

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22860048

研究課題名（和文） SOFC耐クロム被毒空気極の創製を目指した電極材料種による被毒劣化過程の研究

研究課題名（英文） Study on Cr poisoning processes for different SOFC cathode materials aiming to develop highly durable cathodes

研究代表者

谷口 俊輔 (TANIGUCHI SHUNSUKE)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・特任准教授

研究者番号：60590065

研究成果の概要（和文）：SOFC カソードのクロム被毒・劣化過程を、主に電極材料種の影響、カソード過電圧の影響、電流密度の影響に着目し、種々条件で比較検討した。その結果、「クロム析出は、電流密度とは無関係で、電極反応場における酸素活量低下（＝カソード過電圧）に影響され、LSM, LSCF, LNFの間ではカソード材料による差がない」（＝共通的な支配因子はカソード過電圧である）ことを明らかにした。この知見を生かして、耐クロム被毒カソード材料をしていく。

研究成果の概要（英文）：Chromium poisoning phenomena were studied for different SOFC cathodes and it was found that the deposition of chromium was affected only by the cathode polarization (i.e. decrease in oxygen activity), not by the current density. No difference was found among LSM, LSCF and LNF about the amount of chromium deposition at the cathode/electrolyte interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,180,000	354,000	1,534,000
2011年度	1,080,000	324,000	1,404,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,260,000	678,000	2,938,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：燃料電池・固体酸化物・空気極・クロム・劣化・メカニズム・耐久性・材料

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、高温(600-1000℃)で作動し、水素以外にも多様な炭化水素燃料を用いることができ、発電効率が高く(HHV 50%以上)、省資源、CO₂削減に大きな効果がある。SOFCの本格的な実用化には、長期運転における安定性向上が不可欠であるが、主な技術課題の1つとして、空

気極(カソード)のクロム被毒・劣化がある。

申請者は、1990年代に行った先駆的研究において、カソード材料に代表的な LSM (La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃)を用い、世界で初めてクロム被毒・劣化現象を明らかにした。(S. Taniguchi et al. J. Power Sources, 55 (1995) pp. 73-79) その概要は、SOFCの構成材料に用いる金属材料(集電材や配管材)

の表面からクロム蒸気 ($\text{CrO}_3(\text{g})$ etc) が蒸発し、発電反応に伴うカソード過電圧 (電圧損失) (=局所的な酸素ポテンシャル低下) により、電極反応場にクロム固体 ($\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$) が析出しセル性能を低下させる。特に、過電圧とクロム析出の相関を明らかにした点で、学術的な価値が高く評価され、燃料電池の参考書にも引用されている。

その後、SOFC が実用化に向けて開発が進められるなかで、クロム被毒・劣化の問題が広く認識されるようになり、多くの研究がなされるようになった。電極材料の影響に関して LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) や LNF ($\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$) の優位性が報告された。しかしこれらを含めて他者の研究では、過電圧を基準とせず、クロム分布の動的変化も見過ごされ、クロム蒸気とカソード材料との反応による一時的な蒸気圧低下 (拡散低下) の効果が混在する等、正しい評価がなされておらず、その結果、理解が不十分であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、SOFC カソードのクロム被毒・劣化過程について、電極材料種による違いを明らかにすることによって、共通的に説明できるメカニズムと支配因子を明らかにし、異なる電極材料であってもクロム被毒・劣化を予測できる系統的な理論を構築することにより、将来の耐クロム被毒カソード材料開発に貢献することである。

3. 研究の方法

カソード材料に LSM, LSCF, LNF の 3 種類を用いて図 1 に示すセルを作製し、図 2 に示す試験装置で、カソードの上にクロム板をのせてクロム被毒試験を実施した。セル温度 700°C において、初期のカソード過電圧が 100 mV から 500 mV までの所定の値になるよう電流密度を設定して、電流密度一定でカソード過電圧の経時変化を 100 時間測定した。セル試験終了後のカソード断面を SEM-WDX により微細構造観察、元素分布測定を行った。

なお、以下に示す点は本研究で工夫したものであり、本研究の独自性、特長につながる。

①クロム蒸気がカソード材料と反応 (⇒蒸気圧低下) することによって電極反応場へのクロム析出が一時的に抑制される効果を小さくし、短時間 (100 時間程度) でクロム被毒現象を比較することを可能にするために、カソード過電圧は比較的大きい条件 (100 mV ~ 500 mV) を選んだ。

