

博 士 論 文

Ni/YSZ サーメットアノードの高温特性に関する研究

川 島 健

目 次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 燃料電池の原理と種類	4
1.3 固体酸化物形燃料電池の発電原理と構成	8
1.3.1 発電原理	8
1.3.1.1 電解質の両端に生じる電位差	8
1.3.1.2 単セルの開回路電圧	9
1.3.2 放電曲線と電圧損失	12
1.4 固体酸化物形燃料電池開発の歴史と電池材料	14
1.4.1 固体酸化物形燃料電池開発の歴史	14
1.4.2 電解質	17
1.4.3 アノード	21
1.4.4 カソード	22
1.4.5 インターコネクト	23
1.5 固体酸化物形燃料電池のデザイン	24
1.5.1 単セルの構造	24
1.5.2 積層構造	25
1.6 Ni/YSZ サーメットの特性と組成, 原料性状の関係に関する既往の研究	28
1.6.1 電気伝導度	29
1.6.2 熱物性値	30
1.6.3 電極微細構造の最適化	31
1.7 本研究の目的および本論文の構成	32
1.7.1 本研究の目的	32
1.7.2 本論文の構成	35

< 第 1 章参考文献 >	37
第 2 章 浸透理論による Ni/YSZ サーマットの電気伝導の解析	47
2.1 緒言	47
2.2 電気伝導度測定	48
2.2.1 試料の作製	48
2.2.2 電気伝導度測定	49
2.3 モンテカルロシミュレーション	51
2.3.1 浸透理論	51
2.3.2 コンピューターシミュレーション	53
2.4 結果	58
2.4.1 電気伝導度の組成依存性	58
2.4.2 コンピューターシミュレーション結果	59
2.4.3 電気伝導度の経時変化	61
2.4.4 浸透閾値に対する Ni 粒子焼結の影響	63
2.4.5 浸透閾値に対する Ni と YSZ の粒径比の影響	66
2.5 考察	67
2.5.1 既往のシミュレーション報告との比較	67
2.5.2 他の導体／絶縁体混合物の電気伝導度測定にもとづく浸透閾値との 比較	68
2.5.3 電気伝導度近似式の導出	69
2.5.3.1 現象論にもとづく導出	69
2.5.3.2 有効媒質理論にもとづく導出	71
2.6 修正有効媒質理論にもとづく電気伝導度近似式の検討	79
2.7 結言	81
< 第 2 章参考文献 >	83

第3章 Ni/YSZ サーマットの熱膨張率と残留応力	87
3.1 緒言	87
3.2 実験方法	88
3.2.1 試料の作製	88
3.2.2 熱膨張率測定	89
3.2.3 残留応力測定	89
3.3 実験結果	91
3.3.1 Ni/YSZ サーマットの焼結組織	91
3.3.2 熱膨張率	93
3.3.3 X線残留応力	94
3.4 考察	97
3.4.1 熱膨張モデルにもとづく計算値との比較	97
3.4.2 熱応力モデルにもとづく計算値との比較	99
3.5 結言	102
<第3章参考文献>	103
第4章 高温におけるNi/YSZ サーマットの熱定数	107
4.1 緒言	107
4.2 実験方法	108
4.2.1 試料の作製	108
4.2.2 測定	109
4.3 実験結果	109
4.3.1 比熱	109
4.3.2 熱拡散率	112
4.3.3 熱伝導率	113
4.4 考察	115
4.4.1 空隙の熱伝導率に対する影響	115

4.4.2 熱伝導率近似式の導出	117
4.5 結言	124
<第4章参考文献>	126
第5章 Ni/YSZ サーマットアノードの分極と粒径の関係	129
5.1 緒言	129
5.2 アノード反応メカニズム	130
5.3 実験方法	132
5.3.1 電極および電解質	132
5.3.2 測定セルの構成	133
5.3.3 電気化学測定	133
5.3.4 密度および Ni 粒子分布観察	133
5.3.5 コンピューターシミュレーション	134
5.4 実験結果	137
5.4.1 分極曲線	137
5.4.2 アノード性能に及ぼす Ni 粒径の影響	139
5.4.3 アノード性能に及ぼす YSZ 粒径の影響	140
5.4.4 コンピューターシミュレーションによる三相界面長の評価	141
5.5 考察	143
5.5.1 電極反応パラメーター	143
5.5.2 単純立方格子モデルによる三相界面長とサイトサイズの関係	146
5.5.3 粒径の関数としての分極曲線表示式の導出	148
5.5.4 実測値と計算値の比較	149
5.5.5 実測値と計算値の乖離の要因	152
5.6 結言	157
<第5章参考文献>	159

第6章 総括	163
Appendix	169
Appendix 1 Mn の拡散による $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ の相変態	171
A1.1 緒言	171
A1.2 実験方法	171
A1.2.1 試料の作製	171
A1.2.2 拡散実験	172
A1.3 実験結果	172
A1.3.1 Mn の拡散係数	172
A1.3.2 Mn の拡散による YSZ の結晶構造変化	173
A1.4 考察	175
A1.4.1 既往の報告との比較	175
A1.4.2 拡散係数の温度依存性	176
A1.5 結言	178
<Appendix 1 参考文献>	179
Appendix 2 1673 K における $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_t$ 三元系の相平衡	181
A2.1 緒言	181
A2.2 実験方法	181
A2.2.1 試料の作製	181
A2.2.2 高温 X 線回折, 組成分析	182
A2.3 結果	182
A2.3.1 高温 X 線回折	182
A2.3.2 格子定数の組成依存性	184
A2.3.3 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_t$ 三元系状態図	185
A2.4 考察	186

A2. 4. 1 MnO_t の溶解度に関する既往の研究との比較	186
A2. 4. 2 ドーパントのイオン半径と溶解度の関係	187
A2. 4. 3 ドーパントの固溶による ZrO_2 の相変態	188
A2. 5 結言	189
<Appendix 2 参考文献>	191
Appendix 3 MnO_t を固溶した YSZ の電気伝導度と欠陥構造	195
A3. 1 緒言	195
A3. 2 実験方法	196
A3. 2. 1 試料の作製	196
A3. 2. 2 電気伝導度測定	198
A3. 2. 3 酸素分圧のモニタリング	198
A3. 3 実験結果	199
A3. 3. 1 電気伝導度の酸素分圧依存性	199
A3. 3. 2 電気伝導度の MnO_t 濃度依存性	201
A3. 4 考察	201
A3. 4. 1 欠陥構造	201
A3. 4. 2 酸素空孔濃度と易動度	203
A3. 5 結言	208
<Appendix 3 参考文献>	209
謝辞	213
発表論文	215

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

地球の平均気温は多少の変動を繰り返しながらも明白に上昇傾向を示しており、1906年から2005年の100年間で0.74℃上昇している⁽¹⁾。さらに20世紀後半は気温上昇のペースが加速する傾向にあり、特に1980年代半ば以降は年平均気温が14℃を超える温度の高い状態が続いている⁽¹⁾。わが国においても1898年から2009年の年間平均気温は100年あたり1.13℃の割合で上昇しており、特に1990年代以降は高温となる年が頻出している⁽²⁾。

この平均気温の上昇は地球温暖化とよばれ、地球全体の気候や生態系に大きく影響すると考えられている。陸上の氷河・氷床の融解や海水の膨張による海面上昇の結果として土地の減少や高潮や台風時の被害の拡大、降水パターンの変化による洪水被害の拡大、渇水リスクの増大、農業生産量の減少、日最高気温上昇にともなう熱ストレスによる死亡リスクの増大などが予想されている⁽¹⁾⁽³⁾。

20世紀以降の地球温暖化は、人為的に排出された温室効果ガスに起因する確率が90%を超えるとされている⁽¹⁾。地球から宇宙に向かって放射されるエネルギーは長波長の赤外線を中心とした波長組成を有するが、この領域に吸収帯をもつ気体が大気中に存在すると、吸収されたエネルギーが熱となり大気温度を上昇させる。このような特性をもつ気体を温室効果ガスといい、CO₂、CH₄、N₂O、ハロカーボン類などがある。これらの中で地表気温などへの影響を定量的に示す指標である放射強制力の最も大きなCO₂は、温室効果に対して54%の寄与率を占める⁽¹⁾。工業化以前からの大気中のCO₂濃度の増加の75%以上が人間活動にともなう化石燃料の消費と森林破壊などの土地利用の変化に起因している⁽¹⁾。

地球温暖化の緩和を目的として人為的要因による温室効果ガスの排出量を制御する取り組みが先進国を中心として世界規模で進められている。1997年の第3回気候変動枠組条約締約国会議（温暖化防止京都会議、COP3）で採択された京都議定書において、先進国は

2008年から2012年までに、温室効果ガスの排出量を1990年比で5.2%（わが国の削減量は6%）削減することが織り込まれた⁽⁴⁾。同年、わが国では「新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法」が施行され、エネルギー使用者は石油代替エネルギー利用に努めること、エネルギー供給事業者及び製造事業者は石油代替エネルギー利用の促進に努めることが規定された⁽⁵⁾。さらに2009年の国連気候変動首脳会合において、すべての主要国の国際的枠組みの構築と意欲的な目標の合意を前提に、2020年までに温室効果ガスの排出量を1990年比で25%削減することを表明した⁽⁶⁾。

わが国においては、人為的要因による温室効果ガスの排出量の約90%をエネルギー起源のCO₂が占めており、エネルギー需給構造を低炭素型へシフトする大幅な変革が必須となっている。2010年に閣議決定された「エネルギー基本計画」において、原子力発電の推進、再生可能エネルギーの導入拡大、および化石燃料の高度利用を軸とする資源・エネルギー政策を打ち出した⁽⁷⁾。

このような背景のもとで再生可能エネルギー導入のための新技術として、太陽光発電、風力発電、バイオマス利用技術の開発等が進められている。ただし、これらの自然エネルギーがエネルギー源の中核の一つとなる時代が来るのは、少なくとも2050年以降のことである⁽⁸⁾。また2011年3月の東日本大震災にともなう福島第1原発事故を受け、わが国は脱原子力発電依存へ方針を転換し、エネルギー基本計画の全面的な見直しが進められている⁽⁹⁾。それゆえ地球環境を維持しながら化石燃料を効率的に利用することが必須となっている。

化石燃料の中で、地球環境保全の面で最も優れているのは天然ガスである。天然ガスの主成分はメタンであり、硫黄分を含まない。また、燃焼により同一のエネルギーを得る場合のCO₂の排出量は石炭の56%、石油の74%である⁽¹⁰⁾。天然ガスを燃料とする場合には硫黄酸化物の排出はなく、かつCO₂の排出量も少ない。またその産出国は世界各地に存在していることから、供給の安定性からみても天然ガスは化石燃料の高度利用における貴重なエネルギー資源である。

さらに今世紀になって水平抗井や水圧破砕といった技術の飛躍的な進歩によりシェールガスに代表される膨大な量の非在来型天然ガスを取り出せるようになり、60年といわれていた世界の天然ガスの可採年数は少なくとも160年を超えることが確実になった(2009年

時点)⁽¹¹⁾。2006年以降、米国、カナダのシェールガス生産が拡大しており2011年度の米国の生産量は1.6億トン（LNG換算）で、これは日本国内の年間LNG輸入量の約2倍に相当する。このような天然ガスの供給余力の高まりは価格の低下をもたらし、天然ガスの利用拡大をより促進させることが期待される⁽¹²⁾。

天然ガスを効率よく利用可能なエネルギーに変換する技術が必要となるが、ここで基本となる考え方は、エネルギーのカスケード利用の概念である。これはエネルギーの質を考慮し、高温の質の高い熱を必要な分野でまず利用し、次にそこから出た排熱（質の低い熱）を再利用する熱の多段階利用のことである。この場合、天然ガスの燃焼により発生した熱を高温から低温まで使い尽くすため、高い総合熱効率が得られる。発電において、その一つとして実施されているのがガスタービンと蒸気タービンを複合化したコンバインドサイクルである。現在の火力発電所で使用されている蒸気タービンの熱効率は40%程度（HHV^{*}換算、以下同じ）⁽¹³⁾であるが、ガスタービンと蒸気タービンを組み合わせたコンバインドサイクルの熱効率は53%に達している⁽¹⁴⁾。また、残りの40%以上を占める排熱を有効利用してエネルギー変換効率をさらに向上させることも考えられる。しかしながら大規模集中化された発電所近傍では大量に発生する熱エネルギーを利用する施設はなく、やむを得ず捨てているのが現状である。また、需要地点までの送電損失は5.1%に達し⁽¹⁵⁾、発電時、および送電時の損失合計は、発電に供された一次エネルギーの63.7%にも及ぶ⁽¹⁶⁾。さらに東日本大震災で経験したように、大規模集中型発電には発電所自体が災害等により破壊されると、広範囲かつ長期間に渡る電力不足を引き起こすという脆弱性がある。

2011年度における国内エネルギー消費量は $14,527 \times 10^{15} \text{J}$ 、その内訳は家庭部門 $2,063 \times 10^{15} \text{J}$ 、業務部門 $2,851 \times 10^{15} \text{J}$ 、産業部門 $6,224 \times 10^{15} \text{J}$ 、運輸部門 $3,389 \times 10^{15} \text{J}$ である。家庭および業務部門に注目すると両者の合計は国内エネルギー消費量の34%を占める⁽¹²⁾。さらに暖房、給湯、厨房向けに熱として利用されるエネルギーの比率は家庭部門で63%、業務部門で40%に達する⁽¹²⁾。そこで、需要地点で天然ガスなどの燃料を燃焼させて得た熱をピストンエンジンやガスタービンなどを用いて電力に変換すると同時に、その排熱をプロ

^{*}HHVとは高位発熱量(Higher Heating Value)のこと。ある一定の状態にある単位燃料を完全燃焼させ、その燃焼ガスを元の温度に冷却したときに放散される熱量を発熱量という。燃焼過程において生成される水蒸気が凝縮した際に得られる凝縮潜熱も含めた熱量を高位発熱量という。

セス蒸気や空調, 給湯などの熱源として利用する分散型コージェネレーションが期待されている。

分散型コージェネレーションの場合, 送電ロスもないことから, エネルギー変換効率は70~80%となり, 新省エネルギーシステムの中核技術として位置づけられている。わが国では1990年以降, 分散型コージェネレーションシステムの導入が急激に増加しているが, ディーゼルエンジン, ガスエンジン, ガスタービンなどの内燃機関によるシステムがほとんどである。燃料のもつ化学エネルギーの内燃機関を仲介した電気エネルギーへの変換ではカルノーの制限を受けるために, 投入された化学エネルギーのすべてを電気エネルギーに変換することはできない。ここで機械エネルギーを経ることなく直接化学エネルギーを電気エネルギーに変換する燃料電池が, コージェネレーションの中核技術として注目されている。また, コージェネレーションの規模は, 工場や大規模商業施設, ビルから一般住宅に至るまで千差万別である。ディーゼルエンジン, ガスエンジン, ガスタービンなどは, 小型化するとエネルギー変換効率が低下する性質があるが, 燃料電池のエネルギー変換効率は規模によらず, 小型化しても低下しないという特徴がある。

1.2 燃料電池の原理と種類

燃料電池は, 図1-1に示すように, 基本的には電解質とこれを挟むように配置されたアノード, およびカソードから構成される。燃料に水素, 酸化剤に酸素を用いた場合, (a)電解質が水素イオン伝導体では, 燃料の水素がアノードと電解質の界面で水素イオンと電子に分かれるアノード反応が起こる。水素イオンは電解質を通過して電解質とカソードの界面へ, 電子は外部回路を通過して仕事をしてカソードに戻り, ここで酸素と反応して水蒸気を生成する。(b)電解質が酸素イオン伝導体では, 燃料の水素がアノードと電解質の界面で電解質中の酸素イオンと反応して水蒸気と電子を生成するアノード反応が起こる。水蒸気は排出され, 電子は外部回路を通過して仕事をしてカソードに戻り, カソードと電解質の界面で酸素と反応して酸素イオンを生成するカソード反応が起こり, 生成した酸素イオンは電解質中を通過し, 再びアノード反応に供される。

燃料電池の歴史は1839年のW. R. Groveによる発電試験に始まる⁽¹⁷⁾。このとき用いられ

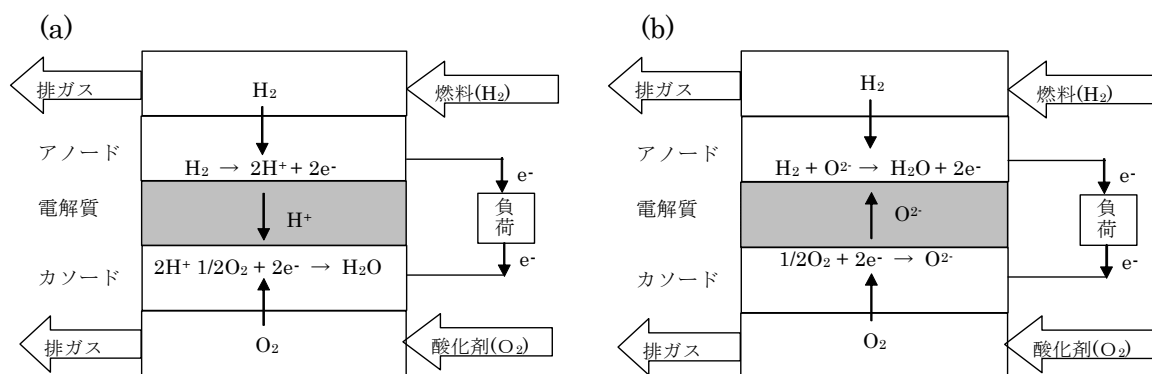


Figure 1-1. Schematic illustration of the operating principles of solid oxide fuel cells; (a) Hydrogen ion conductor, (b) Oxide ion conductor.

Table 1-1. Summary of the five main types of fuel cells and their principal characteristics⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

アノード	電解質	カソード	発電規模	用途
(固体高分子形, 353K)				
C(Pt) $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	高分子膜 $\text{H}^+ \rightarrow$	C(Pt) $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	10kW	自動車用動力源, 家庭用分散型電源
(アルカリ水溶液形, 423K)				
C(Pt or Ni) $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	KOH $\leftarrow \text{OH}^-$	C(Pt-Au or Ag) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	数kW	宇宙船内電源
(リン酸形, 493K)				
C(Pt) $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	H_3PO_4 $\text{H}^+ \rightarrow$	C(Pt) $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	数百kW	分散型電源
(熔融炭酸塩形, 923K)				
$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Ni (Li,K) $_2\text{CO}_3$ Ni(Li)O $\leftarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	数百kW	分散型電源
(固体酸化物形, 1273K)				
$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Ni YSZ (La,Sr)MnO ₃ $\leftarrow \text{O}^{2-}$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	数kW~ 数MW	分散型電源

た電解質は硫酸水溶液であったが、現在では用いられていない。実用燃料電池は電解質に用いる物質によって5種類に大別され、作動温度や使用できる燃料、および酸化剤が決まり、用途が限定される。表 1-1 に各種燃料電池の電池反応と使用材料、および用途についてまとめた⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

固体高分子形は、フッ素樹脂系高分子のイオン交換膜を電解質に用い、室温から 353 K で作動する。出力密度が高く、コンパクト化が可能である。低温で作動するため、起動、停止に要する時間が短い。水素を燃料とするが、これはメタノールや都市ガスを水蒸気改質して得ることができる。ただし 10 ppm 以下の微量の CO であってもアノードが被毒し電極活性が低下するため、CO の除去を必要とする。また電極に触媒として高価な白金を担持する必要がある。家庭用分散型電源として既に商品化されており、また電気自動車の電源への応用が期待されている。発電効率は 30～40% である。

アルカリ形は、宇宙船や軍事などの特殊用途のために開発され、実用化されている。アノードには白金、あるいはラネーニッケル、カソードには白金と金の合金、あるいは銀を触媒として担持した黒鉛、電解質には水酸化カリウムを使用し、室温～423K、加圧下で運転され、発電効率は 60% 以上である。しかしながら微量の CO、CO₂ でも電極、電解質が劣化するため、高純度の水素、酸素を、それぞれ燃料、酸化剤とする必要があり、高コストである。

リン酸形は、電解質にリン酸水溶液を用いるもので、分散型電源としてすでに市場投入されている。423～493K で運転され、現在 200 kW クラスのタイプが稼働している。燃料には都市ガスを水蒸気改質して得られる水素が用いられている。なお、電極に触媒として高価な白金を担持する必要があり、発電効率は 35～42% である。

溶融炭酸塩形は、リチウム・カリウム系溶融炭酸塩を電解質に用い、化石燃料、特に将来的に石炭ガスを原燃料に用いることを目指して開発されている。923 K の高温で運転されることから、電極に高価な白金などの触媒を用いる必要がなく、45～60 % の高発電効率が期待される。電池構成材料の高温腐食の問題があるが、CO、炭化水素を直接燃料として利用できる、高温排熱を利用できる等の利点があり、実証段階にある。

固体酸化物形は Y₂O₃ 安定化 ZrO₂(YSZ) などのイオン伝導性酸化物を電解質に用いて 1073～1273K の高温で運転するのが特徴である。燃料には水素の他、一酸化炭素も利用で

Table 1-2. History of the development of the fuel cells⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

西暦	開発者	電解質	事項
1839年	W. Grove	希硫酸	世界初の燃料電池。白金箔を棒状にした電極を使用。水の電気分解の逆反応で発電できることを実証。
1921年	E. Bauer and I. Taitelbaum	熔融炭酸塩形	電解質に K_2CO_3 , Na_2CO_3 の混合塩, アノードにFe, カソードに Fe_3O_4 を用い1073 Kで作動。熔融炭酸塩形燃料電池の原型。
1933年	J. Tobler	アルカリ形	電解質にKOH水溶液, アノードにPtメッキ多孔質黒鉛, カソードにパラフィンで表面処理した黒鉛粉末を使用。現在のアルカリ形燃料電池の原型。
1937年	E. Bauer and H. Preis	固体電解質形	ZrO ₂ 系固体電解質を用いた世界初の燃料電池。アノードにグラファイト, カソードに Fe_3O_4 を使用。
1952年	F. T. Bacon	アルカリ形	電解質にKOH水溶液を用い, カソードのNi表面をLiを含むNiOで被覆することで耐食性を向上。473 K, 4.1 MPaの条件で150 Wの発電に成功。
1954年	E. W. Justi	アルカリ形	電解質にKOH水溶液, 両極にRaney Niを用いたDSK (Double Skelton, 二重骨格) 電極を使用。18か月, $3.6 \times 1010 \text{ A/m}^2$ (1000 Ah/cm ²)の寿命を実証。
1959年	F. T. Bacon	アルカリ形	1932年に開発した電池に改良を加え, 473 K, 3.8 MPaの条件で6 kWの発電に成功。アルカリ形燃料電池の特許取得。
1962年	Westinghouse	固体電解質形	固体電解質にYSZ, 両極にPtを用いて発電試験実施。出力密度向上には電解質抵抗の低減が必須であることを確認。
1965年	General Electric	固体高分子形	電解質にスルホン酸基を有するポリスチレン系水素イオン伝導体を使用した1KW級電池開発。ジェミニ5号に搭載。
1968年	United Aircraft	アルカリ形	F. T. Baconの特許を取得し, 最大出力1.42 KWの電池を開発。アポロ7号に3機搭載。
1967年	United Technology (UTC)	リン酸形	米国のガス事業者がUTC社(元のUnited Aircraft社, 現在のIFC社)に出資し, オンサイト型電池開発推進。
1969年	UTC	リン酸形	12.5KW級オンサイト型電池を開発。以後米国, 日本において試験設置。
1977年	UTC	リン酸形	米国ガス研究所(GRI)の計画のもと, コージェネレーション向け40 KW級オンサイト型燃料電池を開発。米国, 日本において試験設置。以後200 KW級に拡大。
1986年	Westinghouse	固体電解質形	電気化学蒸着法(EVD法)により厚さ数十ミクロンの薄いYSZを用いた円筒縦縞型5 KW級電池を開発。
1987年	Ballard Power Systems	固体高分子形	Dow社が開発したフッ素系樹脂膜を電解質とする電池を開発。1 cm ² あたり数アンペアの電流密度を発生し, 高出力密度が特徴。その後家庭用, 自動車用として開発加速。
1991年	東芝	リン酸形	IFC社と協力して11 MW級発電事業用電池を開発。3年間試験運転実施。
1995年	東芝	リン酸形	200 KW級電池を商品として販売開始。
1998年	富士電機	リン酸型	100 KW級電池を商品として販売開始。
1998年	Westinghouse	固体電解質形	100 KW級電池を開発。
2005年	IHI	熔融炭酸塩形	350 KW級, 370 KW級電池を愛知万博会場で運転。
2005年	東芝, パナソニック, 荏原バラード	固体高分子形	東京ガス等1 KW級家庭用燃料電池の販売開始。

きる。高温作動のためにリン酸形や固体高分子形で不可欠な白金等の高価な触媒は必要とせず、また電極反応にともなう分極が小さいことから、発電効率は 45～65 %が期待される。電解質が固体であるために、種々の形状に成型できる。さらにコージェネレーションやコンバインドサイクルに高温排熱を利用できる利点があり、実証段階にある。これらの燃料電池の開発の歴史を表 1-2 にまとめた⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

1.3 固体酸化物形燃料電池の発電原理と構成

1.3.1 発電原理

1.3.1.1 電解質の両端に生じる電位差

図 1-2 に示すような一様な濃度勾配を有する電解質を考える。平衡状態を維持しながら全体として 1 mol の電気素量が電解質中の dx を移動したとすれば、移動した電荷担体 i のモル数は t_i/z_i である。ここで t_i は電荷担体 i の輸率、 z_i は価数である。また、 dx の左右で電気化学ポテンシャルの変化はゼロであるから、

$$\sum_i \frac{t_i}{z_i} \tilde{\mu}_i = \sum_i \frac{t_i}{z_i} (\tilde{\mu}_i + d\tilde{\mu}_i) \quad (1-1)$$

が成り立つ。したがって、

$$\sum_i \frac{t_i}{z_i} d\tilde{\mu}_i = 0 \quad (1-2)$$

である。これは熱力学的平衡条件である。ここで、 $\tilde{\mu}_i$ は、電荷担体 i の電気化学ポテンシャル、 F はファラデー定数である。また、

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (1-3)$$

であるから、式(1-2)を書き換えれば、

$$\sum_i \frac{t_i}{z_i} (d\mu_i + z_i F d\phi) = 0 \quad (1-4)$$

となる。ここで、 μ_i は、電荷担体 i の化学ポテンシャル、 ϕ はその位置での電位である。

したがって dx を隔てた領域の電位差 $d\phi$ は、

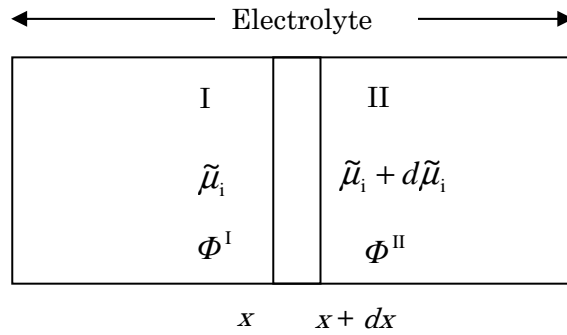


Figure 1-2 Electrochemical potential across the electrolyte.

$$d\phi = -\frac{1}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\mu_i \quad (1-5)$$

と表わされる。さらに、式(1-5)を x で積分すれば、電解質の両端の電位差 $d\phi$ は、

$$\phi^{\text{II}} - \phi^{\text{I}} = -\frac{1}{F} \int_{\mu_i^{\text{I}}}^{\mu_i^{\text{II}}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\mu_i \quad (1-6)$$

と表される。

1. 3. 1. 2 単セルの開回路電圧

固体酸化物形燃料電池の基本構造を図 1-3 に示す。電解質を挟み燃料極（アノード）と空気極（カソード）が形成されたものが単セルと呼ばれる基本構造となり、一つの電池を構成する。この単セルの両側に燃料と酸化剤を分離し、かつ単セルを電氣的に直列接続する仕切り板の機能を有するインターコネクトを取り付け、さらに単セルを接合する。この繰り返により高い起電力を得る。

電解質としては YSZ が一般的に用いられている。電荷担体は酸素空孔 V_{O} 、電子 e' 、およびホール $h\cdot$ であるから、電解質の両端に生じる電位差は式(1-6)より次式のとおりとなる。

$$\phi^{\text{II}} - \phi^{\text{I}} = -\frac{1}{F} \left(\int_{\mu_{V_{\text{O}}}^{\text{I}}}^{\mu_{V_{\text{O}}}^{\text{II}}} \frac{t_{V_{\text{O}}}}{2} d\mu_{V_{\text{O}}} - \int_{\mu_{e'}^{\text{I}}}^{\mu_{e'}^{\text{II}}} t_{e'} d\mu_{e'} + \int_{\mu_{h\cdot}^{\text{I}}}^{\mu_{h\cdot}^{\text{II}}} t_{h\cdot} d\mu_{h\cdot} \right) \quad (1-7)$$

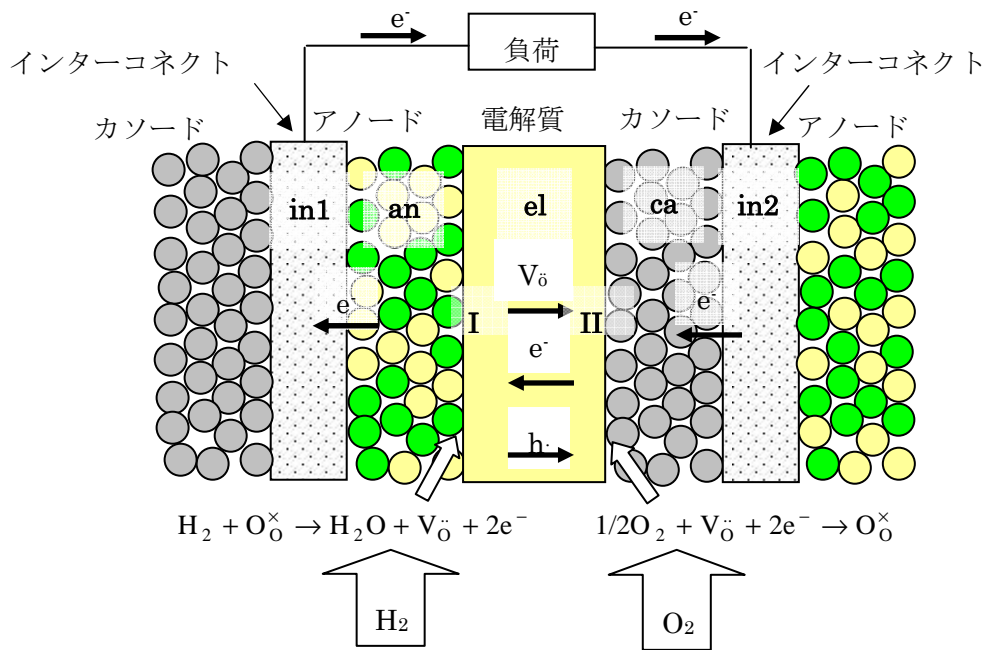


Figure 1-3 Schematic illustration of solid oxide fuel cell and flow of charge carriers.

添え字 I, II はそれぞれ電解質左端, 同右端を表す。ここで電解質内の任意の位置で,

$$O_{O^x} = \frac{1}{2} O_2 + V_{O^{\cdot}} + 2e^{\cdot} \quad (1-8)$$

$$O_{O^x} + 2h^{\cdot} = \frac{1}{2} O_2 + V_{O^{\cdot}} \quad (1-9)$$

および,

$$\text{null} = e^{\cdot} + h^{\cdot} \quad (1-10)$$

の平衡が成り立つとすれば, 電気化学ポテンシャルに関して

$$\mu_{O_{O^x}} = \frac{1}{2} \mu_{O_2} + \tilde{\mu}_{V_{O^{\cdot}}} + 2\tilde{\mu}_{e^{\cdot}} \quad (1-11)$$

$$\mu_{O_{O^x}} + 2\tilde{\mu}_{h^{\cdot}} = \frac{1}{2} \mu_{O_2} + \tilde{\mu}_{V_{O^{\cdot}}} \quad (1-12)$$

および

$$0 = \tilde{\mu}_{e^{\cdot}} + \tilde{\mu}_{h^{\cdot}} \quad (1-13)$$

が成り立つ。したがって式(1-11), (1-13)の辺々を微分して整理すれば,

$$d\mu_{V_0} = -\frac{1}{2}d\mu_{O_2} - 2d\mu_e \quad (1-14)$$

$$d\mu_h = -d\mu_e \quad (1-15)$$

となる。ここで電解質中の格子位置酸素イオン濃度は一定とみなし $\mu_{O_0}^{II} = \mu_{O_0}^I$ とした。式

(1-14), (1-15)を式(1-7)に代入して整理すれば, 電解質両端での電位差は,

$$\phi^{II} - \phi^I = -\frac{1}{F} \left(- \int_{\mu_e^I}^{\mu_e^{II}} (t_{V_0} + t_e + t_h) d\mu_e - \frac{1}{4} \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{II}} t_{V_0} d\mu_{O_2} \right) \quad (1-16)$$

と表される。さらに $t_{V_0} + t_e + t_h = 1$ であることを考慮して右辺第一項の積分を実行すれば,

$$\phi^{II} - \phi^I = \frac{1}{F} (\mu_e^{II} - \mu_e^I) + \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{II}} t_{V_0} d\mu_{O_2} \quad (1-17)$$

となる。ここで電解質の両端とそれぞれ同じ側にある電極, インターコネクトの間にも平衡が成立しているとすれば, インターコネクト中の電子と電解質両端の電子の電気化学ポテンシャルが等しいことから以下の式が成り立つ。

$$\mu_e^I - F\phi^I = \mu_e^{in1} - F\phi^{in1} \quad (1-18)$$

$$\mu_e^{II} - F\phi^{II} = \mu_e^{in2} - F\phi^{in2} \quad (1-19)$$

ここで添え字 in1, in2 はそれぞれ左側, 右側のインターコネクトを表す。したがって

$$\mu_e^{II} - \mu_e^I = (\mu_e^{in2} - \mu_e^{in1}) + F(\phi^{II} - \phi^I) - F(\phi^{in2} - \phi^{in1}) \quad (1-20)$$

となる。同一物質中の電子の化学ポテンシャルは等しいから, 右辺第一項はゼロである。式

(1-20)を式(1-17)に代入することでインターコネクト間の電位差は,

$$\phi^{in2} - \phi^{in1} = \frac{1}{4} \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{II}} t_{V_0} d\mu_{O_2} \quad (1-21)$$

と表すことができる。SOFC の運転条件下では $t_{V_0} = 1$ である⁽²²⁾。また燃料, 酸化剤が理想気体であるとすれば, 酸素の化学ポテンシャルは酸素活量 P_{O_2} (= 酸素分圧(Pa)/基準圧力 (1.013x10⁵Pa)) を用いて次式で表される。

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2} \quad (1-22)$$

ここで $\mu_{O_2}^0$ は酸素の標準化学ポテンシャルである。したがって単セルを挟むインターコネ

クト間の電位差を単セルの起電力 E とすれば,

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{II}}{P_{O_2}^I} \quad (1-23)$$

である。式(1-23)が平衡状態において単セルの両極の酸素分圧差により生じる開回路電圧を表す。

燃料に水蒸気を添加したメタン, 酸化剤に空気を用いるとする。燃料中の酸素分圧は, 以下の水蒸気改質反応



により生成する水素と未反応の水蒸気により決定される。全圧が 1.013×10^5 Pa, Steam/Carbon 比を 2 とすれば, 1 モルのメタンに対して 2 モルの水蒸気を添加するから, 1 モルの一酸化水素と 3 モルの水素が生成して 1 モルの水蒸気が未反応のまま燃料中に存在する。したがって, 燃料中の水素分圧と水蒸気分圧はそれぞれ 0.6×10^5 Pa, 0.2×10^5 Pa である。水蒸気の標準生成自由エネルギー変化 ΔG^0 を用いると燃料中の酸素活量 $P_{O_2}^I$ は $(0.2 / 0.6)^2 \times \exp(2\Delta G^0 / RT)$ となる。ここで ΔG^0 (J/mol) は以下のように表される⁽²³⁾。

$$\Delta G^0 = -239500 + 18.7T \log T - 9.25T \quad (1-25)$$

また, 酸化剤中の酸素活量 $P_{O_2}^{II}$ は 0.21 である。したがって $t_{v_0} = 1$ では, 1273Kにおける開回路電圧 E^{II-I} は 0.935 V である。

1.3.2 放電曲線と電圧損失

回路を閉じて電流を取り出すときには, 電池の内部抵抗の存在により端子電圧は開回路電圧よりも小さくなる。内部抵抗には材料のオーム抵抗と電極反応による抵抗がある。オーム抵抗は, 電池構成材料である電解質, アノード, カソード, インターコネクットの抵抗, および構成材料間の接触抵抗の和である。表 1-3 に示した材料を用いて平板型固体酸化物形燃料電池 (電解質直径: 20 mm, 電解質厚み: 200 μ m, 有効電極面積: 2.83×10^{-5} m², 燃料: 加湿水素, 酸化剤: 空気) を作製し, それぞれの内部抵抗に起因する電圧損失 (分極) を図 1-4 に示した試験装置による発電試験により評価した。アノード, およびカソードはスラリーコート法により形成した。図 1-5 は, 1273 K における電流電位曲線と, 電圧損失の内訳

Table 1-3. Reported values of electrical conductivity at 1273 K used as cell components

Component	Materials	Conductivity/ Sm^{-1}	Reference
Cathode	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	2.1×10^4	(24)
Electrolyte	$\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$	10	(25)
Anode	Ni/YSZ cermet	2.0×10^4	(26)
Interconnect	$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CrO}_3$	1.4×10^3	(27)

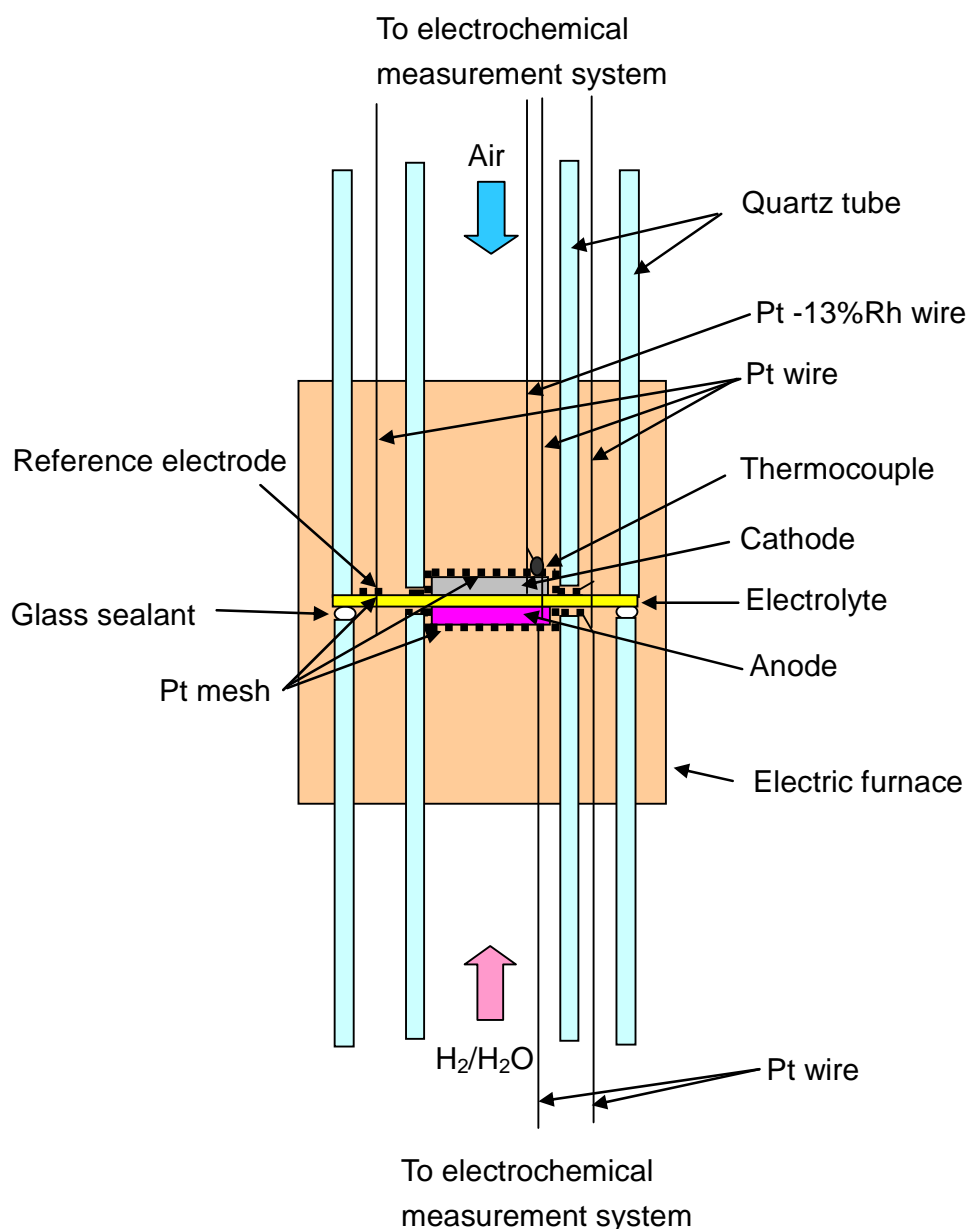


Figure 1-4. Schematic illustration of experimental apparatus for measuring cell performance and distribution of polarization.

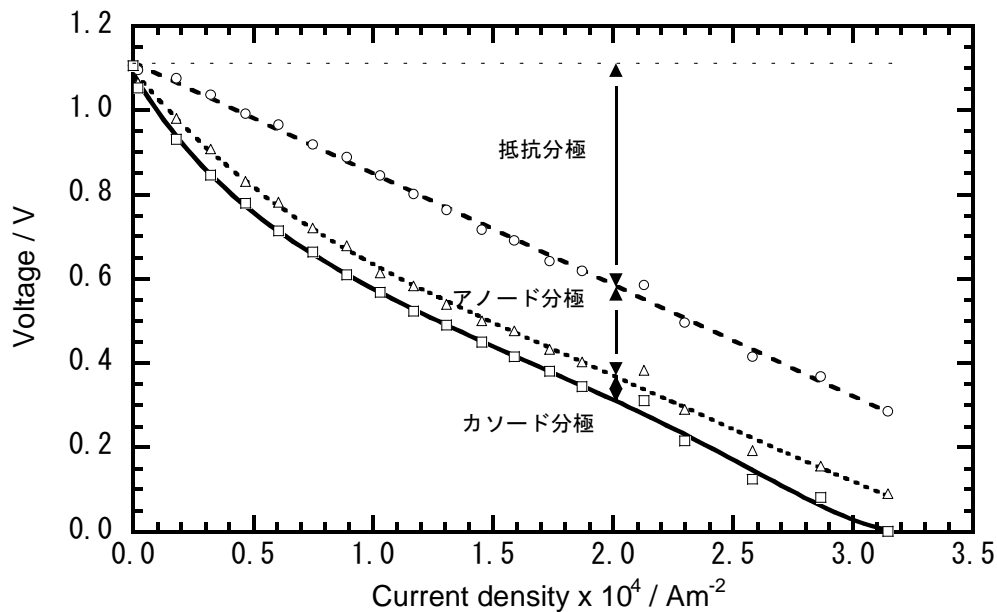


Figure 1-5 Plot of voltage versus current density showing different types of polarizations such as ohmic polarization, anodic polarization and cathodic polarization at 1273 K⁽²⁸⁾.

を示したものである⁽²⁸⁾。また、表 1-3 には 1273 K での各材料の電気伝導度も示した。電解質の電気伝導度は他の材料の 1/100 から 1/1000 に過ぎないことから、電池のオーム抵抗の大部分は電解質の電気抵抗が占めている。したがってオーム抵抗による電圧損失(抵抗分極)を低減するためには、電解質の電気伝導度を高めること、ならびに薄い電解質を用いることが必要である。

一方、電極反応により電圧損失が生じる。これは電荷移動反応にともなう活性化分極と、反応物質および反応生成物の移動速度には限界があることにより生じる濃度分極からなる。活性化分極および濃度分極は、電極構造、電極材料に依存する。これらの分極の低減には、適切な電極材料の選択と微細構造の制御が必要である。

1.4 固体酸化物形燃料電池開発の歴史と電池材料

1.4.1 固体酸化物形燃料電池開発の歴史

燃料電池による発電試験は、1839 年に Grove によってなされたことに始まる⁽¹⁷⁾。Grove は図 1-6 に示すように上端を封じたガラス管の内部に電極として白金箔を入れて単電極管

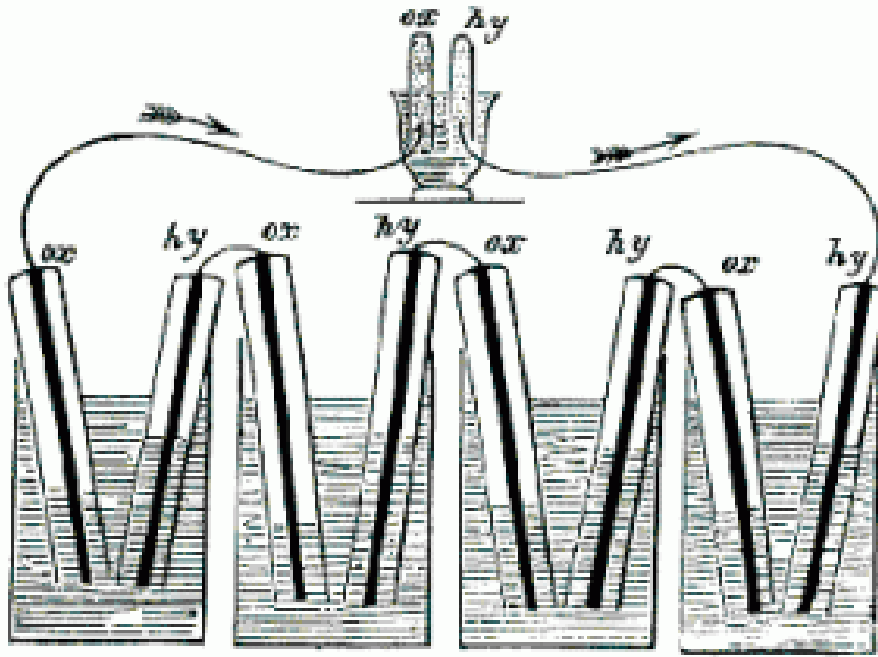


Figure 1-6. Grove's fuel cell device to show a direct conversion of chemical energy to electric energy using electrochemical cell. Oxygen and hydrogen in the tubes over the lower reservoirs react in sulfuric acid solution to form water. The electrons produced electrolyze water to oxygen and hydrogen in the upper electrolyzer cell, which function as a voltmeter⁽¹⁷⁾.

をつくり、電極から導線をガラス管上端から通して外部に引き出した。この単電極管を 8 本作製した。次に 4 本には水素を、他の 4 本には酸素を入れ、水素の入った管と酸素の入った管を交互に並べて対を作り、この 4 対を直列に繋いで希硫酸に浸けて発電装置とした。この場合、希硫酸が電解質となる。発電が行われたことを示すために水電解装置と連結した。回路を閉じたところ水の電気分解が生じたことから、実際に発電が行われたことが確認された。1905 年、Haber と Moser は、電解質にガラスまたは磁器、電極に白金または金を用いて電池を構成し、燃料に C, CO, CO₂, 酸化剤に O₂ を用いた⁽²⁹⁾。これが初の固体状電解質形燃料電池である。

一方、電気化学デバイスとしての固体電解質の利用はさらに古い。1899 年 Nernst はそれまでのカーボンフィラメントに代わるものとして、Nernst mass と呼ばれる 85 mass% ZrO₂・15 mass%Y₂O₃ をフィラメントとするランプを開発した⁽³⁰⁾。これはネルンスト灯と称さ

れ、電力の光への変換効率はカーボンフィラメントに比較して 80%以上の向上を実現した。しかしながら発光体と電極端子の接点の成形の困難さ、およびヒーターを必要とすることから高価なものとなり、商品として実用に供されることなく、タングステンフィラメントの登場とともに消えた。

1937 年、Baur と Preis は、ジルコニア系電解質 Nernst mass を用いて燃料電池を作製した⁽³¹⁾。アノードにグラファイト、カソードに Fe_3O_4 を用いて、1273K で作動させた。これが真の意味での世界初の固体酸化物形燃料電池である。しかしながら、カソードが酸化されて高抵抗の Fe_2O_3 となり、性能が極端に劣化した。当時彼らは性能の劣化が Nernst mass の劣化によりもたらされたものと考えていた。それゆえ、電解質としてガラス、磁器、粘土など多くの固体酸化物の適用を試みたものの、電解質として Nernst mass より優れたものはないと結論づけた。

1943 年、Wagner はドーブした ZrO_2 中の酸素空孔の存在にもとづいて、Nernst mass の導電メカニズムを説明した⁽³²⁾。1951 年、Hund は X 線結晶解析と比重測定結果から、Nernst mass 中に酸素空孔が存在することを結論づけた⁽³³⁾。

1957 年、Kiukkola と Wagner は種々の固体電解質を用いて濃淡電池を構成し、起電力法により金属酸化物の標準生成自由エネルギーを決定した⁽³⁴⁾。以後、この研究は固体電気化学の多くの分野での研究に刺激を与えることとなった。

1960 年代に入ると発電機メーカーから固体酸化物形燃料電池の積層方法に関する特許が相次いで出願された⁽³⁵⁾⁻⁽³⁹⁾。さらに Westinghouse 社の Weissbart と Ruka は、固体電解質に Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)、アノード、カソードとも白金を用いて固体酸化物形燃料電池を作製し、燃料に加湿水素、あるいは加湿メタン、酸化剤に純酸素を用いて 1273~1289K の温度において発電試験を行った。その結果、電池の性能向上には、電解質の電気抵抗を低減することが必要であると結論づけた⁽⁴⁰⁾。彼らの作製した電池の電解質の厚みは 1.5 mm と極めて厚く、最大出力密度は 500 W/m^2 (0.05 W/cm^2) にすぎなかった。現在性能試験中の固体酸化物形燃料電池の電解質の厚みは 10~200 μm 、出力密度は定格で $2000\sim 2500 \text{ W/m}^2$ ($0.2\sim 0.25 \text{ W/cm}^2$) ⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁴⁾ である。

電解質の抵抗を低下させるには、薄く成形することが有効な手段となる。1977 年、

Isenberg は緻密で薄い電解質を作製する手法を開発した⁽⁴⁵⁾。これは電気化学蒸着法 (Electrochemical Vapor Deposition, EVD) とよばれ、多孔質基板上に電解質、インターコネクトを成形することができる。この技術を用いて Westinghouse 社は 1986 年 5kW セル(324 cells)、1998 年 100kW セル (1152 cells) の電池を開発した。その一方で、テープキャスト法やスクリーンプリント法などの技術の適用により、低コストで電解質が作製されるようになり実証試験に供されている。

1.4.2 電解質

電解質の機能は、陽イオンをアノードからカソードへ、あるいは陰イオンをカソードからアノードへ供給すること、および酸化剤と燃料の隔壁となることである。したがって電解質材料には以下の要件が求められる。

- ・イオン伝導度が高く、その輸率が限りなく 1 に近いこと。
- ・常温から高温に至る広い温度域、および還元雰囲気から酸化雰囲気に至る広範な酸素分圧下で物理的、化学的安定性を有すること。
- ・アノード、カソードと製造条件、および運転条件下で反応しないこと。
- ・緻密でガスリークのないこと。
- ・薄く成型、焼成できること。
- ・商品として成立するのに十分な経済性を有すること。

世界初の固体状電解質型燃料電池に用いられた電解質はガラス、または陶磁器⁽²⁹⁾であったが、固体酸化物を電解質とする燃料電池は、Baur と Preis により作製された⁽³¹⁾。彼らは電解質として 10 mass% の MgO または、15 mass% の Y₂O₃ を添加した ZrO₂ を用いた。Peters と Möbius は、電解質として Th_{0.9}La_{0.1}O_{1.95}、Ce_{0.9}La_{0.1}O_{1.95}、および ZrO₂-33 mol% Y₂O₃ を用いたテスト用燃料電池を作製し、それぞれの側を還元雰囲気、酸化雰囲気にして電解質のスクリーニングを行った⁽⁴⁶⁾。Th_{0.9}La_{0.1}O_{1.95} は、還元雰囲気中でのイオン輸率が 0.8 と低く、また Ce_{0.9}La_{0.1}O_{1.95} は、急峻な酸素分圧勾配下で破壊する問題があった。ZrO₂-33 mol%Y₂O₃ のみが熱力学データから計算される起電力と開回路電圧の一致をみた。それ以来、前述の要件を満たす電解質材料として Y₂O₃ を添加した ZrO₂(YSZ)が最も一般的に用

いられている。

純粋な ZrO_2 は複数の同素変態を生じる。図 1-7 は ZrO_2 - Y_2O_3 二元系平衡状態図⁽⁴⁷⁾を示したものである。常温では蛍石型面心立方晶が歪んだ単斜晶であるが、温度上昇とともに正方晶、立方晶へと結晶構造が変化する。1473K (1200°C) 付近で単斜晶から正方晶への相変態があるが、このとき体積変化を伴うため、純粋な ZrO_2 は材料として使用することができない。 Y_2O_3 を添加した ZrO_2 を 1600°C 以上に加熱して新しい相を形成させることで、高温で現れる立方晶を常温で安定化させることができる。

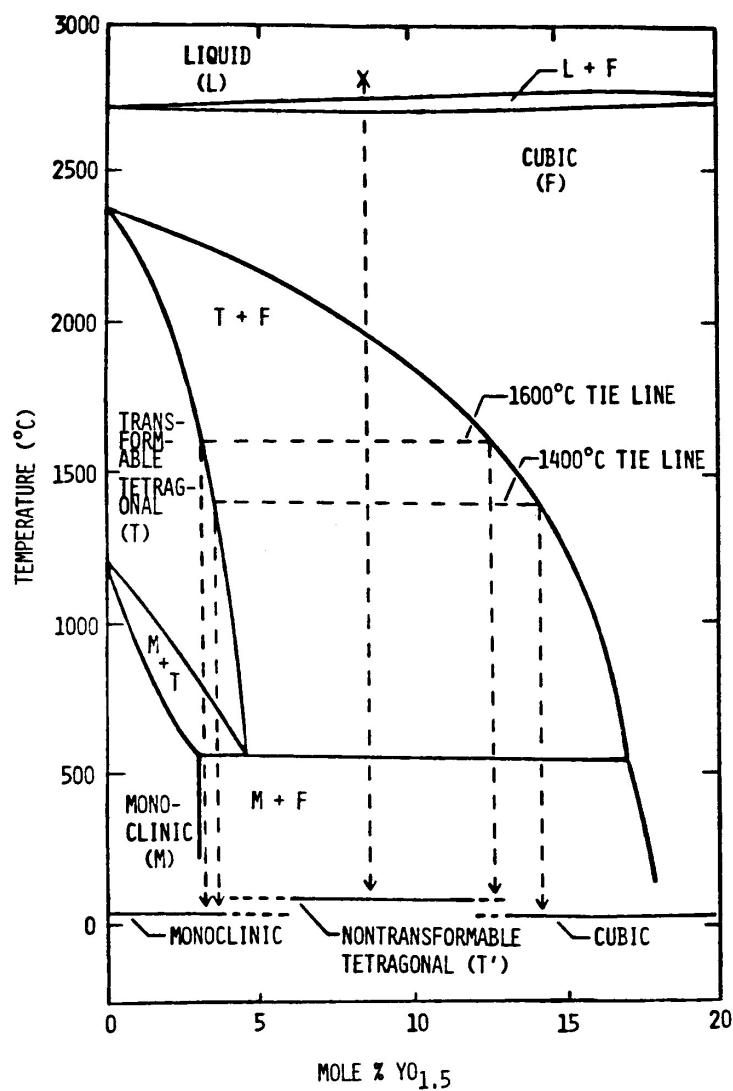


Figure 1-7. The phase diagram for ZrO_2 - Y_2O_3 binary system in ZrO_2 rich region⁽⁴⁷⁾.

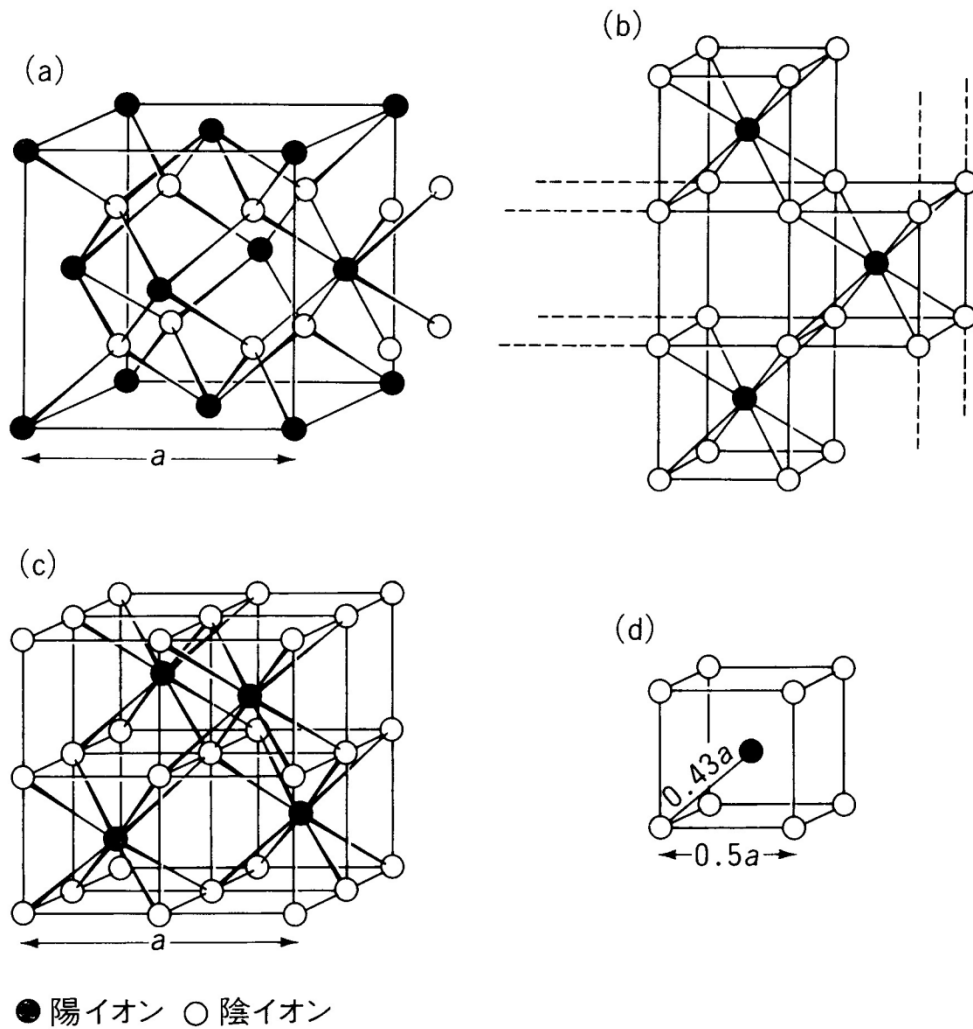


Figure 1-8. Schematic illustration of fluorite structure, (a) the unit cell is based on the face-centered cubic packing of cations, (b), (c) the unit cell based on the simple cubic of anions and (d) the size of the octant⁽⁴⁸⁾.

螢石型構造は，図 1-8⁽⁴⁸⁾に示すように陽イオンの立方最密充填配列(a)のすべての四面体格子間位置を陰イオンが占めた構造(b)と考えることができる。したがってより大きな八面体格子間位置がすべて空いた非常にオープンな構造(c)となっている。このことは，陰イオンが移動することができる多くの格子間サイトが存在することを意味する。

純粋な ZrO_2 のイオン伝導度は非常に低い。しかしながら Y_2O_3 を加えることにより Zr^{4+} サイトに Y^{3+} が入り，電気的中性条件を満たすために O^{2-} イオン格子中に空孔が生成する。

すなわち Y^{3+} が 2 個取り込まれることにより 1 個の酸素空孔が生じる。この酸素空孔がイオン伝導に寄与する。なお、以上の溶解反応は、Kröger-Vink の表記⁽⁴⁹⁾を用いて式(1-37)のように表される。



図 1-9 は 1073K, 1273K, 1473K での YSZ の電気伝導度の Y_2O_3 濃度依存性を示したものである⁽⁵⁰⁾。いずれの温度においても Y_2O_3 の固容量が増加するにつれて酸素空孔濃度が高くなり、電気伝導度が増大する。しかしながら Y_2O_3 の固容量が一定値を超えると逆に電気伝導度は低下する。この理由については Appendix 3 で述べる。

電解質の電気伝導度は、燃料電池の構成材料の中で最も低い。したがって電池の内部抵抗を低減して発電効率を向上させるには薄く電解質を成型する必要がある。電解質の作製法と

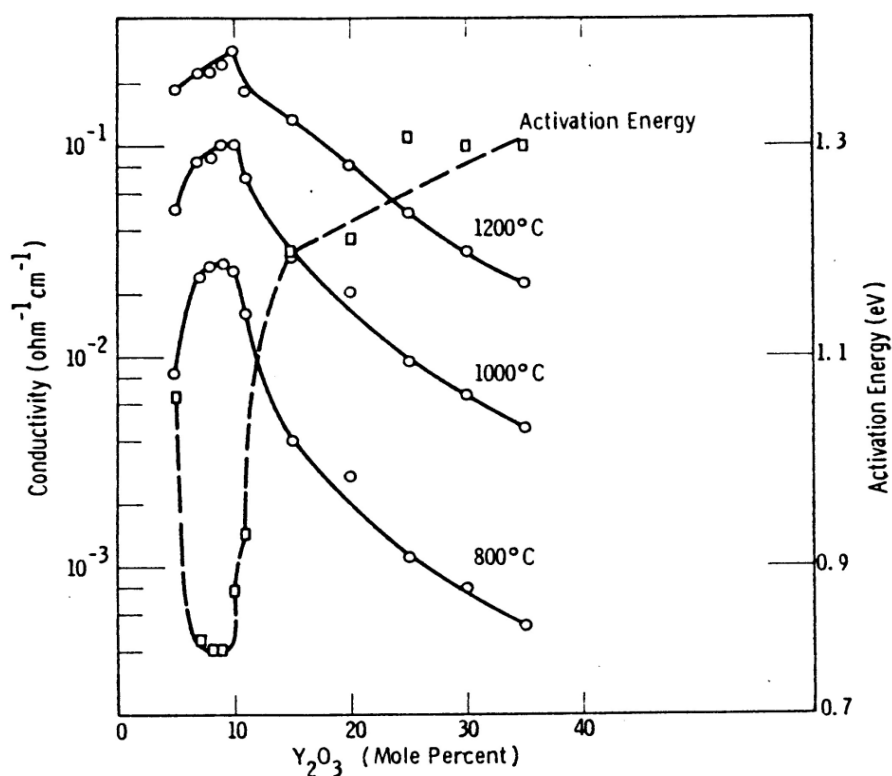


Figure 1-9. Electrical conductivity and activation energy isotherms for the ZrO_2 - Y_2O_3 system⁽⁵⁰⁾.

