

固体酸化物型燃料電池における
低過電圧空気極の設計

福長 博

①

固体酸化物型燃料電池における
低過電圧空気極の設計

福長 博

1 章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 燃料電池の種類と特徴	3
1-3 固体電解質型燃料電池(SOFC)	5
1-3.1 SOFC の特徴	5
1-3.2 燃料電池の原理	6
(A) 起電力	6
(B) 過電圧	8
1-3.3 SOFC の材料	10
1-3.4 SOFC の構造	13
(A) 平板型	13
(B) 円筒型	14
(C) モノリス型	16
1-4 SOFC 空気極	18
1-4.1 SOFC における空気極	18
1-4.2 空気極材料	18
1-4.3 電極反応機構	20
1-4.4 電極の劣化	23
1-5 本研究の目的	25
2 章 電気化学特性の測定	26
2-1 緒言	26
2-2 装置	27
2-3 ハーフセル	29
2-4 電極反応	30
2-5 SOFC 空気極における過電圧	32
2-6 測定法	34
2-6.1 カレントインタラプション法	34
2-6.2 定常分極法	34
2-7 実験手法	37
3 章 三相界面長と過電圧の関係	38
3-1 緒言	38
3-2 電極反応の数式モデル	39
3-2.1 実験	39
(A) 電極材料の調製	39
(B) キャラクターゼーション	40
(C) 電極セルの作製	40

(D)	LSM 単独電極の電気化学特性	42
(E)	LSM-YSZ 混合電極の電気化学特性	44
3-2.2	実験結果	44
(A)	電極材料	44
(B)	LSM 単独電極の電気化学特性	45
(C)	LSM-YSZ 混合電極の電気化学特性	49
3-2.3	電極モデル	54
(A)	モデリング	54
3-2.4	モデルに基づく実験値の考察	60
3-3	電極反応過程	66
3-3.1	緒言	66
3-3.2	実験	67
(A)	電極作製	67
(B)	電気化学測定	67
(C)	白金修飾	67
(D)	三相界面長の測定	68
3-3.3	結果	68
(A)	白金修飾	68
(B)	直流分極測定	69
(C)	交流インピーダンス測定	69
(D)	インピーダンスプロットの温度依存性	74
3-3.4	考察	75
3-4	まとめ	78
4 章	空気極電極性能の劣化	79
4-1	緒言	79
4-2	長期通電実験	81
4-2.1	実験方法	81
4-2.2	実験結果	82
(A)	通電実験	82
4-3	焼結に伴う電極構造の変化	85
4-3.1	実験	85
(A)	電極材料粒子の合成	85
(B)	熱処理用多孔質電極及びペレットの作製	85
(C)	測定及び分析	86
4-3.2	粒径、三相界面長などの計算方法	88
4-3.3	結果	90
(A)	電極の焼結挙動	90
(B)	ペレットの焼結挙動	95

(C)	界面における粒成長	98
(D)	界面における単位面積当たりの跡の個数	100
(E)	電極表面と界面における粒成長の関係	102
4-3.4	考察	106
(A)	焼結におよぼす LSM 組成の影響	106
(B)	焼結過程	106
(C)	粒成長の活性化エネルギー	106
(D)	L_{gr} の経時変化	107
(E)	三相界面長の経時変化の推算	108
4.4	まとめ	111
5 章	SOFC 空気極の設計指針および今後の展望	113
5-1	SOFC 空気極の設計指針	113
5-2	今後の展望	118
6 章	総括	119

1章 序論

1-1 緒言

現在、人類の抱える大きな課題として、化石燃料の大量消費に伴う環境問題やエネルギー問題がクローズアップされている。これらの問題の究極的な解決には再生可能な自然エネルギーをもとにした太陽光、風力、地熱、バイオマスなどをエネルギー源とする必要がある。しかし、これらはまだ技術的、コスト的な課題も多く、人類の使用するエネルギーの全てを現段階で、再生可能なエネルギーに変更することは困難である。それが可能となるまでは限られた化石燃料を効率良く、有効に使うことが重要である。また、2次エネルギーでない燃料は自動車などの移動体の動力源として2次電池を搭載する場合に比べて可搬性や補給のしやすさの面からこれからも必要とされ続けられると思われる。さらに資源の有効利用だけでなく、化石燃料の燃焼に伴うCO₂に代表される温室効果ガスの排出を抑制する意味でも、効率良く発電を行うことは重要である。CO₂の排出量を減らせ、NO_x、SO_xなどの大気汚染物質を排出しない発電システムとして近年燃料電池が注目されている。従来の火力発電所による大規模発電方式では発電効率、送電時のロスなどで最終的な効率は40%程度である。最近のコンバインドシステムにおいて50~55%であり、現在は数%の効率向上のための研究がなされている。しかし、燃料電池は化学エネルギーを熱エネルギーを経ることなく直接電気エネルギーに変換することができるために、カルノー効率に制限されることが無く60%程度の高効率の発電を行うことができる。また、燃料電池の特徴として小規模でも高い発電効率が得られるため、分散型の電源として地域分散型電源やビルにおけるオンサイト発電システムとしての利用が可能である。ガス輸送は電力輸送よりも損失が少なく、またこのような使用形態においては廃熱を利用するコージェネレーションシステムとして電力需要と熱

需要を同時に満たすことができる。高温熱量と低温熱量を全て利用すれば、総合効率は80%近くまで達することが可能であると考えられる⁹⁾。

本研究においては燃料電池の中でも特に固体電解質型燃料電池(SOFC)に着目した。SOFCは燃料電池の中でも最も高い発電効率が期待され、次世代の発電システムとして期待されている。また、排熱が高温であるためこれを利用してガスタービンやスチームタービンと組み合わせたコンバインドサイクルにおいては特に高い総合効率が得られる。SOFCはこのように大きな可能性を秘めている燃料電池であるが、実用化までには乗り越えなくてはならない課題がまだ残っているのが現状である⁹⁾。理論的な効率は前述のように非常に高く、環境性に優れているが現段階ではまだ効率向上のために各要素を改良しなくてはならない。例えば電解質の導電率の向上、電極過電圧の低減などが必要である。また、小型化することで高出力密度化をはかることは経済性の観点からも重要である。製造プロセスのコストもまだ高く、改良が必要である。製造プロセスとしては乾式より湿式、バッチより連続工程が安価であるが、高効率でありながら安価に製造できる燃料電池のプロセスを確立する必要がある。また信頼性の点では長期運転に伴い、様々な要因による電池性能の劣化が観測されている。特に高温で運転する燃料電池には耐熱性、耐熱衝撃性が求められる。これらの課題を解決していくことで、燃料電池は次世代のエネルギーシステムとして使用されるようになる。

1-2 燃料電池の種類と特徴

Table 1-1 に現在実用化に向けて開発中のいくつかの燃料電池の特徴を示す。リン酸型燃料電池(PAFC)は第1世代燃料電池と呼ばれ、民生用としては最も開発が先行しており、商用化の段階にある。PAFC は濃厚リン酸を炭化ケイ素マトリックスに含浸させて用いられ、作動温度は170~220℃程度である。電極としては炭素を主体として白金触媒を担持したものをを用いている。電解質として用いられるリン酸は酸であると共に蒸気圧が低いという性質を持つが、液体であるために運転中に散逸してしまう等の問題点がある。

熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は第2世代燃料電池と呼ばれ、現在パイロットプラント段階にある。MCFC は作動温度が650~700℃と高温であるため、白金触媒を必要とせず、触媒被毒の心配がなく、内部改質により多様な燃料を用いることができる。カソード NiO の溶解・再析出による電池短絡、蒸発・腐食に伴う電解質の損失という問題点がある。また、立ち上げるときに固体から液体への相変化があるため微細構造の変化による劣化が起きやすい。

固体高分子型燃料電池(PEFC)はフッ素系イオン交換膜を電解質に用い、作動温度は60~100℃である。運転の開始停止が容易であり、コンパクトであるため、自動車に搭載することを目指して開発が進んでいる。しかし、作動温度が低いために白金触媒がCOによって被毒されやすく、燃料中のCO濃度は約100ppm以下に抑える必要がある。PEFCは移動用燃料電池としての期待は大きい。大規模発電にはより高温で運転する燃料電池の方が総合効率は高くなる。

上記の燃料電池は温度が低いものは貴金属触媒を使うためにコストが高かったり、単体の効率が高くても総合効率がそれほどの高効率を達成できないなどの問題がある。あるいは液体のマネージメントが困難などの理由により長期運転に問題がある。また、効率も40%程度であり、より高い発電効率が望まれる。

本研究で扱う固体電解質型燃料電池(SOFC)は、PAFC、MCFCに続く第3世代燃料電池と呼ばれている。SOFCは固体酸化物を電解質として用い、作動温度が800~1000℃と高温である。高温であるため発電効率が他の燃料電池に比

べて高く、また高温排熱を利用することで総合効率としては更に高い効率を実現することができる。また、固体であるために液体の散逸などがなく耐久性に優れる。このような優れた点を持つ SOFC だが、まだ解決すべき課題も多く、実用化を実現するために SOFC の研究に取り組んだ。以下に SOFC の詳細な特徴を述べる。

Table 1-1 燃料電池の種類

	リン酸型 (PAFC)	溶融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)	固体高分子型 (PEFC)
電解質	リン酸水溶液	炭酸リチウム 炭酸カリウム	固体酸化物 (セラミックス)	高分子イオン交換膜
作動温度	180~210℃	630~670℃	800~1000℃	80~120℃
燃料ガス	H ₂ (CO濃度約1%)	H ₂ , CO	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ (CO濃度約10ppm)
移動イオン	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ²⁻	H ⁺
想定用途	オンサイト発電 分散型発電	集中発電所 分散型発電	集中発電所 オンサイト発電 分散型発電	移動用電源 (自動車等) オンサイト発電
効率	40%~	45%~	50%~	40%~

1-3 固体電解質型燃料電池(SOFC)

1-3.1 SOFCの特徴

SOFCには次に挙げるような特徴がある。

- (1) 高温で発電するため発電効率が低い。
- (2) 体積当たりの出力が高いために規模に無関係で小型化できる。
- (3) 高温の廃熱の利用まで含めた複合発電を行うことで効率を高めることができる。
- (4) 白金等の貴金属触媒を必要としない。
- (5) 多様なガスを用いることができる。
- (6) 環境負荷が少ない。
- (7) 構成材料が固体であるために、電極構造が単純で様々な形態をとらうる。
- (8) 電解質が固体であるために電解質の散逸が起きない。

これらのことから SOFC は次世代の発電システムとして期待されている。しかし、SOFC はまだ開発段階にあり、実用化のためにはまだ解決すべき課題は多い。基本的な課題としては、高性能化（環境性）、低コスト化（経済性）、長寿命化（信頼性、耐久性）が挙げられる。これらの課題の解決のために、材料の探索、最適構造、プロセッシング、材料相互の化学的、熱的安定性、等の研究が必要とされている。

性能の点では理論的な効率は高く、実際の発電時も 1000℃においては高い発電効率を示している。しかし、効率の面では長所であった高温はコストの面では周辺材料選択の幅を狭くさせる。高温で使用できる周辺材料には制限があり、コストを下げるために低温化が求められている。低温化に伴い、電解質の導電率や電極の反応活性が低下し、そのために効率が低下してしまう。よって材料、構造の面からより抵抗の少ない電解質、過電圧の小さな電極が求められる。

コストの点では前述したように高温においては周辺材料が制限されるため低温化が求められている。また、現在最も研究が進んでいる Westinghouse (WH) 社は円筒型セルの薄膜電解質を CVD/EVD 法により製膜している。しかし、この方法は連続工程にすることができず、また歩留まりが悪く、高コストになっている。低コストのためには湿式で連続工程のプロセッシングが望まれる。

信頼性の点では SOFC はセラミックスで構成されるために耐熱性、耐熱衝撃性などの強度をどう確保するかが問題になり、強度を確保できる構造をとることが重要である。また多孔質電極の焼結に伴う気孔率や反応場の減少や、空気極における電極電解質界面の絶縁層の生成などによる電極性能の劣化も問題である。これは材料、構造の選択による解決とともに、低温化することである程度解決することも可能と思われる。

1-3.2 燃料電池の原理

(A) 起電力

SOFC の最小単位である単セルは Fig. 1-1 に示すような構造をしており、イオン伝導性を持つ緻密な固体電解質の両側に電子伝導性を持つ多孔質の電極から構成される。両電極に酸素分圧の異なるガスを流すと、電極の一方では電荷が電子からイオンに受け渡され、もう一方でイオンから電子に受け渡される反応が同時に起こる。つまり空気極において酸素(O_2)は電極—電解質の界面で電子を受け取り還元されて酸化イオンとなり、燃料極において燃料(H_2)は酸化イオンにより酸化され水を生成して電子を放出する。電子は外部回路を通じて仕事をし、燃料極から空気極へ移動する。反応式で表すと次のようになる。



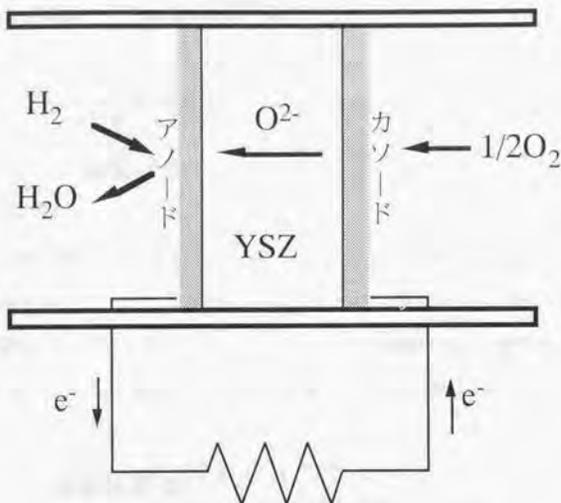


Fig. 1-1 燃料電池模式図

この反応の Gibbs 自由エネルギーが電気エネルギーに変換される。

燃料電池の開放起電力 E は、空気極の酸素分圧を P_{O_2} 、燃料極側の水素分圧を P_{H_2} 、水蒸気分圧を P_{H_2O} と表すと Nernst の式より次のように表される

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] \quad (1-4)$$

E° は標準起電力で反応の自由エネルギー変化 ΔG を用いると

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{2F} = \frac{RT}{2F} \ln K \quad (1-5)$$

と表される。ここで K は平衡定数である。

$$K = \frac{2P_{H_2O}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}} \quad (1-6)$$

これを用いて Nernst の式を書き直すと

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{1/2}(c)}{K \cdot P_{O_2}^{1/2}(a)} \right) \quad (1-7)$$

(1-5)より

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(c)}{P_{O_2}(a)} \right) \quad (1-8)$$

このような形で起電力を表すことができる。

(B) 過電圧

実際の発電状態における燃料電池は、上記のような開放起電力 E と同じ電圧が得られるわけではなく、電流値 i の関数となる過電圧 η の分だけ電圧が降下した端子間電圧 $V = E - \eta$ が得られることになる。過電圧 η は一般の電気化学では Fig. 1-2 のように活性化過電圧 η_a 、濃度過電圧 η_c 、抵抗過電圧 η_r からなる。

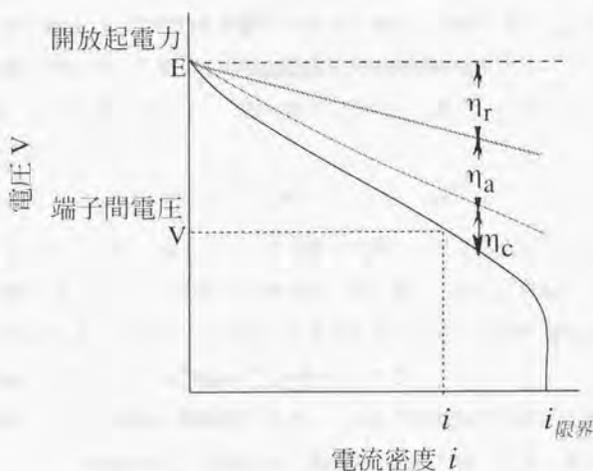


Fig. 1-2 燃料電池の過電圧

濃度過電圧 η_c は電極における反応物質及び反応生成物の補給及び除去の速度が遅く、電極の反応が妨害されるときにあらわれる電圧である。例えば気相中

の拡散が遅い場合、バルク中の酸素分圧に対して電極表面あるいは多孔質電極の細孔中の酸素分圧とに差が出来れば、その濃度差の分だけ Nernst の式で表される電位差ができる。これが濃度過電圧である。

活性化過電圧 η_a は電流密度が低く、濃度過電圧が現れるほど輸送が大きくな
いとき、電極反応の活性化エネルギーを与えるために必要な電圧として現れる。
電極から流れる電流密度と電極に向かって流れる電流密度はこのときの η を用
いて次のように表すことができる。

$$i^{\rightarrow} = -i_0 \exp\left(\frac{-\alpha z F}{RT} \eta\right) \quad (1-9)$$

$$i^{\leftarrow} = -i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \quad (1-10)$$

ここで、 α は移行係数といい、遷移状態の場所によるアノード電流とカソード電流の活性化ギブス関数への影響の与え方を表す。平衡において、この2つの電流密度は等しい。このときの電流密度を交換電流密度という。しかし、電位が平衡からずれるにつれて、一方が他方より大きくなり、全体として電流が流れるようになる。

$$i = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow} = i_0 \left\{ -\exp\left(\frac{-\alpha z F}{RT} \eta\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (1-11)$$

これを Butler-Volmer の式といい、溶液系では基本となる式だが、これは電極の電荷の溶液中のイオンへの移動が律速のときに用いられる。SOFC の電極反応は強い結合を持つ多原子分子が関与する反応のためいくつかの過程が関与する逐次反応となり、この式では必ずしも説明できない。

抵抗過電圧 η_r はいわゆる IR 損で、SOFC では主に電解質中を流れる酸素イオンのオーミックな抵抗から生じるもので電流に比例した値となる。電気抵抗に電流値をかけたものである。一般に過電圧という場合、濃度過電圧と活性化過電圧をさす場合がほとんどで、抵抗過電圧は IR 損といって過電圧には含まない。

上記の過電圧は溶液系の電池において一般に用いる話である。SOFC における過電圧は、濃度過電圧、活性化過電圧とは若干異なる。空気極の場合、観測される過電圧は、電極-電解質界面における酸素の活量の平衡からのずれで表されることが一般に知られている。

これはイメージしやすいようにいうと酸素(酸素原子あるいは酸化物イオン)の界面における濃度から Nernst の式によって計算される電圧、といえる。より正確な定義は後に述べる。

1-3.3 SOFCの材料

SOFC を構成するのは電解質、カソード、アノード、インターコネクターである。1000℃近い温度で酸化雰囲気と還元雰囲気の両方にさらされる SOFC の材料は大きな制約を受ける。カソード、アノードといった電極はそれぞれ酸化、還元雰囲気において導電性と触媒活性を持たなければならない。また、電解質、インターコネクターは広い酸素雰囲気中で高い導電性を示すことが必要である。これらの材料は製造時、作動時の熱衝撃によっては離や破壊が起きないように熱膨張率の一致が必要であり、また相互に反応して絶縁相を生成しないよう化学的な安定性も求められる。

電解質は現状では YSZ 以外に実用的な材料は無いといっても過言では無い。高温で高いイオン導電率を示し、かつ電子導電率が低く、酸化還元両雰囲気に於いて安定であり強度、コスト的にも良い材料は現在のところ YSZ のみである。最近、作動温度の低下を目指してイオン伝導度の高い CeO_2 やペロブスカイト型の電解質の研究が行われているが、還元雰囲気中で電子伝導を示すなどの問題があり、まだ実用化まではいたっていない。

燃料極の材料としては実用的には Ni が最も適している。高温での導電性、耐還元性、耐硫化性に優れ比較的 low cost なためである。ただし、熱膨張率が YSZ に比べて大きいために、電極中に YSZ 粒子を混合してサーメットとして熱膨張率の違いを少なくして用いることが多い。また、Ni は焼結しやすいため

に運転時に焼結の進行に伴う気孔率や反応場の減少が起きる。これも YSZ 粒子との混合の方法で焼結しにくくさせるよう研究されている。

空気極の材料にはアルカリ土類金属をドーブした LaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物が良く用いられている。これについては後に詳細を記す。

インターコネクタは酸化、還元両雰囲気で電子伝導を持たなければならず、酸化物としては LaCrO_3 が知られている。ただしこの材料は焼結しにくく、還元雰囲気ではやや導電率が低いためこれらを解決すべく研究が行われている。また合金系の材料では Ni-Cr 合金が候補になるが YSZ との熱膨張率の違いが問題となっている。

これらの点をまとめたものを Table 1-2 に示す。

本研究においては空気極に着目して取り上げた。その背景については 1-4 で詳しく述べる。

Table 1-2 SOFCに用いられる代表的材料

要素	求められる性質	材料 (問題点)
電解質	高イオン導電性 低電子伝導性 強度	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ (YSZ) 低温での導電率が不十分
空気極	高電子伝導性 高酸素還元活性	La(M)MnO ₃ (M = Sr, Ca) 電極性能が不十分
燃料極	高電子伝導性 高燃料酸化活性	Ni-YSZ サーメット 焼結による劣化
インターコネクタ	高電子伝導性 低イオン伝導性 強度	La(M)CrO ₃ Ni-Cr 合金 難焼結性 熱膨張率の不一致

1-3.4 SOFCの構造

単電池で取り出せる起電力は 1V 程度であり、高出力、大容量化するためにはインターコネクターによって、電池を直列、並列に接続しなくてはならない。SOFC は構成材料が全て固体であるために、形状の自由度が高いが、現在のところ SOFC は大きく分けて3つの構造が開発研究されている。その3つとは平板型、円筒型、モノリス型である。それぞれの構造は作製法、応力に対する強度、ガスシールの方法、電流経路等が異なり、一長一短がある。

(A) 平板型

平板型はさらに自立膜型と支持膜型とに分けられる。自立膜型は自立できる電解質の両側に電極をつける構造を持ち、一方の支持膜型は多孔質の電極の上には薄膜の電解質を製膜する構造を持つ。平板型の特徴は容積あたりの電極面積が大きいことであり、また電流が電極表面に対して垂直に流れるために電気抵抗が小さい点にある。また、製造方法が湿式で製膜しやすく、量産化が行いやすいため製造コストが安価である。しかし、問題点としてはセラミックの膜同士を積層するため各材料の熱膨張率の違いや面内の温度分布による応力によって生じる反りによる接触抵抗の増大や応力破壊が起きやすい。またガスシールが困難で、シール性、耐熱衝撃性、電極を被毒しない等の条件を満たすシール剤はこれまでのところ見つかっていない。

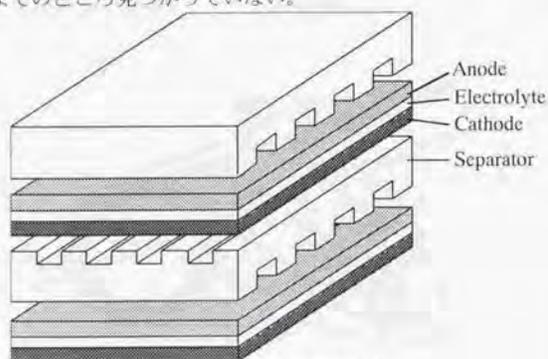


Fig. 1-3 平板型SOFC

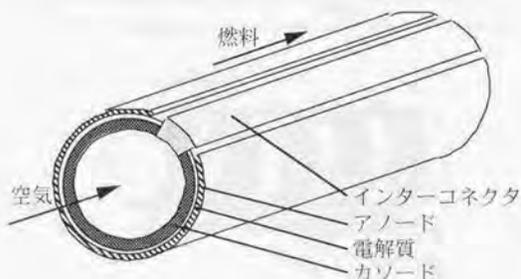
(B) 円筒型

円筒型は縦縞型と横縞型に分類される。なかでも円筒縦縞型は現在もっとも開発が進んでいる構造である。WH社のSOFCが代表的なものである。その構造は一端を閉じた多孔質のカソード支持管上に電解質を製膜し、さらに燃料極を形成したものになっている。セルは試験管のような形状の一端を閉じた多孔質の円筒である。この上に電解質膜を形成することで薄膜でありながら機械的強度を維持することが可能となった。また、一方が塞がっているために、ガスタイトなシールを必要としない。高温におけるセラミックスのシールは難しいためこれは大きな利点となっている。

製膜方法はWH社の場合CVD/EVD法を用いて非常に薄くても緻密な膜を得られている。これはこの製膜方法が膜厚の薄いところから進行するプロセスであるために可能となっている。しかし、気相法であるために、製膜速度が1時間に数十mm程度と遅く、生産性が悪く、コストが高い。国内メーカーは溶射法で製膜することを検討している。

WH社のSOFCはモジュール構造にも利点がある。これは図に示したようにNiフェルトにより直列接続と並列接続の両方で接続されているため、一つのセルが故障した場合でも他のセルは影響を受けない。

欠点としては、電極表面に対して平行に電流が流れるために電気抵抗が大きくなる点、容積の利用率が低いこと。また製造コストが高い点などがあげられる。



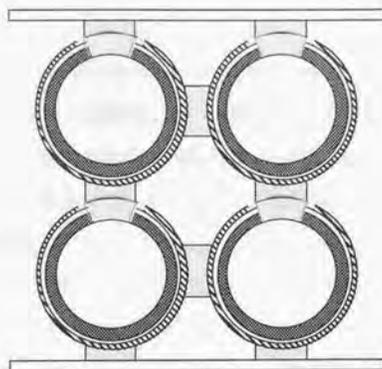


Fig. 1-4 縦縞円筒型SOFC

円筒横縞型は1本の多孔質支持管上にセルが直列に連結されている構造を持つ。支持管は絶縁体である必要がある。縦縞型のように直列に繋ぐインターコネクターが存在しないために、小電流、高電圧となり、電気抵抗が少ない。しかし、構造が複雑であり、各材料の熱膨張率を一致させることが難しいため、高度な製造技術が要求され、コストが高い³⁾。

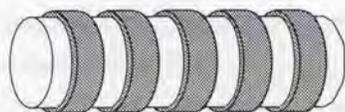
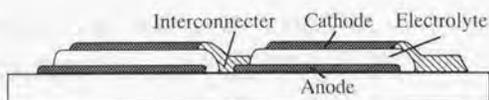


Fig. 1-5 円筒横縞型SOFC

(C) モノリス型

1983年にArgonne National Laboratory (ANL)が提案したものと有名である。波板形状燃料極/電解質/空気極3層一体膜をインターコネクター平板ではさみ積層するタイプと平板状の電極、電解質板を波板状のセパレータではさみ積層するものとの2種類ある。これらは一括に共焼結させて作製する。モノリス型は電池材料が電池構造材料をかねるため、単位容積あたりの電池反応活性面は $10\text{cm}^2/\text{cm}^3$ で通常のSOFCより格段に大きく、 $8\text{kW}/\text{kg}$ 程度の高い出力密度が達成可能とされるが、現状はセルの試作段階にある。

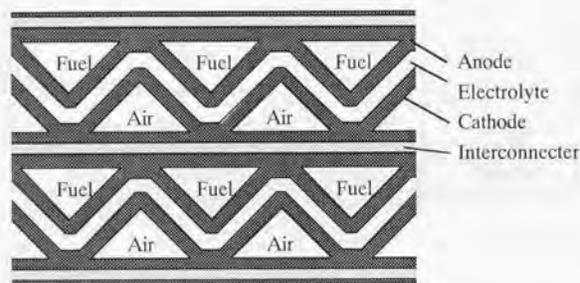


Fig. 1-6 モノリス型

このように様々な形状があるSOFCだが、現状ではWH社に代表される円筒縦縞型のセルの開発が最も進んでいる。これはすでに述べたようにシール剤が不要で機械的強度が強といった平板型では未だに解決されていない問題がないからである。またこのタイプのセルは電解質をカソード上にCVD/EVD法によって製膜しており、 $10\mu\text{m}$ 程度の薄い膜にでき、しかも入り組んだ構造のために電極性能も高い。今後も円筒型が最も実用化に近い状態が続くものと思われる。しかし、円筒型の課題はその製造法からくる高コストであり、安価な湿式法で製膜しながら高い電極性能を実現できる電極が望まれる。

Table 1-3 SOFCの構造

	円筒型		平板型
	縦縞型	横縞型	
製造法	EVD	溶射	湿式
製造コスト	高価		安価
機械的強度	高い		低い
ガスシール	容易		困難
集電経路	長い	短い	短い
特徴	最も開発が進んでいる	1本当たりの電圧が高い	容積当たりの出力密度が高い
主な開発会社	Westinghouse	三菱重工	Siemens
実証運転	100kW	10kW	12.5kW
予定	数 MW	100kW	100kW

