

SOFC 空気極用ランタンマンガンナイトの熱サイクル収縮の現象解明と置換元素の影響

背景

ランタンマンガンナイト ($\text{La}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_{3+\delta}$) は、高温で優れた酸素還元能力 ($\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$) を有するため、SOFC 用空気極に用いられている。当研究所は本材料が熱サイクルにより不可逆的に緻密化していく (熱サイクル収縮) 現象を見出し、新たな課題として報告した^{注1)}。また、高温域の結晶構造が明らかであるため、熱サイクル収縮の要因解析が容易な $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ や Mn_2O_3 を用いて、この現象の要因は酸素の吸収・放出による相変化であることを明らかにした^{2,3)}。現在、熱サイクル収縮が空気極に与える影響の解明とその対策が重要な課題になっている。

目的

ランタンマンガンナイト空気極は、各セル構造・製造条件に対して適した組成、粒径および気孔率が用いられている。そこで、空気極の候補材の一つである $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ に関して、異なる粒子径および気孔率をもつ試料を用い、これらの要因と熱サイクル収縮現象の関係を明確にするとともに、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ への置換元素が熱サイクル収縮現象に与える影響を明らかにする。

主な成果

1. 熱サイクル収縮現象の解明

1) 熱サイクル収縮現象と異なる気孔率および粒子径をもつ空気極の関係 (図 1、図 2)

試料の気孔率や粒子径に関係無く熱サイクル収縮現象は発現するが、相対密度の増加率は試料の初期相対密度の増加とともに減少することが判った。また、開気孔を有する試料は熱サイクルにより表面が緻密化するまで収縮し、電極としての機能を喪失させることを明らかにした。

2) 熱サイクル収縮現象を示す温度域 (図 3)

熱サイクル収縮現象を示さない試料の線熱膨張係数 (TEC)^{注4)} は温度に対して単調に増加するが、熱サイクル収縮を示す試料の TEC は 850 ~ 1000 間で減少することから、この温度域で熱サイクル収縮現象が起こっていると考えられる。

3) 熱サイクル収縮現象に及ぼす昇降温速度の影響

昇降温速度の増加とともに熱サイクル収縮率が小さくなり、5 /分以下^{注5)} になると著しく収縮することが判った。これは、昇降温速度が遅くなるに従い、試料が 850 ~ 1000 間に留まる時間が長くなり、相転移が十分に起こるためと考えられる。

2. 熱サイクル収縮の対策 (図 4)

相変化を起こす原因である酸素放出・吸収の抑制を目的に、La 元素や Mn 元素に他の元素を部分置換 ($\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$, RE = Pr, Sm, Gd, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{TE}_x\text{O}_{3+\delta}$, TE = Mg, Cr, Co, Ni) した結果、熱サイクル収縮現象は La 元素の部分置換では効果がなく、Mn 元素の部分置換、特に Ni 置換が熱サイクル収縮現象を抑制できることを見出した。

注 1) 電中研報告 : W 98012(1999) : 「SOFC ランタンマンガンナイト空気極の最適手法」

注 2) 番号付与報告書(RW 02006) : Shrinkage Behaviors of $La_{1-x}M_nO_{3+\delta}$ Perovskites by Phase Change during Thermal Cycling, Electrochemistry, 70 [8], p.602-608 (2002).

注 3) 番号付与報告書(RW 02010) : Irreversible Expansion Behavior of $M_nO_{4+\delta}$ Spinel and Shrinkage Behavior of $La_{0.6}Sr_{0.4}M_nO_3$ Composites with the Spinel during Thermal Cycling in O_2 Atmosphere, Journal of Electrochemical Society, 149 [9], A 995-1000 (2002)..

注 4) $TEC = (1/L_1)(L_2-L_1)/(T_2-T_1)$

T_1 は出発温度, T_2 は到達温度, L_1 は L_2 それぞれ T_1 と T_2 時の試料の長さ。

注 5) Westinghouse 社製 25 kW 級発電システムの昇温速度条件、約 2 分。

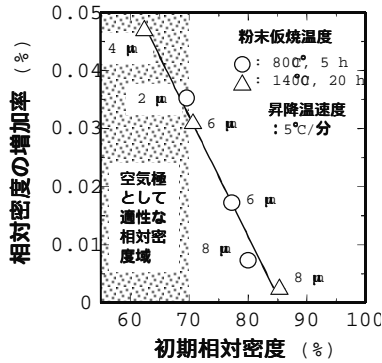


図 1 試料の相対密度と熱サイクルによる相対密度増加率の関係。図中に示してあるサイズは試料中の平均粒径。

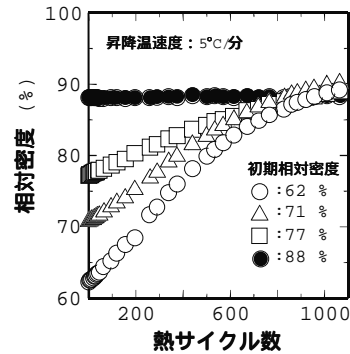


図 2 ミクロ構造の異なる試料の熱サイクル試験中の相対密度変化

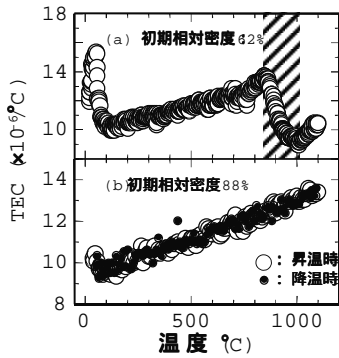


図 3 多孔体と緻密体の TEC 温度依存性。斜線部が熱サイクル収縮が起きていると考えられる温度域。

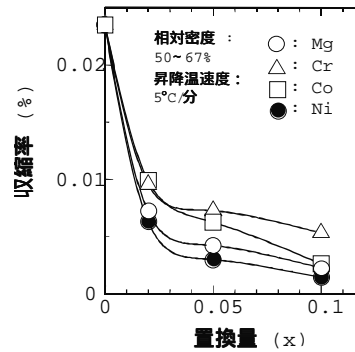


図 4 $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-x}M_xO_3$ (M=Mg, Cr, Co, Ni) の熱サイクル収縮率

研究報告 W03003	キーワード : SOFC、空気極、ランタンマンガンナイト、熱サイクル収縮、分子設計
関連研究報告書	
担当者	森 昌史 (横須賀研究所・エネルギー材料部)
連絡先	(財) 電力中央研究所 横須賀研究所 事務部 研究管理担当 Tel.046-856-2121(代) E mail: yo-r+m @ criepidenken.or.jp