しては、テープキャスト法、カレンダーロール法、スリップキャスト法などのセラミック法の他に、電気化学蒸着法（EVD法）などの気相法が用いられている。

1.4.3 アノード

アノードの機能は、導入された燃料と、電解質からやってくる酸化物イオンとの電極反応サイトを提供し、かつ電極反応により生じた電子をインターコネクトへ通じ、また生成した水蒸気や CO₂ を排出する流路を保持することである。したがってアノード材料には以下の要件が求められる。

- ・良好な電子伝導性を有すること。
- ・常温から運転温度に至る広い温度域、および還元雰囲気から酸化雰囲気に至る広範な酸素分圧下で物理的、化学的安定性を有すること。
- ・燃料、および電極反応により生成したガスと反応しないこと。
- ・電解質、およびインターコネクトと製造条件、および運転条件下で反応しないこと。
- ・燃料、および電極反応により生成したガスを十分に供給、排出する適度な空隙を有すること
- ・電解質、インターコネクトとの熱膨張率の整合性を保持し、両者間の良好な電氣的接触と物理的接触を維持すること。
- ・商品として成立するのに十分な経済性を有すること。

高温の還元雰囲気下で化学的、熱力学的に安定な材料としては、金属が候補として挙げられる。

1905年の Haber と Moser による世界初の固体状電解質型燃料電池では、アノードとして Pt, または Au が用いられた⁽²⁹⁾。1937年の Baur と Preis による世界初のジルコニア系電解質による固体酸化物形燃料電池では、アノードとしてグラファイトが用いられた⁽³¹⁾。1954年から数年に渡り、Peter と Möbius は、電極と電解質のスクリーニング用の燃料電池を作製し、燃料極材料として Pt, Fe, Co, Ni について検討した⁽⁴⁶⁾。

グラファイトでは電気化学反応による消耗、Pt では電極反応により H₂O が生成される際の電解質からの剥離、Fe では電極反応の進展による酸素分圧の上昇による酸化、Co では

Fe よりも安定であるが経済性の問題, Ni では電解質材料の安定化ジルコニアよりも熱膨張率がかなり大きいことによる電解質からの剥離および粒成長による凝集にともなう気孔率の低下が問題となった⁽⁵¹⁾。このように, それまでに検討されたグラファイトおよび金属単相のアノードは実用に適していないことが明らかにされた。

1964 年, Spacil は Ni 粒子と電解質材料である安定化ジルコニア粒子の混合物が, Ni 単相材料の持つこれらの課題を解決する安定な電極材料であることを見出した⁽⁵²⁾。それ以来, 現在に至るまで, Ni 粒子と安定化ジルコニア粒子の混合体, とりわけ Ni/YSZ サーメットが固体酸化物形燃料電池の標準的なアノード材料として用いられている。

アノードの作製法としては, テープキャスト法, カレンダーロール法, スリップキャスト法などのセラミック法の他に, 電気化学蒸着法などの気相法が用いられている。

1.4.4 カソード

カソードの機能は, 導入された酸化剤とインターコネクトを通じてやってくるアノード反応により生じた電子の電極反応サイトを提供することである。したがってカソード材料には以下の要件が求められる。

- ・良好な電子伝導性を有すること。
- ・多孔質構造を安定して維持すること。
- ・高温, 酸化雰囲気下で物理的, 化学的安定性を有すること。
- ・酸素の還元反応に対する高い触媒活性を有すること。
- ・電解質, インターコネクトと反応しないこと。
- ・電解質, インターコネクトとの熱膨張率の整合性を保持し, 両者間の良好な電氣的接触と物理的接触を維持すること。
- ・商品として成立するのに十分な経済性を有すること。

高温の酸化雰囲気下で化学的, 熱力学的に安定な材料としては, 貴金属, および電子伝導性酸化物が候補として挙げられる。

1905 年の Haber と Moser による固体状電解質型燃料電池では, カソードとして Pt, または Au が用いられた⁽²⁹⁾。1937 年の Baur と Preis によるジルコニア系電解質による固体

酸化物形燃料電池では、カソードとして Fe_3O_4 が用いられた⁽³¹⁾。ところが Fe_3O_4 はすぐに酸化されて高抵抗の Fe_2O_3 のとなり、カソードとしての機能を喪失した。高温の酸化雰囲気中で電極として使用できる金属は熱力学的に貴金属に限られる。しかしながら Au, Ag は、融点が低く蒸気圧が高いため、蒸発の問題がある。Pd も同様に蒸発の問題がある。Pt は蒸気圧が低くこの問題がないため 1962 年、Weissbart と Ruka⁽⁴⁰⁾ は、カソード材料として Pt を用いた。ただしこれは高価であるため実用には適さなかった。

その後、ペロブスカイト型構造を有する電子伝導性酸化物が注目されるようになった。その先駆けは、1966 年の Button と Archer による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ である⁽⁵³⁾。しかしながらこれには電解質である YSZ との密着性が悪く、さらに高温で焼成すると電解質と固相反応を生じ、高電気抵抗の化合物を生成する問題があった。Mitoff による PrCoO_3 には、電気伝導性は良好であるが、電解質との密着性が悪いという問題があった⁽⁵⁴⁾。1969 年、Sverdrup らは、CVD 法 (Chemical Vapor Deposition) により形成した In_2O_3 -4 mol% SnO_2 をカソードとした⁽⁵⁵⁾。これには、これまでの材料と異なり剥離の問題がなかった。1972 年、Steiner らは、Bi をドーブした LaNiO_3 を、1975 年には Rhor は Sr をドーブした LaMnO_3 を用いてカソードを作製した⁽⁵⁶⁾。いずれもペロブスカイト型構造を有し、良好な電子伝導性、化学的、熱力学的安定性、電解質との十分な密着性を呈した。これ以降、電子伝導度のより高い Sr をドーブした LaMnO_3 がカソード材料として一般的に用いられるようになった。カソードの作製法としては、テープキャスト法、カレンダーロール法、スリップキャスト法などのセラミック法が用いられている。

1.4.5 インターコネク

インターコネクの機能は、アノード/電解質/カソードから構成される単セルを電氣的に直列接続すること、および燃料と酸化剤が直接反応しないよう隔壁となること (このためセパレータとも呼ばれる) である。したがってインターコネクには以下の要件が求められる。

- ・電子伝導度が高く、その輸率が限りなく 1 に近いこと。
- ・常温から高温に至る広い温度域、および還元雰囲気から酸化雰囲気に至る広範な酸素分圧下で物理的、化学的安定性を有すること。

- ・アノード，カソードと製造条件，および運転条件下で反応しないこと。
- ・緻密でガスリークのないこと。
- ・薄く成型，焼成できること。Ni
- ・アノード，カソードとの熱膨張率の整合性を保持し，両者間の良好な電氣的接触と物理的接触を維持すること。
- ・商品として成立するのに十分な経済性を有すること。

当初単セルの直列接続は，ろう付けによった。1963年，Archerらは隣接する単セルのアノードとカソードを重ね合わせて，Au-Ni ろうを用いて直列接続した⁽⁵⁷⁾。その後金属酸化物の適用が試みられ，1972年，SunらはMnあるいはVをドーブした CoCr_2O_3 について検討した⁽⁵⁸⁾。これは還元雰囲気下での電子伝導度が低く，緻密に焼結することが困難であった。一方，MeadowcraftがMHD発電用電極として検討を進めていたSrをドーブした LaCrO_3 が注目された⁽⁵⁹⁾。Baukalらが，Sr，あるいはNiをドーブした LaCrO_3 が種々の酸素分圧下で高電子伝導度を有することを見出して以来⁽⁶⁰⁾，インターコネクト材料として一般に用いられるようになった。また，1967年，Tedmonの特許⁽⁶¹⁾以来，鉄，クロムを主成分とする耐熱金属材料の平板型燃料電池についての適用についても検討されている。金属酸化物インターコネクトの作製法としては，テープキャスト法，カレンダーロール法，ホットプレス法などのセラミック法の他に，プラズマスプレー法，電気化学蒸着法などの気相法が用いられている。

1.5 固体酸化物形燃料電池のデザイン

1.5.1 単セルの構造

セルの構造は，セルの強度を担う電池構成要素の種類によって，自立膜式と支持膜式の2つに大別される。ここで膜とは電解質を指す。図1-10は，それぞれの断面の模式図である。自立膜式構造は，厚さ数100 μm の緻密な電解質板に強度をもたせ，その両側にアノード，カソードを形成する構造である。一般的に平板型に採用されてきた構造で，作製が容易という利点がある。しかしながら，電池構成材料の中で最も電気伝導度の低い電解質を厚く形成する必要があるため，単セルの内部抵抗が増大し，発電効率は支持膜式に比較して低いとい

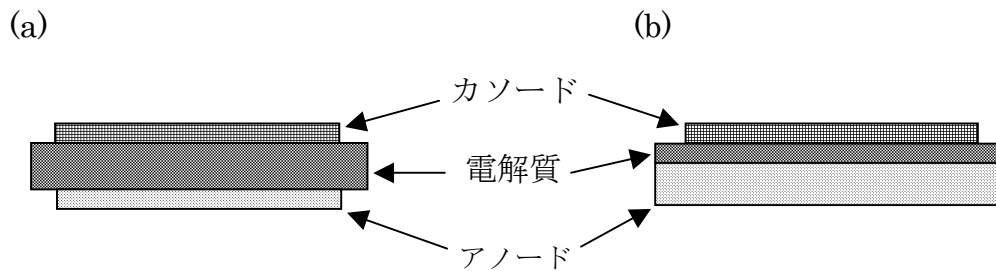


Figure 1-10. Schematic illustrations of single cells; (a) self-supported type structure and (b) anode-supported type structure.

う欠点がある。一方、支持膜式構造は、数 100 μm から 2mm 程度の厚みの電極板（アノードもしくはカソード）を支持体として、その上に電解質膜（厚さ数 μm から数 10 μm ），その上に更にもう一方の電極を形成することで作製される。当初は構造上、強度を持たせるために支持体を必要とする円筒型セルに用いられてきた構造であるが、最近では平板型セルにも採用されている。その理由は、電解質の薄膜化により発電時の抵抗分極を低減して発電効率を向上させることにある。

1.5.2 積層構造

固体酸化物形燃料電池の積層構造（スタック）は、円筒型、および平板型の 2 種類に大別される。円筒型はさらにシール無し円筒型、横縞型に分類される。

シール無し円筒型では図 1-11(a)に示す Siemens-Westinghouse タイプ⁽⁶²⁾に代表されるように、支持体として多孔質 CaO 安定化 ZrO₂ で成型された一端閉管の上にセル構成材料が薄膜として配列される。発電中、酸化剤は支持体内側閉端部付近に導入され、セル開放端に向かって流れる。一方、燃料は一端閉管の外側を流れる。セルの開放端では、未反応燃料がセルから出てきた酸化剤によって燃焼する。電池の温度は、酸化剤供給量、燃料利用率により制御される。図 1-11 (b) に示すとおり、インターコネクと隣接するセルのアノードを接続することで、各セルは直列接続される。支持体のサイズは内径 12~13mm、厚さ 1~1.5 mm、長さ 0.36~1 m である。この外面にカソード（厚さ 1.4 mm）、電解質（厚さ 40 μm ）、燃料極（厚さ 100 μm ）、インターコネク（厚さ 40 μm ）が成形される。

円筒横縞型は、図 1-12 に示すとおり、1 本の管状の多孔質支持体上に複数の単セルを配置し、これらをインターコネクトによって直列に接続したもので、1 本の管自体がスタックとなる⁽⁶³⁾。燃料は複合セル管の内部を、酸化剤は外側を流れる。支持体のサイズは直径 15 mm、厚さ 2~3 mm、この外側に厚さ 100~250 μm 、幅 20~30 mm の単セル複数個が成形される。このタイプの電池では、酸化物イオンは管の長手方向を流れるために、電流経路は単セルの長さに比例して長くなる。材料のオーム抵抗は、単セルの幅が短いほど小さくなるが、その一方で燃料、酸化剤との反応面積が減少し、発電能力は低下する。

平板型は、図 1-13 に示すように薄い平板状の燃料極、電解質、空気極、およびインターコネクトより構成される⁽⁶⁴⁾。この場合インターコネクトは隣接するセルの燃料と酸化剤を分離する機能も有するためにセパレータと呼ばれることもある。インターコネクトの両側にはリブがあり、燃料、酸化剤の流れを確保するためのガスチャンネルを形成する。このインターコネクトを介して単セルは積層され、直列接続される。電流は構成材料の厚さ方向を流れるために、電圧損失はセル面積に無関係である。したがってオーム抵抗を極力低減するには、各構成要素は薄いほどよい。しかしながら機械的な強度を確保するために電解質、電極のいずれかに適度な厚みをもたせることが必要となる。典型的なアノード、電解質、カソード、インターコネクトの厚さは、それぞれ 25~100 μm 、25~100 μm 、100~200 μm 、1~2 mm である。単セルの面積が $4.0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ の大きさのものが作製されている。平板型では、平板端部でのガスシールと各電極へ燃料、および酸化剤を供給し、燃焼排ガスを回収するためのマニホールドが必要となる。平板型は円筒型に比較して有効電極面積あたりの体積が小さく、よりコンパクトに構成できるという特徴がある。

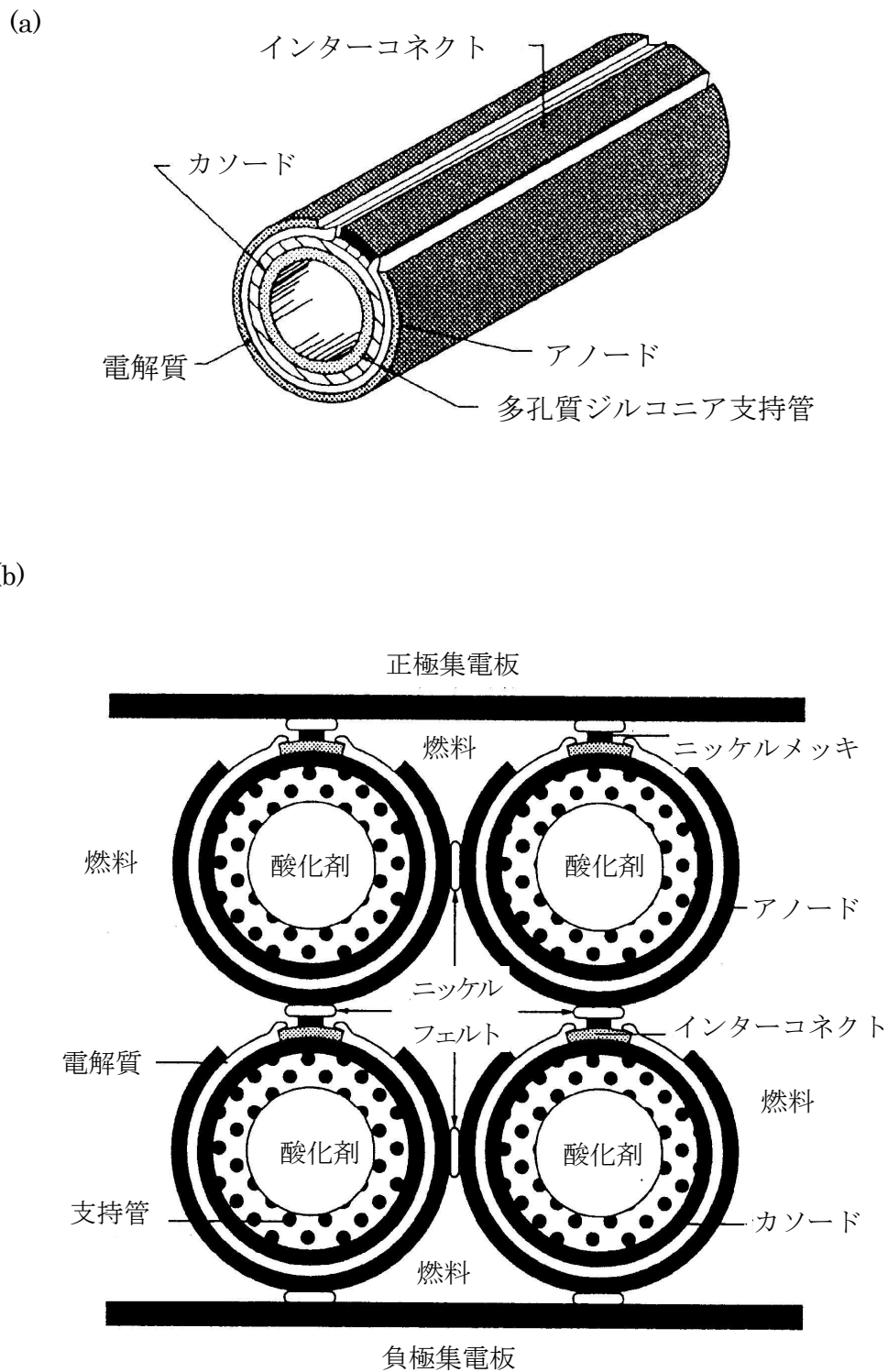


Figure 1-11. Schematic illustration of a Siemens-Westingshouse tubular SOFC; (a) single cell design and (b) multi-cell generator module design concept⁽⁶²⁾.

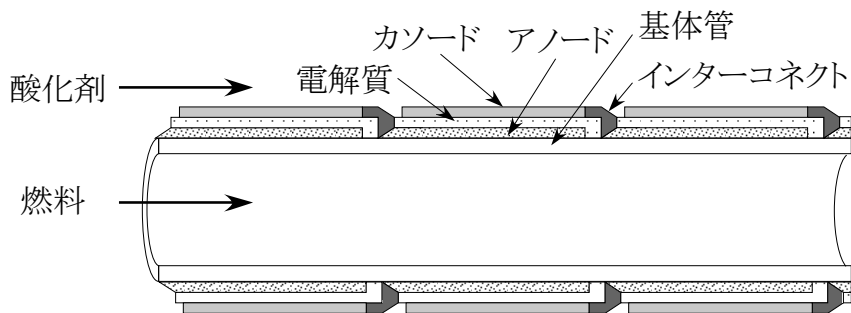


Figure 1-12. Schematic illustration of the segmented-in-series tubular cell design.

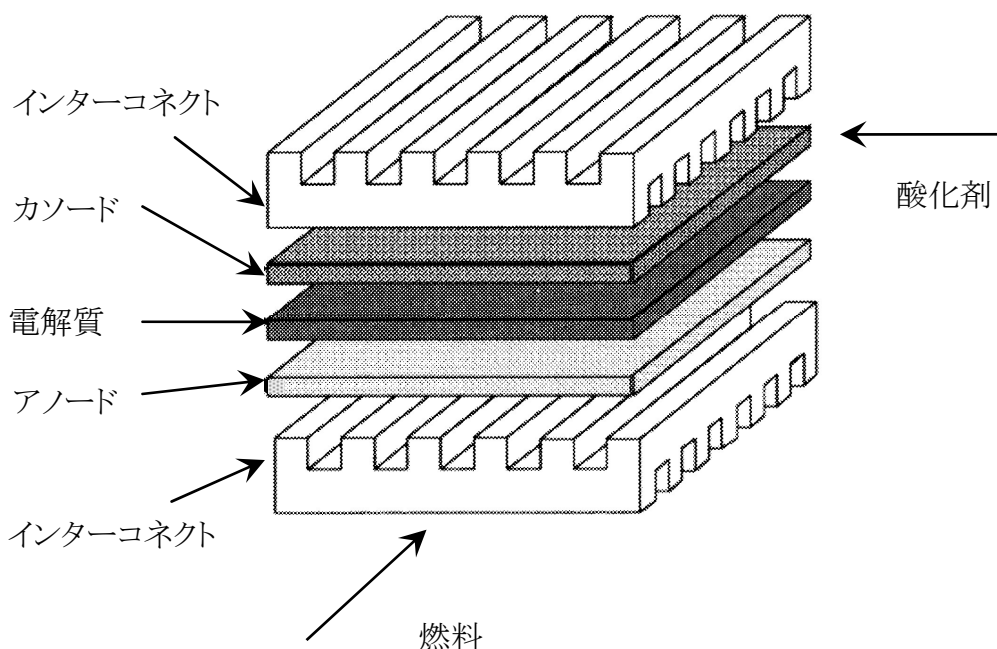


Figure 1-13. Schematic illustration of a planar type SOFC.

1.6 Ni/YSZ サーメットの特性と組成, 原料性状の関係に関する既往の研究

Ni/YSZ サーメットの特性は, 組成, 原料性状, 作製方法に依存する。アノード反応は, アノード中の Ni と電解質と空隙の三相界面近傍で生じること⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾, および熱伝導率が高いほど均一な温度分布が得られ, 熱応力の発生が抑制されることから, 高 Ni 体積分率であって, 電解質界面では Ni は細粒であることが望ましい。その一方で, 電解質との熱膨張率

の整合性の確保によるアノードの剥離と破壊の防止，Ni の焼結の進行による三相界面の減少と燃料，燃焼排ガスの供給，排出のための空隙の消滅抑制のためには，低 Ni 体積分率かつ Ni は粗粒であることが望ましい。このように求める機能によって相反する組成，原料性状が求められることから，これまで，最適なアノードを得るために Ni/YSZ サーマットの特性と組成，原料性状，作製方法の関係について検討されてきた。

1.6.1 電気伝導度

Ni/YSZ サーマットの電気伝導度の組成依存性については，Dees ら⁽⁶⁷⁾，Tiffée ら⁽⁶⁸⁾，Marinsek ら⁽⁶⁹⁾，および Pratihari ら⁽⁷⁰⁾により 1197 K または 1273K，還元雰囲気中での測定結果が報告されている。Dees らは，比表面積の異なる 2 種類の YSZ 粉体を原料として Ni 体積分率 0.15～0.50 の組成を有する Ni/YSZ サーマットの電気伝導度を測定した。両者とも S 字型の電気伝導度と Ni 体積分率の関係を得た。Ni/YSZ サーマットアノードの発明者 Spacil は，隣接する Ni 粒子同士が接触し，アノード中で三次元のネットワークを構成するためには 0.50 以上の Ni 体積分率を必要とするとしているが⁽⁶²⁾，Dees らの結果では Ni 体積分率が 0.30 を超えると急激な電気伝導度の増大がみられた。この濃度以上で Ni 同士の三次元のネットワークが形成され，イオン伝導から電子電導に移行することが確認された。また，同一組成であっても，比表面積のより大きな YSZ 粉体を用いた Ni/YSZ アノードの電子伝導度が高かった。この理由は，YSZ 粒子の表面を容易に Ni 粒子が覆うことができ，Ni 粒子の結合状態が良好になるためと推定されている⁽⁶⁷⁾。

Tiffée らは，比表面積の異なるそれぞれ 2 種類の NiO 粉体，および 2 種類の YSZ 粉体を組み合わせて Ni 体積分率 0～1.0 の組成を有する Ni/YSZ サーマットの電気伝導度を測定した⁽⁶⁸⁾。電気伝導度と Ni 体積分率の関係はいずれも S 字型を呈し，電気伝導度が急激に増大する Ni 体積分率は，比表面積の大きな NiO 粒子を用いた場合は YSZ 粉体の種類によらず 0.33，比表面積の小さな NiO 粒子を用いた場合は同様に 0.26 であった。また，NiO 粉体が同一の場合には比表面積の小さな YSZ 粉体の組み合わせの方が同一組成での電気伝導度が高く，これは Dees らの結果と一致している。

Marinsek らは，Ni，YSZ 粒径がそれぞれ約 0.1 μm ，0.2 μm のサーメットについて，電

電気伝導度が急激に増大する Ni 体積分率が 0.25 であることを示した⁽⁶⁹⁾。この値は Tiffée らによる比表面積の小さな NiO 粉体を用いた場合の値にほぼ等しい。Pratihari らは、表面を Ni で被覆した YSZ 粒子を用いて作製したサーメットについて、電気伝導度が急激に増大する Ni 体積分率が 0.20 であることを示した⁽⁷⁰⁾。この値は、以上に述べた NiO と YSZ の混合粉体を原料に用いたサーメットに比較して小さい。

以上のように電気伝導度の急激な増大が電子伝導に寄与する Ni 粒子のネットワークの形成によること、およびこのネットワークが形成される最小の Ni 体積分率が用いる原料に大きく依存することが明らかにされている。しかしながら、Ni 粒子のネットワークの形成に対する Ni 体積分率、および Ni 粒子、YSZ 粒子の大きさとの関係についての定量的な検討は未だに報告がない。

1.6.2 熱物性値

固体電解質形燃料電池は異なる固体材料で構成される 4 種の要素が接合される構造であり、運転温度が高いため、起動・停止時において大きな温度変化が生じる。また発電時にはメタン等の炭化水素燃料を水蒸気とともに導入するから、セル内で吸熱反応である内部改質反応とジュール発熱などが継続するため、セル内に生じる温度勾配は非常に複雑で運転条件によって大きく変化する特徴がある。温度勾配が生じると材料の熱膨張特性の違いから応力が発生し、接合面の剥離や材料の破壊を引き起こし、発電性能の低下をもたらす可能性がある。したがって材料の熱膨張率、セル内の温度変化と分布を左右する比熱、熱伝導率といった熱物性に関する情報は電池設計上不可欠である。

Ni/YSZ サーメットの常温から運転温度までの平均熱膨張率の組成依存性については、Majumdar ら⁽⁷¹⁾、Setoguchi ら⁽⁷²⁾、Mori ら⁽⁷³⁾、Clemmer ら⁽⁷⁴⁾、および Pratihari ら⁽⁷⁵⁾の報告がある。Majumdar ら、および Clemmer ら測定結果では、混合則が成立しているが、Setoguchi ら、Mori ら、および Pratihari らの結果は混合則より負に偏倚しており、統一性のある結果は得られていない。また熱膨張率の異なる物質の混合物であるため、運転温度から室温に冷却する過程で、Ni/YSZ サーメット内に両者の熱収縮の差に起因する内部応力が生じ、これが室温において残留応力として存在することになる。しかしながら Ni/YSZ

サーメットの残留応力に関する検討結果の報告はない。

一方、Ni 単相⁽⁷⁶⁾、および YSZ 単相⁽⁷⁷⁾の比熱、熱伝導率については、多くの報告があるが、Ni/YSZ サーメットについては、限られた組成についての報告⁽⁷⁸⁾があるのみである。コンピューターシミュレーションによる熱応力分布、温度分布の推定が行われているが⁽⁷⁹⁾⁻⁽⁸⁴⁾、シミュレーションに必要な Ni/YSZ サーメットの熱伝導率については、推定値が用いられるか⁽⁷⁹⁾⁻⁽⁸³⁾、無視されている⁽⁸⁴⁾。これらの推定値は、 $2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ⁽⁷⁹⁾から $11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ⁽⁸¹⁾まで大きな差異がある。

1.6.3 電極微細構造の最適化

Ni/YSZ サーメットアノードの電気化学特性は微細構造に大きく依存する。原料となる粉体の性状、および焼成条件について多くの検討がなされてきた。Kawada らは、最適なアノード作製条件を得るために、NiO/YSZ (8 mol% Y₂O₃) 混合粉体を 1673K で予備焼結させ、さらに粉砕してスラリーコート法により電解質 YSZ (8 mol% Y₂O₃) 上に成型し、種々の温度で焼成したアノードについて電気化学測定を実施した⁽⁸⁵⁾。電解質への焼成温度を 1773 K と高温とすることで、電極/電解質界面の抵抗を低減し、電流が流れることにより生じる電極電位の平衡電位からのずれ（以降分極と定義）の小さなアノードを得た。また予備焼結は、Ni の焼結の進行を抑制すると推察した。

村上ら⁽⁸⁶⁾、および斎藤ら⁽⁸⁷⁾は、アノードの高性能化を目指して、組成、原料粉体の粒径をパラメーターとして金属 Ni および YSZ (8 mol%Y₂O₃)の混合粉体をスラリーコート法により電解質 YSZ (3 mol%Y₂O₃) 上に成型、焼成し、1273K において一連の電気化学測定を行った。最適組成は YSZ 濃度が 50~60 mass%⁽⁸⁶⁾ (Ni 体積分率 0.31~0.40) とする一方で、アノードの比表面積が大きいほど性能がよく、Ni 粒径 2.5 μm, YSZ 粒径 0.5 μm, YSZ 濃度が 10 mass% (Ni 体積分率 0.86) が最適⁽⁸⁵⁾と結論づけており、最適な Ni 体積分率については異なる結果が得られている。

Berkel らは、種々の粒径の NiO および YSZ (8 mol%Y₂O₃) を組み合わせた混合粉体を、テープキャスト法により電解質上に成型、焼成し 1193K で電気化学測定を行った⁽⁸⁸⁾。YSZ に対する Ni の粒径の比率が小さいほど電極性能の向上がみられた。この理由は、より小さ

な Ni 粒子が YSZ 粒子を覆うことで、Ni のネットワークが形成されるとともに、電極反応サイトである三相界面が増加するためとしている。しかしながら Ni 粒径が小さいほど凝集、焼結は進行しやすく、かえって粗大化することから微細な Ni 粒子を用いることの効果には限度がある⁽⁸²⁾。

Koide らは、組成をパラメーターとして、種々の Ni 体積分率を有する Ni/YSZ アノードの電極反応による分極と接触抵抗を測定した⁽⁸⁹⁾。分極は、Ni 体積分率 0.40 で最小となり、また接触抵抗は Ni 体積分率が高いほど小さくなった。その結果、界面近傍は高 Ni 体積分率、バルクの Ni 体積分率を 0.40 とする二層構造のアノードを考案した。

原料紛体の製造方法についても検討されてきた。Fukui らは、Ni 粒子の分散性を向上させるためスプレー熱分解法(Spray Pyrolysis Technique)により混合紛体(Ni 体積分率 0.48)を作製した。これを原料として焼成温度について検討し、1623 K が最適であることを見出した⁽⁹⁰⁾。Sato らは、共沈法により混合紛体を作製し、Ni および YSZ の粒径が 0.2~0.4 μm で微細かつ均一なアノードを得た⁽⁹¹⁾。また、Sumi らは、アクリル樹脂、グラファイトといった造孔剤のスクリーニングを行い、最適な空隙の形成について検討した⁽⁹²⁾。

しかしながらこれまでの研究では、より電気化学特性に優れたアノードの作製方法を追及するのに留まり、電気化学特性と組成、微細構造の関係については依然として明確になっていない。

1.7 本研究の目的および本論文の構成

1.7.1 本研究の目的

本研究は、固体酸化物形燃料電池のアノード材料として広く用いられている Ni/YSZ サーメットの電気伝導特性、熱膨張挙動、熱物性、電極反応特性に対する組成および微細構造依存性について検討し、固体酸化物形燃料電池の商品化に向けたアノードの設計指針を得ることを目的とする。

図 1-14 は Ni/YSZ サーメットアノードと電解質界面における水素を燃料とする電極反応プロセスを模式的に示したものである。アノードに供給された水素は、アノード中の空隙を拡散して電解質近傍にある Ni 粒子表面で解離吸着し、反応サイトである Ni 粒子、電解質、

気相の三相界面 (A) へ移動する。ここで電解質中の酸化物イオンとの間で電荷移動反応が生じ、水素は酸化物イオンと反応して水蒸気となり、電子と酸素空孔を生じる。水蒸気はアノード中の空隙を拡散して排出され、電子はアノード中の Ni 相を伝導して外部回路へ流れる。酸素空孔は電解質中をカソード側へ伝導してカソード反応に供される。また、電荷移動反応はアノードと電解質界面近傍のアノード内部 (B) でも生じると考えられている。

アノードには、電気化学的観点、および機械的観点からいくつかの特性が要求される。電気化学的観点からは、電極反応に起因する分極を低減するために、燃料の酸化反応に対する触媒活性と燃料および燃焼排ガスの供給・排出を円滑に行うためのガス透過性、イオン伝導性および電子伝導性が求められる。前の二者は燃料の酸化反応速度を高め、電気化学反応に起因する分極を低減するために必要とされる。最後者は電極反応により生じた電子を外部回路に運ぶために必要である。すなわち、これらは後述するように3種類の浸透(パーコレーション)問題である。

機械的観点からは、電解質材料との熱膨張率の整合性が求められる。電解質との熱膨張率の差が大きい場合には、アノードの剥離や内部応力の発生によるアノード、あるいは電解質の破壊が生じる可能性がある。

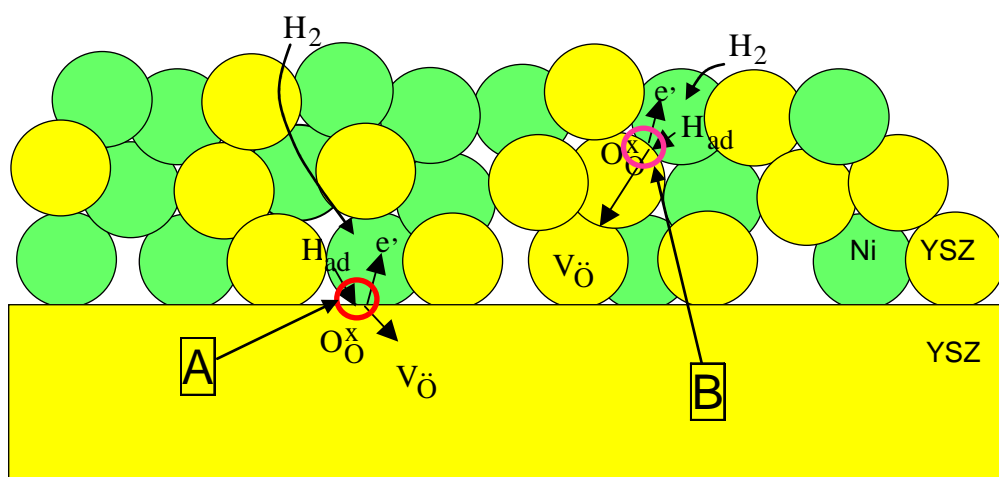


Figure 1- 14. Schematics of anodic reactions at the triple phase boundary of site **A** and site **B**, showing interpenetrating of pores, electric conductor (Ni) and oxide ion conductor (YSZ) for oxides ions.

アノードの性能は、Ni 相、YSZ 相、空隙の 3 相の組成と微細構造に大きく影響される。Ni 相の体積分率が高く、かつ粒子が細かければ、多くの反応サイトを提供し、分極の小さなアノードを得ることができる。しかしながら、Ni は焼結し易いために、初期には細かく、高分散であった Ni 相の構造も、稼働時間の経過とともに Ni の焼結が進行して、粒子は粗大化し、かつ空隙の消滅が進行してアノードの性能は劣化する。また、Ni 相の体積分率が高いと、電解質との熱膨張率の整合性が失われて、電解質からの剥離、あるいは破壊に至ることとなる。アノードに要求される特性は、組成、あるいは粒径との関係において相反するものであり、いかにこれらを調和させるかが鍵となる。

その一方で、固体酸化物形燃料電池は作動温度が高いため、起動・停止時において大きな温度変化が避けられない。急速に温度を昇降すれば大きな温度勾配が生じ、熱膨張により応力がかかる。また、燃料と酸化剤が非対称に流入するため、発電反応をセル内で均一に行わせるのは極めて困難である。発電反応はジュール発熱を含むため、反応が激しく起こっている部位では温度が高くなる。一方、メタン等の炭化水素燃料を水蒸気とともに導入して内部改質して得られた一酸化炭素や水素を燃料とする場合には、改質反応が吸熱反応であるため温度が下がる。このように固体酸化物形燃料電池の構成要素内に生じる温度勾配は非常に複雑で、運転条件によって大きく変化する特徴がある。構成要素間の熱膨張特性の整合性が確保されていても、構成要素内に温度の不均一性が生じると、熱膨張差による応力が生じ、接合面の剥離や材料の破壊を引き起こす可能性があり、これは発電性能の低下に直結する。起動・停止時および運転時に生じる温度分布を予測するために種々のモデリング・シミュレーションが行われているが、温度勾配を左右するアノードの比熱、熱伝導率、熱膨張特性といった熱物性値は、アノード設計の最適化に不可欠である。

Ni-YSZ サーメットにおける YSZ の役割は、Ni 粒子の焼結・粒成長を防止して、Ni 相の分散性と連続性、および Ni-YSZ サーメットの空隙を維持し、アノード反応サイトである有効な三相界面を創出するとともに、電解質との熱膨張差を緩和して、電解質からの剥離やクラックの発生を防止することにある。

本研究では、まず Ni、YSZ、および空隙の 3 相から構成される Ni/YSZ サーメットの電気伝導を、空隙が Ni および YSZ の従属相であることを考慮して後者 2 相の浸透（パーコ

レーション) 問題と考え、単純立方格子モデルで Ni/YSZ サーメットを表現する。これに浸透理論を適用することにより Ni 粒子の繋がり状態と Ni 体積分率の関係をシミュレートして Ni 粒子のネットワークの形成状況と Ni 体積分率の関係を明らかにし、電気伝導度の組成依存性からその妥当性を示す。さらに有効媒質理論にもとづき電気伝導度を組成と気孔率の関数として表現する近似式を導出し、実測値と比較して当該近似式の妥当性を示す。

次に、Ni/YSZ サーメットの室温から 1273 K までの平均熱膨張率の Ni 体積分率依存性を評価するとともに、室温において Ni/YSZ サーメットの Ni 相、および YSZ 相の残留応力測定を行い、Ni/YSZ サーメットの熱膨張挙動を明らかにする。

さらに、1073~1273Kにおいて種々の組成と気孔率を有する Ni/YSZ サーメットの比熱、熱拡散率、熱伝導率を測定して、SOFC 内部に形成される温度分布の評価に不可欠な熱伝導率を組成と空隙率の関数として表示する式を導出する。

最後に、高性能のアノードを得るために、Ni/YSZ サーメットアノードの電極性能と原料として用いる Ni と YSZ の粒径の関係について電気化学測定、および単純立方格子モデルによるコンピューターシミュレーションにより検討し、最適条件を明らかにしてアノード設計指針を得ることを目的とする。

1.7.2 本論文の構成

本論文は、以上の背景と目的にもとづいて、本章「緒論」をはじめとする 6 章から構成される。

第 1 章「緒論」では、本研究の背景、燃料電池の種類、固体酸化物形燃料電池の構成と電気化学理論にもとづく作動原理、および各構成要素に用いられる電池材料の開発の歴史について述べる^{*}。さらに標準アノード材料として用いられる Ni/YSZ サーメットの電氣的、機械的、熱的および電気化学的特性の組成、微細構造依存性に関する既往の研究について通覧し、未解決の課題について明らかにした後、本研究の目的について述べる。

第 2 章「浸透理論による Ni/YSZ サーメットの電流パスの解析」では、Ni/YSZ サーメットの電気伝導度の Ni 濃度依存性について、実験と浸透理論にもとづくモンテカルロシミュ

^{*}転載許可を要する Fig. 1-7, 1-8, 1-9, 1-11 については許可取得済。

レーションの両面から考察を加える。また、電気伝導度の経時的な低下が Ni 粒子の焼結による伝導パスの部分的な切断によるものであることをシミュレーションにより明らかにする。さらに有効媒質理論にもとづき電気伝導度を組成、気孔率の関数として表現する近似式を導出し、その妥当性を示す。

第 3 章「Ni/YSZ サーマットの熱膨張率と残留応力」では、Ni/YSZ サーマットの室温から 1273 K までの平均熱膨張率を測定し、その組成依存性を明らかにするとともに、混合物の熱膨張モデルと比較する。また 1273 K において焼鈍した Ni/YSZ サーマット中の Ni 相、および YSZ 相の残留応力測定を室温で行い、応力値を混合物の残留応力モデルにもとづき解析する。

第 4 章「高温における Ni/YSZ サーマットの熱定数」では、Ni/YSZ サーマットの 1073～1273K における比熱、熱拡散率、熱伝導率と組成、空隙率の関係を実験的に検討する。また修正有効媒質理論にもとづき、1273K における熱伝導率を組成と空隙率の関数として表示する式を導出し、実測値との比較からその妥当性を示す。

第 5 章「Ni/YSZ サーマットアノードの分極と粒径の関係」では、スラリーコート法により YSZ 基板上に作製した種々の Ni 粒径、YSZ 粒径を有する Ni/YSZ サーマットアノード半電池の電気化学測定を行い、アノードの設計指針を得るために不可欠な粒径と分極の関係を明らかにする。また Ni/YSZ サーマットに単純立方格子モデルを適用し、モンテカルロシミュレーションにより計算した粒径と三相界面長の関係をもとに分極と粒径の関係式を導出する。これにもとづく分極の計算値と実測値を比較し計算式の妥当性を検証し、分極を低減させるための粒径の条件について検討する。

第 6 章では、本論文を総括するとともに、本研究のこれまでの SOFC 開発における位置付けについて述べる。

第1章 参考文献

- (1) IPCC Working Group I, “Climate Change 2007 The Physical Science Basis”, Cambridge University Press, Cambridge (2007) pp. 137-153
- (2) 気象庁, ”日本の年平均気温の平年差の経年変化(1998～2009年), <http://www.data.kishou.go.jp/climate/cpdinfo/temp/an.jpn.html>.
- (3) 環境省温暖化影響統合予測プロジェクトチーム, “地球温暖化「日本への影響」—最新の科学的知見—,” 環境省(2008).
- (4) “気象変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書,” (1997), : <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/mechanism/kpeng-j.pdf>.
- (5) 平成九年四月十八日法律第三十七号, “新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法” 第一章第一条, (1997).
- (6) http://kantei.go.jp/jp/hatoyama/statement/200909/ehat_0922.html.
- (7) 経済産業省, “エネルギー基本計画,” (2010).
- (8) 内閣府原子力委員会, “核融合研究開発基本問題検討会(第3回)資料,” (2003).
- (9) 総合資源エネルギー調査会基本問題委員会, “新しい「エネルギー基本計画」策定に向けた論点整理(案)”平成23年12月6日: <http://www.enecho.meti.go.jp/info/committee/kihonmondai/6th/6-1.pdf>.
- (10) 環境省温室効果ガス排出量算定方法検討会, ”平成14年度エネルギー・工業プロセス分科会報告書(燃料), ”環境省(2002).
- (11) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, ”非在来型資源の可能性,”JOMEC NEWS **26** (2011) 6-7.
- (12) 経済産業省資源エネルギー庁, ”エネルギー白書 2013,” 経済産業省資源エネルギー庁 (2013) pp.80-114.
- (13) 東京電力(株)ホームページ: <http://www.tepco.co.jp/ecc/report/glb/05-j.html>.
- (14) 東京電力(株)ホームページ: <http://www.tepco.co.jp/cc/press/0761502-j.html>.
- (15) 電気事業連合会, ”Energy Note”, No.13 (2007), p. 3.

- (16) 経済産業省資源エネルギー庁, “平成16年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書2005)”, (2005) : <http://enecho.met.go.jp/topics/hakusho/2005/html>.
- (17) W. R. Grove, “On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum,” *Philosophical Magazine*, **14** (1839) 127-130.
- (18) U. S. Department of Energy’s Office of Fossil Energy, “Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)”, EG&G Technical Services, Inc. (2004) Section1 pp.7-12.
- (19) 日本セラミックス協会, “燃料電池材料”, 日刊工業新聞社(2007)p. 8.
- (20) 高橋武彦, “燃料電池 第2版,” 共立出版, 東京 (1992), pp.41-145.
- (21) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会, “水素・燃料電池ハンドブック,” オーム社, 東京 (2006), pp.17-30.
- (22) J. H. Park and R. N. Blumenthal, “Electrical Transport an 8 Mole Percent Y_2O_3 - ZrO_2 ,” *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2867-2876.
- (23) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock, “Metallurgical thermochemistry Forth Edition,” Pergamon Press, Oxford (1967) p. 424.
- (24) J. H. Kuo, H. U. Anderson and D. M. Sparlin, “Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped $LaMnO_3$: Defect Structure, Electrical Conductivity and Thermoelectric Power,” *J. Solid State Chemistry*, **87** (1990) 55-63.
- (25) T. H. Etsell and S. N. Flengs, “The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes,” *Chemical Reviews*, **70** (1970) 339-376.
- (26) T. Kawashima and M. Hishinuma, “Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites Using Percolation Theory,” *Transactions, JIM*, **37** (1996) 1397-1403.
- (27) W. J. Weber, C. W. Griffin and J. B. Bates, “Effect of Cation Substitution on Electrical and Thermal Transport Properties of $YCrO_3$ and $LaCrO_3$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1987) 365-270.
- (28) 川島 健, 未発表データ.
- (29) F Haber, A Moser “Das Generatorgas- und das Koh-. Lenelement,” *Z Elektrochem*,

- 11 (1905) 593-609.
- (30) W. Nernst, "Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen," Z. Elektrochem, **6** (1899) 41-43.
- (31) E. Baur and H. Preis, "Über Brennstoffketten mit Festleitern." Z. Elektrochem. **43** (1943) 727-732.
- (32) C. Wagner "Über den Mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernststift." Naturwissenschaften **31**(1943) 265-268.
- (33) F. Hund, "Aromale Mischkristalle im System ZrO_2 - Y_2O_3 , Kristallbau der Nernst-Stifte", Z. Elektrochem, Angew Physic Chem. **55** (1951) 363-366.
- (34) K. Kiukkola and C. Wagner, "Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes," **104** (1957) 379-387.
- (35) W. E. Tragert, "Fuel Cell," US-P3, 138, 487, filed 28, 2, 1961 (1964).
- (36) W. E. Tragert, "Fuel Cell with Stabilized Zirconia Electrolyte and Nickel-silver Alloy Anode," US-P3, 296, 030, filed 1, 1, 1962 (1966).
- (37) W. Osew, "Fuel Cell," US-P 3, 281, 273, filed 5, 5, 1961 (1966).
- (38) D. T. Bray, L. D. Lagrange, U. Merten, and C. D. Park, "Fuel Cell Having Zirconia-containing Electrolyte and Ceramic Electrodes," US-P3, 300, 344 filed 27, 6, 1962 (1967).
- (39) R. J. Ruka and J. Weissbart, "Electrochemical Method for Separating O_2 from a Gas, Generating electricity, Measuring O_2 partial pressure, and Fuel Cell," US-P3, 400, 054, filed 24, 7, 1961 (1968).
- (40) J. Weissbart and R. J. Ruka, "A Solid Electrolyte Fuel Cell," J. Electrochem.Soc., **109** (1962) 723-726.
- (41) N. Christiansen, J. B. Hansen, H. Holm-Larsen, S. Linderorth, P. H. Laesen, P. V. Hendriksen, and A. Hagen, "Solid Oxide Fuel Cell Development at Topsoe Fuel Cell A/S and RisØ National Laboratory, " ECS Transactions, **7** (1) (2007) pp. 31-38.
- (42) S. Auliah, S. Amarasingre, J. Love, R. Ratnaraj, A. Summergeene, M. Watts,

- “Support Structures for SOFCs Operating At High Power Density and Fuel Utilization,” *ibid.*, **7** (1) (2007) pp. 51-58.
- (43) S. Mukerjee, K. Haltiner, R. Kerr, L. Chick, V. Sprenkle, K. Meinhardt, C. Lu, J. Y. Kim, K. S. Weil, “Solid Oxide Fuel Cell Development: Latest Results,” *ibid.*, **7** (1) (2007) pp. 59-65.
- (44) M. Shibata, N. Murakami, T. Akbay, H. Eto, K. Hosio, H. Nakajima, J. Kano, F. Nishiwaki, T. Inagaki, and S. Yamasaki, “Development of Intermediate-Temperature SOFC Modules and Systems,” *ibid.*, **7** (1) (2007) pp. 77-83.
- (45) A. O. Isenberg, “Growth of Refractory Oxide Layers by Electrochemical Vapor Deposition (EVD) at Elevated Temperatures,” in Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Process for Energy Conversion and Storage, The Electrochemical Society Inc., 77-6 (1977) pp.572-583.
- (46) H. H. Möbius, “On the History of Solid Electrolyte Fuel Cells.” *J. Solid Electrochem.*, **1** (1997) 2-16.
- (47) H. G. Scott, “Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System,” *J. Mater. Sci.*, **10** (1975) 1527-1537.
- (48) L. スマート, E. ムーア (河本邦仁, 平尾一之訳), “入門固体化学,” 化学同人 京都 (1996) p.31.
- (49) F. A. Kröger, “The Chemistry of Imperfect Crystals Volume 2; Imperfection Chemistry of Crystalline Solids,” 2nd version, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1974) pp. 1-46.
- (50) D. W. Strickler and W. G. Carlson, “Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System $\text{CaO}\cdot\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (1964) 122-127.
- (51) A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McVoy, M. B. Mogensen, S. Singhal and J. M. Vohs, “Advanced Anodes for High Temperature Fuel Cells”, *Nature Materials*, **3** (2004) 17-27.

- (52) H. S. Spacil, "Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode," US-P 3, 503, 809, filed 30, 10, 1964 (1970).
- (53) D. D. Button and D. H. Archer, "Development of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ air electrodes for solid electrolytes fuel cells," Presented at the American Ceramic Society 68th Annual Meeting, Washington, DC, 7 May 1966.
- (54) S. P. Mitoff, "High Temperature Electrical Conductor Comprising Praseodymium Cobaltate," US-P 3, 533, 849, filed 12. 6. 1967 (1970)
- (55) E. F. Sverdrup, D. H. Archer, and A. D. Glasser, "Stannic Oxide and Indium. Oxide Films as Air Electrodes for High-Temperature Coal Reacting Fuel Cells," *Advan. Chem. Ser.*, **90** (1969) 301-14
- (56) F. J. Rohr, "High-Temperature Fuel Cells," in "SOLID ELECTROLYTE: General Principles, Characterization, Materials, Applications" ed. by P. Habgenmuller and W. van Gool, Academic Press, New York (1978) pp.431-450.
- (57) D. H. Archer, E. F. Svedrup, W. A. English and W. G. Carlson, "An Investigation of Solid Electrolyte Fuel Cells," *Tech. Doc. Rept. ASD-TDR-63-448* (1963).
- (58) C. C. Sun, E. W. Hawk, and E. F. Sverdrup, "Electrical Evaluation on Doped and Undoped Cobalt Chromites the Interconnection Materials for High-Temperature, Zirconia-Electrolyte, Fuel Cell Bateriaes," *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 1433-1438.
- (59) D. B. Meadowcraft, "Some Properties of Strontium-doped Lanthanum Chromite," *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **2** (1969) 1225-1233.
- (60) W. Baukal, W. Kuhn, H. Kleismager and F. J. Rohr, " Das Elektrodenverbindungs material, Ein Zentrales Bauelement in Hochtemperatur-Brennstoffzellen – Teil II: Untersuchung Ausgewählter Hochleitfähiger Mischoxide," *J. Power Sources*, **1** (1976) 203-213.
- (61) C. S. Tedmon, Jr., Sotia, and D. W. White, "Electrochemical Cell Including Iron-Chromium Alloy Conductor Connected to Cathode," US-P 3, 516, 865 filed Aug.

- 30, 1967 (1970).
- (62) M. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram Soc.*, **76** (1993) 563-588.
- (63) W. Feduska and A.O. Isenberg, "High-Temperature Solid Oxide Fuel Cell – Technical Status," *J. Power Sources*, **10** (1983) 89-102.
- (64) K. Kendall, N. Q. Minh and S. C. Singhal, "Cell and Stack Designs," in "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications," ed. by S. C. Singhal and K. Kendall, Elsevier, Oxford, (2003) pp.197-228.
- (65) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa and K. Hashimoto, "Preparation of Ni Pattern Electrode on YSZ and Their Electrochemical Properties in H₂-H₂O Atmosphere," *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2129-2134.
- (66) A. Bieberle, L. P. Meier and L. J. Gauckler, "The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes," *J. Electrochem Soc.*, **148** (2001) A646-A656.
- (67) D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Mrazel, "Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets," *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 2141-2146.
- (68) E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schießl, "Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94** (1990) 978-981.
- (69) M. Marinsek, S. Pejovnik and J. Macek "Modeling of Electrical properties of Ni-YSZ Z Composite," *J. European Ceramic Society*, **27** (2007) 959-964.
- (70) S. K. Pratihari, A. D. Sharma and H. S. Maiti, "Electrical Behavior of Nickel Coated YSZ Cermet Prepared by Electroless Coating Technique," *Materials Chemistry and Physics*, **96** (2006) 388-395.
- (71) S. Majumdar, T. Claar and B. Flandermeyer, "Stress and Fracture Behavior of Monolithic Fuel Cell Tapes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986) 628-633.
- (72) T. Setoguchi, H. Itoh, M. Sawano, K. Eguchi and H. Arai, "Preparation of Porous Electrodes and Stabilized Zirconia Thick Films for Solid Oxide Fuel Cells,"

- Proceedings of SOFC-Nagoya, (1989) pp.105-110.
- (73) M. Mori, T. Yamamoto and H. Itoh, "Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation," *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1374-1381.
- (74) R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, "Influence of Porous Composite Microstructure on the Processing and Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Solid State Ionics*, **166** (2004) 251-259.
- (75) S. K. Pratihari, A. D. Sharma and H. S. Maiti, "Properties of Ni/YSZ Porous Cermets Prepared by Electroless Coating Technique for SOFC Anode Application," *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 7220-7226.
- (76) H. Binkele, "Significance of discrete Lorenz function levels at high temperatures resulting from new metallic conductivity measurements," *High Temperature-High Pressures*, **18** (1986) 559-607.
- (77) D. P. Hasselman, L. F. Johnson, L. D. Bentsen, R. Syed, H. I. Lee and M. V. Swain, "Thermal Diffusivity and Conductivity of Dense Polycrystalline ZrO₂ Ceramics: A Survey," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (1987) 799.
- (78) M. Radovic, E. R. Curzio, R. M. Trejo, H. Wang and W. D. Porter, "Thermochemical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity," *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II* ed. by N. P. Bansal, John Wiley & Sons, Hoboken (2007) pp.79-85.
- (79) S. Nagata, A. Momma, T. Kato and Y. Kasuga, "Numerical Analysis of Output Characteristics of Tubular SOFC with Internal Reformer," *J. Power Sources*, **101** (2001) 60-71.
- (80) H. Mahcene, H. B. Moussa, H. Bouguettaia, D. Bechki, S. Babay and M. S. Meftah, "Study of Species, Temperature Distributions and the Solid Oxide Fuel Cells Performance in a 2-D Model," *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** (2011) 4244-4252.

- (81) S. Wongchanapai, H. Iwai, M. Saito and H. Yoshida, "Selection of Suitable Operating Conditions for Planar Anode-supported direct-internal-reforming Solid-oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **204** (2012) 14-24.
- (82) S. Farhad, A. S. Fung and F. Hamdullahpur, "Effect of Composite Electrode Microstructure on Temperature Distribution in Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, **99** (2013) 9-14.
- (83) M. Andersson, J. Yuan and B. Sundén, "SOFC Modeling Considering Hydrogen and Carbon Monoxide as Electrochemical Reactants," *J. Power Sources*, **232** (2013) 42-54.
- (84) A. Kulikovskiy, "A Simple Equation for Temperature Gradient in a Planar SOFC Stack," *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 308-312.
- (85) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, "Characteristics of Slurry Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3042-3047.
- (86) 村上修三, 秋山幸徳, 石田 登, 三宅泰夫, 西岡正人, 伊藤靖彦, 斎藤俊彦, 古川修弘, "固体酸化物形燃料電池に関する研究 (I) 電極性能に及ぼすニッケルアノード中のジルコニア含有量の影響," *電気化学*, **59** (1991) 320-324.
- (87) 斎藤俊彦, 秋山幸徳, 石田 登, 安尾耕司, 谷口俊輔, 村上修三, 古川修弘, "固体酸化物形燃料電池に関する研究 II Ni サーメット燃料極性能に及ぼす原料粉末の粒径, 混合量の影響," *電気化学*, **61** (1993) 228-233.
- (88) F. P. F. van Berkel, F. H. van Heuveln and J. P. P. Huijismans, "Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Electrode by Impedance Spectroscopy and V-I Characteristics," *Solid State Ionics*, **72** (1994) 240-247.
- (89) H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida and T. Maruyama, "Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC," *Solid State Ionics*, **132** (2000) 253-260.
- (90) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, "Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO-YSZ Composite Particles," *J. Power Sources*, **110** (2002) 91-95.

- (91) K. Sato, G. Okamoto, M. Naito and H. Abe, "NiO/YSZ Nanocomposite Particles Synthesized via Co-precipitation Method for Electrochemically Active Ni/YSZ Anode," *J. Power Sources*, **193** (2009) 185-188.
- (92) S. Sumi, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, T. Suzuki and Y. Fujishiro, "Effects of Anode Microstructure on Mechanical and Electrochemical Properties for Anode-Supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceramic. Soc.*, **96** (2013) 3584-3588.

第2章 浸透理論による Ni/YSZ サーメットの電気伝導の解析

2.1 緒言

Ni/YSZ サーメットアノードにおける電極反応は、電解質、アノード中の Ni、空隙の三相界面 (TPB), およびその近傍で生じるとされている⁽¹⁾⁽²⁾。単位面積当たりの電極反応サイトを増やすことでより分極の小さなアノードを得ることができるため、アノードと電解質の界面、およびその近傍において、アノード中の Ni 粒子が高密度、かつ良好に分散した構造が望まれる。また三相界面を形成する Ni 粒子が電極として有効に機能するためのアノードの構造として、燃料の供給および燃焼排ガスの排出のための空隙と界面からインターコネクトに至るまでの Ni 粒子同士の繋がりによる電流パスの形成が必要である。図 2-1 は電解質、アノード、インターコネクトの断面におけるアノード反応の模式図である。アノードと電解

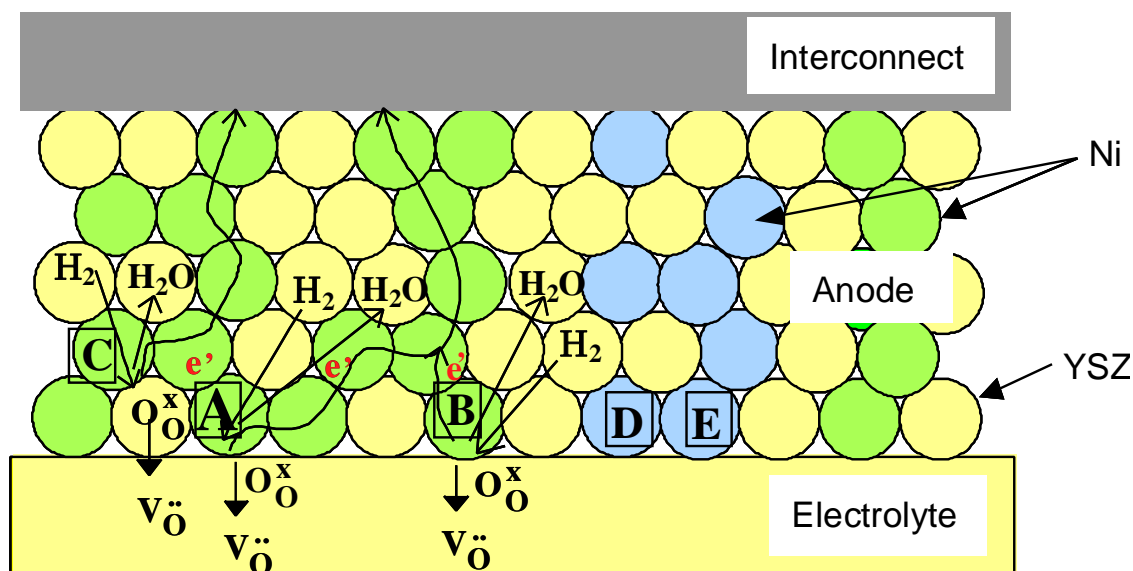


Figure 2-1. Schematic illustration of electron transfer to the reaction sites of Ni marked [A] through [E]; [A], [B] and [C] are active sites while non-active for [D] and [E] due to no electrical connection to interconnect.

質の界面，あるいはその近傍に位置する Ni 粒子 A, B, C, D, E のうち，A, B, C が形成に関与する三相界面では電極反応が生じるが，D, E が形成に関与する三相界面では電極反応は生じない。その理由は，D, E からインターコネク特に至るまでの Ni 粒子同士の繋がりが無いために，電解質からインターコネク特までの電流パスが形成されていないことによる。

電解質とアノードの界面からインターコネク特までの Ni 粒子の繋がりを確保するには，アノードの Ni 体積分率を高めればよい。しかしながら Ni 体積分率が高いと電解質との熱膨張率の差がより拡大することにより電極が剥離しやすくなり，アノード形成⁽³⁾および耐久性⁽⁴⁾⁽⁵⁾の点で問題が生じる。したがって Ni 体積分率は，アノードと電解質の熱膨張率の差を拡大することなく，電解質とアノードの界面に存在する Ni 粒子からインターコネク特までの電流パスを確保するという，相反する特性を維持するためにアノードの設計において極めて重要な因子である。

Ni/YSZ サーメットの電気伝導度の Ni 体積分率依存性について多くの測定が行われてきた^{(6)・(10)}。これらの結果は，両者の関係が S 字型を呈し，電気伝導度が急激に増大する Ni 体積分率（浸透閾値）が存在する点で一致している。ただし，急激な電気伝導度の増大をもたらす浸透閾値は Ni と YSZ の粒径比や微細構造により異なる。Ni と YSZ の粒径が同じ場合，浸透閾値はほぼ 0.3 であるが，YSZ よりも Ni の粒径が小さい場合，浸透閾値は 0.3 よりも小さくなる。しかしながら，電気伝導度測定からは，アノードに含まれている Ni のうち，導電に関与して有効な三相界面の形成に寄与する Ni 体積分率については全くわかっていない。そこで本章では浸透理論にもとづくモンテカルロシミュレーションと電気伝導度測定により，Ni/YSZ サーメットの電気伝導を担う Ni 粒子の繋がり状態と Ni 体積分率との関係について解析する。さらに，電気伝導度を Ni 体積分率と気孔率の関数とする近似式を導出する。

2.2 電気伝導度測定

2.2.1 試料の作製

Table 2-1. Volume fractions of Ni and YSZ, and porosity of porous Ni/YSZ cermet samples for electrical conductivity measurements

Sample	Ni-volume fraction of total solids, X	YSZ-volume fraction of total solids	Porosity, P
V-0	0.00	1.00	0
V-10	0.10	0.90	0.09
V-20	0.22	0.78	0.16
V-30	0.32	0.68	0.20
V-40	0.44	0.56	0.29
V-50	0.54	0.46	0.28
V-60	0.63	0.37	0.30
V-70	0.72	0.28	0.35
V-100	1.00	0.00	0

電気伝導度測定に供した Ni/YSZ サーメットは以下の手順にしたがって作製した。所定量の NiO 粉末（添川理化学，純度 99.9 mass%以上）および YSZ 粉末（東ソー TZ-8Y，組成：ZrO₂: 92 mol%，Y₂O₃: 8mol%）に結着剤としてポリビニルブチラール(PVB)を加えて YTZ (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals)製ボールミルを用いて 86.4 ks (6h)粉砕，混合した。得られた混合粉体を 100 MPa の圧力で直径 60 mm ，厚さ 5 mm の円板状にプレス成型したのち，大気中 1723K で 21.6 ks 焼成した。さらにこれを 1273K，N₂-4%H₂ 雰囲気中で 43.2 ks (12h) 保持して NiO を Ni に還元し，Ni/YSZ サーメットを得た。緻密な純 Ni については，Ni プレート（ニラコ，純度 99.9 mass%以上）を用いた。ここから 3 mm x 4 mm x 40 mm の直方体を切り出し電気伝導度測定に供した。表 2-1 は，供試試料の Ni，YSZ の体積分率，ならびに空隙率を示したものである。これらの値は，化学組成と Ni（理論密度 8.90 x 10³ kg/m³）と YSZ（理論密度 5.96 x 10³ kg/m³）が単純混合しているとして求めた理論密度と，見かけの密度より計算した。

2.2.2 電気伝導度測定

電気伝導度測定は直流 4 端子法により行った。図 2-2 に示すように，供試試料に直径 0.3 mm の白金線を長手方向に垂直に 4 箇所巻き付け，内側の 2 箇所を電圧端子，外側の 2 箇所

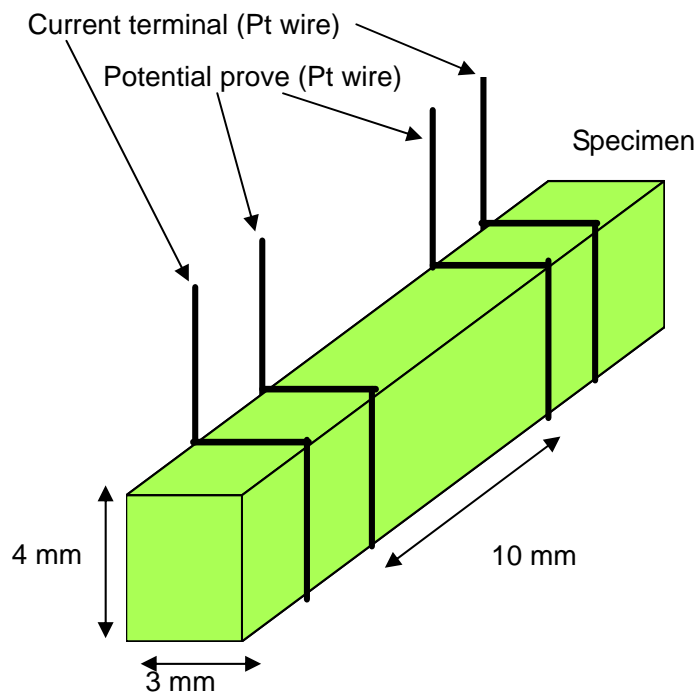


Figure 2-2. Schematic illustration of specimen for electrical conductivity measurement by DC-four terminal method.