1-4 SOFC空気極

1-4.1 SOFCにおける空気極

1-3.3で述べたように、現在のところ SOFC は実用化されるまでに解決しなくてはならない課題がいくつか存在する。その一つに現在主に 1000°C である作動温度の低温化が挙げられる。高温での作動は高い変換効率や電極反応の促進といった利点があるが、1000°C という高温は一つには周辺材料選択の幅を狭くし、もう一つには電極の焼結に伴う反応場の減少や構成材料同士の反応をひき起こすといった欠点になる。そのため、作動温度の低下が望まれているが、作動温度を低下させるといくつかの問題点が生じる。その一つは電解質の導電率の低下であり、もう一つは電極性能の低下である。電解質に関しては低温においてより導電率の高い材料の探索と薄膜化が有効である。電極活性の低下は反応が活性化エネルギーを持った素過程（拡散、吸着解離反応）から成り立つために起きる。空気極の過電圧の活性化エネルギーは特に大きいという報告もあり⁹⁾、SOFC の低温作動のためには空気極過電圧の低減が重要な課題となる。

1-4.2 空気極材料

SOFC の電極材料として要求される特性としては、

- (1) 高い電子伝導度を持つこと ($>100\text{Scm}^{-1}$)、
- (2) 比較的高いイオン導電率を持つこと ($\sim 10^{-1}\text{Scm}^{-1}$)
- (3) 酸素の解離および還元に関する高い触媒活性を持つこと
- (4) 高温で化学的に安定なこと、
- (5) 電解質やインターコネクターと反応を起こさないこと、
- (6) 他の構成材料と熱膨張率の差が小さいこと、

などが挙げられる^{9),10)}。

ペロブスカイト型複合酸化物はこれらをよく満たすため、SOFC の空気極材料としてよく用いられている。ペロブスカイト型複合酸化物は ABO_3 の基本組成を持ち、理想的な単位格子は立方晶構造をしている。ペロブスカイト型複合

酸化物の A サイトや B サイトに他の金属をドーピングすることで電気的特性が改善される。

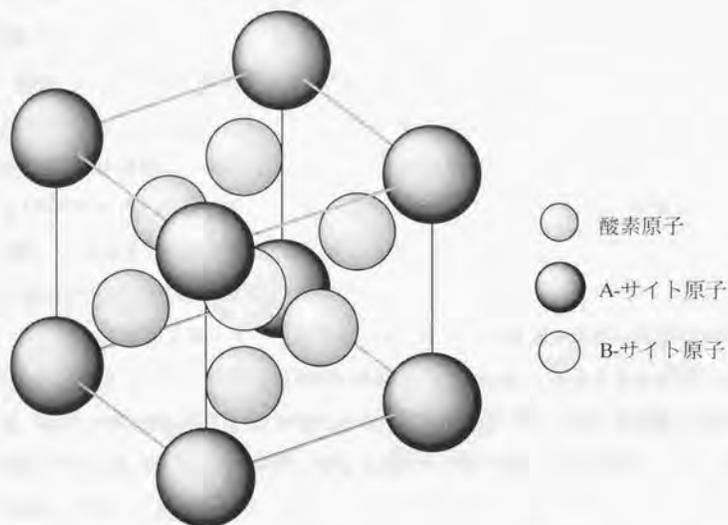


Fig. 1-7 ペロブスカイト型酸化物の結晶構造

ランタン系ペロブスカイト型複合酸化物は電子伝導性が比較的高く、電極材料として適している⁸⁾。その中でも希土類の位置にアルカリ土類金属(Sr^{2+} , Ca^{2+})をドーピングした $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)および $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCM)は、現在 SOFC の電解質として最も使用されているイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と最も相性の良い電極材料として多くの燃料電池の研究に用いられている^{9),10)}。これは LSM が高い酸素還元性を持ち、YSZ に対して化学的に安定であり、熱膨張係数もよく一致しているためである^{11),12),13)}。

LSM は六方晶—菱面体系の結晶構造をとる^{12),14)}。

LSM の電子導電率は空気雰囲気から 10^{-3} atm の酸素分圧ではフラットであり、その後導電率が低下する¹⁹⁾。この挙動は LSM における酸素の不定比性と一致している^{18),16),47)}。不定比性により酸素が抜け、電荷の補償によってキャリアが減るためである。

LSM, LCM の電子導電率は x の増加とともに増加し^{17),18)}、 $x=0.5$ において最大値を取る^{19),20)}。Sr ドープ量の少ない($x<0.4$)LSM は半導体的であり、ドープ量が増えると金属的な挙動を示す。A サイトの欠損値に対する依存性は 200°C 以上では少なく²¹⁾また導電率の活性化エネルギーは $1.5\sim 2.2\times 10^{-2}\text{eV}$ の範囲にある。過電圧は導電率と相関があり、 x の増加とともに過電圧は減少し、 $x=0.5$ において最も低い過電圧が観測されている^{12),22)}。

電解質との熱膨張率が異なると熱サイクルに対して電極の破壊や界面の剥離がおきてしまうため、電極と電解質の熱膨張率が一致していることも重要である。LSM の熱膨張率は x の増加とともに増加する^{12),18),21)}。YSZ の熱膨張率が 1000°C で約 $10(\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$ であるのに対して約 $11\sim 13$ である。また 800°C では YSZ の約 9.5 に対して約 $9.5\sim 12$ である¹²⁾。

低酸素分圧において Sr ドープ量の増加とともに酸素重量の減少がおきる^{23),24)}。この領域においては酸素空孔が生じ、イオン導電率が向上する。

Mn の位置に他の元素をドープした電極についての研究も多くなされている²⁵⁾。Co をドープしたものはより高い導電率を示し、また低い過電圧を示すが¹¹⁾、YSZ と高温で反応し²⁶⁾絶縁層を生成するために電極性能が劣化する²⁷⁾。また熱膨張率が異なるため^{21),28)}、YSZ と用いることはできない。

1-4.3 電極反応機構

固体電解質型燃料電池の電極反応機構については多くの研究がなされており^{29),30),31)}、電極反応は様々な条件の違いによって異なった現象が観測される。その中には 1)電極構造；電極膜厚、モルフォロジー、電極粒子粒径、2)温度や酸素分圧、3)組成などがある。これらの条件の違いにより、電極反応は様々な解釈されている。

多くの研究で界面導電率の酸素分圧依存性から律速段階の検討を行っている。例えば酸素分圧依存性が $\pm 1/4$ であれば電荷移動律速、 $\pm 1/2$ であれば解離した酸素の関与する反応律速³²⁾、1であれば気相酸素の拡散律速、 $\pm 3/8$ であれば吸着解離と電荷移動が律速、などとなる。その中で Mizusaki らは解析の異なる報告をまとめ、律速段階の解釈の違いは条件の違いからくるものであり、本質的なものでないことを指摘した³³⁾。吸脱着を律速としない場合、電極表面上の酸素のサイト θ は Langmuir の吸着等温式が成り立つとして解析が行われる。このとき、 θ 、 $(1-\theta)$ 、 $\theta(1-\theta)$ の対数を直線近似できるのは $|\log(Po_2/P^*o_2)| > 2$ のときである。しかし、多くの解析がこの条件外のところで行われており、それゆえ異なった律速段階の解析になっていると指摘されている。電荷移動が律速だと仮定して前述の Butler-Volmer の式(1-11)に基づいて解析を行うと酸素分圧依存性が $1/4$ になるがこれも上記の理由からの詳しい検討が必要と思われる³³⁾。Butler-Volmer の式はアノード及びカソード反応の律速が1つの電子の電極から溶液中のイオンへの移動である時に有効な式である。例えば溶液中の白金電極上の $Fe^{2+}+e=Fe^{3+}$ の反応などである。SOFC における電極反応は強い結合を持つ多原子分子が関与する反応のためいくつかの過程が関与する逐次反応となる。そのため過電圧も電荷移動、拡散、反応の3つの要素の和としてあらわされる。

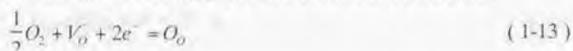
$$\eta_{total} = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r \quad (1-12)$$

SOFC の運転温度における電子の移動は十分速く律速過程にならないことを Kleitz らは指摘しており³⁴⁾、他のタイプの電荷移動、例えば LSM 表面から YSZ への荷電酸素種の移動を考慮しなくてはならないが、このような荷電種の表面における転移は Butler-Volmer の式よりも拡散又は導電のようにふるまうようである³⁵⁾。式(1-12)のなかのそれぞれの電極反応は、異なる時定数、温度依存性、酸素分圧依存性を持ち、これらを分離して解析することで、これらの電極過程の過電圧に対する寄与を調べることができる。

拡散の過電圧で問題となるのは、表面またはバルク中の拡散である。気相中の拡散が問題³⁵⁾となりえるのは拡散パスが非常に長いか細いかの時または酸素

分圧の低い時のみである。N₂中のO₂の拡散を考えた場合900℃で気相拡散の限界電流は約26.5A/cm²である³⁰。

気相酸素が最終的に電解質中の酸化物イオンになるまでの反応は



であるがこの反応が起きる場所や反応の素過程にはいくつかの可能性が考えられ、これが電極反応機構の解析を複雑にしている。

三相界面長が空気極の過電圧を支配しているのではないかというのは重要なテーマとなっている。水崎らは白金電極についてのモデルと実験からその関係を導いている^{37),38)}。またLa_{1-x}Ca_xMnO₃を用い、電極反応速度が電極厚さに依存せず、三相界面長に比例すると報告している³⁹⁾。一方Sasakiらは電極性能は三相界面にも電極厚さにも依存すると報告している^{40),41)}。狭い粒度分布の電極粒子から作製した電極の方がより低い過電圧になることも報告されている^{40),42),43)}。

またYSZ粒子を電極粒子と混合することで三相界面の長さが増加するのではないかという研究も多くなされており⁴⁴⁾⁻⁵⁰⁾、過電圧の減少は報告されている。このような構造に関する経験的な作製法は挙げられているが、定量的な解析は多くない。

カソードとして過電圧を印加することで電極活性が向上することは多くの研究者によって報告されている。LSMは電子導電体であるが、カソードに分極することで還元され、空孔を生成する^{23),24),51)}。

Kleitzらのグループは表面の酸素空孔が酸素の還元サイトのになり、空孔が表面を拡散して電解質に移動するとしている。他のグループは電化の移動は表面ではおきず、三相界面が拡張することで活性があがるとしている。しかし、いずれもまだ仮説の段階である。

高真空(20mbar)における*in situ* XPS測定からカソード分極によりMnイオンが還元され、それに伴い酸素空孔が電極表面に生成していることが報告されている。しかし、高真空でない時にも空孔が生成するのか、また生成した空孔が酸素還元サイトのなるのかは明らかにされていない⁵²⁾。

1-4.4 電極の劣化

固体電解質型燃料電池(SOFC)は高効率な発電システムとして期待されているが電極性能の劣化の防止は重要な課題の一つである。一方、SOFCはその発電温度が高いため、空気極の劣化も観測されており、その原因としては電極と電解質との界面における絶縁性化合物の生成、焼結の進行に伴う電極反応領域の減少の2つが挙げられている。

現在の主要な電極材料の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と電解質 YSZ との反応生成物としては $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ および SrZrO_3 がある⁹⁾。これらの反応性について調べたものとしては熱力学的に研究を行ったものと、実際にセルをつくって⁵³⁾⁵⁴⁾、長期運転を行ったものがある。

熱力学的な実験を行ったものとしては、H.Yokokawa ら⁵³⁾が La-Mn-Zr-O 系の化学ポテンシャルダイアグラムを導き、 La_xMnO_3 の y が 1 に近いとき $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成し、 y が小さいときは Mn が YSZ に溶解すると言及している。 LaSrMnO_3 は YSZ と反応して $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成すると報告している。また O.Yamamoto ら⁵⁰⁾は YSZ 上に $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ をスパッタしたものを 900-1100°C の範囲で 15 時間アニールし、これを X 線回折により解析した。その結果、1100°C にて Sr_2ZrO_4 が観測された。

G.Stochniol ら⁵⁷⁾は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($y=1, 0.95, 0 \leq x \leq 0.5$) と YSZ の混合粒子と 2 層ペレットについて空気中で 1470K で 400 時間、1670K で 200 時間アニールを行った。X 線回折法(XRD)と電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)の結果、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と SrZrO_3 が組成に応じて生成した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) については 1470K で 400 時間アニールしても反応生成物は見られず、 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ については 1670K で 200 時間後も生成物はなかった。また、J.A.M. van Roosmalen ら⁵⁸⁾も Sr のドーパ量を変化させて YSZ と粒子を混合あるいはペレットを押しつけて、1755K まで温度を上げて、反応性の検討を行っている。もっとも反応しにくかったのは $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ であり、粒子の混合では 1360K まで、ペレッ

トの押しつけでは 1555K まで生成物がなかった。また H.Taimatsu ら⁵⁹⁾は LaCaMnO_3 について反応機構を提案している⁶⁰⁾。

実際のセルを作製し、長期運転を行ったものとしては、梅村ら⁶¹⁾は LSM と YSZ の界面に $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成するが、YSZ 粒子を LSM 粒子に混合して作製した電極では、粒子同士の界面に生成物ができ、電解質界面においては生成しないとしている。これは LSM の A サイトを欠損させるのと同じ効果が現れているのではないかと結論づけている。

SOFC 空気極の劣化に関しては、このように電解質との反応による絶縁層の生成と粒成長に伴う三相界面長の減少の2種類の原因が挙げられている。反応についての研究は多くなされているが、三相界面長の減少と過電圧の関係について研究された例は少ない。また粒成長と三相界面長及び過電圧の関係を定量化したものは更に少なく、電極性能の劣化防止のためにはこのような研究が必要である。

1-5 本研究の目的

SOFC が実用化されるためには作動温度の低温化は重要な課題である。作動温度を 800℃程度まで下げると、周辺材料の選択の幅が広がり製造コストを下げるができる。出力密度は高いほど良いが、経済性を考慮すると最低 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 程度が求められる⁶⁾。 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ で運転するためにはセル全体の過電圧は約 0.5V 程度以内になくなくてはならない。空気極反応の活性化エネルギーは電解質の導電率や燃料極反応の活性化エネルギーよりも高く、低温化により過電圧の増大は問題となる。問題解決のためにはより高性能な新たな組成の電極の探索、または電極構造の改良により過電圧を抑制する必要がある。現在最も多く用いられている YSZ にかわる実用的な電解質は現在のところまだない。そして YSZ を電解質として用いた時に熱的、化学的に安定に使うことができる空気極としては LSM しかない。そこで本研究では LSM を用いた低過電圧空気極を設計するための指針を得ることを目的とした。

電極反応機構が異なれば電極に求められる構造は異なるため、過電圧抑制のためには電極反応機構の解明が必要である。そこでまず、空気極の電極反応を表面拡散と吸脱着を考慮してモデルを構築し、数式化して過電圧を抑制するのに十分な三相界面長がどれくらい必要なのかを定量的に明らかにし、低過電圧電極の作製の指針を得ることを目指した。

次に、発電時において電極粒子は常に高温に晒されることから、粒成長により三相界面の減少、それにとまなう電極性能の劣化が予測される。そこでこのモデルを基に過電圧の変化を予測し劣化に対する耐久性についての知見を得ることも目指した。

この2点から低過電圧空気極設計の指針を得ることを目的とした。

2章 電気化学特性の測定

2-1 緒言

本章では本研究で用いた SOFC に関する電気化学的測定法について述べる。SOFC で測定する対象は固体であるが、電気化学理論は主に水溶液電解質系の研究成果を体系化したものであり、この理論展開を可能にさせるいくつかの条件を固体系では実現できない⁶⁾。一例をあげれば、支持電解質のようなものが固体系には存在しない。測定方法は基本的には溶液系と同じであるために、解析の手法がそのまま適用できると考えられる危険性があるため注意が必要である。

固体電解質のガス電極系では、可動イオンは外部から供給されるため、交流分極は電極/電解質界面だけでなく、多孔性電極の内部においても発生すると考えられる。これに対して、水溶液電解質系で起こる現象は特別な系を除けば電子伝導のみであり、交流分極が関係するのは電極表面と電解質に限定される。そのうえ、水溶液中の解離したイオンは、交流電場により溶媒中を移動するのに MHz 程度の周波数までイオン運動に遅れを生じないと考えられている。このため、水溶液系でこの周波数領域で観察された分散は特殊な系を除き、電極反応や二重層容量を反映したものと考えられる。一方固体系では移動するイオンによる粒界での緩和現象や、誘電体的挙動による周波数分散が kHz や MHz の低い周波数で観察されることがある。そのため、この領域での分散を分離することが重要となる。

2-2 装置

電気化学セルのインピーダンス測定は電気回路素子の定数を求める場合に比べて被測定セルまでの配線が複雑になる場合が多い。セルまでの配線のインピーダンスは高周波に影響を与えるため、配線に関しても注意が必要である。測定上の注意点を列挙すると次のとおりである¹³⁾。

- (1) セルと測定機器の接続はできるだけ短くし、必要に応じてシールド線を用いる。
- (2) セル、測定・制御機器、電気炉間の接続をよく理解して、最良のアースをとる。
- (3) 電気炉については、高温保持状態で被測定系へのリークがないことを確認する。
- (4) 測定中も系を乱さない方法で信号をモニタする。
- (5) 試料形状および電極を工夫して、測定系の精度の高いインピーダンス領域でデータを得るようにする。

測定に用いた装置の概略図をFig. 2-1に示す。測定条件として温度、酸素雰囲気を変更できる。酸素分圧を変更する場合、基本的にはポンベを取り替えて変更するが、流量計により酸素—アルゴンの混合を行えるようになっている、酸素分圧の測定のために装置の下流にはジルコニア酸素センサーを設置する。電気炉中の高温部は石英管を通し、ハニカムに電極の集電用の白金メッシュを固定して、その間にセルが設置できる構造になっている。リード線となる白金線、熱伝対は上部にバイレックス管を加工して取り出せるようにし、ワックスで封をした。セルはアルミナ管の重さにより、白金メッシュに押しつけられる。

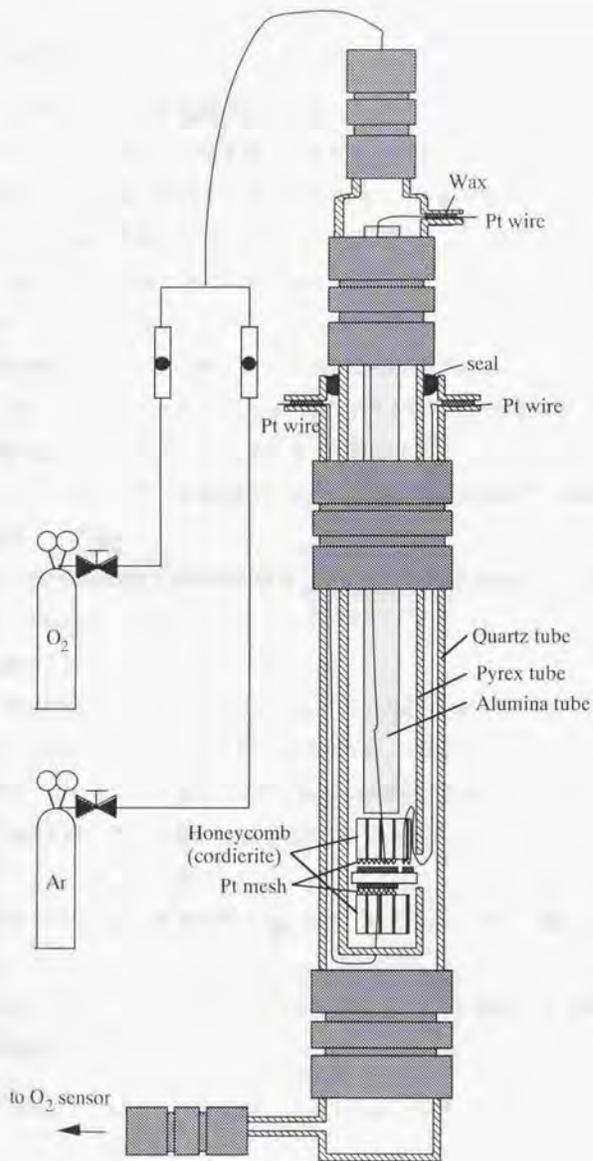


Fig. 2-1 装置概略图

2-3 ハーフセル

本研究で用いるセルは空気極測定用であるために、ハーフセルである。実際の発電時には、電解質により酸素側と燃料側を仕切ることで起電力をとりだすことができる。空気極に着目して測定を行う場合、セル全体を、測定を行う酸素雰囲気下におき、外部から電圧を印加して酸素ポンプのような状態を起こすことで、発電時の空気極と同じ状態に電極をおくことが可能となる。このようなセルをハーフセルと呼ぶ。用いたセルの形状をFig. 2-2に示す。セルは試験極(または作用極)、対極、参照極の3つの電極から構成される。試験極が電気化学特性を調べる対象となる電極であり、電流を流す対となる電極が対極である。この2極はセルに電圧をかけたときに電流密度分布が均一なるように、対称に配置するのが望ましい⁶⁴⁾。参照極はセルの電位の基準となる極で、理想的な参照極の性質としては、

- (1) 電極表面での電極反応が可逆であり、反応の化学種と Nernst の平衡電位式に従って応答すること、
 - (2) その電位が時間に対して安定であること、
 - (3) その電位は微小電流が流れたとしてもすぐに最初の電位に戻ること、
 - (4) 温度が変化しても、一定の温度になれば一定の電位を出すこと、
- などを持っていることが望ましい⁶⁵⁾。また、参照極の配置としては
- (1) その位置の熱力学的状態が明確に把握されていること、
 - (2) 内部インピーダンスが低いこと、
 - (3) 通電時に電位勾配の影響を受けない程度に試験極、対極から離れた位置にある
- などを満たすことが求められる^{66),67)}。本研究においては対極、参照極は白金の多孔質電極を用いている。

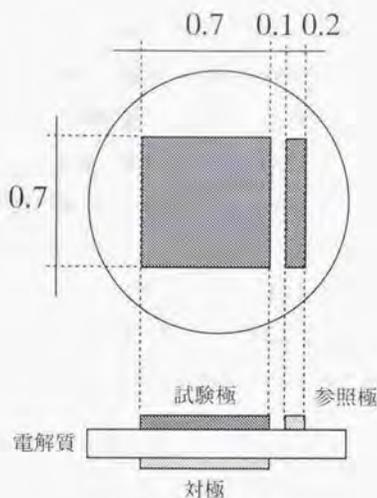


Fig. 2-2 ハーブセル

2-4 電極反応

電極における反応は気相-電極-電解質の三相界面で起きるとされている。

このとき空気極の反応は全体では



となる。この反応が起きるときに生じる素過程はFig. 2-3に示すように

- (1) 空孔中の酸素の拡散
- (2) 電極表面上における酸素の吸着解離
- (3) 電解質表面上における酸素の吸着解離
- (4) 電極表面上における吸着酸素の拡散
- (5) 電解質表面上における吸着酸素の拡散
- (6) 電極中の拡散
- (7) 電極電解質界面における電荷移動

などがあげられる。種々の文献でこのなかの様々な過程が律速といわれているが、電極として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を用いた場合電極表面上における酸素の拡散または電極表面上に酸素が吸着解離する過程が律速となっていると思われる。電極における反応は気相-電極-電解質の三相界面で起きるとされている⁴⁹。電極反応速度は三相界面の構造により決まり、三相界面の長さが増加するにつれて反応速度が増加している^{68),44)}。

微細構造が異なる電極では三相界面の状態も異なる。水崎らによると、交流法による測定で観測される界面導電率 σ_E と界面容量 C_E は、SEM 断面で観察される三相界面の長さ、小さな過電圧の領域では、三相界面長に比例している⁴⁹。

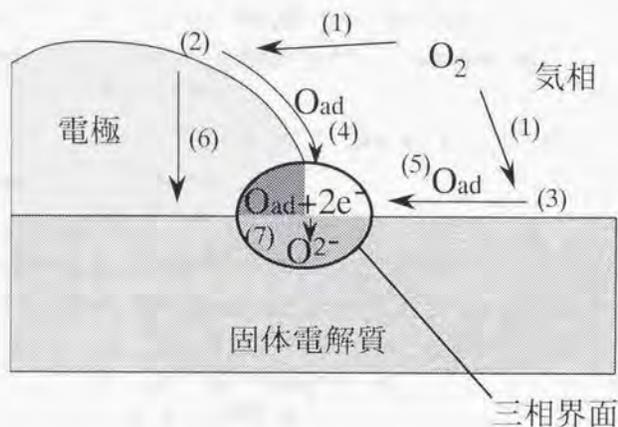


Fig. 2-3 SOFC 空気極の反応過程

2-5 SOFC空気極における過電圧

空気極の過電圧は濃度過電圧といえなくもないと前に述べたが、対象とする物質が電場の中に存在するため正確には濃度ではなく、電気化学ポテンシャルの差として表さなくてはならない。電気化学ポテンシャルは、化学ポテンシャルと静電ポテンシャルの和として表される。

$$\Phi(x) = \Phi_0 + RT \ln c(x) + 2FV(x) \quad (2-2)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 $V(x)$ は静電ポテンシャルである。電荷移動が他の過程よりも速ければ次の(2-3)は直ちに平衡に達すると仮定できる。それ故電極表面上では、各所で次の局所平衡が成り立っている。



このような平衡のもとでは、酸化物イオンの電気化学ポテンシャル $\Phi_{O^{2-}}$ は電子の電気化学ポテンシャルと酸素の化学ポテンシャルの和に等しい。

$$2\Phi_e + \mu_0 = \Phi_{O^{2-}} \quad (2-4)$$

測定器によって測定される全過電圧 E は試験極の表面と参照極上の電子の電気化学ポテンシャルの差である。

$$FE = \Phi_e^{w/s} - \Phi_e^r \quad (2-5)$$

ここで記号 w/s と r はそれぞれ試験極の表面と参照極を示す。この式は試験極と YSZ との界面における酸素の電気化学ポテンシャルを用いて次のように変形できる。

$$\begin{aligned} FE &= (\Phi_e^{w/s} - \Phi_e^{w/YSZ}) + (\Phi_e^{w/YSZ} - \Phi_e^r) \\ &= F\Delta V + (\Phi_e^{w/YSZ} - \Phi_e^r) \end{aligned} \quad (2-6)$$

ここで、 w/ysz は試験極と YSZ との界面を表す。右辺第 1 項は電極中の電流による IR 損である。(2-4)を(2-6)に代入して、

$$2FE = 2F\Delta V + (\Phi_e^{w/YSZ} - \Phi_e^r) - (\mu_0^{w/YSZ} - \mu_0^r) \quad (2-7)$$

右辺第 2 項は YSZ 中のオーミックな抵抗を表し、残りの部分は電極の過電圧を表す。

$$\begin{aligned}
 2F\eta &= 2F\Delta V - (\mu_{O_2}^{3/2} - \mu_{O}^*) \\
 &= 2F\Delta V + RT \ln \frac{C^*}{C(0)}
 \end{aligned}
 \tag{2-8}$$

ここで、 C は酸素の濃度である。(2-3)の平衡定数 K_o を用いて

$$K_o = \frac{[O_2]^{1/2}}{[O] \cdot [e^-]}
 \tag{2-9}$$

電子の濃度が十分大きければ、(2-8)は(2-9)を用いて酸素イオン濃度に変換できる。ここで、 ΔV が無視できると仮定すると、(2-8)は(2-10)のように酸素イオン濃度 c を用いて書き直すことができる。

$$2F\eta = RT \ln \frac{c^*}{c(0)}
 \tag{2-10}$$

このように過電圧は電極電解質界面と参照極の酸素イオン濃度を用いて表すことができる。

2-6 測定法

前述したように測定時に観察されるのは参照極と試験極における電子の静電ポテンシャルの差である。これには(2-7)からわかるように電解質のIR損と過電圧とが含まれている。この2つの成分をもっとも単純に等価回路としてあらわすとFig. 2-4(a)のようになる。電解質のIR損は速い緩和であり、コンダクタンスの成分がほとんどないものとして表わされる。一方の過電圧は前者に比べると遅い緩和であり、抵抗と並列にコンデンサーが入っているような回路で表わされるこれを分離するために2通りの測定方法を用いた。一つはカレントインタラプション法であり、もうひとつは定常分極法である。どの方法も同じものを違う見方をしているのだがその関係をFig. 2-4に示し、以下に説明する。