②カソード材料の違いによるクロム被毒の差を検証するため、カソード過電圧を同一基準にして、クロム析出量を比較した。

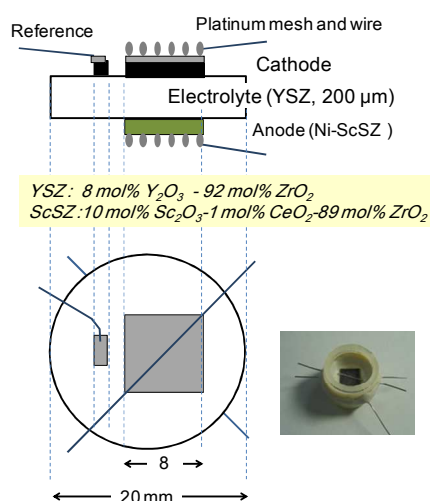


図 1 テストセルの構造

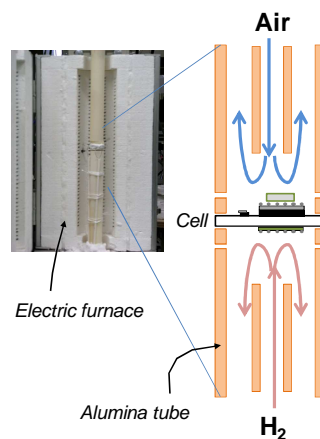


図 2 セル試験のセットアップ

③電流の ON, OFF による動的なクロム分布の変化も考慮して、過電圧 ON 状態のままセル温度を下げてクロム析出状態を分析する方法をとった。

④カソード中のクロム分布の測定は、樹脂に埋めたカソード断面の複数点を SEM-WDX でライン分析し、標準試料との強度を比較して、分析毎のばらつきを補正しサンプル間の相対比較を可能にした。

4. 研究成果

異なるカソード材料である LSM, LSCF, LNF について、カソード過電圧、電流密度等の作動条件が、クロム被毒によるクロム析出分布に及ぼす影響を、数多くのセル試験、電子顕微鏡観察によって再現性を確認しながら注意深く測定した。図 3 には各カソード (初期) の微細構造、図 4 には初期における過電圧特性を示す。クロム被毒試験では、図 5 に (LSM カソードでの例を) 示すように、全てのカソード材料、カソード過電圧条件下に

において、クロム被毒によって「被毒無し」の場合に比べカソード過電圧が時間的に増加した。図6に（初期過電圧 300 mVでの試験結果を）示すように、セル試験後のカソード中にはクロムが存在し、特に電解質近傍 3-5 μm 程度の領域への偏析が目立った。この偏析したクロム量（以下クロム析出量）を定量化し、初期のカソード過電圧に対してプロットしたものを図7に、セル試験終了時点におけるカソード過電圧に対してプロットしたものを図8に、同じデータを電流密度に対してプロットしたものを図9に示す。