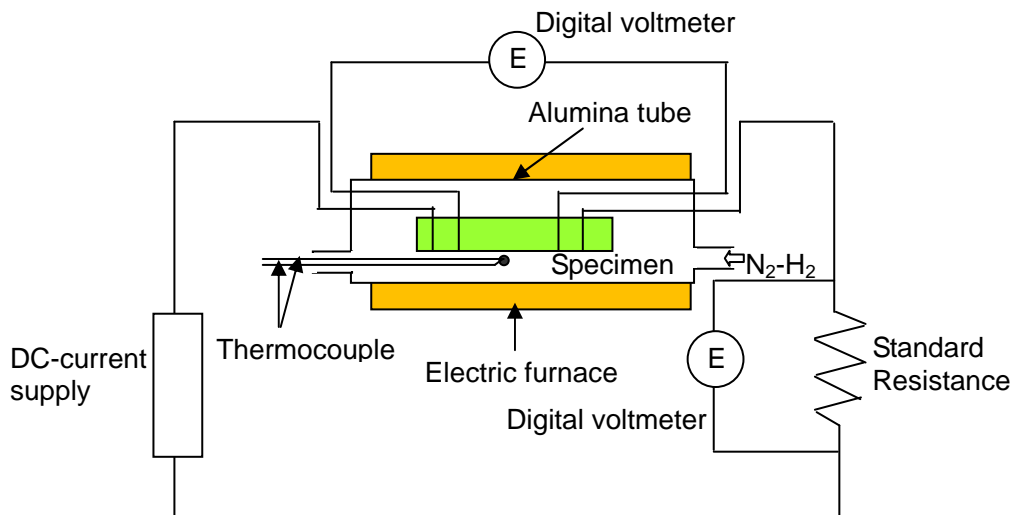


Figure 2-3. Schematic illustration of experimental apparatus for electrical conductivity measurement of Ni/YSZ cermet at high temperatures.

所を電流端子とした。電圧端子の間隔は 10 mm とし、電流端子は電圧端子からそれぞれ 5mm の間隔とした。図 2-3 に示すように、カンタル発熱体を有する電気炉中に試料を設置し、1073 K～1273 K の範囲の所定温度に制御した。ガルバノスタット（東方技研 2000 型）により定電流を通電し、電圧端子間の電圧降下を高入力インピーダンスのデジタルマルチメーター（HP 34401A）で測定した。回路に直列に接続した標準抵抗（横河電機 2792A 100 mΩ～1 kΩ）の両端の電圧降下をデジタルマルチメーター（HP 34401A）で測定し、電流値を決定した。電位端子間の電圧降下、通電電流、試料の寸法から、電気伝導度を求めた。測定は Ni の酸化を防止するために N₂-4%H₂ 雰囲気中で実施した。X線回折装置（XRD, Philips PW1700）、走査型電子顕微鏡（SEM, JEOL JSM5400）、エネルギー分散型 X 線分析装置（EDX, JEOL JED2001）を用いて供試試料の相の同定、微細構造観察、および Ni の面分析を行った。

2.3 モンテカルロシミュレーション

2.3.1 浸透理論

浸透理論は、注目する粒子の系内での繋がり状態、およびその特徴が系の性質への反映状態を対象とする理論である。浸透という考え方は Flory によって導入された⁽¹¹⁾。彼は枝分かれした分子が化学結合によって巨大な網目構造を形成し、ゲル化する過程について論じた。その後 Broadbent と Hammersley は浸透という名称そのものを導入して、媒体中の流体の展開についてより数学的、すなわち幾何学的かつ確率論的に解析した⁽¹²⁾。彼らは媒体中の流体の展開には全く異なる 2 つのメカニズムが存在することを考案した。一つは拡散として知られている流体そのもののもつランダムさが媒体中の展開ルートを決める方式である。他の一つは媒体のランダムさが流体の展開ルートを決める方式である。後者は全く新しい概念で、彼らはこれをコーヒーのパーコレーターの中で、轆いたコーヒーの粉末の隙間をお湯が浸透する現象に擬えて浸透と名付け、多孔体に吸着した気体分子の多孔体内部への移動と多孔体中の気孔の分布の関係や、果樹園における葉枯病の伝染と木々の配置の関係について分析した。

さて、図 2-4 に示すような正方格子を考える。格子は十分に大きく、境界の影響は無視で

きるとする。正方格子のうちランダムにいくつかを選んで黒く塗りつぶす。黒く塗りつぶされた正方格子について隣り合った格子, すなわち最近接格子から形成される集団をクラスターと呼ぶ。正方格子の上下, 左右方向に達するクラスターが形成された場合に, このクラスターは系を浸透するといい, これを浸透クラスターという。このような形で浸透する過程をサイトパーコレーションという。

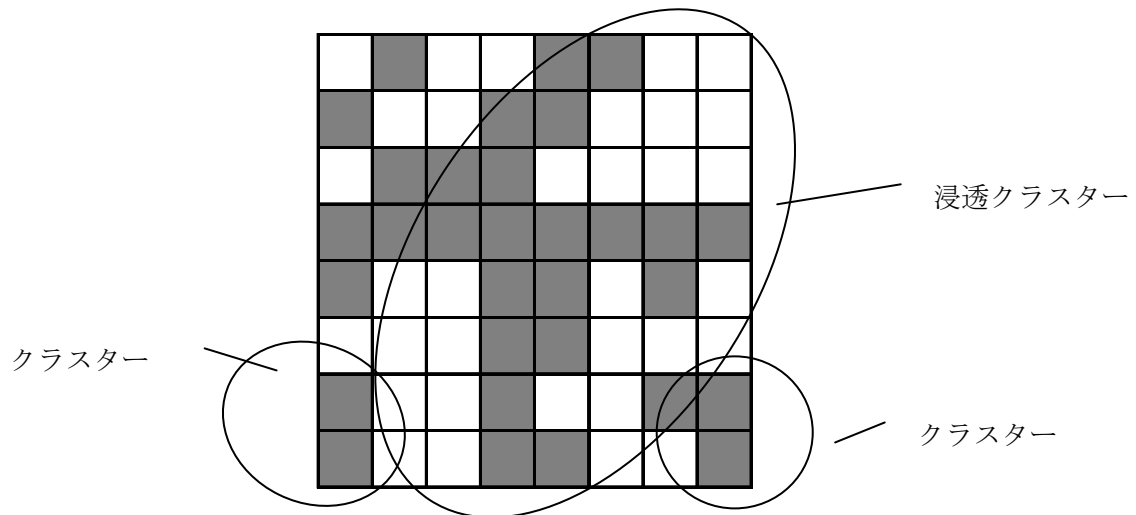


Figure 2-4. Schematic illustration of a site percolation on the two-dimensional square lattice showing a percolation cluster and isolated clusters.

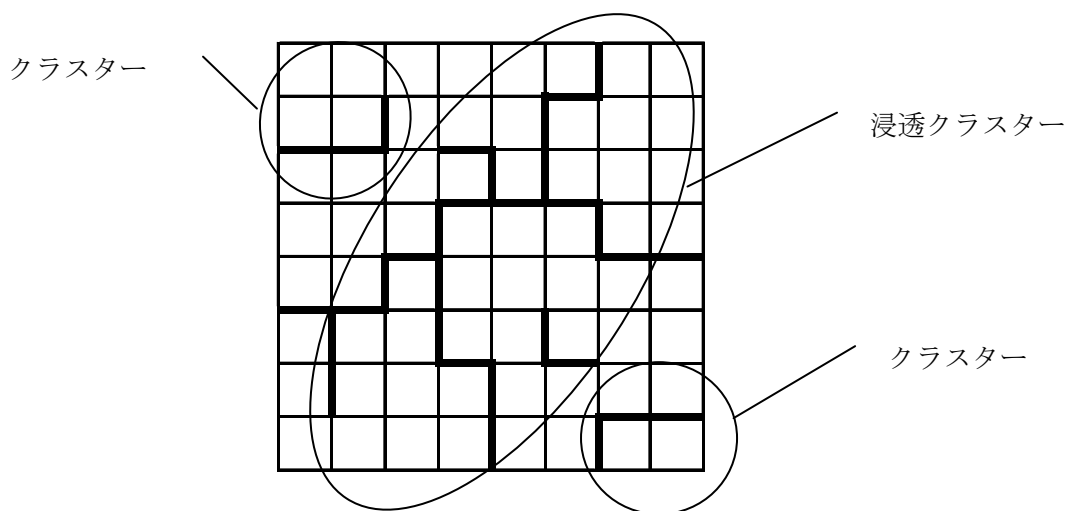


Figure 2-5. Schematic illustration of a bond percolation on the two-dimensional square lattice showing a percolation cluster and isolated clusters.

一方、図 2-5 に示すように格子点同士をランダムに太い線分で繋げる。今度はこの太い線分で繋がった部分をクラスターとよぶ。正方格子の上下、左右方向に達するクラスターが形成された場合に、このクラスターは系を浸透するといひ、このクラスターを浸透クラスターという。このような形で浸透する過程をボンドパーコレーションという。両者には本質的な相違はなく、ボンドパーコレーションは、辺が格子点となるような格子を考えれば、サイト過程に変換することができる。(なお、正方格子のサイトパーコレーションと三角格子のボンドパーコレーションは等価である。)

図 2-4 において、黒く塗った正方形を導電体、白い部分を絶縁体とすれば、一つの辺から対辺への導電現象はサイトパーコレーションと考えることができる。Last と Thouless は穴を開けたカーボン紙を対象に電気伝導度を測定した。導電体（カーボン紙）と絶縁体（穴）から構成される二相物質の電気伝導度と導電体面積率の関係について浸透理論による解析を行い、電流パスが形成される最低の導電体面積率と正方格子のサイトパーコレーションによる浸透閾値がほぼ一致することを見いだしている⁽¹³⁾。

同様にして導電体粒子と絶縁体粒子の混合物の導電現象も三次元のサイトパーコレーションと考えることができる。X線回折により、Ni/YSZ サーマットは Ni と YSZ の単純な混合物であり、Ni と YSZ の化合物は存在しないことが判明している⁽¹⁴⁾。また Ni と YSZ の電気伝導度を比較すれば YSZ は Ni に対して絶縁体とみなせる。したがって Ni/YSZ サーマットの導電機構に対して、Ni 粒子同士の繋がりにより形成される浸透クラスターを介してのサイトパーコレーションモデルを適用することには合理性がある。

2.3.2 コンピューターシミュレーション

Ni 粒子による浸透クラスターの形成について、浸透理論にもとづくモンテカルロシミュレーションを以下のようにして行った。電気伝導度測定に供した Ni/YSZ サーマットの破断面の SEM 像、および Ni-K α 像をみると^{*}、Ni 粒子、YSZ 粒子とも同じ大きさ、形状でランダムに分布している。そこで図 2-6 に示すように、Ni/YSZ サーマットを 36 x 36 x 36 個の同じサイズの立方体の Ni サイトと YSZ サイトのランダムな単純立方格子状の集合体と

^{*}図 2-14(A), (A')参照。

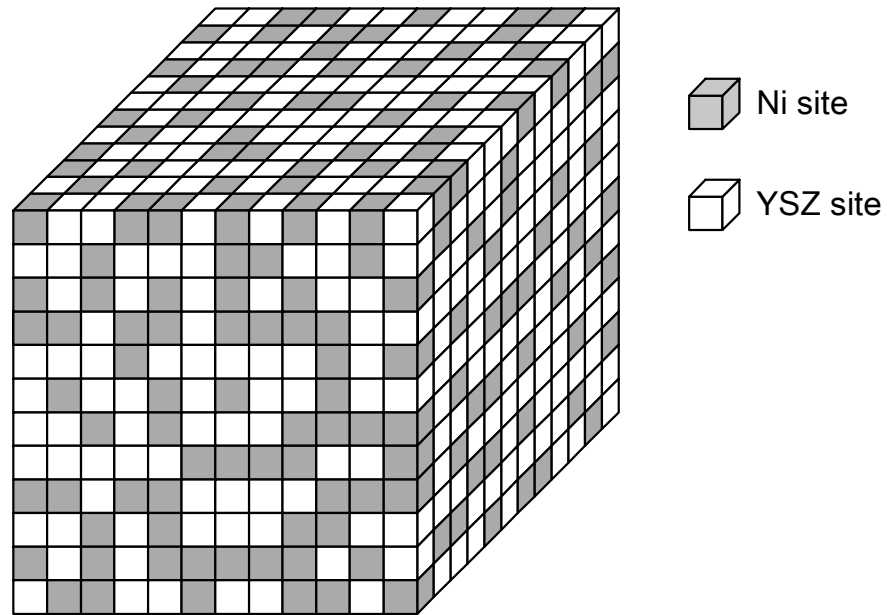


Figure 2-6. A simple cubic model of porous Ni/YSZ cermet. Both black (Ni) and white (YSZ) unit cubes are piled randomly into a 36 x 36 x 36 cube.

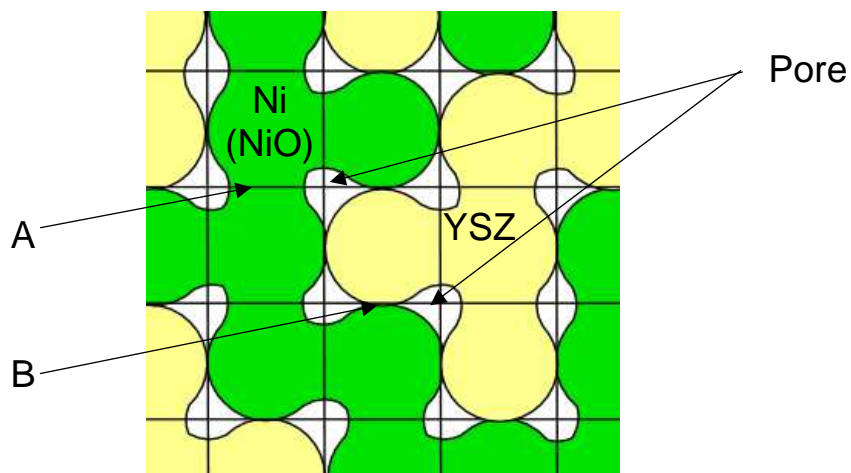


Figure 2-7. Location of Ni, YSZ and pore phases in the simple cubic model. Each site is occupied by Ni or YSZ particles and pores are situated in the sides of the sites. "A" represents a neck of Ni phase and "B" as an interface between Ni and YSZ.

みなす。Ni/YSZ サーマットは、実際には Ni 相、YSZ 相、および空隙の 3 相から構成される。一般に Ni/YSZ サーマットは、NiO と YSZ の混合粉体から作製される。自立膜型の場合、混合粉体をアルコールや水に懸濁させてスラリーとして、これを電解質板に塗布し、空

気中で焼成する。さらに水素で還元して Ni/YSZ サーメットアノードとする。支持膜型の場合、混合粉体に結合剤を加えてプレス成型したグリーンを空气中で焼成したのち、還元して Ni/YSZ サーメットアノードとする。図 2-7（簡単のために二次元で表記）に示すように単純立方格子において各サイトを Ni 粒子または YSZ 粒子が占める本モデルでは、焼結は同種の粒子間に結合部（ネック）が形成され（図中 A）、これが成長することにより進行するために空隙はネックの周囲または Ni 相と YSZ 相の界面の周囲に存在する⁽¹⁵⁾。したがって空隙は各サイトの稜に存在すると考えてよい。NiO の YSZ への溶解度は小さく、NiO と YSZ はネックを形成しない（図中 B）⁽¹⁶⁾。NiO を Ni に還元すると体積が減少し、空隙が拡大する。

次にモンテカルロ法により所定の組成に対する Ni サイトを決定する。Ni サイトと Ni サイトが隣接した場合に浸透するとみなす。これはサイトパーコレーションである。サイトパーコレーションにより立方体の一面から反対側の面まで Ni のネットワークが形成される場合、このネットワークは浸透クラスターである。この浸透クラスターが Ni/YSZ サーメットの電気伝導を担う。すべてのサイトについて浸透するか否かの判断を、Hoshen-Kopelman のアルゴリズム⁽¹⁷⁾により実行した。所定の Ni 体積分率 X （Ni サイト数/全体のサイト数）について以上の試行を 20 回行い、浸透確率 $P(X)$ （浸透クラスターの形成された回数/試行回数）を求めた。また浸透確率が 0.5 を越える最小の Ni 体積分率を浸透閾値と定義し、これ以上の Ni 体積分率について浸透クラスターの形成に關与する Ni 体積分率 $P_b(X)$ を求めた。

その方法は、Ni 相に占有されたサイトすべてにラベルを付け、最終的には同一のクラスターに属する Ni に占有されたサイトがすべて同じラベルとなり、異なるクラスターに属する Ni に占有されたサイトは別のラベルとなるようにする。系の上端と下端が繋がっているか否か、すなわち浸透しているか否かは、上端の面と下端の面に同じラベルのサイトがあるか否かによって判断することができる。またクラスターの大きさ、数は、同じラベルの付いたサイトの数を勘定すれば求めることができる。簡単のために、図 2-8(a)に示すように、 6×6 個の正方格子の集合体を例にして、浸透するか否かの判断、および浸透クラスターを形成する Ni 体積分率の算出方法について説明する。乱数を用いて所定の Ni 体積分率となる

ようにランダムに Ni 相の占有サイトを決定する。0 より大きく 1 より小さい乱数を発生させ、個々の格子に乱数を割り当てる。Ni 体積分率が 0.5 の場合、割り当てた乱数が 0.5 未満であればそのサイトは Ni 相に占有され、0.5 以上であればそのサイトは YSZ 相に占有されるものとする。ここで Ni 相に占有されたサイトにはラベル “-1” を付け、YSZ 相に占有されたサイトにはラベル “0” を付ける。ここでは Ni 相に占有されたサイト数が 20 であるから、その体積分率は 0.56 である。

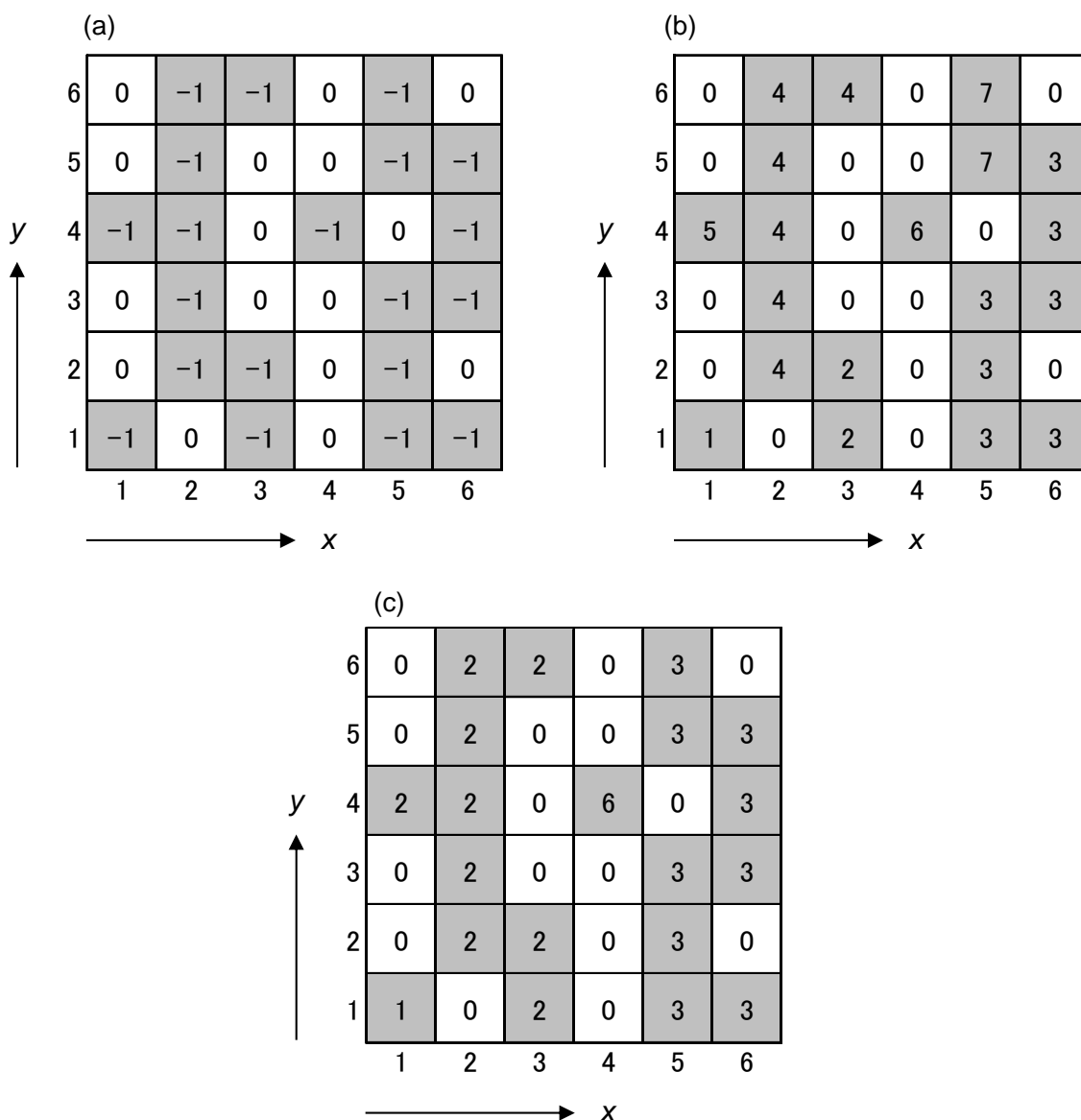


Figure 2-8. Schematics of Hoshen-Kopelman algorithm how to distinguish percolation clusters using a 6 x 6 square lattice (a) distribution of Ni and YSZ labeled by “-1” and “0”, respectively, (b) the results of the first cycle of numbering of Ni following the order from left to right and bottom to top, (c) re-numbered result of multiple labelling cycles.

次に、同じクラスターに属するサイトには同じラベルとなるように、各行の左から右へ (x 方向)、さらに下から上へ (y 方向) へ順にラベルの付け替えを行う。サイト(1, 1)は“-1”であるから Ni 相に占有されている。これをラベル“1”に付け替える。次に Ni 相に占有されているサイトは (3, 1) であるからラベル“2”を付ける。同様にサイト (5, 1) にラベル“3”を付ける。この次に Ni 相に占有されているサイトは (6, 1) であるが、これはサイト (5, 1) に隣接していることから、サイト (5, 1) と同じクラスターに属する。したがってラベル“3”を付ける。右端まで達したのでこの行については終了し、1行上に移る。Ni 相に占有されているサイトは (2, 2) であり、これにラベル“4”を付ける。次に Ni 相に占有されているサイトは (3, 2) であるが、このサイトは (2, 2) に隣接しているから、(2, 2) と同じクラスターに属する一方で、ラベル“2”を付けたサイト (1, 3) と隣接しており、(1, 3) と同じクラスターにも属する。実のところ、ラベル“4”付けたサイトもラベル“2”を付けたサイトも同じクラスターに属することとなる。ラベルの数字をできるだけ小さくするために、(3, 2) にはラベル“2”を付ける。

ラベル“4”を付けたサイトもラベル“2”を付けたサイトも同一のクラスターを形成するが、計算時間を短縮するために、前に遡ってラベル“4”を付けたサイトに対してあらためてラベル“2”と付け替えることはしない。ここで、“2”は正規のラベル、“4”は暫定のラベルとし、別の配列を用いてラベルが正規であるか暫定であるか区別できるようにする。この配列を N で表す。ラベル“ M ”が正規のラベルであれば、 $N(M) = M$ である。暫定のラベル N は、そのサイトが隣接しているサイトのうち、小さい数とする。ただし、操作の進展につれて、正規のラベルであったものが、暫定のラベルとなり得る。これまでの操作において、 $N(1) = 1$, $N(2) = 2$, $N(3) = 3$, $N(4) = 2$ である。以上の操作を格子全体に対して行い、付けたラベルを配列 N に記録する。すべてのサイトにラベル付けしたものが図 2-8 (b) である。

一巡後、次の操作により、暫定のラベルを正規のラベルに付け替える。すなわち、あるサイトのラベルが M であるとする。まず、 $N(M) = M$ かどうかを調べる。 $N(M) = M$ であれば、そのラベルは正規のものであり、そのサイトは、ラベル“ M ”のクラスターに属するとして次のサイトの判定に移る。 $N(M) \neq M$ の場合、たとえば、 $N(M) = M'$ であったとする。

$N(M') = M'$ であるか否かを調べる $N(M') = M'$ であれば, そのラベルは正規のものであり, そのサイトのラベルを “M” から “M'” に付け替える。 $N(M') \neq M'$ の場合には, $N(M') = M'$ として $N(M'') = M''$ であるか否かを調べる。このように, $N(\text{label}) = \text{label}$ となる正規のラベルに到達するまで, この操作を繰り返す。すべて正規のラベルに到達するまで付け替えの操作を行ったものが図 2-6 (c)である。この場合, 下端から上端に浸透しており, 浸透クラスターの数は 2, 浸透クラスターを形成するサイトの数は 18 である。

2.4 結果

2.4.1 電気伝導度の組成依存性

Ni/YSZ サーメットの 1273K における電気伝導度と Ni 体積分率 (X) との関係を図 2-9 に示した。両者の関係は S 字型を呈し, $X \leq 0.22$ の範囲では, YSZ よりも電気伝導度の高い Ni が增加するにもかかわらず電気伝導度は X の増大に対して低下するが, $X=0.32$ 付

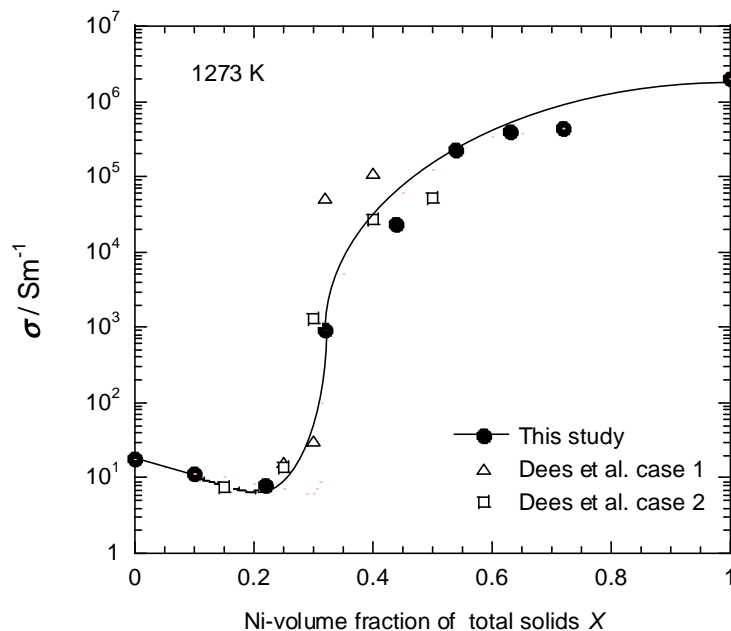


Figure 2-9. Plots of electrical conductivity of Ni/YSZ cermets, σ , versus the Ni-volume fraction of total solids, X , showing a percolation threshold, X_c , of 0.32.

近で電気伝導度の急激な上昇がみられる。この形状は導体／絶縁体の混合物の電気伝導度と導体濃度の関係によくみられるものであり、また既往の報告に一致している⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。Deesらは製造者の異なる YSZ 粉体を用いた 2 種類の Ni/YSZ サーマットの電気伝導度測定を行っているが、Ni 体積分率 0.30 および 0.32 付近で電気伝導度が急激に増大する結果を得ており⁽⁵⁾、本測定結果に一致している。

図 2-10 は電気伝導度の Arrhenius プロットである。それぞれの Ni 体積分率において、いずれも直線関係が得られているが、その傾きは、Ni 体積分率 0.22 から 0.32 の間で大きく変化している。したがってこの組成範囲で導電メカニズムが Ni 相のパーコレーション電導へと変化することが推察される。Ni 体積分率とそれぞれの直線の傾きから計算した 1073~1273K における電気伝導度の見かけの活性化エネルギーの関係を図 2-11 に示した。Ni 体積分率が 0.22 以下では活性化エネルギーは YSZ(8 mol%Y₂O₃)のイオン伝導度の活性化エネルギー 96.5 kJ/mol(1eV)⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾にほぼ等しい。このことは、Ni 体積分率 0.22 以下では、電気伝導が YSZ のネットワークによるイオン伝導によるものであることを示している。Ni 体積分率が 0.32 以上では、見かけの活性化エネルギーは 96.5 kJ/mol よりもはるかに小さく、イオン伝導ではない。それゆえこの範囲では、電気伝導は Ni のネットワークによる電子電導であると結論される。以上の結果から、Ni 体積分率が 0.32 以上において、Ni による浸透クラスターが形成されているといえる。最近 Vivet らは、集束イオンビーム一走査電子顕微鏡(FIB-SEM)による三次元微細構造再構築法により、このことを確認している⁽⁹⁾。

2.4.2 コンピューターシミュレーション結果

20 回のモンテカルロシミュレーションにより求めた平均浸透確率 $P(X)$ と Ni 体積分率 X の関係を図 2-12 に示した。Ni 体積分率が 0.309 から 0.349 のわずか 0.04 の範囲で浸透確率は 0 から 1 に変化した。このことは Ni 体積分率の増大に対して徐々に浸透クラスターの形成確率が高くなるのではなく、所定の Ni 体積分率以下では孤立して存在しているクラスターがわずかな Ni サイトの増加により繋がり、浸透クラスターを形成することを示している。浸透確率 0.5 以上となる最低の Ni 体積分率、すなわち浸透閾値 X_c は 0.324 であり、この値は既往の報告⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾によく一致している。さらに電気伝導度測定から求めた浸透閾値

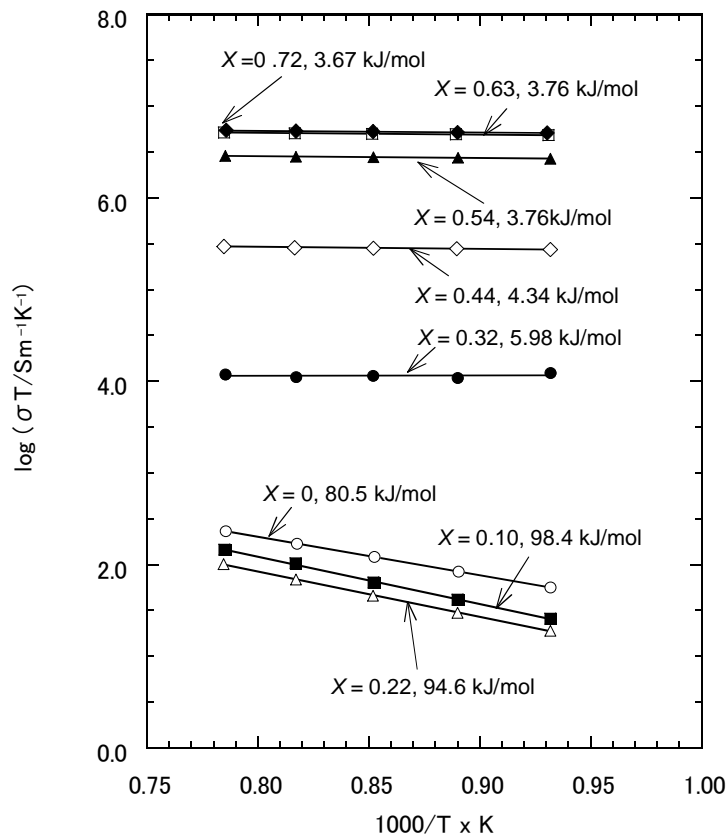


Figure 2-10. Arrhenius plot of electrical conductivity of Ni/YSZ cermets at temperatures from 1073 to 1273 K. Values of apparent activation energy are also shown for comparison.

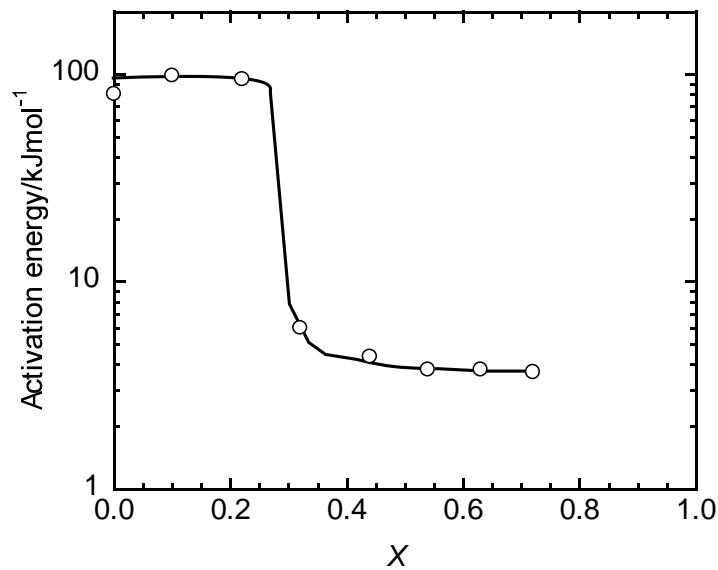


Figure 2-11. Plot of apparent activation energy for electrical conductivity of Ni/YSZ cermet versus the Ni-volume fraction of total solids, X.

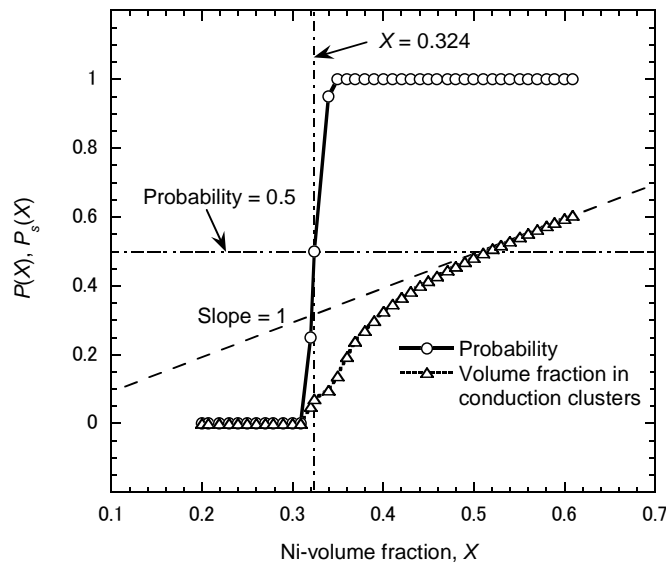


Figure 2-12. Percolation probability $P(X)$ and the volume fraction of Ni site forming conduction clusters $P_s(X)$ as a function of the volume fraction of Ni site, X .

0.32 によく一致している。同図中には浸透クラスターを形成する Ni 体積分率（有効 Ni 体積分率， $P_s(X)$ ）も示した。有効 Ni 体積分率が傾き 1 の直線上に位置する場合は，Ni サイトのすべてが浸透クラスターに含まれることになるから，Ni 体積分率が 0.5 以上ではほぼすべての Ni サイトが浸透クラスターの形成に寄与することがわかる。

2. 4. 3 電気伝導度の経時変化

Ni は高温において焼結しやすい金属である。アノード中の Ni の焼結が固体酸化物形燃料電池の性能の経時劣化の主な要因の一つとなっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。図 2-13 に，Ni 体積分率 0.44 の Ni/YSZ サーマットの 1273K での電気伝導度の経時変化を示した。電気伝導度測定開始直後から時間の経過にともない電気伝導度は低下し，1800 ks (500h)での劣化率は 30%である。

図 2-14 は，電気伝導度測定開始前と測定から 1800 ks 経過した後の Ni/YSZ サーマット破断面の SEM 像，および EDX による Ni-K α 像を示したものである。測定前の状態では，SEM 像からは Ni 粒子と YSZ 粒子の判別はできず，両者は同サイズ，同形状である。また Ni 粒子はランダムに分布し，かつ浸透クラスターを形成していることがわかる。しかしながら 1800 ks の電気伝導度測定後は，Ni 粒子の著しい焼結の進行が見られる。

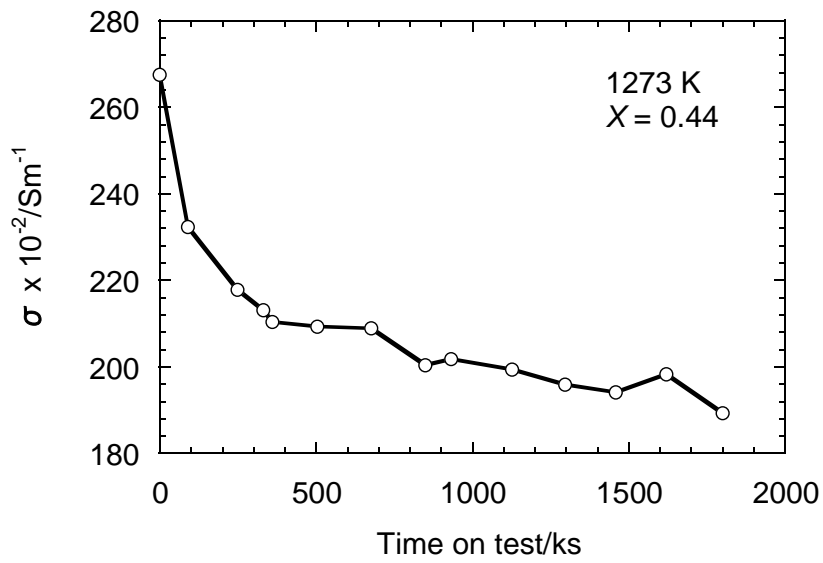


Figure 2-13. Time dependence of electrical conductivity of the Ni/YSZ cermet with the Ni-volume fraction of total solids, X , of 0.44 at 1273 K.

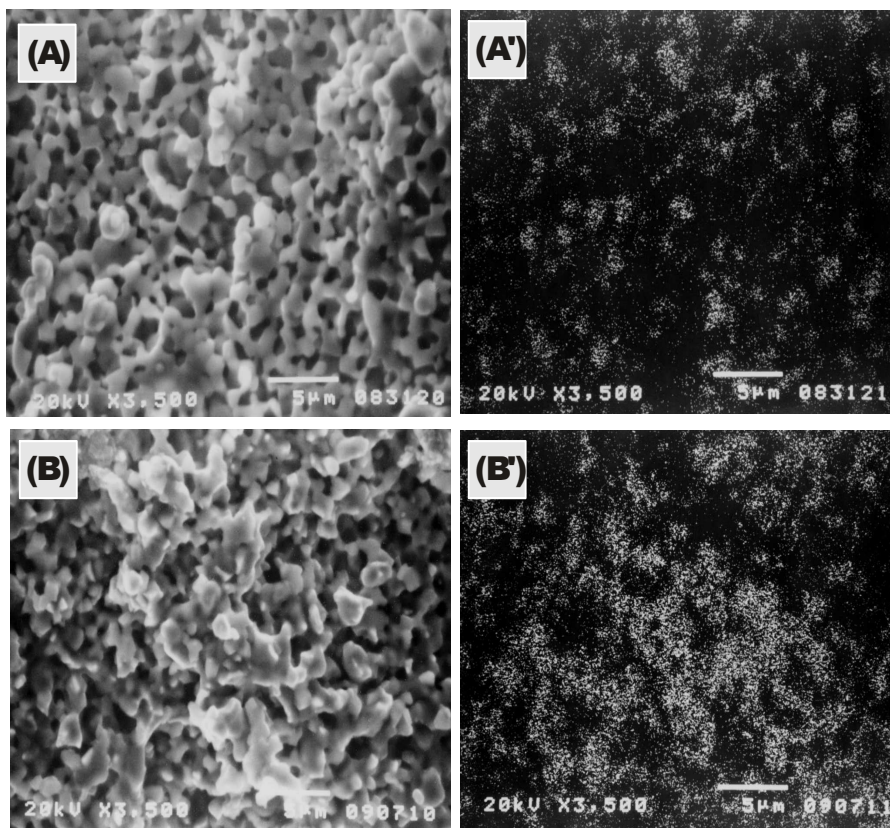


Figure 2-14. SEM (left) and Ni-K α (right) images of the fracture surface of a Ni/YSZ cermet with the Ni-volume fraction of total solids of 0.44; (A) and (A') : Initial morphology, (B) and (B') : after electrical conductivity measurement for 1800 ks (500h) at 1273 K morphology.

2.4.4 浸透閾値に対する Ni 粒子焼結の影響

浸透理論にもとづくモンテカルロシミュレーションにより、Ni 粒子の焼結によるアノードの電気伝導度の低下について考察する。その手順は以下のとおりである。

まず、同サイズ（稜の長さ 1）の Ni および YSZ サイトから構成される単純立方格子について、所定の Ni 体積分率となるよう、乱数により Ni サイト、YSZ サイトを決定する。次に焼結による L 倍の粒成長を、同サイズの Ni および YSZ サイトから構成される単純立方格子の中で、浸透クラスター中の L^3 個の Ni サイトが集合して稜の長さが L の立方体が形成されることと考える。図 2-15 を用いて $L = 2$ への粒成長を具体的に説明する。簡単のために二次元で表現し、各サイトを (x, y) で表す。浸透クラスターを形成する Ni サイトのみに注目する。したがって、 $(1, 1)$, $(2, 2)$, $(2, 3)$, $(3, 3)$, $(5, 1)$ の各サイトは操作の対象外となる。Hoshen-Kopelman のアルゴリズム⁽¹⁶⁾にしたがって y 座標の小さい方から x 座標の増加する方向に順に浸透する Ni サイトの第一近接にあるサイトの種類（浸透クラスターを形成する Ni サイト、それ以外の Ni サイト、YSZ サイト）を調べる。 y 座標を順次増加させて同様の操作を繰り返す。そして 2^2 個の浸透する Ni サイトが正方形を形成している場合、これらの Ni サイトを固定する。 $(6, 7)$, $(7, 7)$, $(6, 8)$, $(7, 8)$ がこれに該当する。固定したサイトは操作の対象外とする。

次に同じ手順で正方形を形成する 2^2 個の各サイトの種類を調べる。この正方形内のサイトに過半数を超える浸透クラスターを形成する Ni サイトが含まれる場合、これらのサイトが粒成長の候補となる。この正方形に隣接するサイトの種類を y 座標の小さい方から x 座標の増加する方向に順次調べ、正方形内の浸透クラスターを形成する Ni サイトに隣接する Ni サイトである場合に正方形内の YSZ サイトと位置を交換する。正方形内のすべての YSZ サイトが Ni サイトに置換されたら、正方形を形成する Ni サイトを固定し、次の正方形について同様の操作を行う。 $(4, 1)$, $(5, 1)$, $(4, 2)$, $(5, 2)$ で形成される正方形（図中 A）は、含まれる 4 個のうち 3 個が浸透クラスターを形成する Ni サイトで過半数を超えているから粒成長の候補である。この正方形内の浸透クラスターに隣接する Ni サイト $(6, 1)$ と YSZ サイト $(4, 1)$ の位置を交換して、2 倍に粒成長した正方形が得られる。 $(4, 4)$, $(5, 4)$, $(4, 5)$, $(5, 5)$ で形成される正方形（図中 B）は 3 個の浸透クラスターを形成する Ni サイトを含むが、こ

のうち(4, 4), (5, 4)は既に固定されたサイトであるため, 対象となる Ni サイトは(4, 5)の1個で条件を満たさず粒成長の候補ではない。また粒成長の候補となる正方形内のすべての YSZ サイトを置換するのに必要な Ni サイトが周囲に存在しない場合には何も行わない。この操作を続けることで, 浸透クラスターを形成する Ni サイトが L 倍に粒成長した単純立方格子を構築する。同図中では当初 Ni サイトによる浸透クラスターが形成されていたが, Ni サイトが 2 倍に成長した結果, 浸透クラスターが消滅している。

$L = 1, 2, 4$ について Ni 体積分率 X と Ni の浸透クラスターを形成する Ni 体積分率 $P_s(X)$, その形成に関与する割合 $P_s(X)/X$, および形成される浸透クラスターの数との関係を図 2-16 に示した。 $L = 1$ では Ni 体積分率 0.324 で浸透クラスターは形成されるが, この場合クラスターの形成に関与する Ni は含まれる Ni のうちの 20%にすぎず, 80%の Ni は浸透クラスターから孤立して存在し導電に寄与しない。Ni 体積分率が 0.44 以上では, 含まれる Ni の 90%以上が浸透クラスターを形成する。また浸透閾値では浸透クラスターの数 は 1 であ

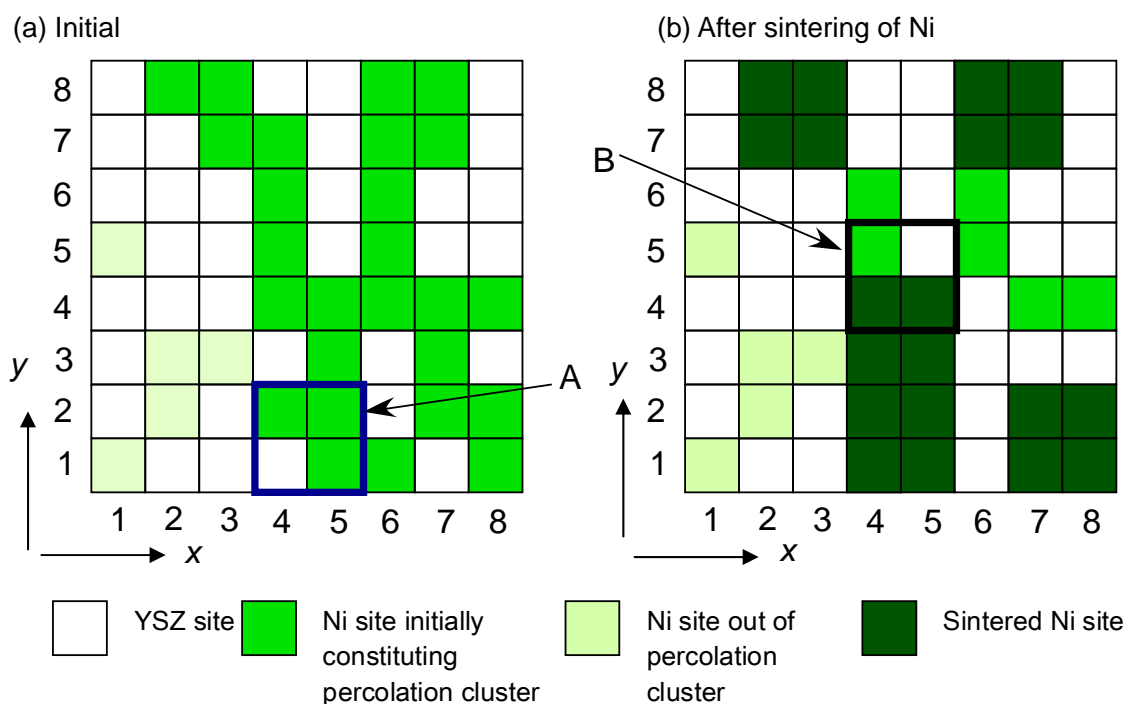


Figure 2-15. Distributions of Ni and YSZ sites in a two-dimensional square lattice. The sequence (a) to (b) shows the sintering of Ni in Ni/YSZ cermets. The unit size of Ni in a conduction cluster is increased to twice by sintering.

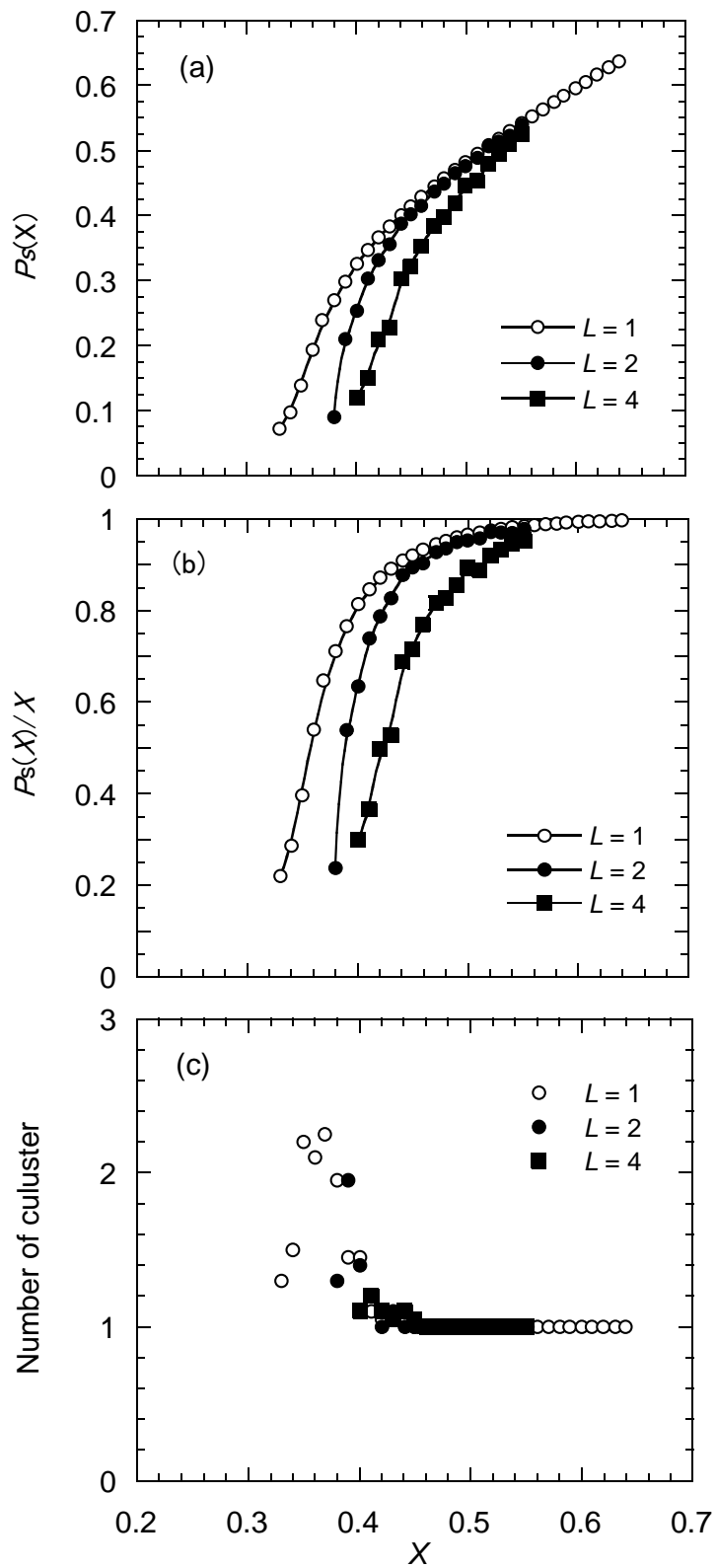


Figure 2-16. (a) Ratio of the Number of Ni sites in the conduction clusters to that of total sites, $P_s(X)$; (b) Ratio of the number of Ni sites in the conduction clusters to that of the total Ni sites, $P_s(X)/X$; (c) The number of the conduction clusters versus Ni site fraction, X , respectively.

るが、Ni 体積分率が增大するにつれて複数の浸透クラスターが形成される確率は上昇し、Ni 体積分率 0.36 では最大値 2.3 となる。しかしながら、Ni 体積分率 0.40 以上では常に浸透クラスターの数は 1 である。このことは、浸透閾値付近では分岐の少ない細長い浸透クラスターが形成されているが、それ以上に Ni 体積分率が增大すると増加した Ni 粒子が浸透クラスターに取り込まれるために、分岐の多い唯一の巨大な浸透クラスターが形成されることを示している。

浸透クラスターを形成する Ni サイトの立方体の一辺が 2 倍 ($L = 2$), 4 倍 ($L = 4$) に拡大した場合、Ni サイトサイズが大きくなるにつれて浸透閾値は $0.324(L = 1)$, $0.378(L = 2)$, $0.405(L = 4)$ と大きくなる。これは、たとえば Ni 体積分率が 0.4 であれば当初は浸透クラスターが形成されているものの、浸透クラスターを形成する Ni 粒子が焼結して 4 倍に成長すると浸透クラスターが消滅することを意味している。また同一の Ni 体積分率において、浸透クラスターの形成に関与する有効な Ni 体積分率が低下する。以上のシミュレーション結果は、時間の経過にともなう電気伝導度の低下が、Ni 粒子の焼結により浸透クラスターが部分的に切断されるために生じることを示している。この切断は、Nelson らによる X 線断層写真撮影 (X-ray nanotomography) で確認されている⁽²⁶⁾。

2.4.5 浸透閾値に対する Ni と YSZ の粒径比の影響

これまでの検討は、Ni サイトと YSZ サイトの大きさが同一という条件であったが、ここでは Ni サイトと YSZ サイトの大きさが最初から異なる前提での浸透閾値について検討する。図 2-17 に、浸透閾値 X_c と YSZ サイトに対する Ni サイトの比 (粒径比) との関係を示した。粒径比が 1 の場合が浸透閾値は最大となり、より小さくなるにつれて、あるいはより大きくなるにつれて浸透閾値は小さくなる。ただし粒径比 1 を境にした変化の割合は対象ではなく、粒径比が小さくなる方が割合は大きい。このことは、Ni/YSZ サーメットアノードの作成には、YSZ 粒子よりも小さな Ni 粒子を用いれば、より低 Ni 体積分率で浸透クラスターが形成されることを意味している。図 2-17 には、Ni と YSZ の粒径比が 1 : 0.5 の Marinsek らの測定結果⁽⁸⁾を示したが、本シミュレーション結果によく一致している。

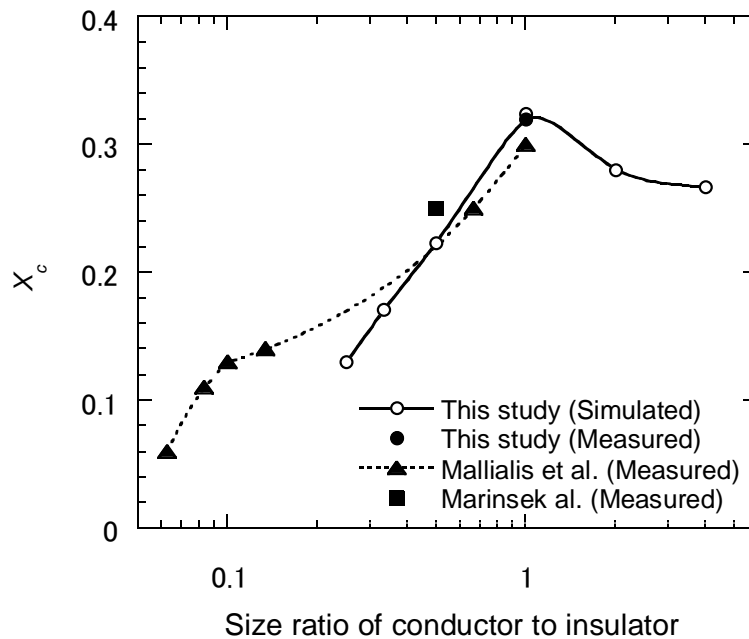


Figure 2-17. Plot of the percolation threshold X_c versus the size ratio of conductor to insulator. The data points(○) and (●) are the results from the computer simulation and the measurement, respectively in this study. (▲) and (■) are experimental results for Ni-polyethylene composites⁽¹²⁾ and Ni/YSZ cermet⁽⁹⁾.

2.5 考察

2.5.1 既往のシミュレーション報告との比較

種々の三次元格子に対してコンピューターシミュレーションにより決定された浸透閾値⁽²⁷⁾を表 2-2 にまとめた。浸透閾値は格子の配位数と浸透過程が“サイト過程”であるか、“ボンド過程”であるかによって大きく異なる。浸透閾値は配位数が大きいほど小さく、またボンド過程の方がサイト過程より小さい。浸透閾値は 0.119 から 0.43 の広い範囲に分布している。本研究で得られた単純立方格子のサイト過程に対する浸透閾値 0.324 は、既往の報告によく一致している。電気伝導度測定から決定された Ni 粒子と YSZ 粒子の大きさが等しい Ni/YSZ サーメットの浸透閾値は 0.32 である。したがって Ni/YSZ サーメットの電気伝導の検討に際して、サイトパーコレーションにもとづく単純立方格子モデルの適用には十分な合理性がある。

Table 2-2. List of selected percolation thresholds for various three-dimensional lattices⁽²⁵⁾. “Site” refers to the site percolation and “Bond” to the bond percolation

Lattice	Percolation threshold		Coordination number
	Site	Bond	
Diamond	0.43	0.388	4
Simple cubic	0.3116	0.2448	6
	0.324*		
BCC	0.246	0.1803	8
FCC	0.198	0.119	12

* Present study

2.5.2 他の導体／絶縁体混合物の電気伝導度測定にもとづく浸透閾値との比較

種々の導電体粒子／絶縁体粒子からなる混合物について実測値から決定された浸透閾値を表 2-3 にまとめた。浸透閾値は 0.06 から 0.75 の広範囲に分布している。これらの値は導電体粒子の配位数、および導電体粒子と絶縁体粒子のサイズ比に大きく依存している。

W/Al₂O₃ の浸透閾値 0.47 は Clayey tree-network model⁽²⁸⁾ に一致している。金属/シリカ系の浸透閾値は、三次元格子モデルにもとづく浸透閾値よりもかなり大きい。これは金属粒子（導体）をシリカ粒子（絶縁体）が覆う傾向があるためである。表面をシリカ粒子で覆われた金属粒子は、シリカ粒子が球状である場合に比較して浸透クラスターが細長くなり、電気伝導度が低下する⁽³¹⁾。

Malliaris と Turner は、Ni/ポリエチレン粒子混合体について、電気伝導度測定により Ni 粒子（導体）とポリエチレン粒子（絶縁体）のサイズ比の浸透閾値に対する影響を詳細に調べた⁽¹⁹⁾。彼らの結果を図 2-17 に示すが、導体の絶縁体に対するサイズ比が小さくなるにつれて浸透閾値が小さくなっており、この実測値は本シミュレーション結果にほぼ一致している。

Ni/YSZ サーメットについては、Ni 粒子と YSZ 粒子のサイズがほぼ等しい Dees らの結果⁽⁶⁾ は本研究結果にほぼ一致する。Ni と YSZ の粒径比が 0.5 : 1 の場合⁽⁹⁾、さらに YSZ 粒子を Ni で被覆した複合粒子を用いた場合⁽⁸⁾ には、浸透閾値は本研究結果よりも小さい。

Table 2-3. Summary of experimental results on percolation thresholds of conductor-insulator binary systems

System	Percolation threshold, X_c	Reference
Ag/Al ₂ O ₃	0.2	18
Ag/bakelite	0.37	18
W/Al ₂ O ₃	0.47	28
Mo/SiO ₂	0.75	29
Cr/SiO ₂	0.6	30
Ni/SiO ₂	0.6	31
Silver paint	0.1	32
Ni/polyethylene powders	0.06 ~ 0.30	19
Al/plastic spheres	0.15	33
Ni/YSZ	0.32	Present study
Ni/YSZ	0.30	6
Ni/YSZ	0.25	9
Ni/YSZ	0.20	8

2.5.3 電気伝導度近似式の導出

アノード設計では Ni 粒子のつながり状態に加えて、オーム損およびジュール発熱の観点から電気伝導度は重要な特性である。前述のモンテカルロシミュレーションなどの離散的アプローチによってパーコレーション伝導を記述できることは明らかにできたが、組成や気孔率の関数としてこのパーコレーション伝導を記述することはできない。そこで現象論、および有効媒質理論を適用して組成と気孔率の関数として Ni/YSZ サーメットの電気伝導度近似式を導出する。

2.5.3.1 現象論にもとづく導出

導電体と絶縁体の二相混合体の電気伝導度に対して、経験的に式 (2-1) で表されるスケ

ーリング則の成立が知られている。

$$\sigma_d \propto (x - x_c)^\mu \quad (2-1)$$

ここで x , x_c および μ はそれぞれ導電体の体積分率, 浸透閾値, 臨界指数である。Kirkpatrick はランダムに配置された 2 種類の単位抵抗 (有限抵抗値と無限大抵抗値) から構成される単純立方格子の抵抗網モデルに対してキルヒホッフの法則を適用し, サイトパーコレーションにもとづくモンテカルロシミュレーションにより臨界指数を 1.5 ± 0.2 と決定した⁽²⁷⁾。

Ni/YSZ サーマットは Ni と YSZ と空隙の 3 相から構成されるが, 1273 K における電気伝導度はそれぞれ 2.04×10^6 S/m, 18.2 S/m, 0 S/m である。したがって空隙も含めた見かけの Ni 体積分率 V_{Ni} が浸透閾値より大きい領域では, サーマットの電気伝導は Ni 相のみが担うとしてよい。Ni の電気伝導度, および 2.4.2 節で決定した浸透閾値 0.324 を式(2-1)に代入することで, Ni/YSZ サーマットの電気伝導度 σ_c と V_{Ni} の関係は以下の通り表される。

$$\sigma_c = 3.67 \times 10^6 (V_{Ni} - 0.324)^{1.5} \quad (0.324 < V_{Ni} \leq 1) \quad (2-2)$$

実測値と式 (2-2) による計算値を比較したものが図 2-18 である。本実測値, および Dees らの実測値とともに浸透閾値は計算値よりも小さく, 導電体と絶縁体の二相混合体の電気伝

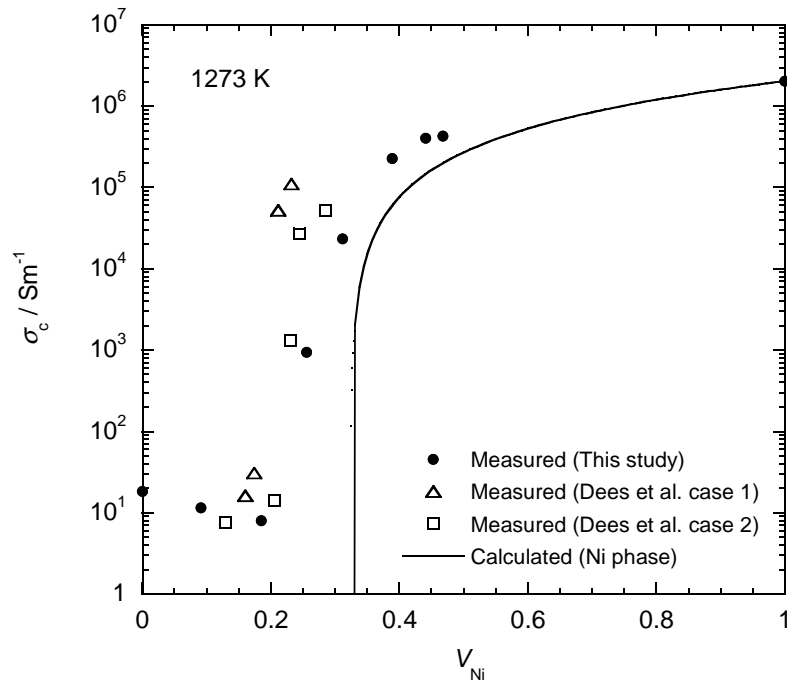


Figure 2-18. Comparison of experimental conductivity data of porous Ni/YSZ cermet, σ_c and calculated conductivity of Ni phase in the cermet based on equation (2-2).

導度に対する経験則を Ni/YSZ サーメットに適用することはできない。その理由は図 2-5 に示したように空隙がサイトを占める訳ではないという通常のパーコレーション問題とは異なる条件が存在することにある。

2.5.3.2 有効媒質理論にもとづく導出

2 種以上の相から構成される複合体の物性値と組成の関係を表現する理論として Bruggeman による有効媒質理論(EMT)がある⁽³⁴⁾。この理論は、各相の周囲の媒質を求める系全体の見かけの物性値に等しい連続な均一相に置き換え、各相の見かけの物性値に対する影響を重ね合わせることによって複合体の物性値の組成依存性を近似するものである。

Landauer は種々の二相合金の電気伝導度の組成依存性について、実測値と EMT にもとづく計算値を比較し、EMT の妥当性を示した⁽³⁵⁾。また Kirkpatrick は EMT を用いて無秩序な電気抵抗網の合成電導率の計算方法を示し、結果がサイトパーコレーションもとづく計算値によく一致することを見出した⁽²⁷⁾⁽³⁶⁾。それ以来、EMT は、二相分散系複合材料の電気伝導度や弾性定数といった物理定数の推定に適用されている⁽³⁷⁾⁻⁽⁴¹⁾。

図 2-19(a)に示すような、複素誘電率が ϵ_1 から ϵ_n である n 種類の粒子が位置の相関を有することなく、ランダムに分布している単位体積を有する粒子分散系複合材料を考える。この材料の見掛けの複素誘電率を EMT にもとづき組成の関数として導出する。まず、灰色で示した複素誘電率が ϵ_k である 1 個の粒子に着目する。この粒子が図 2-19(b)に示すように、複素誘電率が ϵ_m の媒質中にあるとみなす。 ϵ_m は粒子分散系複合材料の平均の複素誘電率である。この粒子から十分に離れた位置で一様な電場 \mathbf{E} が加わったとき、着目した粒子の表面には正負の電荷が誘起される。この粒子を球と見なし、試料がこの粒子に比較して十分に大きいとすれば、式(2-3)で表される双極子モーメント \mathbf{p}_k が生じる。

$$\mathbf{p}_k = 3\epsilon_0 v_k \frac{\epsilon_k - \epsilon_m}{\epsilon_k + 2\epsilon_m} \mathbf{E} \quad (2-3)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率、 v_k は注目した粒子の体積である。単位体積あたり誘電率 ϵ_k の粒子が N_k 個あるとする。単位体積あたりの誘電率 ϵ_k の粒子による双極子モーメントをあらためて \mathbf{p}_k とすると、

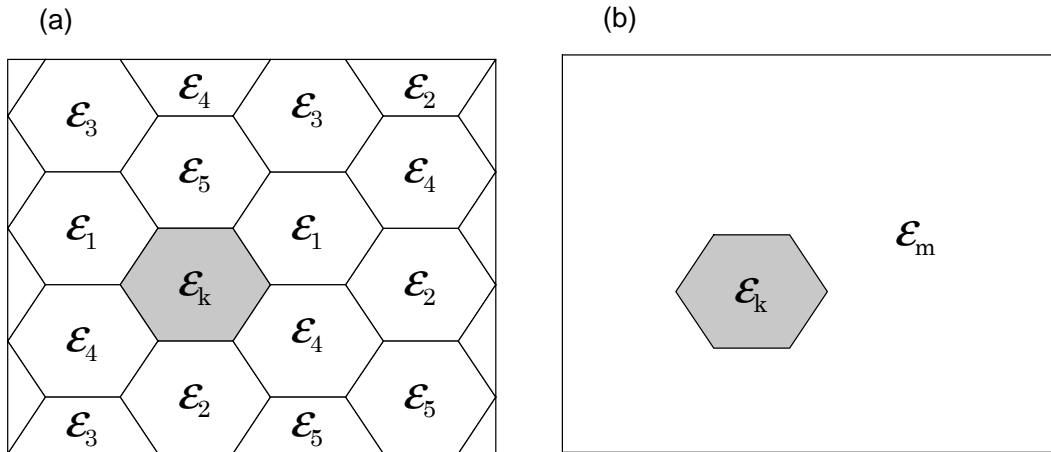


Figure 2-19 A Model for the effective medium theory. (a) The shaded grain with dielectric constant ϵ_k surrounded by grains with $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_{n-1}$, or ϵ_n . (b) Situation that surrounding grains are replaced by a single medium of uniform dielectric constant ϵ_m .

$$p_k = 3\epsilon_0 N_k v_k \frac{\epsilon_k - \epsilon_m}{\epsilon_k + 2\epsilon_m} E \quad (2-4)$$

となる。試料中の複素誘電率 ϵ_k の粒子の体積分率を V_k とすれば、 $V_k = N_k v_k$ であるから、式(2-4)は式(2-5)のように書き換えられる。

$$p_k = 3\epsilon_0 V_k \frac{\epsilon_k - \epsilon_m}{\epsilon_k + 2\epsilon_m} E \quad (2-5)$$

また試料全体は、複素誘電率が ϵ_m の均質な媒質であるから、内部に双極子モーメントは存在しない。すなわち、

$$\sum_{k=1}^n p_k = \sum_{k=1}^n 3\epsilon_0 V_k \frac{\epsilon_k - \epsilon_m}{\epsilon_k + 2\epsilon_m} E = 0 \quad (2-6)$$

である。さらに複素誘電率 ϵ と複素電気伝導度 σ^* は式(2-7)で関係づけられる。

$$\sigma^* = i\omega\epsilon \quad (2-7)$$

したがって、複素電気伝導度 σ^* の実部 σ についても、(2-6)式と同様な式

$$\sum_{k=1}^n 3\epsilon_0 V_k \frac{\sigma_k - \sigma_m}{\sigma_k + 2\sigma_m} E = 0 \quad (2-8)$$

が成り立つ⁽⁴²⁾。

さて、Ni/YSZ サーマットは、Ni 相、YSZ 相、空隙の 3 相から構成されるから、それぞれ各相の電気伝導度を σ_{Ni} , σ_{YSZ} , σ_{g} , 体積分率を V_{Ni} , V_{YSZ} , V_{g} とすれば、式(2-8)よりサーマットの電気伝導度 σ_c と各相の電気伝導度との間には以下の関係が成立する。

$$V_{\text{Ni}} \frac{\sigma_{\text{Ni}} - \sigma_c}{\sigma_{\text{Ni}} + 2\sigma_c} + V_{\text{YSZ}} \frac{\sigma_{\text{YSZ}} - \sigma_c}{\sigma_{\text{YSZ}} + 2\sigma_c} + V_{\text{g}} \frac{\sigma_{\text{g}} - \sigma_c}{\sigma_{\text{g}} + 2\sigma_c} = 0 \quad (2-9)$$

これを σ_c についての 3 次方程式とみなせば、

$$\begin{aligned} & 4\sigma_c^3 - \{2(3V_{\text{Ni}} - 1)\sigma_{\text{Ni}} + 2(3V_{\text{YSZ}} - 1)\sigma_{\text{YSZ}} + 2(3V_{\text{g}} - 1)\sigma_{\text{g}}\}\sigma_c^2 \\ & - \{(2 - 3V_{\text{g}})\sigma_{\text{Ni}}\sigma_{\text{YSZ}} + (2 - 3V_{\text{Ni}})\sigma_{\text{YSZ}}\sigma_{\text{g}} + (2 - 3V_{\text{YSZ}})\sigma_{\text{Ni}}\sigma_{\text{g}}\}\sigma_c \\ & + \sigma_{\text{Ni}}\sigma_{\text{YSZ}}\sigma_{\text{g}} = 0 \end{aligned} \quad (2-10)$$

となる。カルダノの方法により式(2-10)を σ_c について解くと、

$$\begin{aligned} \sigma_c = & \left(\frac{\sqrt{27A^2D^2 + (4B^3 - 18ABC) + 4AC^3 - B^2C^2}}{6\sqrt{3}A^2} \right)^{1/3} \\ & - \left(\frac{27A^2D - 9ABC + 2B^3}{54A^3} \right) \\ & \frac{3AC - B^2}{9A^2 \left(\frac{\sqrt{27A^2D^2 + (4B^3 - 18ABC) + 4AC^3 - B^2C^2}}{6\sqrt{3}A^2} \right)^{1/3}} \\ & - \frac{B}{3A} \end{aligned} \quad (2-11)$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} A &= 4 \\ B &= -\{2(3V_{\text{Ni}} - 1)\sigma_{\text{Ni}} + 2(3V_{\text{YSZ}} - 1)\sigma_{\text{YSZ}} + 2(3V_{\text{g}} - 1)\sigma_{\text{g}}\} \\ C &= -\left\{ \begin{aligned} & (2 - 3V_{\text{g}})\sigma_{\text{Ni}}\sigma_{\text{YSZ}} + (2 - 3V_{\text{Ni}})\sigma_{\text{YSZ}}\sigma_{\text{g}} \\ & + (2 - 3V_{\text{YSZ}})\sigma_{\text{Ni}}\sigma_{\text{g}} \end{aligned} \right\} \\ D &= \sigma_{\text{Ni}}\sigma_{\text{YSZ}}\sigma_{\text{g}} \end{aligned} \quad (2-12)$$

である。

ここで本研究において 1273 K で実測した $\sigma_{Ni} = 2.04 \times 10^6 \text{ S/m}$, $\sigma_{YSZ} = 18.2 \text{ S/m}$, および $\sigma_g = 0 \text{ S/m}$ を式(2-9), (2-10)に代入すれば, 有効媒質理論による Ni/YSZ サーメットの 1273 K における電気伝導度の組成依存性は,

$$\sigma_c = \frac{1}{4} \left[\frac{2.04 \times 10^6 (3V_{Ni} - 1) + 1.82 \times 10^2 (3V_{YSZ} - 1)}{\sqrt{4.16 \times 10^{12} (3V_{Ni} - 1)^2 + 3.29 \times 10^2 (3V_{YSZ} - 1)^2} + \sqrt{3.70 \times 10^7 \{2(3V_{Ni} - 1)(3V_{YSZ} - 1) + (2 - 3V_g)\}}} \right] \quad (2-13)$$

と表すことができる。

図 2-20 は, Ni/YSZ サーメットの電気伝導度の組成依存性について, 実測値と式(2-13)による計算値を気孔率 0, 0.20, 0.40 の3つのケースについて比較したものである。実測値と計算値には, Ni 相の浸透閾値, および低 Ni 体積分率側での Ni 体積分率依存性の2つの点で差異が見られる。計算では Ni 相の浸透閾値は気孔率に依存することなく 0.33 であるが, 本研究, および Dees らの浸透閾値の実測値⁶⁾は 0.2~0.25 であり, 実測値の方

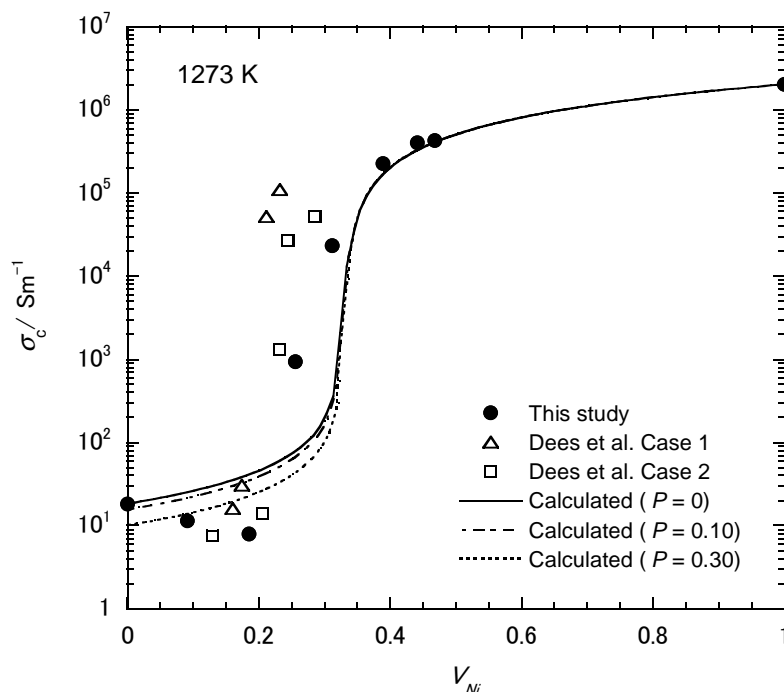


Figure 2-20. Valuation of experimental and calculated conductivity of porous Ni/YSZ cermet, σ_c , with the Ni-volume fraction of total volume, V_{Ni} , and porosity P of 0, 0.10 and 0.30 at 1273 K.

が小さい。また計算では、全組成範囲において Ni 体積分率の増加とともに電気伝導度が増大するのに対して、本研究での実測値は浸透閾値より低 Ni 体積分率領域において、Ni 体積分率の増加にもかかわらず低下している。

浸透閾値の計算値が実測値よりも大きい理由は、式(2-13)において、Ni 相、YSZ 相、空隙の 3 相を等価な構成要素として扱っていることにある。2.4.1 節で示したように、固相に対する Ni 体積分率を採用した場合には、浸透理論による単純立方格子の浸透閾値と、実測値が一致する。したがって、Ni、YSZ、空隙がそれぞれ個別のサイトを占有するのではなく、図 2-7 に示すように Ni と YSZ が個別のサイトを占有し、これらに占有されたサイトの稜の部分に空隙が存在すると合理的に考えることができる。

この考えにもとづき、Ni/YSZ サーメットは、固相と空隙の 2 相から構成され、さらに固相は Ni 相と YSZ 相の 2 相から構成されるとする。式(2-6)において、 $k = 1, 2$ とすれば、

$$V_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} + V_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_2 + 2\sigma_m} = 0 \quad (2-14)$$

となる。これを σ_m についての 2 次方程式とみなして、 σ_m について解くと、

$$\sigma_m = \frac{1}{4} \left[\frac{(3V_1 - 1)\sigma_1 + (3V_2 - 1)\sigma_2}{+ \left\{ \left[(3V_1 - 1)\sigma_1 + (3V_2 - 1)\sigma_2 \right]^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \right\}^{1/2}} \right] \quad (2-15)$$

となる。

ここで添字 1 が固相 S、添字 2 が空隙 g を表すとすれば、固相の電気伝導度を σ_s 、 V_2 を気孔率 P に置き換えて、さらに空隙の電気伝導度がゼロであることを考慮して、式(2-15)より Ni/YSZ サーメットの電気伝導度 σ_c は、

$$\sigma_c = \frac{1}{2} \sigma_s (2 - 3P), \quad 0 \leq P < 2/3 \quad (2-16)$$

となる。さらに、 σ_s は、式(2-13)において添字の m を S、1 を Ni、2 を YSZ に置き換え、さらに、 $V_1 + V_2 = 1$ であることを考慮して V_{Ni} を固相の体積に対する Ni 体積分率 X に置き換えて、

$$\sigma_s = \frac{1}{4} \left[\frac{(3X - 1)\sigma_{Ni} + (2 - 3X)\sigma_{YSZ}}{+ \left\{ \left[(3X - 1)\sigma_{Ni} + (2 - 3X)\sigma_{YSZ} \right]^2 + 8\sigma_{Ni}\sigma_{YSZ} \right\}^{1/2}} \right] \quad (2-17)$$

となる。式(2-16)と式(2-17)から

$$\sigma_c = \frac{1}{8} \left[(3X-1)\sigma_{Ni} + (2-3X)\sigma_{YSZ} + \left\{ \left[(3X-1)\sigma_{Ni} + (2-3X)\sigma_{YSZ} \right]^2 + 8\sigma_{Ni}\sigma_{YSZ} \right\}^{1/2} \right] (2-3P) \quad (2-18)$$

となる。ここで σ_c を、 X で偏微分すると

$$\frac{\partial \sigma_c}{\partial X} = \frac{3(\sigma_{Ni} - \sigma_{YSZ})X}{8} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\left\{ 3(\sigma_{Ni} - \sigma_{YSZ})X - \sigma_{Ni} + 2\sigma_{YSZ} \right\}^2 + 8\sigma_{Ni}\sigma_{YSZ}}} \right) (2-3P) \quad (2-19)$$

である。 $\sigma_{Ni} > \sigma_{YSZ}$ であるから $\partial \sigma_c / \partial X > 0$ となり、このことは気孔率一定の条件下では σ_c は Ni 体積分率 X に対して単調増加することを示している。したがって式(2-19)では、浸透閾値以下の領域での Ni 体積分率の増加にともなう電気伝導度の低下を説明できない。そこで相間に存在する抵抗を考慮して式(2-17)を修正する。

電流パスは、Ni 相と Ni 相、YSZ 相と YSZ 相の同種の相間、および Ni 相と YSZ 相の異種の相間を介して形成される。同種の相同士は一体となっていると考え、これらの界面に抵抗は生じないとする。一方、Ni 相の導電機構は自由電子による電子伝導、YSZ 相の導電機構は酸素空孔によるイオン伝導である。したがって Ni 相から YSZ 相へ、あるいはその逆の方向に電流が流れる場合には、界面において電荷移動反応が発生するために抵抗が生じる。

図 2-21 に示すように、一辺が $1\mu\text{m}$ の立方体 2 つを接触させた場合の合成抵抗値を計算する。1273 K における Ni の立方体抵抗値を R_{Ni} とすれば、 $\sigma_{Ni} = 2.04 \times 10^4 \text{ S/m}$ であるから、 $R_{Ni} = 4.9 \times 10^{-1} \Omega$ である。YSZ の電荷担体は酸素空孔、電子、ホールであり、1273 K、測定条件である酸素分圧 $1 \times 10^{-13} \text{ Pa}$ におけるそれぞれの伝導度は、 $\sigma_{YSZ,i} = 18.2 \text{ S/m}$ 、 $\sigma_{YSZ,e} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ 、 $\sigma_{YSZ,h} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ である⁽¹⁶⁾。 $\sigma_{YSZ,i} \gg \sigma_{YSZ,e}, \sigma_{YSZ,h}$ であるから $\sigma_{YSZ} = \sigma_{YSZ,i} = 18.2 \text{ S/m}$ としてよい。したがって YSZ の立方体の抵抗値 $R_{YSZ} = 5.5 \times 10^4 \Omega$ である。以上より Ni の立方体同士が隣接した場合の合成抵抗は $2R_{Ni} = 9.8 \times 10^{-1} \Omega$ 、YSZ の立方体同士が隣接した場合の合成抵抗は $2R_{YSZ} = 1.1 \times 10^5 \Omega$ である。

Ni の立方体と YSZ の立方体が隣接する場合には、前者が電子伝導性、後者がイオン伝導性と電荷担体が異なるために、2 つの立方体の合成抵抗に加えて、Ni と YSZ と空隙の三相

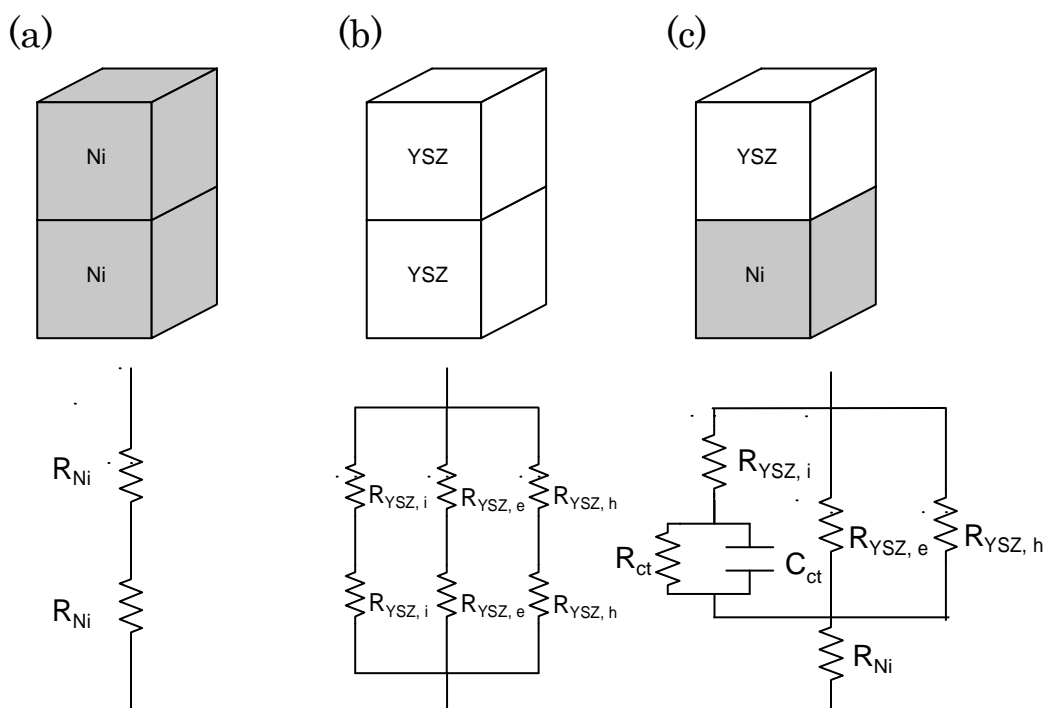


Figure 2-21 Schematic illustrations for interfacial resistance with combinations of Ni and YSZ cubes with the edges of $1\mu\text{m}$ in length and their equivalent circuits; (a) Ni-Ni, (b) YSZ-YSZ and (c) Ni-YSZ. $R_{\text{Ni}} = 4.9 \times 10^{-1} \Omega$, $R_{\text{YSZ},i} = 5.5 \times 10^4 \Omega$, $R_{\text{YSZ},e} = 5.6 \times 10^7 \Omega$, $R_{\text{YSZ},h} = 5.6 \times 10^{12} \Omega$ and $R_{\text{ct}} = 10^7 \sim 10^8 \Omega$.

界面近傍で生じる電荷移動反応に起因する抵抗を考慮する必要がある。Ni相とYSZ相の界面を通じて電流が流れる場合、水素雰囲気中では、



で表される反応が生じる。これは固体電解質型燃料電池のアノード反応そのものである。

Mizusaki らが行った $973 \sim 1123 \text{ K}$ における三相界面長を規定した帯状の Ni 電極に対する交流インピーダンス測定結果⁽¹⁾を 1273 K に外挿することにより、電荷移動反応に相当する反応抵抗 R_{ct} は 10^7 から $10^8 \Omega$ と推定できる。したがって Ni の立方体と YSZ の立方体が隣接した場合の合成抵抗は、 10^7 から $10^8 \Omega$ である。この抵抗値は、同種の立方体が隣接した場合の合成抵抗値より 2 桁から 8 桁大きい。このことから、電流は、同種の相を介してのみ流れるといえる。

Ni相の浸透閾値である $X = 1/3$ より低濃度側ではNi相の電気伝導度がゼロ、YSZ相の浸透閾値である $X = 2/3$ より高濃度側ではYSZ相の電気伝導度がゼロ、中間の領域では両者の和として式(2-17)を修正すると、固相の電気伝導度 σ_s は、

$$\sigma_s = \begin{cases} \frac{1}{2}\sigma_{\text{YSZ}}(2-3X) & (0 \leq X < 1/3) \\ \frac{1}{2}\{\sigma_{\text{YSZ}}(2-3X) + \sigma_{\text{Ni}}(3X-1)\} & (1/3 \leq X < 2/3) \\ \frac{1}{2}\sigma_{\text{Ni}}(3X-1) & (2/3 \leq X \leq 1) \end{cases} \quad (2-21)$$

と表すことができる。式(2-16)に式(2-21)を代入すれば、

$$\sigma_c = \begin{cases} \frac{1}{4}\sigma_{\text{YSZ}}(2-3X)(2-3P) & (0 \leq X < 1/3, 0 \leq P < 2/3) \\ \frac{1}{4}\{\sigma_{\text{YSZ}}(2-3X) + \sigma_{\text{Ni}}(3X-1)\}(2-3P) & (1/3 \leq X < 2/3, 0 \leq P < 2/3) \\ \frac{1}{4}\sigma_{\text{Ni}}(3X-1)(2-3P) & (2/3 \leq X \leq 1, 0 \leq P < 2/3) \end{cases} \quad (2-22)$$

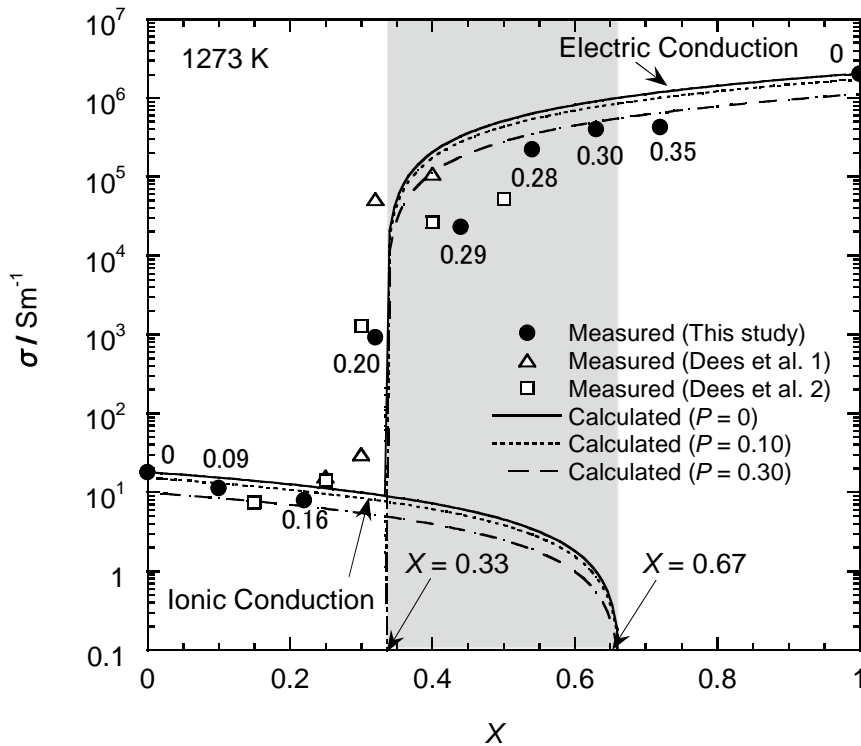


Figure 2-22 Valuation of experimental and calculated conductivity of the porous Ni/YSZ cermet, σ_c with the Ni-volume fraction of total solids, X and porosity, P of 0, 0.10 and 0.30 at 1273 K. Numbers near symbols present porosities.

となる。1273 K では、 $\sigma_{Ni} = 2.04 \times 10^6$ S/m, $\sigma_{YSZ} = 18.2$ S/m であるから、Ni/YSZ サーマットの電気伝導度の組成、気孔率依存性を表す式は、

$$\sigma_c = \begin{cases} 4.54(2-3X)(2-3P) & (0 \leq X < 1/3, 0 \leq P < 2/3) \\ \{4.54(2-3X) + 5.10 \times 10^5(3X-1)\}(2-3P) & (1/3 \leq X < 2/3, 0 \leq P < 2/3) \\ 5.10 \times 10^5(3X-1)(2-3P) & (2/3 \leq X \leq 1, 0 \leq P < 2/3) \end{cases} \quad (2-23)$$

となる。式(2-23)による 1273 K における Ni/YSZ サーマットの電気伝導度の組成、気孔率依存性($P = 0, 0.10, 0.30$)の計算結果を図 2-22 に示した。電気伝導度は Ni 相を介しての電子伝導度と YSZ 相を介してのイオン伝導度の和であるが、浸透閾値、および浸透閾値の近傍をのぞいた電気伝導度について、5 オーダーに渡り実測値と計算値はよく一致している。また計算式は Ni 相の浸透閾値、および浸透閾値より低濃度側での Ni 体積分率の増加にとともなう電気伝導度の低下もよく表現している。またこの図は、電気伝導とイオン伝導が並立する組成 $X = 0.33 \sim 0.67$ において、アノード内部でも電極反応が生じることを示している。

2.6 修正有効媒質理論にもとづく電気伝導度近似式の検討

第 4 章ではより精度を向上させるために、複合体を構成する各相が単純立方格子構造を形成するとして修正された有効媒質理論（修正有効媒質理論, MEMT）により、熱伝導率についての近似式(4-12)を導出した（具体的なモデルについては第 4 章を参照）。そこで本節では電気伝導度についても修正有効媒質理論にもとづく近似式を導出して、有効媒質理論と近似精度を比較検討する。修正有効媒質理論にもとづく電気伝導度 σ_c の近似式は、式(4-7)から式(4-10)において熱伝導率を電気伝導度に置き換えることで次のとおり表される。

$$\sigma_c = \begin{cases} \frac{1}{4}\sigma_{YSZ}(2-3X)(1-X)(2-3P)(1-P) & (0 \leq X < 1/3, 0 \leq P < 2/3) \\ \frac{1}{4}\{\sigma_{YSZ}(2-3X)(1-X) + \sigma_{Ni}(3X-1)X\}(2-3P)(1-P) & (1/3 \leq X < 2/3, 0 \leq P < 2/3) \\ \frac{1}{4}\sigma_{Ni}(3X-1)X(2-3P)(1-P) & (2/3 \leq X \leq 1, 0 \leq P < 2/3) \end{cases} \quad (2-24)$$

1273 KにおけるNi/YSZサーメットの電気伝導度の実測値と、式(2-24)に1273 KにおけるNiおよびYSZの電気伝導度を代入した計算値を比較したものが図2-23である。計算は気孔率 $P = 0, 0.10, 0.30$ について実施した。図中には有効媒質理論による計算値、およびDeesらによる実測値も示した。各実測値近傍の数値は実測した試料の気孔率を表す。いずれの計算式でも浸透閾値は0.33で等しいが、同一組成、気孔率では修正有効媒質理論による計算値は有効媒質理論による計算値よりも小さい。

同図では理論の修正による効果の有無が不明瞭であるため、図2-24に示す通り実測値と同一条件（組成、気孔率）での計算値を直接比較した。浸透閾値近傍のNi体積分率(0.3または0.32)を除き、各点はほぼ傾き1の直線上に存在する。浸透閾値近傍での実測値と計算値の不一致は、実測した浸透閾値(0.32)と計算式の浸透閾値(0.33)の僅かな相違に由来する。浸透閾値近傍を除く本研究での実測値6点について計算値とのそれぞれの常用対数の残差

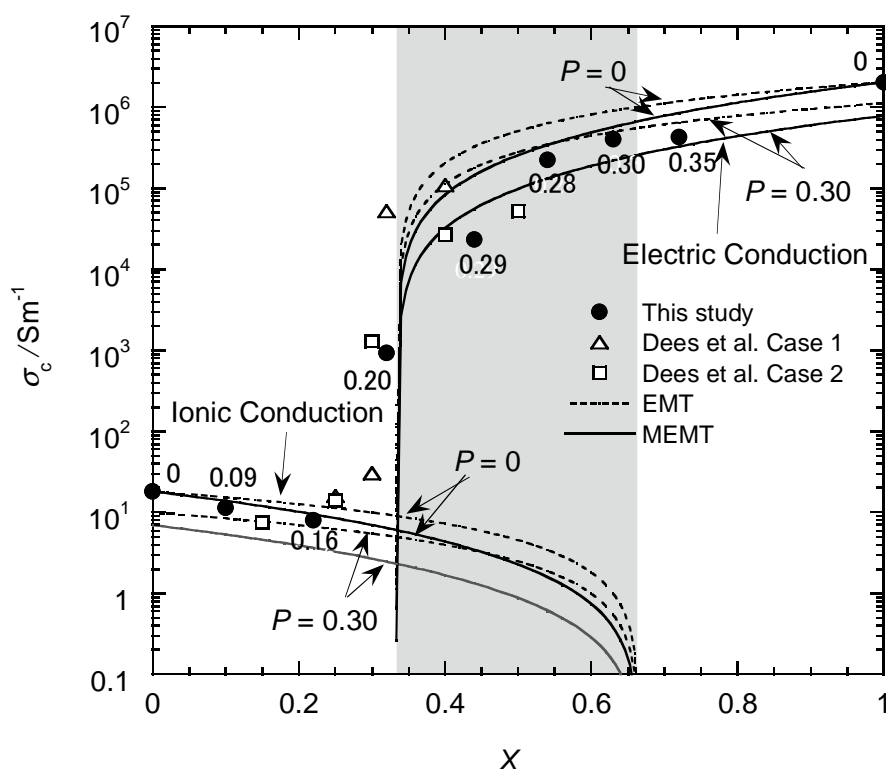


Figure 2-23 Variation of experimental and calculated conductivity for the porous Ni/YSZ cermet, σ_c with the Ni-volume fraction of total solid, X at 1273 K, in which numbers near symbols present porosities. Comparison is made at porosity, P of 0, 0.10 and 0.30.

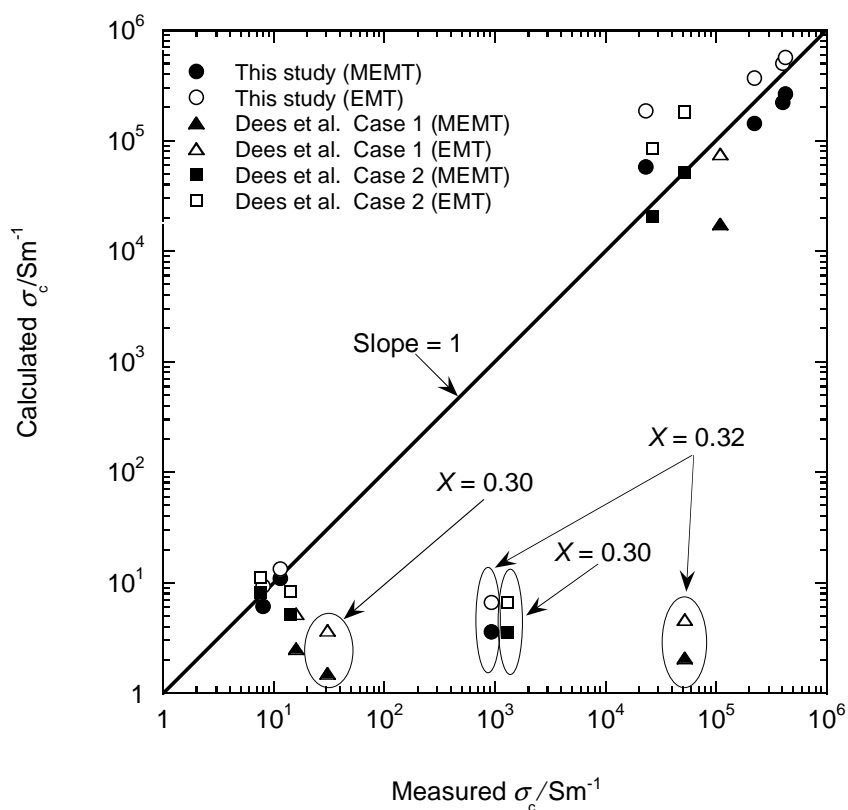


Figure 2-24. Comparison of the two types calculated electrical conductivity, σ_c employing MEMT and EMT by equation (2-24) and (2-23), respectively, for expressing for porous Ni/YSZ cermet with the measured ones at 1273 K.

平方和は、有効媒質理論の場合には 0.844、修正有効媒質理論の場合には 0.324 である。したがって浸透閾値とその近傍を除き、修正有効媒質理論による近似式の方が精度は高いが、実質的にその相違は小さい。この理由は、修正有効媒質理論は異相が接する場合の導電をより強く反映するものであるが、Ni/YSZ サーメットでは異相を介して電流が流れないことによるものと考えられる。

2.7 結言

アノード材料である Ni/YSZ サーメットの Ni による浸透クラスターの形成について、電気伝導度測定、およびサイトパーコレーションモデルにもとづくモンテカルロシミュレーション

ョンにより検討した^{*}。電気伝導度測定からは、Ni 相の浸透クラスターが形成される最低の Ni 体積分率、すなわち浸透閾値が 0.32 であることを見出した。この値は、単純立方格子のサイトパーコレーションモデルにもとづくモンテカルロシミュレーションにより求めた浸透閾値 0.324 によく一致した。またシミュレーションより、浸透閾値において浸透クラスターの形成に関与する Ni 相は、含まれる Ni のうちの 20%にすぎないが、これより Ni 体積分率が 0.12 増加した 0.44 以上においては、含まれる Ni の 90%以上が浸透クラスターの形成に寄与すること、および高温における Ni/YSZ の電気伝導度の経時劣化が、Ni の焼結による浸透クラスターの部分的な切断によるものであることを明らかにした。

一方、YSZ 粒子よりも小さい Ni 粒子を用いることにより、浸透クラスターをより低 Ni 体積分率で形成することができることを明らかにした。さらに有効媒質理論にもとづき、組成および気孔率の関数として 1273 K における Ni/YSZ サーメットの電気伝導度近似式を導出し、この式による計算値が浸透閾値、および浸透閾値の近傍をのぞいた電気伝導度について実測値とよく一致することを確認した。

^{*}本章の内容の一部は Materials Transactions, JIM, Vol. 37, No. 7 (1996) 1397 - 1403 で公表済。転載許可を要する Fig.2-6, 2-9, 2-10, 2-11, 2-12, 2-13, 2-14, 2-16, 2-17, Table 2-1, 2-2 については許可取得済。

第 2 章 参考文献

- (1) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa and K. Hashimoto, "Preparation of Ni Pattern Electrode on YSZ and Their Electrochemical Properties in H₂-H₂O Atmosphere," *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2129-2134.
- (2) A. Bieberle and L. J. Gauckler, "State-space Modeling of the Anodic SOFC System Ni, H₂-H₂O|YSZ," *Solid State Ionics*, **146** (2002) 23-41.
- (3) S. Majumdar, T. Claar, and B. Flandermeyer, "Stress and Fracture Behavior of Monolithic Fuel Cell Tapes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986), 628 - 633.
- (4) T. Iwata and N. Kusunose, "Development of Substrate Planar 10-cell Stack SOFC* Stack Performance and Lifetime Characteristics," Proceedings of the third international symposium on SOLID OXIDE FUEL CELLS, Honolulu, May 1993, Ed. by S. C. Singhal and H. Iwahara, (1993) 792-800.
- (5) A. Faes, A. H. Wyser, D. Presvytes, C. G. Vayenas and J. Van herle, "Nickel-Zirconia Anode Degradation and Triple Phase Boundary Quantification from Microstructural Analysis," *Fuel Cells*, **9** (2009) 841-845.
- (6) D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Mrazel, "Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets," *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 2141-2146.
- (7) E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schießl, "Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94** (1990) 978-981.
- (8) S. K. Pratihari, A. D. Sharma and H. S. Maiti, "Electrical Behavior of Nickel Coated YSZ Cermet Prepared by Electroless Coating Technique," *Materials Chemistry and Physics*, **96** (2006) 388-395.
- (9) M. Marinsek, S. Pejovnik and J. Macek "Modeling of Electrical properties of Ni-YSZ Z Composite," *J. European Ceramic Society*, **27** (2007) 959-964.
- (10) N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade, A. Richard, B. Bonnamy, D. Rochais and E.

- Bruneton, "Effect of Ni Content in SOFC Ni-YSZ Cermets: A Three-Dimensional Study by FIB-SEM Tomography," *J. Power Sources*, **196** (2011) 9989-9997.
- (11) P. J. Flory, "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation," *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941) 3083-3100.
- (12) S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, "Percolation Processes I. Crystals and Mazes," *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **53** (1957) 629-641.
- (13) B. J. Last and D. J. Thouless, "Percolation Theory and Electrical Conductivity," *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 1719-1721
- (14) 川島 健, 菱沼 祐一, "多孔質 Ni/ZrO₂-Y₂O₃ サーマットの熱膨張率と残留応力," *J. Ceram. Soc. Japan*, **106** (1998) 682-687.
- (15) H. Kim, C. Rosa, M. Boaro, J. M. Vohs and R. J. Gorte, "Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 1473-1476.
- (16) M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba and H. Tagawa, "Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation," *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1374-1381.
- (17) J. Hoshen and R. Kopelman, "Percolation and Cluster Distribution. I. Cluster multiple labeling Technique and Critical Concentration Algorithm," *Phys. Rev. B*, **14** (1976) 3438-3445.
- (18) J. Gurland, "An Estimate of Contact and Continuity of Dispersions in Opaque Samples," *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966) 642-646.
- (19) A. Malliaris and D. T. Turner, "Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders," *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 614-618.
- (20) D. W. Strickler and W. G. Carlson, "Electrical Conductivity in the ZrO₂-Rich Region of Several M₂O₃-ZrO₂ Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965) 286-289.
- (21) E. Schouler, G. Giroud, and M. Kleitz: *J. Chim. Phys.*, **70** (1973) 1309.

- (22) J. H. Park and R. N. Blumenthal, "Electrical Transport in 8 Mole Percent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$," *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2867-2876.
- (23) C. Domb and N. W. Dalton, "Crystal Statistics with Long-range Forces: I. The Equivalent Neighbour Model," *Proc. Phys. Soc.*, **89** (1966) 859-871.
- (24) F. Lux, "Models Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures Made of Conductive and Insulating Materials," *J. Mat. Sci.*, **28** (1993) , 285-301.
- (25) D. Stauffer and A. Aharoy, "Introduction to Percolation Theory", 2nd ed., Taylor and Francis, London, (1992) p.17.
- (26) G. J. Nelson, K. N. Grew, J. R. Izzo Jr., J. J. Lambardo, W. M. Harris, A. Faes, A. H. Wyser, J. Van herle, S. Wang, Y. S. Chu, A. V. Virkar and W. K. S. Chiu, "Three-dimensional Microstructural Changes in the Ni-YSZ Solid Oxide Fuel Cell Anode during Operation," *Acta Materialia*, **60** (2012) 3491-3500.
- (27) S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Rev. Mod. Phys.*, **45** (1973) 574-588.
- (28) B. Abeles, H. L. Pinch, and J. I. Gittleman, "Percolation Conductivity in $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ Granular Metal Films," *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975) 247- 250.
- (29) J. J. Hanak, J. I. Gittleman, J. P. Pellicane, and S. Bozowski, "Effect of Grain Size on the Superconducting Transition Temperature of the Transition metals," *Phys. Lett. A*, **30**, (1969) 201-202.
- (30) A. A. Miligram and C. S. Lu, "Electrical and Structural Properties of Mixed Chromium and Silicon Monoxide Films," *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 4219-4223.
- (31) B. B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts and A. Arie, "Structural and Electrical Properties of Granular Metal Films," *Adv. Phys.*, **24** ,(1975) , 407-461.
- (32) T. J. Coutts, "Percolation Conduction in Mixed Insulator-Conductor Systems," *Thin Solid Films*, **38**, (1976) 313-321.
- (33) J.P. Fitzpatrick, R.B. Malt, F. Spaepen," Percolation Theory and the Conductivity of Random Close Packed Mixtures of Hard Spheres," *Physics Letters A*, **47**, (1974) 207-208.

- (34) D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von neterogenen Substanzen I Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Anaralen der Physik*, **24** (1935), 636-664.
- (35) R. Landauer, "The Electrical Conductivity of Binary Metallic Mixtures," *J. Appl. Phys.*, **23** (1952) 779-784.
- (36) S. Kirkpatrick, " Classical Transport in Disordered Media: Scaling and Effective-Medium Theories," *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 1722-1725.
- (37) J. Bernaconi, "Electrical Conductivity in Disordered Systems," *Phys. Rev.*, **B7** (1973) 2252-2260.
- (38) B. E. Springett, "Conductivity of a Metallic Particles Dispersed in an Insulation Medium," *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 2925-2926.
- (39) J. Bernaconi, "Conduction in Anisotropic disordered Systems: Effective-Medium Theory," *Phys. Rev.*, **B9** (1974) 4575-4579.
- (40) P. Erdös and S. B. Haley, "Random-Network Models of the Conduction of Disordered Condensed Matter," *Phys. Rev.*, **B13** (1976) 1720-1727.
- (41) J. Bernaconi and H. J. Wiesman, "Effective-Medium Theories for Site-Disordered Resistance Networks," *Phys. Rev.*, **B13** (1976) 1131-1139.
- (42) 河村純一, 神嶋 修, 前川英之, "ナノ複合体のイオン伝導 伝導度増加とパーコレーション問題," 山口 周 監修, "ナノイオニクス 最新技術とその展望," シーエムシー出版, 東京 (2008) pp.80-95.

第3章 Ni/YSZ サーマットの熱膨張率と残留応力

3.1 緒言

種々の要素から構成される固体電解質形燃料電池は、高温で運転されるためにこれらの要素に用いられる材料の熱膨張率の整合性を確保することが材料設計の上で重要である。これまで電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) との熱膨張率の整合性を確保するようにカソード材料やインターコネクタ材料の開発が進められてきた。したがって、アノードには H_2 、 CO などの燃料ガスの酸化触媒作用を有し、高温還元雰囲気中で化学的に安定であることに加えて、YSZ との熱膨張率の整合性の確保が要求される。これらの条件を満たすアノード材料として、Ni と YSZ のサーメット^{(1)・(4)}が広く用いられている。しかしながら Ni/YSZ サーマットの熱膨張率に関する既往の報告^{(5)・(8)}は、熱膨張率の組成依存性を測定しているにすぎない。熱膨張率差の大きな材料から構成された複合材料である Ni/YSZ サーマットには、温度変化の際の Ni と YSZ の膨張、収縮のミスマッチによる熱応力が発生し、これが材料の破壊機構に影響することが懸念される。

Ni/YSZ サーマットは NiO と YSZ の混合物の焼結体を高温で還元処理して作製される。このため、還元処理時にはサーメット内部には応力は存在しないが、室温まで冷却する過程で Ni と YSZ の熱膨張率のミスマッチにより熱応力が発生する。Ni/YSZ 界面が弾性拘束条件にあると、この熱応力が室温における残留応力として存在することになるが、Ni/YSZ 界面におけるマイクロクラックの発生や塑性変形などによる非可逆な変形による熱応力の緩和が生じると、弾性拘束条件で計算されるよりも小さな残留応力となる。塑性変形や破壊が起こると、Ni/YSZ 界面の剥離や破壊が生じることになる。SOFC は起動・停止の際に昇温・降温が繰り返されることから、これらの熱応力の塑性変形・クラック発生緩和現象によるアノードの破壊が懸念される。

本章では Ni/YSZ サーマットについて、熱膨張率の測定、微細構造の観察、および室温 (298

K) において Ni 相と YSZ 相に存在する残留応力の測定を行い、熱膨張・収縮挙動の組成依存性について明らかにし、さらに応力緩和現象について検討する。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の作製

熱膨張率測定、残留応力測定ともに同様の試料を用いた。試料は以下の手順にしたがって作製した。所定量の NiO 粉末（添川理化学，純度 99.9 mass%以上）および YSZ 粉末（東ソー TZ-8Y, $ZrO_2\cdot 8mol\%Y_2O_3$ ）に結着剤としてポリビニルブチラール(PVB)を加えて YZT (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals)製ボールミルを用いて 8.64×10^4 s (24 h)間混合，粉砕した。得られた混合粉体を 100 MPa の圧力でプレス成型したのち，大気中 1723K で焼成して直径 20mm，厚さ 10mm のペレットを得た。さらにこれを 1273 K, $N_2\text{-}4\%H_2$ 雰囲気中で 3.6×10^5 s 保持して NiO を Ni に還元し，直径 10 mm，厚さ 6 mm に成形したものを供試試料とした。なお，純 Ni には Ni プレート（ニラコ，寸法 10mm x 10mm，厚さ 6mm，純度 99.9 mass%以上）を用い，サーメットと同様に熱処理したものを供試試料とした。

Table 3-1. Composition and porosity of porous Ni/YSZ cermet samples

Sample	Volume fraction of Ni of total solid, X	Volume fraction of YSZ of total solid, X_{YSZ}	Porosity, P
V-0	0.00	1.00	0.00
V-10	0.10	0.90	0.09
V-20	0.22	0.78	0.16
V-30	0.32	0.68	0.19
V-40	0.44	0.56	0.29
V-50	0.54	0.46	0.27
V-60	0.63	0.37	0.31
V-70	0.72	0.28	0.32
V-100	1.00	0.00	0.00

本測定で用いた試料の化学組成と見かけの密度より計算した Ni, および YSZ の体積分率, ならびに気孔率を表 3-1 に示した。また, 走査型電子顕微鏡法 (SEM, 日本電子 JSM5400), エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS, 日本電子 JED2001), および X 線回折法 (XRD, Phillips PW1700) により試料の微細構造観察, および相の同定を行った。

3.2.2 熱膨張率測定

熱膨張曲線は, 縦型の標準型差動トランス式ディラトメータ (島津 TMA-50) を用いて測定した。得られた曲線から試料の熱膨張率を求めた。測定温度範囲は 298K から 1273K で, 昇温, 降温速度は 8.3×10^{-2} K/s とした。測定は, Ni が酸化されることのないように $N_2-4\%H_2$ 雰囲気中で行なった。

3.2.3 残留応力測定

X 線応力測定法により残留応力を測定した。以下にその原理を説明する。図 3-1(a)において, xy 平面を試料表面とし, 点 O における x, y, z 方向の応力を $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$, 主応力を $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ とする。X 線の進入深さはたかだか数十 μm であるから, 試料の表面法線方向の応力成分 α_3 はゼロとみなせる⁽⁹⁾。したがって, x 方向の応力 α_x と OP 方向の歪み $\varepsilon_{\phi\psi}$ の関係は, 等方性固体の弾性論より次式で表される⁽¹⁰⁾。

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_x \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (3-1)$$

ここで, OP 方向に法線をもつ回折面の格子面間隔を $d_{\phi\psi}$, 無ひずみ状態の格子面間隔を d_0 とすれば,

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \quad (3-2)$$

である。また Bragg 角を θ , X 線の波長を λ とすれば, Bragg の条件より,

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3-3)$$

だから

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (3-4)$$

である。式(3-1), 式(3-2), および式(3-4)より

$$-\cot \theta_0 (\theta_\psi - \theta_0) = \frac{1+\nu}{E} \sigma_x \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (3-5)$$

となる。ここで θ_0 、 θ_ψ は、それぞれ無ひずみ状態での回折面の間隔に対する Bragg 角, OP 方向に垂直な回折面の間隔に対する Bragg 角, E , ν は、それぞれは試料のヤング率, ポアソン比である。X 線応力測定では Bragg 角 θ ではなく, 回折角 2θ を測定することを考慮して式(3-5)の両辺を $\sin^2 \psi$ で偏微分して整理すれば,

$$\sigma_x = -\frac{E \cot \theta_0}{2(1+\nu)} \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial \sin^2 \psi} \quad (3-6)$$

となる。したがって $2\theta_\psi$ と $\sin^2 \psi$ の間に直線関係が成立し, その傾きから応力値を決定することができる。

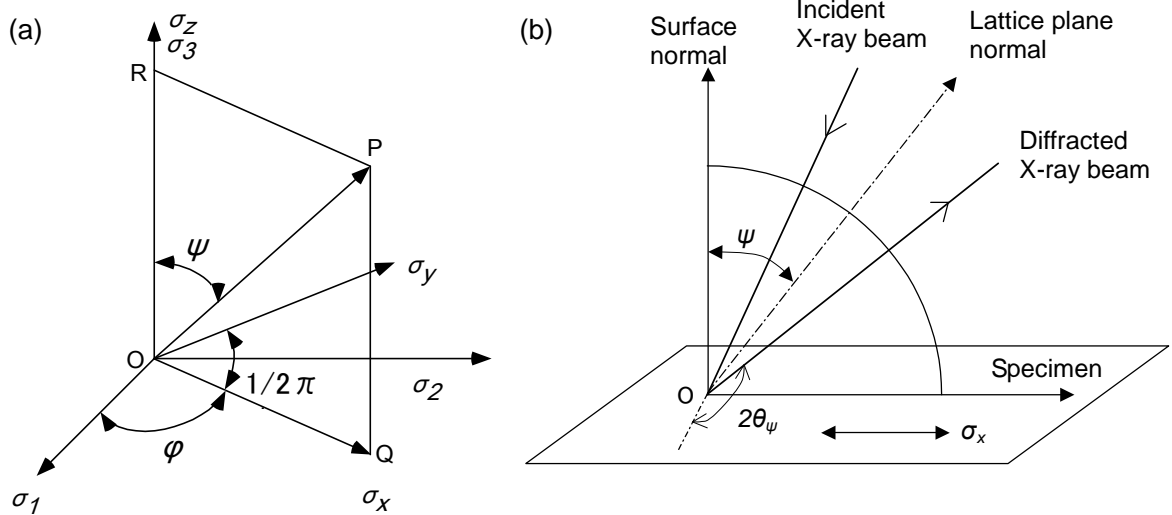


Figure 3-1. (a) Axial convention used in residual stress measurements. σ_i ($i = 1, 2, 3$), σ_j ($j = x, y$) are the sample and laboratory systems, respectively, and are related by ϕ and ψ . The diffracting planes are normal to OP. (b) Diffractometer focusing conditions for residual stress measurement with sample rotated ψ from normal position.

Table 3-2. Physical property data for Ni ⁽¹¹⁾ and YSZ used for calculation of residual stress and thermal expansion coefficient of Ni/YSZ cermet

	Young's modulus/GPa	Bulk modulus/GPa	Shear modulus/GPa	Poisson's ratio	Diffraction Angle/deg.
Ni	207	182	76	0.31	152.332 (220)
YSZ	220	204	84	0.32	133.496 (331)

X線残留応力測定は、熱膨張率測定用試料と同様に作製した試料の表面に対して室温(298 K)で行った。X線回折装置には、理学電機 RINT-1500 (X線管球 : Cr, フィルタ : V) を用い、図 3-1(b)に示すように、試料表面法線と回折面法線のなす角 ψ と 2θ との走査面を同一面とする並傾法によった。回折面として、Ni については (220) 面、YSZ については (331) 面を採用し、 ψ は、0, 15, 25, 30, 35, 40, 45°とした。残留応力の算出に用いた応力定数は表 3-2 に示すとおりである。なお YSZ については、多結晶 $ZrO_2\text{-}8 \text{ mol\%}Y_2O_3$ の応力定数の実測値がないため、Voigt の方法⁽¹²⁾により単結晶の応力定数⁽¹⁴⁾からの計算値を用いた。

3.3 実験結果

3.3.1 Ni/YSZ サーマットの焼結組織

Ni/YSZ サーマットの破断面の走査型電子顕微鏡写真、および Ni-K α イメージを図 3-2 に示した。Ni 体積分率 0.10 では、Ni 粒子は孤立して YSZ 相中に分散して存在する。YSZ は焼結が進行し、Ni との境界を除いて緻密であり、空隙は Ni 粒子の周囲にのみ見られる。Ni 体積分率 0.32 では、Ni 粒子の繋がり (ネットワーク) とサーメット全体に広がる YSZ 粒子のネットワークが見られる。Ni 体積分率 0.72 では、サーメット全体に Ni 粒子のネットワークの形成が確認される。なお、 1×10^4 倍の倍率で SEM 観察を行ったが、マイクロクラックは確認されなかった。

図 3-3 は、Ni 体積分率 0.44 の X 線回折パターンを示したものである。Ni(JCPDS 4-0854) および YSZ(JCPDS 30-1468)以外の回折ピークは観察されず、Ni と YSZ の化合物は存在

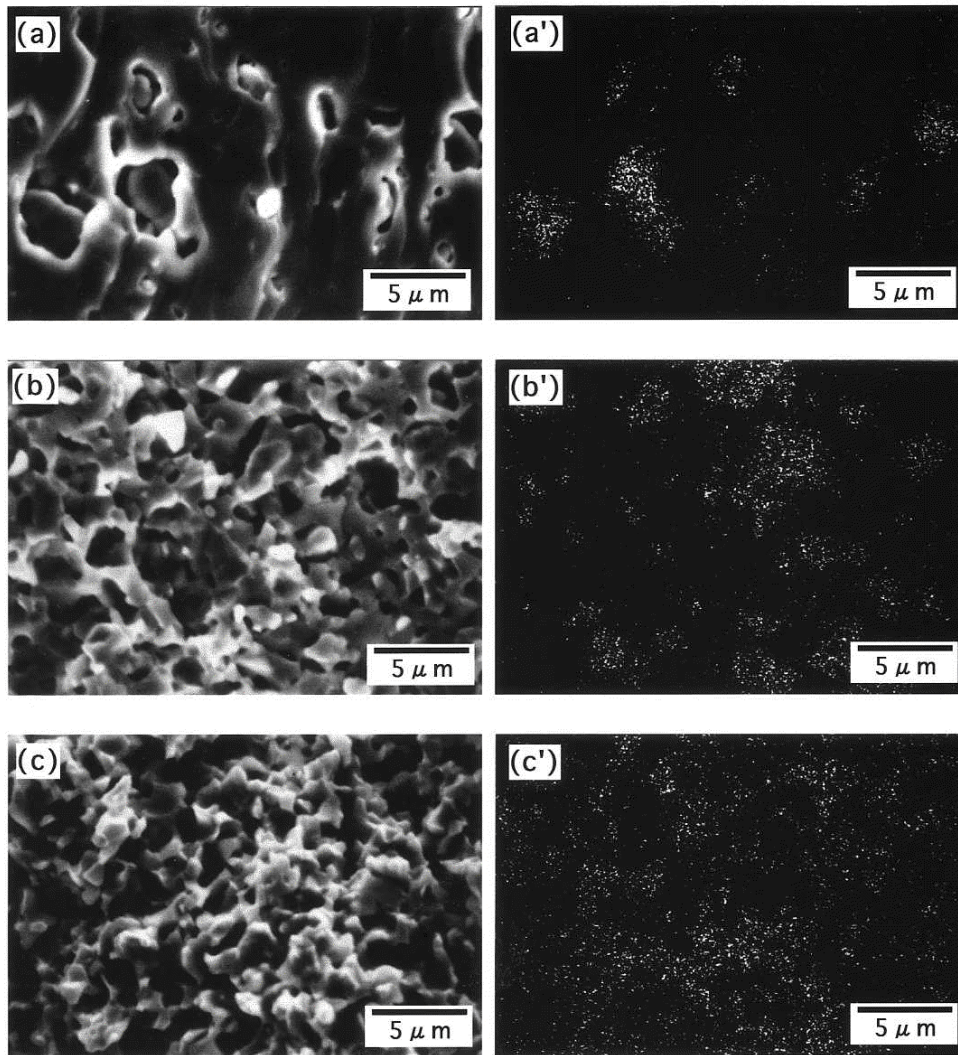


Figure 3-2. SEM (left) and Ni-K α (right) images of the fracture surface of (a) and (a'): $X = 0.10$, (b) and (b'): $X = 0.32$, (c) and (c'): $X = 0.72$.

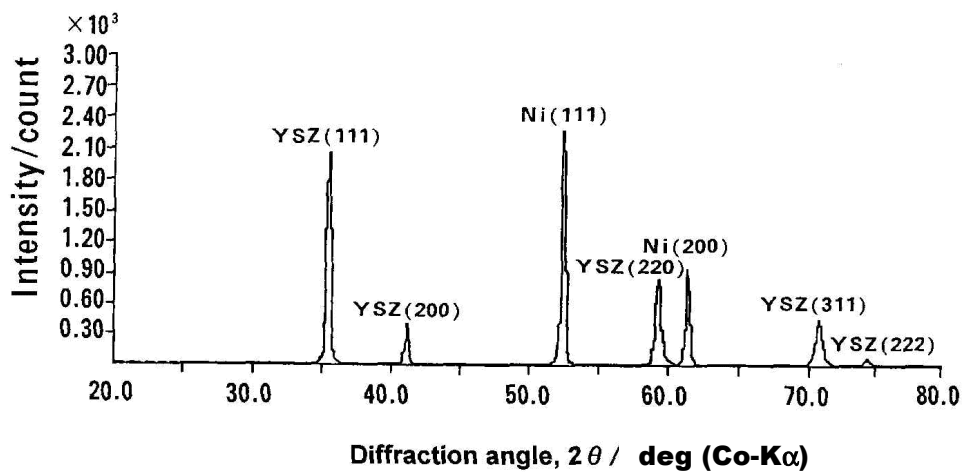


Figure 3-3. X-ray diffraction pattern of a Ni/YSZ cermet with the Ni-volume fraction of total solids, X , of 0.44. Co-K α radiation was used.

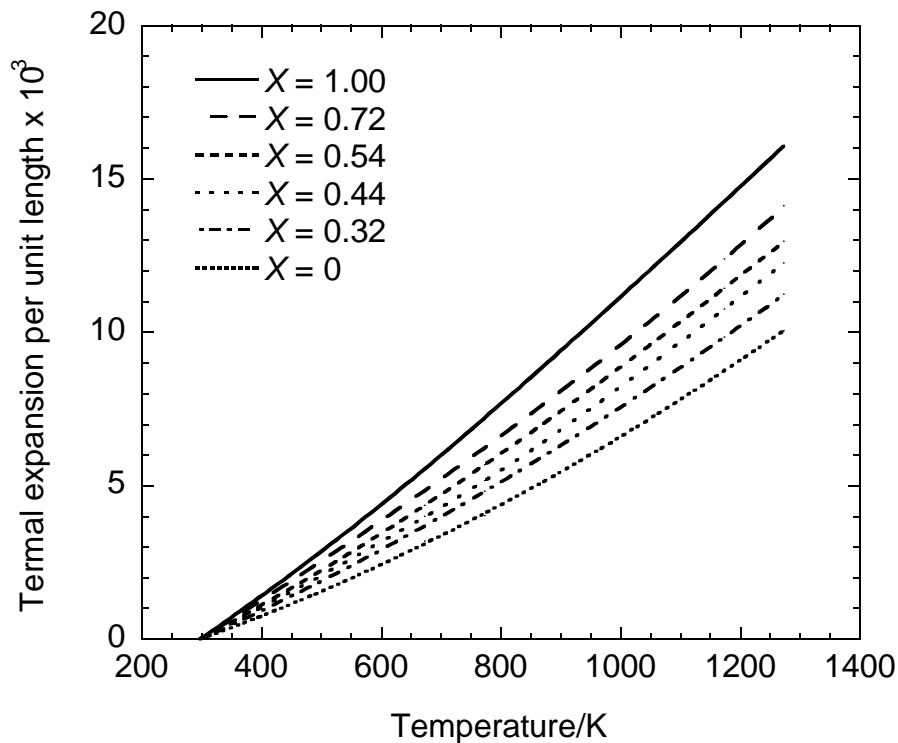


Figure 3-4. Thermal expansion curves of Ni/YSZ cermets with the Ni-volume fraction, X , of 0, 0.32, 0.44, 0.54, 0.72, 1.00 within the temperature range of 298-1273 K in N_2 -4% H_2 gas mixture. The rate of temperature increase was 8.3×10^{-2} K/s.

しない。このことは Park らによる空气中、1873 K で 21.6 ks (6h) 間焼成して得た焼結体の X 線回折によっても確認されている⁽¹⁴⁾。したがって Ni/YSZ サーメットは両者の混合物である。

3.3.2 熱膨張率

図 3-4 は、Ni 体積分率(X) 0, 0.10, 0.32, 0.44, 0.54, 0.72, および 1.00 の 298K から 1273K の温度範囲での熱膨張曲線を示したものである。いずれの組成でも熱膨張曲線は一樣に変化しており、下に凸な曲線が得られている。Ni 体積分率が高いほど、温度が高いほど熱膨張率は大きくなり、互いに交差することはない。また熱膨張曲線測定に続いて熱収縮曲線の測定を行ったが、ヒステリシスは見られなかった。

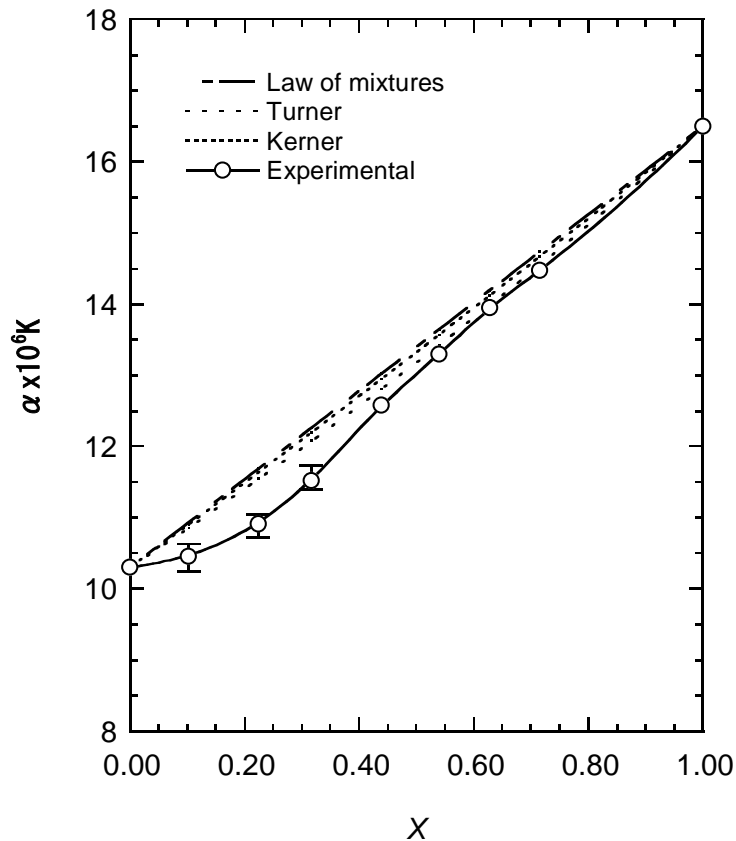


Figure 3-5. Average thermal expansion coefficient of Ni/YSZ cermet (α) versus Ni-volume fraction of total solid within the temperature range of 298 to 1273 K. The law of mixtures and calculated values from Turner's and Kerner's formulas are also presented.

図 3-5 は、298 K から 1273 K の温度範囲における Ni/YSZ サーメットの平均熱膨張率の Ni 体積分率依存性を示したものである。各組成とも 3 個のサンプルについて、それぞれ 3 回の測定を行い、その平均値をプロットした。図中のエラーバーは、測定結果の存在範囲を示したものである。平均熱膨張率は Ni 体積分率に対して一様に増大しているが、純粋な Ni の熱膨張率と純粋な YSZ の熱膨張率を結ぶ直線、すなわち個々の体積分率にもとづく加重平均である混合則に対して負に偏倚している。Ni 濃度が低い Ni 体積分率 0.10, 0.22 では混合則からの偏倚が大きいですが、高濃度ほど偏倚が小さくなる傾向がみられる。

3. 3. 3 X 線残留応力

図 3-6 は、V-30 ($X=0.32$)について室温(298 K)で測定した $\psi = 0^\circ, 45^\circ$ の場合のそれぞれ

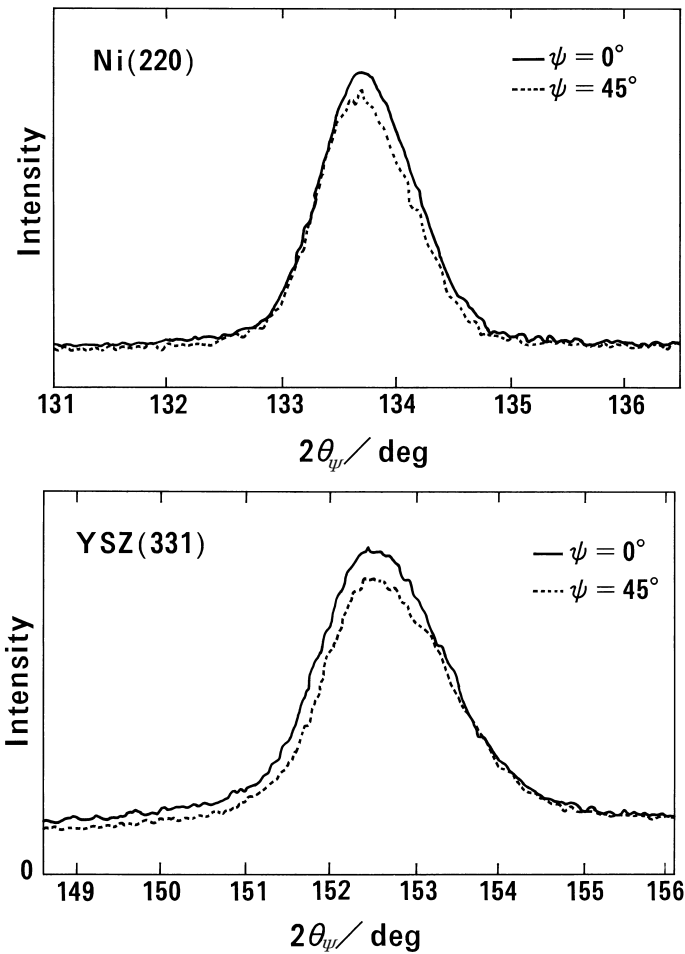


Figure 3-6. Diffraction peaks of the (220) lattice plane of Ni and the (331) lattice plane of YSZ for V-30 ($X=0.32$) in the case of $\psi = 0^\circ$ and 45° at 298 K.

れ Ni (220)面, および YSZ (331)面の X 線回折プロファイルである。Ni (220)面は, $\psi = 0^\circ$ から 45° の変化にしたがってピークの位置は低角度側にシフトしている。一方, YSZ (331)面のピークの位置は高角度側にシフトしている。したがって, Ni には引張応力が, YSZ には圧縮応力が存在していることがわかる。また, ピーク高さの 1/2 のところでの $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 二重線の分離はみられないため, そこでの全幅に対する回折ピークの半値幅の midpoint をもって回折角 $2\theta_\psi$ とした。図 3-7 は, $2\theta_\psi$ と $\sin^2\psi$ の関係を示したものである。Ni, YSZ とともに両者には直線回帰できる関係がみられる。

式(3-6)にしたがって最小自乗法により計算した直線の傾きから Ni 相と YSZ 相に作用する応力値を計算し, Ni 体積分率との関係として表 3-3 に示した。誤差は, 95.4 %信頼区間

を示す。Ni 粒子については 3~34 MPa の引張応力、YSZ 粒子については、55~170 MPa の圧縮応力が計算された。室温における Ni の引張強度が 317 MPa⁽¹¹⁾、YSZ の曲げ強度が 346 MPa⁽¹⁵⁾であるから、いずれの相に存在する残留応力も、破壊に至る応力値より遙かに小さなものである。

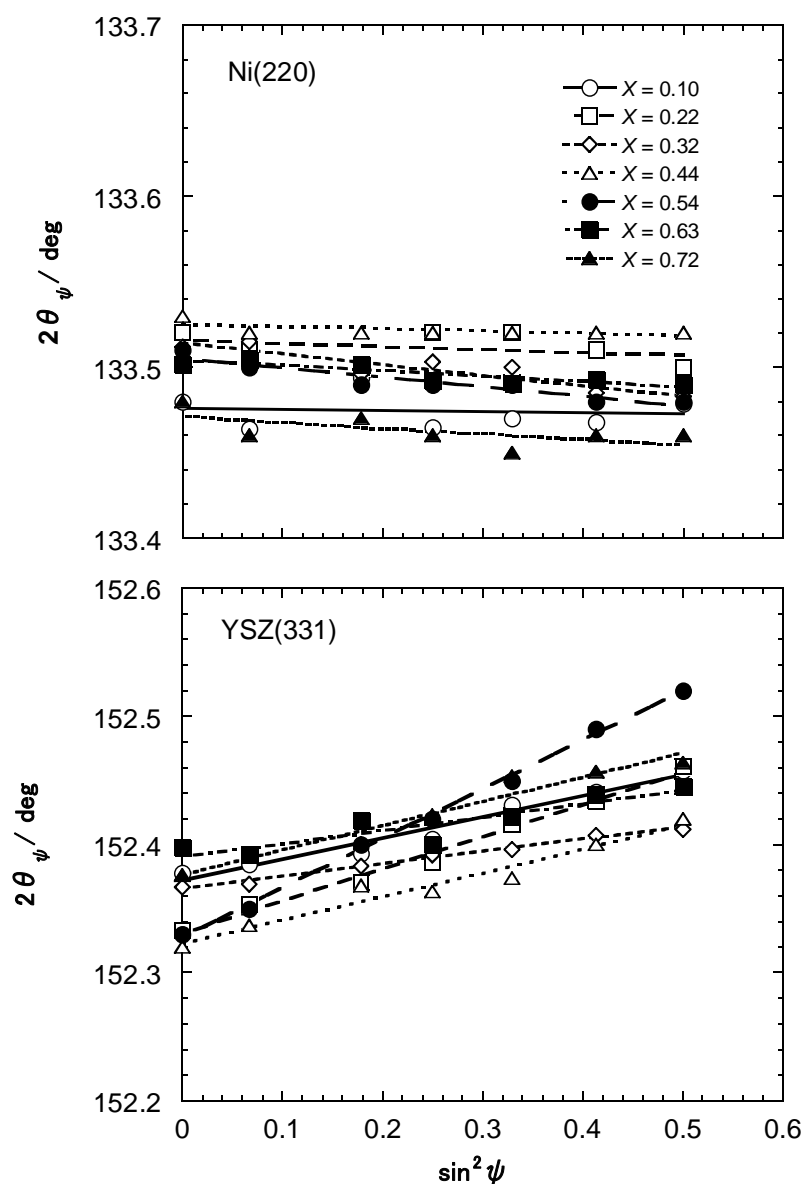


Figure 3-7. Relationship between the diffraction angle of the (220) lattice plane of Ni and the (331) lattice plane of YSZ in Ni/YSZ cermet with $X = 0.10$, $X = 0.22$, $X = 0.32$, $X = 0.44$, $X = 0.54$, $X = 0.63$, $X = 0.72$ and $\sin^2 \psi$.

3.4 考察

3.4.1 熱膨張モデルにもとづく計算値との比較

Ni/YSZ サーマットは、Ni 相、YSZ 相、空隙の三相から構成される。Coble と Kingery は、293 K~1473 K の温度範囲で気孔率が 0.04~0.49 の多孔質 Al_2O_3 の熱膨張率を測定し、熱膨張率に気孔率依存性がみられないことを明らかにした⁽¹⁶⁾。また Hunter と Brownell も、室温から 623 K の温度範囲で 0~0.10 の気孔率を有する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{borosilicate glass}$ 二相物質の熱膨張率を測定し、熱膨張率に気孔率依存性がみられないことを確認した⁽¹⁷⁾。また Radovic らは、Ni 体積分率 0.48、気孔率の異なる Ni/YSZ サーマットについて室温から 1273 K の範囲で熱膨張率測定を行い、熱膨張率が気孔率に依存しないことを見出している⁽¹⁸⁾。したがって、熱膨張率の計算においては、空隙を考慮する必要はなく、Ni 相と YSZ 相の二相混合体として扱うことができる。

さて、粒子分散系複合材料の熱膨張率を表す代表的な式を以下に示す。

$$\text{Turner の式: } \alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 K_1 + \alpha_2 V_2 K_2}{V_1 K_1 + V_2 K_2} \quad (3-7)$$

$$\text{Kerner の式: } \alpha_c = \frac{\left(\frac{\alpha_1 V_1 K_1}{3K_1 + 4G_2} \right) + \left(\frac{\alpha_2 V_2 K_2}{3K_2 + 4G_1} \right)}{\left(\frac{V_1 K_1}{3K_1 + 4G_2} \right) + \left(\frac{V_2 K_2}{3K_2 + 4G_1} \right)} \quad (3-8)$$

ここで α , V , K , および G は、熱膨張率、体積分率、体積弾性率、および剛性率である。また、添字 1, 2, および c は、それぞれ成分 1, 2, およびサーメットを表す。Turner の式は、粒子界面でのせん断応力を無視し、すべての応力が純粋に静水圧的引張りと同圧縮であるという条件で導かれたものである⁽¹⁹⁾。Kerner の式は、せん断応力をも考慮して導出されたものである⁽²⁰⁾。Ni/YSZ サーマットアノードが採用されたのは、Ni アノードの電解質との密着性の悪さを解決するためであるから Ni と YSZ の結合は弱い。したがって Ni 粒子と YSZ 粒子間でのせん断応力は無視できると仮定して、Turner の式を適用する。

図 3-5 に、Turner の式による計算値を示したが、計算値は混合則よりわずかに負に偏倚している。Ni 体積分率 0.22 では、実測値は計算値よりも小さいが、Ni 体積分率 0.44 以上では計算値にほぼ一致しており、全体として S 字型の曲線を描いている。Ni/YSZ サーマ

ットアノードの Ni 体積分率は 0.40 から 0.60 ⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ の場合が多いが、この組成範囲では、Ni/YSZ サーマットの熱膨張率と Ni 体積分率の関係は、Turner の式にほぼ一致する。

図 3-2 に示した Ni/YSZ サーマットの SEM 写真からは、Ni 体積分率 0.10 では Ni 粒子はお互いに孤立しており、また Ni 粒子と YSZ 相の間には空隙の存在することが確認できる。この空隙は、原料の NiO 粒子が還元されて Ni 粒子となる際の体積縮小により形成されたもの推定される。温度変化により Ni 粒子が膨張、収縮しても、この空隙が Ni と YSZ の体積変化の差を吸収するために、低 Ni 体積分率では、熱膨張率に対する Ni 体積分率の影響が小さいものと考えられる。第 2 章において、電気伝導度測定から、試料全体に渡る Ni 粒子によるネットワークが Ni 体積分率 0.32 以上の組成範囲において形成されることを確認し、これが単純立方格子のサイトパーコレーションモデルにもとづく浸透閾値に等しいことを明らかにした⁽²¹⁾。ただし、このモデルによれば、Ni 体積分率 0.32 では、試料全体にわたるネットワークを構成する Ni 粒子は Ni 体積分率 0.06 程度にすぎないが、Ni 体積分率 0.44 では、それが 0.40 以上となる。したがって Ni 体積分率 0.44 以上の Ni 濃度では、熱膨張率に対して、サーマット全体にネットワークを形成している Ni 粒子の寄与が顕著となり、Turner の式による計算値に近づいているものと考えられる。Tiffée らは、熱膨張率と Ni 体積分率の間には混合則が成立するとしているが⁽⁵⁾、Clemmer らの結果は混合則に対して正に偏倚⁽⁷⁾、Mori ら⁽⁶⁾、Partihar らの結果⁽⁸⁾は負に偏倚している。このように報告ごとに異なる結果となっている原因は現在のところ不明である。SUS304/ZrO₂-3 mol%Y₂O₃ 系粒子分散系複合材料では、熱膨張率の組成依存性は、本実験結果と同様に低金属濃度側で混合則から負に偏倚する S 字型であることが報告されている⁽²²⁾。

一般に複合材料では、熱膨張差に起因する粒界におけるマイクロクラックの発生、あるいは高温反応による粒界組成の変化により、熱膨張率は熱履歴の影響を受けやすいとされている⁽²⁹⁾。また Ni は焼結し易い金属であるから、測定中に Ni 粒子の焼結が進行して、このことが熱膨張曲線に影響を及ぼすことも推察される。しかし、Ni と YSZ の間には、XRD では反応生成物が生確認されないこと、および YSZ に対する Ni の溶解度が 1673 K において 0.7 at%⁽²³⁾ と極めて小さいことから化学反応の熱膨張率に対する影響はないものと考えられる。

一方、熱膨張測定に用いた試料は、1273 K、N₂-4%H₂ 雰囲気中で 3.6 x 10⁵ s 間保持している。また、第 2 章で示した Ni/YSZ サーマットの 1273K での電気伝導度の経時変化測定⁽²²⁾では、測定開始後 3.0x10⁵s でほぼ電気伝導度に変化がなくなっている。したがって、熱膨張曲線測定中の Ni 粒子の焼結によるサーマットの構造変化は小さいと考えられる。また、いずれの組成についても熱膨張曲線に屈曲や変曲点は確認されず、その温度に対する変化は一樣である。Mori らは Ni 体積分率 0.48、気孔率 0.49 のサーマットについて、323 K から 1273 K の温度範囲で 50 回の繰り返し測定を行い、平均熱膨張率は一定であると報告している⁽⁶⁾。したがって熱膨張率に影響するような微細構造の変化はないものと推察される。

3.4.2 熱応力モデルにもとづく計算値との比較

2 成分系固体内に生じる熱膨張率のミスマッチに起因する熱応力についていくつかのモデル⁽¹⁸⁾⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾が提案されている。Selsing⁽²⁴⁾および Liu と Gurland⁽²⁵⁾は、母相中に球形の分散相が存在し、すべての応力が純粋に静水圧的引張りと圧縮であるという条件で温度変化にともなう応力の計算式を導いている。しかし Ni/YSZ サーマットは、高 Ni 体積分率、あるいは高 YSZ 体積分率領域を除いて母相と分散相から形成される構造ではなく、Ni 相、YSZ 相がそれぞれ試料全体に渡るネットワークを形成しているため、これらのモデルの適用は妥当ではない。一方 Turner は、母相、分散相の区別なく、き裂が発生しないこと、各粒子の収縮率が全収縮率と同じであること、界面にせん断応力が作用せずすべての応力が純粋に静水圧的引張りおよび圧縮のみであるという条件のもとに以下の式を導いている⁽¹⁹⁾。

$$\sigma_i = (\alpha_c - \alpha_i)(T_0 - T)K_i \quad (3-9)$$

ここで σ 、 T_0 、および T は、それぞれ熱応力、熱応力の生じない温度、および測定温度である。3.4.1 節で述べたとおり、Ni/YSZ サーマットでは温度変化の際に、熱膨張、収縮差に起因するせん断応力は発生しないと考えるよから式(3-9)により熱応力を計算する。

Ni 粒子が孤立して存在する組成、Ni 体積分率 0.10、および 0.22 では、Ni 相、および YSZ 相の熱膨張、収縮の際には、Ni 相と YSZ 相の境界に存在する空隙がその体積変化を吸収するために熱応力は小さいものと推定される。したがって Ni 相、YSZ 相ともにサーマット全体にそれらのネットワークが存在する組成、Ni 体積分率 0.32 から 0.63 について計

算した熱応力を表 3-3 に示した。なお、試料は $N_2-4\%H_2$ 中、1273K で 3.6×10^5 s 間保持され、NiO を Ni に還元していることから、 $T_0 = 1273$ K、 $T = 298$ K とした。計算値は Ni 相について 360~880 MPa、YSZ 相について -600~-240 MPa である。

この計算値は実測値に対して符号については一致している。しかしながら Ni 相についての値は 1 桁から 2 桁大きく、YSZ 相についても 5 倍から 1 桁大きい。したがって熱応力が相当程度緩和されていると推定される。応力緩和現象として先に述べたようにマイクロクラックの発生や塑性変形が想定されるが、組織観察によってマイクロクラックが確認されないこと、熱膨張・収縮曲線にヒステリシスがないこと、Mori らによる 323 K から 1273 K の温度範囲における 50 回の繰り返し測定での平均熱膨張率が一定であるとの報告⁽⁶⁾より、非可逆的な塑性変形やクラック発生などにより応力緩和が生じている訳ではないといえる。

ここでサーメットが多孔体であることに着目する。多孔体の体積弾性率は気孔率に依存することが明らかにされている。MacKenzie は、球状の閉空隙を有する多孔体の体積弾性率の気孔率依存性を式 (3-10) に示すとおり Self-consistent 法により理論的に導いた⁽²⁶⁾。

$$1 - \frac{G}{G_0} = \frac{5(3K_0 + 4G_0)}{(9K_0 + 8G_0)} P + AP^2 \quad (3-10)$$

ここで、 P は気孔率、添字の 0 は緻密体を意味する。また A は定数であるが、MacKenzie はこれについては言及していない。Coble と Kingery はポアソン比を 0.3 として、実験的に式 (3-10) における定数 A を -0.91 と決定し、つぎの密閉空隙を有する多孔体の体積弾性率と気孔率の関係式を導いた⁽¹⁶⁾。

$$K = K_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (3-11)$$

さらに、種々の気孔率を有する多孔質アルミナについて、体積弾性率測定結果が式 (3-11) による計算値にほぼ一致すると結論づけている。Radovic らは、Ni/YSZ サーメットのヤング率測定を行い、気孔率依存性が次式で表されることを示した⁽²⁷⁾。

$$E = \frac{E_0(1-P)^2}{1+0.79P} \quad (3-12)$$

ポアソン比が一定であるとすれば E を K で置き換えても式 (3-12) は成立する。 $P = 0.4$ での計算値は、式(3-12)の方が式 (3-11) よりも 30%小さい。気孔率依存性が式 (3-12) に

Table 3-3. Measured and calculated stresses of Ni and YSZ phases in Ni/YSZ cermets heat-treated at 1273K for 3.6×10^5 s. X , X_{YSZ} and P represent Ni-volume fraction of total solids, YSZ-volume fraction of total solids and porosity, respectively. “Calc. 1” and “Calc. 2” mean the calculated values based on equation (3-9) and modified “Calc. 1” based on equation (3-12), respectively.

X	X_{YSZ}	P	Residual stress / MPa					
			Ni			YSZ		
			Meas.	Calc. 1	Calc. 2	Meas.	Calc. 1	Calc. 2
0.10	0.90	0.09	3 ± 17	—	—	-55 ± 6	—	—
0.22	0.78	0.16	7 ± 13	—	—	-86 ± 5	—	—
0.32	0.68	0.19	34 ± 8	880	37	-61 ± 2	-240	-54
0.44	0.56	0.29	8 ± 4	700	44	-62 ± 7	-450	-48
0.54	0.46	0.27	16 ± 3	570	60	-170 ± 3	-600	-44
0.63	0.37	0.31	9 ± 7	450	59	-74 ± 20	-730	-30
0.72	0.28	0.3	21 ± 8	—	—	-63 ± 7	—	—

従うとして補正した Ni 相および YSZ 相の体積弾性率を用いて式(3-9)により計算した応力値を表 3-3 に示した。気孔率の補正では、気孔率と対象となる固相以外の固相の体積分率の和を気孔率とみなした。気孔率補正した計算値は、補正しない計算値の 10%から 35%の値となる。Ni 相についての補正済み計算値は実測値に対して同オーダー、もしくは 1 オーダー大きな値であるが、YSZ 相についての補正済み計算値は実測値とほぼ同程度の値である。

また、Hsueh と Evans は中心に空隙を有する Cu, その周囲を緻密なコーゼライトで包む円柱状の複合体について、熱膨張差により生じる応力を、ビッカース硬度計による圧子圧入法により測定した。その結果、実験値は計算値の 10%にすぎず、その原因が Cu 中に存在する空隙が拡大することにより、熱膨張率のミスマッチから生じる熱応力が緩和されるためであることを明らかにしている⁽²⁸⁾。

したがって、Ni/YSZ サーメット中の熱膨張率のミスマッチにより生じる熱応力の推定に

において、式 (3-9) を適用するには留意すべき点が2つある。一つは、Ni および YSZ の体積弾性率がそれぞれ単相の緻密体の値よりも小さいことから、実際よりも大きな熱応力が計算されることになる。もう一つは、多孔体において空隙は、熱応力を緩和する働きをする点である。

3.5 結言

種々の組成を有する Ni/YSZ サーマットの熱膨張測定、および残留応力測定を行った^{*}。298K から 1273K の温度範囲での Ni/YSZ サーマットの平均熱膨張率は Ni 体積分率に対して、混合則から負に偏倚する。Ni 体積分率 0.32 以下では、熱膨張率は既往の熱膨張モデルにもとづく計算値よりも小さい。この理由は、Ni 相の多くが孤立しており、かつ Ni 相と YSZ 相の間に必ず空隙が存在していることによる。つまり温度変化により Ni 粒子が YSZ 粒子以上に膨張、収縮してもこの空隙が Ni と YSZ の体積変化の差を吸収するために、熱膨張率は YSZ 相により強く支配されるためと考えられる。一方、Ni 相のネットワークが形成される Ni 体積分率 0.44 以上では、平均熱膨張率の Ni 体積分率依存性は Turner の式による計算値にほぼ一致する。また室温において、Ni に引張応力、YSZ に圧縮応力が存在する。これは、Ni と YSZ の熱膨張率の差により生じたものである。

Turner のモデルによる緻密体の体積弾性率を用いた計算では、1273 K から 298 K への温度変化で Ni 相、YSZ 相ともに数 100 MPa の大きな熱応力の発生が予想されたが、測定された残留応力はいずれも熱応力の計算値に対して符号については一致するもののそれらの絶対値は約 4 分の 1 から 100 分の 1 にすぎない。この理由は、温度変化の過程でマイクロクラックの発生や塑性変形といった応力緩和現象が生じるためではなく、多孔体の体積弾性率が緻密体よりも小さいことに加え、空隙が熱膨張・収縮のミスマッチの緩衝帯として機能するためと結論される。

^{*}本章の内容の一部は Journal of the Ceramic Society of Japan Vol. 106, No. 7 (1998) 682 - 687 で公表済。転載許可を要する Fig.3-1, 3-2, 3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 3-7, Table 3-1, 3-2, 3-3 については許可取得済。

第3章 参考文献

- (1) N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 563-588.
- (2) H. H. Möbius, "On the History of Solid Electrolyte Fuel Cells," *J. Solid State Electrochem.*, **1** (1997) 2-16.
- (3) S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications," Elsevier, Amsterdam (2003) pp.149-171.
- (4) S. P. Jiang and S. H. Chan, "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mat. Sci.*, **39** (2004) 4405-4439.
- (5) E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schiebl, "Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94** (1990) 978-981.
- (6) M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba and H. Tagawa, "Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation," *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1374-1381.
- (7) R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, "Influence of Porous Composite Microstructure on the Processing and Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Solid State Ionics*, **166** (2004) 251-259.
- (8) S. K. Pratihari, A. D. Sharma and H. S. Maiti, "Properties of Ni/YSZ Porous Cermets Prepared by Electroless Coating Technique for SOFC Anode Application," *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 7220-7226.
- (9) 川田雄一, 平 修二, 多田美朝, "応力測定マニュアル," オーム社 東京(1972) pp.251-286.
- (10) 日本材料学会編, "X線応力測定法 改著," 養賢堂, 東京 (1981) pp. 84-105.
- (11) ASM International, "ASM Metals Handbook 9 ed. Vol. 2 : Properties & Selection: Nonferrous, Alloys & Pure Metals," Am. Soc. for Met., Metals Park, Ohio, (1979) p.777.
- (12) H. B. Huntington, "Elastic Constants of Crystals" in *Solid State Physics Advances in Research and Applications*, Vol. 7. Edited by Frederick Seitz and David Turnbull,

- Academic Press, New York, (1958) pp.213-351
- (13) H. M. Kandil, J.D.Greiner, and J.F.Smith, "Single-Crystal Elastic Constants of Yttria-Stabilized Zirconia in the Range 20° to 700°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 341-346(1984) 341-346.
- (14) Y. M. Park and G. M. Choi, "Mixed Ionic and Electronic Conduction in YSZ-NiO Composite," *J. Electrochem Soc.*, **146** (1999) 883-889.
- (15) R. P. Ingel, D. Lewis, B. A. Bebdler and R. W. Rice, "Physical, Microstructural, and Thermomechanical Properties of ZrO₂ Single Crystals," *Advances in Ceramics*, Vol. 12, *Science and Technology of Zirconia II*, Ed. by N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1984) pp.408 - 414.
- (16) R. L. Coble and W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (1956) 377-385.
- (17) O. Hunter, Jr. and W. E. Brownell, "Thermal Expansion and Elastic Properties of Two-Phase Ceramic Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (1967) 19-22.
- (18) M. Radovic, E. R. Curzio, R. M. Trejo, H. Wang and W. D. Porter, "Thermochemical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity," *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II* Ed. By N. P. Bansal, John Wiley & Sons, Hoboken (2007) pp.79-85.
- (19) P. S. Turner, "Thermal-Expansion Stress in Reinforced Plastics," *J. Res. NBS*, **37** (1946) 239-250.
- (20) E. H. Kerner, "The Elastic and Thermo-Elastic Properties of Composite Media," *Proc. Phys.Soc.*, **69B** (1956) 808-813.
- (21) T. Kawashima and M. Hishinuma, "Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites Using Percolation Theory," *Mat. Trans., JIM*, **37**, (1996) 1397-1403.
- (22) 未踏科学技術協会,傾斜機能材料研究会編,"傾斜機能材料," 工業調査会, 東京, (1993) pp.167-180.

- (23) S. L. Shinde, I.E.Reimanis and L.C.De Jonghe, "Evolution of the Ni/Zirconia Interface," *Ceram.Eng.Sci. Proc.*, **7** (1986) 1027-1031.
- (24) J. Selsing, "Internal Stresses in Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, (1961), 419.
- (25) C. T. Liu and J. Gurland, "Thermally Induced Residual Stresses in Silicon Phase of Al-Si Alloys," *Trans. Am. Soc. Metals*, **58** (1965) 66-73.
- (26) J. K. Mackenzie, "Elastic Constants of a Solid Containing Spherical Holes," *Proc. Phys. Soc. (London)*, **63B** (1950) 2-11.
- (27) M. Radovic and E. L. Curzio, "Mechanical Properties of Tape Cast Nickel-based Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells before and after Reduction in Hydrogen," *Acta Materialia* **52** (2004) 5747-5756.
- (28) C. H. Hsueh and A. G. Evans, "Residual Stress and Cracking in Metal/Ceramic Systems for Microelectronics Packaging," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985) 120-127.

第4章 高温における Ni/YSZ サーメットの熱定数

4.1 緒言

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は 1073~1273 K の高温で運転されるために、起動、停止において急激な温度変化が発生する。また燃料と酸化剤が非対称に流入するために、発電反応は不均一に生じる。発電反応が激しく生じる部位の温度は、ジュール発熱により高くなる。その一方で、メタン等の炭化水素と水蒸気を同時に流入して、内部改質による生じた H_2 , CO を燃料とする場合、改質反応は吸熱反応であるから改質反応の起こる部位では温度が低下する。したがって燃料電池内部には複雑な温度分布が形成されることとなり、電池内部には複雑な熱応力が発生する。SOFC は複数の異種の固体材料が界面で接合される複雑な構造を有しているために、熱応力の発生がこれらの電池構成要素を破壊に導く可能性がある。

これまでに発電反応を均一に発生させ、熱応力の発生を抑制、あるいは緩和するための電池形状、および燃料と酸化剤の供給方法を検討することを目的として、有限要素法による電池内部に形成される温度分布、熱応力分布のシミュレーションが行われてきた⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。温度分布シミュレーションにおいては、電池構成材料すべての比熱、熱伝導率といった熱物性値が不可欠である。電解質材料である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)、インターコネクト材料である $LaCrO_3$ 、カソード材料である $LaMnO_3$ については作動温度域での熱物性値の実測値が報告されているが、アノード材料である Ni/YSZ サーメットについては、わずかに単一組成についての報告があるのみである⁽⁷⁾。そのためにシミュレーションでは、アノードの熱物性値については推定値が用いられているか⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾、あるいは無視されている⁽⁶⁾。

本章では電池内部の温度分布シミュレーションに不可欠な 1073 K~1273 K における Ni/YSZ サーメットの比熱、熱拡散率、熱伝導率を測定し、これらの熱物性値に対する組成と気孔率の影響を明らかにし、組成、気孔率の関数として熱伝導率近似式を導出する。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の作製

Ni/YSZ サーマットは以下の手順にしたがって作製した。所定量の NiO 粉末または Ni 粉末（添川理化学，純度 99.9 mass%以上）および YSZ 粉末（東ソー TZ-8Y，組成：ZrO₂ 92mol% Y₂O₃ 8mol%）に結着剤としてポリビニルブチラール(PVB)加えて YTZ (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) 製ボールミルを用いて 86.4 ks (24h)

Table 4-1. Specifications of porous Ni/YSZ cermet samples

Sample No.	Ni-volume fraction of total splods, X	YSZ-volume fraction of total solids	Density, d ($\times 10^3$ kg/m ³)	Porosity, P
1	0.00	1.00	5.932	0.00
2	0.10	0.90	5.283	0.15
3	0.22	0.78	5.551	0.15
4	0.32	0.68	5.581	0.18
5	0.44	0.56	5.438	0.24
6	0.44	0.56	4.952	0.31
7	0.44	0.56	4.292	0.40
8	0.44	0.56	4.243	0.41
9	0.44	0.56	3.798	0.47
10	0.44	0.56	3.401	0.52
11	0.54	0.46	6.340	0.18
12	0.54	0.46	5.887	0.24
13	0.54	0.46	5.516	0.28
14	0.63	0.37	6.094	0.18
15	0.63	0.37	5.860	0.22
16	0.63	0.37	5.397	0.28
17	0.72	0.28	7.609	0.04
18	0.72	0.28	6.128	0.23
19	0.72	0.28	5.486	0.31
20	1.00	0.00	8.895	0.00
21	1.00	0.00	7.712	0.13
22	1.00	0.00	6.217	0.30

粉碎, 混合した。得られた混合粉体を 100 MPa の圧力でプレス成型したのち大気中, 1623K ~1723K で 21.6ks (6 h)間焼成して直径 23 mm , 厚さ 5 mm のペレットを得た。さらにこれを 1273K, N₂-4%H₂ 雰囲気中で 43.2 ks (12h)間保持して NiO を Ni に還元した。緻密な純 Ni については, Ni プレート(ニラコ, 純度 99.9 mass%以上)を用いた。これを直径 10mm, 厚さ 1mm の円板状に加工したものを供試試料とした。表 4-1 は本測定で用いた試料の Ni, YSZ の固相に対する体積分率, 見かけの密度, ならびに気孔率を示したものである。これらの値は化学組成, および Ni (理論密度 8.90 x 10³ kg/m³) と YSZ (理論密度 5.96 x 10³ kg/m³) が単純混合しているとして求めた理論密度と見かけの密度より決定した。

4. 2. 2 測定

比熱, および熱拡散率はレーザーフラッシュ法 (真空理工 TC-3000) により測定した。熱源には 3 J/pulse のルビーレーザーを用い, パルス巾は 800 μs とした。測定温度範囲 1073 K~1273 K, 雰囲気は真空中 (1.33 Pa) で実施した。比熱測定に際しては, 標準試料としてサファイアを用いた。比熱, 熱拡散率, および密度から熱伝導率を決定した。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 比熱

各組成の Ni/YSZ サーマットの比熱の温度依存性を図 4-1 に示した。いずれの組成においても比熱は温度に対して直線的に変化しており, 正の温度係数を有する。しかしその値は小さく, 1073 K から 1273 K での比熱の変化は 3 % 以下である。また Ni 濃度が高いほど比熱は小さくなる。Ni の比熱の測定値は, 1073 K, 1173 K, 1273 K において, それぞれ 0.552 kJkg⁻¹K⁻¹, 0.559 kJkg⁻¹K⁻¹, 0.565 kJkg⁻¹K⁻¹ であるが, これらは同図中に示した JANAF Table の掲載値⁽⁶⁾にほぼ一致する。Radovic らによる Ni 体積分率 $X = 0.48$ の測定値⁽⁷⁾も示したが, 本実験結果はこれと良く一致している。Hasselmann らは ZrO₂-5.1mol%Y₂O₃ について 293 K から 873 K の温度範囲での比熱を測定しており, 比熱は温度の上昇とともに増大し, 293 K で 0.471 kJkg⁻¹K⁻¹, 573 K で 0.616 kJkg⁻¹K⁻¹, 873 K で 0.634 kJkg⁻¹K⁻¹ と報

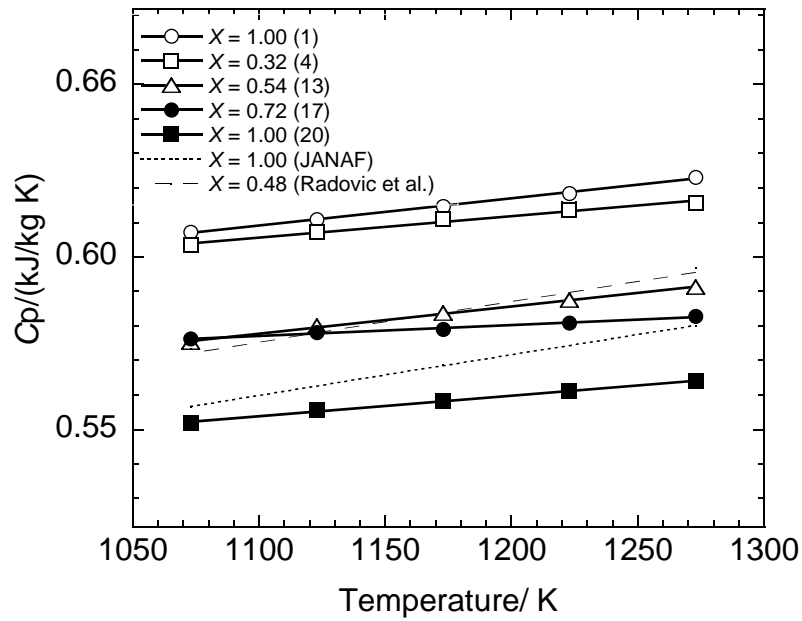


Figure 4-1. Temperature dependence of the specific heat, C_p , of the Ni/YSZ cermets from 1073 to 1273 K with the Ni-volume fraction of total solids X : 0, 0.32, 0.54, 0.72 and 1.00. The numbers in the brackets correspond to the sample numbers in Table 4-1. Experimental data by Radovic et al.⁽⁷⁾ and literature data⁽⁸⁾ are also presented for comparison:

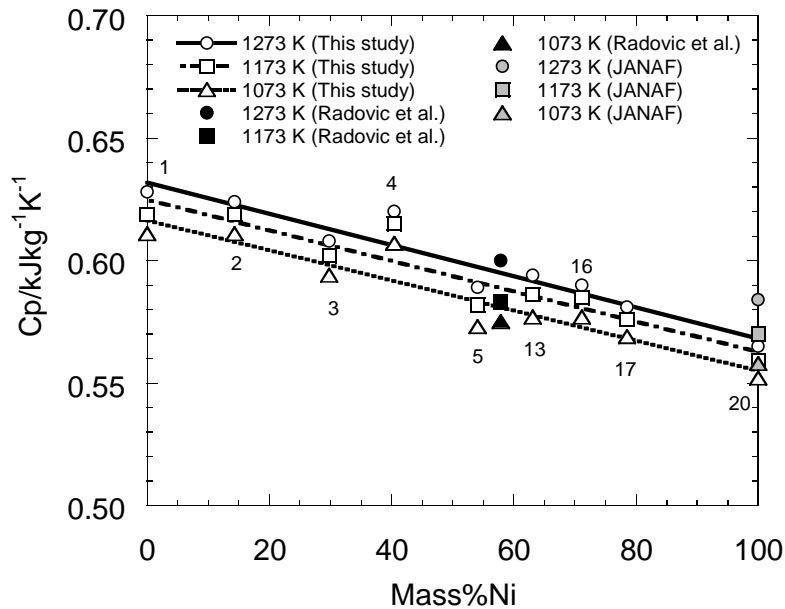


Figure 4-2. Composition dependence of the specific heat C_p of the Ni/YSZ cermets with the mass%Ni from 0 to 100 at 1073, 1173, and 1273K. Straight lines represent the law of mixture at each temperature. The numbers close to marks correspond to the sample numbers in Table 4-1. Experimental data by Radovic et al.⁽⁷⁾ and literature data⁽⁸⁾ are also presented for comparison.

告している⁽¹⁰⁾。イットリア濃度の違いにより結晶構造が異なるが、これらの値は本実験結果にほぼ等しく、また正の温度係数を有する点で一致している。図 4-2 は、各温度での Ni/YSZ サーメットの比熱の組成依存性を示したものである。ここでは Ni 濃度の単位として重量パーセントを用いた。比熱と Ni 濃度の間には直線関係がみられる。同図中には Radovic らの実測値⁽⁷⁾、および JANAF Table に記載の各温度での Ni の比熱⁽⁸⁾も示した。図中の直線は、各温度において式(4-1)で表される混合則を示したものであるが、測定点はそれぞれの直線上に位置している。したがって比熱と組成の間には混合則が成立する。

$$C_c = [\text{mass\% YSZ}] \times C_{\text{YSZ}} / 100 + [\text{mass\% Ni}] \times C_{\text{Ni}} / 100 \quad (4-1)$$

ただし、 C は比熱、添字の c 、YSZ、Ni はそれぞれ Ni/YSZ サーメット、YSZ、Ni を表す。

図 4-3 は、1273 Kにおける Ni 体積分率 0.44、0.72、および 1.00 の Ni/YSZ サーメットの比熱と気孔率の関係を示したものである。いずれの場合にも、比熱の気孔率依存性はみられない。比熱に関して混合則が成立し、また気孔率依存性がみられないのは、Ni/YSZ サーメットが Ni と YSZ の単純な混合物であること、空隙の熱容量が無視できること、また空隙は質量に対する寄与がないことによる。

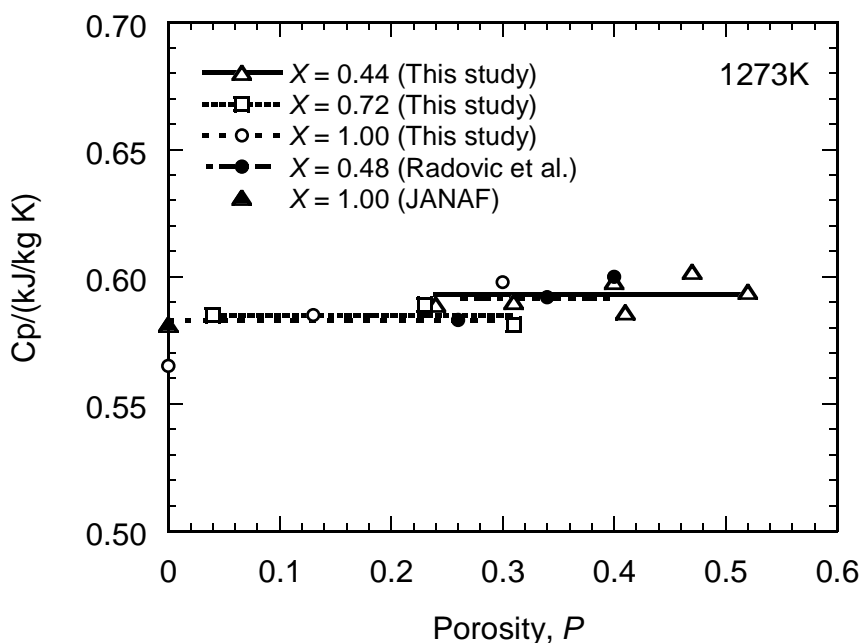


Figure 4-3. Porosity dependence of the specific heat, C_p , of the Ni/YSZ cermet at 1273 K with the Ni-volume fraction of total solid X of 0.44, 0.72 and 1.00. Experimental data by Radovic et al.⁽⁷⁾ and literature data⁽⁸⁾ are also presented for comparison.

4.3.2 熱拡散率

各組成の Ni/YSZ サーマットの熱拡散率の温度依存性を図 4-4 に示した。Ni の熱拡散率は YSZ の熱拡散率の約 20 倍あり、Ni/YSZ サーマットの熱拡散率は Ni 体積分率が高くなるにつれて大きくなる。しかしながらいずれの組成においても 1073K から 1273K では、その温度依存性はみられない。Zinovyev らが Ni⁽⁹⁾について、Hasselmann らが ZrO₂-5.1 mol%Y₂O₃⁽¹⁰⁾について、Radovic らが Ni/YSZ サーマット (X= 0.48)⁽⁷⁾の熱拡散率について報告しているが、本測定結果はいずれもこれらによく一致している。同図中にはこれらの測定結果も示した。

各組成における 1273K での熱拡散率と気孔率の関係を図 4-5 に示した。気孔率の増加とともに熱拡散率は大きくて低下しており、空隙が熱拡散に対する障壁となっていることがわかる。

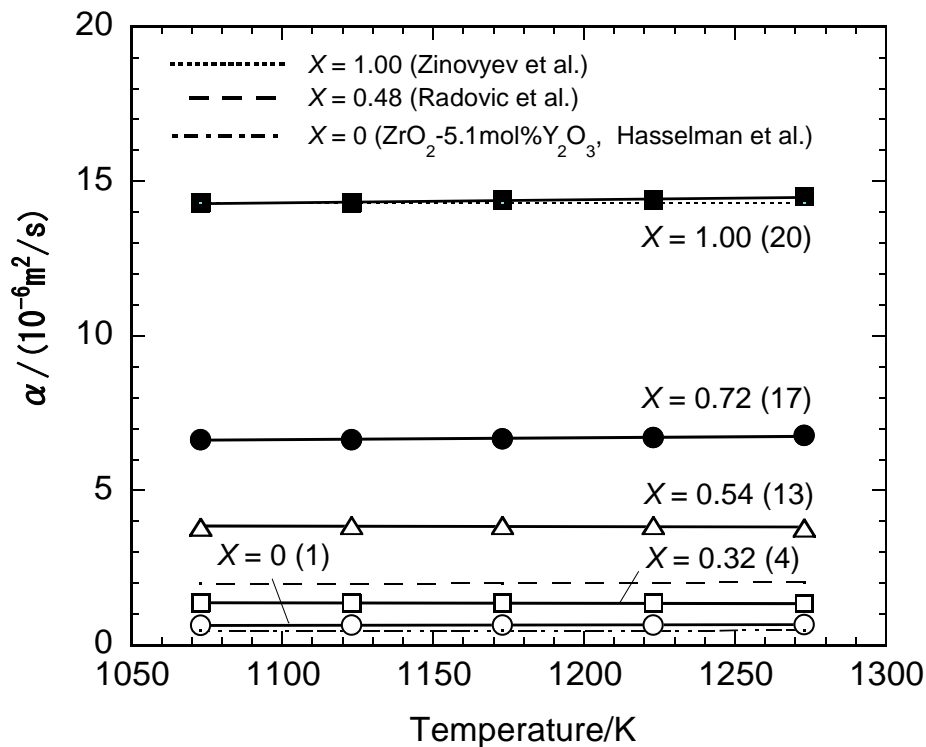


Figure 4-4. Temperature dependence of the thermal diffusivity α of the Ni/YSZ cermet from 1073 to 1273 K with the Ni-volume fraction of total solid X of 0.00, 0.32, 0.54, 0.72 and 1.00. The numbers in the brackets correspond to the sample numbers in Table 4-1. Experimental data by Zinovyev et al.⁽⁹⁾, Radovic et al.⁽⁷⁾ and Hasselman et al.⁽¹⁰⁾ are also presented for comparison.

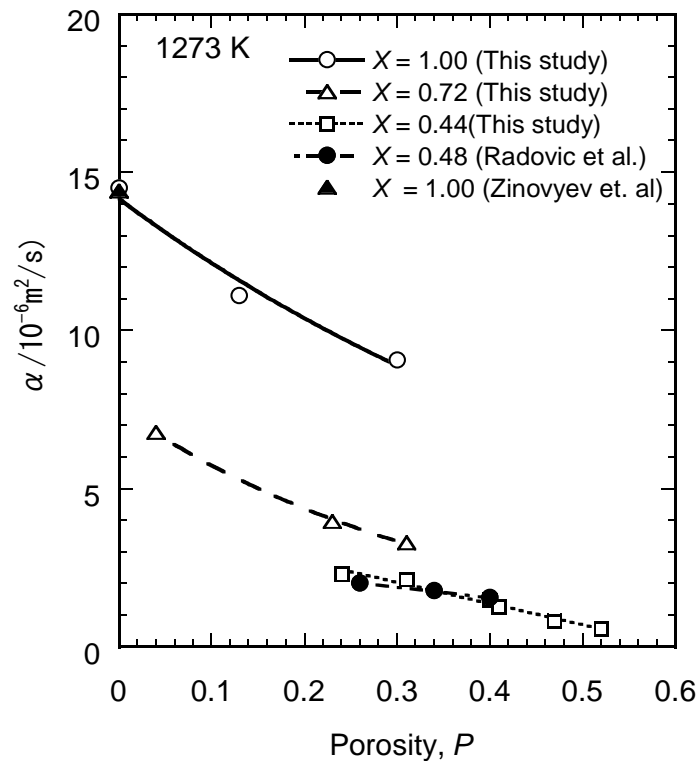


Figure 4-5. Porosity dependence of the thermal diffusivity α of the Ni/YSZ cermet at 1273 K with the Ni-volume fraction of total solids, X , of 0.44, 0.72 and 1.00. Experimental data by Radovic et al.⁽⁷⁾ and Zinovyev et al.⁽⁹⁾ are also presented for comparison.

4. 3. 3 熱伝導率

熱移動により固体中に形成される温度分布の計算に用いられるフーリエの方程式における輸送係数は熱伝導率である。熱伝導率 λ は、熱拡散率 α 、比熱 C 、および試料密度 d を用いて次式で表される。

$$\lambda = \alpha \times d \times C \quad (4-2)$$

式 (4-2) より得られた Ni/YSZ サーメットの熱伝導率と温度の関係を図 4-6 に示した。熱伝導率の決定に際しては、第 3 章で示した Ni/YSZ サーメットの熱膨張による密度の変化を考慮したが、その変化は 5% 以下にすぎない。Ni の熱伝導率は、Ni 体積分率が高くなるにつれて大きくなる。またいずれの組成においても熱伝導率は温度に対して直線的に変化し、その温度係数は正であるが、その絶対値は小さい。熱拡散率に温度依存性がないことから、熱伝導率の温度依存性は、比熱の温度依存性がそのまま反映されている。Ni の熱伝導率に

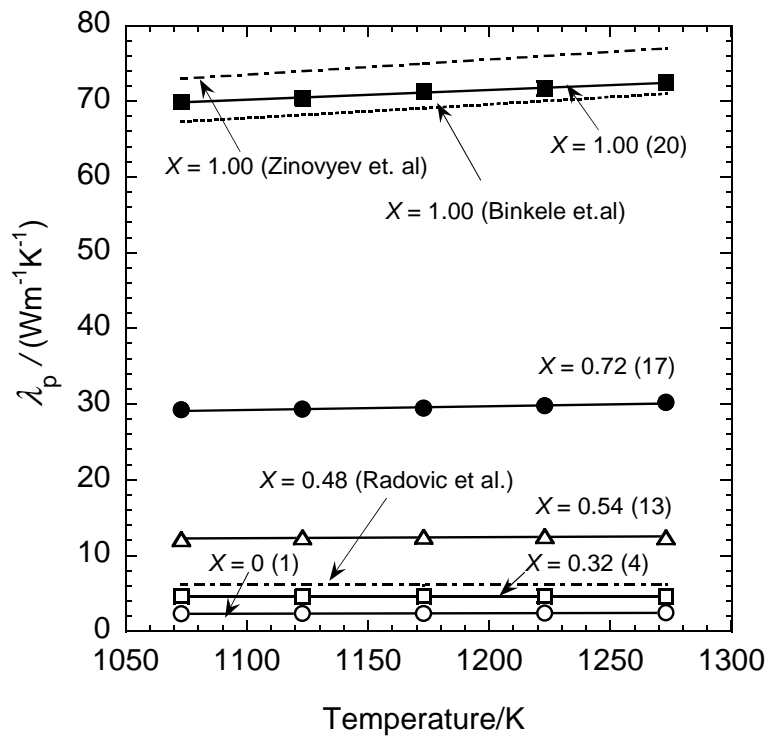


Figure 4-6. Temperature dependence of the thermal conductivity, λ_p , of the Ni/YSZ cermet from 1073 to 1273 K with the Ni-volume fraction of total solids, X , of 0.00, 0.32, 0.54, 0.72 and 1.00. The numbers in the brackets correspond to the sample numbers in Table 4-1. Experimental data by Zinovyev et al.⁽⁹⁾, Binkele et al.⁽¹¹⁾ and Radovic et al.⁽⁷⁾ are also presented.

については、V.Ye.Zinovyevら⁽⁹⁾、および Binkele⁽¹¹⁾らの報告があるが、本実験値はこれによく一致している。また、Hasselmanらは873KにおけるZrO₂-10mol%Y₂O₃の熱伝導率が2.0 Wm⁻¹K⁻¹⁽¹⁰⁾、Garvieは1073K、1273KにおけるZrO₂-20mol%CaOの熱伝導率がそれぞれ2.7 Wm⁻¹K⁻¹、2.8 Wm⁻¹K⁻¹であると報告⁽¹²⁾しているが、本実験値はいずれもこれらによく一致している。

各組成のNi/YSZサーメットの熱伝導率の気孔率依存性を図4-7に示した。熱伝導率は気孔率の増加により大きく低下する、これは空隙が熱拡散に対する障壁となっているためである。

SOFCの温度分布シミュレーションにおいては、Ni/YSZサーメットの熱伝導率として推定値が用いられているが⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾、その値は2.0 Wm⁻¹K⁻¹⁽¹⁾~11 Wm⁻¹K⁻¹⁽⁵⁾に渡る大きな差異がある。しかしながら本実験結果から明らかなように、熱伝導率の組成、気孔率依存性はきわ

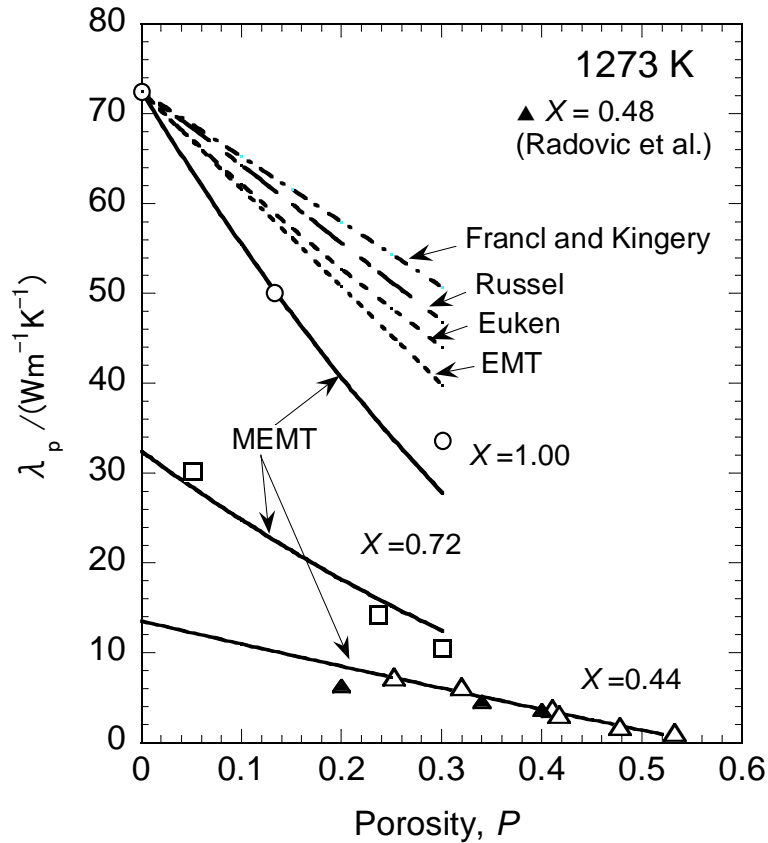


Figure 4-7. Porosity dependence of the thermal conductivity of the Ni/YSZ cermet, λ_p , at 1273 K with the Ni-volume fraction of total solids X of 0.44, 0.72 and 1.00. The long-dashed, short-dashed, and dotted lines represent predictions for $X = 1.00$ using equation by Eucken, Russell and Francl- Kingery, respectively. Solid lines represent predictions by the modified effective-medium theory (MEMT). Experimental data by Radovic et al.⁽⁷⁾ are also presented.

めて大きく、これらの推定値を用いたのでは、実際の温度分布とはかなり異なるシミュレーション結果が得られる可能性が生じる。

4.4 考察

4.4.1 空隙の熱伝導率に対する影響

種々のメカニズムによる熱流束が互いに独立であるとすれば、空隙の熱伝導率は以下のよう表される⁽¹³⁾。

$$\lambda_{po} = \lambda_{po}^{cond} + \lambda_{po}^{rad} + \lambda_{po}^{conv} + \lambda_{po}^i \quad (4-3)$$

ここで右辺第一項は気体等価熱伝導率，第二項は放射等価熱伝導率，第三項は対流等価熱伝導率，第四項は気相-固相間の物理化学的プロセスに起因する熱伝導率である。本研究では，熱伝導率測定は，真空中（1.33 Pa）で実施していることから，第一項，第三項は無視できる。また気相-固相間での反応は生じないから第四項も無視できる。したがって空隙の熱伝導率として考慮すべきは，放射等価熱伝導率である。

閉空隙の放射等価熱伝導率は次式のように表される⁽¹⁴⁾。

$$\lambda_{po}^{rad} = 4f\xi\sigma T^3\delta \quad (4-4)$$

ここで σ は Stephan-Boltzman 定数 ($5.73 \times 10^{-8} \text{ Jm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$)， ξ は空隙の放射率， δ は空隙径 (m)， f (無次元) は空隙の幾何学的形状により決定される形状因子で， $0 < f < 1$ である。第2章で示した SEM 観察結果から $\delta = 1 \sim 3 \times 10^{-6} \text{ m}$ であることが明らかとなっている⁽¹⁵⁾。また放射率は温度と波長の関数であるが，1073 K から 1273 K では Ni の放射率は 0.1～0.3 である⁽¹⁶⁾。YSZ に関する放射率の報告はないが，Ca 安定化ジルコニアの放射率が同温度範囲で 0.25～0.35 であることが報告されている⁽¹⁷⁾。以上のいずれもより大きい方の値を (4-4) 式に代入し，また $f=1$ と仮定すれば，1273K での放射等価熱伝導率は $5 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となる。この値は熱伝導率の実測値に比較して極めて小さいことから，Ni/YSZ サーマット中の閉空隙による熱伝導は無視できる。

しかしながら SOFC のアノードが一種のガス拡散電極であることを考慮すれば，閉空隙よりも開空隙の熱伝導への寄与を評価することがより重要である。Savvides と Goldsmid は，フォトンの波長がその平均自由行程よりも長いという条件のもとに，開空隙の放射等価熱伝導率 λ_{po}^{rad} を表す次の式を導いている⁽¹⁹⁾。

$$\lambda_{po}^{rad} = 4\sigma T^3 L' P_0 \quad (4-5)$$

ここで， L' (m)，および P_0 は，それぞれ有効な開空隙長（フォトンの平均自由行程に等しい），開空隙の体積分率である。有効な開空隙長が試料の厚み 1mm に等しく，開空隙の体積分率を供試試料の気孔率の最大値 0.52 とすれば，1273K においては，式(4-5)より開空隙の放射等価熱伝導率は $0.24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となる。ただし，実際には有効な開空隙長は試料の厚さよりも短いため，この値は過大評価である。したがって開空隙の放射等価熱伝導率は $0.24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ より小さい。以上より Ni/YSZ サーマットの熱伝導率の実測値に比較して，閉空隙，

および開空隙の放射等価熱伝導率の評価値が極めて小さいことから、空隙を通じての熱移動は無視できる。

4.4.2 熱伝導率近似式の導出

Ni/YSZ サーマットは Ni 相, YSZ 相, 空隙の 3 相から構成されるが, 第 2 章において電気伝導度測定から明らかにされたとおり, 空隙は Ni 相, YSZ 相と等価ではなく, 同種の相のネックの周囲, または Ni 相と YSZ 相の界面の周囲に存在するとみなせる。したがって, 二相物質の熱伝導率の理論式をもとに次の 3 つの段階を踏んで組成と気孔率の関数として Ni/YSZ サーマットの熱伝導率近似式を導出する。

- (1) 種々の組成の Ni/YSZ サーマットを, 固相と空隙から構成される 2 相物質とみなして, 熱伝導率と気孔率の関係式を導出する。これより各組成での固相の熱伝導率を求める。
- (2) (1) で求めた固相の熱伝導率と組成の関係式を導出する。
- (3) (1) および (2) で導出した関係式を組み合わせて, Ni/YSZ サーマットの熱伝導率を, 組成と気孔率の関数として導出する。

これまでに 2 二相物質の熱伝導率の計算式が数多く提案されているが, 最もよく適用されるのが, Eucken⁽¹⁹⁾, および Russell の式⁽²⁰⁾である。これらの式は, 基本的には連続相である B 相中に分散相である球状の A 相が希薄に分布している系の電気伝導度について Maxwell が導出した式と等価である。Eucken の式は, 連続相である B 相中に同サイズの球状の A 相が希薄に分布している系の熱伝導率を表現している。Russell の式は, 連続相である B 相中に同サイズの立方体として A 相が整列している系の熱伝導率を表現している。また Leob は, Russell の式を改良し, 気孔率, 空隙径, 空隙の形状, 空隙の輻射熱伝導率を考慮して多孔体の熱伝導と気孔率の関係式を導出している⁽²¹⁾。さらに, Francl と Kingery は, 多孔体の熱伝導率の固相 (連続相, B 相) の熱伝導率に対する比率と気孔率との関係が直線になるとしている⁽²²⁾。このことは, Leob の式において, 空隙の熱伝導が無視できる場合に等しい。これらの熱伝導率の近似式を表 4-2 にまとめた

しかしながら Ni/YSZ を構成する Ni 相, YSZ 相には連続相, 分散相という区別はない。したがって以上に述べたモデルを適用するのは適切ではない。そこで, 第 2 章で組成と気

Table 4-2. Equations for thermal conductivity for composite made of two-phase materials

Eucken:	$\lambda_c = \frac{(1 + 2V_A)Q + 2V_B}{(2 + V_A) + V_B Q} \lambda_B$
Russell:	$\lambda_c = \frac{(1 - V_A^{2/3}) + V_A^{2/3} Q}{(1 - V_A^{2/3} + V_A) + (V_A^{2/3} - V_A) Q} \lambda_B$
Leob:	$\lambda_p = \left\{ (1 - P_c) + \frac{P_c}{\frac{P_L \lambda_s}{4\sigma f \xi T^3 \delta} + (1 - P_L)} \right\} \lambda_s$
Francl & Kingery:	$\lambda_p = (1 - P_c) \lambda_s$
Bruggeman: (EMT)	$\lambda_c = \frac{1}{4} \left[\frac{(3V_A - 1)\lambda_A + (3V_B - 1)\lambda_B}{+ \left\{ ((3V_A - 1)\lambda_A + (3V_B - 1)\lambda_B)^2 + 8\lambda_A \lambda_B \right\}^{1/2}} \right]$
Yuge: (MEMT)	$\lambda_c = \frac{1}{4} \left[\frac{(3V_A - 1)\lambda_{mA} + (3V_B - 1)\lambda_{mB}}{+ \left\{ ((3V_A - 1)\lambda_{mA} + (3V_B - 1)\lambda_{mB})^2 + 8\lambda_{mA} \lambda_{mB} \right\}^{1/2}} \right]$

λ_c : conductivity of two phase material	P_c : cross-sectional porosity
λ_A : conductivity of phase A	P_L : longitudinal porosity
λ_B : conductivity of phase B	σ : Stefan-Boltzman constant
λ_p : conductivity of porous sample	f : geometrical pore factor
λ_s : conductivity of solid phase	ξ : emissivity
$Q = \lambda_A / \lambda_B$	T : absolute temperature
$\lambda_{mA} = V_A \lambda_A + V_B \lambda_B$	δ : dimension of pore
$\lambda_{mB} = V_A \lambda_A + V_B \lambda_B$	
V_A : volume fraction of phase A	
V_B : volume fraction of phase B	

孔率の関数とする電気伝導率近似式の導出において用いた有効媒質理論(EMT)を適用する。空隙の熱伝導率は電気伝導率と同様ゼロとみなせるから、式(2-16)の導電率 σ を熱伝導率 λ に置き換えれば、各組成での熱伝導率の気孔率依存性は式(4-6)で表される。

$$\lambda_p = \frac{1}{2} \lambda_s (2 - 3P) \quad (0 \leq P < 2/3) \quad (4-6)$$

ここで添字 p , s , P はそれぞれ多孔体, 固相, 気孔率を表す。図 4-7 に式 (4-6) より計算した多孔質 Ni の熱伝導率と気孔率の関係を示した。計算値は実測値よりも $P=0.13$ において 16%, $P=0.30$ において 21% 大きい。図 4-7 には, 比較のために連続相と分散相から構成されるとして導出された 4 つの近似式にもとづく計算値も示した。いずれの計算値も実測値よりかなり大きく, 差異は EMT による計算値よりも大きい。これらの表示式では, 空隙の幾何学的構造や, 固相を構成する粒子同士の接触状態が考慮されていない。これらの要素は, 熱流を担う媒体中に存在する熱障壁として作用するため, 実際の熱伝導率は 4 種類の表示式による計算値よりも低いと考えられる⁽¹⁴⁾。

Yuge は複合体を構成する各相が単純立方格子構造を有するとして EMT を修正し, 二相不均質材料の電気伝導度を各相の電気伝導度と組成の関数として導出した。さらに電気伝導度を熱伝導度に置き換えて熱伝導度の近似式を表した⁽³²⁾。そこで第 2 章で述べた電流パスの形成についてのモンテカルロシミュレーションと同様に Ni/YSZ サーメットを単純立方格子として取り扱い, 以下に詳述する Yuge による修正媒質理論を適用して組成, 気孔率の関数として熱伝導度近似式を導出する。

図 4-8 (a) において y 軸の負の方向に電場が生じているとする。それぞれ伝導度が λ_A , および λ_B , 体積分率 V_A , V_B の 2 種類の同サイズの立方体のサイト A, B の集合体として構成される二相不均質材料を, 各サイトに伝導度が $2\lambda_A$, または $2\lambda_B$ である同種の伝導素子が, サイトの中心(たとえば P)から x , y , z それぞれ正負の方向に合計 6 個組み込まれたランダム抵抗網とみなす。隣接するサイト同士の最近接伝導素子の繋がりをボンドと定義する。同図に示すように 1 つの A サイトに注目してその中の伝導素子が形成する 1 つのボンドの伝導度の期待値 (平均伝導度と定義) を算定する。同図では簡単のために 2 次元で表示している。ここには伝導度が λ_A のボンド, $2\lambda_A\lambda_B/(\lambda_A+\lambda_B)$ のボンドがそれぞれ V_A , V_B の確率で生じる。したがってこのボンドの平均伝導度 λ_{mA} は,

$$\lambda_{mA} = V_A \lambda_A + 2V_B \frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda_A + \lambda_B} \quad (4-7)$$

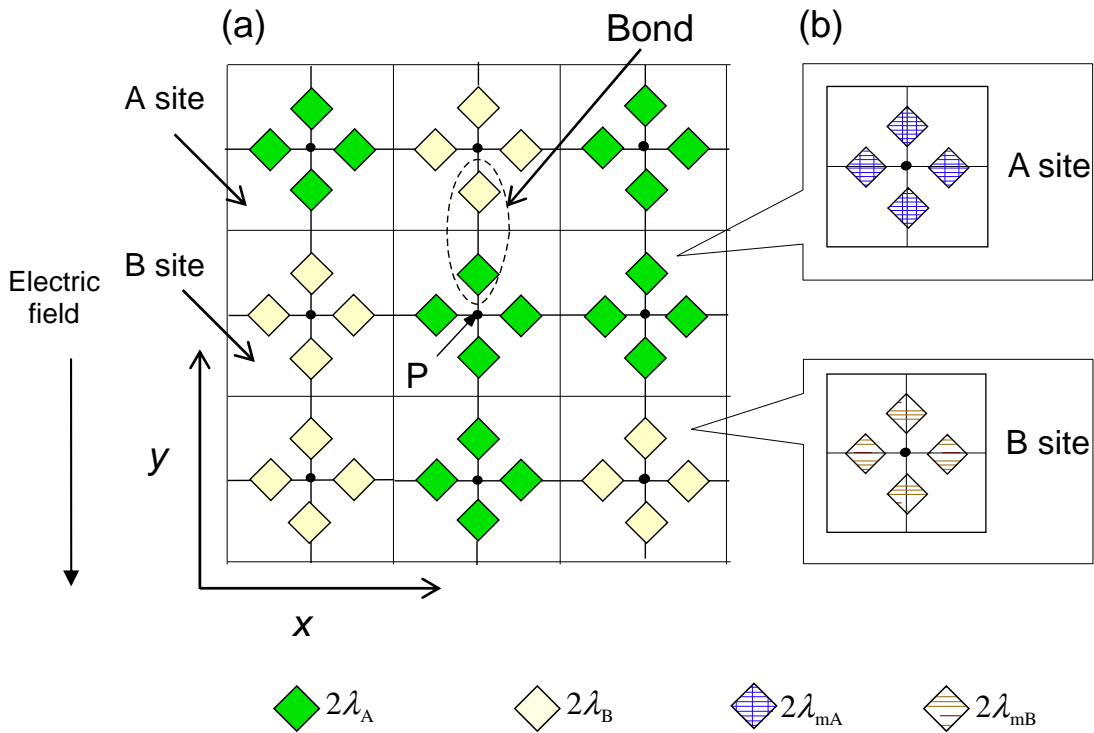


Figure 4-8. Schematics of the modified effective-medium theory (MEMT) : (a) Schematic illustration of bond between “A” and “B” site, in which P represents the center position of “A” site, and (b) rearranged resistor elements of “A” and “B” site.

によって与えられる。ここでこのボンドの半分を伝導素子 (伝導度: $2\lambda_{mA}$) として, 図 4-8(b) に示すとおり A サイト内の伝導素子 6 個をこれに置き換える。また伝導度が λ_B である B サイトの 1 つの伝導素子に注目すれば, 伝導度が λ_B のボンド, $2\lambda_A\lambda_B/(\lambda_A+\lambda_B)$ のボンドがそれぞれ V_B , V_A の確率で生じる。したがってこのボンドの平均伝導度 λ_{mB} は,

$$\lambda_{mB} = 2V_A \frac{\lambda_A\lambda_B}{\lambda_A + \lambda_B} + V_B\lambda_B \quad (4-8)$$

である。A サイトの場合と同様に B サイト内の伝導素子 6 個を伝導度: $2\lambda_{mB}$ の伝導素子に置き換える。これらの操作により A サイト, B サイトの伝導度はそれぞれ λ_{mA} と λ_{mB} となり抵抗網の中に V_A , V_B の確率で分布する。EMT にもとづく式(2-15)において, σ_1 , σ_2 を, それぞれ λ_{mA} と λ_{mB} に置き換えることにより, 材料全体の伝導度 λ_{comp} は,

$$\lambda_{\text{comp}} = \frac{1}{4} \left[(3V_A - 1)\lambda_{mA} + (3V_B - 1)\lambda_{mB} + \left\{ ((3V_A - 1)\lambda_{mA} + (3V_B - 1)\lambda_{mB})^2 + 8\lambda_{mA}\lambda_{mB} \right\}^{1/2} \right] \quad (4-9)$$

と表すことができる。式(4-9)が修正有効媒質理論 (MEMT) にもとづく 2 成分から構成される粒子分散系複合材料の伝導率の組成依存性表示式である。この式は電気伝導率だけではなく、熱伝導率に対しても適用できる。Yuge は、ガラス粒子-シリコンゴム系、ガラス繊維-プラスチック系、空気を飽和した砂岩、耐火煉瓦の熱伝導率の実験値と、空隙の幾何学的形状や相間の接触状態を考慮することなく計算した値を比較し、MEMT にもとづく表示式の妥当性を確認した⁽³²⁾。表 4-2 には MEMT にもとづく表示式も示した。

Ni/YSZ サーマットを固相と気相の二相物質とみなし、サーマットの熱伝導率、固相の熱伝導率、気孔率をそれぞれ λ_p , λ_s , P とすると、式(4-9)は、

$$\lambda_p = \frac{1}{2} \lambda_s (2 - 3P)(1 - P) \quad (0 \leq P < 2/3) \quad (4-10)$$

となる。なお、空隙の輻射熱伝導率はゼロとみなした。図 4-7 の実線は、Ni 体積分率 1.00 の場合には緻密な Ni についての実測値を λ_s として式(4-10)に代入、Ni 体積分率 0.72, および 0.44 の場合には λ_s をフィッティングパラメータとして、実験値を式 (4-10) に回帰して得た曲線である。得られた固相の熱伝導率を表 4-3 に示すとおり決定した。

次に固相の熱伝導率の組成依存性について検討する。図 4-9 は、それぞれ 1273 K における固相と Ni 体積分率 X (全固相に対する Ni 相の体積比率) の関係を示したものである。この図では、単相である Ni 体積分率 0 と 1.00 は実験値を用いたが、それ以外は表 4-3 に示したデータを用いた。Ni 体積分率の増大とともに固相の熱伝導率は増大するが、Ni 体積分率 0.32 以下の範囲においてはその増加率は低い。しかしながら、Ni 体積分率 0.32 以上では、Ni 体積分率の増大とともに増加する。これは第 2 章で電気伝導率の実測値より明らかにされたように、Ni 体積分率 0.32 以上で Ni 相のネットワークが形成されるためである。

ここで、式(4-7)および式(4-8)において、 V を X に書き換え、添字の A, B をそれぞれ Ni, YSZ とする。1273 K における熱伝導率 λ_{Ni} , λ_{YSZ} はそれぞれ $72.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $2.48 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。また YSZ の体積分率は $1 - X$ であるから、式(4-9)で表される MEMT にもとづく、

Table 4-3. Estimated apparent thermal conductivity of the solid phase of the Ni/YSZ cermets with the Ni-volume fraction X from 0 to 1.00 based on the modified effective medium theory (MEMT)

Ni-vol.frac., X	0.00	0.10	0.22	0.32	0.44	0.54	0.63	0.72	1.00
Thermal Cond., λ_s (W/mK)	2.48*	2.94	4.38	7.11	13.6	19.4	26.4	32.7	72.5*

*: measured values

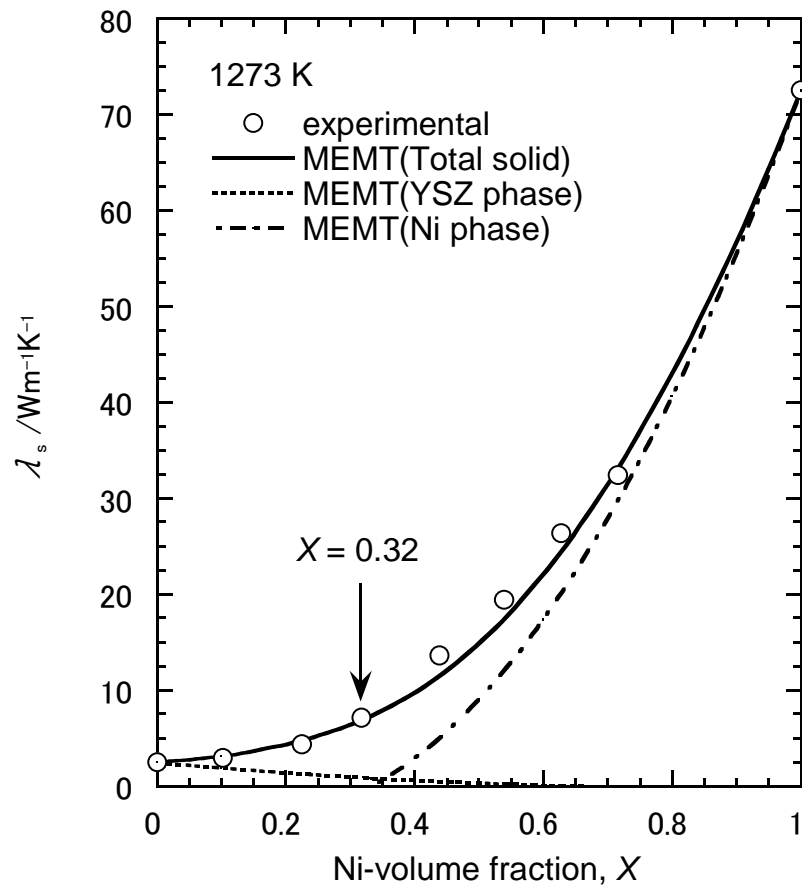


Figure 4-9. Comparison of the experimental thermal conductivity (λ_s) of the solid phase at 1273 K with the predictions by the modified effective medium theory. The measured values are adopted in the cases of $X = 0$ and $X = 1.00$. Except for these two extreme cases, predicted values are obtained by extrapolation to porosity = 0 in the curve for equation (4-6). Thermal conductivities of Ni and YSZ phases are also presented.

Ni/YSZ サーマットの固相の熱伝導率 λ_s ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)の組成依存性は、次式で表される。

$$\lambda_s = \frac{1}{4} \left\{ \left[\begin{array}{l} 0.16 - 55.62X + 195.7X^2 + \\ \left((0.16 - 55.62X + 195.7X^2)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ + 95.23 + 1432.3X - 1257X^2 \end{array} \right] \right\} \quad (4-11)$$

式(4-11)による計算値を図 4-9 に示した。MEMT による計算値と実験値は非常によく一致している。

ここで Ni 相のみ, および YSZ 相のみが熱を伝えるとして MEMT により計算した結果も同図中に示した。第 2 章で詳述した電気伝導度の組成依存性とは様相が大きく異なることがわかる。電気伝導は Ni 相と YSZ 相がそれぞれ伝導を担い, 両相を介しての伝導は生じない。一方, 熱伝導は Ni 相と YSZ 相の境界を通して生じる。特に $X = 0.20$ から 0.40 の領域では, 相境界を介しての伝導が支配的であることがわかる。

最後に, Ni/YSZ サーマットの熱伝導率 λ_p を, Ni 体積分率 X と気孔率 P の関数として表示する式を導出する。式(4-10)に式 (4-11) を代入することで, λ_p ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)は次のように表すことができる。

$$\lambda_p = \frac{1}{8} \left\{ \left[\begin{array}{l} 0.16 - 55.62X + 195.7X^2 + \\ \left((0.16 - 55.62X + 195.7X^2)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ + 95.23 + 1432.3X - 1257X^2 \end{array} \right] \right\} (2 - 3P)(1 - P), \quad (0 \leq P < 2/3) \quad (4-12)$$

これが組成と気孔率を関数とする多孔質 Ni/YSZ サーマットの熱伝導率近似式である。Ni/YSZ サーマットの熱伝導率の実験値と式(4-12)による計算値を図 4-10 において比較した。すべての点 (実験値, 計算値) は, Ni 体積分率 $0 \sim 1.00$, 気孔率 $0 \sim 0.54$ の広い条件下において, 傾き 1 の直線上, またはそのごく近傍に位置している。したがって, 式(4-12)が, Ni/YSZ サーマットの熱伝導率を精度良く表すことが確認された。

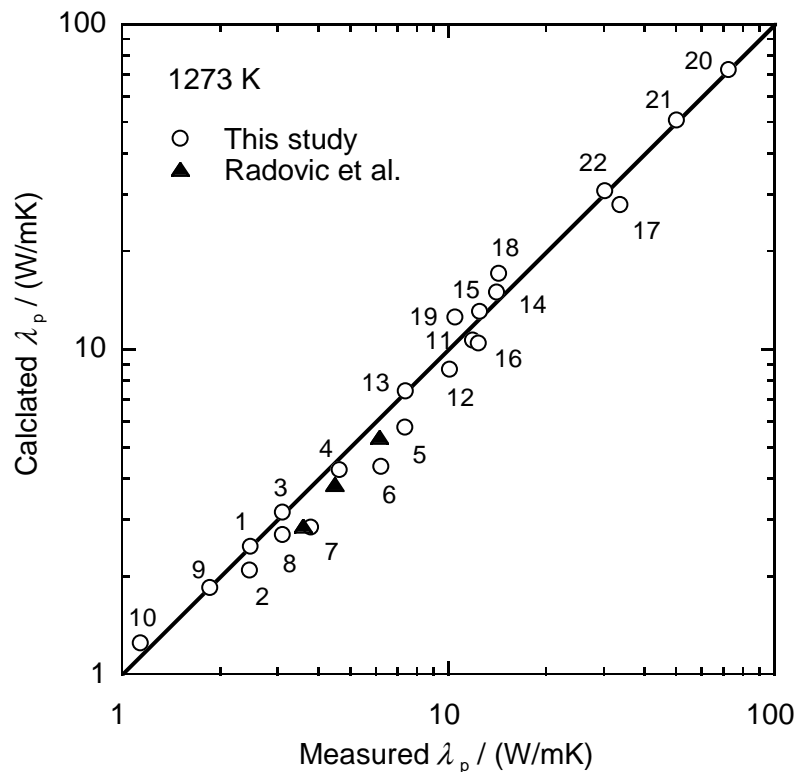


Figure 4-10. Comparison of the calculated thermal conductivity of porous Ni/YSZ cermet with the measured ones at 1273 K. The calculated values are on the basis of MEMT expressed by equation (4-19). The numbers closed to marks correspond to the sample numbers in Table 4-1. Measured data by Radovic et al.⁽⁷⁾ are also presented.

4.5 結言

1073K から 1273K において、種々の組成を有する Ni/YSZ サーメットの比熱、熱拡散率、熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した^{*}。比熱、熱伝導率は正の温度依存を示すが、その変化は小さく、200 K の温度変化に対して 3% にすぎない。また熱拡散率の温度依存性はない。比熱に対する気孔率依存性はなく、比熱に関しては混合則が成立する。熱拡散率は、気孔率の増大に対して急激に低下する。また空隙は、熱移動に対する障壁として作用し、その熱伝導率はゼロとみなせる。Ni/YSZ サーメットを Ni, YSZ, 空隙にそれぞれ対応する 3 種類の伝導素子から構成される単純立方格子のランダムネットワークとみなして

^{*}本章の内容の一部は Materials Transactions, JIM, Vol. 37, No. 9 (1996) 1518 - 1524 で公表済。転載許可を要する Fig.4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5, 4-6, 4-7, 4-9, 4-10, Table 4-1, 4-2 については許可取得済。

修正有効媒質理論にもとづき、1273Kにおける組成、気孔率の関数として熱伝導率の近似式を導出した。実測値との比較から、この式が任意の組成、気孔率のNi/YSZサーメットの熱伝導率を精度良く表すことを確認した。この式により任意の組成、気孔率のNi/YSZサーメットの熱伝導率を計算することを可能とした。

第 4 章 参考文献

- (1) S. Nagata, A. Momma, T. Kato and Y. Kasuga, "Numerical Analysis of Output Characteristics of Tubular SOFC with Internal Reformer," *J. Power Sources*, **101** (2001) 60-71.
- (2) H. Mahcene, H. B. Moussa, H. Bouguettaia, D. Bechki, S. Babay and M. S. Meftah, "Study of Species, Temperature Distributions and the Solid Oxide Fuel Cells Performance in a 2-D Model," *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** (2011) 4244-4252.
- (3) S. Wongchanapai, H. Iwai, M. Saito and H. Yoshida, "Selection of Suitable Operating Conditions for Planar Anode-supported direct-internal-reforming Solid-oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **204** (2012) 14-24.
- (4) S. Farhad, A. S. Fung and F. Hamdullahpur, "Effect of Composite Electrode Microstructure on Temperature Distribution in Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, **99** (2013), 9-14.
- (5) M. Andersson, J. Yuan and B. Sundén, "SOFC Modeling Considering Hydrogen and Carbon Monoxide as Electrochemical Reactants," *J. Power Sources*, **232** (2013) 42-54.
- (6) A. Kulikovskiy, "A Simple Equation for Temperature Gradient in a Planar SOFC Stack," *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 308-312.
- (7) M. Radovic, E. R. Curzio, R. M. Trejo, H. Wang and W. D. Porter, "Thermochemical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity," *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II* Ed. By N. P. Bansal, John Wiley & Sons, Hoboken (2007) pp.79-85.
- (8) M. W. Chase, Jr., C. A. Davis, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, "JANAF Thermochemical Tables Third Edition Part II, Cr-Zr," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14** (1985) p.1624.
- (9) V. Y. Zinovyev, R. P. Krentsis and P. V. Geld, "Thermal Diffusivity and Conductivity

- of Nickel at High Temperatures,” *Phys. Metals Metall.*, **25** (1968) 188-190.
- (10) D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson, L. D. Bentsen, R. Syed, H. L. Lee and M. V. Awain, “ Thermal Diffusivity and Conductivity of Dense Polycrystalline ZrO₂ Ceramics* A Surver,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (1987) 799-806.
- (11) L. Binkele, “ Significance of Discrete Lorenz Function Levels at High Temperatures Resulting from New Metallic Conductivity Measurements,” *High Temperatures-High Pressures*, **18** (1986) 559-607.
- (12) R. C. Garvie,” The thermal Conductivity of stabilized Zirconia,” *J. Mat. Sci.*, **11** (1976) 1365-1367.
- (13) E. Y. Litovsky and M. Shapiro, “Gas Pressure and Temperature Dependence of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 1, Refractories and Ceramics with Porosity below 30%,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 3425-3439.
- (14) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics 2nd Ed.*, John Willy & Sons, New York, (1970) p. 633.
- (15) T. Kawashima and M. Hishinuma, “Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites Using Percolation Theory,” *Mater. Trans., JIM*, **37** (1996) 1397-1403.
- (16) Y. S. Touloukia and E. D. Buyco, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 7, Plenum, New York, (1970) p. 416.
- (17) Y. S. Touloukia and E. D. Buyco, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 8, Plenum, New York, (1972) p. 526.
- (18) N. Savvides and H. J. Goldsmit, “ Boundary Scattering of Phonons in Fine-Grained Hot-Presses Ge-Si Alloys: I. The Dependence of Lattice Thermal Conductivity on Grain Size and Porosity,” *J. Phys. C, Solid St. Phys.*, **13** (1980) 4657-4670.
- (19) A. Eucken, “Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe. - Ihre Berechnung aus der Wärmeleitfähigkeit der Bestandteile,” *Forsh. Gebiete Ingenieurw.*, **B3**, Forschungshelf, No. 353 (1932) 1-16

- (20) H. W. Russell, "Principles of Heat Flow in porous insulators," J. Am. Ceram. Soc., **18** (1935) 1-5.
- (21) A. L. Leob, "Thermal Conductivity III, A theory of Thermal Conductivity of Porous Materials," J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954) 96-99.
- (22) F. Francl and W. D. Kingery, "Thermal Conductivity: IX, Experimental Investigation of Effect of Porosity on Thermal Conductivity," J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954) 99-107.
- (23) S. Kirkpatrick, "Classical Transport in Disorderes Media: Scaling and Effective-Medium Theories," Phys. Rev. Lett., **27** (1971) 1722-1725.
- (24) S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," Rev. Mod. Phys., **45** (1973), 574-588.
- (25) J. Bernaconi, "Electrical Conductivity in Disordered Systems," Phys. Rev., **B7** (1973) 2252-2260.
- (26) B. E. Springett, "Conductivity of a Metallic Particles Dispersed in an Insulation Medium," J. Appl. Phys., **44** (1973) 2925-2926.
- (27) J. Bernaconi, "Conduction in Anisotropic disordered Systems: Effective-Medium Theory," Phys. Rev., **B9** (1974) 4575-4579.
- (28) P. Erdös and S. B. Haley, "Random-Network Models of the Conduction of Disordered Condensed Matter," Phys. Rev., **B13** (1976) 1720-1727.
- (29) J. Bernaconi and H. J. Wiesman, "Effective-Medium Theories for Site-Disordered Resistance Networks," Phys. Rev., **B13** (1976) 1131-1139.
- (30) R. Landauer, "The Electrical Conductivity of Binary Metallic Mixtures," J. Appl. Phys., **23** (1952) 779-784.
- (31) 河村純一, 神嶋 修, 前川英之, "ナノ複合体のイオン伝導 伝導度増加とパーコレーション問題," 山口 周 監修, "ナノイオニクス 最新技術とその展望," シーエムシー出版, 東京, (2008) pp.80-95.
- (32) Y. Yuge, "Three-Dimensional Site Percolation Problem and Effective-Medium Theory: a Computer Study," J. Stastical Phys., **16** (1977) 339-348.

第5章 Ni/YSZ サーメットアノードの分極と粒径の関係

5.1 緒言

Ni/YSZ サーメットアノードの電気化学特性は、微細構造と組成に大きく影響される。これまで組成^{(1)・(3)}、原料粉体の粒径^{(2)・(4)}、焼成温度^{(5)・(6)}などについて多くの研究が行われてきた。また分散性のよい原料粉体の製造方法について、スプレー熱分解法⁽⁷⁾、共沈法⁽⁸⁾により検討されている。さらに最適な空隙構造を得るために造孔剤の検討⁽⁹⁾が行われている。しかしながら最適な作成条件は未だに明らかになっていない。

一方、最適な作製条件を見出すうえで重要な電極反応メカニズムについて、あらかじめ三相界面長を規定した Ni 楕円アノードを用いた直流および交流分極測定により、アノード反応が Ni 相と YSZ 相と気相の三相界面で生じ、三相界面の長さが分極の大きさを左右することが明らかになっている^{(10)~(13)}。また、集束イオンビーム走査電子顕微鏡(FIB-SEM)による三次元微細構造再構築法により、三相界面の分布と延長の推定⁽¹⁴⁾、粒径と気孔率をパラメーターとする幾何学モデルによる三相界面長の計算^{(15)~(17)}、微細構造と電気化学特性の関連付け⁽¹⁶⁾が行われている。しかしながら構造と特性の対比に留まり、両者の関係の定量化には至っていない。

三相界面長は微細構造と組成に依存するが、微細構造を支配する諸因子のうち本章では原料粉体の粒径に着目する。種々の Ni または NiO 粒径、YSZ 粒径を有する混合粉体を原料とする Ni/YSZ サーメットアノード半電池の電気化学測定を行い、アノードの設計指針を得るために不可欠な粒径と分極の関係を明らかにする。さらに Ni/YSZ サーメットに単純立方格子モデルを適用し、コンピューターシミュレーションにより計算した粒径と三相界面長の関係をもとに粒径の関数として定常分極曲線表示式を導出する。この式により原料の粒径から分極を評価できることを分極の計算値と実測値を比較することにより検証する。

5.2 アノード反応メカニズム

Ni/YSZ サーメットアノード/電解質界面近傍におけるアノード反応は、Ni、および YSZ 表面の吸着種、 $H_{ad, Ni}$ 、 $O_{ad, YSZ}^{2-}$ 、 $OH_{ad, YSZ}^-$ 、 $H_2O_{ad, YSZ}$ の存在を仮定して、図 5-1 に示す一連の素反応から構成されると考えられている^{(10)・(13)・(18)・(19)}。

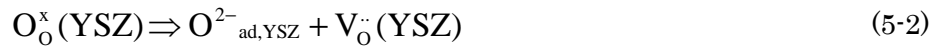
①気相中の水素の Ni 表面への拡散

②水素の Ni 表面への解離吸着：

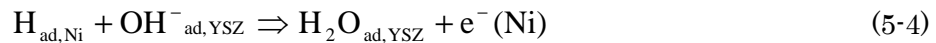
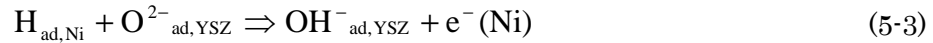


③吸着水素の三相界面への表面拡散

④ YSZ 中の格子酸素の三相界面近傍表面への吸着、および酸素空孔の生成：



⑤三相界面近傍における電荷移動反応：



⑥電荷移動反応により生成した吸着水蒸気の気相への脱離：

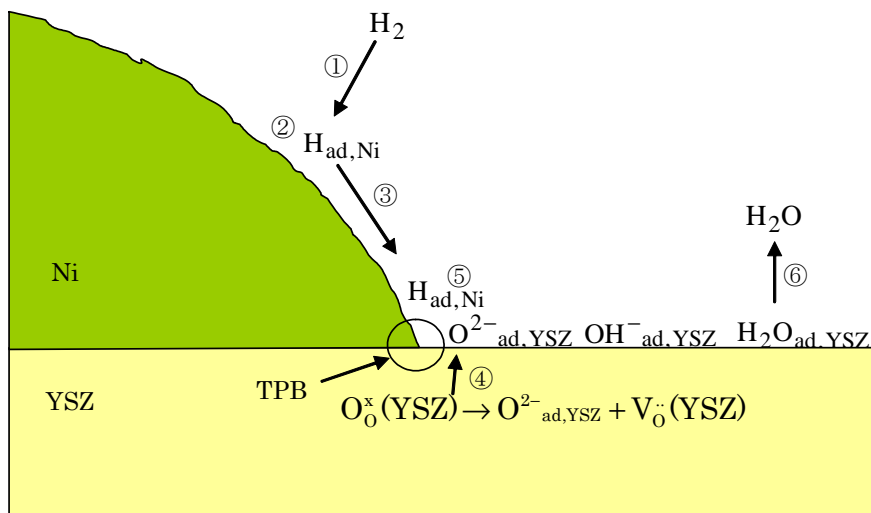


Figure 5-1. Schematic anodic reaction model of hydrogen on near the triple phase boundary (TPB).

電荷移動反応サイトと考えられている三相界面(TPB)の長さを規定した Ni 縞形アノード,あるいは Ni/YSZ サーメットアノードを対象に, 雰囲気の水素分圧, 水蒸気分圧, 温度をパラメーターとして交流インピーダンス測定や直流分極曲線測定により, Ni/YSZ 界面近傍におけるアノード反応メカニズムの解明が試みられてきた。これまでに検討されているアノード反応の律速段階について表 5-1 にまとめた。律速段階として Ni 表面への水素の解離吸着, Ni 表面上の吸着水素の三相界面への拡散, 電解質内部から表面への酸素イオンの移動, 三相界面における電荷移動反応が挙げられており, 一致した見解は得られていない。この理由は, 律速段階が必ずしも一つのプロセスにあるとは限らないこと, ならびに反応種の Ni, あるいは YSZ 上の吸着に関する十分な情報が得られていないことによる。しかしながら, 単位面積あたりの三相界面の長さが長いほど分極が小さくなることから, 三相界面を介してアノード反応が生じていることについての見解は一致している。したがって分極の小さなアノードを作製するには, 単位面積あたりの三相界面をできるだけ長くすることにより反応サイトを増加させることが重要である。

Table 5-1. Various proposed rate-determining processes for hydrogen oxidation in H₂, H₂O, and Ni/YSZ

Author	Anode type	Method	Temp.	Rate-controlling process
Mizusaki et al. ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾	Ni stripe	AC impedance DC polarization	973 – 1123 K	Adsorption of H ₂ or surface diffusion of H _{ad} on Ni
Primdahl et al. ⁽¹⁸⁾	Ni/YSZ cermet	AC impedance	1123 - 1273 K	Uncertain
Jiang et al. ⁽¹⁹⁾	Ni paste	AC impedance DC polarization	1273 K	Surface diffusion of H _{ad} on Ni
Holtappels et al. ⁽²⁰⁾	Ni/YSZ cermet	AC impedance	998 - 1223 K	Below 1118 K: Charge transfer reaction Above 1163 K: Adsorption of H ₂ on Ni
Bieberle et al. ⁽¹²⁾⁽¹³⁾	Ni stripe	AC impedance DC polarization	673 - 973 K	Adsorption of H ₂ on Ni or removal of O ²⁻ from YSZ

5.3 実験方法

5.3.1 電極および電解質

Ni/YSZ サーマットアノードは、球状の Ni あるいは NiO 粉体（添川理化学 純度 99.9 mass%以上）と球状の YSZ 粉体（東ソー，または第一希元素 組成 $ZrO_2\text{-}8\text{mol}\%Y_2O_3$ 純度 99.9 mass%以上）を出発原料として以下のとおり作製した。Ni 粒子の結合による電流パスを形成し，かつ Ni の焼結が進行しても電流パスの切断が生じないこと，および YSZ との熱膨張差を抑制して電解質からの剥離が生じないことを要件に，第 2 章，第 3 章の結果をもとにして Ni 体積分率が 0.44 となるようにそれぞれ秤量してさらに結着剤としてポリビニルブチラールを加えて，粉体混合機（吉田製作所 1105 型）で混合した。これをプロパノール中に懸濁させ，アノードスラリーとした。このスラリーを YSZ 電解質板（日本

Table 5 -2. Particle diameters of Ni (NiO) and YSZ for fabrication of Ni/YSZ cermets

Sample Number	Mean Diameter / μm		
	Ni	NiO	YSZ
1	0.05	-	0.35
2	0.51	-	0.35
3	7.0	-	0.35
4	-	21	0.35
5	74	-	0.35
6	200	-	0.35
7	0.20	-	0.11
8	0.51	-	0.11
9	7.0	-	0.11
10	-	21	0.11
11	74	-	0.11
12	200	-	0.11
13	-	21	0.17
14	-	21	0.39
15	-	21	0.87
16	-	21	2.5
17	-	21	3.5

化学陶業 組成 $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$, 直径 20mm, 厚さ 2mm) の片面に塗布して, 1723K, 空气中で 43.2 ks(12h)焼成してアノード半電池を作製した。原料粉体の組み合わせは, 表 5-2 に示す 17 種類である。電極の直径は 6 mm (有効面積 $2.83 \times 10^{-5} \text{ m}^2$), 厚さは約 100 μm または約 200 μm (No. 5, 6, 11, 12) とした。なお原料粉体の平均粒径は遠心沈降式粒度分布計 (堀場 CAPA-700), または走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 JSM5400) により測定した。

5.3.2 測定セルの構成

作用極である Ni/YSZ サーメットアノードを取り付けた YSZ 円板のもう一方の面に, 直径が 6 mm となるよう適量の白金ペースト (徳力 8301) を塗布して対極とした。また YSZ 円板の周囲に白金線 (直径 0.5mm) を巻き付けて参照極とした。参照極と電解質の良好な電氣的接触を得るため, 両者間に少量の白金ペースト (徳力 8301) を塗布した。アノードと対極の集電体には白金網 (200 メッシュ) を用いた。これを図 5-2 に示すように透明石英反応管に取り付けて電気化学測定に供した。石英反応管と電解質を無機系接着剤 (東亜合成化学 アロンセラミック D) を用いて接合し, ガスシールを施した。

5.3.3 電気化学測定

アノード半電池についてガルバナスタット (東方技研 2000 型) を用いて, 電流規制法により定常分極曲線の測定を行った。測定回路に直列に接続したカレントインターラプター (東方技研 CI-01) を用いて電流遮断法により IR 損を評価した。実験温度は 1273K, 雰囲気は $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合ガス (酸素分圧 $1 \times 10^{-14} \text{ Pa}$) とした。対極, および参照極の雰囲気は空気とした。

5.3.4 密度および Ni 粒子分布観察

6 種類 (No. 4, 10, 13, 14, 16, 17) の Ni/YSZ サーメットアノード円板について密度測定, 破断面の Ni 粒子分布観察をおこなった。電気化学測定に用いたものと同じの混合粉体を 100 MPa の圧力でプレス成型して直径約 30 mm, 厚さ約 3 mm のアノードグリーンを得た。

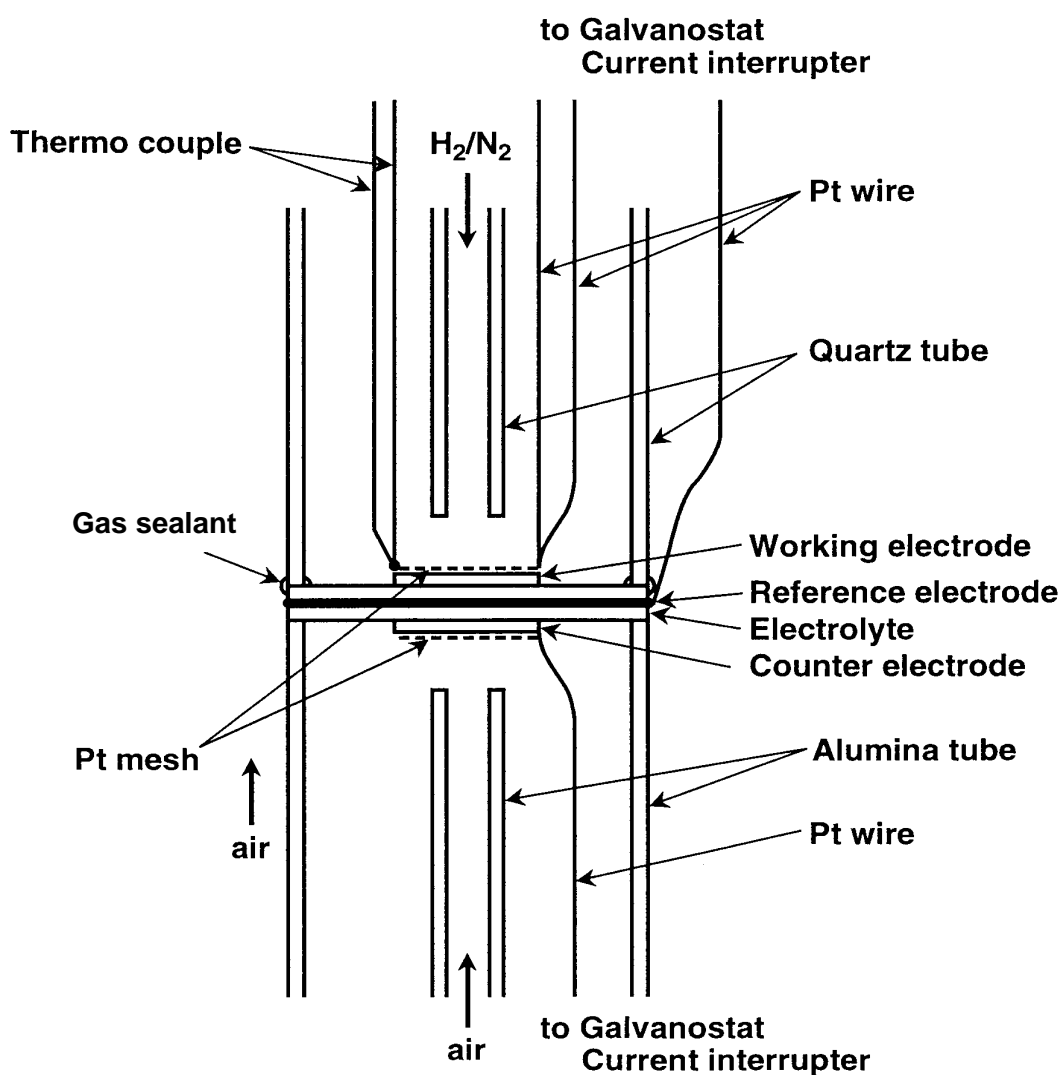


Figure 5-2. Schematic illustration of the half cell for measurement of anodic polarization.

見かけの体積と重量からアノードグリーン密度を決定した。これらを大気中 1723K で 43.2 Ks 焼成後、さらに $N_2-4\%H_2$ 中 1273K で 43.2ks 焼鈍して NiO を Ni に還元して Ni/YSZ サーマットを得た。サーマット中の Ni 粒子分布観察は、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX, 日本電子 JED2001) によった。

5.3.5 コンピューターシミュレーション

第 2 章において Ni/YSZ サーマットの電気伝導が、単純立方格子のサイトパーコレーションで説明できることを示した。したがって Ni/YSZ サーマットを立方体の集合体とみなして、

コンピューターシミュレーションにより三相界面長を評価した。図 5-3 に示すように、Ni/YSZ サーマットを YSZ 基板上に配置された $64 \times 64 \times 64$ 個の稜の長さが 1 である基準立方体の単純立方格子状の集合体と見なす。基準立方体は Ni 相、あるいは YSZ 相のいずれかに相当する。 n^3 ($n=1, 2, 3, \dots$) 個の同じ相の基準立方体から構成される立方体をサイトと称し、その稜の長さを Ni サイトサイズ (d_{Ni})、あるいは YSZ サイトサイズ (d_{YSZ}) と定義する。サイトサイズは粒径と等価である。なお、Ni/YSZ サーマットは Ni 相、YSZ 相、空隙の 3 相から構成されるが、第 2 章で述べたように、これら 3 相がそれぞれ個別のサイトを占有するのではなく、異なる種類のサイトが隣り合う場合に、共有される稜の部分に空隙が形成されるとみなす。したがって図 5-4(a-1)では三相界面は 4 箇所、図 5-4(a-2)では 2 箇所形成される。

Ni サイトと Ni サイトが隣接する場合、これらのサイトは浸透する（サイトパーコレーション）といい、集電体まで浸透する Ni サイトの繋がりを Ni 浸透クラスターと称する。同様にして、YSZ 基板から浸透する YSZ サイトの繋がりを YSZ 浸透クラスターと称する。三相界面長の評価は、Ni 浸透クラスターを形成する基準立方体と YSZ 浸透クラスターを形

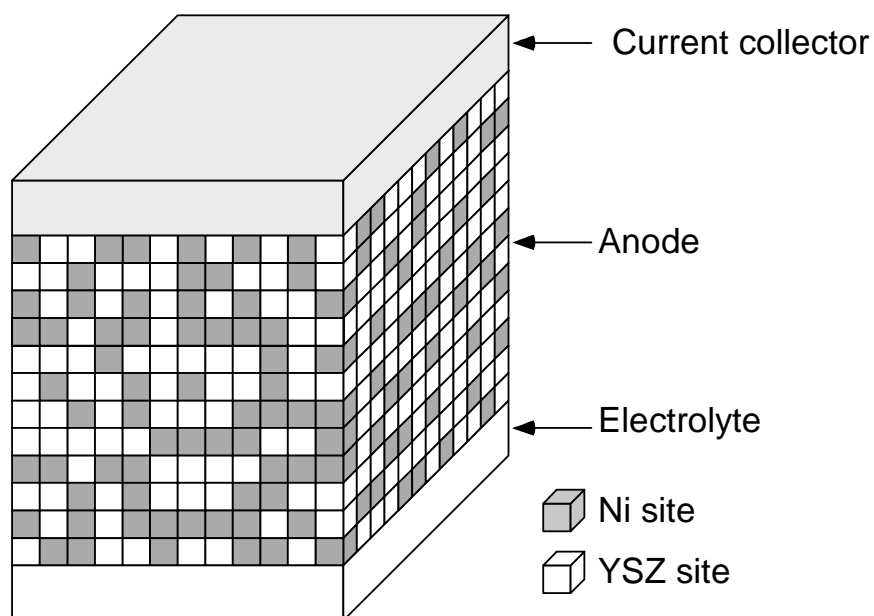
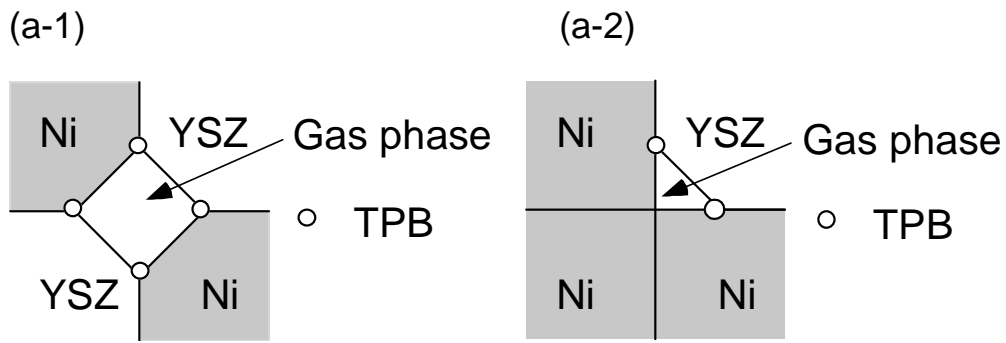


Figure 5-3. Illustration of the Ni/YSZ cermet on a simple cubic lattice sandwiched by the YSZ electrolyte substrate and the current collector, in which the gray cubes and the white ones present Ni sites and YSZ sites, respectively.



(b)

Combinations of four adjacent unit cubes	Number of TPB /edge
	4
	2
	0

Occupied by Ni Occupied by YSZ

Figure 5-4. (a-1) and (a-2) Schematic illustrations of the configuration of the triple phase boundary shown as cross sections of four adjacent unit cubes in the simple cubic lattice model. (b) Possible combinations of four adjacent unit cubes and the TPB length corresponding to each combination estimated assuming that the length of a TPB/edge is 0.5 unit length.

成する基準立方体を対象とした。その理由は、集電体から移動してきた電子と YSZ 電解質基板から移動してきた酸素空孔により電極反応が生じるためである。

全サイト数に対する Ni のサイト数の割合 (Ni サイト数/全サイト数) を Ni 体積分率 X と定義する。第 2 章で説明したモンテカルロ法により、所定の Ni 体積分率について Ni サイト、および YSZ サイトを決定した。単純立方格子において、基準立方体の一つの稜は第 1 近接にある立方体のうちの 2 つ、および第 2 近接にある立方体のうちの 1 つ、合計 4 つの立方体に共有される。基準立方体は Ni 相または YSZ 相のいずれかであるから、1 つの稜を共有する 4 つの基準立方体の組み合わせは $2^4 = 16$ 通りである。ここでは単純立方格子に存在する稜のうち、浸透クラスター中に存在する基準立方体により形成される三相界面を有効三相界面と定義する。浸透クラスター中に存在する 4 つの基準立方体の組み合わせとこれらに共有される稜近傍に形成される三相界面の個数の関係は図 5-4(b)に示すとおりである。

複数のサイトサイズの組み合わせのもと、所定の X について以上の試行を 10 回行い、集電体から浸透する Ni サイト、および YSZ 基板から浸透する YSZ サイトにより形成される有効三相界面の個数の和を計算し、さらに 1 つの有効三相界面の長さが基準立方体の稜の長さ(1 unit length)の 0.5 倍であるとして求めた平均値を有効三相界面長と定義し、有効三相界面長の Ni 体積分率依存性、および Ni 粒子径、YSZ 径依存性を評価した。

5.4 実験結果

5.4.1 分極曲線

ストレージスコープ (岩通 DS-6612C) の画面上に記録した電流遮断前後のアノードと参照極間の電位差の変化の一例を図 5-5 に示した。電流遮断直後から 3 μ s 以下のごく短時間にステップ状に変化する電位差を IR 損とした。ここでは参照極と作用極の定常状態における電位差から、IR 損を差引いた値を過電圧と定義する。

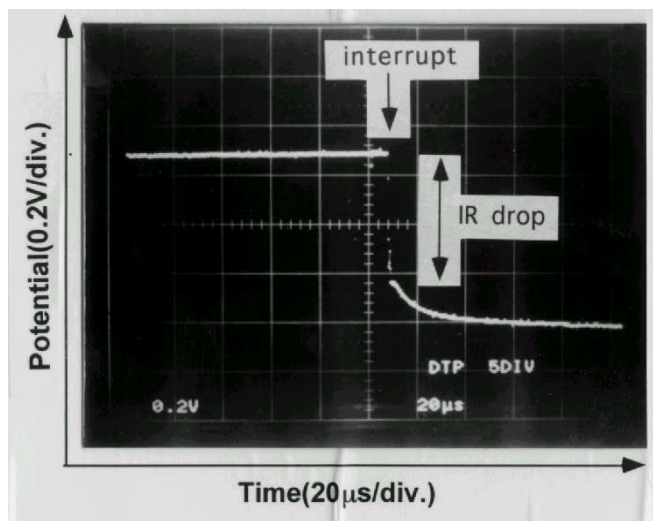


Figure 5-5. A transient behavior of the electric potential before and after current interruption, which was observed on the screen of the storage oscilloscope.

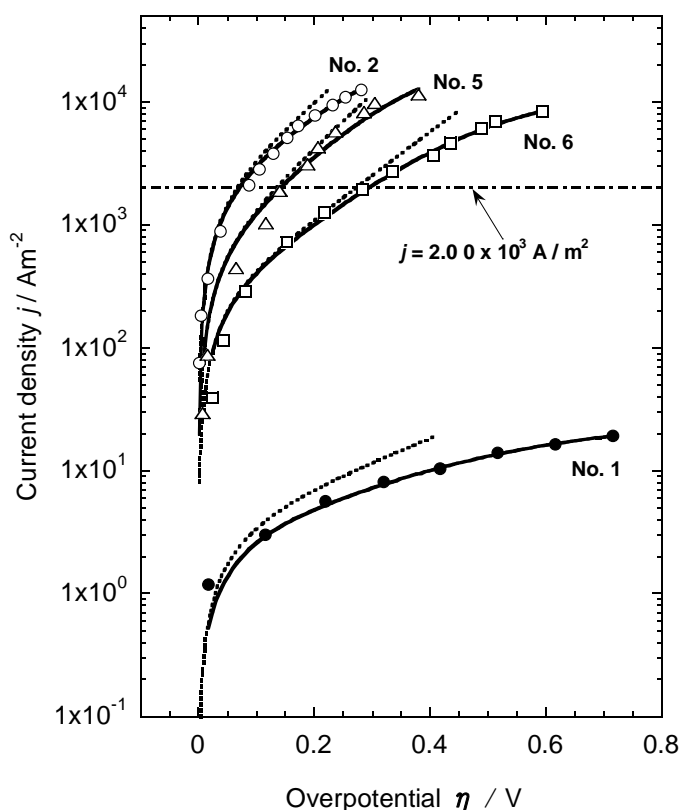


Figure 5-6. Steady state anodic polarization curves for four different Ni/YSZ cermet anodes: No. 1, No. 2, No. 5 and No. 6 at 1273 K and at $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-14}$ Pa. Symbols shows experimental values and solid lines are regression curves calculated from Equation (5-17) on the basis of the Levenberg-Marquardt method. Dashed lines are estimated activation polarizations based on electrochemical parameters listed in table 5-3.

粒径 0.05~200 μm の Ni 粒子と粒径 0.35 μm の YSZ 粒子との混合粉体を用いて作製したアノードについての IR 損を除いたアノード定常分極曲線の一例を図 5-6 に示した。過電圧が 1V を超えない範囲で測定した。YSZ の粒径が同じであっても、Ni 粒径の違いにより分極曲線は大きく異なる。過電圧の大きさがその電流密度における電極反応による電圧損失に対応するから、過電圧 0 V の軸に対する分極曲線の開きが小さいほど電極性能が良いことになる。そこで SOFC 発電試験における定格電流密度 $2.00 \times 10^3 \text{ Am}^{-2(21)}$ での過電圧を電極性能を表す指標とみなし、以下これを分極と称する。

5.4.2 アノード性能に及ぼす Ni 粒径の影響

粒径が 0.11 μm と 0.35 μm の 2 種類の YSZ 粉体にそれぞれ粒径が 0.05~200 μm の Ni 粉体を混合して作製したアノードについて、分極と Ni 粒径の関係を図 5-7 に示した。YSZ 粒径が 0.11 μm の場合、分極と Ni 粒径との間には、極小値を有する曲線で表される関係が

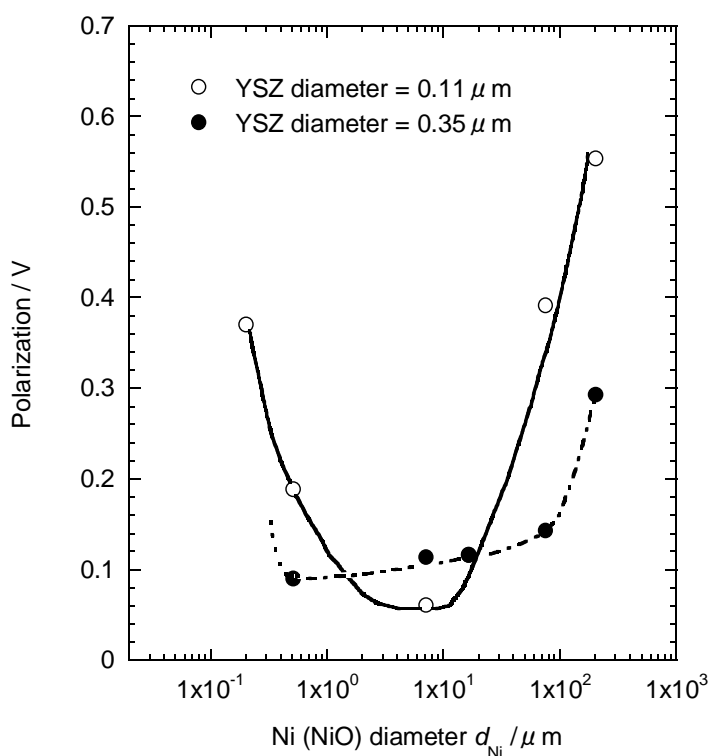


Figure 5-7. Relationship between anodic polarization and Ni-particle diameter, d_{Ni} , measured with a fixed YSZ-diameter, d_{YSZ} , of 0.11 and 0.35 μm .

みられる。Ni 粒径 200 μm では分極は 0.554 V であるが、粒径が小さいほど分極は低下し、粒径 7.0 μm では 0.061 V で極小かつ最小となる。これより粒径が小さいと逆に分極は増大し、粒径 0.20 μm では 0.371 V に達する。なお、Ni 粒径が 0.05 μm の場合には、電解質上にアノードを焼成することができなかった。

YSZ 粒径が 0.35 μm の場合、測定された範囲では、Ni 粒径が小さいほど分極が小さくなるという結果が得られている。Ni 粒径が 200 μm では、分極は 0.294 V であるが、Ni 粒径が 0.51 μm では 0.091 V である。しかし図 5-6 に示したように Ni 粒径が 0.05 μm の場合には、電流密度 $2.00 \times 10 \text{ Am}^{-2}$ において分極が 0.5 V を越え、 $2.00 \times 10^3 \text{ Am}^{-2}$ の電流を通電することができない。この事実をふまえると、YSZ 粒径が 0.11 μm の場合と同様、分極と Ni 粒径との間には、極小値を有する曲線で整理される関係があるものと推察される。また極小値とその近傍を除いて YSZ 粒径の小さい方が分極は小さい。

5.4.3 アノード性能に及ぼす YSZ 粒径の影響

粒径が 21 μm の NiO 粉体と、粒径が 0.11~3.5 μm の YSZ 粉体から作製したアノードに

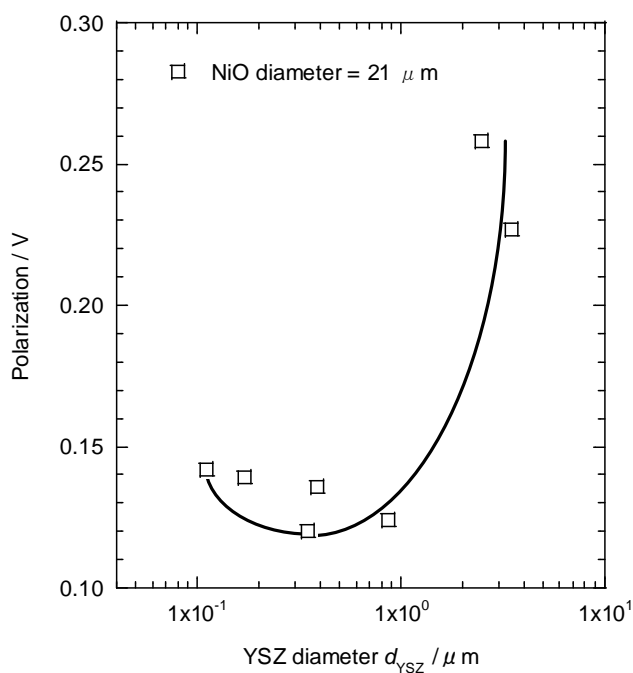


Figure 5-8. Relationship between anodic polarization and particle diameter of YSZ measured with a fixed NiO-diameters of 21 μm .

ついでに YSZ 粒径と分極との関係について図 5-8 に示した。分極と粒径の間には、Ni 粒径を変化させた場合と同様、極小値を有する下に凸な曲線で表される関係がある。YSZ 粒径が $2.5 \mu\text{m}$ では、分極は 0.258 V であるが、YSZ 粒径が小さくなるほど分極は小さくなり YSZ 粒径が $0.35 \mu\text{m}$ では 0.120 V で極小かつ最小となる。これより YSZ 粒径が小さくなると逆に分極は増大し、YSZ 粒径が $0.11 \mu\text{m}$ では 0.143 V である

以上よりアノード分極は、Ni 粒径と YSZ 粒径の双方に影響されるが、その変化は単調ではなく、一方の粒径が一定の条件下では、もう一方の粒径に対して極小かつ最小値を呈する関係があることがわかる。

5. 4. 4 コンピューターシミュレーションによる三相界面長の評価

種々の Ni サイトサイズ d_{Ni} と YSZ サイトサイズ d_{YSZ} の組み合わせ $(d_{\text{Ni}}, d_{\text{YSZ}})$ について、単純立方格子モデルによるコンピューターシミュレーションより得られた Ni 体積分率 (X)

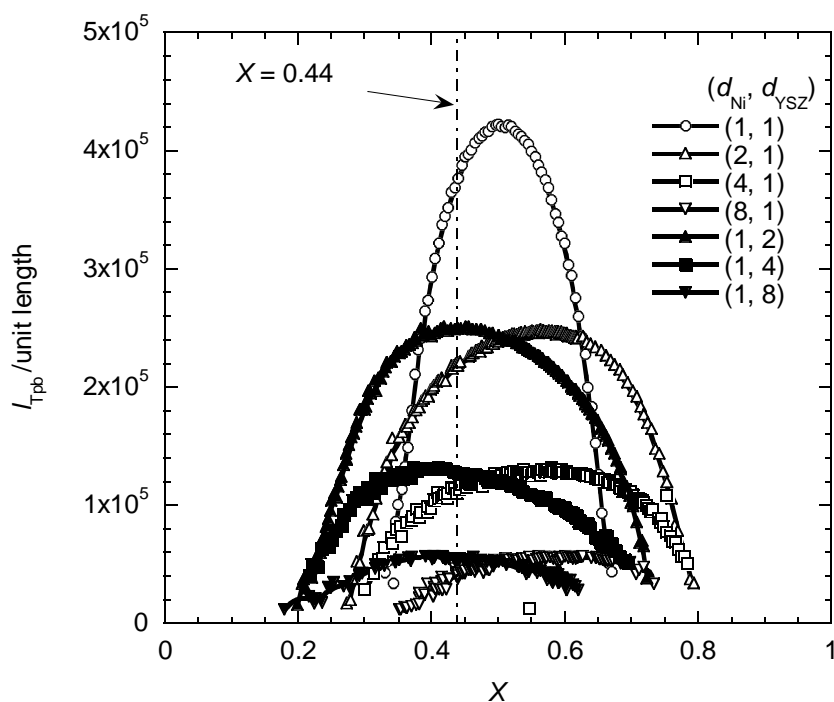


Figure 5-9. Estimated triple phase boundary (TPB) length, l_{TPB} , by a computer simulation as a function of the Ni-volume fraction of total solids, X , for various size ratios of Ni site to YSZ site on a simple cubic lattice with the dimension of $64 \times 64 \times 64$. The unit length is the length of edges of the unit cube.

と有効三相界面長(l_{TPB}) (単位: unit length) の関係を図 5-9 に示した。シミュレーションは(1, n)および(n , 1)($n = 1 \sim 8$)の組み合わせについて行った。いずれの組み合わせにおいても三相界面長は Ni 体積分率に対して上に凸な関数で、極大かつ最大値を有する。有効三相界面長は(1, 1)の場合、 $X = 0.50$ において極大かつ最大値 4.23×10^5 となり、この値は単純立方格子中に存在する稜の全長 $7.86 \times 10^5 (=3 \times 64^3)$ の 50.9% に相当する。Ni サイトサイズと YSZ サイトサイズの差異が大きいほど有効三相界面長は短くなる。また有効三相界面長の最大値を与える Ni 体積分率は $d_{\text{Ni}} < d_{\text{YSZ}}$ の場合、0.5 より小さくなる。一方 $d_{\text{Ni}} > d_{\text{YSZ}}$ の場合、最大値を与える Ni 体積分率は 0.5 より大きくなる。さらに、(n , 1)と(1, n)の組み合わせでは、有効三相界面長は $X = 0.5$ に対して対称となっている。

有効三相界面長密度 $v l_{\text{TPB}}$ (m/m^3) についての既往の研究による評価値、すなわち FIB-SEM 観察による評価値と球形モデルによる計算値、およびこれらと同一の組成と粒径における本結果を表 5-3 にまとめた。なお、有効三相界面長密度とは単位体積あたりの有効三相界面長である。FIB-SEM 観察の場合、粒径の記載がないため、掲載された画像から粒径を決定した。また本結果とは、単位長さを Ni 粒径、YSZ 粒径のうち大きくない方に一致させて、シミュレーション結果を換算した値である。

Table 5-3. Comparison of the effective TPB length $v l_{\text{TPB}}$ values estimated or calculated for porous Ni/YSZ cermets. X and P represent the Ni-volume fraction of total solids and porosity, respectively.

Author	Method	Conditions	$v l_{\text{TPB}} / (\text{m}/\text{m}^3)$	
			Reported	Present study
Wilson et al. ⁽¹⁴⁾	FIB-SEM	$X = 0.350$ $P = 0.322$ $d_{\text{Ni}} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^*$ $d_{\text{YSZ}} = 0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^*$	2.7×10^{12}	1.75×10^{12}
Iwai et al. ⁽¹⁵⁾	FIB-SEM	$X = 0.50$ $P = 0.50$ $d_{\text{Ni}} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^*$ $d_{\text{YSZ}} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^*$	$1.067 \sim 1.659$ $\times 10^{12}$	1.61×10^{12}
Janardhanan et al. ⁽¹⁷⁾	Spherical model	$X = 0.50$ $P = 0.30$ $d_{\text{Ni}} = 2 \times 10^{-6} \text{ m}$ $d_{\text{YSZ}} = 2 \times 10^{-6} \text{ m}$	3.3×10^{12}	4.03×10^{11}

* These values are estimated from reconstruction images in their papers.

Wilson ら⁽¹⁴⁾, および Iwai ら⁽¹⁵⁾の FIB-SEM による評価値と本結果はよく一致している。また Janardhanan らの球形モデルによる計算値⁽¹⁷⁾も、本結果によく一致している。球形モデルには、組成、粒径、気孔率以外のパラメーターとして配意数、粒子間距離があり、三相界面長密度はこれらの値にも依存する。彼らは、Ni 粒子と YSZ 粒子同士の配意数を 7.2、粒子間距離を粒径の 0.45 倍と仮定した計算結果を示しているが、同一組成、気孔率であっても、配意数が小さくなるか、あるいは粒子間距離が長くなれば三相界面長密度は低下する。

5.5 考察

5.5.1 電極反応パラメーター

アノードの分極は電極反応サイトである単位面積あたりの三相界面長に依存するとされており、またアノードを構成する Ni 粒子と YSZ 粒子の粒径は三相界面長を規定する因子のひとつである。そこで単純立方格子モデルにより評価した有効三相界面長と Ni 粒径および YSZ 粒径の関係をもとに、基準となる各粒径と分極の実測値を採用して分極と Ni 粒径および YSZ 粒径の関係式を導出する。さらにこの関係式による分極の計算値と実測値を比較検討することによりモデルの妥当性を検証する。本項では、導出に必要な電極反応パラメーターを定常分極曲線から決定する。

従来の Ni/YSZ サーメットアノードの定常分極曲線の解析は、式(5-6)で表される Butler-Volmer の式⁽²²⁾の成立を仮定して行われてきた⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁵⁾。しかしながらこれは電荷移動反応が律速段階である場合に成立するのであって、物質移動については考慮されていない。ここでは、物質移動速度を考慮した式(5-7)で表される電極反応速度式⁽²¹⁾にもとづき図 5-6 に示した分極曲線を解析する。

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (5-6)$$

$$j = j_0 \left\{ \frac{C_R^*}{C_R^b} \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \frac{C_O^*}{C_O^b} \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (5-7)$$

ここで j (A/m²)は測定される電流密度、 j_0 (A/m²)は交換電流密度、 C (mol/m²)は反応物質

の濃度, α は移動係数, z は反応に関与する電子数, η (V) は過電圧, R は気体定数(8.31 JK⁻¹mol⁻¹), T (K) は絶対温度であり, これらが電極反応パラメーターである。添字の *, b, R, O, a, c はそれぞれ有効三相界面, 沖合, 還元体, 酸化体, アノード, カソードを表す。

有効三相界面における還元体および酸化体の濃度 C_R^* , C_O^* は電流密度の関数であるから, これを電流密度に依存しないパラメーターに変換する。Nernst の定常拡散層モデル⁽²²⁾に従い, 拡散層内の反応物質の濃度が直線的であるとすれば, Fick の第1法則とファラデーの法則により拡散速度を換算したアノード電流密度 $j_{a,d}$ (A/m²), カソード電流密度 $j_{c,d}$ (A/m²) はそれぞれ次式で表される。

$$j_{a,d} = zFD_R \frac{C_R^b - C_R^*}{\delta_{N,a}} \quad (5-8)$$

$$j_{c,d} = zFD_O \frac{C_O^b - C_O^*}{\delta_{N,c}} \quad (5-9)$$

ここで, D_R (m²/s), D_O (m²/s) はそれぞれ還元体, 酸化体の拡散定数, $\delta_{N,a}$ (m), $\delta_{N,c}$ (m) はそれぞれの Nernst 拡散層の厚み(m)である。 C_R^* と C_O^* は電流密度の増大とともに減少し, $C_R^* = 0$, $C_O^* = 0$ では, 式(5-8)および式(5-9)はそれぞれつぎのとおりアノード限界電流密度 $j_{a,l}$ (A/m²), カソード限界電流密度 $j_{c,l}$ (A/m²) を与える。

$$j_{a,l} = zFD_R \frac{C_R^b}{\delta_{N,a}} \quad (5-10)$$

$$j_{c,l} = -zFD_O \frac{C_O^b}{\delta_{N,c}} \quad (5-11)$$

したがって, 式(5-8), 式(5-10), および式(5-9), 式(5-11)から

$$\frac{C_R^*}{C_R^b} = 1 - \frac{j_{a,d}}{j_{a,l}} \quad (5-12)$$

$$\frac{C_O^*}{C_O^b} = 1 + \frac{j_{c,d}}{j_{c,l}} \quad (5-13)$$

となる。式(5-12)と式(5-13)を式(5-7)に代入することにより測定される電流密度 j は式(5-14)で表される。

$$j = j_0 \left\{ \left(1 - \frac{j_{a,d}}{j_{a,l}} \right) \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \left(1 + \frac{j_{c,d}}{j_{c,l}} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (5-14)$$

ここで拡散による反応サイトへの還元体の供給速度，電荷移動反応速度，拡散による酸化体の反応サイトからの離脱速度は等しいから，

$$j = j_{a,d} = j_{c,d} \quad (5-15)$$

である。したがって，式(5-14)は式(5-16)に書き換えることができる。

$$j = j_0 \left\{ \left(1 - \frac{j}{j_{a,l}} \right) \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \left(1 + \frac{j}{j_{c,l}} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (5-16)$$

式(5-16)を j について解いて整理することにより，定常分極曲線は

$$j = \frac{j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right\}}{1 + \frac{j_0}{j_{a,l}} \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) + \frac{j_0}{j_{c,l}} \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right)} \quad (5-17)$$

と表される。

非線形最小二乗法の一つである Gauss-Newton 法と垂直降下法を組み合わせた Levenberg-Marquardt 法⁽²³⁾により，図 5-6 に示した実測値を式(5-17)へ当てはめて決定した各電極反応パラメーターを表 5-4 に示した。いずれのアノードについても拡散限界電流密度は交換電流密度に比較して 1 オーダーから 2 オーダー大きく，分極曲線に拡散限界電流はみられない。またアノード拡散限界電流密度とカソード限界電流密度の絶対値はほぼ

Table 5-4. Electrode-reaction parameters of Ni/YSZ cermet / YSZ electrolyte at $p_{O_2} = 1 \times 10^{-14}$ Pa at 1273 K

No.	$\frac{d_{Ni}}{\mu m}$	$\frac{d_{YSZ}}{\mu m}$	$\frac{j_0}{A/m^2}$	$\alpha_a z$	$\alpha_c z$	$\frac{j_{a,l}}{A/m^2}$	$\frac{j_{c,l}}{A/m^2}$
1	0.05	0.35	3.21	0.48	0.79	24.9	-23.8
2	0.51	0.35	1.53×10^3	1.04	0.94	3.12×10^4	-3.03×10^4
5	74	0.35	5.67×10^2	1.11	0.81	2.50×10^4	-2.31×10^4
6	200	0.35	2.19×10^2	0.89	1.15	1.22×10^4	-1.92×10^4

等しい。さらに、交換電流密度の極端に小さな No. 1 を除き、 α_{aZa} , α_{cZc} の値はいずれもほぼ 1 に等しい。図 5-6 にはこれらの電極反応パラメーターをもとに描いた回帰曲線を示した。さらに拡散限界電流密度が極めて大きい条件、すなわち $|j_{a,1}| \gg |j_0|$, $|j_{c,1}| \gg |j_0|$ として描いたものが図 5-6 の破線である。この場合、式(5-17)は式(5-6)に一致し、濃度過電圧はなく、過電圧は活性化過電圧のみである。電流密度が高くなるほど濃度過電圧⁽²⁴⁾の占める割合は高くなる。No. 2, No. 5, No. 6 の場合、電流密度 $2.00 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ において全過電圧に占める濃度過電圧の割合は 5~8 % であるが、電流密度 $1.00 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ では 15~31 % を占める。

5. 5. 2 単純立方格子モデルによる三相界面長とサイトサイズの関係

電気化学測定に供したアノード組成である Ni 体積分率 0.44 に対して、コンピューターシミュレーションにより得られた有効三相界面長と Ni サイトサイズ d_{Ni} および YSZ サイズ d_{YSZ} の関係を図 5-10 に示した。サイトサイズが 1 未満については、大きい方のサイトサイズを 1 に規格化して計算した有効三相界面長を採用した。たとえば $d_{Ni} = 0.25$ の場合には、 $d_{Ni} = 1$, $d_{YSZ} = 4$ の条件で得られた有効三相界面長を $1/4 \times 4^3$ 倍した値をあらためて有効三相界面長とした。

有効三相界面長とサイトサイズの関係には二つの特徴がある。ひとつは Ni サイトサイズ、あるいは YSZ サイトサイズが小さいほど有効三相界面長は長くなり、冪関数で回帰できる関係を有している。もうひとつは有効三相界面長の Ni サイトサイズ依存性と YSZ サイズ依存性がほぼ等しいことである。有効三相界面長を式(5-18)に示したサイトサイズの冪関数でそれぞれ回帰すると表 5-5 のとおりとなる。

$$l_{TPB} = A \times d^n \quad (5-18)$$

ここで l_{TPB} , A , d はそれぞれ三相界面長 (unit length), 係数 (unit length¹⁻ⁿ), サイトサイズ (unit length) である。有効三相界面長は Ni サイトサイズおよび YSZ サイトサイズのほぼ-1 乗に比例する。したがって稜の長さが 64 unit size の単純立方格子において、 $X = 0.44$ の場合、 l_{TPB} は d_{Ni} と d_{YSZ} の関数として、

$$l_{\text{TPB}} = \frac{4.32 \times 10^5}{d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \quad (5-19)$$

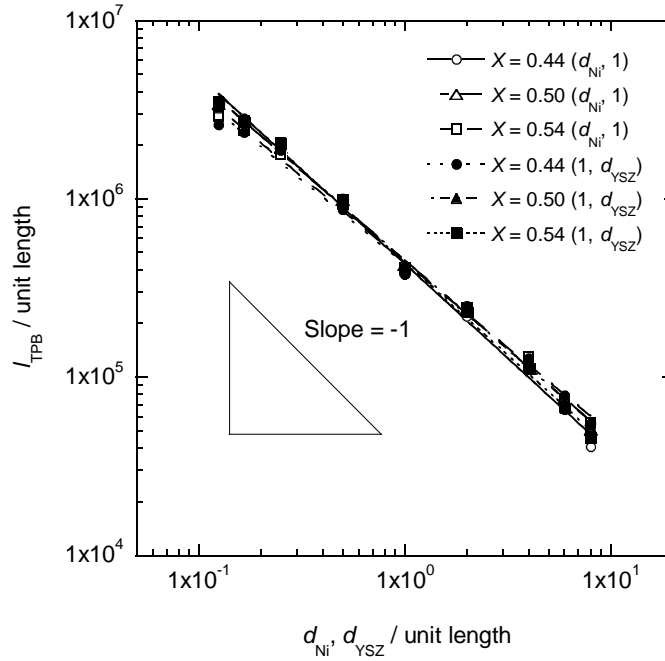


Figure 5-10. Dependence of the triple phase boundary length on Ni-site size, d_{Ni} , and YSZ-site size, d_{YSZ} , in a $64 \times 64 \times 64$ sized single cubic lattice with Ni-volume fraction, X , of 0.44, 0.50 and 0.54. Lines are the regression curves by the power functions represented by Equation (5-18) with $n \approx -1$.

Table 5-5. Results of regression analysis between the triple phase boundary length and the site sizes

Ni-volume fraction X	Valuable unit length	Coefficient A unit length ¹⁻ⁿ	Power n
0.44	d_{Ni}	4.32×10^5	-1.06
	d_{YSZ}	4.32×10^5	-0.94
0.50	d_{Ni}	4.54×10^5	-1.00
	d_{YSZ}	4.54×10^5	-1.00
0.54	d_{Ni}	4.42×10^5	-0.96
	d_{YSZ}	4.42×10^5	-1.04

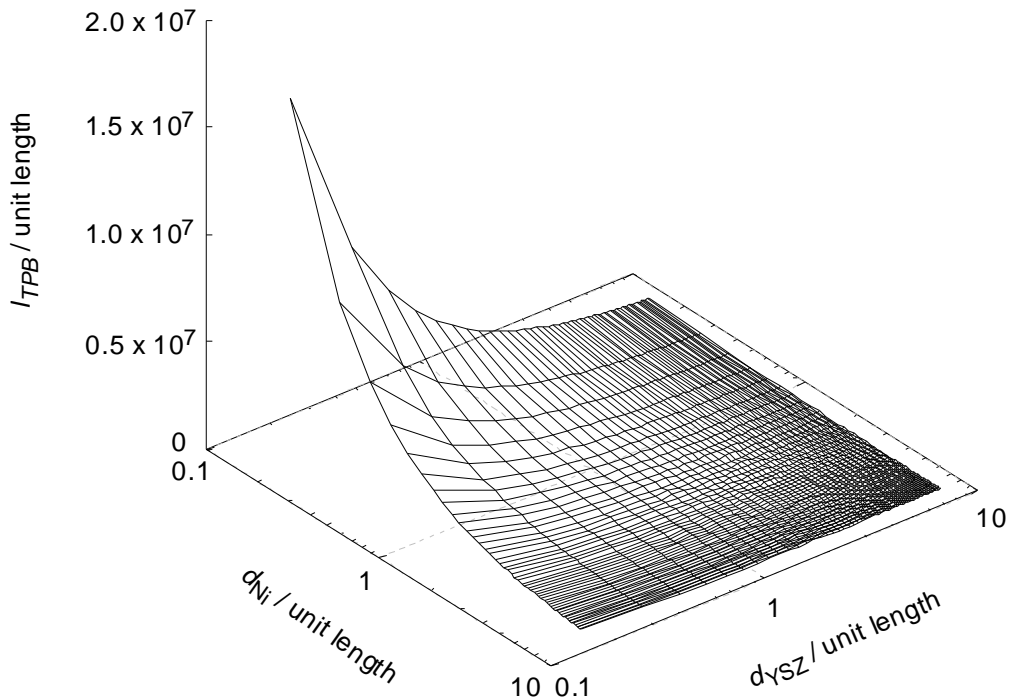


Figure 5 -11. TPB length l_{TPB} as a function of Ni-site size d_{Ni} and YSZ-site size d_{YSZ} in a $64 \times 64 \times 64$ sized single cubic lattice with the unit-cube edge length of 1 and with Ni-volume fraction, X , of 0.44, calculated using equation (5 -19).

と表される。式(5-19)により計算した l_{TPB} , d_{Ni} および d_{YSZ} の関係を図 5-11 に示した。

l_{TPB} は $d_{Ni} = d_{YSZ}$ を含み, $d_{Ni} d_{YSZ}$ 平面に垂直な面に対して対称となっている。

有効三相界面長が Ni サイトサイズおよび YSZ サイトサイズのほぼ-1 乗に比例する理由は、次の通りである。サイズが d_0 である立方体サイトの面の一つを考えると、この面の周囲の辺が三相界面の候補で、その長さは $l_0 = 4d_0$ である。このサイトが稜の長さ d のサイトに分割されるとすれば、対象の面は一辺の長さが d_0/d の正方形 $(d_0/d)^2$ 個に分割される。分割された正方形の周りの長さの合計 l は、 $l = d_0/d \times (d_0/d)^2 = l_0 (d_0/d)$ となる。この l が三相界面の候補であり、これが分割前のサイズ d_0 の $1/d$ に比例するためである。

5. 5. 3 粒径の関数としての分極曲線近似式の導出

交換電流密度は単位面積あたり有効三相界面長 $s/l_{TPB}(m^{-1})$ に比例する、また限界電流密度

も $sl_{\text{TPB}}(\text{m}^{-1})$ に比例するとすれば,

$$j_0 = k_1 sl_{\text{TPB}}, \quad j_{a,1} = k_2 sl_{\text{TPB}}, \quad j_{c,1} = k_3 sl_{\text{TPB}} \quad (5-20)$$

と表すことができる。ここで $k_1(\text{Am}^{-1})$, $k_2(\text{Am}^{-1})$, $k_3(\text{Am}^{-1})$ は比例定数である。さらに 5.5.2 で述べたように, Ni/YSZ サーメットアノードを単純立方格子とみなすと, 単位体積あたりの有効三相界面長 $v_{\text{TPB}}(\text{m}^{-2})$ は Ni 粒径と YSZ 粒径の積の逆数に比例するから, 単位面積あたりの有効三相界面長はアノードの厚みにも依存する。しかしながらアノードと電解質界面から沖合への反応サイトの広がりには 10 μm 程度とされているから⁽²⁵⁾, 100 μm またはそれ以上の厚みのアノードを用いた本研究では, 有効三相界面長に対するアノードの厚みの影響はない。したがって, 単位面積あたりの有効三相界面長 $sl_{\text{TPB}}(\text{m}^{-1})$ と Ni 粒径 $d_{\text{Ni}}(\text{m})$ と YSZ 粒径 $d_{\text{YSZ}}(\text{m})$ は, 比例定数を $k_4(\text{m})$ として,

$$sl_{\text{TPB}} = \frac{k_4}{d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \quad (5-21)$$

と表すことができる。 k_4 は式 (5-18) の係数 A に比例する。また k_4 は厳密には気孔率に依存するが, ここでは一定とみなす。式(5-20)および式(5-21)を式(5-17)に代入すれば,

$$j = \frac{\frac{k_1 k_4}{d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right\}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) + \frac{k_1}{k_3} \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right)} \quad (5-22)$$

となる。さらに粒径の大きな原料粒子を用いた試料 No.6 の実測値を基準に各定数の値を定める。その理由は, 5.5.5 節で述べるように粒径の小さな原料粒子は強固な二次粒子を形成するためである。式(5-22)に表 5-4 に示した試料 No. 6 の電極反応パラメーターを代入して整理すれば,

$$j = \frac{\frac{1.53 \times 10^{-8}}{d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \left\{ \exp\left(\frac{0.89 F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{1.15 F \eta}{RT}\right) \right\}}{1 + 1.80 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{0.89 F \eta}{RT}\right) - 1.14 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{1.15 F \eta}{RT}\right)} \quad (5-23)$$

となる。式(5-23)が粒径を変数として含む分極曲線の近似式である。

5.5.4 実測値と計算値の比較

式 (5-23) において, $T = 1273 \text{ K}$, $j = 2.00 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ を代入して整理すれば,

$$\frac{1.53 \times 10^{-8}}{d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \{ \exp(8.15\eta) - \exp(-10.5\eta) \} - 2.00 \times 10^3 \{ 1 + 1.80 \times 10^{-2} \exp(8.15\eta) - 1.14 \times 10^{-2} \exp(-10.5\eta) \} = 0 \quad (5-24)$$

となる。所定の d_{Ni} , d_{YSZ} において, η についての非線形方程式 (5-24) を解くことで, 単純立方格子モデルによる有効三相界面長の粒径依存性にもとづき, 粒径に対する分極を計算できる。電気化学測定に供した Ni 粒径および YSZ 粒径の組み合わせを含むように d_{Ni} , d_{YSZ} を定めて, 二分法⁽²⁶⁾により式(5-24) を η について解いて求めた分極と粒径の関係を図 5-12(a) に三次元曲面で示した。さらに同図中には実測値, および実測値から $d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}$ 平面に降ろした垂線と曲面との交点を示した。また実測値と計算値をより比較しやすくするために, (b) $d_{\text{YSZ}} = 0.11 \mu\text{m}$ 面, (c) $d_{\text{YSZ}} = 0.35 \mu\text{m}$ 面 および (d) $d_{\text{Ni}} = 16 \mu\text{m}$ 面上に計算値と実測値を示した。なお, NiO の粒径($21 \mu\text{m}$)は, 還元後の Ni の粒径($16 \mu\text{m}$)に置き換えた。

分極の計算値の粒径に対する特徴は, 次の 2 点である。すなわち Ni 粒径および YSZ 粒径に対して下に凸, かつ単調増加する。また, より小さな粒径の組み合わせの方が分極の計算値は小さい。一方, 分極の実測値は粒径に対して下に凸, かつ極小値を有することから, 粒径の小さな領域での分極の計算値とは粒径依存性が異なる。実測した粒径の組み合わせでは, 粒径 $0.35 \mu\text{m}$ の YSZ 粒子をベースとしたアノードでは, Ni 粒径が $74 \mu\text{m}$ 以上の領域で計算値と実測値は一致するが, $16 \mu\text{m}$ 以下では一致しない。また Ni 粒径が小さいほど乖離は大きい。粒径 $21 \mu\text{m}$ の NiO 粒子 (還元後 Ni 粒径 $16 \mu\text{m}$) をベースとしたアノードでは, YSZ 粒径が $0.87 \mu\text{m}$ 以上の領域において計算値と実測値は一致する。このことは, 式 (5-23) は Ni 粒径 $200 \mu\text{m}$, YSZ 粒径 $0.35 \mu\text{m}$ のアノードの分極を基準に各定数を決定したものであるが, 基準に用いた粒径より 1 オーダー粒径の小さな Ni 粒子と同オーダーあるいは 1 オーダー粒径の大きな YSZ 粒子から構成されるアノードの分極の評価に適用できることを示している。ただし, YSZ 粒径 $0.39 \mu\text{m}$ 以下の領域では計算値と実測値は一致しない。また YSZ 粒径が小さいほど両者の乖離は大きい。さらにより小さな粒径 $0.11 \mu\text{m}$ の YSZ 粒子をベースとしたアノードでは, 計算値と実測値には 0.060 V 以上の差異があり両者は一致しない。粒径 $0.11 \mu\text{m}$ の YSZ 粒子をベースに作製したアノードの分極の計算値は,

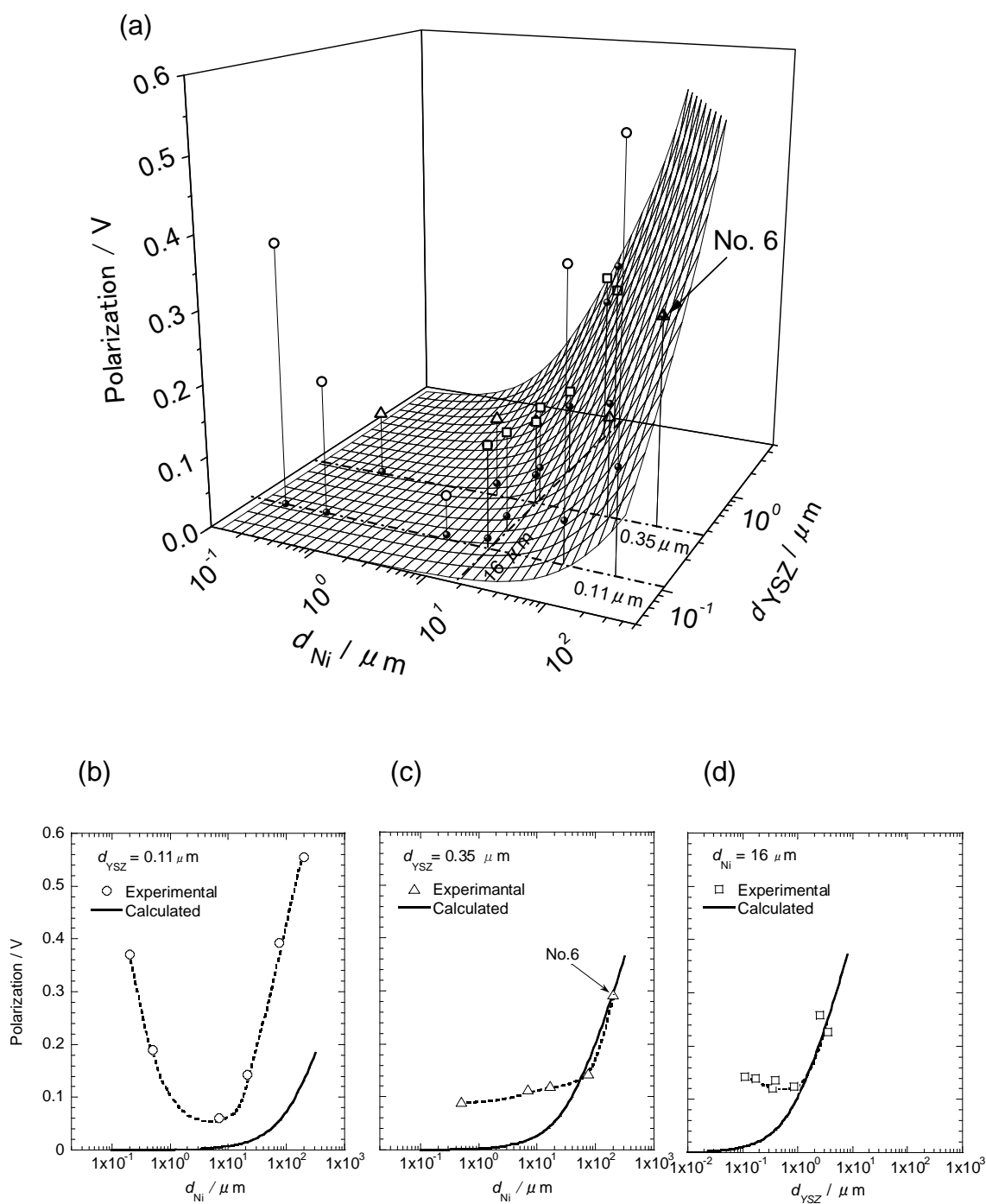


Figure 5-12. Comparison of experimental values with calculated ones of anodic polarizations of Ni/YSZ cermet anodes at the current density of $2.00 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ as a function of particle diameters. Open symbols are experimental values and the surface (in (a)) and the solid lines (in (b), (c) and (d)) are calculated ones based on equation (5-23). Closed circles (in (a)) show the intersection points of the surface and projections of open symbols to the d_{Ni} - d_{YSZ} basal plain. (a) Three-dimensional display, cross sections at (b) $d_{YSZ} = 0.11 \mu m$ (c) $d_{YSZ} = 0.35 \mu m$ and (d) $d_{Ni} = 16 \mu m$.

これより大きな粒径 $0.35 \mu\text{m}$ の YSZ 粒子をベースに作製したアノードの分極の計算値と比較して小さいが、より小さな粒子を用いているにもかかわらず実測値は極小値およびその近傍を除いて大きく、大小関係が逆転している。

以上の事実から単純立方格子モデルは、粒径の大きな組み合わせで作製されたアノードの分極と原料粒子径の関係の評価に適用できるといえる。

5.5.5 実測値と計算値の乖離の要因

式(5-24)による分極の計算値は、原料粒子粒径が大きな領域では実測値と一致するが、粒径が小さな領域では粒径が小さくなるほど計算値と実測値との乖離が大きくなる。計算においては、原料粒子が凝集することなく無秩序に混合されることを条件としている。しかしながら実際には粒子間には付着力が働く。この付着力は、Van der Waals 力、静電付着力、液架橋付着力の合計である。粒子は粒径が数 $10 \mu\text{m}$ 以下では一次粒子単独で存在することができなくなり、付着力により凝集して二次粒子を形成する⁽²⁷⁾。二次粒子の強度の指標として、引張強さが用いられる。Rumf は、同一直径の球状粒子から形成される二次粒子の引張強さを表す式(5-25)を導出した⁽²⁸⁾。

$$\sigma_t = \frac{1-P}{P} \frac{F_t}{D_p^2} \quad (5-25)$$

ここで σ_t , P , F_t , D_p はそれぞれ引張強さ、空隙率、付着力、粒径である。この式は二次粒子の強度の推定に一般的に用いられており⁽²⁹⁾、引張強さが粒径の二乗に反比例することを示している。したがって粒子が混合される過程で二次粒子が形成されても、粒径が大きければ二次粒子の強度が低いために混合の際の衝撃で二次粒子が粉砕されて一次粒子のまま混合される。しかしながら粒径が小さいと強固な二次粒子が形成され、粉砕されることなく二次粒子のまま存在することになる。それゆえ原料粒子径が小さな領域において、粒径が小さくなるほど計算値と実測値との乖離が大きくなる理由は、強固な二次粒子の形成により粒径の小さな原料粒子を用いているにもかかわらず、大きな粒径の原料粒子を用いた場合と同様の状態となることによると考えられる。このことを密度測定と EDX による面分析により確認した。

分極測定が可能なアノードの YSZ 粒子の Ni(NiO)粒子に対する粒径比は 1 未満である。この場合、Ni(NiO)粒子間に YSZ 粒子が進入する様式で混合が進行する。したがって、Ni(NiO)粒子径が同一であれば、YSZ 粒子が強固な二次粒子を形成することがない限り、YSZ 粒径が小さいほどグリーンの見かけの密度が増大することになる。そこでグリーン密度を二次粒子形成度合いの指標として、その原料粒子粒径依存性を調べた。スラリーコート法で YSZ 基板上に作製した Ni/YSZ アノードグリーンは高々数百 μm に過ぎないために、密度測定に際しては誤差が大きい。それゆえ精度よくアノードグリーン密度測定が可能なプレス成型体を用いた。ただし原料の調整法が同一であっても成型法の違いによってアノードグリーン中の Ni の混合状態が異なる可能性がある。この点について以下のようを確認した。用いた混合原料は、No. 4, 10, 13, 14, 16, 17 の 6 種類で NiO 粒径が同一(21 μm)のものである。YSZ 板 (50 mm x 50 mm x 0.3 mm) 上にアノードスラリーを塗布(40 mm x 40mm)して、乾燥後その厚みと重量からグリーンの見かけ密度を測定した。

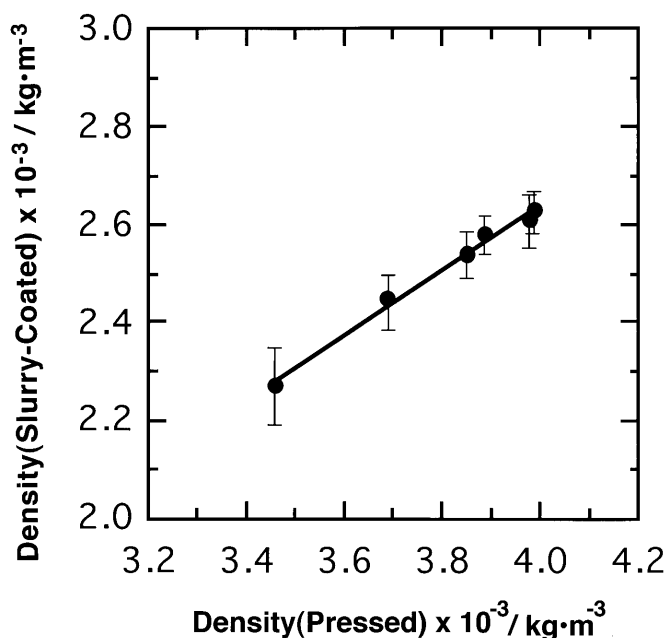


Figure 5-13. Relationship between the apparent density of slurry-coated bodies and that of pressed bodies for NiO/YSZ composites.

図 5-13 は、プレス成型法とスラリーコート法により成型されたアノードグリーンの見かけ密度の関係を示したものである。スラリーコート法の場合、その絶対値はやや小さいが、両者には直線で整理される正の相関がある。したがってスラリーコート法により作製されたアノード中の NiO 粒子の混合状態は、そのままプレス成型体に反映されているものと判断できる。

粗粒と細粒からなる 2 成分系の粒子の充填密度の計算式が導出されている⁽³⁰⁾⁻⁽³⁴⁾。これらはそれぞれモデルに違いはあるが、成分比依存性については細粒の体積分率が 70%付近において充填密度が最大となること、および粗粒に対する細粒の粒径比が小さいほど充填密度が高くなるという点で一致している。このことは鋼球⁽³⁵⁾、ガラスビーズ⁽³⁶⁾、アルミナ粉体⁽³⁷⁾の充填密度の測定により実験的に確認されている。McGeary が確認したように混合体の密度は粗粒と細粒の粒径比に支配されるから⁽³⁵⁾、プレス成型したアノードグリーンの見かけ密度を NiO 粒子 (粗粒) に対する YSZ 粒子 (細粒) の粒径比の関数として図 5-14 に示した。見かけ密度の粒径比依存性は大きく、変化の幅は 17%である。またその変化は単

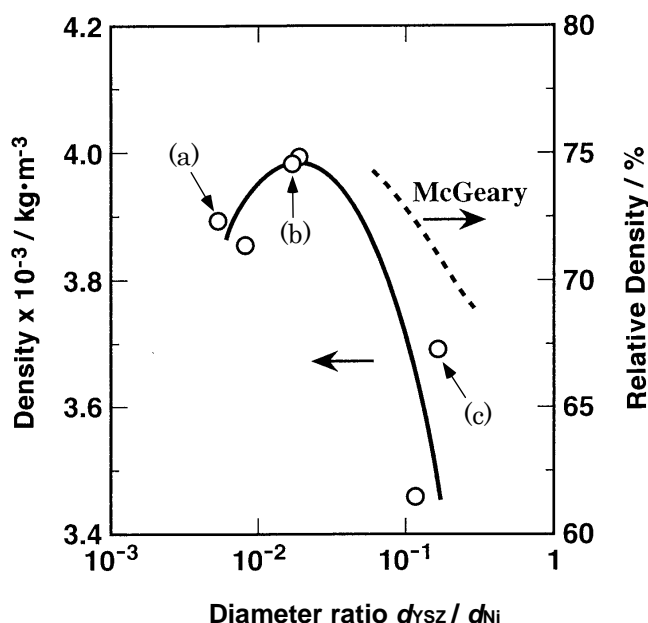


Figure 5-14. Relationship between apparent density of green body and particle-diameter ratio of YSZ to NiO. Letters pointing symbols correspond to the samples with the same label in figure 5-15.

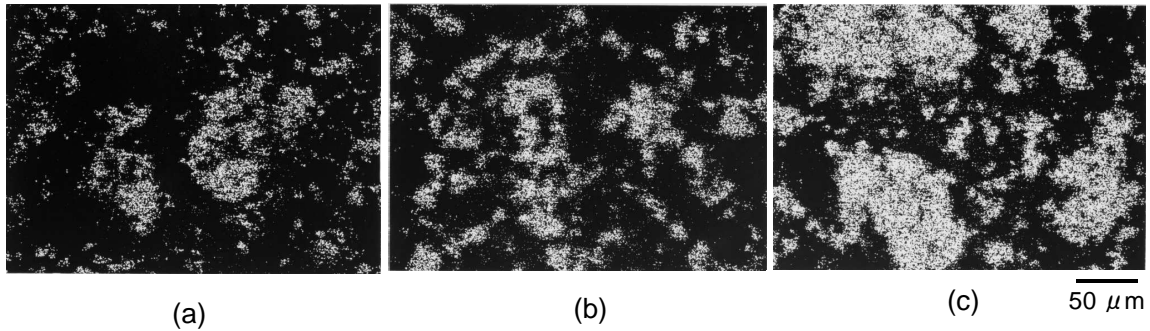


Figure 5-15. Ni-K α line images of cross sections of Ni/YSZ cermet anodes. YSZ-Particle diameters are (a) 0.11 μm (No.10), (b) 0.35 μm (No. 4) and (c) 3.5 μm No. 17), respectively.

調ではなく、見かけ密度は粒径比に対して上に凸、かつ極大値をもつ。粒径比が 1.7×10^{-2} ($d_{\text{YSZ}} = 0.35 \mu\text{m}$)から 1.7×10^{-1} ($d_{\text{YSZ}} = 3.5 \mu\text{m}$)の範囲では、粒径比が小さいほど見かけ密度が高い。この理由は NiO 粒子（粗粒）に対する YSZ 粒子（細粒）の粒径が小さいほど NiO 粒子同士の間隙を YSZ 粒子が埋めるためである。同図中に McGeary が実測した粗細 2 種類の鋼球の混合体（粗粒の体積分率 0.44）の相対充填密度⁽³⁴⁾を示した。密度と粗粒（粒径 3.15mm）に対する細粒の粒径比との関係は、測定範囲において粒径比が小さいほど密度が高く、本実験結果に一致している。しかしながら本実験結果では、粒径比が 1.7×10^{-2} 以下の範囲では粒径比が小さくなるほど見かけ密度が低下している。

焼成、還元後の Ni/YSZ サーメット中の Ni 粒子の分散状態を EDX により面分析した結果を図 5-15 に示した。YSZ 粒径が(a) 0.11 μm (No. 4), (b) 0.35 μm (No. 10), および(c) 3.5 μm (No.17)のアノード中の Ni 粒子の分布状態はそれぞれ異なる。(b)の場合には、Ni 粒子は凝集することなく Ni 粒子のネットワークを形成しながらアノード中に分布している。

これに対して、(a), および(c)では、Ni 粒子間に YSZ 粒子が進入することなく Ni 粒子が粗大化している部分が多くみられ、特に(c)では Ni 粒子の著しい凝集が確認される。図 5-14 から読みとれるように密度は(b)が最も高く、次いで (a), (c)の順であるが、Ni 粒子の分散状態の良さもこの順番と同じである。したがって YSZ 粒径が小さいほどグリーンの見かけ密度は高くなるはずであるが、YSZ 粒径が 0.35 μm 以下では YSZ 粒子が二次粒子を形成して大きくなるために Ni 粒子同士の間隙に進入することができず、密度は低下する。

YSZ 粒径、グリーンの見かけ密度および分極の関係を図 5-16 に示した。見かけ密度と分

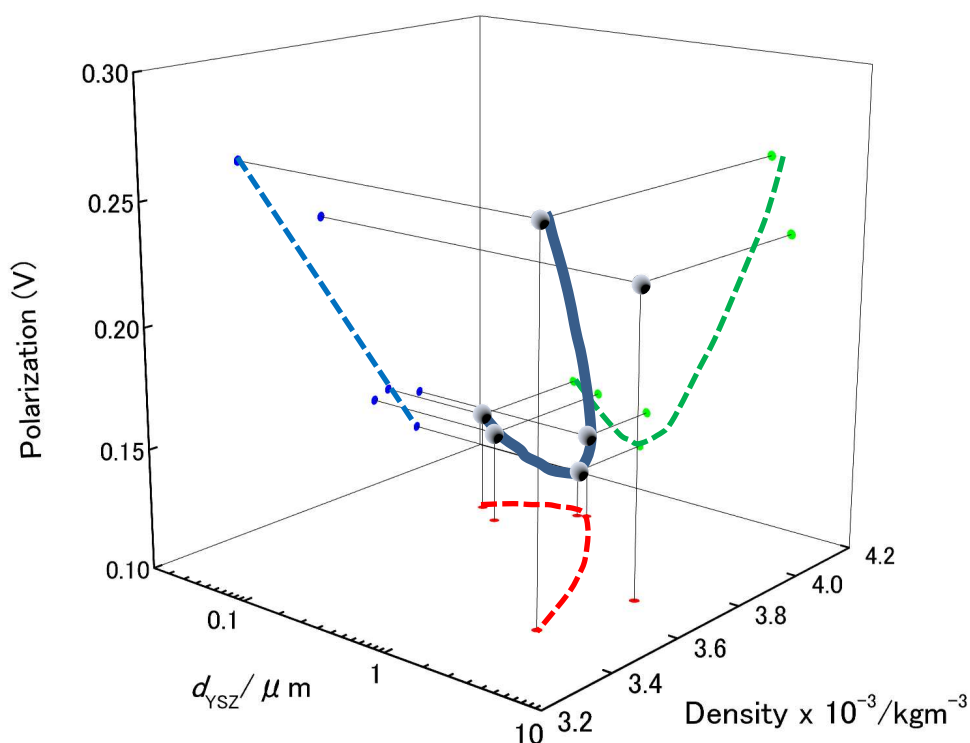


Figure 5-16. Correlation between YSZ-particle size, d_{YSZ} , apparent density and anodic polarization. Orthogonal projections on d_{YSZ} -apparent density, on apparent density-polarization plane and on d_{YSZ} -polarization plane are also presented.

極には直線で回帰される関係があり、見かけ密度が高いほど分極が小さい。さらに見かけ密度が極大かつ最大値を示す YSZ 粒径(No.4)において分極は極小かつ最小値を呈する。以上の事実から次のことがいえる。すなわち YSZ 粒子が二次粒子を形成することがない限り、より小さな YSZ 粒子を混合させることで NiO 粒子間を充填する YSZ 粒子が増加するためにアノードグリーンは高密度となり、式(5-24)が示すとおり分極は減少する。しかしながら YSZ 粒子が小さすぎると強固な二次粒子を形成するために、大きな YSZ 粒子を混合させた場合と同じ状態となり、密度は低下し、分極は増大する。したがって粒径が小さな領域において粒径が小さくなるほど計算値と実測値との乖離が大きくなる理由は、より小さな粒子を用いているにもかかわらず強固な二次粒子の形成により大きな粒子を用いた場合と同様の状態となるためである。原料粉体を混合、予備焼成したのち、さらに粉碎してアノード材料

として供することは、より小さな粒径のアノードにより分極の低減を図るうえで合理性がある⁽¹⁾。

5.6 結言

それぞれ 0.05～200 μm , 0.11～3.5 μm の粒径を有する Ni, YSZ 粒子を原料として組成一定 (Ni 体積分率 0.44) のもとで YSZ 基板上に作製した Ni/YSZ サーメットアノードについて、1273 K において直流分極測定を行い、分極と原料粉体粒径の関係について評価した。さらに単純立方格子モデルを適用し、コンピューターシミュレーションにより分極のサイトサイズ依存性、および組成依存性について解析した。その結果以下の結論を得た^{*}。

Ni 粒子よりも大きな YSZ 粒子を用いた場合には、電解質基板上に焼成できないか、あるいは分極が大きく $2.00 \times 10^3 \text{ Am}^{-2}$ の電流を通電することができない。Ni 粒子よりも小さな YSZ 粒子を用いた場合には電解質基板上に焼成でき、分極は Ni と YSZ の双方の粒径に依存する。分極は Ni 粒径および YSZ 粒径に対して下に凸となりで極小値かつ最小値を呈する。より小さな粒子を用いることである程度まで分極を低減できる。ただし、さらに粒径を小さくすると逆に分極は大きくなる。

単純立方格子モデルによる三相界面長の粒径、および組成依存性の解析結果と直流分極測定結果にもとづき、粒径の関数として分極の近似式を導出した。この式による計算値と実測値は、粒径の大きな領域で一致し、本モデルの妥当性が確認された。本モデルより、Ni 体積分率 0.44～0.54 において、分極に対する Ni 粒径と YSZ 粒径の効果は等価で、分極はそれぞれの逆数の積に比例することを明らかにした。したがって、より粒径の小さな原料を用いることで分極を低減することができる。しかしながら粒径の小さな領域では、粒径が小さくなると強固な二次粒子の形成により分極は大きくなる。このことをグリーン状態のサーメットの密度測定、および焼成後のサーメットの EDX 分析により確認した。また Ni 体積分率が 0.40～0.60 の範囲で Ni および YSZ の粒径が同一の場合、Ni 体積分率が 0.50 におい

^{*}本章の内容の一部は Journal of the Ceramic Society of Japan Vol. 104, No. 4 (1996) 317 - 321, および Journal of Power Sources, Vol.234, 15 July (2013) 147-153 で公表済。転載許可を要する Fig.5-2, 5-5, 5-7, 5-8, 5-13, 5-14, 5-15, Table 5-2 については許可取得済。

て分極は最小となる。これらのことより Ni/YSZ アノードの作成においては、Ni 体積分率を 0.50 とし、二次粒子を形成させることなくより粒径の小さな原料粉体を用いることで分極を低減できることを明らかにした。

第5章 参考文献

- (1) 村上修三, 秋山幸徳, 石田 登, 三宅泰夫, 西岡正人, 伊藤靖彦, 斎藤俊彦, 古川修弘, “固体電解質型燃料電池に関する研究 (I) 電極性能に及ぼすニッケルアノード中のジルコニア含有量の影響,” 電気化学, **59** (1991) 320-324.
- (2) 斎藤俊彦, 秋山幸徳, 石田 登, 安尾耕司, 谷口俊輔, 村上修三, 古川修弘, “固体電解質型燃料電池に関する研究 II Ni サーメット燃料極性能に及ぼす原料粉末の粒径, 混合量の影響,” 電気化学, **61** (1993) 228-233.
- (3) H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida and T. Maruyama, “Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC,” Solid State Ionics, **132** (2000) 253-260.
- (4) F. P. F. Berkel, F. H. van Heuveln and J. P. P. Hujismans, “Characterization of Solid Oxide Fuel Cell electrodes by Impedance Spectroscopy and V-I Characteristics,” Solid State Ionics, **72** (1994) 240-247.
- (5) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, “Characteristics of Slurry Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cell,” J. Electrochem. Soc., **137** (1990) 3042-3047.
- (6) S. Primidahl, B. F. Sorensen and M. Mogensen, “Effect of Nickel Oxide/Yttria-Stabilized Zirconia Anode Precursor Sintering Temperature on the Properties of Solid Oxide Fuel Cells,” J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 489-494.
- (7) T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, “Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO-YSZ Composite particles,” J. Power Sources, **110** (2002) 91-95.
- (8) K. Sato, G. Okamoto, M. Naito and H. Abe, “NiO/YSZ Nanocomposite Particles Synthesized via Co-precipitation Method for Electrochemically Active Ni/YSZ Anode,” J. Power Sources, **193** (2009) 185-188.
- (9) S. Sumi, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, T. Suzuki and Y. Fujishiro, “Effects of Anode Microstructure on Mechanical and Electrochemical Properties for Anode-Supported

- Microtubular Solid Oxide Fuel Cells,” *J. Am. Ceramic. Soc.*, **96** (2013) 3584-3588.
- (10) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa and K. Hashimoto, “Kinetic Studies of The Reaction at The Nickel Pattern Electrode on YSZ in H₂-H₂O Atmospheres,” *Solid State Ionics*, **70/71** (1994) 52-58,
- (11) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa and K. Hashimoto, “Preparation of Ni Pattern Electrode on YSZ and Their Electrochemical Properties in H₂-H₂O Atmosphere,” *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2129-2134.
- (12) A Bieberle, L. P. Meier and L. J. Gauckler, “The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes,” *J. Electrochem Soc.*, **148** (2001) A646-A656.
- (13) A. Bieberle and L. J. Gauckler, “State-space Modeling of the Anodic SOFC System Ni, H₂-H₂O | YSZ,” *Solid State Ionics*, **146** (2002) 23-41.
- (14) J. R. Wilson, W. K. Kobsiriphat, R. Mendoza, H. Y. Chen, J. M. Hiller, D. J. Miller, K. Thornton, P. W. Voorhees, S. B. Adler and S. A. Barnett, “Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode,” *Nature Materials*, **5** (2006) 541-544.
- (15) H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, N. Kasagi and H. Yoshida, “Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique,” *J. Power Sources*, **195** (2010) 955-961.
- (16) N. Shikazano, D. Kanno, K. Matsuzaki, H. Teshima, S. Sumino and N. Kasagi, “Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images,” *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) B665-B672.
- (17) V. M. Janardhanan, V. Heuveline and O. Deutschmann, “Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model,” *J. Power Sources*, **178** (2008)

- 368-371.
- (18) S. Primdahl and M. Mogensen, "Oxydation of Hydrogen on Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Cermet Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3409-3419.
- (19) S. P. Jiang and S. P. S. Badwal, "Hydrogen Oxidation at The Nickel and Platinum Electrodes on Yttria-Tetragonal Zirconia Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3777-3786.
- (20) P. Holtappels, I. C. Vinke, L. G. J. Haart and U. Stimming, "Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes II. AC Polarization Characteristics," *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2976-2982.
- (21) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 研究評価委員会, 「固体電解質形燃料電池システム開発」事後評価報告書, (2009) pp.III-1-2 -III-1-2-11. <http://www.nedo.go.jp/content/100086746.pdf>.
- (22) 春山志郎, "表面技術者のための電気化学 第2版," 丸善, 東京 (2005) pp.87-108.
- (23) W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, "Numerical Recipes in C The Art of Scientific Computing Second Edition," Cambridge University Press, Cambridge (1992) pp. 683-688.
- (24) R. E. Williford, L.A. Chick, G. D. Maupin, S. P. Simner and J. W. Stevenson, "Diffusion Limitations in the Porous Anodes of SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1067-A1072.
- (25) S. Sakamoto, H. Taira and H. Takagi, "Effective Electrode Reaction Area of Cofired Type Planar SOFC," *Denki Kagaku*, **64** (1996) 609-613.
- (26) W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, "Numerical Recipes in C The Art of Scientific Computing Second Edition," Cambridge University Press, Cambridge (1992) pp.353-354.
- (27) 守吉 佑介, 笹本 忠, 植松 敬三, 門間 英毅, 伊熊 泰郎, "セラミックスの焼結," 内田老鶴圃, 東京 (1995) pp.129-152.
- (28) H. Rumpf, "Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung

- an Kontaktpunkten”, Chemie Ingenieur. Technik, **42** (1970) 538-540.
- (29) 化学工学会編, “化学工学便覧 改訂 6 版,” 丸善, 東京 (1999) pp.266-272.
- (30) C.C.Furnas, “Relations Between Specific Volume Voids and Size Composition in Systems of Broken Solids of Mixed Sizes,” U. S. Bur. Mines Rep.Invest. No.2984 (1928) 1-10.
- (31) A.E.R.Westman and H.R.Hugill, “The Packing of Particles,” J. Am. Ceram. Soc., **13** (1930) 767-779.
- (32) H.E.White and S.F.Walton, “Particle Packing and Particle Shape,” J. Am Ceram Soc., **20** (1937) 155-166.
- (33) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘, “2 成分粒子群のランダム充てんモデルによる充てん密度の解析,” 日本金属学会誌, **50** (1986) 475-479.
- (34) F. Zok, F. F. Lange, and J. R. Porter, “Packing Density of Composite Powder Mixtures,” J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991) 1880-1885.
- (35) R. K. McGeary, “Mechanical Packing of Spherical Particles,” J. Am. Ceram. Soc., **44** (1961) 513-522.
- (36) 田中善之助, 志摩英二, 高橋照男, “2 成分系粒子群における充てん率の変化について,” 粉体工学会誌, **19** (1982) 457-462.
- (37) 樽田誠一, 北島圀夫, 田草川信雄, 岡田 清, 大津賀 望, “粒度の異なるアルミナ混合粉体の充填及び焼結挙動に与える粗いアルミナ粒子径の影響,” J. Ceram. Soc. Japan, **101** (1993) 583-588.

第6章 総括

本章では、固体酸化物形燃料電池(SOFC)のアノードとして用いられているNi/YSZサーメットの高温特性と組成との関係について、本研究で得られた成果をまとめる。

Ni/YSZ サーメットの材料特性は組成、微細構造に大きく依存する。アノード設計においては、運転条件における電気伝導度、熱膨張率、熱伝導率といった高温特性と組成の関係を理解したうえで、電気化学特性に優れた組成、微細構造を明確にする必要がある。従来の研究は、個々の特性の最適化に主眼が置かれ、種々のアノードの要件を総括的に考慮して最適化を図るものではなかった。本研究では、経済合理性に優れたセラミックス法により作製した Ni/YSZ サーメットを対象に、以下の通りアノード設計において不可欠な高温における諸特性と組成、粒径、気孔率の関係を明確化したうえで、電気化学特性に優れたアノードの作製条件を明らかにした。

電気伝導について、アノード反応に寄与する Ni 粒子の繋がりに着目し、組成との関係を実験的、および浸透理論にもとづくモンテカルロシミュレーションにより明らかにした。Ni 粒子による浸透クラスターの形成と組成の関係、Ni 粒子の粒成長による浸透クラスターの部分的切断と組成の関係、浸透閾値と Ni と YSZ の粒径比との関係をシミュレーションで明らかにし、有効な反応サイトを得るための組成を定量的に評価した。また有効媒質理論により、1273 Kにおける Ni/YSZ サーメットの電気伝導度 σ_e (Sm^{-1}) を Ni 体積分率 X 、気孔率 P の関数として表現する次の式を導出し、種々の組成、気孔率において実測値と計算値を比較することにより、浸透閾値（実測値 0.32、計算値 0.33）の一致を含めて本式の妥当性を確認した。

$$\sigma_c = \begin{cases} 4.54(2-3X)(2-3P) & (0 \leq X < 1/3, 0 \leq P < 2/3) \\ \{4.54(2-3X) + 5.10 \times 10^5(3X-1)\}(2-3P) & (1/3 \leq X < 2/3, 0 \leq P < 2/3) \\ 5.10 \times 10^5(3X-1)(2-3P) & (2/3 \leq X \leq 1, 0 \leq P < 2/3) \end{cases}$$

Ni/YSZ サーマットの熱膨張率の組成依存性は二相混合物を対象とした既往のモデルでは説明できないこと, およびマイクロクラックの発生や塑性変形などの応力緩和現象が見られないにもかかわらず残留応力は既往のモデルから予測された Ni と YSZ の熱膨張, 収縮のミスマッチに起因する熱応力に比較してはるかに小さいことを明らかにした。この理由は, 多孔体の弾性定数が緻密体の弾性定数に比較して小さいこと, および空隙が緩衝帯として作用するためであると推察した。

SOFC 内の温度変化と温度分布のシミュレーションには熱伝導率の値が不可欠であるが, これまで Ni/YSZ サーマットの熱伝導率の測定例は皆無であった。修正有効媒質理論にもとづき, Ni 体積分率 $X = 0 \sim 1$, 気孔率 $P = 0 \sim 0.54$ の広い条件下において精度良く Ni/YSZ サーマットの熱伝導率 $\lambda_c / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を表現する次の式を導出し, 種々の組成, 気孔率において実測値と計算値を比較することにより, 本式の妥当性を確認した。

$$\lambda_p = \frac{1}{8} \left\{ \frac{0.16 - 55.62X + 195.7X^2 + \left((0.16 - 55.62X + 195.7X^2)^2 + 95.23 + 1432.3X - 1257X^2 \right)^{1/2}}{\left((0.16 - 55.62X + 195.7X^2)^2 + 95.23 + 1432.3X - 1257X^2 \right)^{1/2}} \right\} (2 - 3P)(1 - P), \quad (0 \leq P < 2/3)$$

本式を用いることにより, SOFC 内の温度変化, 温度分布を適切にシミュレートすることを可能とした。

Ni/YSZ サーマットの組成が同一であっても分極の大きさはその微細構造に支配される。本研究では, 直流分極測定およびコンピューターシミュレーションにより $X = 0.44$ において次のとおり分極曲線を Ni 粒径および YSZ 粒径の関数として導出した。

$$j = \frac{\frac{1.53 \times 10^{-8}}{d_{\text{Ni}} d_{\text{YSZ}}} \left\{ \exp\left(\frac{0.89F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{1.15F\eta}{RT}\right) \right\}}{1 + 1.80 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{0.89F\eta}{RT}\right) - 1.14 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{1.15F\eta}{RT}\right)}$$

ここで j (A/m^2), η (V), F ($9.65 \times 10^4 \text{ C}$), R ($8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T (K), d_{Ni} (m), d_{YSZ} (m) はそれぞれ電流密度, 過電圧, ファラデー定数, 気体定数, Ni 粒径, YSZ 粒径である。この式より所定の性能のアノードを作製するための原料粉体の粒径に課せられる条件を明らかにした。以上に本研究の成果を簡潔に述べたが, 以下に各章ごとに得られた成果の詳細を述べる。

第1章「緒論」では、本研究の背景となる分散型コージネーションの中核技術としての燃料電池の優位性とその種類，とりわけ高温で運転する SOFC への期待について述べた。また SOFC の構成と電気化学理論にもとづく発電原理，開発の歴史，および各構成要素に用いられる電池材料に要求される電氣的，機械的，熱的性質についてまとめた。さらに本研究で対象としたアノード材料である Ni/YSZ サーマットの高温特性と組成，原料性状の関係に関する既往の研究について通覧し，Ni/YSZ サーマットの諸特性の重要性とこれらに対する検討が未だ不十分なことを明確にした上で，本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章「浸透理論による Ni/YSZ サーマットの電気伝導の解析」では，Ni/YSZ サーマットの Ni による浸透クラスターの形成について，種々の組成を有する Ni/YSZ サーマットの電気伝導度測定，および単純立方格子モデルを適用した浸透理論によるモンテカルロシミュレーションにより検討した。電気伝導度測定からは，浸透クラスターが形成される最小の Ni 体積分率（浸透閾値）が 0.32 であることを見出した。浸透閾値付近では，わずか 0.02 程度の Ni 体積分率の増加により，電気伝導度は 3 オーダー変化し，この僅かな Ni 体積分率の増大で，浸透クラスターが形成されることを明らかにした。単純立方格子のサイトパーコレーションモデルにもとづくモンテカルロシミュレーションでは浸透閾値は 0.324 であり，測定結果によく一致するとともに当モデルの妥当性を確認した。シミュレーションにより浸透閾値においてクラスターの形成に関与する Ni は，含まれる Ni のうちの 20% にすぎないが，Ni 体積分率が 0.44 以上では，含まれる Ni の 90% 以上が導電クラスターの形成に寄与することを明らかにした。1273 K では 1800 ks (500 h) 後に電気伝導度が 30% 経時的に低下することが確認されたが，SEM 観察とシミュレーションから，この低下が，Ni 粒子の焼結の進行による浸透クラスターの部分的切断により生じることを明らかにした。またシミュレーションから，YSZ 粒子よりも小さい Ni 粒子を用いることにより，浸透クラスターがより低 Ni 体積分率で形成されることを明らかにした。さらに有効媒質理論にもとづき，抵抗分極やジュール発熱の評価に不可欠な電気伝導度の近似式を組成，気孔率の関数として導出し，実測値との比較からその妥当性を確認した。

第3章「Ni/YSZ サーマットの熱膨張率と残留応力」では，Ni/YSZ サーマットの 298 K から 1273 K までの平均熱膨張率を測定して，その組成依存性を明らかにした。さらに，既

往の粒子分散系複合材料の熱膨張モデルと比較検討した。また 1273 K において焼鈍した Ni/YSZ サーマット中の Ni 相, および YSZ 相の残留応力測定を 298 K で行い, 実測値と既往の粒子分散系複合材料の熱応力モデルにもとづく計算値を比較した。平均熱膨張率の Ni 体積分率依存性は, 混合則から負に偏倚するが, その様相は Ni 体積分率 0.4 近傍を境に異なり, Ni 体積分率が 0.32 より小さい領域では実測値は既往の熱膨張モデルにもとづく計算値よりも小さいことを明らかにした。これは Ni 相の多くが孤立しており, かつ Ni 相と YSZ 相の間に必ず空隙が存在していることから, 温度変化により Ni 粒子が YSZ 粒子以上に膨張, 収縮してもこの空隙が Ni と YSZ の体積変化の差を吸収するために, 熱膨張率は YSZ 相により強く支配されているものと推察した。一方, Ni 相の大部分が浸透クラスターを形成する Ni 体積分率 0.44 以上では, 実測値は Turner の式による計算値にほぼ一致することを明らかにした。また 298 K において Ni 相に引張応力, YSZ 相に圧縮応力の存在を確認した。Turner のモデルからは, Ni 相, YSZ 相ともに数 100 MPa の大きな熱応力の発生が予想されるが, 残留応力はいずれも熱応力の計算値と符合は一致するものの, その値は約 4 分の 1 から 100 分の 1 であることを明らかにした。この理由は温度変化の過程においてマイクロクラックや塑性変形などの応力緩和現象が生じるためではなく, Ni/YSZ が多孔体であるために計算に用いた緻密体の弾性定数に比較して多孔体の弾性定数が小さいこと, ならびに空隙が緩衝帯として作用することによると推定した。それゆえ SOFC の起動, 停止にともなう温度上昇, 低下に際して, 熱膨張率のミスマッチによる Ni/YSZ サーマットアノードの破壊はないことを明らかにした。

第 4 章「高温における Ni/YSZ サーマットの熱定数」では, 1073K から 1273K において, 種々の組成を有する Ni/YSZ サーマットの比熱, 熱拡散率, 熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した。比熱, 熱伝導率は正の温度依存性を示すが, その変化は小さく, 200 K の温度変化にたいして 3%にすぎないこと, 熱拡散率の温度依存性はないこと, 比熱に対する気孔率依存性はなく, 比熱に関しては組成に対して混合則が成立することを明らかにした。また熱拡散率と熱伝導率は気孔率の増大に対して急激に低下し, 空隙が熱移動に対する障壁として作用し, その熱伝導率はゼロとみなせることを明らかにした。さらに種々の組成, 気孔率を有する Ni/YSZ サーマットアノードから構成される SOFC の温度分布シミュレーション

オンを可能とするために、単純立方格子モデルを適用して、修正有効媒質理論にもとづき 1273 K における熱伝導率の近似式を組成、気孔率の関数として導出し、実測値との比較からその妥当性を確認した。

第 5 章「Ni/YSZ サーメットアノードの分極と粒径の関係」では、分極の小さなアノードの設計指針を得ることを目的としてスラリーコート法により作製した種々の粒径を有する Ni/YSZ サーメットアノード (Ni 体積分率 0.44) の 1273 K における直流分極測定、および組成と粒径をパラメーターとしてアノード反応サイトである三相界面 (TPB) の長さについて単純立方格子モデルを適用したコンピューターシミュレーションによる計算を行った。分極 ($2.00 \times 10^3 \text{ Am}^{-2}$ 通電時の過電圧) は Ni 粒径および YSZ 粒径に対して下に凸となる関係があり、極小値かつ最小値を呈し、より小さな粒子を用いることで分極は低減するが、さらに小さな粒子を用いると逆に分極が大きくなることを明らかにした。また定常分極曲線をもとに電極反応パラメーターを決定した。さらにシミュレーションより TPB の単位体積当たり長さに対する Ni 粒径と YSZ 粒径の効果は等価で、両者の粒径が等しい場合は Ni 体積分率が 0.5 において TPB 長が最長となること、Ni 体積分率が 0.44 から 0.54 の範囲ではそれぞれの逆数の積に比例することを明らかにした。TPB 長の計算結果と電極反応パラメーターにもとづき粒径の関数として定常分極曲線表示式を導出し、粒径の比較的大きな領域で、計算値と実測値が一致することを確認した。本式により、所定の値以下に分極を抑制するための粒径条件を明らかにした。また粒径の小さな領域で計算値が実測値から乖離する理由が、粒径が小さくなると強固な二次粒子を形成するためであることを確認した。

第 6 章「総括」では、第 1 章から第 5 章までを総括し、本研究で得られた成果をまとめた。

Appendix

多くの部材がセラミックスで構成される固体電解質形燃料電池は、原料を高温で焼成するプロセスを得て作製され、さらに高温で運転される。そのために電解質と空気極、電解質と燃料極、インターコネクと空気極、インターコネクと燃料極の界面での構成物質の拡散や固相反応の発生による構成部材の電気伝導性の変化、強度の低下、破壊などが懸念される。燃料極構材料 Ni/YSZ サーマットと電解質材料 YSZ では、Ni の YSZ への溶解度が小さく、これらの懸念はない。しかしながら空気極材料である La(Sr)MnO₃ と YSZ ではこれらが懸念される。特に電解質をより薄く成形する支持膜型電池では、構成物質の拡散の影響はより大きくなる。そこで電解質と空気極間の構成物質の相互拡散を検討するうえでの基本三元系となる ZrO₂-Y₂O₃-MnO_t を対象として YSZ 中への MnO_t の拡散と溶解度、それによる結晶構造、および電気伝導度の変化について検討した。本編には組み入れなかったが、固体電解質形燃料電池の開発において重要な知見が得られたことから以下の通り Appendix として添付する。

Appendix 1 「Mn の拡散による ZrO₂-3mol%Y₂O₃ の相変態」では、電解質と空気極間の構成物質の相互拡散を検討するために、拡散カップルを作成して 1673K、および 1573K における YSZ 中の Mn の拡散係数を決定した。また、MnO_t の固溶による YSZ の相変態について検討した。

Appendix 2 「ZrO₂-Y₂O₃-MnO_t 三元系状態図」では、ZrO₂-Y₂O₃-MnO_t の ZrO₂ 高濃度領域における状態図を高温 X 線回折により作成した。またドーパントの溶解度、および ZrO₂ の完全安定化に必要なドーパント最低濃度とイオン半径の関係について考察した。

Appendix 3 「Mn を固溶した YSZ の電気伝導度と欠陥構造」では、種々の MnO_t 濃度を有する YSZ-Mn 系固体電解質の電気伝導度を広範な酸素分圧のもとで 1273~1373K において測定し、欠陥構造をもとに電気伝導度の酸素分圧依存性について理論的に検討した。

Appendix 1 Mn の拡散による $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ の相変態

A1.1 緒言

固体電解質型燃料電池(SOFC)の特徴の一つは高温で運転されることである。このため特に高価な触媒を用いることなく、電極反応に伴う分極を抑制できる。また高温排熱はコージェネレーション発電システムやボトムリングサイクルに利用可能である。しかしながら高温での運転や、高温で電極材料を焼成することは、結果的に電解質と電極間の固相反応を促進することになり^{(1)~(4)}、電池性能の劣化を引き起こす可能性が生じる。

SOFC では、Sr をドーブした LaMnO_3 がカソードとして用いられることから、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_t$ はカソードと電解質の固相反応を検討する上での基本三元系である。本章ではその機械的強度の優位性から、キロワットクラスの自立膜型 SOFC の電解質として用いられている、 $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ ⁽⁵⁾⁽⁶⁾ 中の MnO_t の拡散と、 MnO_t の固溶による $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ の相変態について検討する。

A1.2 実験方法

A1.2.1 試料の作製

粒径がサブミクロンの $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ (東ソー TZ3Y) に 100 MPa の静水圧プレスを施して、直径 23mm、厚さ 5mm の円板を作成した。これを 1723 K において 48.2 ks 間焼成して、気孔率が 1 %以下、粒径約 1 μm の焼結体を得た。この YSZ 焼結体の表面を、ダイヤモンドペーस्टを研磨剤として用いて鏡面研磨した。拡散実験には 2 種類のタイプの拡散カップルを用いた。一つは、YSZ 焼結体の表面に Mn_3O_4 (添川理化学、粒径 1-2 μm 、純度 99.9 mass%以上) 粉末をポリビニルアルコール中に懸濁させスラリー状にしたものを塗布したもので、コーテッドタイプと称する。もう一つは YSZ 焼結体から一辺 3mm の立方

体を切り出し、これを押し型に入れて Mn_3O_4 粉末で充填し、100 MPa の圧力でプレス成形し、直径 23 mm、厚さ 6 mm の円板状としたもので、サラウンデッドタイプと称する。

A1.2.2 拡散実験

2種類の拡散カップルともに空气中、1673K で 360 ks 間焼鈍した。コーテッドタイプは焼鈍後 Mn_3O_4 層を完全に剥離し、X線回折(Philips PW1700, Co-K α radiation)に供した。サラウンデッドタイプは切断して断面を研磨した後、X線マイクロアナライザー (EPMA, JEOL JXA8600)で界面から YSZ の深さ方向の Mn 濃度のプロファイル測定、および SEM(JEOL JSM5400)で表面観察を行った。

A1.3 実験結果

A1.3.1 Mn の拡散係数

サラウンデッドタイプの拡散カップルの反応界面近傍の YSZ 側の Mn の濃度プロファイルを図 A1-1 に示した。これらは、1573K、および 1673K でそれぞれ 360 ks 保持した場合に得られたものである。YSZ 側の反応帯の深さは、それぞれ 400 μm 、700 μm である。

さて、半無限固体において、反応界面での拡散種の濃度が一定である場合の拡散係数と濃度プロファイルの関係は次式で表される⁽⁷⁾。

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right) \quad (\text{A1-1})$$

ここで $C(\text{mol/m}^3)$ は拡散種の反応界面から $x(\text{m})$ の距離における濃度、 $C_s(\text{mol/m}^3)$ は拡散種の反応界面における濃度、 $D(\text{m}^2/\text{s})$ は拡散係数、 $t(\text{s})$ は時間である。図 A1-1 で示された濃度プロファイルを反応界面での局部平衡を仮定して式(A1-1) にカーブフィッティングすることにより、YSZ 中の Mn の拡散係数を決定した。拡散係数は、1573K において $7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 、1673 K において $2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。また MnO_t の YSZ への溶解度は、1573 K、1673 K において、それぞれ 7.4 mol%、7.6 mol% であった。

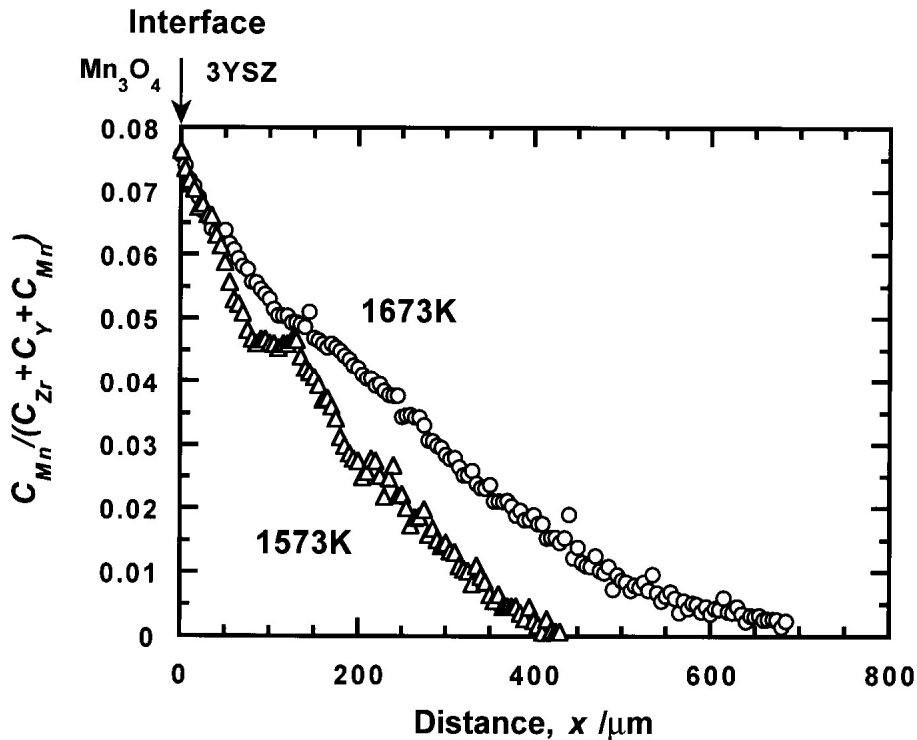


Figure A1-1 Mn-concentration profiles in the YSZ(3mol% Y₂O₃)/Mn₃O₄ diffusion couples the YSZ side annealed in air at 1573 K and 1673 K for 360 ks. C_i represents the cation-mole fraction of component “i”.