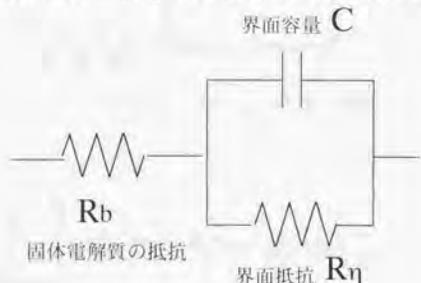
2-6.1 カレントインタラプション法

カレントインタラプション法は文字どおり電流を遮断することによりIR損と過電圧とを分離する方法である¹⁰⁾。装置の模式図をFig. 2-5に示す。試験極-対極間に定常にかけていた電流をリレーを用いて切り、試験極-参照極間の電位の変化をストレージオシロスコープで観察する。早い電子の緩和はすぐに観察され、ゆっくりとした過電圧の緩和はなだらかな曲線として観察される。この変化を模式的に表わしたものをFig. 2-4(b)にしめす。これはFig. 2-4(a)の R_0 によるIR損が急激な電位差 V_0 に相当し、Cによって緩やかに緩和する R_1 による電位差が V_1 となっている。

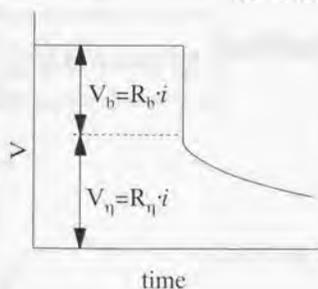
2-6.2 定常分極法

一方の定常分極法は等価回路の抵抗成分を測定することで分離を行う方法である。交流法測定の模式図をFig. 2-5に示す。測定には Potentiostat および Frequency Response Analyzer (FRA)をもちいる。FRAは正弦波を発生し、周波数を掃引させながらインピーダンスの実数成分と虚数成分を分離する装置である。インピーダンスの周波数応答を表すにはボード線図や、ナイキスト線図のような表示法が用いられる。ボード線図は振幅と位相を周波数の対数に対してプ

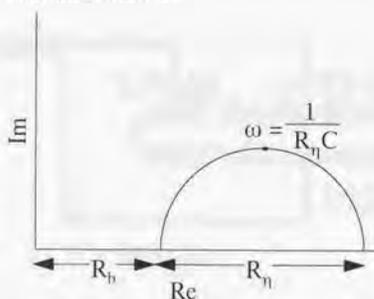
ロットした2つのグラフで表す。ナイキスト線図はインピーダンスの実成分と虚数成分をベクトルの軌跡として複素平面上に表す。複素平面上に周波数応答をプロットする表記法は2人の研究者の名を冠して Cole-Cole プロットと呼ばれ、良く用いられる。Fig. 2-4(a)の等価回路のインピーダンスは周波数を掃引させると複素平面上では第4象限に円弧があらわれるが、Cole-Cole プロットにおいては円弧を第1象限に描くために慣例的に縦軸の符合を逆転させて表示する。これにより得られるプロットはFig. 2-4(c)のようになる。円弧の頂点における周波数 ω は $1/RC$ に等しく、これによりコンデンサー成分を求めることができる。このように Cole-Cole プロットをとると、バルクの抵抗 R_b と過電圧成分の抵抗 R_η が求められ、これから、IR 損と過電圧を分離することが可能となる。



(a) 電極反応抵抗模式図



(b) 直流法測定図



(c) 交流法測定図

Fig. 2-4 電極抵抗の模式図と測定プロットの関係

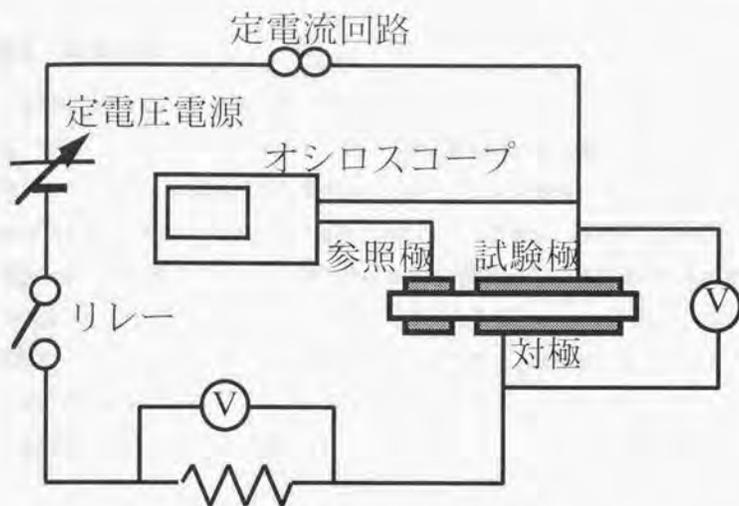


Fig. 2-5 Current Interruption 法模式図

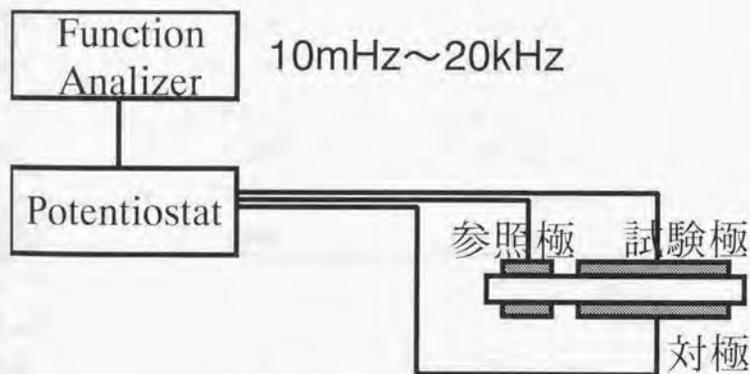


Fig. 2-6 交流インピーダンス法模式図

2-7 実験手法

過電圧は様々な因子によって大きさが決まる。これまでも電流の関数であり、酸素分圧に依存することを述べた。電極の微細構造も過電圧に影響を及ぼす。三相界面長が異なれば真の電流密度が変わるため過電圧の大きさを決める因子となる。電極反応の素過程の速度が変化すると過電圧も変わる。LSMの空気極の場合、過電圧に大きな影響を及ぼすのは電極表面の吸着解離と表面拡散の速度であると思われる。これらの大きさは電極の組成により変化する。また白金などの修飾によって表面の解離速度が大きくなると過電圧は小さくなることが予測される。

本研究で実験した条件をTable 2-1に示す。

Table 2-1 実験条件

条件	範囲
組成	$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$
温度	750°C~850°C
酸素分圧	$0.21 \sim 10^{-4} \text{ atm}$
電流密度	$0 \sim -1 \text{ A/cm}^2$
三相界面長	$0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$
修飾	白金

3章 三相界面長と過電圧の関係

3-1 緒言

SOFC 空気極の三相界面は第2章のFig. 2-3に示したように気相-電極-電解質の三相が存在するところであり、金属電極においては酸素が電子を受け取りイオンになる場所である。LSMは酸化物であるため、電子の受け取りはどこでも起こり得るが、イオン導電率が低いためにバルクのイオン拡散は小さく、LSMにおいても酸化物イオンはやはり三相界面を介して電解質に移動する。電極性能が三相界面の長さと同相関があることは様々な研究者によって報告されている²⁹⁻⁴¹⁾が、電極反応の機構と三相界面長がどのように結びついているのかについての定量的な研究は多くない。電極反応の機構については種々の文献で様々な過程が律速と言われている²⁹⁻⁴¹⁾が、機構が異なると電極に求められる構造は異なるため、過電圧抑制のために電極反応機構の解明が必要である。LSM電極では電極表面上における酸素の拡散または電極表面上に酸素が吸着解離する過程が律速となっているという報告が多い。そこで、空気極の電極反応を表面拡散と吸脱着を考慮してモデルを構築し、数式化した。このモデルを用いて過電圧を抑制するのに十分な三相界面長がどれくらい必要なかを定量的に明らかにし、低過電圧電極の作製の指針を得ることを目指した。電極の作製条件を変化させることで様々な三相界面長を持つ電極を作製し、その過電圧と三相界面長の測定を行い、この結果を用いてモデルを構築した。次に拡散と吸着の2つの過程がどの程度電極性能に寄与しているのかを明らかにするために、電極反応過程を分離することのできる交流インピーダンス測定を行った。これにより、時定数の異なる過程を分離することが可能となり、分離した界面導電率の温度依存性、及び酸素分圧依存性から拡散と吸着解離の大きさを定量できた。また、電極を白金修飾することで吸着解離反応を促進し、これによる界面導電率の変化に対する考察を行った。

3-2 電極反応の数式モデル

3-2.1 実験

(A) 電極材料の調製

原料として、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬、99.9%)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬、99.9%)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬、99.9%)を用いた。これらを組成比に混合するためそれぞれの水溶液を作製し、ICPにより定量した。まず、それぞれを適量秤量し、メスフラスコを用いて蒸留水で溶解し、原料溶液とした。この水溶液をICPでの測定が可能な濃度にメスフラスコでさらに希釈した。希釈溶液をICPで測定し原料溶液濃度を計算した。計算した濃度を基に目的とする組成比に原料溶液をホールピペットでピーカーにとった。ピーカーにシュウ酸アンモニウムを硝酸塩混合溶液のモル数の2倍秤量し、蒸留水に溶解させた。硝酸塩の混合溶液をスターラーで攪拌しながらシュウ酸アンモニア溶液をゆっくりと滴下して、シュウ酸塩を生成させた。ホットプレート上で溶液を70℃に保ちながら攪拌を続け、クリーム色の粘性ができるまで蒸発させた。生成物を白金るつぼにとり、マッフル炉で200℃まで昇温し、3時間その温度を保った。めのう乳鉢でよく混合を行ったのち、再び白金るつぼに移し、マッフル炉で500℃に2時間保った。生成物を乳鉢に移し、エタノールを入れながら混合した。白金るつぼに移し、マッフル炉で900℃に18時間保った。再びめのう乳鉢でエタノールを入れながら1時間程度混合し、白金るつぼに移しマッフル炉で900℃で18時間焼成した²⁰⁾。(以下「共沈法A」という。)

共沈法の電極材料としては、三菱重工業株式会社によって作製されたものも使用した。(以下「共沈法B」という。)

LSMについては固相法で調製した材料も使用した。 La_2O_3 、 SrCO_3 、 MnO_2 をボールミルで19時間混合したのちに電気炉1000℃、15時間仮焼した。これを粉碎混合して、さらに電気炉で1400℃で24時間焼成した。これをボールミルに6時間かけた後、106 μm 以上10 μm 以下をふるい分けでカットしたものを使用した。

電解質材料としては 2 種類の 8mol% Y_2O_3 安定化ジルコニアを用いた。SEM 観察により、一つはスプレードライ法で作製されたもので直径約 30 μm の凝集体となっていた。(以下「YSZ_A」と書く。)もう一つは非造粒の直径 0.2 μm のものであった。(以下「YSZ_B」と書く。)

(B) キャラクターゼーション

固相法、共沈法にて作製した電極材料について粉末 X 線回折法(XRD)により解析を行い、JCPDS カードと比較することで同定を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)観察にて粒径を測定した。観察に際してはプレパラートを適当な大きさに切り、これに電極材料を少量乗せ、エタノールを数滴たらした。これをエタノールを薄く浸したシャーレに浮かべて超音波洗浄器にかけた。これを乾燥させた後、金を蒸着させて観察を行った。

(C) 電極セルの作製

電極セルの作製にはドクターブレード法を用いた。

電極セルを作製するためのバインダーとしてあらかじめ、 α テレピネオールにエチルセルロースを重量比 4:1 で混合したものを湯浴して溶かしたものを準備した。このバインダーを 1 時間程度湯浴して粘度を低くした。電極材料と電解質材料を乳鉢に測り取り、これを乳鉢ごと天秤にいれて重量を見ながらバインダーを流し入れた。乳棒で混合し、Fig. 2-2に示したハーフセルの形に切り取ったマスクを貼った電解質の上に塗り付け、剃刀またはスパチュラの平らな部分でテープより上の部分をそぎ取った。乾燥器で乾燥させ、テープを取った。(Fig. 3-1)これを空气中で 1200 $^{\circ}C$ 及び 1300 $^{\circ}C$ で焼き付けた。その後、対極、参照極として白金ペーストを塗布し、1050 $^{\circ}C$ で 1 時間焼き付けた。白金メッシュによる集電を行わない場合焼き付けた電極にエタノールでのばした白金ペーストを塗布し、さらに白金線を白金ペーストでとりつけ、1050 $^{\circ}C$ で 1 時間焼き付けた。

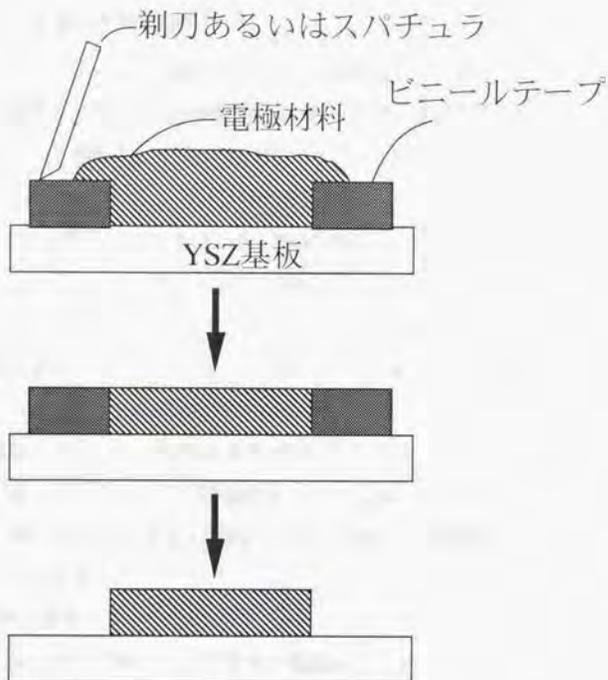


Fig. 3-1ドクターブレード法

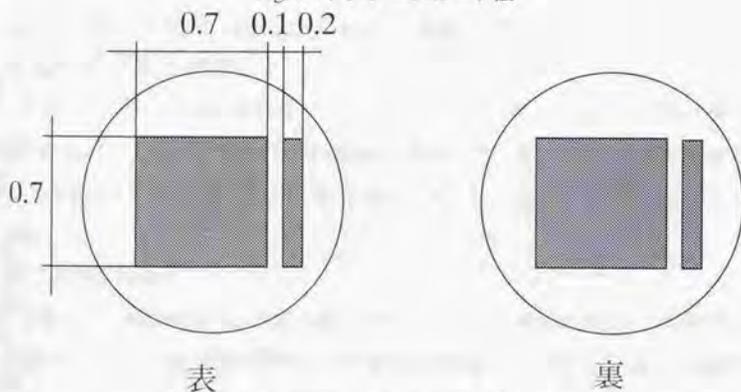


Fig. 3-2 電極セル形状 (単位はcm)

(D) LSM単独電極の電気化学特性

電極材料としては $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ を用いた。電極粒子の作製方法としては、2つの電極粒子作製法、共沈法と固相法により粒径の異なる電極材料として

- ①固相法によって調製された LSM($\text{LSM}_{\text{固}}$)、
 - ②固相法によって調製された LSM をボールミルによって砕いたもの ($\text{LSM}_{\text{研}}$)、
 - ③共沈法(方法 A)によって調製された LSM($\text{LSM}_{\text{共A}}$)、
 - ④共沈法(方法 B)によって調製された LSM($\text{LSM}_{\text{共B}}$)、
- を準備した。

この電極材料を用いてドクターブレード法によって電極セルを作製した。

(1) 電極材料とバインダーの混合比の異なる電極

1つの電極粒子当たりの三相界面長さが同じだとすると、単位面積当たりの電極粒子数が多い方が全体の三相界面長は大きくなる。そこでバインダーと電極粒子の混合割合を 2:5 と 5:2 の電極セルを、固相法の電極材料と、共沈法の電極材料について作製した。

(2) 電極焼き付け温度の異なる電極

電極の焼き付け温度が高くなると電極と電解質の接触面積が変化するとされている。固相法で作製した電極粒子をバインダー:電極=2:5 の割合で混合したものを、焼き付け温度 1200℃ 及び 1300℃ で電極セルを作製した。

(3) 電極厚さの異なる電極

ドクターブレード法に用いるマスクとしてビニールテープとアルミ箔を糊で貼ったものを用いて厚さの異なる電極を作製した。電極材料は、固相法のものと同共沈法のものを用いてそれぞれ電極を作製した。焼き付け温度は 1200℃ で作製した。

(4) 三相界面長測定

それぞれの電極は過電圧測定の後、YSZ ディスクと接触のあった三相界面長の測定を行った。電極電解質界面の測定を行うために、電極を SEM の試料台に糊付けし、電解質ディスクを剥離することで、界面と接触していた電極の観測を行った。SEM 写真を基に画像解析を行い、三相界面長の長さを測定した。

また、別のものについては、電極セルを塩酸 5N 溶液の中につけ、電極を溶解させ、残った YSZ 面について観察を行った。(Fig. 3-3)

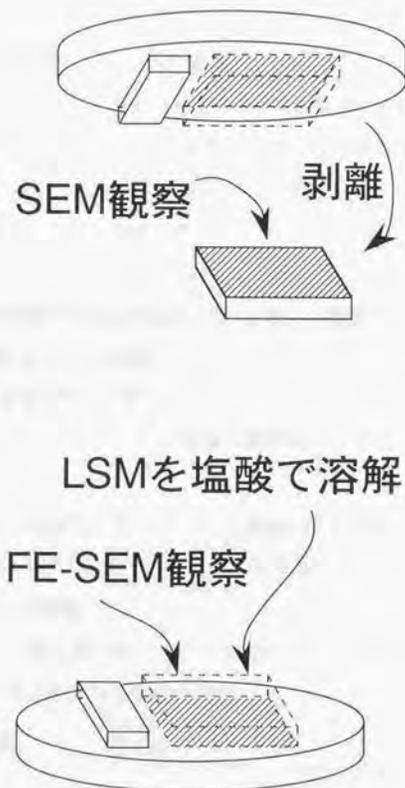


Fig. 3-3 三相界面の観察

(E) LSM-YSZ混合電極の電気化学特性

(1) 粒径の異なる電極粒子を用いた電極

電解質粒子として、 YSZ_A 、 YSZ_B 、 YSZ_C を用いて粒径を変えて電極を作製した。電極材料として固相法を用いて作ったもの及びそれをボールミルにかけたものを用いた。バインダーと電極粒子の混合割合は 2:5 のものと 5:2 のものを作製した。

(2) 粒径の異なる電解質粒子を用いた電極

電極材料として固相法の LSM と共沈法の LSM を用い、粒子の粒径を変えた電極を、電解質材料として、固相法を用いて作ったもの及びそれをボールミルにかけたものを用いた。0.2 μ m の YSZ について作製した。バインダーと電極粒子の混合割合は 2:5 のものを作製した。

(3) 電極材料とバインダーの混合比の異なる電極

バインダーと電極粒子の混合割合を 2:5 と 5:2 の電極セルを、固相法の LSM と、共沈法の LSM について作製した。

(4) 電極焼き付け温度の異なる電極

電極の焼き付け温度が高くなると電極と電解質の接触面積が変化すると思われる。

共沈法で作製した電極粒子をバインダー:電極=2:5 の割合で混合したものを、焼き付け温度 1200℃及び 1300℃で電極セルを作製した。

(5) 電極厚さの異なる電極

ドクターブレード法に用いるテープをビニールテープとアルミ箔を糊で貼ったものを用いて厚さの異なる電極を作製した。

3-2.2 実験結果

(A) 電極材料

(1) 共沈法による電極材料のXRDによる評価

共沈法 A にて作製した、900℃及び 1000℃で気相中にて固相反応を 12 時間行った電極材料について XRD による測定を行い、JCPDS カードにより確認した

ところ、 La_2O_3 のピークが観察された。そこでそれぞれの粒子を乳鉢で再び混合し、さらに 12 時間それぞれの温度で固相反応を行った。1000℃については La_2O_3 のピークは十分無くなったとみなせる程度になったが、900℃のものについてはさらに 12 時間固相反応を行った後に十分無くなったとみなせる程度の大きさになった。共沈法 B にて作製された LSM について XRD により単相であることが確認できた。

(2) 固相法による電極材料のXRDによる評価

固相法で作製した電極材料について XRD の測定を行った。 La_2O_3 のピークは確認されず、目的とする複合酸化物が単相で得られていることが確認できた。

(3) 電極材料のSEM観察による評価

調製した電極粒子を SEM 観察にて粒径を測定した。観察を行った結果の粒子径を Table3-1 に示す。

Table3-1 電極材料の粒子径

LSM 作製方法	粒径
固相法	3~30 μm
共沈法(固相反応 900℃)	0.05~0.3 μm
共沈法(固相反応 1000℃)	0.15~6 μm
共沈法(三菱重工製)	0.05~0.3 μm

(B) LSM単独電極の電気化学特性

(1) 作製法の異なる電極材料粒子を用いた電極

粒径の異なる電極粒子を用いたセルについて測定した電流密度-過電圧曲線をバインダー:電極材料=2:5 についてFig. 3-4に示す。共沈法 B を用いたセルの方が低い過電圧となっている。これは共沈法 B で作製した電極材料の粒径が小さいために単位面積当たりの接触面積が増加したためではないかと考えられる。

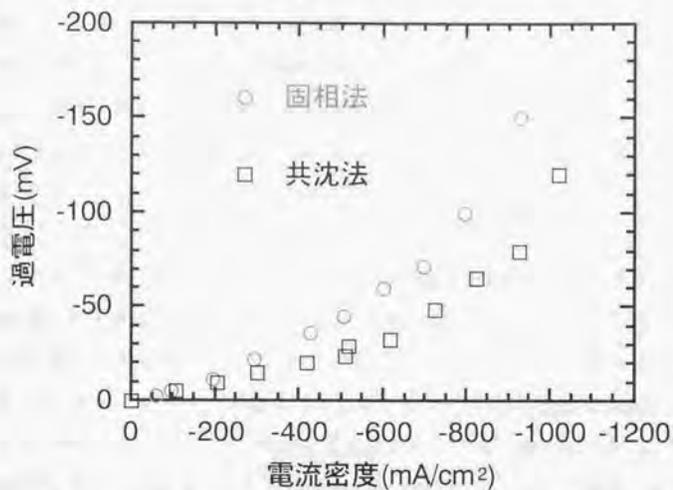


Fig. 3-4 電極粒子作製法と電流密度-過電圧曲線

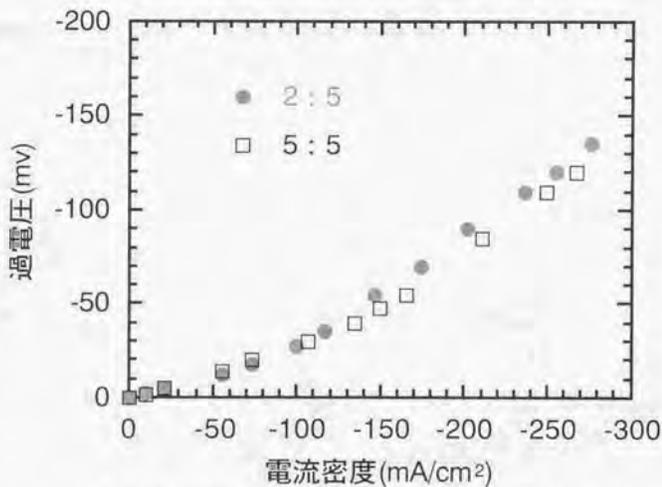


Fig. 3-5 バインダー混合比と電流密度-過電圧曲線

共沈法 A を用いて作製した電極の電流密度-過電圧曲線を Fig. 3-5 に示す。これは Fig. 3-4 に比べて、大きな過電圧になっている。これは共沈法 A では La_2O_3

がわずかながらまだ残っていて結晶性が悪く、そのために過電圧が大きくなったのではないと思われる。電極粒子を小さく保つために焼成温度を低くすると、結晶性が悪くなり、 La_2O_3 がわずかに残ることは多く観察された。混合をよくすることである程度は減少させることができたが、過電圧測定の結果からはまだ残っていたのではないと思われる。

(2) 異なる酸素分圧における電極の電極特性

次に異なる酸素分圧における電流密度-過電圧曲線をFig. 3-6に示す。酸素分圧が低いほど過電圧は高くなっている。LSMはAサイトにドーブされたSrにより、酸素空孔が導入されているためBサイトのマンガンの価数も変化し、雰囲気酸素分圧によってその酸素空孔濃度が大きく変化する酸素不定化性(ノンステイキオメトリ)をもつ。酸素空孔は酸素分圧が低いほど多くなる。もし、電極反応機構の素過程の中でバルクの拡散が律速であったら、酸素分圧が低いほど、過電圧が低くなるはずである。しかし、現実の測定ではそのようなことは起きていないために、バルクの拡散が律速でないことは明らかである。

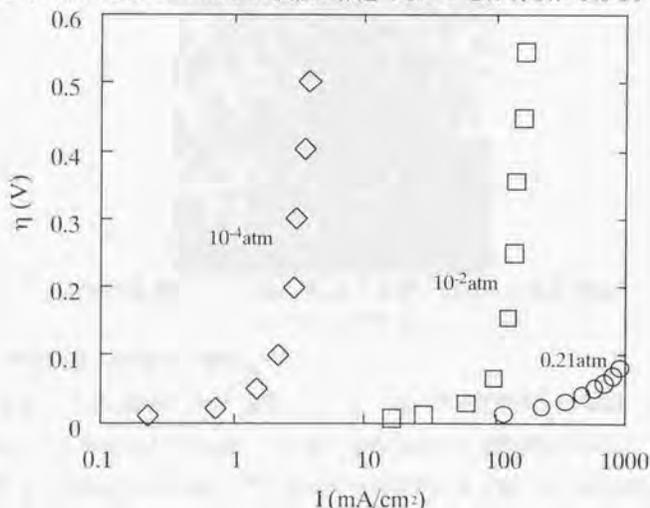


Fig. 3-6 酸素分圧と電流密度-過電圧曲線

(3) 三相界面長測定

測定したそれぞれのセルについて三相界面長の測定を行った。三相界面長の測定はFig. 3-3に示したように電極を電解質から剥離し、その剥離面を観察することで行った。Fig. 3-7に剥離した LSM の界面及び LSM を溶かした後の YSZ の界面を示す。どちらの方法で測定した三相界面長も同じ程度の値となった。

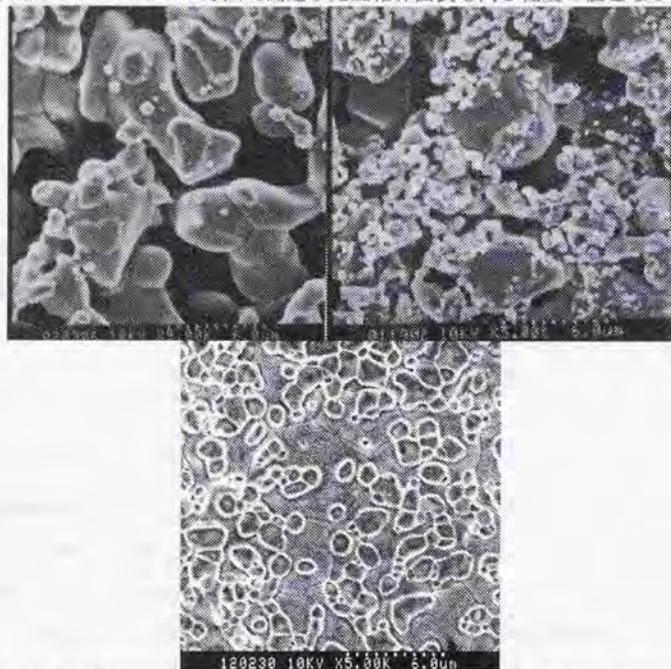


Fig. 3-7 LSM剥離面(左上)と混合電極剥離面(右上)及び溶解後のYSZ界面(左下)のSEM写真

(4) 三相界面長と過電圧の関係

共沈法 B と固相法の LSM を用いさまざまな方法で作製した電極について空气中 850℃電流密度 400mA/cm²における過電圧を三相界面長に対してプロットしたものをFig. 3-8に示す。三相界面長と過電圧は反比例に近い関係を持ち、過電圧は三相界面長によって決まることがわかる。より詳しい解析は次の章のモデルにより行う。