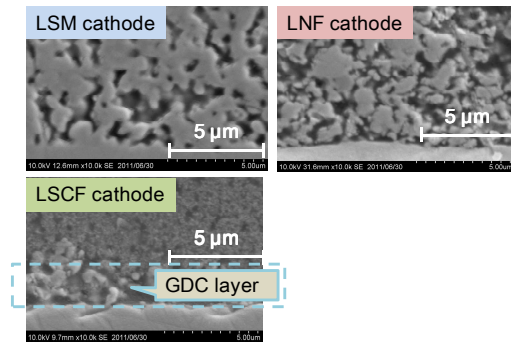


図3 各カソードの断面SEM（初期）

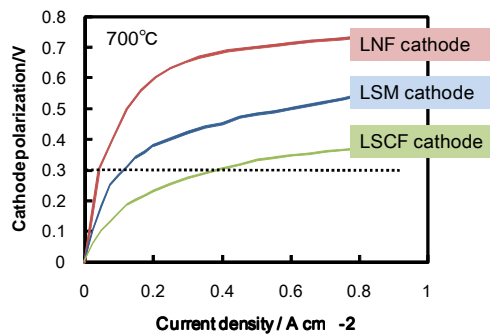


図4 各カソードの初期過電圧特性

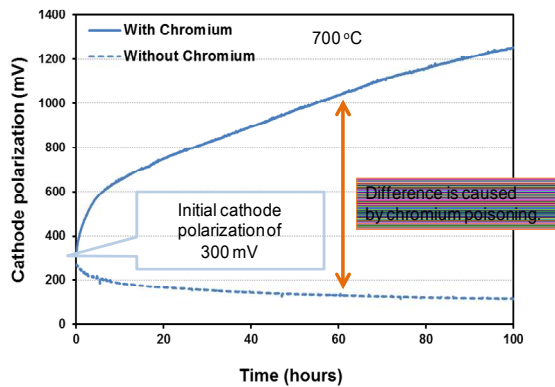


図5 LSMカソードのクロム被毒による時間的な過電圧増加

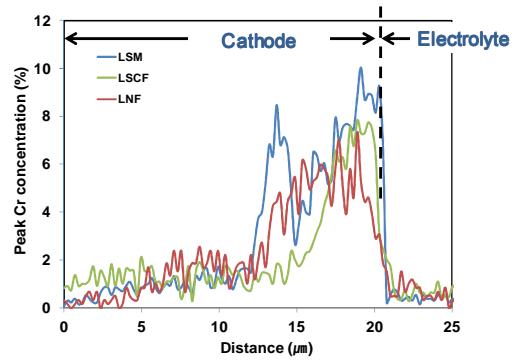


図6 クロム被毒試験後のカソード中のクロム分布（初期過電圧 300 mV）

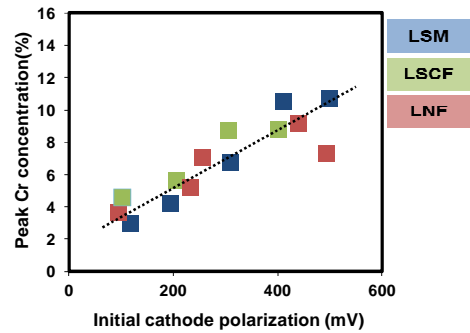


図7 初期過電圧とセル試験後のクロム析出量との関係

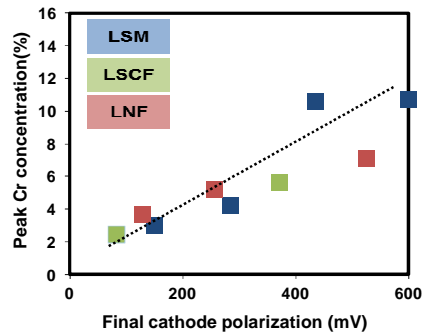


図8 セル試験終了時における過電圧とセル試験後のクロム析出量との関係

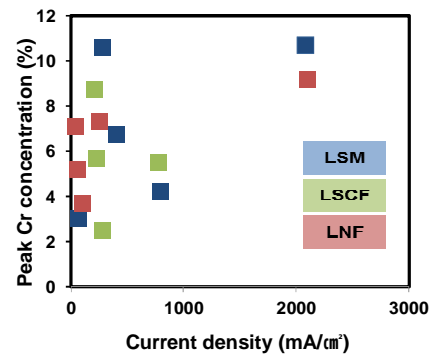


図9 電流密度とクロム析出量との関係

図 7-9 から、クロム析出量は、初期に設定したカソード過電圧に依存し、電流密度には依存しないことが分かる。また、カソード材料 (LSM, LSCF, LNF) による優位差は認められない。よって、LSCF、LNF についても従来 LSM で報告されているものと同じ傾向が確認され、「クロム析出は電極反応場における酸素活量低下 (=カソード過電圧) に影響され、LSM, LSCF, LNF の間ではカソード材料による差はない」ことを明らかにした。

この結果は、共通のメカニズムを理解するための貴重なデータと言える。LSM カソードには ScSZ (スカンジウム安定化ジルコニア) が混合されていること、LSCF カソードには電解質との間に GDC (ガドリウムドープセリア) 中間層が形成されているなど別の材料が加わっているにも関わらず、差が見られなかったことを考慮すると、ここで注目している電極反応場近傍へのクロム析出現象については、カソードに混合する酸化物イオン伝導性材料や、セリア系中間層による低減効果は、あまり期待できないと予想される。

以上のように、本研究は、カソードの材料系が異なる場合においてもクロム被毒現象を共通的に説明するメカニズムの解明に一步近づけることに貢献した。今後は、耐クロム被毒カソード材料の創製のために、La 系以外のカソード材料について同様の検討を行い、カソード過電圧のみでクロムの析出が支配されるのか、材料による差が見られないのかを明らかにする。また、高分解能電子顕微鏡 (STEM-EDX) も活用して、析出の詳細メカニズム、材料による挙動の差を解明していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

①E.J. Park, S. Taniguchi, Y. Tachikawa, Y. Shiratori and K. Sasaki "Comparison of chromium poisoning phenomena among conventional cathode materials LSM, LSCF and LNF" 第 48 回化学関連支部合同九州大会, 2011 年 7 月 9 日, 北九州

②E.J. Park, S. Taniguchi, Y. Tachikawa, Y. Shiratori and K. Sasaki "Comparison of chromium poisoning phenomena among conventional cathode materials LSM, LSCF and LNF" The 15th International Symposium on Batteries, Fuel Cells and

Capacitors (第 52 回電池討論会), 2011 年 10 月 20 日, 東京

③E.J. Park, S. Taniguchi, Y. Tachikawa, Y. Shiratori and K. Sasaki "Comparison of chromium poisoning phenomena among conventional cathode materials in SOFC" International Hydrogen Energy Development Forum 2012, 2012 年 2 月 2 日, 福岡

④E.J. Park, S. Taniguchi, Y. Tachikawa, Y. Shiratori and K. Sasaki "Comparison of chromium poisoning phenomena among SOFC cathode materials LSM, LSCF and LNF" 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 29 日, 浜松

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 俊輔 (TANIGUCHI SHUNSUKE)
九州大学・水素エネルギー国際研究センター・特任
准教授
研究者番号: 60590065

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし