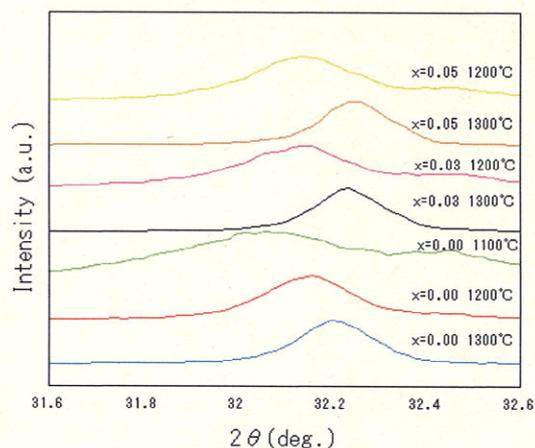


図 2. メインピークの拡大図

後空气中の酸素を吸収するためである。これにより $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ が酸素吸着能を持っていることがわかった。450 °C 以降では重量が減少している。これは試料が高温で加熱されたことにより格子酸素が熱的に誘起され放出されたためである。図 4 よりわずかだが 350 °C から 400 °C 付近でゆるやかなピークを示している。これは試料が酸素を吸収し、一時的に酸化したことを示している。また、全体的に吸熱反応を示しており、これは酸素欠損の増加に伴い電気的中性を保つため Fe が還元されたためだと考えられる。TG 及び DTA の両方の結果から Ba 欠損による数値的な影響は見取れなかった。

図 5 は $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の電気伝導率の温度依存性を示している。電気伝導率は 500 °C 付近まで半導体的ふるまいにより温度上昇に伴いキャリアが増加するため電気伝導率は増加する。500 °C 以降では電気伝導率は減少する。これは温度上昇による酸素欠損の増加及び Fe イオンの還元により電子伝導性は減少するが、イオン伝導性は増加していると考えられる。また Ba 欠損を導入することによる電気伝導率の減少は確認できた。今回の実験で $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ で約 450 °C のとき 29 S/cm、 $\text{PrBa}_{0.97}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ で約 500 °C のとき 29 S/cm の電気伝導率の最大値が得られた。この値は先行研究の $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の 36 S/cm を下回った。これらは $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ の 1065 S/cm (900 °C) や $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の 234 S/cm (1000 °C) などと比較すると低いあたりである。しかし中温域で電子とイオン混合伝導性をしめすため固体酸化燃料電池の動作温度を下げる可能性がある。

4. Conclusion

本実験では $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ を作製し固体酸化燃料電池用の電極としての性能を評価し $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ は酸素吸着能と電子伝導性、イオン伝導性を持つことがわかったが Ba 欠損の導入による性能の向上は確認できなかった。また、 $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ が中温域で電子-イオン混合伝導性を示すことから中温固体酸化燃料電池の電極としての可能性を見出した。

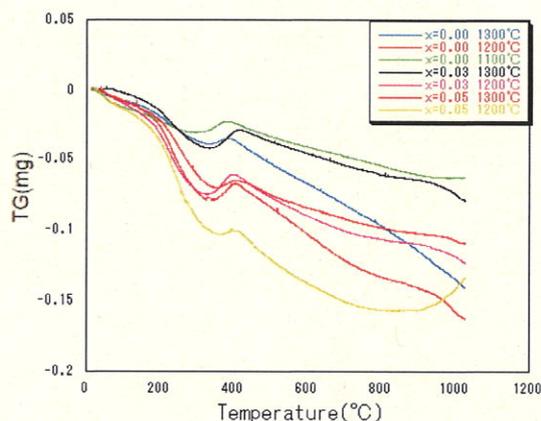


図 3. $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の TG の温度依存性

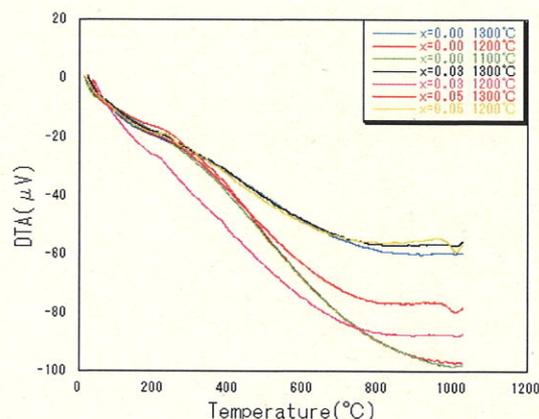


図 4. $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の DTA の温度依存性

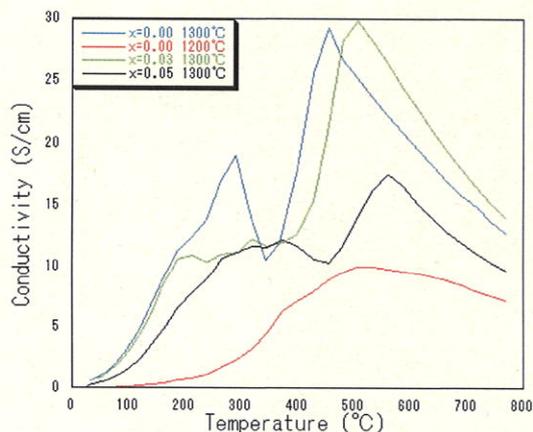


図 5. $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の電気伝導性の温度依存性