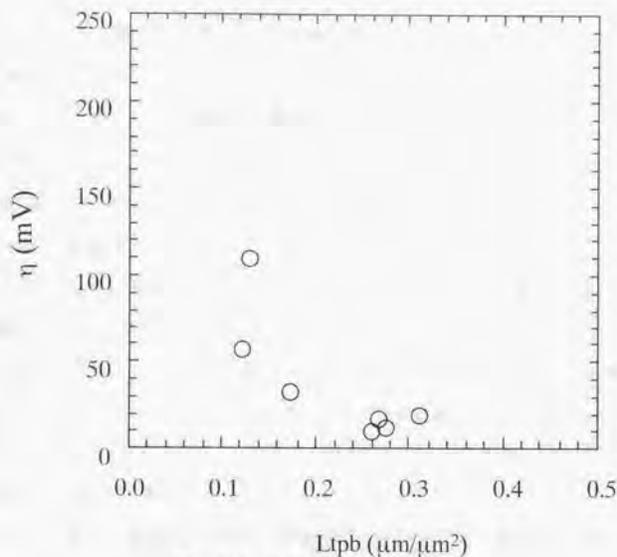


Fig. 3-8 三相界面長対過電圧

(C) LSM-YSZ混合電極の電気化学特性

電解質材料の混合によって三相界面の増加を図った。電解質粒子を混合することで三相界面の異なる電極の作製をすることを目的とした。

(1) 粒径の異なる電極材料粒子を用いたセルの電極特性

粒径の異なる電解質粒子を用いたセルについて測定した電流密度-過電圧曲線を、LSM₁₀でバインダー:電極材料=5:2についてはFig. 3-9に、LSM₁₀でバインダー:電極材料=2:5についてはFig. 3-10示す。固相法の電極材料を更にボールミルにかけたもの、及び共沈法にて作製した電極については無添加のものより添加したものの方が過電圧が低くなっている。これはYSZを混合したことにより三相界面長が増加したためではないかと思われる。

(2) 電極材料の粒径の異なる電極

LSMの粒径を変えた電極セルについて測定した電流密度-過電圧曲線をFig. 3-11に示す。固相法の電極より共沈法により作製したものが過電圧が小さくな

っている。これは電極材が細かい方が単位体積あたりの三相界面が増加するためだと思われる。

(3) 電極材料とバインダーの割合の異なる電極

電極材料とバインダーの割合の異なる電極セルについて測定した電流密度-過電圧曲線を共沈法の LSM と $0.2\mu\text{m}$ の電解質粒子を用いたものについて Fig. 3-12 に示す。電極材の割合が高い方が小さな過電圧を示している。これは単位面積当たりの粒子が増加して三相界面長が増加したためだと思われる。

(4) 電極焼き付け温度の異なる電極

電極焼き付け温度の異なる電極セルについて測定した電流密度-過電圧曲線を Fig. 3-13 に示す。電極の焼き付け温度については過電圧の差はそれほど顕著でない。

(5) 電極厚さの異なる電極

電極厚さの異なる電極セルについて測定した電流密度-過電圧曲線を固相法にて作製したものを Fig. 3-14 に示す。過電圧はほぼ同じ値になっている。SEM により断面を観察したところアルミ箔にて製膜した電極の厚さは $20\mu\text{m}$ であった。膜厚を厚くしても過電圧が変わらないということは、YSZ 中の酸素の拡散は $20\mu\text{m}$ 以下であると思われる。

Kenjo ら³⁹⁾は LaMnO_3 と YSZ の混合電極の膜厚依存性がある値に漸近することから有効膜厚が存在すると考察している。また、Sasaki ら⁴⁰⁾も有効膜厚の存在を示唆している。

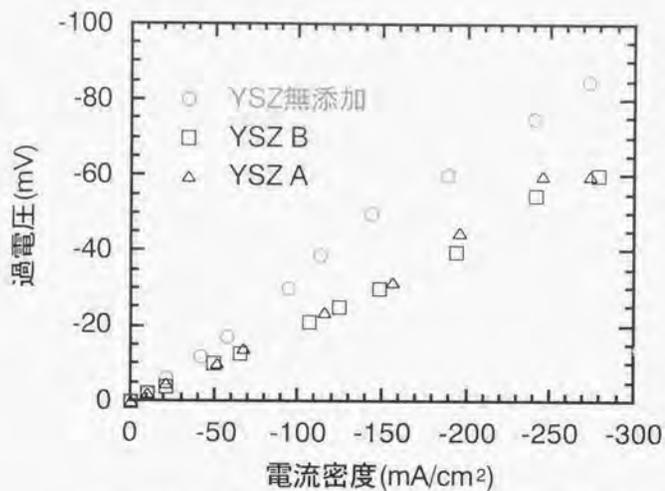


Fig. 3-9 電解質粒子の種類と電流密度-過電圧曲線

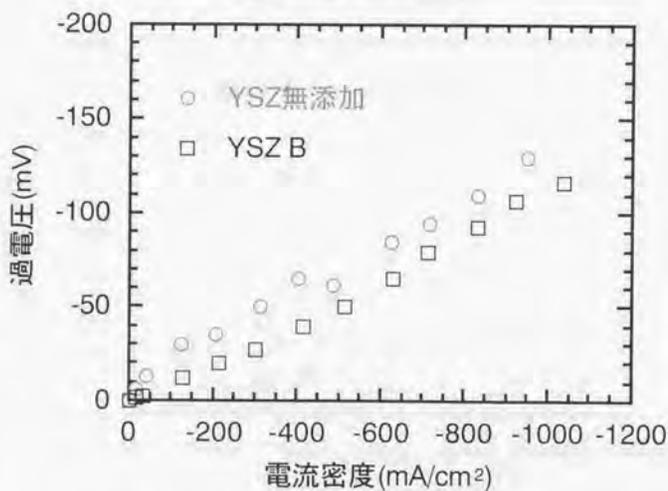


Fig. 3-10 電極粒子の種類と電流密度-過電圧曲線

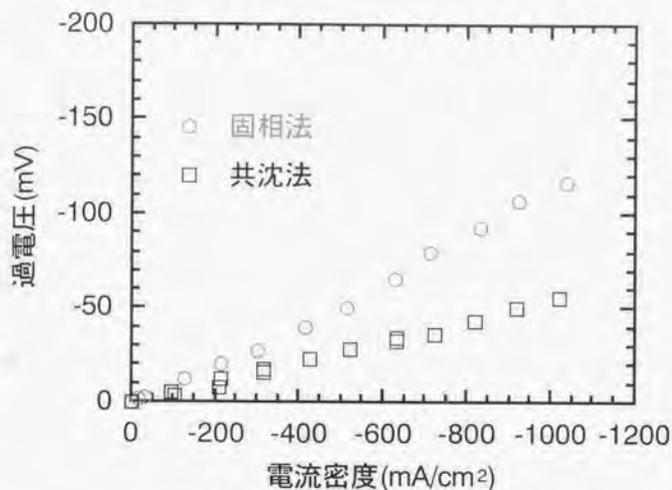


Fig. 3-11 電極粒子の種類と電流密度-過電圧曲線
(YSZ_B, バインダー;電極=2:5)

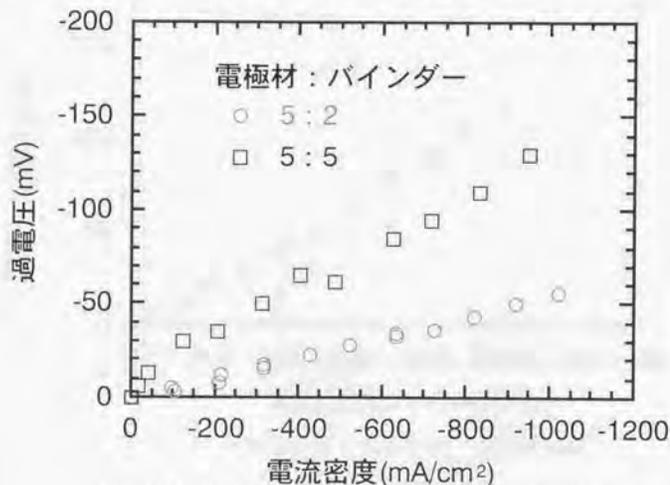


Fig. 3-12 バインダー混合比と電流密度-過電圧曲線
(電極:LSM_{10B}, YSZ_B)

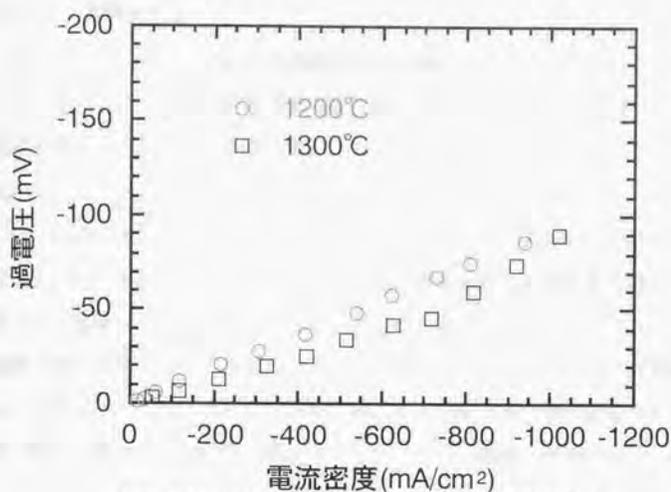


Fig. 3-13 焼き付け温度と電流密度-過電圧曲線

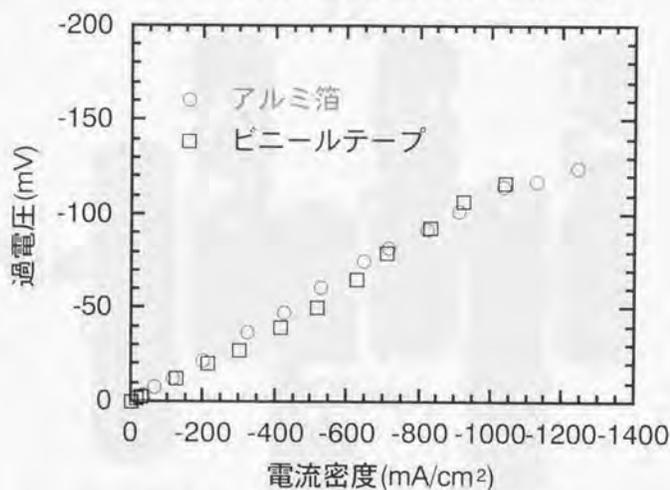


Fig. 3-14 電極厚さと電流密度-過電圧曲線

3-2.3 電極モデル

様々な条件により作製した電極は異なる過電圧を示した。作製した電極過電圧を支配している因子を調べるために電極表面拡散、及び表面における吸着と脱離を考慮して電極反応を数式化し、モデルを構築した。

(A) モデリング

L_{sp} と電極過電圧について考察するために LSM のみの電極についてモデルをたてた。空気極において酸素は LSM 表面に吸着解離し、電解質に向かって移動する。解離した酸素は電極表面上のどこかで電子を受け取りイオンとなって電解質中に移動する。金属電極においては電子の受け取りはイオンが存在できる三相界面において行われる。それに対して LSM は酸化物であるため電子の受け取りの場所は三相界面に限定されない。一方、酸素の移動は表面に限定さ

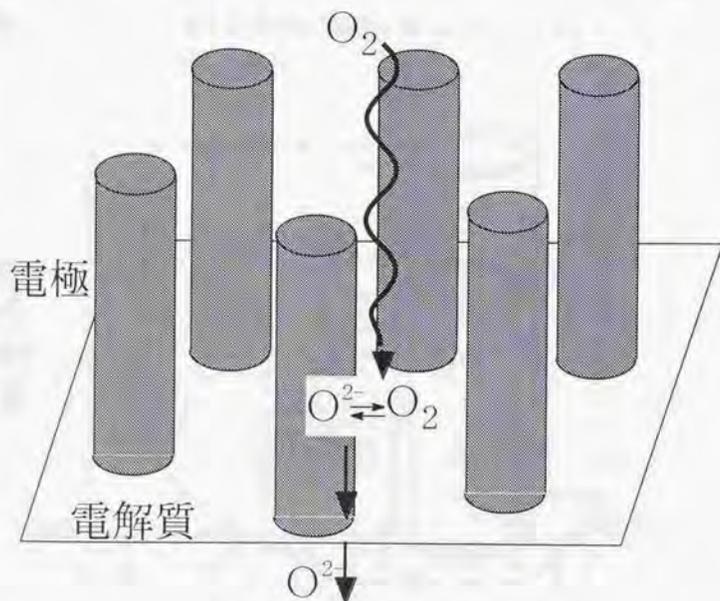


Fig. 3-15 電極モデル図

れる。なぜなら LSM のイオン導電率は約 10^{-4}S/cm^2 と低いためバルク中の拡散は小さいからである。表面上の酸素が原子なのかイオンなのかは、格子に酸化物イオンが存在するため区別をつけにくい。本モデルにおいては解離した酸素はすぐさま電子を受け取り酸化物イオンとなり、電極表面を移動すると仮定した。電極の形状は多孔質の電極を単純化して Fig. 3-15 に示すような、くし形に高さの等しい緻密な円柱が電極として並んでいると仮定した。実際の電極は横方向にもつながっているが電子の移動及び気相酸素の移動は十分速いため水平方向の酸化物イオン濃度は均一に分布していると思われる。そのためモデルでは円柱同士の高さが同じであればつながっていなくても良い。また、接触長さが一定であれば形状により三相界面長は変わらない。これらのことから円柱として仮定するのは妥当である。

Fig. 3-16 に円柱表面上の酸化物イオン濃度分布を示す。LSM 表面に吸着した酸素分子は解離して電子を受け取り酸素イオンになる。酸素イオンは電極表面

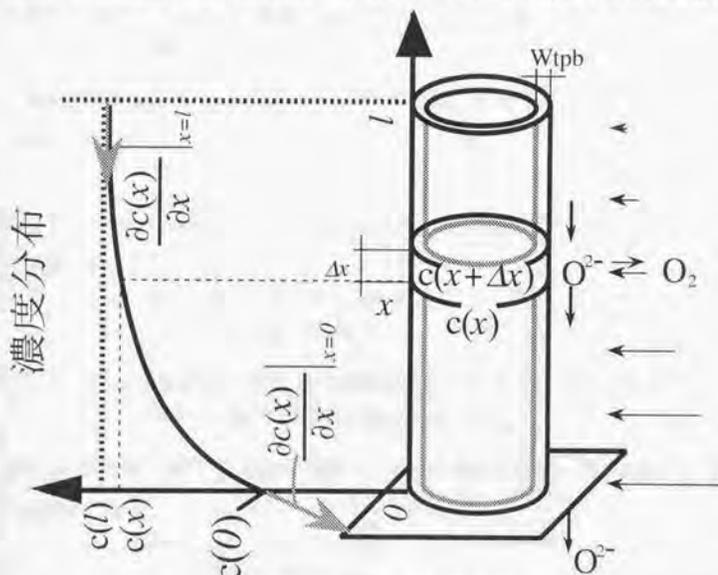


Fig. 3-16 モデル概略図

を垂直方向に界面に向かって拡散する。酸化物イオンは電極表面の第1層を通るとした。その幅はイオンの直径とした。電極表面における酸素イオンの濃度は $c(x)$ で表される。ここで、 x は界面からの距離である。電極電解質界面($x=0$)における酸素イオン濃度を $c(0)$ 、電極の上端($x=l$)における酸素イオン濃度を $c(l)$ と定義する。LSM の酸素イオンサイトを参照極上の酸素イオン濃度 c^* とした。

過電圧は電気化学ポテンシャルを用いて表すことができる。活量係数を1と仮定すると、電気化学ポテンシャル Φ は (3-1) のように表すことができる。

$$\Phi(x) = \Phi_0 - RT \ln c(x) + 2FV(x) \quad (3-1)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 $V(x)$ は静電ポテンシャルである。電荷移動が他の過程よりも速ければ^{38),44)}次の(3-2)は直ちに平衡に達する。それ故電極表面上では、各所で次の局所平衡が成り立っている。



このような平衡のもとでは、酸素イオンの電気化学ポテンシャル $\Phi_{O^{2-}}$ は電子の電気化学ポテンシャルと酸素の化学ポテンシャルの和に等しい。

$$2\Phi_e + \mu_o = \Phi_{O^{2-}} \quad (3-3)$$

測定された全電位 E は試験極の表面と参照極上の電子の電気化学ポテンシャルの差に等しい。

$$FE = \Phi_e^{w/s} - \Phi_e^r \quad (3-4)$$

ここで記号 w/s と r はそれぞれ試験極の表面と参照極を示す。(3-4)は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} FE &= (\Phi_e^{w/s} - \Phi_e^{w/YSZ}) + (\Phi_e^{w/YSZ} - \Phi_e^r) \\ &= F\Delta V + (\Phi_e^{w/YSZ} - \Phi_e^r) \end{aligned} \quad (3-5)$$

ここで、 w/ysz は試験極と YSZ との界面を表す。(3-3)を(3-5)に代入して、

$$2FE = 2F\Delta V + (\Phi_{O^{2-}}^{w/YSZ} - \Phi_{O^{2-}}^r) - (\mu_o^{w/YSZ} - \mu_o^r) \quad (3-6)$$

(3-6)の右辺第2項は IR 損となるオーミックな抵抗を表し、残りの部分は電極の過電圧を表す。

$$\begin{aligned} 2F\eta &= 2F\Delta V - (\mu_o^{w/YSZ} - \mu_o^r) \\ &= 2F\Delta V + RT \ln \frac{C^*}{C(0)} \end{aligned} \quad (3-7)$$

ここで、 C は酸素の濃度である。(3-2)の平衡定数 K_0 を用いて

$$K_0 = \frac{[O^{2-}]}{[O] \cdot e^{-1}} \quad (3-8)$$

電子の濃度が十分大きければ、(3-7)は(3-8)を用いて酸素イオン濃度に変換できる。ここで、 ΔV が無視できると仮定すると、(3-7)は(3-9)のように酸素イオン濃度 c を用いて書き直すことができる。

$$2F\eta = RT \ln \frac{c^*}{c(0)} \quad (3-9)$$

このように過電圧は電極電解質界面と参照極の酸素イオン濃度を用いて表すことができる。同様の式は水崎らによっても導かれている。彼らは酸素イオンの代わりに酸素活量を用いている^{37),38)}。ただし、水崎らが導いたのは白金電極を用いた系においてである。

LSMでの酸素イオンの移動は、主に表面拡散によるもので、内部拡散によるものは無視できるために、真の電流密度 j は電流値 I を三相界面面積によって割ったもので表される。

$$j = \frac{I}{L_{tpb} \cdot W_{tpb}} \quad (3-10)$$

ここで、三相界面面積とは三相界面長と三相界面厚さ W_{tpb} との積である。(3-11)で表されるように電流密度は電極電解質界面における酸素イオンのフラックスに等しい。

$$\frac{j}{2F} = \frac{I}{2F \cdot L_{tpb} \cdot W_{tpb}} = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{x=0} \cdot \nu \cdot c(0) \quad (3-11)$$

ここで、 ν は酸素イオンの移動度である。

酸素イオンの物質収支より、次の微分方程式を導くことができる。

$$\nu \cdot W_{tpb} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} c(x) \right) = k_a P_{O_2} (1 - \theta)^2 - k_d \theta^2 \quad (3-12)$$

ここで k_a と k_d はそれぞれ気相酸素の吸着と脱離の反応速度定数である。また θ は酸素イオンサイトの被覆率である。

電極の上端においては酸素イオンのフラックスは0に等しい。

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{x=0} v c(l) = 0 \quad (3-13)$$

Steele らは $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ を用いて同位体交換拡散分布法(IEDP)を用いてマンガナイトにおける表面交換係数 K を測定した。^{72,73} 彼らは気相からの ^{18}O の流入速度 r^{18} を次式のように表した⁷⁴。

$$r^{18} = K(c_g - c_s) \quad (3-14)$$

ここで c_g と c_s はそれぞれ気相と固相における ^{18}O のモル分率である。この K を用いて次のようにして、 k_a と k_d を求めた。分子 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の分率が $2x$ とすると、 $^{18}\text{O}_2$ と $^{16}\text{O}_2$ はそれぞれ $c_g - x$, $1 - c_g - x$ と表される。気相から電極表面への吸着は、1 分子の $^{18}\text{O}_2$ 、 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ につきそれぞれ 2 原子と 1 原子の ^{18}O を生成する。また、 $^{18}\text{O}_2$ 、 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ が気相へ解離する確率はそれぞれ、 c_s^2 と $2c_s(1-c_s)$ である。このことから k_a と k_d を用いて(3-14)は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} r^{18} &= k_a P_{\text{O}_2} \{2(c_g - x) + 1 \cdot 2x\} (1 - \theta)^2 - k_d \theta^2 \{2c_s^2 + 1 \cdot 2c_s(1 - c_s)\} \\ &= 2k_a P_{\text{O}_2} c_g (1 - \theta)^2 - 2k_d \theta^2 c_s \end{aligned} \quad (3-15)$$

^{16}O についても同様にして

$$r^{16} = 2k_b P_{\text{O}_2} (1 - c_g)(1 - \theta)^2 - 2k_d \theta^2 (1 - c_s) \quad (3-16)$$

(3-15)と(3-16)の和は酸素の全吸着量となる。

$$r^{18} + r^{16} = 2k_a P_{\text{O}_2} (1 - \theta)^2 - 2k_d \theta^2 \quad (3-17)$$

(3-17)において平衡時には $2k_a P_{\text{O}_2} (1 - \theta)^2$ と $2k_d \theta^2$ は等しい。そこで、(3-14)、(3-15)から(3-18)、(3-19)が導かれる。

$$K = 2k_a P_{\text{O}_2} (1 - \theta)^2 \quad (3-18)$$

$$= 2k_d \theta^2 \quad (3-19)$$

ここで θ は酸素イオンサイトに対する酸素イオンの比率で表すことができる。平衡においては、 θ が 1 に近似できるとすると(3-19)より k_d を求めることができる。実際の θ の 1 からの偏差は k_d の値にそれほど影響を与えない。一方 k_a に関しては θ の 1 からの偏差が k_a の値に大きく影響を与えるために直接(3-18)から求めることをしなかった。

微分方程式(3-12)は(3-11)、(3-13)を境界条件として用いることで解くことができる。実験から I , η , L_{app} , l は得ることができる。 W_{pb} , k_a , v の値があれば

ば酸素イオン濃度を計算することができる。後に考察するようにこれらのパラメータはまとめて一つのパラメータとして扱うことができる。Fig. 3-17に v を変化させて計算した濃度プロファイルを示す。実験においては過電圧は $20\mu\text{m}$ より大きな膜厚では過電圧に違いが生じなかった。そこで、 v の値は $3 \cdot 10^{12}$ より小さいと思われる。

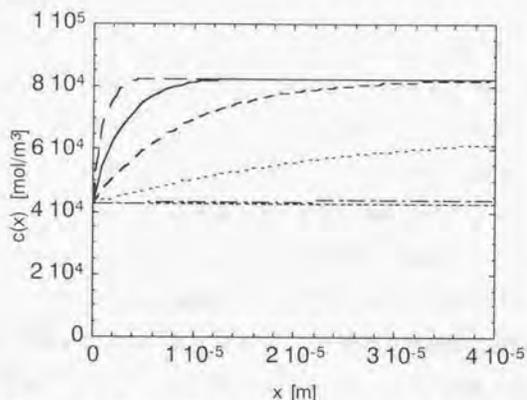


Fig. 3-17 モデルから計算される酸化物イオン濃度プロファイル

Fig. 3-18に v と k_a の関係を示す。図からわかるように v が 10^{12} より小さな領域

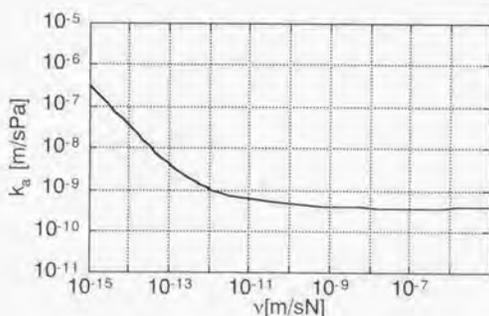


Fig. 3-18 移動度と吸着速度定数の関係

では v/k_1 は定数である。故にこの領域では、 η と L_{tpb} の関係は v/k_1 によらず一義的に決定される。 v が 10^{-12} より大きな領域では、 η と L_{tpb} の関係は v/k_1 の値によって異なる。

3-2.4 モデルに基づく実験値の考察

様々な三相界面長の 400mA/cm^2 の過電圧がもっともよくフィッティングできるように $v \cdot W_{\text{tpb}}/k_1$ の値を決めて η と L_{tpb} の関係を求めた。この関係をFig. 3-19に実線で示す。LSMのみの電極から得られた実験結果はモデルから算出されたものと良く一致する。三相界面が増加するに連れて過電圧は低く値の変化が少なくなる。このことから、過剰に三相界面を増加させても過電圧の減少には効かなくなっていくことがわかる。混合電極の過電圧は、曲線の左下つまり、計算されたものよりも低くなっている。これは、混合電極の三相界面のうち観測されたのはYSZディスクとの界面に存在したものだけであり、LSMとYSZ粒子との界面は計算に含まれていないからである。この結果より電極と電解質基板との界面にない三相界面が存在すると思われる。つまり、混合電極では三相界面が三次元的に存在していることが示唆される。

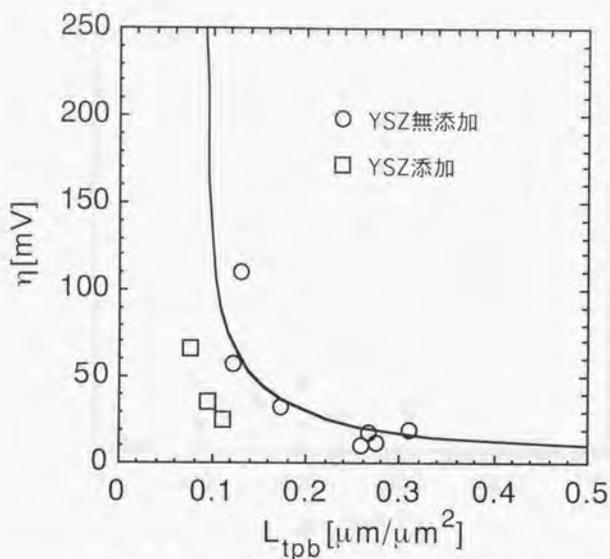


Fig. 3-19 三相界面長vs過電圧 (400mA/cm²)

上で求めた $v \cdot W_{sp}/k_3$ をもとにそれぞれの三相界面長についての電流密度-過電圧曲線を描くことができる。様々な三相界面長を持った電極の実験値とモデルによって計算した曲線をFig. 3-20に示す。図からわかるように低過電圧部では実験値をよく再現している。高過電圧部ではモデルによる計算値の方が早く立ち上がって限界電流を示し、計算値と実測値との間に差が生じ始めている。これについては後に考察を行う。

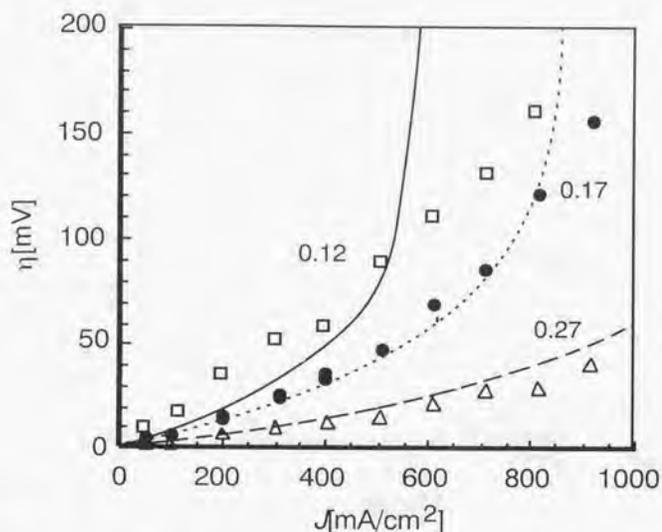


Fig. 3-20 電流密度-過電圧曲線 (図中の数字は測定した三相界面長($\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$))

ここまでの計算は空気雰囲気中で測定した直流分極の実験値を再現できる k_s と v の関係を求めたものでその個々の値を決定することなく計算を行うことが可能である。空気雰囲気中で求めることができた組み合わせを用いて異なる酸素分圧の電流密度-過電圧曲線がどのようなものになるかプロットした。その結果、酸素分圧が異なったときのデータをよく再現することができる k_s と v の値を知ることができた。その結果をFig. 3-21に曲線で示す。ここでも高過電圧部において、実験値と計算値にずれが生じ、内部の拡散を示唆している、しかし過電圧の低いところではよく実験値を再現できている。

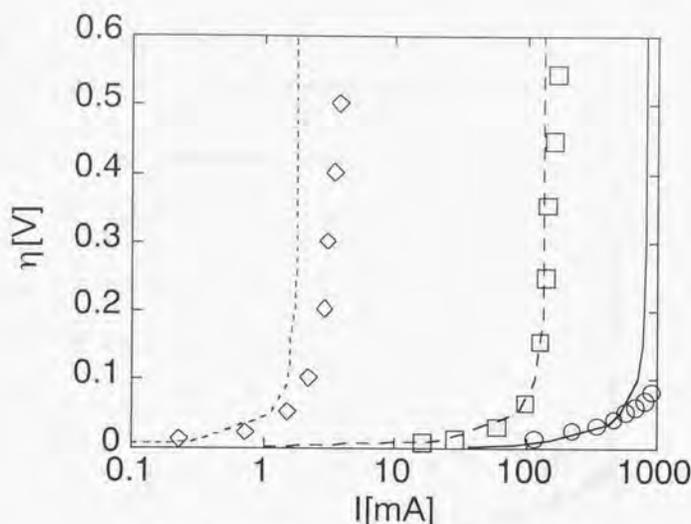


Fig. 3-21 電流密度-過電圧曲線の酸素分圧依存性

このように、モデルを構築することで異なる三相界面長、酸素分圧の様々な実験条件の電流-過電圧曲線を低過電圧部において再現できることが可能となった。このモデルを使うことで三相界面長と過電圧の関係が明らかとなり、目標とすべき三相界面の長さが定量的に明らかになった。また、LSM と YSZ の混合電極において、三相界面の三次元的な分布が示唆された。

低過電圧の領域ではよく実験値を再現できたが、高過電圧の領域では実験値より計算値の方が急激に立ち上がっている。また低酸素分圧の方がずれが大きい。

電流密度-過電圧曲線を空気に対する酸素分圧を電位差に変更してプロットしなおすと Nernst の式より、空気に対して 1% は 73mV、100ppm は 241mV に相当する。この電位を考慮して過電圧を修正しプロットしなおしたものを Fig. 3-22 に示す。このとき 100ppm の曲線がずれ始めるのは 400mV 附近である。一方、ノンストイキオメトリ曲線が負になるのは $P_{O_2}=10^{-10}$ 附近で、これは電位に

換算すると 519mV である。このことからモデルが実測値から大きくずれ始めるのは、空孔が生成するため表面拡散以外のパスができるためであると思われる。

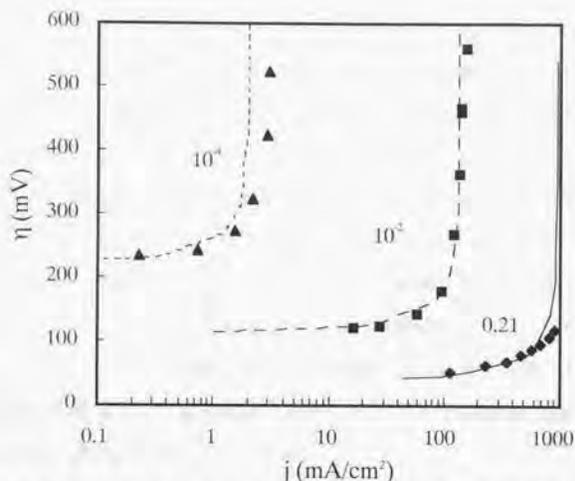


Fig. 3-22 Nernstの電位を考慮した電流密度—過電圧曲線

Hammouche ら²⁴⁾は電極に電位を掃引し、低過電圧部と高過電圧部で挙動が異なり、高過電圧部では電流が多く流れることから電極のバルクを酸化物イオンが移動しているのではないかと結論づけた。同グループの Siebert ら²⁵⁾は点電極を用い、電位をかけた状態のコルコルプロットの形の変化、及び分極が大きくなったときの緩和時間の増加から高過電圧では酸化物イオンが内部を拡散していると考えた。電極バルク内部の拡散が起きると限界の濃度差が付いたときの電流値が増加するため本実験でもこのような現象が起きていると考えられる。

Siebert らが考えた計算は電極全体を一次元に仮定し、気相からの吸着が電極の上面からしか起きないと仮定している。彼等は点電極という小さな電極を用いたためにこのような仮定をおいたと思われる。しかし、現実の電極は電解質

と接している長さに比べて厚き方向の長さのほうが長いためにこのような仮定は妥当ではない。そこで、モデルを内部の拡散にまで拡張して、同様のフィッティングを行うことを試みた。しかし、結果は表面拡散のモデルと同様に急激な立ち上がりを見せた。この原因として、境界条件の仮定が間違っている可能性が考えられる。ここで用いた仮定は電極界面において酸化物イオンの濃度が一定であるとした。表面拡散のみを考慮する場合過電圧は界面の酸化物イオンの電気化学ポテンシャルで決まる。しかし、内部を酸化物イオンが拡散する場合を考えると、電極表面と内部の酸化物イオンの濃度がどのような関係にあるかが重要となる。この関係についての研究はほとんど行われていないため、内部拡散のモデルを構築するためにはこれについての研究が必要である。本研究ではもっとも取りやすい境界条件を用いたが、内部拡散をうまく説明することはできなかった。しかし、実際の SOFC の発電ではモデルからずれる領域である高い過電圧を印加することは実用上ない。そこで、高過電圧における電極の挙動は本研究では考慮しないこととする。

3-3 電極反応過程

1-1.1 緒言

SOFC 空気極の電極反応については古くから研究されており、水崎ら³⁷⁾は白金電極を用い、表面拡散律速を仮定して電極反応モデルを立てている。最近では LSM の電極反応についてのモデルも多くあり、律速過程として表面拡散、内部拡散、気相拡散、表面反応、電荷移動など様々な過程が律速段階としてあげられている²⁹⁾⁻⁴¹⁾。LSM を電極として用いたときの過電圧は三相界面長を増加させることで抑制されることは多くの研究で報告されている³⁷⁾⁻⁴¹⁾。前節において表面拡散と気相との吸脱着反応を考慮したモデルを構築し、三相界面長と過電圧の定量的関係を明らかにしたが、表面拡散と吸着解離が過電圧にどのように関与するかについての議論は行っていない。そこで本節においてはこの2つの過程がどの程度電極性能に寄与しているのかを明らかにするために、電極反応過程を分離することのできる交流インピーダンス測定を行い、考察を行った。

SOFC 空気極に関して交流インピーダンス測定を行った研究はこれまでもいくつか報告されている。E.Sicbert ら⁷⁹⁾は電圧をかけながら交流インピーダンス測定を行い、 Po_2 依存性が 1/2 で活性化エネルギーが 1.8eV の過程が律速となっており、これは吸着解離過程であると考察している。Takeda ら²²⁾は $x=0.3, 0.5$ の LSM スパッタ電極を用い、Tsuneyoshi らは LCM を用い、酸素分圧の 1/2 次に比例し、2eV の過程を吸着解離と考察している。M.J.L.Ostegard と M. Mogensen⁷⁶⁾は過電圧と交流インピーダンスの関係から吸着解離、電荷移動、表面拡散の3つの律速過程があり高周波が界面の空孔の移動(電荷移動)、後の2つの過程は酸素分圧の-0.3に依存し、 O_2^{2-} の解離と拡散に起因すると考察したがより詳細な考察が必要だと報告している。

このようにさまざまな研究が行われているが、本研究では三相界面長を一定にしたまま、電極を白金微粒子のスパッタにより修飾することで、構造を変化させることなく、酸素の吸着解離の速度のみを変化させ、直接的に吸着解離が

どの程度過電圧に影響をおよぼすかを測定した。交流インピーダンス測定により時定数の異なる円弧の分離を行い、それぞれの周波数の弧の温度依存性、酸素分圧依存性を調べた。その結果から、どの過程が過電圧を支配しているのかについて検討を行った。

3-3.2 実験

(A) 電極作製

電極材料としては $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ を用いた。La, Sr, Mn の硝酸塩(Wako,99.9%)を蒸留水に溶かし、この水溶液にシュウ酸アンモニウム水溶液を滴下して金属イオンのシュウ酸塩を沈殿させた。この沈殿物を空气中で熱分解し酸化物を得た。得られた混合酸化物を固相反応させることで電極材料を作製した。XRDにより単相であることを確認し、SEMによる観察で粒径は約 $0.2\mu\text{m}$ であった。

電解質として直径 15mm 厚さ 0.1mm の 8mol%YSZ のディスクを用いた。バインダーとして α -テレピネオールとエチルセルロースを 1:4 で混合し、湯浴して溶解させた。乳鉢でバインダーと電極材料を混合し、テープキャスト法で電解質に $6\text{mm} \times 8\text{mm}$ の大きさに塗布した。電極は 1200°C で 4 時間焼成した。対極と試験極には白金ペーストを塗布して焼き付けた。また、集電は白金メッシュを押し付けることで行った。

(B) 電気化学測定

電極の電気化学測定は空气中、及び酸素分圧 1% 及び 100ppm のアルゴン希釈ガスを用いて行った。測定温度は 850 、 800 、 750°C にて行った。ポテンシオスタットとインピーダンスアナライザーを組み合わせ、コンピュータで制御して交流インピーダンス測定を行った。過電圧は定常分極法により交流インピーダンスの IR 成分を抜くことで算出した。

(C) 白金修飾

電極の電気化学的測定を行ったのち、電極構造を変化させることなく、吸着解離反応の活性をあげるために電極を白金微粒子で修飾した。修飾は白金ター

ジェットとの距離 30mm, Ar 圧力 10Pa, 15mA でスパッタすることで行った。スパッタ後の電極上の白金はそのままで連続膜であったが、900℃で1時間アニールを行うことで粒子状に変化した。

(D) 三相界面長の測定

三相界面長の測定のために電極を 5N の塩酸水溶液にて溶解して SEM により観察した。電極が除去された電解質上には電極が存在した跡が残っており、これにより三相界面の測定が可能となった。SEM 画像をコンピュータで画像解析を行い、三相界面長の計算を行った。

3-3.3 結果

(A) 白金修飾

Fig. 3-23に白金をスパッタした後、900℃で1時間アニールした電極の表面の SEM 写真を示す。図からわかるように、粒子の上部に粒径 100nm 程度の微粒子が分散しているのがわかる。この状態では、三相界面長に変化はないものと思われる。また YSZ 上の白金のつき方を見ると電解質上にも白金がスパッタされているが粒子同士は接触していない。このことから白金をスパッタしたことによる新たな三相界面の増大はなく、三相界面の増大による過電圧の変化はほとんどないものと思われる。

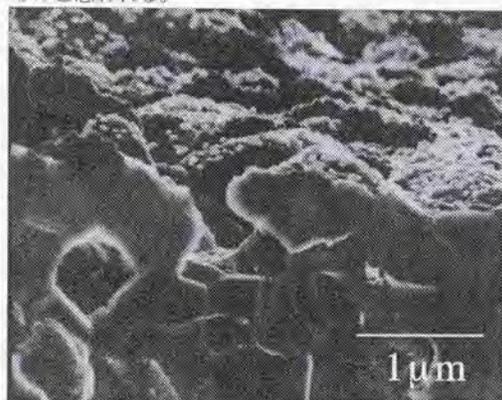


Fig. 3-23 白金修飾電極のSEM写真

(B) 直流分極測定

Fig. 3-24に850℃における電流密度過電圧曲線を $P_{O_2}=0.21, 10^{-2}, 10^{-4} \text{atm}$ について示す。白金をスパッタした電極は酸素分圧が低くなるにつれてスパッタなしの電極より過電圧が減少していることがわかる。

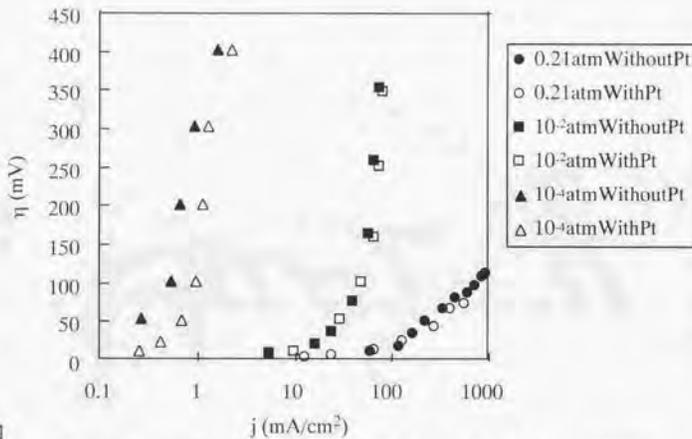


Fig. 3-24 電流密度—過電圧曲線の酸素分圧依存 (850℃)

(C) 交流インピーダンス測定

850、800、750℃での $P_{O_2}=0.21, 10^{-2}, 10^{-4} \text{atm}$ における交流インピーダンスプロットをFig. 3-25～Fig. 3-27に中抜き記号で示す。温度が低くなるとともに、弧は大きくなり、また、酸素分圧が小さくなると弧全体が大きくなるとともに弧がつぶれており、いくつかの円弧から成り立っていることがわかる。

白金をスパッタした電極について同様に交流インピーダンスプロットをFig. 3-25～Fig. 3-27に塗りつぶした記号で示す。空気中においてはプロットの大きさは白金の有無によって大きな変化は見られない。ところが低酸素分圧におい

ては白金をスパッタした電極のプロットがスパッタしていない電極よりも小さくなっている。これは直流分極測定の結果と一致している。

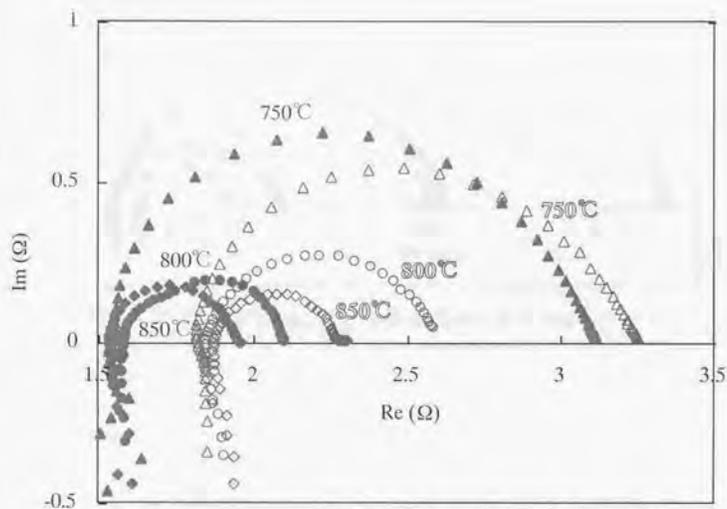


Fig. 3-25 $P_{O_2}=0.21\text{atm}$ における各温度のCole-Coleプロット

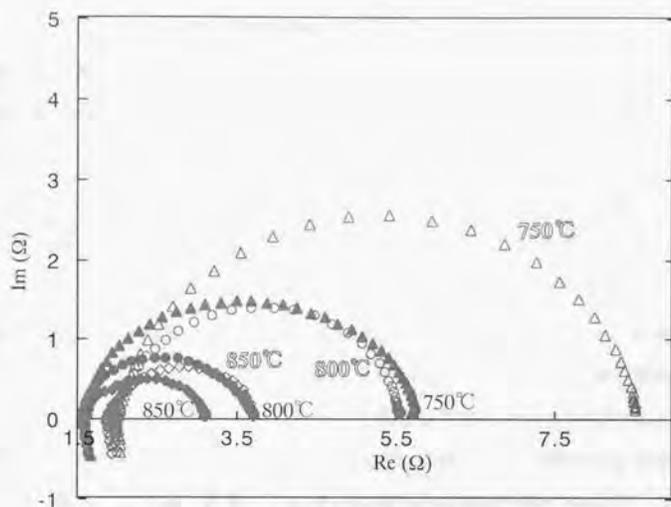


Fig. 3-26 $P_{O_2}=10^{-2}$ atmにおける各温度のCole-Coleプロット

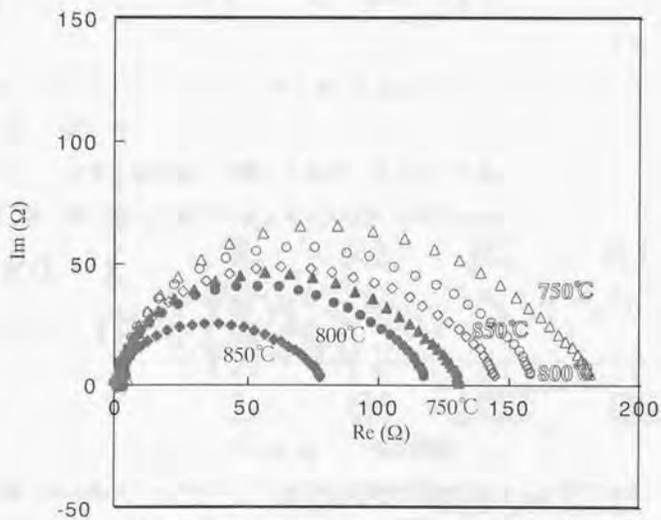


Fig. 3-27 $P_{O_2}=10^{-4}$ atmにおける各温度のCole-Coleプロット

これらのプロットはそれぞれ高周波におけるインダクタンス成分といくつかの潰れた円弧からなりたっており、これを分離するとそれぞれの円弧は時定数の異なる過程をあらわすことになる。これらの弧について等価回路解析プログラム“Equivert”によってフィッティングを行った。等価回路は抵抗、キャパシタンス、インダクタンス及び Constant Phase Element (CPE)によって構成されている。Constant Phase Element は周波数とともに変化する容量成分で $Q=Y_0(j\omega)^n$ とあらわされる。ここで Y_0 はアドミッタンス、 ω は周波数、 n は乗数である。

高周波において、弧は実数軸を超えて負の方向にのびている。これは装置などのインダクタンスによるものである。本装置においてもリード線の束ね方を変更するとこの成分が変化した。また、虚数成分が負の方向にのびるとともに実成分がわずかに増加しているが、これは抵抗成分とコイル成分の並列回路が直列に入ることによって表現できる。この成分の物理的意味は不明であるが、フィッティングにはこの成分を用い、この2つのインダクタンス成分を抜いたものからバルク抵抗 R_0 を求めた。

測定の結果プロットは条件により異なる個数の円弧に分離できた。多くのプロットは2つの円弧に分離できた。 $P_{O_2}=0.21$ において白金修飾前の電極の場合円弧は1つであった。また白金を修飾した電極で $P_{O_2}=10^{-4}$ atm においては3つの円弧に分離できた。

プロット全体と最も良く一致した等価回路はFig. 3-28に示すようになり、並列成分を括弧で括ってあらわすと $R_0L(RL)(R1Q1)(R2Q2)(R3Q3)$ のようになった。

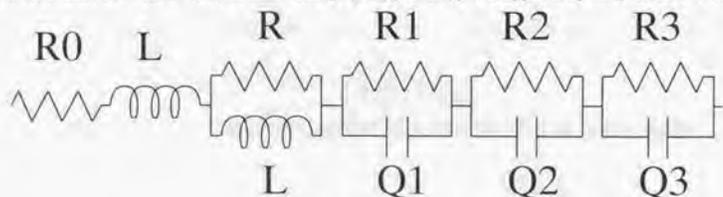


Fig. 3-28 等価回路

分離された弧のキャパシタンスは3つの時定数にわけることができた。高周波側から Q1, Q2, Q3 に対応する抵抗を R1, R2, R3 とおいた。最も高周波の弧は

$P_{O_2}=10^{-4}$ atm においてのみ観測された。また最も低周波の弧は白金修飾前の空气中において観測されなかった。

それぞれの時定数に対応する弧の抵抗成分の逆数を電極面積で割ったものを界面導電率として、酸素分圧に対してプロットしたものをFig. 3-29に示す。低周波、中周波の界面導電率 (σ_1, σ_2) は酸素分圧依存性が約 $2/3$ であった。

白金修飾により σ_1 が大きく変化することが 850°C において観測された。 σ_2 も白金修飾により界面導電率の上昇が見られた。他方、 σ_3 は修飾による増大は観察されなかった。

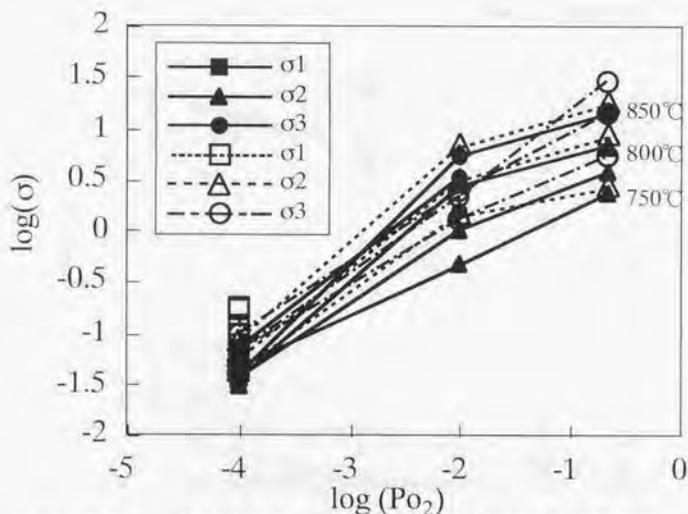


Fig. 3-29 界面導電率の酸素分圧依存性(中貫がPt修飾電極)

(D) インピーダンスプロットの温度依存性

$P_{O_2}=0.21, 10^{-2}, 10^{-4} \text{ atm}$ における界面導電率を温度の逆数についてプロットしたものをFig. 3-30に示す。これから活性化エネルギーを求めたところばらつきがあるが、活性化エネルギーは σ_2 が最も大きく、約100~180kJ/molであった。白金修飾した電極の σ_3 は約70kJ/molであった。 σ_1 は約100kJ/molであった。 σ_3 のばらつきは特に大きかった。 σ_3 は最も低周波にあらわれる過程であり、かつ抵抗値が小さい。低周波の掃引は時間がかかり、精度が低くなりやすい。また、 σ_3 の絶対値が小さいため、相対的に誤差が大きくなりやすい。グラフには σ_3 の誤差が小さいもののみをプロットした。

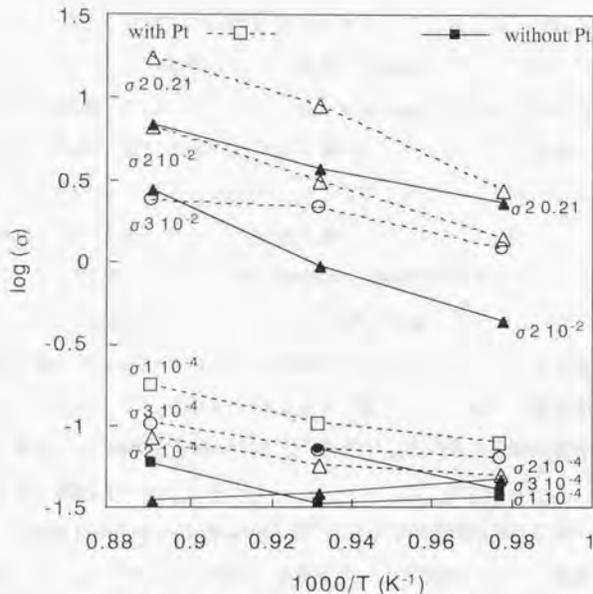


Fig. 3-30 界面導電率の温度依存性

3-3.4 考察

Fig. 3-24に示すように白金をスパッタした電極としていない電極の電流密度-過電圧曲線を比較した場合、空気中においてはスパッタした電極としていない電極で過電圧に大きな違いは見られない。Fig. 3-23のSEM写真から白金粒子を修飾したことによる三相界面の増加はないものと考えられる。次に白金修飾の有無による交流インピーダンスプロットの変化を示すFig. 3-25において、空気中では全体としての弧の大きさは変わらない。これは電流密度-過電圧曲線がほとんど変わらなかったことと一致する。しかし、このプロットをもとに等価回路によるフィッティングを行うと白金の修飾により低周波に異なる過程が存在することがわかった。つまりR2が減少すると同時に新たな過程のR3が増加したために全体としては同じ大きさになっている。 10^{-2} 、 10^{-4} atmにおいてはCole-Coleプロット全体も白金を修飾した電極の方がしていない電極よりも小さな円弧を描いていることがわかる。また分離後の弧を比較すると、空気中においてと同様にR2が減少し、R3が増大している。白金を修飾したことで修飾前に支配的だったR2の過程が小さくなり、そのために相対的にR3の過程が顕在化したことがわかる。また絶対値としても σ_3 は修飾前に比べて小さくなっている。白金とLSMの同位体酸素の交換係数を比較すると800°Cにおいて白金の方が2桁高い⁷⁷⁾。このことから白金の修飾により大きくなった σ_2 は吸着解離が関与する過程であることが推察される。また、 σ_3 は白金を修飾したことで小さくなっているかまたはほとんど変化していない。酸化物イオンの表面の拡散速度は白金よりLSMの方が大きい。そこで σ_3 は拡散に関与する過程であると推察される。

σ_2 の活性化エネルギーは $Po_2=0.21, 10^{-2}$ において約150kJ/molであった。このように高い活性化エネルギーを持つ過程は多くの研究者によって観測されており、酸素分圧依存性などから吸着解離過程ではないかと考察され、白金修飾の実験結果からの考察と一致する。

表面交換が律速であれば活性化エネルギーが 1.4eV 程度になることは Souza と Kilner⁷⁸⁾, Steele ら⁷⁹⁾によっても報告されている。また、Chen ら⁷⁷⁾, Youngblood ら⁸⁰⁾もこの値を報告している。一方 1.6~1.8eV の報告もある⁸¹⁾。粒子の表面状態によってある程度変わる可能性があることを Steele らは報告している⁷⁹⁾。

σ_3 は空気中では観測されず、律速とならないが低酸素分圧では速度を律する要素となっている。 σ_3 の活性化エネルギーは白金修飾した電極で $P_{O_2}=0.21 \cdot 10^{-2}$ において約 60~90kJ/mol である。LSM のバルク中のイオン導電率の活性化エネルギーは約 80kJ/mol である⁸²⁾。また σ_3 の過程は白金をスパッタしたことによって大きな変化は観察されなかったことからこの過程は電極上の酸化物イオンの拡散によるものと考えられる。

10^{-4} atm においてはさらに高周波の弧が増えている。この σ_1 の活性化エネルギーは 850~800°C で 100kJ/mol である。これに相当する過程が報告されている例はなく、より低い酸素分圧のデータなどを加えた考察が必要であると思われる。

空気中における電極反応の律速が酸素の吸着解離反応であることが示唆された。一方、三相界面長が過電圧をきめていることをモデルにより明らかにした。これは、LSM 電極では表面しか酸素が拡散できないためにこのような関係が得られる。

LSC に代表されるバルク中の酸化物イオンの拡散が速い物質の場合、三相界面がほぼ 0 であるような緻密な電極を用いても酸化物イオン拡散は律速とならず、吸着解離反応が律速となり、電極性能は三相界面長に依存しない。遠藤ら⁸³⁾が報告したように緻密電極上に表面積の大きな多孔質電極が存在する 2 層電極を作製すると電極性能は向上する。

一方 LSM の場合、バルク中の酸化物イオンの拡散は LSC ほど速くなく、緻密な電極を作製すると電極性能は膜厚に比例して悪くなる。この場合、緻密電極における律速は「バルク中の」酸化物イオンの拡散である。LSM を多孔質にすると酸素は緻密のときに律速であったバルク中の拡散に変わって表面を拡散

することが可能となる。LSM の表面拡散は LSM のバルクの拡散に比べると十分速いが LSC のバルクの拡散にくらべると遅い。本研究で電極の膜厚依存は $20\mu\text{m}$ 以下であることがわかっており、電極表面上でおきた吸着解離反応がすべて有効に電解質に運ばれるほど拡散は速くないことがわかる。しかし、LSM 電極において膜厚が極めて薄い時 ($10\mu\text{m}$ 以下) 膜厚依存性があることが報告されており⁴⁰⁾、この時律速となるのは吸着解離反応であることがわかる。つまり LSM においては $10\mu\text{m}$ 程度の有効膜厚内では吸着解離反応が電極反応速度を律している。

LSM 多孔質電極において三相界面長が過電圧を支配するのは、酸素の拡散が気相や電解質中の拡散に比べて速度の遅い表面で起こっているためである。吸着解離反応が律速であっても表面拡散が十分速くない場合過電圧は三相界面長に依存する。これは、拡散のパスが増加するために真の電流密度が減少するためである。このために吸着解離反応が律速であっても過電圧と三相界面長に相関ができる。これ以外にも表面拡散が律速の場合も過電圧は三相界面長に依存する。

3-4 まとめ

LSM 空気極に白金をスパッタし、白金の有無による電流密度-過電圧曲線、および交流インピーダンス測定による Cole-Cole プロットの変化を酸素分圧、温度を変えて観測した。

空気中においては 白金の有無により過電圧、Cole-Cole プロットともに変化は観測されなかった。低酸素分圧においては 白金をスパッタすることで過電圧の減少、および界面導電率の増加が観測された。低酸素分圧においては吸着解離も律速の因子となっていることがわかる。

Cole-Cole プロットを等価回路にフィッティングしたところ、空気中で2つ、低酸素分圧で3つの弧に分離できた。高周波の弧は酸素分圧依存性が温度によらず $1/2$ であった。一方低周波の弧は低周波のものよりも酸素分圧依存性が高く、空気中では観測されなかった。また高周波の過程の活性化エネルギーは約 180kJ/mol であり、酸素の同位体交換反応により導かれる交換係数から導かれる活性化エネルギーに近い値であった。一方低周波の過程の活性化エネルギーは約 70kJ/mol であり、これは LSM 中の酸化物イオンの拡散の活性化エネルギーに近い値である。これらのことから高周波の弧は吸着解離によるものであり、低周波の過程は電極上の酸素の拡散であると推測された。これにより空気中における LSM の電極反応は吸着解離が律速であることがわかった。

4章 空気極電極性能の劣化

4-1 緒言

前章ではモデルから三相界面長と過電圧の関係を定量化することで、要求される三相界面長の量が明らかになった。ところが SOFC は発電時において高温に晒され、このときも電極粒子は成長し、三相界面長は減少し電極性能が劣化することが予想される。モデルから得られた三相界面長対過電圧のグラフから見てわかるように、三相界面長が充分大きい領域では三相界面長の変化による過電圧の変化はそれほど大きくない。そこで、電極に熱処理を施し、粒成長を加速的に起こし、実際の発電時において三相界面長と過電圧が変化する速度を調べ、劣化に耐えられる運転時間について検討を行った。

電極性能の劣化の原因としては電極の粒成長の他にも電極材料と電解質材料の反応の可能性も考えられる。LSM と YSZ との反応については熱力学的計算^{84,85)}、粒子を混合したペレットの焼結実験⁸⁶⁾、または実際の多孔質電極による熱処理実験などの研究が行われている¹⁾。これらの研究から、Sr ドープ量(x)が少なく、また A サイトの欠損量が少ない LSM ほど YSZ との反応性は高くなり、絶縁性の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成しやすく、逆に Sr ドープ量の多い LSM は YSZ と反応して SrZrO_3 を生成することがわかっている。しかし $x=0.3$ の LSM はどちらも生成しにくいことも報告されている^{84,86)}。一方、焼結に伴う粒成長が劣化の原因であるとの報告もあるが⁸⁷⁾、詳しいメカニズムは明らかにされていない。電極過電圧は気相、電極、電解質の三相界面長と相関があることは良く知られている⁸⁸⁾。LSC 電極について電極の断面を観察し、単位面積あたりの三相界面長(L_{ph})を測定する方法が水崎らにより報告されている⁸⁹⁾。3 章において LSM を電解質より剥離し、その剥離面を直接観察することで L_{ph} を測定し、酸素の吸脱着と表面拡散を考慮したモデルを構築することで三相界面長と過電圧の関係を定量化した⁸⁹⁾。 L_{ph} の減少とともに過電圧は増加するため、SOFC を長時間、

高効率で運転するためには LSM と YSZ の界面において焼結にともなう L_{pb} の変化を明らかにすることが必要である。緻密な LSM のペレットに関する焼結の研究では、ペレットの密度はストロンチウム量 x が大きいほど低くなり⁹⁰⁾⁹¹⁾⁹³⁾、 $x=0.4$ で最も低くなる(焼結温度 1300°C)⁹⁰⁾ことが報告されている。ストロンチウムを固溶させると固溶量に対応して Mn^{3+} が Mn^{4+} に酸化されるため、Mn の価数が焼結挙動に大きく影響していると報告されているが^{91), 94)}より詳細な検討が必要である。SOFC で実際に運転に用いられる多孔質電極の焼結挙動についての報告は少なく、また焼結と L_{pb} の関係についての報告はさらに少ない。SOFC 電極においては、多孔質である上に電解質基板との相互作用があるため、ち密ペレットとは異なる焼結挙動を示すことが予想される。そこで本研究ではまず、LSM 電極の長期運転に伴う電極性能及び電極構造の変化について調べた。

次に多孔質電極における焼結挙動と L_{pb} の関係について検討を行った。LSM 多孔質電極に対して熱処理を行った後に、表面粒子の粒径、界面における L_{pb} 、粒子の跡の径、粒子の跡の個数を測定した。ペレットの焼結に伴う粒径の変化のメカニズムに関しては既に報告されているので⁹⁷⁾、ペレットと多孔質電極の焼結挙動を比較しながら L_{pb} の経時変化の解析を行った。

4-2 長期通電実験

4.2.1 実験方法

セルづくりは、第3章に記したのと同様の方法で作製した。電極材料には第3章と同じ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$ (LSM8-1) に加えて、 $\text{La}_{0.61}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$ (LSM6-3)、及び $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ (LSM9-1) をもちいた。LSM6-3 は炉の中で 1000°C に保ちながら、ガルバナスタットにて $400\text{mA}/\text{cm}^2$ を流し、試験極-対極 (w-r) の電位をベンレコにて測定した。通電に先立ち $800\text{mA}/\text{cm}^2$ を流し、通電効果^{95),96)}により過電圧が減少するのを確認した。約 100 時間程度ごとに交流測定を行い、高周波側の実軸との切片からバルクの抵抗を求め、w-r の電位差から IR 損を引き算し、過電圧とした。電極は 1900 時間通電を行った。

LSM6-3, LSM8-1, LSM9-1 についてセルを炉に入れて $1000, 1100, 1200, 1300^\circ\text{C}$

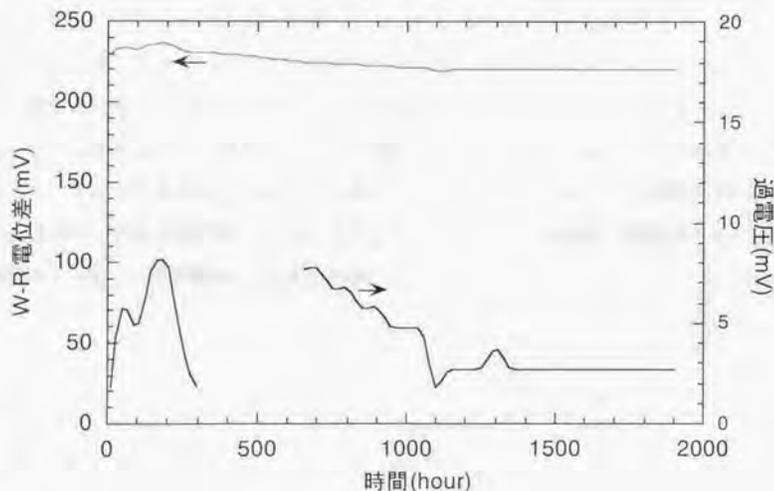


Fig. 4-1 過電圧の経時変化

にて加速的に粒成長させた。1000℃の測定において LSM6-3 については前述の通電測定を行った。その他のセルについては測定開始時に LSM6-3 と条件をそろえるために最初に大電流を流し、通電効果が現れてから測定を開始した。また各電極は降温前に 400mA/cm² の電流を流し、過電圧の測定を行った。またモデルとの比較をするために、850℃まで降温して同様に 400mA/cm² における過電圧を測定した。取り出した後 SEM により粒径および電極を溶かした界面から三相界面長を測定し、その変化を観察した。

4.2.2 実験結果

(A) 通電実験

La_{0.64}Sr_{0.27}MnO₃ について 1000℃における 400mA/cm² の過電圧の経時変化を Fig. 4-1 に示す。初期の過電圧が増減して安定していないのは測定上の問題である。

初期の過電圧が安定していないために絶対値についての議論はできないが、1900 時間通電を行ったものに関して、最終的な過電圧が約 3mV であり、劣化はほとんどないと言うことができる。

この電極について三相界面長を測定し、850℃、400mA/cm² の過電圧をプロットしたものを Fig. 4-2 に示す。実線はモデルにより導かれた関係である。1900 時間通電を行ったものは三相界面長は初期値約 0.9μm/μm² から 0.3 まで減少している。三相界面長の減少に対して、過電圧はほとんど変化がないがこれはモデルから予測される過電圧の変化と一致しており、このことからこの電極における過電圧の変化は粒成長によることがわかり、さらにこの範囲の粒成長ならば過電圧の減少は許容範囲であることがわかる。

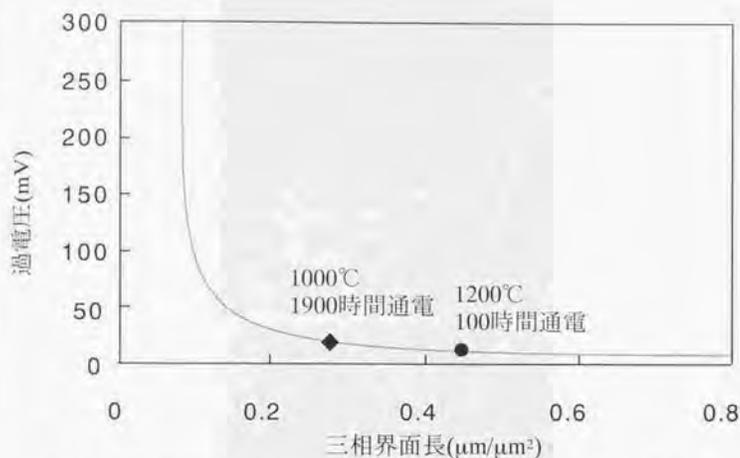


Fig. 4-2 長期運転後の 850°C $400\text{mA}/\text{cm}^2$ における過電圧と三相界面長

LSM9-1 の過電圧は LSM6-3 に比べてかなり大きくなっている。これは他の文献にあるように電解質と反応を起こしたためであると思われる。LSM9-1, LSM8-1 は長期熱処理後、電極を溶解して電解質を観察したところ、Fig. 4-3に示すように電解質表面の凹凸が激しく、三相界面長の測定ができなかった。これも反応の可能性を示すものである。

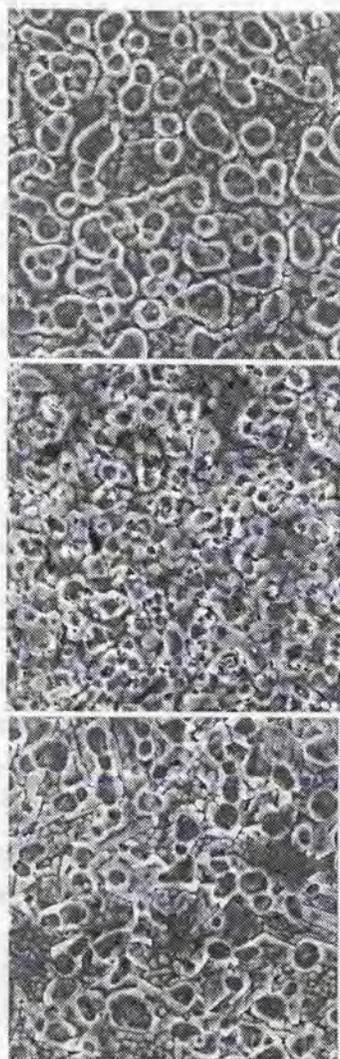


Fig. 4-3 1100°C 200時間熱処理後の電解質界面
上から LSM6-3, LSM9-1, LSM8-1

4-3 焼結に伴う電極構造の変化

4-3.1 実験

(A) 電極材料粒子の合成

電極材料粒子として $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$ (LSM8-1)、 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSM6-3)、 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ (LSM7-3)及び $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ (LSM9-1)の4種類の粉末を共沈法により合成した。La、Sr及びMn(和光製、純度99.9%)の硝酸塩をそれぞれ蒸留水中に溶解し、それぞれの水溶液の濃度を誘導結合プラズマスペクトル法(ICP)により測定した。目的の元素比になるように水溶液を混合し、スターラーにて攪拌しつつ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を加えてシュウ酸化合物を沈澱させた。そのままピーカーをホットプレート上で加熱し、水分を蒸発させた。残ったシュウ酸化合物を白金のつぼにとりだし、200℃にて1時間乾燥、さらに500℃にて1時間熱分解を行い、900℃にて24時間固相反応させた。合成した粉末の一部は塩酸水溶液に溶解し、ICPにて元素比を測定した。またX線回折法(XRD)にて単相のペロブスカイト酸化物であることを確認した。

(B) 熱処理用多孔質電極及びペレットの作製

電解質としては東燃株式会社によりドクターブレード法にて作製された密度96%の多結晶の8mol%イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いた。電解質をダイヤモンドカッターにより8mm×10mmに切り出し、6mm×8mmの穴をあけた粘着テープ(3M製)をマスクとして張り付けた。バインダーとして、 α -テレピネオールとエチルセルロースを1:4にて湯浴中で混合したものを用意し、LSM粉末と1:1にて混合し、YSZ面に塗布し、テープからはみだした部分を剃刀を用いて擦り切った。乾燥器にて15分乾燥した後、1200℃にて4時間焼成し多孔質電極とした。得られた多孔質電極はかさ比重が約30%で、SEM写真から2~5 μm のマクロポアを多数含んでいた。

加速的に粒成長させるため、LSM9-1、LSM8-1、LSM6-3及びLSM7-3は表1に示すように、1150、1200、または1250℃にて熱処理を行った。

また、緻密体の粒成長を観察するため、LSM9-1, LSM8-1, 及び LSM6-3 の粉末を用いて一軸成型(50Mpa)により直径 10mm のペレットを作製した。生成形は理論密度の約 55% であり、サブミクロンのポアを含んでいた。これを Table 4-1 に示すように 1100, 1200, または 1400 °C にて熱処理を行った。

Table 4-1 LSM多孔質電極及びペレットの熱処理条件

熱処理 温度/°C	処理時間 / h			
	LSM9-1	LSM8-1	LSM6-3	LSM7-3
多孔質電極				
1150	130,300	130,300	130,300	130,300
1200	4,30,70,200,300	4,30,70,200,300	4,30,70,200,300	4,30,70,200,300
1250	20,50,160,240	20,50,160,240	20,50,160,240	20,50,160,240
ペレット				
1100	4,14,80	4,14,80	4,14,80	
1200	1,14	4,14,24	1,14	
1400	4,8,20	4,8,20	4,8,20	

(C) 測定及び分析

多孔質電極及びペレットの表面及び断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。LSM 粒子が YSZ 表面に接触している様子を観察するために、LSM を 5N 塩酸溶液にて溶解除去した。除去後の YSZ 面には LSM 粒子の跡が残っており、これにより界面の観察が可能になった。

SEM 画像により表面粒径(R_s)、三相界面長(L_{tp})、界面跡粒径(R_i)、単位面積当たりの跡個数(N)の測定を行った。画像解析はマッキントッシュ上でパブリックドメインソフトの NIH Image を用いておこなった。(US National Institute of Health が開発。インターネットを介して <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>より入

手できる。) 測定は数百個程度の粒子について行い、粒度分布、粒径を求めた。

Fig. 4-4に実験手順の概念図を示す。

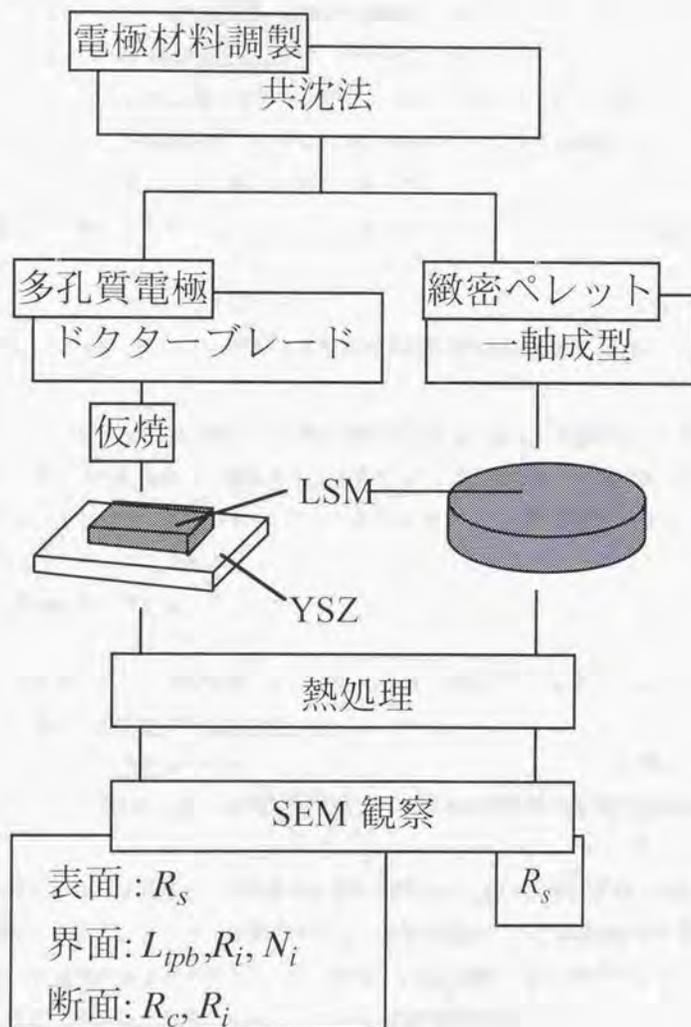


Fig. 4-4 熱処理実験手順.

4-3.2 粒径、三相界面長などの計算方法

多孔質電極における三相界面長の熱処理の影響を定量化するために、三相界面長以外のパラメータも測定し、それらを用いて解析を行った。(Fig. 4-5)

L_{ph} の経時変化の解析を行うために、経時変化の解析が行いやすいパラメータに分けた。すなわち、表面粒子の粒径(R_s)、YSZと界面において接触している粒子の粒径(R_i)、界面の跡の粒径(R_j)、単位面積当たりの跡の個数(N_j)。これらのパラメータを表1に示す熱処理条件の後に測定した。

まず、表面粒子の粒成長速度定数 k_v の経時変化を放物線則に従う²⁹⁾として求めた。

$$R_{s2}^2 - R_{s1}^2 = k_v (t_2 - t_1) \quad (4-1)$$

ここで R_{s1} 及び R_{s2} はそれぞれ t_1 及び t_2 時間熱処理を行った時の表面粒径である。

L_{ph} 、 N_j 及び R_j の測定は酸による電極の除去を行った後に、電解質面上の電極粒子の跡を SEM によって観察することで行った。 L_{ph} の変化の速度定数を直接求めることは困難であるために、 L_{ph} が単位面積当たりの粒子の周囲長の和であることから、 N_j と R_j の積であらわすことができると仮定して、それぞれの変化の速度定数を求めることにした。

$$L_{ph} = N_j \times 2\pi R_j \quad (4-2)$$

N_j は粒成長に伴い減少する。 N_j は面積の逆数であるため、粒径の2乗に反比例し、時間 t に反比例すると仮定した。

$$N_j = k_v / (\tau + t) \quad (4-3)$$

ここで k_v は速度定数、 τ は電極焼き付け後の電極粒子粒径に起因する値である。

実験結果から各温度における速度定数 k_v 及び k_v を式(4-1)及び(4-3)からそれぞれ求め、活性化エネルギーを算出すれば、任意の温度における速度定数が算出でき、粒成長の速度を求めることができる。これに加えて R_j の経時変化を求めることができれば、任意の温度における L_{ph} の推定が可能となる。

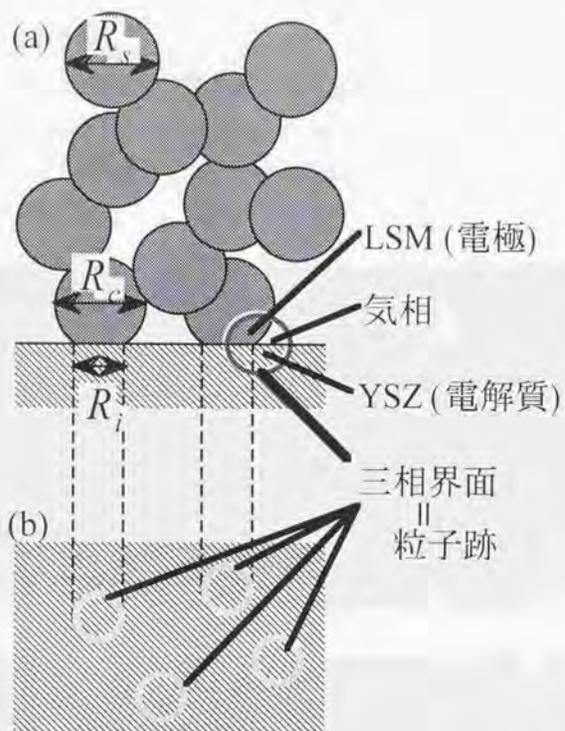


Fig. 4-5 (a)多孔質電極の断面及び(b)LSM 除去後の YSZ における三相界面模式図

4-3.3 結果

(A) 電極の焼結挙動

1250℃にて20時間熱処理後の多孔質 LSM 電極の SEM 写真を Fig. 4-6 に示す。最も粒成長が進行したのは LSM8-1 であり、続いて LSM6-3、LSM9-1、LSM7-3 であった。A サイトを欠損させず、Sr ドープ量が多くなると粒成長が進みにくくなることがわかった。

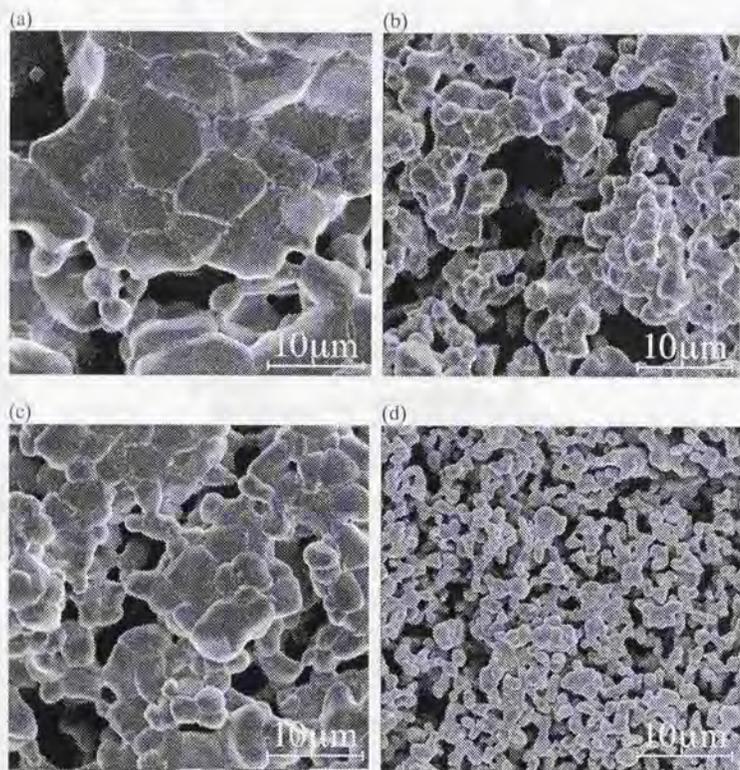


Fig. 4-6 1250℃160 時間の熱処理後の LSM 多孔質電極の表面 SEM 写真。

(a) LSM8-1, (b) LSM9-1, (c) LSM6-3, (d) LSM7-3

SEM 写真から粒子の粒径を測定し、それぞれの条件における R_p を計算した。各温度における R_p の経時変化を Fig. 4-7 に示す。 R_p は時間とともに徐々に増加するが、1250 °C においては LSM8-1, LSM6-3, 及び LSM9-1 は初期において急速に増加し、その後緩やかな変化に変わった。つまり、粒成長速度が速い領域

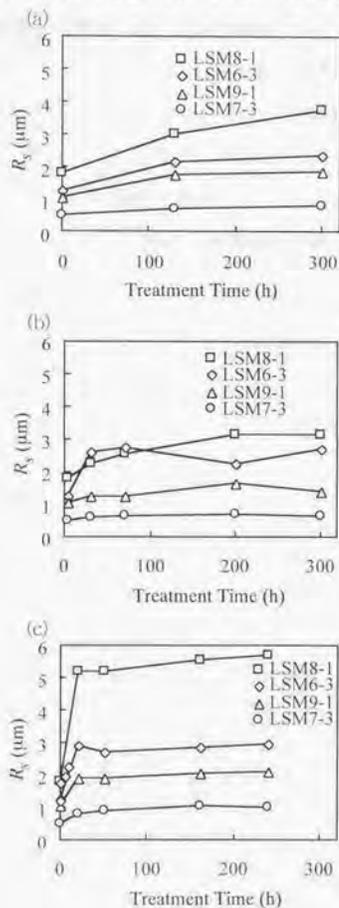


Fig. 4-7 LSM 多孔質電極の (a) 1150, (b) 1200, (c) 1250 °C における熱処理に伴う粒径の経時変化

と遅い領域の2つの領域があることがわかった。

SEM 写真から多孔質電極はFig. 4-8に示すように、1次粒子の凝集体である2次粒子から成り立っていることがわかる。焼結の進行とともに1次粒子の粒径は増大するが、2次粒子の粒径はそれほど増加しない。LSM6-3を1250℃にて焼成した時の1次粒子の粒径分布の変化をFig. 4-9に示す。小さな粒径の粒子の頻度は時間とともに小さくなり、大きな粒径の頻度は大きくなるが、粒径の最大値はそれほど増加していないことがわかる。粒成長の速度定数 k をFig. 4-7から式(4-1)を用いて算出した。計算には粒径変化の大きな初期の領域のみを用いた。それぞれの組成の k を温度の逆数に対してプロットした結果をFig. 4-10に示す。それらの直線の傾きから求めた各組成の活性化エネルギーはほぼ等しく、約400 kJ/molであった。

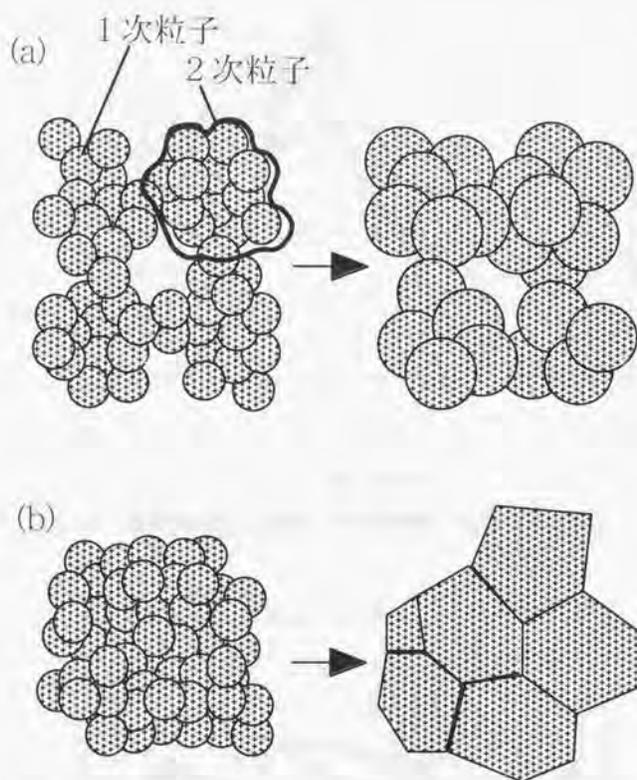


Fig. 4-8 (a)多孔質電極、(b)緻密ペレットの焼結に伴う変化の模式図

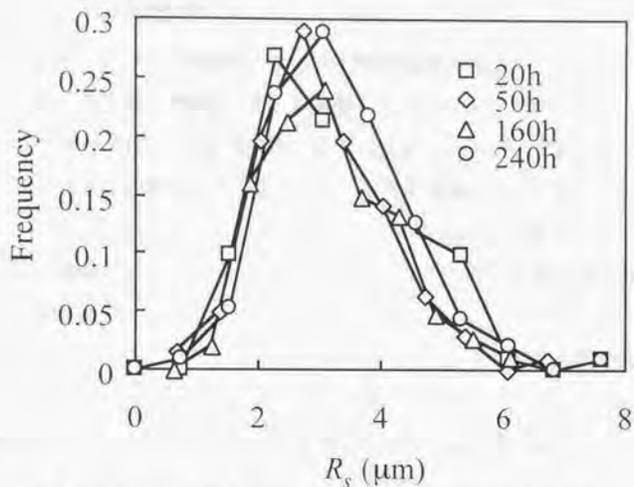


Fig. 4-9 熱処理に伴う LSM6-3 多孔質電極の粒径分布の変化

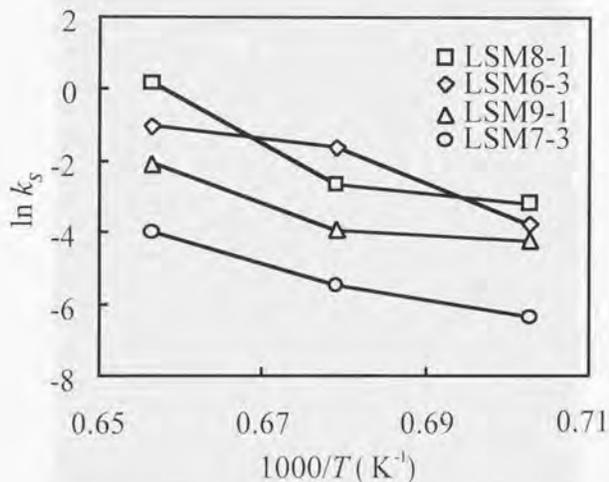


Fig. 4-10 LSM 多孔質電極における粒成長速度定数の温度依存性

(B) ペレットの焼結挙動

次に多孔質における粒成長をペレットの焼結挙動と比較するためにペレットにおける粒成長の様子を観察した。LSM8-1 のペレットを 1200°Cにて 14 時間熱処理した後の表面の SEM 写真をFig. 4-11に示す。Fig. 4-6における多孔質電極の SEM 写真と比較すると凝集はなく、多孔質電極のような粒成長の抑制は起きていないことがわかる。 R_0 の熱処理に伴う経時変化をFig. 4-12に示す。ペレット焼結速度におよぼす A サイト欠損と Sr ドープ量の影響は多孔質電極の結果と同様であることがわかった。

式(4-1)を用い、それぞれの組成について k_s を計算したものを温度の逆数に対してプロットしたものをFig. 4-13に示す。1400°Cを除いて、ペレットの k_s は多孔質電極の初期における粒成長から計算したものとほぼ等しく、活性化エネルギーが約 400kJ/mol であった。

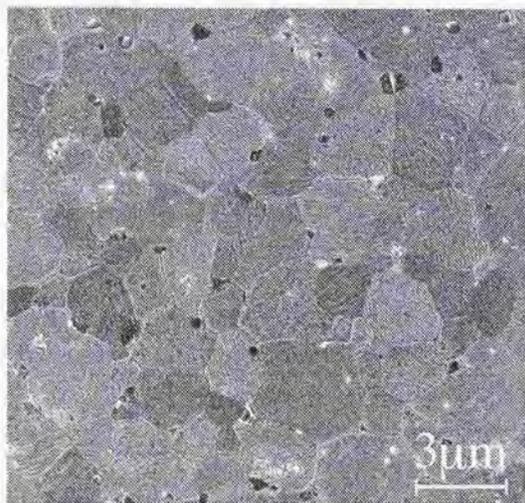


Fig. 4-11 1200 °C14 時間焼成後の LSM8-1 ペレットの表面 SEM 写真

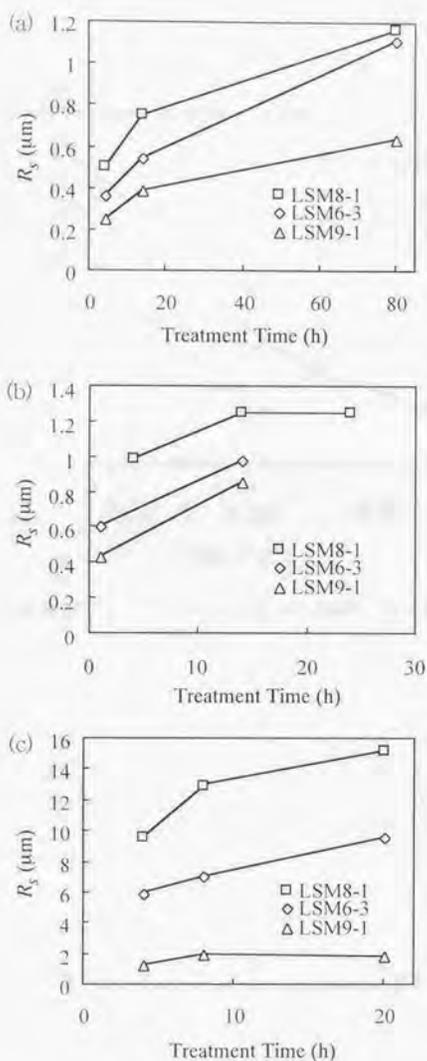


Fig. 4-12 緻密ペレットの(a) 1100, (b) 1200, (c) 1400 °Cにおける熱処理に伴う粒径の経時変化

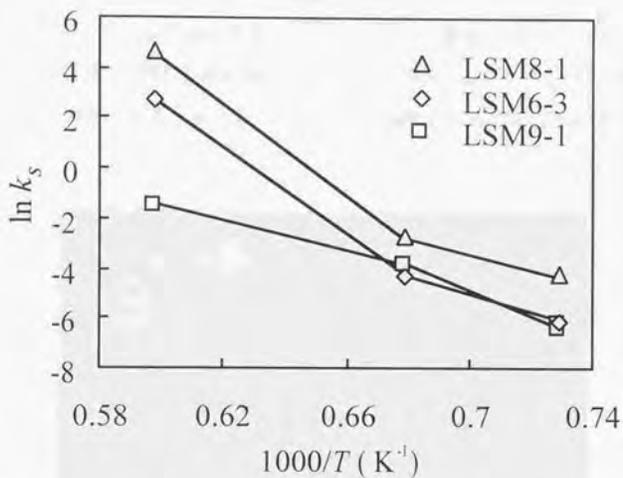


Fig. 4-13 LSM 緻密ペレットにおける粒成長速度定数の温度依存性

(C) 界面における粒成長

多孔質電極における L_{pb} の減少は過電圧の増大につながるため、 L_{pb} が時間とともにどのように変化するかを明らかにすることは重要である³⁹⁾。多孔質電極の LSM を除去後に YSZ 表面を観察した SEM 写真を Fig. 4-14 に示す。電解質上に LSM 粒子の跡が明るい線としてはっきりと観察されることがわかる。

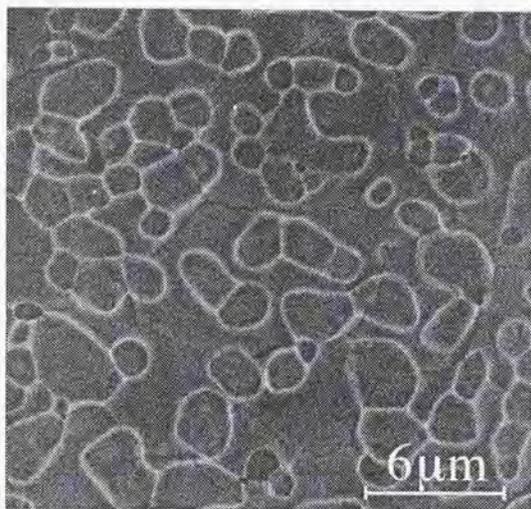


Fig. 4-14 1200℃30 時間の熱処理後に LSM6-3 を除去した YSZ 上の電極跡の SEM 写真

L_{pb} の熱処理に伴う経時変化を Fig. 4-15 に示す。 L_{pb} も粒成長と同様に初期において大きく変化し、その後、変化が緩やかになっている。 L_{pb} の推計を直接行うことは困難であるため、これとは別に式(4-2)で言及したように R_i と N_i を用いて L_{pb} を計算できるようにそれぞれの経時変化を観察した結果を次に示す。

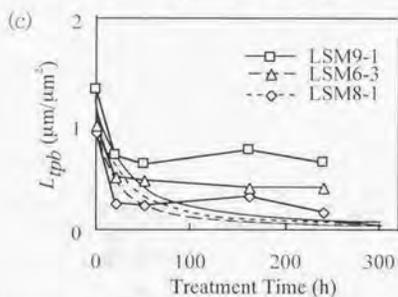
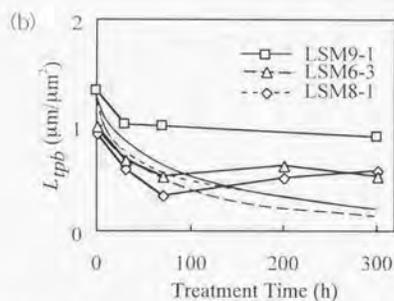
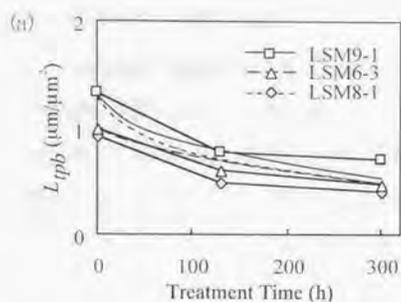


Fig. 4-15 LSM多孔質電極の(a) 1150, (b) 1200, (c) 1250 °C における熱処理に伴う L_{tpb} の経時変化. 点線は Eq. (2)により計算されたもの

(D) 界面における単位面積当たりの跡の個数

多孔質電極のそれぞれの組成及び温度における N_i の熱処理に伴う経時変化を Fig. 4-16 に示す。 N_i もやはり初期において大きく変化し、その後変化は緩やかになる。初期の値のみを用いて式(4-3)から変化の速度の計算を行った。これにより変化の緩やかな領域においては N_i を過小評価することになり L_{pph} も過小評価となる。しかし、この方法では過電圧を小さく見積もることにはならないので電極劣化挙動の目安として使える。フィッティングによって計算された N_i を Fig. 4-16 に点線で示す。初期領域で求めた k_w 及び τ を時間の逆数に対してプロットしたものを Fig. 4-17 に示す。組成の違いによる傾きに差はほとんどなく、活性化エネルギーは約 470kJ/mol であった。

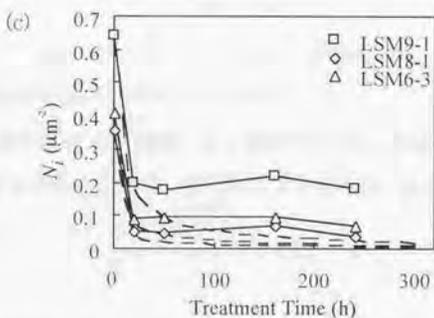
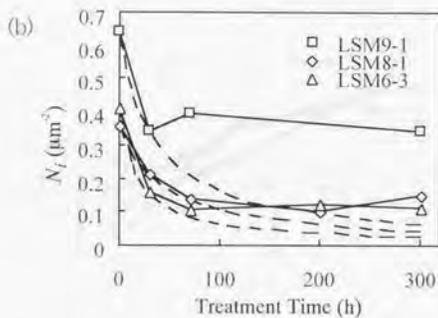
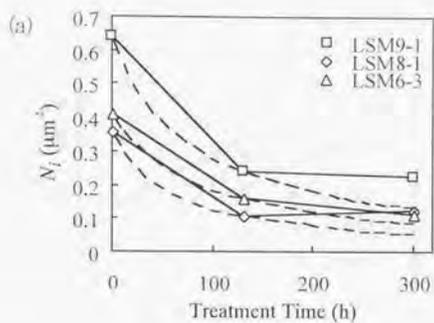


Fig. 4-16 LSM 多孔質電極の(a) 1150, (b) 1200, (c) 1250 °C における熱処理に伴う N_i の経時変化

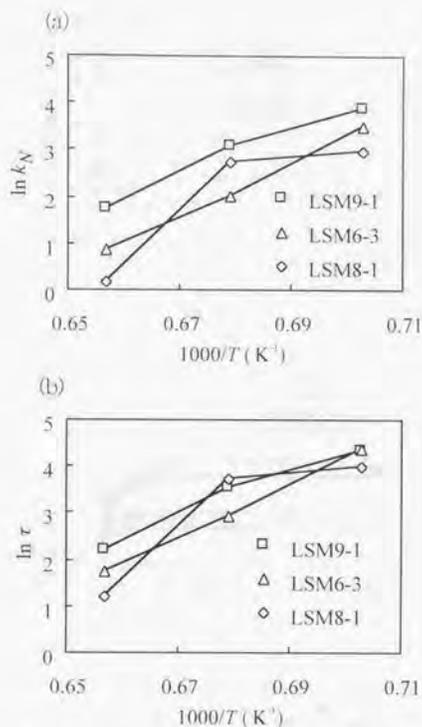


Fig. 4-17 (a) k_N 及び (b) τ の温度依存性

(E) 電極表面と界面における粒成長の関係

多孔質電極における R_s の熱処理に伴う経時変化を Fig. 4-18 に示す。変化の様子は R_s の経時変化をあらわす Fig. 4-7 と同じような形状となり、 R_s は R_s となんらかの相関を持っていることが予想される。

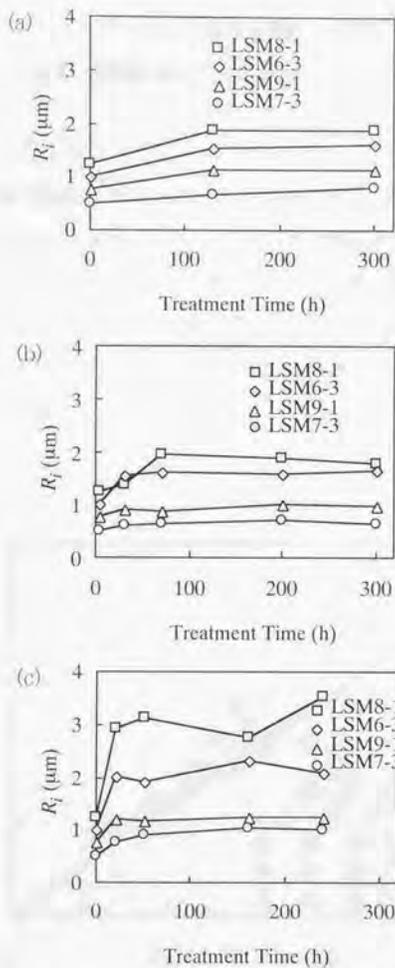


Fig. 4-18 LSM 多孔質電極の (a) 1150, (b) 1200, and (c) 1250 °C における熱処理に伴う R_p の経時変化

そこで R_i を R_s に対してプロットした結果を Fig. 4-19 に示す。測定を行った全ての組成及び熱処理温度、時間において比例関係にあり、比例定数は 0.6 であった。

$$R_i = R_s \times 0.6 \quad (4-4)$$

多孔質 LSM 電極の断面の SEM 写真を Fig. 4-20 に示す。SEM 写真をもとに電解質と接触している粒子の粒径 R_s 、及びその粒子が界面において接触している円形面の径（これは R_i と同一である）を測定した。 R_s 、 R_i 、及び R_c の位置関係は Fig. 4-5 に模式的に示している。 R_i を R_s に対してプロットした結果を Fig. 4-21 に示す。 R_i と R_s は比例関係にあることがわかり、比例定数は 0.9 であった。

$$R_i = R_s \times 0.9 \quad (4-5)$$

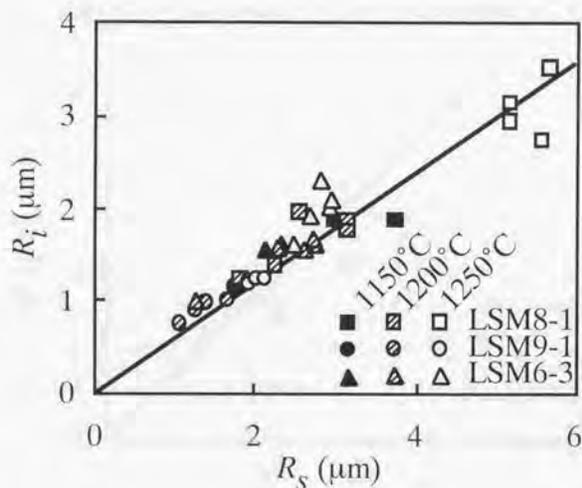


Fig. 4-19 表面粒子の粒径 (R_s) と界面跡の径 (R_i) の関係

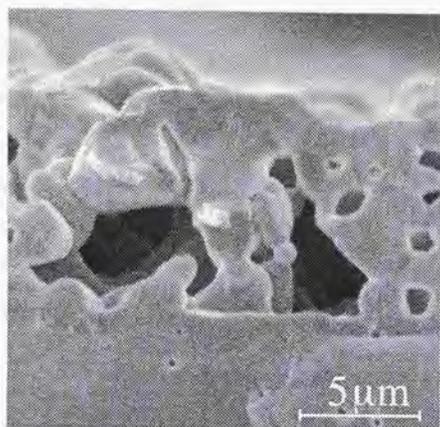


Fig. 4-20 YSZ 上の LSM6-3 多孔質電極の 1200°C で 30 時間熱処理後の断面 SEM 写真

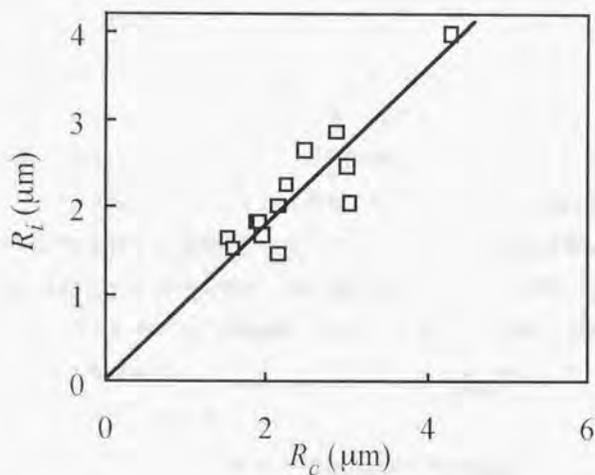


Fig. 4-21 界面における粒子の粒径と接触粒径の関係

4-3.4 考察

(A) 焼結におよぼすLSM組成の影響

SEM 写真及び熱処理の経時変化を表す図から A サイト欠損があり、Sr のドーブ量が低い LSM ほど粒成長が起きやすいことがわかる。Katayama ら⁹⁰⁾及び Roosmalen ら⁹¹⁾は LSM のペレットについて焼結挙動を調べ、Sr のドーブによって焼結が抑制されることを報告しており、本研究の結果と一致する。Sr²⁺のイオン半径は La³⁺のそれよりわずかに大きく、そのために拡散にくいのではないかと考察している。また、Sr のドーブにより、La の空孔が減少するため、La³⁺の空孔拡散が律速段階ではないかとの考察もされている^{91),92)}。

(B) 焼結過程

熱処理にともなう経時変化を示す図から、粒成長は初期に大きく進み、その後変化が抑制されることは明らかである。初期段階の後、1次粒子の最大径はそれほど大きくならないが、粒径の大きな粒子の割合は増加していることがFig. 4-9からわかる。これは電極の構造がFig. 4-6に見られるように、1次粒子の凝集からなる2次粒子により成り立っており、2次粒子同士の接触がそれほど大きくないためであると思われる。粒子の接触状態は焼結に大きな影響を与えるが⁹⁸⁾、1次粒子は互いに良く接触しているため焼結初期の段階では粒成長が起きやすい、一方2次粒子はそれほど密に接触していないために物質移動が抑制され、それに伴い粒成長速度も遅くなるものと思われる。粒成長速度が式(4-1)によってあらわすことができるのはこの初期の領域であるが、SOFC の運転において劣化が観測されるのもこの段階の粒成長であるため、以後はこの初期の粒成長について考察を行う。

(C) 粒成長の活性化エネルギー

Fig. 4-10における多孔質電極の粒成長の速度定数 k の Arrhenius プロットを見ると組成によらず、その傾きはほぼ同じである。そこで傾きが組成によらず一

定であると仮定して多孔質電極の活性化エネルギーはほぼ同じで約 400 kJ/mol となった。

1250°C 以下において多孔質電極とペレットの k_s はほぼ同じ値となることがわかる。よってペレットと初期の段階の多孔質電極の粒成長のメカニズムは同じであり、活性化エネルギーもほぼ等しいということが示唆される。これは多孔質電極の 1 次粒子は凝集体内でよく接触しており、この凝集体の構造はペレット成形体のそれと類似しているためであると思われる。多孔質電極の焼結初期においてはネックの生成が支配的であるが^{100, 13)}、電極作製時の焼成で粒成長が支配的になったものと思われる。

1400°C におけるペレットの k_s はここで求めた活性化エネルギーから予想される値よりも大きなものとなっているので 1250°C 以上では異なるメカニズムの焼結が起きている可能性があるがこの解析にはより詳細な実験が必要である。

(D) L_{pb} の経時変化

多孔質電極の界面における LSM の跡は Fig. 4-14 に示すように容易に観測できた。この方法は以前に報告したもの⁸⁹⁾や断面を観測する方法⁹⁰⁾よりも簡易に正確な L_{pb} が観測できることを確認した。

L_{pb} が式(4-2)のように R_i と N_i の積で計算できることを確認するために、 L_{pb} の実験値と k_s 、 k_n 、及び τ を用いて計算した値との比較を Fig. 4-15 に示す。実線が実験値、点線が計算値である。初期の領域における L_{pb} の変化はこの方法で推算できることがわかった。

N_i は式(4-3)に従うとして、 k_s 及び τ の活性化エネルギーを求めたところ約 470 kJ/mol となった。これは粒成長の速度定数の活性化エネルギーとほぼ一致する値であるため、粒成長と同じメカニズムにより N_i が変化していることが示唆される。

R_i の経時変化の様子は R_s のそれとよく類似している。このことから界面における粒成長はバルクの粒成長に影響を受けながら起きていることが示唆される。Fig. 4-7 に示すように組成の異なる電極の粒成長速度は異なるにも関わらず、Fig.

4-19に示すように R_c と R_s の比は一定となり、式(4-4)のような比例定数が 0.6 の直線となった。この値は電極の厚さなどに依存することが予想されるが詳しい考察は行っていない。

Fig. 4-20のような多孔質電極の断面の SEM 写真より、電解質に接触している粒子の粒径と接触面における径を測定し、Fig. 4-21のプロットから式(4-5)のような比例定数が 0.9 の比例関係にあることがわかった。

式(4-4)と(4-5)により R_c と R_s も比例関係にあり、 R_c は R_s の 0.66 倍である。すなわち、界面における粒子は表面の粒子よりも粒径が小さく、粒成長が表面よりも抑制されていることがわかる。これは基板上にある粒子の粒成長は抑制されるという報告⁹⁾と一致している。

(E) 三相界面長の経時変化の推算

計算方法において述べたように L_{ph} は R_c 、 R_s 、及び N_i の変化の速度定数を用いて推定することができる。電極粒子の粒径 R_s は式(4-1)により計算できるが、計算された R_s はそのまま推計には用いなかった。式は初期の段階のみを用いて計算したため、速度が遅い領域では計算値は実験値よりも大きな値となってしまふ。そこで、粒径は 1250°C 300 時間のときの粒径以上にはならないものとして L_{ph} の推計には用いた。 R_c を求めると全ての組成、温度、焼結領域において式(4-4)が成り立つため R_s を求めることができる。 N_i は式(4-3)により求めることができる。この式も初期の領域のみを用いて計算を行ったために、 N_i は実験値よりも小さな値になってしまう。しかし N_i は過小評価しても L_{ph} を小さく見積もることになり、過電圧の過小評価にはならないために R_s の計算で行ったような制限は設けなかった。これらの計算をもとに L_{ph} の推計を行うことが可能となった。1000°C 及び 800°C において推計した L_{ph} の経時変化を Fig. 4-22 に示す。800°C においては L_{ph} の減少はほとんど起きず、粒成長に伴う過電圧の増加はないことがわかる。一方 1000°C においては L_{ph} は時間とともに減少していることがわかる。Fig. 3-19 に示した LSMS-1 電極の 850°C、400 mA/cm² における L_{ph} と過電圧の関係から L_{ph} が 0.2 μm¹ のときの過電圧は 40 mV であることがわかる。

本実験系で求められた L_{gr} の経時変化を用いると 初期 L_{gr} が $1\mu\text{m}^2$ と仮定すると 1000°C においては 40000 時間の運転を行った状態に相当する。1000°C における過電圧は 850°C におけるそれよりも小さい¹⁰⁰⁾ので 1000°C において、40000 時間後も L_{gr} の減少に起因する劣化は 40mV 以下と小さいことがわかる。この推計から SOFC の LSM 空気極において運転開始時の粒径が十分に小さく L_{gr} が十分にあれば焼結による L_{gr} の減少に起因する劣化は支配的でないことがわかる。

また通電実験から LSM6-3 は 1000°C において約 2000 時間の運転に耐えることがわかっている。求めた活性化エネルギーから計算すると 850°C における成長速度は 1000°C の 1/25 である。すなわち 850°C においては約 5 万時間の運転に耐えることになる。同様に 800°C では 1000°C の 1/100 であり、20 万時間過電圧が抑制されることが予測される。これからも 800°C における電極性能の劣化は小さいことがわかる。一方 LSM9-1 は焼結速度の計算において過電圧の増加は大きくないものの、実際に過電圧の測定を行ったところ大きな過電圧が観測された。これは界面において絶縁体の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成したためであると考えられ、電極劣化の原因は電極組成によって異なることがわかった。

以上の結果から LSM 電極において、電極劣化の原因は電解質との反応による絶縁相の生成と粒成長による三相界面の減少の 2 つがあることがわかった。LSM9-1 は反応により過電圧が増大した。LSM6-3 は電解質との反応は観測されなかった。LSM6-3 において三相界面長の変化はあったが、過電圧の変化は大きくなかった。これはモデルから導いた三相界面長と過電圧の関係から説明できた。粒径の変化と三相界面長の変化の関係から三相界面長の変化を予測したところ 800°C では 10 万時間以上焼結による劣化は起きないと計算された。また、通電実験からの計算でも同程度の時間劣化が起きないと計算された。

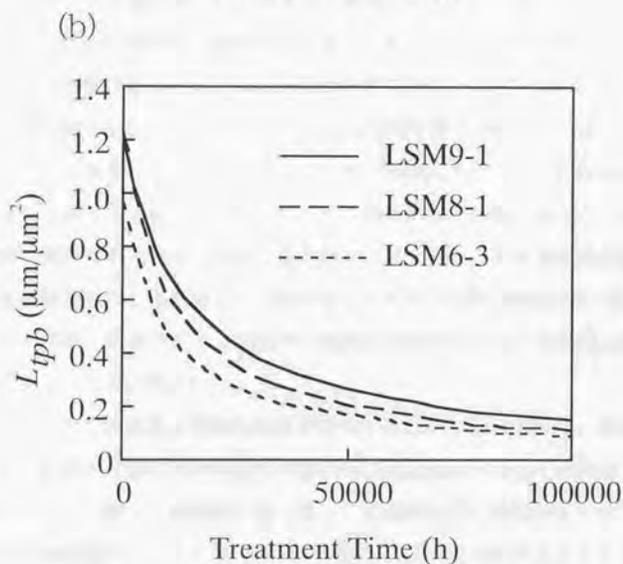
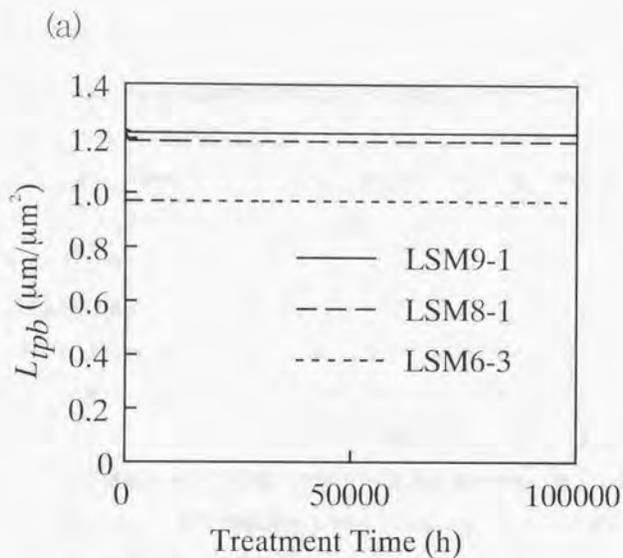


Fig. 4-22 (a) 800 及び(b)1000 °Cにおける L_{tpb} の推計

4-4 まとめ

SOFC 空気極において焼結が劣化におよぼす影響を定量化するために LSM の焼結挙動について研究を行った。

L_{pbc} の経時変化を推計するために電極に熟処理を施した後、電極表面の粒径の測定を行い、さらに電極を酸により溶解除去した後に、界面における電極の跡の観察を行った。

粒成長速度は組成に依存し、活性化エネルギーはほとんど依存しないことがわかった。粒成長速度定数は大きい順に LSM8-1, LSM6-3, LSM9-1 であった。欠損のある電極の方がより粒成長が起きやすいことがわかる。逆に反応は A サイトを欠損させた方が起きにくく、劣化は組成によって原因が異なるため、反応性、粒成長速度の両方を考慮して組成を選ぶ必要がある。先にも述べたように Sr を 30% ドープさせた電極材料は YSZ と反応しにくいという報告がある。また Sr のドープ量が多いほど粒成長の速度が遅いという報告もある⁽⁴⁾。このことから $(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO_3$ を電極材料に選び、粒子を十分に細かくすることで、粒成長後も電極性能の劣化の少ない電極を実現できる可能性が示された。

多孔質電極において、初期における粒成長及び界面の粒子数の減少の速度は速く、これは凝集した 1 次粒子が互いに密に接触していたことに起因する。その後速度は遅くなるがこれは 2 次粒子同士はそれほど接触が密でないために物質移動が抑制されたためであると思われた。またペレットの粒成長速度定数も多孔質電極のそれとほぼ等しく、活性化エネルギーも約 400kJ/mol でほぼ等しいため、初期に観測される 1 次粒子の粒成長は緻密ペレットのそれと同じ焼結過程であることが示唆された。

界面における粒成長は電解質基板が存在するために抑制される。また、表面の粒子の粒径と界面における粒子の跡の径は実験を行った全ての組成、温度、時間において一定の比例関係にあった。この関係及び、表面粒子の粒径と界面における単位面積当たりの跡の個数の変化の速度定数の活性化エネルギーから、 L_{pbc} の経時変化の推計が可能になった。推計から焼結に起因する劣化は 800°C に

においては 100000 時間以上の運転でも無視できる。また、1000℃においては 40000 時間の運転では三相界面の変化はあるものの過電圧に対する影響は小さいことがわかった。

また通電実験の結果から LSM6-3 は 1000℃において約 2000 時間の運転に耐えることがわかった。活性化エネルギーから計算すると 1000℃と 850℃では成長速度が 25 倍異なり、850℃においては約 5 万時間、800℃では 100 倍違い 20 万時間は過電圧が抑制されることが予想される。

LSM6-3 は 1000℃にて 1900 時間の通電後もほとんど劣化していないのに対して、LSM9-1 は反応が起きていることが示唆された。LSM6-3 においても粒成長は起きていたが、三相界面長と過電圧の依存が少ない領域であったために劣化が観測されなかった。

5章 SOFC空気極の設計指針および今後の展望

5-1 SOFC空気極の設計指針

本研究により、SOFC 空気極としての $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電極構造と電極性能の関係が定量的に明らかになった。LSM においては電極反応の律速段階は電極表面上の吸着解離反応である。しかし、LSC のバルク拡散にくらべると LSM の表面拡散はそれほど大きくないため、拡散速度の向上も電極性能向上に寄与することになる。

電極性能の向上には

- 吸着解離反応速度の向上
- 吸着解離反応サイトの増加
- 電解質への酸化物イオンのバスの増加

が必要である。

Co 系のペロブスカイト電極は混合導電体であるためにこれらの性質を達成しやすい。しかし電解質として YSZ を用いる場合、絶縁相の生成、熱膨張率の不一致が避けられない。YSZ にかわる電解質の開発に関して多くの研究がなされているが、これまでのところ決定的なものはなく、LSM は実用上最適な電極材料とされている。

本研究では三相界面長、焼結性、構造についての検討を行った。結果から以下の指針を得た。

1) LSM の組成

組成で重要なのは YSZ との熱的、化学的安定性（熱膨張率、反応生成物）、焼結、電極活性である。

焼結性の点では A サイト欠損が少なく、Sr ドープが 0.3 の LSM が良い。800℃程度の低温においては焼結は問題とならない。

一般に 1000℃において反応性、熱膨張率の一致からは A サイト一割欠損、Sr ドープ 0.1 の材料が多く用いられている。

2) 出発粒子

出発粒子を 0.2 μm 程度の粒径にすれば三相界面長は 0.3 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 程度あり、十分低い過電圧が達成できる。

1000℃では焼結が問題となる可能性があるが上記の粒子を用いると数万時間は三相界面長の減少は許容範囲内である。

3) 構造

LSM と YSZ の混合電極において三相界面長は 3 次元的に存在し、構造を最適化すればより低い過電圧実現の可能性がある。

Table 5-1 運転温度と考慮すべき電極の性質

	電極活性	焼結	反応
高温 (1000℃)	高	易	易
低温 (800℃)	低	難	難

以下に詳細を述べる

1) LSM の組成

SOFC では YSZ との反応を抑制するために A サイトを欠損させた LSM が用いられることがある。しかし、これにより焼結しやすくなり、劣化につながる可能性がある。1000℃においてはある程度の劣化の可能性が示唆されたため、原料粒子の組成と粒径を検討する必要がある。800℃においては焼結に伴う三相界面長の変化はほとんど無視できる。

Table 5-2 電極組成

	焼結性		反応性
Sr ドープ	少	易	易
	多	難	難
A サイト欠損	少	難	易
	多	易	難

2) 原料粒子の粒径

三相界面長に着目し、その過電圧との関係を調べた。その結果三相界面長は大きいほど過電圧は下がるが、約 $0.3\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ 以上ではそれほど変化が見られなくなる。これは原料の粒径が $0.2\mu\text{m}$ の粒子を用い、焼結後の粒径が約 $2\mu\text{m}$ のときの三相界面長である。これ以上粒径を小さくして三相界面長を増加させても過電圧は大きく変わらない。

3) 焼結性

一方粒径の小さな粒子は焼結しやすいという側面を持つ。本研究において焼結性を調べた結果 1000°C では焼結の影響は多少あり、原料粒子の粒径は小さいことが望まれる。 800°C においては焼結に伴う電極性能の低下はほとんど無視できることがわかった。

Table 5-3 電極原料粒子

	三相界面長		焼結
粒径	大	小	難
	小	大	易
	極小	大 (変化は小)	易

LSM の有効膜厚

LSM の有効膜厚はそれほど大きくないので過電圧の面から膜厚は考慮しなくても良い。ただし、IR 損の減少のためにはある程度の膜厚が必要である。

電極構造

800℃以下の低温においては焼結やYSZとの反応に伴う電極性能の劣化はそれほどない。しかし、低温では電極活性が低いのでこれを考慮して電極構造を作製する必要がある。

電極構造に関して、LSC においては酸素の吸着解離反応律速であるために表面積の増大が過電圧低減には重要であることが遠藤等⁷⁾によって示された。LSM においても吸着解離反応が律速であるが、表面しか拡散できないためにLSC に比べると拡散速度と面積の積は小さい。そのため有効膜厚がLSC に比べて薄く、単純に表面積を増やしただけでは電極膜厚全体が使われることはない。LSM の反応サイトを増やすためには解離した酸化イオンを効率良く電解質まで移動できるような構造にすることが必要である。電極中にYSZなどのイオン導電率の高い物質を混合するなどの方法は有効であると思われる。本研究においてもYSZを混合した電極から三相界面長が3次的に存在することが明らかになった。今後は構造の最適化を行うことで有効な三相界面を増やせば過電圧は低減できると思われる。なぜなら円筒型でCVD/EVD法で作製した空気極の過電圧は低く、これは入り組んだ界面を形成するという構造によると思われるからである。理論的にはLSMの表面拡散速度とYSZのバルクのイオンの拡散速度の比較で過電圧は予測できる。本研究でモデルおよび交流インピーダンスの測定から反応と拡散の相対的な速度は明らかになったが、LSMの表面拡散の速度の絶対値がわからないために理論的にどれだけ過電圧が低減できるかは計算できなかった。しかし、湿式で作製した電極であっても材料が同じであるのだから、構造の最適化により低い過電圧を実現できるはずである。このような構造の最適化が今後の大きな課題である。

まとめるとSOFCの空気極で考慮しなくてはならない要素としては、三相界面長、焼結、YSZとの反応が挙げられる。1000℃の運転の場合、YSZとの反応を考慮してAサイトを欠損させた場合焼結性が良くなるのでSrドーブを増や

すことで焼結性を抑制したり、原料粒子を小さくして焼結の影響が三相界面長にあらわれにくくする必要がある。運転温度を下げた場合、焼結速度はそれほど大きくないので考慮しなくても良い。しかし低温では電極活性が低いのでそれを改善するための構造の最適化が必要である。

5-2 今後の展望

LSM を SOFC 空気極として用いた時の設計指針が得られた。SOFC 実用化のために今後最も望まれるのは安価な湿式のセル作製プロセスの確立である。現在 SOFC で実用化にむけて最も進んでいるのは Westinghouse 社に代表される円筒縦縞型 SOFC である。序論においても述べたようにこの構造は熱応力に強く、シール剤が不要であり、一つのセルの破壊が他に影響をおよぼさないようなスタックを組めるなどの利点がある。しかし、現在用いられている CVD/EVD 法は連続工程で作製することができず、コストが高いというのが欠点である。そのため、低コストの湿式でありながら過電圧の低い電極の実現が求められる。

現在、セラミックス工業では押し出し共焼結で $20\mu\text{m}$ 程度のガスタイトな電解質を作製することが可能なレベルになっており、円筒型の構造上の利点を持つセルを湿式で作製する目処は立っている。しかし空気極における過電圧が作製法が異なった時にどれだけ高くなるかが問題である。この対策として吸着解離反応後の酸化イオンを有効に電解質に運ぶことで問題は解決できる。今後はこのような性能を持つ電極作製のための構造の最適化が重要である。

低温化に向けて他の材料の探索も行われている。電解質に関しては CeO_2 や LaGaO_3 等が代表的であり、空気極材料としては LaCoO_3 系の材料が研究されている。現在のところこれらの材料は実用化までには多くの問題があるが、空気極材料の組成、構造の最適化に関して本研究で用いた方法論が有効となる。

6章 総括

本論文は固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の低温作動時の高性能空気極の開発を行う上で必要な低過電圧空気極の設計指針を得ることを目的として検討を行ったものである。128 ページからなる本論文は「固体酸化物型燃料電池における低過電圧空気極の設計」と題し、全5章から構成されている。

第1章は序論であり、燃料電池の概論、SOFC の位置付け、SOFC 空気極の現状とその課題についてまとめた。SOFC はその高い発電効率から次世代の発電システムとして期待されているが、実用化されるまでには解決されなければならない課題がまだ残っている。その一つは作動温度の低温化であり、低温化に伴う空気極の過電圧の抑制は大きな課題である。現在実用上最適な SOFC の材料は電解質にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を、空気極電極としては $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) を用いたものである。LSM を用いた時に低過電圧を実現するための電極設計の指針を得ることが SOFC の実用化のためには重要である。電極反応機構が異なると求められる構造は異なるため、低過電圧を実現するためには電極反応機構を解明することが必要である。本研究では構造と過電圧の定量的関係を明らかにするため、電極反応を数式化し、モデルを構築することを目指した。また高温運転時において電極の構造は変化し、電極性能が劣化することが予測される。そこでモデルをもとに、焼結に伴う過電圧の変化を推計することを目指した。この2点から低過電圧空気極の設計指針を得ることを本研究の目的とすることを述べた。

第2章において実際の測定に必要な固体電気化学に特有の測定法、SOFC の電極過電圧の解析、実験手法などについて説明を行った。

第3章においては種々の電極について電流密度—過電圧曲線を測定した。また測定後の電極を電解質からはく離し、はく離面から三相界面長を測定して過電圧との関係を調べた。測定結果をもとに LSM 電極の電極反応を数式化し、

拡散と吸着解離反応の両方を考慮したモデルを構築することで三相界面長、酸素分圧などの実験条件が異なる時の電流密度-過電圧曲線を低過電圧部において再現することが可能となった。このモデルを使うことで三相界面長と過電圧の定量的関係が明らかとなり、目標とすべき三相界面の長さが定量的に明らかになった。また、モデルから LSM と YSZ の混合電極において、三相界面の三次元的な分布が示唆された。次に、電極反応の素過程がそれぞれ過電圧にどれだけ寄与するのかを調べるため、電極を白金修飾し、温度、酸素分圧を変えて、交流インピーダンス測定を行った。電極反応は表面拡散と吸着解離反応の2つの素過程に分離できた。それぞれの過程の白金修飾による変化、酸素分圧依存性、活性化エネルギーから LSM においては吸着解離反応が律速であることを明らかにした。

第4章では、SOFC 空気極において電極の焼結が電極性能の劣化におよぼす影響を定量化するために LSM の焼結挙動について研究を行った。多孔質電極を用いて熱処理を行い、構造因子の変化を測定した。測定したのは三相界面長、電極粒子粒径、界面における粒子跡の径（界面における粒子の接触長さ）、単位面積当たりの跡の個数である。それぞれの因子の速度定数及び活性化エネルギーを算出した。粒成長速度は組成に依存し、A サイトに欠損がある電極、また Sr ドープ量の少ない電極の方がより粒成長が起きやすいが、活性化エネルギーは組成に依存しないことがわかった。また、表面の粒子の粒径と界面における粒子の跡の径は比例関係にあり、界面における単位面積当たりの跡の個数の変化とあわせて、三相界面長の経時変化の推計が可能になった。また、それに伴う過電圧の変化の予測も行った。推計から焼結に起因する劣化は 800℃においてほとんど無視できるほどであり、 $0.2\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ の三相界面長があれば 10 万時間の運転でも劣化はほとんどない。1000℃においては三相界面の変化はあるものの出発粒子の粒径を $0.2\mu\text{m}$ とし、三相界面長が初期において約 $0.4\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ あれば約 5 万時間は過電圧に対する影響は小さいことが分かった。また LSM と YSZ の反応に伴う絶縁相の生成が A サイト欠損が少なく Sr ドープの少ない

電極について観測され、粒成長以外の因子として考慮しなくてはならないことも確認された。このように劣化を防ぐための組成、粒子の大きさが明確になり、高温運転時も電極性能の劣化の少ない電極を実現できる可能性が示された。

5章において本研究で得られた結果より SOFC 空気極に求められる性能をまとめた。組成、粒子の大きさ、構造の点から要求される電極の条件が明らかになり、電極の設計指針を得た。

謝辞

本研究は東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻山田研究室にて行われたものであります。本研究の遂行に当たり、長きに渡って様々な面においてご指導下さいました山田興一教授に深く感謝いたします。山田教授の叱咤激励のおかげでこのように論文を書き上げることができました。

また、論文をまとめるに当たり、副査として御指導いただきました化学システム工学専攻の定方正毅教授、堤敦司助教授、大久保達也助教授、応用化学専攻の宮山勝助教授に感謝いたします。

山田研究室においてはたくさんのスタッフの方々にお世話になりました。榊啓二助教授（現物質工学工業技術研究所主任研究員）、伊原学助手（現東北大学助手）、山崎章弘助教授、温慶茹助手、加藤和彦助手にはグループディスカッションなどで研究をすすめるに当たりたくさんの助言をいただき、どうもありがとうございました。皆様からの助言のおかげで研究をすすめることができました。特に伊原学助手には長時間の議論につきあっていただきました。当時のディスカッションによって本研究の骨格となるモデルを構築することができました。大変感謝しています。

本研究を始めた修士課程の最初の1年間は長本英俊助教授（現工学院大学教授）にお世話になりました、どうもありがとうございました。

実験に際しては、電子顕微鏡をときに時間を延長して使わせていただきました高橋つた様、EPMA 大塚滋様、FE-SEM を使用させていただきました霜垣幸浩助教授に感謝いたします。

本論文の4章の実験は山田研究室の古山通久君、中央大学の小林謙一君と共同で行ったものであります。彼等の協力のおかげでこのような多くの実験及び解析ができました。どうもありがとうございます。

山田研究室の燃料電池グループの皆さんには本当に感謝しています。グループディスカッション等における活発な議論のおかげで研究をすすめることがで

きました。なかでも1年先輩でいらした遠藤明さんには頻りにディスカッションをしていただき、その豊富な知識に多くの刺激を受けました。また同期で山田研に在籍していた高橋徹君との議論のおかげでモデルの原形を構築することができました。

最後になりましたが、山田研究室の学生の皆さんとともにすごした5年間は、公私ともに非常に充実した研究生活を送ることができました。長い間ほんとうにありがとうございました。

引用文献

- 1 燃料電池,高橋武彦,共立出版,1984
- 2 N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3, 563-88, 1993
- 3 森 昌史, 伊藤 馨, 森 則之, 阿部俊夫, 第1回SOFC研究発表会, 61-64, 1992
- 4 石原, 工藤, 松田, 滝田, 第2回SOFC研究発表会, 77, 1993
- 5 The CRC handbook of solid state electrochemistry
- 6 長本英俊, 化学工学, **54**, 276, 1990
- 7 水崎純一郎, 電化論A, **110**(4), 221-230, 1990
- 8 Harlan U. Anderson, *Solid State Ionics*, **52**, 33-41, 1992
- 9 J.H.Kuo and H.U.Anderson and D.M. Sparlin, *J. Solid State Chemistry*, **87**, 55-63, 1990
- 10 B.Gharbage, M. Henault, T.Pagnier, and A.Hammou, *Mat.Res.Bull.*, **26**, 1001-1007, 1991
- 11 O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, 241-6 (1987).
- 12 A. Hammouche, E. Siebert and A. Hammou, *Mat. Res. Bull.*, **24**, 367-80 (1989).
- 13 A.Mackor, Proceedings of the 2nd international symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 463, 1991
- 14 R.Millini, M.F.Gagliardi, G.Piro, *J.Materials Science*, **29**, 4065-4069, 1994
- 15 高井博史, 吉武英昭, 稲場秀明, 田川博章, 水崎純一郎, 橋本拓也, 平沢冷, 第1回SOFC研究発表会, 117-120, 1991
- 16 H. Tagawa, J. Mizusaki, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, and T. Hashimoto, in High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals. Proceedings of the 17th Riso International Symposium on Materials Science, 437-42, 1996.
- 17 H. Tagawa, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Inaba, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, in Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC V), 785-94, 1997.
- 18 A. Hammouche, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1205, 1988
- 19 Z. Li, M. Behruzi, L. Ferst, D. Stover, Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 171, 1993
- 20 O.Yamamoto, Y.Takeda, N.Imanishi, Y. Sakai, Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 205, 1993
- 21 M. Aizawa, H. Nishiyama, K. Eguchi and H. Arai, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, **104**, 7, 677-81, 1996
- 22 Y.Takeda, R.Kanno, M.Noda, Y.Tomida, and O.Yamamoto, *J.Electrochem.Soc.*, **134**, 11, 2656-2661, 1987
- 23 J.H.Kuo, H.U.Anderson, and D.M.Sparlin, *J.Solid State Chemistry*, **83**, 52-60, 1989
- 24 A. Hammouche, E.Siebert, A. Hammou, M.Kleitz, and A. Canerio, *J.Electrochem.Soc.*, **138**(5), 1212, 1991

- 25 Masashi Mori, Natsuko Sakai, Tatsuya Kawada, Harumi Yokokawa and Masayuki Dokiya, *Denki Kagaku*, **58**, 6, 528, 1990
- 26 E.Ivers-Tiffée, Proceedings of the 3th international symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 613, 1993
- 27 J. Mizusaki, H. Tagawa, M. Katou, K. Hirano, A. Sawata, and K. Tsuneyoshi, Proceedings of the 2nd international symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 487, 1991
- 28 Y.Ohno, S.Nagata and H.Sato, *Solid State Ionics*, **9-10**, 1001, 1983
- 29 B.A.Boukamp, B.A.van Hassel, I.C.Vinke, K.J.de Vries, and A.J.Burggraaf, *Electrochimica Acta*, **38**, 14, 1817-25, 1993
- 30 T.H.Etsell and S.N.Flengas, *J.Electrochem.Soc.*, **118**, 12, 1890-1899, 1971
- 31 V.V.Kharton, A.V.Nikolaev, E.N.Naumovich, A.A.Vecher, *Solid State Ionics*, **81**, 201-209, 1995
- 32 T. Inoue, K. Eguchi, T. Setoguchi, and H. Arai, *Solid State Ionics*, **40/41**, 407-410, 1990
- 33 Mogens Mogensen, Proceedings of the 14th.Riso International Symposium on Materials Science: High temperature electrochemical behavior of fast ion and mixed conductors (Edited by F.W.Poulsen et al.), p.117, Riso National Laboratory, Roskilde (1993)
- 34 M. Kleitz et al., *ibid*, 1993
- 35 T. Tsai, S.A. Barnett, *Solid State Ionics*, **93**, 207-217, 1997
- 36 Tedmon et al., *J.Electrochem. Soc.*, **116**, 1170, 1969
- 37 J.Mizusaki,K.Amano,S.Yamauchi,K.Fueki, *Solid State Ionics*, **22**, 313-22, 1987
- 38 J.Mizusaki,K.Amano,S.Yamauchi,K.Fueki, *Solid State Ionics*, **22**, 323, 1987
- 39 J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867-73 (1991).
- 40 K.Sasaki, J.P.Wurth, R.Gschwend, M.Gödicke-meier, and L.J.Gauckler, *J.Electrochem.Soc.*, **143**, 2, 530, 1996
- 41 K.Sasaki, J.P.Wurth, M.Gödicke-meier, A. Mitterdorfer, and L.J.Gauckler, Proceedings of the 4th international symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 625, 1995
- 42 F.H. van Heuveln, H.J.M. Bouwmeester, *J.Electrochem.Soc.*, **144**, 1, 126-133, 1997
- 43 L.G.J. de Haart, R.A.Kuipers, K.J. de Vries, and A.J.Burggraaf, *J.Electrochem.Soc.*, **138**, 7, 1970-1975, 1991
- 44 Junichiro Mizusaki, Hiroaki Tagawa, Kikuji Tuneyoshi, Akihiro Sawata, Masaaki Katou, and Katsuhiko Hirano, *Denki Kagaku*, **58**, 6, 520-27 1990
- 45 Cameron W. Tanner, Kuan-Zong Fung, and Anil V. Virkar, *J.Electrochem.Soc.*, **144**, 1, 21-30, 1997
- 46 Mette Juhl, Søren Primdahl, Carrie Manon, Mogens Mogensen, *J.Power Sources*, **61**, 173-181, 1996
- 47 Shizhong Wang, Yi Jiang, Yahong Zhang, Jingwang Yan, and Wenzhao Li, *J.Electrochem.Soc.*, **145**, 6, 1932-39, 1998

- 48 M.J.L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger, and M. Mogensen, *Electrochimica Acta.*, **40**, 12, 1971-81, 1995
- 49 A. Mitterdorfer; L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **111**, 185-218, 1998
- 50 E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, **110**, 235-43, 1998
- 51 Y. Jiang, S. Wang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 373-378, 1998
- 52 Hee Y. Lee, Woo S. Cho, and Seung M. Oh, H.-D. Wiemhofer and W. Gopel, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 8, 2659, 1995
- 53 H. Y. Lee, S. M. Oh, *Solid State Ionics*, **90**, 133-40, 1996
- 54 Y. C. Hsiao, J. R. Selman, *Solid State Ionics*, **98**, 33-38, 1997
- 55 H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(9), 2719, 1979
- 56 O. Yamamoto, Y. Takeda, Y. Tomida, M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, 241, 1987
- 57 G. Stochniol, E. Syskakis, and A. Naoumidis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 929-32, 1995
- 58 J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, **52**, 303-312, 1992
- 59 H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko, H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2, 401-405, 1992
- 60 C. Brugnoli, U. Ducati, and M. Scaglioni, *Solid State Ionics*, **76**, 177-182, 1995
- 61 梅村文夫, 天野耕治, 道畑日出夫, 木村敦, 電気化学, **63**(2), 128-133, 1995
- 62 新エネルギー技術開発関係データ集作成調査 (燃料電池), 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 1996
- 63 松井昇, *Denki Kagaku*, **61**, 4, 400, 1993
- 64 M. Nagata, Y. Itoh and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **67**, 215-224, 1994
- 65 電気学会燃料電池運転性調査専門委員会編, 「燃料電池発電」, コロナ社, 1994
- 66 J. Mizusaki, *Denki Kagaku*, **62**, 772-74, 1994
- 67 G. Hsieh, T. O. Mason, E. J. Garboczi, L. R. Pederson, *Solid State Ionics*, **96**, 153-172, 1997
- 68 水崎純一郎, 田川博章, 常吉紀久士, 森一剛, 沢田明宏, 日本化学会誌, **9**, 1623-29, 1988
- 69 Da Yu Wang and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 7, 1155, 1979
- 70 M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *J. Materials Science*, **17**, 2757-2769, 1982
- 71 T. Kenjo and M. Nishiyama, *Solid State Ionics*, **57**, 295-302, 1992
- 72 B. C. H. Steele, Proc. 14th. Risø Intern. Symposium on Mater. Sci. (1993) 423
- 73 S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, Kilner and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **53** (1992) 597.

- 74 J.A.Kilner, B.C.H.Steele and L.Ilkoy, *Solid State Ionics*, **12**, 89-97, 1984
- 75 E.Siebert, A.Hammouche, and M.Kleitz, *Electrochimica Acta.*, **40**(11), 1741-1753, 1995
- 76 M.J.L. Østergård and M.Mogensen, *Electrochimica Acta.*, **38**, 14, 2015-20, 1993
- 77 遠藤明、1997年度東京大学博士課程論文
- 78 R.A.De Souza, J.A.Kilner, *Solid State Ionics*, **106**, 175-187, 1998
- 79 B.C.H. Steele, J.M. Bac, *Solid State Ionics*, **106**, 255-261, 1998
- 80 Youngblood, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 507-17 (1991).
- 81 Yi Jiang et. al., *J.Electrochem.Soc.*, **145**, 2, 373-378, 1998
- 82 Andreas Belzner, Turgut M. Gür, and Robert A. Huggins, *Solid State Ionics*, **57**, 327-337, 1992
- 83 A. Endo, S. Wada, Ching-ju Wen, H. Komiyama, K. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3, 1998
- 84 H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M.Dokiya, *Denki Kagaku*, **57**, 8, 829, 1989
- 85 H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Denki Kagaku*, **58**, 162-71 (1990).
- 86 J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, **52**, 303-12 (1992).
- 87 F. Umemura, K. Amano, H. Michibata and A. Kimura, *Denki Kagaku*, **63**, 128-33 (1995).
- 88 L. G. J. deHaart, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 507-17 (1991).
- 89 H. Fukunaga, M. Ihara, K. Sakaki and K. Yamada, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1179-85 (1996).
- 90 K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohata, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Inukai, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 1327-33 (1989).
- 91 J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke and J. P. P. Huijsmans, *Solid State Ionics*, **66**, 285-93 (1993).
- 92 J. W. Stevenson, P. F. Hallman, T. R. Armstrong and L. A. Chick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 507-12 (1995).
- 93 M. Aizawa, H. Nishiyama, K. Eguchi and H. Arai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 677-81 (1996).
- 94 A. Poirson, P. Decorse, G. Caboche and L. C. Dufour, *Solid State Ionics*, **99**, 287-95 (1997).
- 95 A. Yamashita, H. Tsukauda and T. Hashimoto, First european solid oxide fuel cell forum, 661, 1994
- 96 H. Tsukauda, A. Yamashita and K. Hasegawa, *J.Ceram.Soc. Japan*, **105**(10), 862-66, 1997
- 97 P.-. Chen and I-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1801-09 (1996)
- 98 E. G. Liniger and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C408-10 (1988).
- 99 R. K. Bordia and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 287-92 (1985).

-
- 100 J.W.Erning, T.Hauber, U.Stimming and K.Wippermann, *J. Power Sources*,
61, 205-211 (1996)
- 101 片山恵一、1990年度東京大学博士課程論文