A1.3.2 Mn の拡散による YSZ の結晶構造変化

コーテッドタイプの拡散カップルの YSZ 側の反応界面近傍、および反応界面より 1000 μm の距離における YSZ 破断面の熱エッチング後の SEM 像を図 A1-2 に示した。熱エッチングは、1673 K において 3.6 ks 空气中で保持することにより行った。反応界面には、反応生成物は見出されなかった。しかしながら多量の Mn が固溶している界面近傍では、著しい粒成長が見られ、粒成長の度合いは、Mn 濃度の高い界面近傍に近いほど大きかった。その一方で Mn の固溶していない 1000 μm の個所では、粒成長は見られなかった。

1673K で 360ks 間焼鈍したコーテッドタイプ拡散カップルの Mn₃O₄ 層を取り除いた界面と、比較のために同一の熱処理を施した YSZ 焼結体表面の XRD パターンを図 A1-3 に示した。Mn フリーの YSZ が、正方晶の(004)面と(400)面の回折パターンを呈しているのに対し、Mn が多量に固溶した YSZ は、立方晶の(400)面の回折パターンのみを呈している。

Mn₃O₄/YSZ interface

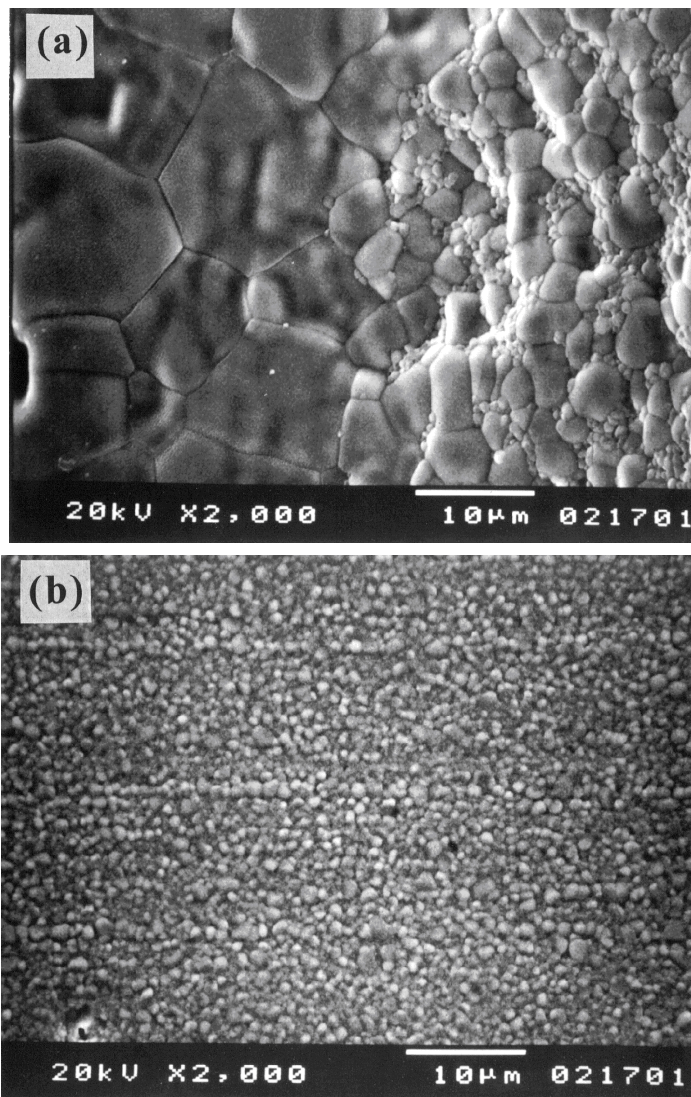


Figure A1-2 SEM micrographs of the thermally-etched cross-section of the YSZ(3mol% Y₂O₃)/Mn₃O₄ diffusion couple in the YSZ side annealed at 1673 K for 360 ks: (a) near the interface; (b) 1000 μm deep from the interface.

したがって、このことは ZrO₂-3mol%Y₂O₃に、その固溶限の 7.6mol%近くまで Mn が溶解することにより、正方晶から立方晶へ結晶構造が変態するとともに、著しい粒成長が引き起こされることを示している。

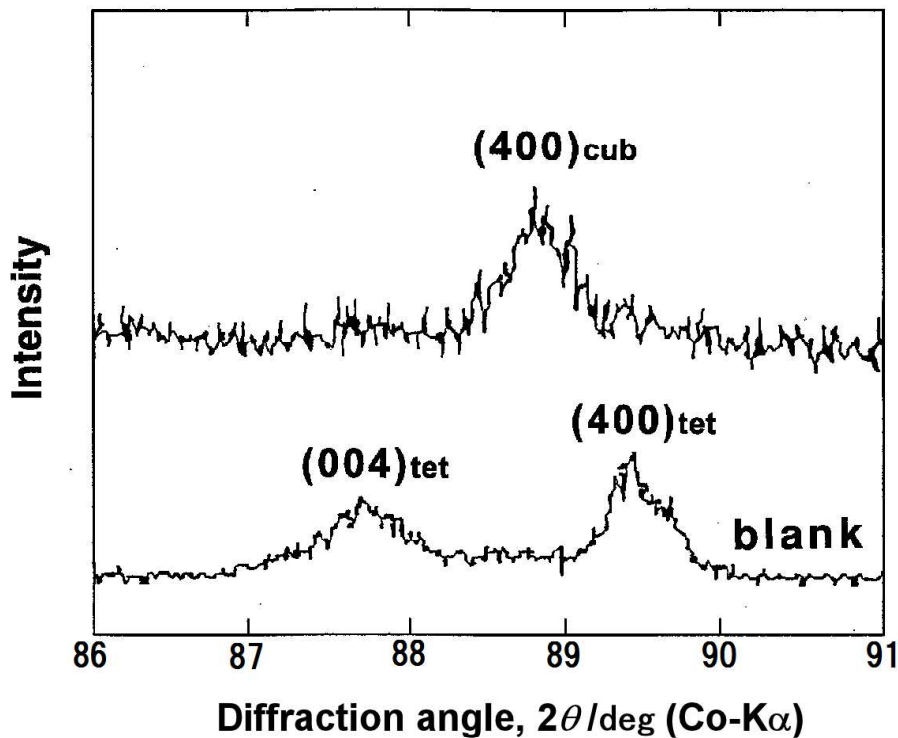


Figure A1-3 Comparison of the X-ray diffractogram of the interface of which the Mn_3O_4 was removed from the YSZ (3mol% Y_2O_3)/ Mn_3O_4 diffusion couple annealed at 1673 K for 360 ks and that of the Mn-free YSZ (blank).

A1.4 考察

A1.4.1 既往の報告との比較

ここでは、本実験結果と従来の $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_t$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_t$ 系に関する研究結果との比較検討を行う。YSZ 中の Mn の拡散と ZrO_2 , または YSZ 中の MnO_t の溶解度, および $\text{ZrO}_2\text{-MnO}$ 二元系状態図についてはこれまでにいくつかの研究結果が報告されている。拡散係数に関する既往の研究結果を表 A1-1 にまとめた。Lau と Singhal は多結晶 $\text{ZrO}_2\text{-10mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 中の Mn の拡散係数は, 1673K において $10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ のオーダーであることを示した⁽¹⁾。彼らはまた, 単結晶 $\text{ZrO}_2\text{-10 mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 中の Mn の拡散係数が $10^{-17}\text{m}^2/\text{s}$ のオーダーであることを見いだしており, 多結晶 YSZ 中の Mn の拡散は, その拡散係数が単

Table A1-1. Literature data on the diffusion coefficient of Mn in YSZ

	Sample	Temp.	D	Ref.
		K	m ² s ⁻¹	
Lau et al.	Polycrystalline ZrO ₂ -10 mol%Y ₂ O ₃	1673	1 x 10 ⁻¹³	1
	Single-crystal ZrO ₂ -10 mol%Y ₂ O ₃	1673	1 x 10 ⁻¹⁷	1
Taimatsu et al.	Single-crystal ZrO ₂ -10.5 mol%Y ₂ O ₃	1673	4 x 10 ⁻¹⁸	4
Present study	Polycrystalline ZrO ₂ -3 mol%Y ₂ O ₃	1573	7 x 10 ⁻¹⁴	—
		1673	2 x 10 ⁻¹³	—

結晶 YSZ 中の Mn の拡散係数に比較して 3 桁大きいことから、粒界拡散であると結論づけている⁽¹⁾。Taimatsu らもまた単結晶 ZrO₂-10.5mol%Y₂O₃ 中の 1673K における Mn の拡散係数として 4 x 10⁻¹⁸m²/s の値を得ており⁽⁴⁾、これは Lau と Singhal の結果に良く一致している。本実験結果では、1673K での Mn の拡散係数は 2 x 10⁻¹³m²/s で、この値は Lau と Singhal の多結晶中の値に極めて近い。したがって、本実験条件下での Mn の拡散は、粒界拡散によるものと結論される。

A1. 4. 2 拡散係数の温度依存性

さて、一般に拡散係数 D の温度依存性は次の Arrhenius の式で表わされる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{A1-2})$$

ここで、 D_0 は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。誤差は大きいですが、本試験結果で得られた 1573 K と 1673 K における拡散係数を式(A1-2)に代入してそれぞれの値を求めると、次のとおりとなる。

$$D = 3.0 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2.3 \times 10^5}{RT}\right) \quad (\text{A1-3})$$

式(A1-3)によれば、電解質の厚みが 200 μm の SOFC を 1273 K で運転すると、3.6 ks (100

h)程度の短時間で、粒界拡散により Mn がカソード側からアノード側に達することが予測される。

Mn の濃度プロファイルから決定された YSZ 中の MnO_t の溶解度は、1573, 1673 K において、それぞれ 7.4, 7.6 mol% である。これらの値は、Lau と Singhal が 1673 K において決定した $\text{ZrO}_2\text{-}10\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 中への MnO_t の溶解度、10.7 mol%⁽¹⁾ よりも小さい。Kawada らは、1273 から 1673K における $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 中 MnO_t の溶解度を、格子定数の MnO_t 濃度依存性から決定した。溶解度は温度の上昇とともに増大し、1273K では 5 mol%, 1673K では 12 mol% であることを示している⁽³⁾。本研究で得られた溶解度は、Kawada らの 1673K における値よりも小さい。Shultz と Muan は、 $\text{CO}_2/\text{CO} = 32/1$ の雰囲気中、1673K での ZrO_2 中の MnO_t の溶解度が、27 mol% であることを示しており⁽⁸⁾、これは本実験の空気中の値よりもはるかに大きい。

さて、 $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾ と $\text{ZrO}_2\text{-}10\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ⁽³⁾ の結晶構造はともに立方晶であるが、 $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ は正方晶である。また、空気中で安定な 3 価の Mn イオンのイオン半径が 65 pm であるのに対して、 $\text{CO}_2/\text{CO} = 32/1$ の中で安定な 2 価の Mn イオンのイオン半径は 93 pm⁽⁹⁾ である。これらの事実は、 MnO_t の溶解度が、YSZ の結晶構造、および Mn イオンのイオン半径に依存することを示唆している。

$\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ では、7.6 mol% の MnO_t が固溶すると、結晶構造が正方晶から立方晶に相変態する。しかしながら純粋な ZrO_2 では、 $\text{CO}_2/\text{CO} = 32/1$ の中で 27 mol% の MnO_t が固溶しても相変態は生じない⁽⁸⁾。イオン結晶では、安定な結晶構造はカチオンとアニオンのイオン半径比と価数によって決定される。 Zr^{4+} の O^{2-} に対するイオン半径比は 0.59 で、これは 8 配位の理想的なイオン半径比率 0.732 よりもかなり小さい⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。螢石型構造は、Zr イオンよりも低価数のカチオンが格子位置に固溶することにより生じるアニオン空孔濃度の増大により結晶の対称性が高くなることによって安定化される。それゆえ、 $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ への 3 価の Mn イオンの固溶によって、結晶の対称性が高くなるといえる。

A1.5 結言

空气中 1573, 1673K で保持した $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ と MnO_t の拡散カップルの $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ 中の Mn の濃度プロファイルを作成し、その形状から MnO_t の拡散係数を求めた^{*}。多結晶 $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ 中の MnO_t の拡散係数は、空气中 1573, 1673K においてそれぞれ、 $7 \times 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$, $2 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ である。この拡散は、粒界拡散によるものである。これらの値と Arrhenius の式を用いて、拡散係数の温度依存性を求めた。その結果、電解質の厚みが 200 μm の燃料電池を 1273 K で運転すると、3.6 ks (100 h) で、粒界拡散により Mn がカソード側からアノード側に達することが予測される。 $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ 中の MnO_t の溶解度は 1673 K において 7.6 mol% であるが、この濃度まで MnO_t を固溶すると、 $\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3$ は、正方晶から立方晶へ相変態する。この溶解度は、 $\text{CO}_2/\text{CO}(32/1)$ 雰囲気中、1673K での ZrO_2 中の MnO_t の溶解度、27 mol% よりもかなり小さい。この理由は、Mn イオンの酸化状態に依存しており、Mn のイオン半径の違いによるものと推察される。

^{*}本章の内容の一部は Materials Transactions, JIM, Vol. 39, No. 5 (1998) 617 - 620 で公表済。転載許可を要する Fig.A1-1, A1-2, A1-3, Table A1-1 については許可取得済。

Appendix 1 参考文献

- (1) S. K. Lau and S. C. Singhal, "Potential Electrode/Electrolyte Interactions in Solid Oxide Fuel Cells," Proceedings of Corrosion 85, Boston, Massachusetts, (1985) Paper Number 345/1-9.
- (2) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Anzai, "Reaction between Solid Oxide Fuel Cell Materials," Solid State Ionic., **50** (1992) 189-196.
- (3) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Electrical properties of transition-metal-doped YSZ," Solid State Ionics, **53-56** (1992) 418-425.
- (4) H. Taimatsu, K. Wada and H. Kaneko, "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 401-405.
- (5) T. Kawashima, I. Yasuda, Y. Matsuzaki, K. Ogasawara and M. Hishinuma, "Kilowatt-Class Planar Type Solid Oxide Fuel Cell Development at Tokyo Gas," Program and Abstracts, 1994 Fuel Cell Seminar, Sandiego, (1994) pp. 662-665.
- (6) Y. Akiyama, T. Yasuo, N. Ishida, S. Taniguchi and T. Saito, "Development of a Planar Solid Oxide Fuel Cell at Sanyo," Proc. of the third international symposium on SOLID OXIDE FUEL CELLS, ed. by S. C. Singhal and H. Iwahara, Honolulu, Hawaii, (1993) pp. 724-731.
- (7) P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Oxides," Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., Malabar, Florida (1983) p. 68.
- (8) R. L. Shultz and A. Muan, "Phase Equilibria I the System MnO-FeO-ZrO₂-SiO₂," J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971) 504-510.
- (9) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides," Acta Cryst., **B25** (1969) 925-946.
- (10) D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, "Transformation Toughening of Ceramics", CRC Press, Inc., Boca Ration, Florida, (1989); 宗宮重行 監修, 浦部 和順, 逆井 基次, 堀 三郎, 宮田 昇, 北野 幸重, 西田 俊彦, 正木 孝樹 訳, "セラミック

スの変態強化,” 内田老鶴圃, 東京 (1992) pp. 23-75.

- (11) 堀 三郎, “強靱ジルコニア タフなセラミックス,” 内田老鶴圃, 東京 (1990) pp. 11-30.

Appendix 2 1673 K における ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t 三元系の相平衡

A2.1 緒言

ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t は電解質と空気極の界面での固相反応を検討する上での基本三元系の一つである。しかしながら ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t 三元系についての平衡状態図の報告例はない。わずかに Shultz と Muan による $CO_2/CO=32/1$ 雰囲気での ZrO_2 - MnO 二元系状態図⁽¹⁾が報告されているにすぎない。イットリア完全安定化ジルコニア中の Mn の溶解度については、Lau と Singhal⁽²⁾, Kawada ら⁽³⁾⁽⁴⁾, および Taimatsu ら⁽⁵⁾による報告があるが、その相平衡関係についての検討は十分とはいえない。

Appendix 1 で明らかにしたように、カソード材料の主成分の一つである MnO_t が電解質材料である ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 に固溶すると、正方晶から立方晶へ相変態する⁽⁶⁾。このように、 ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t 系は MnO_t の濃度により安定相が変化することが予想される。そこで本章では、空气中、1673 K において、高温 X 線回折により、 ZrO_2 高濃度領域における ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t 三元系状態図を作成することを目的とする。

A2.2. 実験方法

A2.2.1 試料の作製

所定量の Y_2O_3 を含むサブミクロンの ZrO_2 粉末 (東ソー TZ-0, TZ-3Y, TZ-6Y) と、所定量のサイズが 2 μm 以下の Mn_3O_4 粉末(SOEKAWA RIKAGAKU 純度 99.9 mass%以上) を YTZ (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) 製ボールミルで混合し、100 MPa でプレス成形したのち、1673 K, 空气中で 86.4 ks (12 hours) 焼成し、焼結体を得た。これを粉砕し、再度 YTZ 製ボールミルで粉砕、混合した。さらに同様の操作により、プレス成形した後、1673 K, 空气中で 360 ks (100 hours) 焼鈍した。この焼結体を再度

粉碎し、供試試料とした。

A2. 2. 2 高温 X 線回折，組成分析

1673K において高温 X 線回折 (Rigaku RAD-C) を行い、含まれる相の同定と格子定数測定を行った。誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析により組成分析を行い、格子定数の組成依存性から、各相境界を決定した。

A2. 3 結果

A2. 3. 1 高温 X 線回折

ZrO₂-Y₂O₃-MnO_t 三元系について、その化学組成と 1673K での高温 X 線回折により同定した結晶構造を表 A2-1 にまとめた。また図 A2-1 は、(ZrO₂-3mol%Y₂O₃)_{1-x}(MnO_t)_x (x = 0,

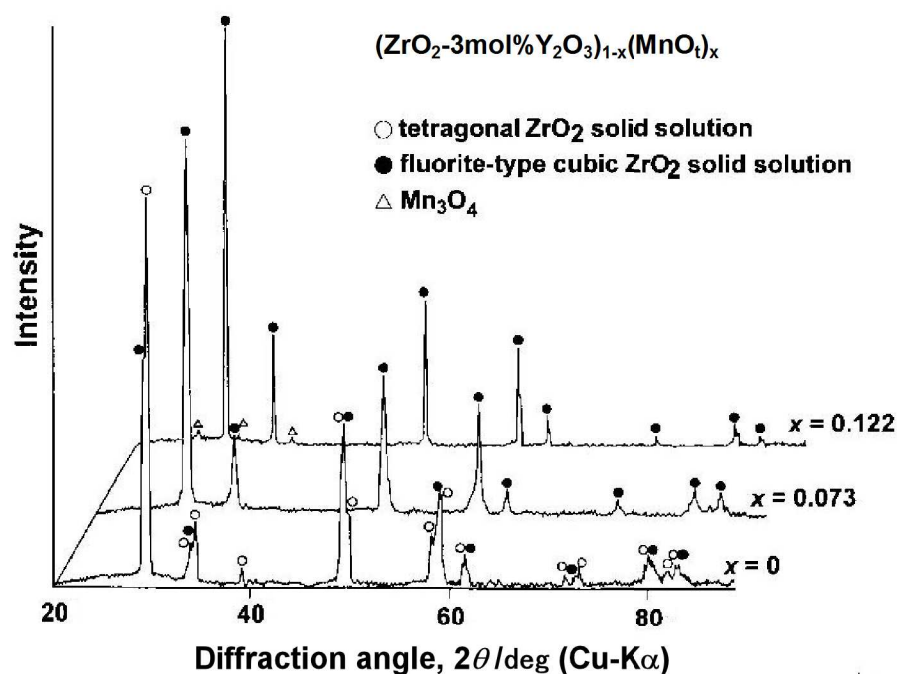


Figure A2-1 X-ray diffraction patterns of (ZrO₂-3mol%Y₂O₃)_{1-x}(MnO_t)_x (x = 0, 0.073, 0.122) at 1673 K. (○), (●) and (△) represent the tetragonal ZrO₂, the cubic ZrO₂ and Mn₃O₄, respectively.

0.073, 0.122) の 1673 K における高温 X 線回折パターンを示したものである。 $x = 0$ の場合は正方晶 ZrO_2 、および螢石型立方晶 ZrO_2 の 2 相が存在した。しかしながら $x = 0.073$ の場合は、立方晶 ZrO_2 のみの 1 相であった。さらに $x = 0.122$ の場合は立方晶 ZrO_2 に加えて Mn_3O_4 の存在が確認された。

Table A2-1 Chemical composition and analyzed phases by high temperature X-ray diffraction. “tet”, “cub” and “M” represent the tetragonal ZrO_2 , the cubic ZrO_2 and Mn_3O_4 , respectively.

Specimen	Chemical composition (molar fraction)			Phases
	$\text{ZrO}_2, X_{\text{Zr}}$	$\text{YO}_{1.5}, X_{\text{Y}}$	$\text{MnO}_t, X_{\text{M}}$	
1	1	0	0	tet
2	0.976	0	0.024	tet
3	0.948	0	0.052	tet
4	0.923	0	0.077	tet + M
5	0.897	0	0.103	tet + M
6	0.879	0	0.121	tet + M
7	0.852	0	0.148	tet + M
8	0.942	0.058	0	tet + cub
9	0.917	0.057	0.026	tet + cub
10	0.896	0.055	0.049	tet + cub
11	0.874	0.053	0.073	cub
12	0.843	0.052	0.105	cub + M
13	0.827	0.051	0.122	cub + M
14	0.803	0.050	0.147	cub + M
15	0.887	0.113	0	cub
16	0.866	0.110	0.024	cub
17	0.845	0.108	0.047	cub
18	0.821	0.105	0.074	cub
19	0.800	0.102	0.098	cub
20	0.778	0.099	0.123	cub + M
21	0.751	0.096	0.153	cub + M

A2. 3. 2 格子定数の組成依存性

各相境界を決定するために、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 一定のもとで、 MnO_t 濃度に対する正方晶、および立方晶の格子定数変化を計算した。計算は、各結晶構造について5から8本の回折線を採用し、Nelson-Riley extrapolation 外挿法によった。

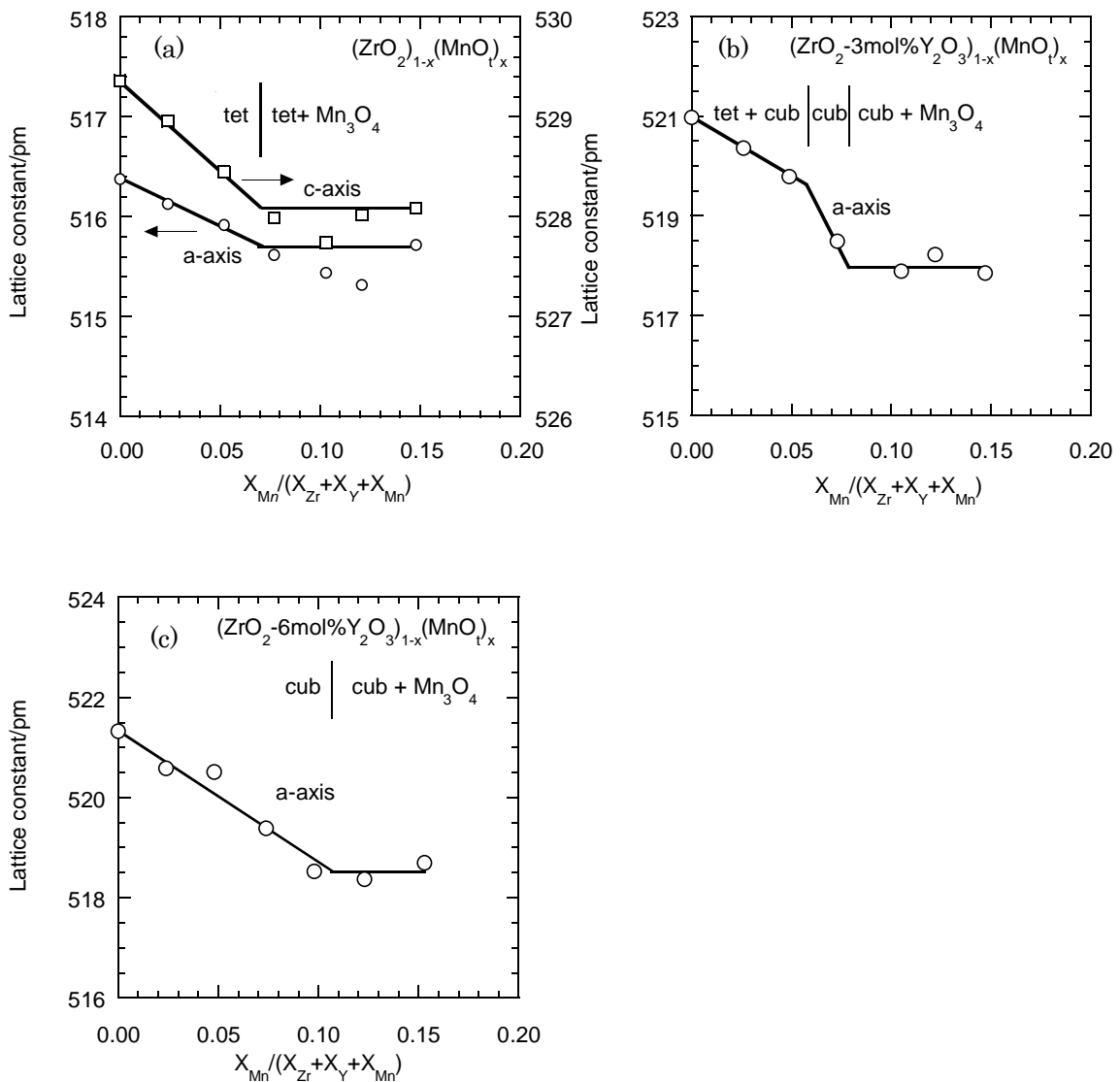


Figure A2-2 Lattice constants of the ZrO_2 solid solution of $(\text{ZrO}_2-y \text{ mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ with (a) $y = 0$, (b) $y = 3$ and (c) $y = 6$ versus the mole fraction of MnO_t at 1673 K. The lattice constants are determined by the Nelson-Reiley extrapolation method.

図 A2-2 (a)~(c) は、各 Y_2O_3/ZrO_2 比における a 軸、および c 軸の格子定数と MnO_t 濃度の関係を示したものである。格子定数と MnO_t 濃度の関係において、屈曲に対応する MnO_t 濃度を相境界の組成とした。

A2. 3. 3 ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t 三元系状態図

図 A2-3 は、1623K における ZrO_2 高濃度域の ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t 三元系状態図を示したものである。状態図の作成にあたり、表 A2-1 の高温 X 線回折データ、および図 A2-2 の格子定数に屈曲が生じる組成を採用した。また Lau と Singhal⁽²⁾、および Kawada ら⁽⁴⁾の MnO_t の溶解度の測定データも採用した。 ZrO_2 -6 mol% Y_2O_3 は、既往の研究^{(7)・(9)}によれば、正方晶と立方晶の二相共存であるが、本実験結果は、立方晶単相であった。興味深い点は、

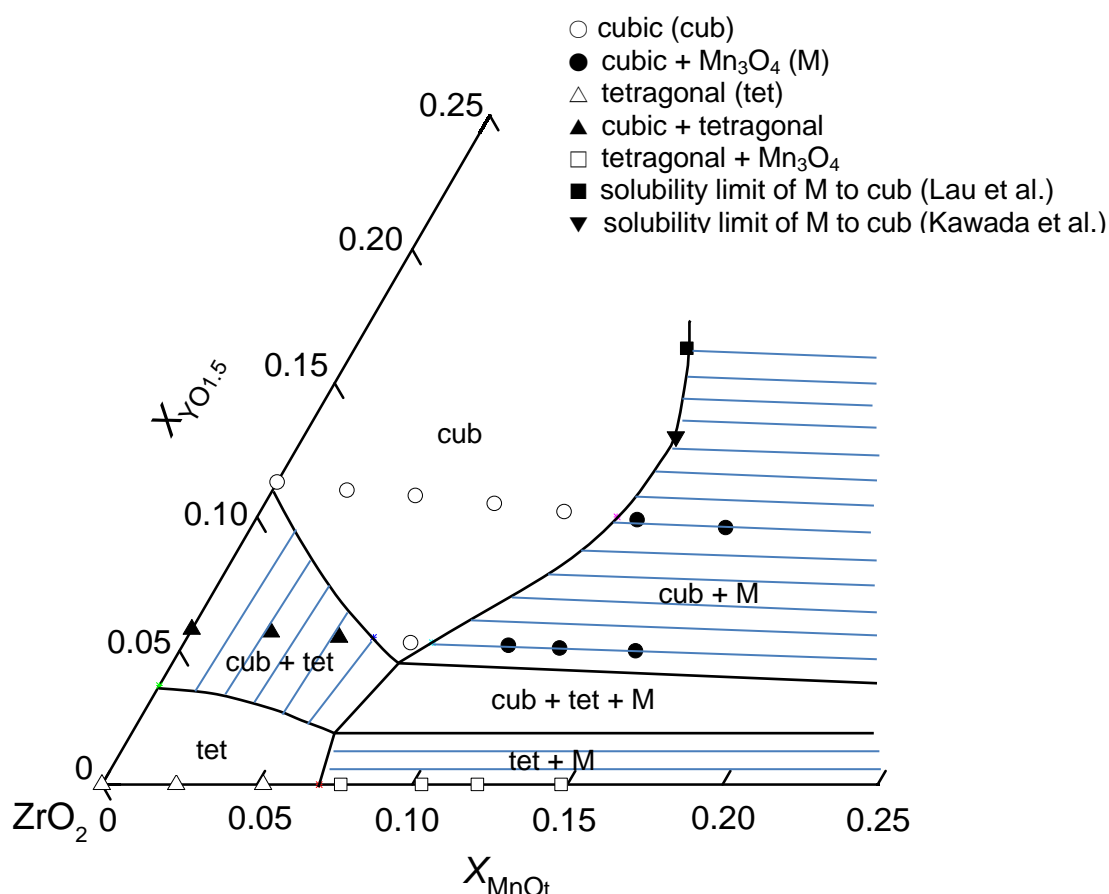


Figure A2-3 Phase relations in the ZrO_2 -rich region of the ZrO_2 - Y_2O_3 - MnO_t ternary system in air at 1673 k. “tet”, “cub” and “M” represent the tetragonal ZrO_2 solid solution, the fluorite-type cubic ZrO_2 solid solution and Mn_3O_4 , respectively.

立方晶単相の領域が、 MnO_t の固溶とともに Y_2O_3 低濃度側に拡張していることである。 $\text{ZrO}_2\text{-}3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ に MnO_t が固溶した場合、 MnO_t 濃度の増大とともに立方晶と正方晶の2相から、立方晶単相に相変態する。このことは Appendix 1 の拡散カップルによる実験結果^⑥を支持するものである。

空气中、1673 K での ZrO_2 に対する MnO_t の溶解度は 6.8 mol% であった。この値は Shultz と Muan の $\text{CO}_2/\text{CO}=32/1$ 雰囲気での MnO の溶解度 27 mol%⁽¹⁾ に比較してはるかに小さい。Shultz と Muan の実験条件では、2価の Mn イオンが安定であり、そのイオン半径は 93 pm⁽¹⁰⁾ である。しかしながら空气中では、 MnO_t は 3価の Mn イオンとして YSZ 中に固溶すると考えられ、そのイオン半径は 65 pm⁽¹⁰⁾ である。Mn イオンは価数によってイオン半径に大きな違いがあることから、イオン半径が溶解度に影響することが推察される。

$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ に対する MnO_t の溶解度は、 ZrO_2 単体に比較して大きく、 $\text{ZrO}_2\text{-}3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ に対しては 7.6 mol%， $\text{ZrO}_2\text{-}6 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ に対しては 10.6 mol% であった。 Y_2O_3 の濃度が増大するほど、 MnO_t の溶解度が高くなる結果が得られた。

A2. 4 考察

A2. 4. 1 MnO_t の溶解度に関する既往の研究との比較

これまで、YSZ への MnO_t の溶解度測定は、Lau と Singhal、および Kawada らが実施している。Lau と Singhal は、 MnO_2 と YSZ(10mol% Y_2O_3) の拡散カップルの Mn の濃度プロファイルを X 線マイクロアナライザー (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis) で測定し、1673 K における YSZ(10 mol% Y_2O_3) 中の MnO_t の溶解度として 10.7 mol% の値を得た。また Kawada らは、YSZ (8 mol% Y_2O_3) への MnO_t の溶解度を格子定数の変化をもとに決定し、1673 K で 12 mol% であるとした。

本研究での 1673 K における ZrO_2 への MnO_t の溶解度は 6.8 mol%， $\text{ZrO}_2\text{-}3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ に対しては 7.6 mol%， $\text{ZrO}_2\text{-}6 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ に対しては 10.6 mol% であり、 Y_2O_3 の濃度が増大するほど、 MnO_t の溶解度が高くなっている。これらの値の延長線上に Kawada らの測定結果があり、 Y_2O_3 の濃度が 10mol% を超えると MnO_t の溶解度が低下することを Lau と

Singhal の結果は示している。

A2. 4. 2 ドーパントのイオン半径と溶解度の関係

図 A2-4 は、1673 K における 17 種のドーパントの ZrO_2 への溶解度とドーパントの 8 配位におけるイオン半径の関係を示したものである。なお、Fe と Mn については 8 配位の値が得られないため、6 配位の値を採用した。イオン伝導度⁽¹¹⁾と同様に、溶解度とドーパントの価数には関係なく、 Zr^{4+} のイオン半径 84 pm⁽¹⁰⁾よりもやや大きなイオン半径を有するドーパントの溶解度が高いという傾向がある。それゆえ、一般に Zr^{4+} と同等のイオン半径を有するドーパントの溶解度は高く、 Zr^{4+} よりもより小さな、あるいはより大きなイオン半径を有するドーパントの溶解度は低いといえる。 Mn^{2+} のイオン半径は 93 pm、 Mn^{3+} のイオン半径は 65 pm であり、 ZrO_2 への溶解度はそれぞれ、27 mol%⁽¹⁾、本実験で明らかにしたように 6.8 mol%である。この事実は以上の関係を裏付けるものである。

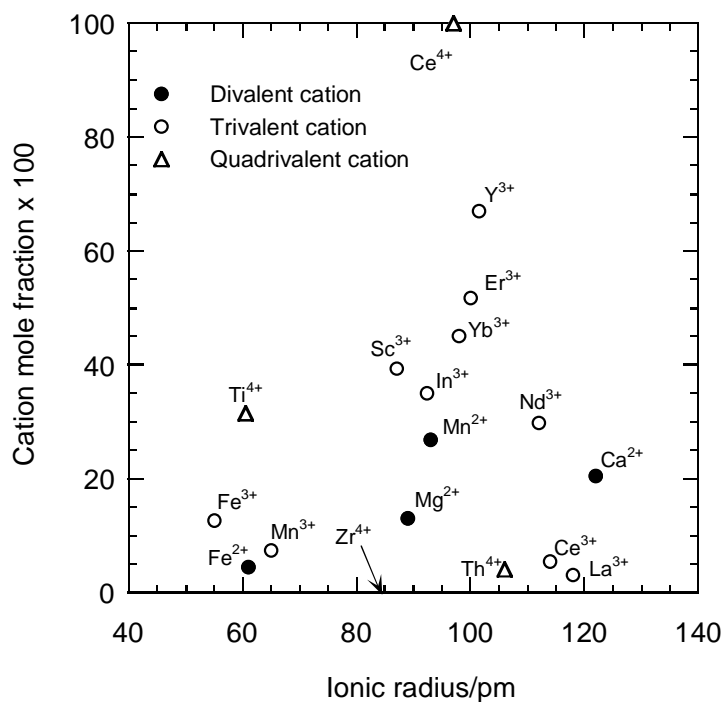


Figure A2-4 The solubility of dopant in ZrO_2 -dopant binary systems at 1673 K ^{(1) (8) (15) - (30)} as a function of ionic radius of dopant. Radii in 8-fold coordination (except for Fe and Mn ions) and Radii in 6-fold coordination (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} and Mn^{3+}) are taken from ref. (10).

A2. 4. 3 ドーパントの固溶による ZrO₂ の相変態

図 A2-5 は、1673 K, ZrO₂-dopant 二元系において、立方晶単相となるドーパントの最低濃度とドーパントのイオン半径の関係を示したものである。溶解度の場合とは対照的に、これらの間には明確な相関関係はみ見られない。しかしながら、立方晶単相となるためには、相当量のドーパントの固溶を必要とする一方で、Zr⁴⁺よりもイオン半径の小さなドーパントでは、立方晶が得られないことがわかる。

イオン結晶では、近似的にカチオンとアニオンのイオン半径比とイオンの価数によって安定な結晶構造が決まるとされている。Zr⁴⁺と O²⁻イオンの半径比は 0.59 で、これは 8 配位の理想的なイオン半径比 0.732 に比較してかなり小さい。ZrO₂ 中への金属酸化物の溶解反応は、Kröger-Vink の表記⁽¹²⁾を用いて式(A2-1)で表される。

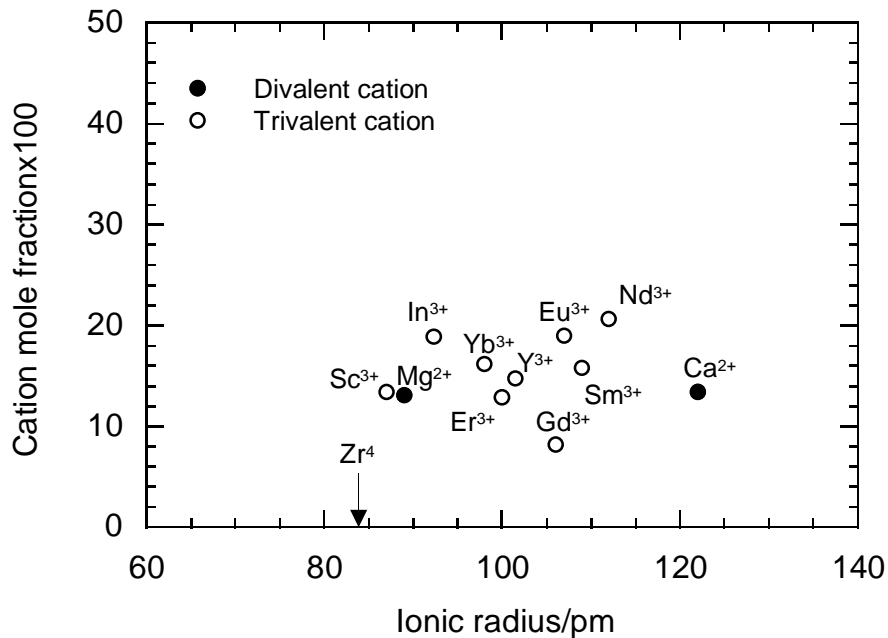


Figure A2-5 The lower limit of the dopant to cubic ZrO₂-dopant binary systems at 1673 K^{(8) (15) - (23)} as the fluorite-type cubic ZrO₂ solid station at 1673 K versus ionic radius of dopant. Radii in 8-fold coordination are taken from ref. (10).

ここで、Me は 3 価のカチオンとする。イオン半径の大きなドーパントの相当量の固溶によるイオン半径の増大と、固溶により式(A2-1)で表されるアニオン格子点への多量の欠陥の導入により結晶の対称性が高くなると安定な立方晶が形成されると考えられている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。空气中で実施した本実験結果からも、 MnO_t の固溶により $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_t$ の格子定数が小さくなることから、 MnO_t の固溶は置換型固溶であることが確認できる。それゆえ $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_t$ 二元系については、空气中では MnO_t の溶解度が小さいために立方晶は生じない。また、 Mn^{2+} が安定な還元雰囲気中においては、そのイオン半径が立方晶を安定化させるのに十分な大きさではないために、立方晶が生じないものと考えられる。

しかしながら、 $\text{ZrO}_2\text{-3 mol\%Y}_2\text{O}_3$ に MnO_t が固溶すると、 Mn^{3+} のイオン半径は Zr^{4+} のイオン半径よりも小さいにもかかわらず正方晶+立方晶の 2 相から立方晶 1 相に相変態する。この理由は、 MnO_t の溶解度が、 Y_2O_3 濃度が高くなるほど大きくなっていることにあると考えられる。つまり、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 二元系に対しては MnO_t の溶解度が大きいために、 ZrO_2 単体に比較して多量の酸素空孔が式(A2-1)によりアニオン格子点に導入されることにより立方晶が安定化されるものと推察される。しかしながら、 ZrO_2 を含む三元系の状態図についての研究例は少なく、ドーパントの溶解度、イオン半径との関係など、更なる検討が必要である。

A2.5 結言

高温 X 線回折により、1673K、空气中における ZrO_2 高濃度域での $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_t$ 三元系平衡状態図を作成した^{*}。この領域での安定相は、正方晶および立方晶 ZrO_2 、 Mn_3O_4 相の 3 種類であり、中間化合物は存在しない。 Mn^{3+} が安定な空气中における ZrO_2 への MnO_t の溶解度は 6.8 mol% である。この値は、 Mn^{2+} が安定な CO/CO_2 混合雰囲気下の従来の報告、 ZrO_2 への MnO の溶解度 27 mol% に比較してかなり小さい。この理由は、 Mn^{2+} のイオン半径が Zr^{4+} と同程度であるのに対し、 Mn^{3+} のイオン半径が Zr^{4+} よりもかなり小さいことから、

^{*}本章の内容の一部は Materials Transactions, JIM, Vol. 40, No. 9 (1999) 967 - 971 で公表済。転載許可を要する Fig.A2-1, A2-2, A2-3, A2-4, A2-5, Table A2-1 については許可取得済。

イオン半径の違いにより生じているものと推察される。 $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_t$ 二元系では MnO_t の溶解度まで固溶しても相変態は生じない。 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ に対する MnO_t の溶解度は、 ZrO_2 単体に比較して大きく、 $\text{ZrO}_2\text{-3mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ に対しては 7.6 mol%, $\text{ZrO}_2\text{-6mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ に対しは 10.6 mol% である。また、 $\text{ZrO}_2\text{-3 mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ に MnO_t が 5.8 mol% 以上固溶すると、正方晶と立方晶の二相共存から立方晶単相に相変態することを確認した。

Appendix 2 参考文献

- (1) R. L. Shultz and A. Muan, "Phase Equilibria I the System MnO-"FeO"-ZrO₂-SiO₂," J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971) 504.
- (2) S. K. Lau and S. C. Singhal, "Potential Electrode/Electrolyte Interactions in Solid Oxide Fuel Cells," Proceedings of Corrosion 85, Boston, Massachusetts, (1985) Paper Number 345/1-9.
- (3) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Anzai, "Reaction between Solid Oxide Fuel Cell Materials," Solid State Ionic., **50** (1992) 189-196.
- (4) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Electrical properties of transition-metal-doped YSZ," Solid State Ionics, **53-56** (1992) 418-425.
- (5) H. Taimatsu, K. Wada and H. Kaneko, "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 401-405.
- (6) T. Kawashima and M. Hishinuma, "Phase Transformation of Yttria-Stabilized Zirconia (3 mol% Y₂O₃) in Fuel Cell Caused by Manganese Diffusion," Mat. Trans. JIM, **39** (1998) 617-620.
- (7) H. G. Scott, "Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System," J. Mater. Sci., **10** (1975) 1527-1537.
- (8) C. Pascual and P. Duran, "Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO₂-Y₂O₃," J. Am. Ceram. Soc., **66** (1983) 23-27.
- (9) R. Ruh, K. S. Mazdiyansni, P. G. Valentine and O. Bielstein, "Phase relations in the system ZrO₂-Y₂O₃ at Low Y₂O₃ contents," J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984) C190-C192.
- (10) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," Acta Cryst., **B25** (1969) 925-946.
- (11) A. Kvist, "Physics of Electrolytes, Vol. 1," ed. by J. Hladik, Academic Press, New York, (1972) pp. 319-346.
- (12) F. A. Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals Volume 2; Imperfection

- Chemistry of Crystalline Solids,” 2nd version, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1974) pp. 1-46.
- (13) D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, “Transformation Toughening of Ceramics”, CRC Press, Inc., Boca Ration, Florida, (1989); 宗宮重行 監修, 浦部 和順, 逆井 基次, 堀 三郎, 宮田 昇, 北野 幸重, 西田 俊彦, 正木 孝樹 訳, “セラミックスの変態強化,” 内田老鶴圃, 東京 (1992) pp. 23-75
- (14) 堀 三郎, “強靱ジルコニア タフなセラミックス,” 内田老鶴圃, 東京 (1990) pp. 11-30
- (15) V. S. Stubican, “Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems ZrO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO and ZrO_2 - Y_2O_3 ,” in “Advances in Ceramics Vol. 24A, Science and Technology of Zirconia III,” ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, The American Ceramic Soc., Inc., Westerville, Ohio, (1988) pp. 71-82.
- (16) R. S. Roth T. Nagas, L. P. Cook and G. Smith, “Phase diagrams for ceramists Vol. IV, “ The American Ceramic Soc., Inc., Columbus, Ohio, (1981) Figure 5239.
- (17) R. S. Roth J. R. Dennis and H. F. Mcmurdie, “Phase diagrams for ceramists Vol. VI,” The American Ceramic Soc., Inc., Westerville, Ohio, (1987) Figure 6470.
- (18) P. Duran, “The System Erbium-Zirconia,” J. Am. Ceram. Soc., **60** (1977) 510-513.
- (19) R. Ruh, H. Garrett, R. F. Domagala and V. A. Patel, “The System Zirconia-Scandia,” J. Am. Ceram. Soc., **60** (1977) 399-403
- (20) G. S. Corman and V. S. Stubican, “Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 ,” J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) 174-181.
- (21) K. Sasaki, P. Bohac and L. J. Gauckler, “Phase Equilibria in the System ZrO_2 - $InO_{1.5}$,” J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 689-698.
- (22) M. P. Jorba, “Contribution a Létude des Systèmes Zirconia-Oxydes de terres rares,” Ann. Chim., **7** (1962) 479-511.
- (23) A. Rouanet and M. Foex, “Etude a haute temperature des systemes formes. par la zircone avec les sesquioxides de samarium et de gadolinium,” C. R. Acad. Sci., C, **267**, (1968) 873-876.

- (24) E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, "Revised Phase Diagram of the System ZrO_2 - CeO_2 Below 1400°C," J. Am. Ceram. Soc., **66** (1983) 506-510.
- (25) P. Duwez and E. Loh, "Phase Relationships in the System Zirconia-Thoria," J. Am. Ceram. Soc., **40** (1957) 321-324
- (26) A. E. McHale and R. F. Roth, "Low-Temperatur Phase Relationships in the System ZrO_2 - TiO_2 ," J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986) 827-832.
- (27) W. A. Fischer and A. Hoffmann, "Gleichgewichtsuntersuchungen im System Eisen (II)-Oxyd-Zirkonoxyd," Arch. Eisenhüttenw., **28** (1957) 739-743.
- (28) T. S. Jones, S. Kimmura and A. Muan, "Phase Relations in the System FeO - Fe_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 ," J. Am. Ceram. Soc., **50** (1967) 137-142.
- (29) A. Rouanet, "Zirconium Dioxide-Lanthanide Oxide System Close to the Melting Point," Rev. Int. hautes Temp. Refract., **8** (1971) 161-165.
- (30) R. S. Roth J. R. Dennis and H. F. Mcmurdie, "Phase diagrams for ceramists Vol. VI," The American Ceramic Soc., Inc., Westerville, Ohio, (1987) Figure 6835.

Appendix 3 MnO_t を固溶した YSZ の電気伝導度と欠陥構造

A3.1 緒言

ZrO₂-Y₂O₃ 系固体電解質の電気化学特性に対する遷移金属添加の影響について数多く報告されている⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾。ZrO₂-Y₂O₃ 中に固溶した遷移金属イオンは、酸素分圧に依存してその価数が変わる。異なる価数の状態が同時に存在する酸素分圧の領域があり、ここではイオン伝導を上回る電子伝導が出現することがある。また電気的中性条件を満足するために、遷移金属イオンの還元と呼応して格子位置の酸素イオンが酸化されて気相中へ抜け、新たに酸素空孔が導入される。このように遷移金属を含む ZrO₂-Y₂O₃ 系固体電解質の電気化学特性には極めて興味深いものがある。Shoular と Kleitz は、Ce の添加により YSZ 表面での電極反応が加速されると報告している⁽⁵⁾。同様に Ti、Fe、Cu についてもその効果について検討されている⁽²⁾。しかしながらその電気化学的特性が十分に理解されているわけではない。YSZ に対する Ce の添加は、電子伝導度の増大をもたらすが、その一方でイオン伝導度を低下させる⁽⁴⁾。還元雰囲気下では酸素空孔濃度が増大するにもかかわらず、イオン伝導度の増加はない。Liou と Warrell が Ti の添加により酸素分圧とは無関係に電子伝導度が増大すると報告⁽⁷⁾している一方で、Kobayashi らは、電子伝導度の増大は、欠陥構造から予想される通り、酸素分圧の-1/4 に比例すると報告している⁽¹³⁾。また Ti もイオン伝導度を低下させるがその酸素分圧依存性はない。Kawada らは、Mn の添加が、低酸素分圧下でのイオン伝導度の低下と電子伝導度の低下、および高酸素分圧下でのホール伝導度の増大をもたらすことを報告している⁽¹⁰⁾。このように遷移金属の固溶による ZrO₂ 基電解質の電気伝導度の酸素分圧依存性については、実験結果の不一致、あるいは欠陥反応からの予想とは異なった結果が得られる場合があり、その電気化学特性は未だに統一的に説明されていない。

さて、Appendix 1 において、電解質の厚みが 200 μm の SOFC を 1273 K で運転すると、3.6 ks (100h)程度の短時間で、粒界拡散⁽¹⁴⁾により Mn がカソード側からアノード側に達し

得ることを示した。その場合、遷移金属である Mn を含む ZrO_2 基固体電解質が、酸化雰囲気から還元雰囲気に至る広範な酸素分圧下に曝されることで、アノード、カソード間で Mn イオンの価数が変わり、電解質の電気化学特性が変化することが予想される。そこで本章では、 $(ZrO_2\cdot 3mol\%Y_2O_3)_{1-x}(MnO_t)_x$ ($x = 0\sim 0.076$) の電気伝導度の酸素分圧依存性を明らかにし、欠陥構造の観点から考察する。

A3.2 実験方法

A3.2.1 試料の作製

所定量の 3mol% の Y_2O_3 を含むサブミクロンの ZrO_2 粉末 (東ソー TZ-3Y) と、所定量のサイズが 2 μm 以下の Mn_3O_4 粉末 (添川理化学 純度 99.9 mass% 以上) を YZT (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) 製ボールミルを用いて 86.4ks (24 h) 間粉砕、混合した。得られた混合粉体を 100 MPa の圧力でプレス成型したのち、大気中 1673K で焼成して直径 55mm、厚さ 5mm の焼結体を得た。この焼結体からダイヤモンドカッターにより縦 4mm 横 3mm 長さ 40mm の棒状体を切り取り、電気伝導度測定に供した。また焼結体の一部を粉砕して粉末 X 線回折分析 (Philips PW1700, Co-K α radiation) を行い、1673 K での安定相⁽¹⁵⁾ が得られていることを確認した。また、誘導プラズマ発光分光分析により組成分析を行った。試料の寸法と重量から計算した見かけの密度と、熱膨張率を

Table A3-1 List of chemical composition, density and relative density, X_{Mn} represents x in $(ZrO_2\cdot 3mol\%Y_2O_3)_{1-x}(MnO_t)_x$.

Sample	X_{Mn}	Density	Relative density
		$10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	%
Mn-3YSZ	0	6.017	99.6
	0.030	5.675	95.5
	0.052	5.438	92.3
	0.076	5.732	98.6

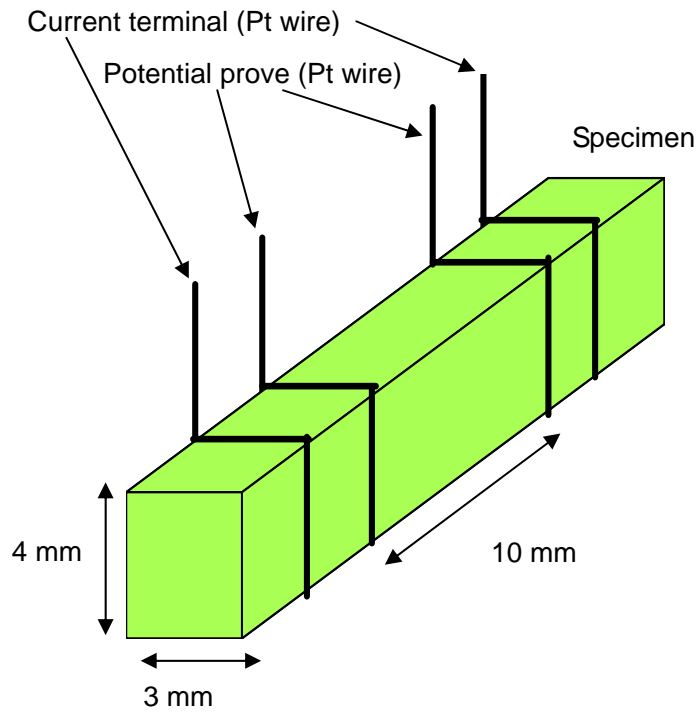


Figure A3-1 Schematic illustration of specimen for measuring electrical conductivity by DC-four terminal method.

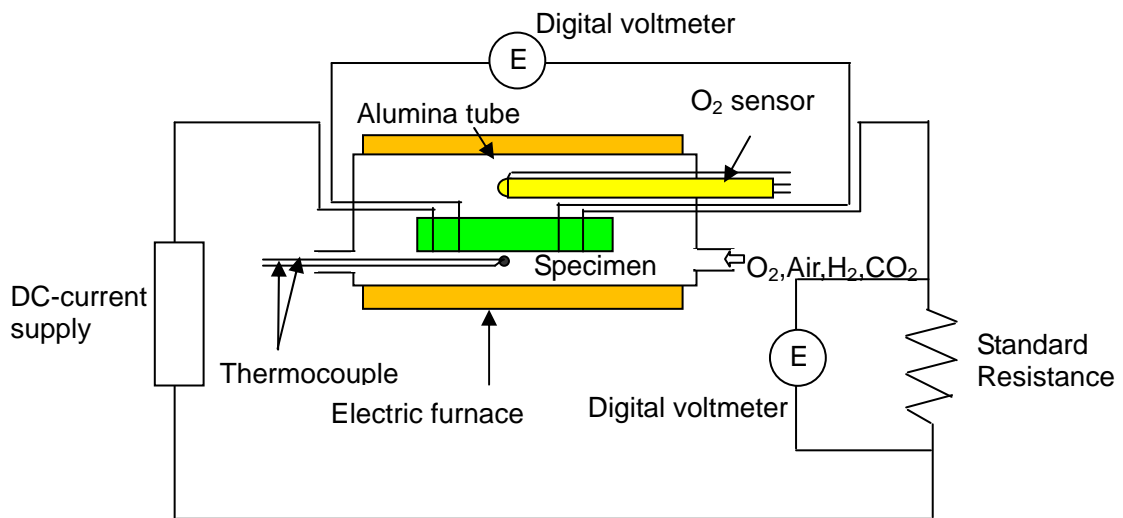


Figure A3-2 Schematic drawing of experimental apparatus for electrical conductivity measurement at various oxygen potentials.

$1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ として⁽¹⁶⁾, 格子定数⁽¹⁵⁾から計算した理論密度をもとに相対密度を決定した。相対密度は 0.92 以上であった。サンプルの組成, 見かけの密度, 相対密度を表 A3-1 にまとめた

A3. 2. 2 電気伝導度測定

直流 4 端子法により導電率測定を行った。図 A3-1 に示すように, 直径 0.3 mm の白金線を試料の長手方向に垂直に 4 か所, 10 mm 間隔で巻き付け, 内側の 2 か所を電圧端子, 外側の 2 か所を電流端子とした。良好な電氣的接触を得るために, 白金線と試料の間に少量の白金ペースト (徳力 8301) を塗布した。試験装置 (図 A3-2) は第 2 章で使用したものと同様である。酸素分圧 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-15} \text{ Pa}$, 温度 1273 K, 1323 K, および 1373 K の条件下で行った。温度は, 先端を試料に接触させた Pt-Pt(13%Rh)熱電対で測定した。雰囲気中の酸素分圧は O_2 , 空気, H_2 , CO_2 混合ガスにより制御した。

A3. 2. 3 酸素分圧のモニタリング

緻密な $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 製一端閉管 (日本化学陶業 ZR-8Y, 外径 10mm x 内径 7 mm x 長さ 450 mm) を用いて図 A3-3 に模式的に示した酸素濃度電池による酸素センサーを構成した。電池式はつぎのとおりである。

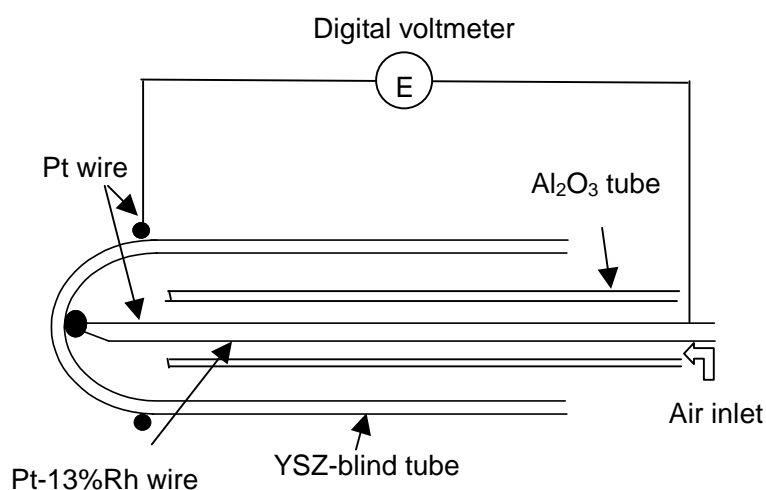
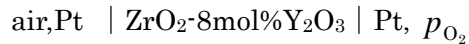


Figure A3-3 Schematic illustration of the oxygen sensor constituted of the oxygen concentration cell using yttria-stabilized zirconia solid electrolyte tube.



この濃淡電池の起電力 E は、Nernst の式を用いて式(A3-1)のとおり表すことができる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{0.21 \times 10^5 / \text{Pa}} \quad (\text{A3-1})$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 p_{O_2} は、試料雰囲気中の酸素分圧である。この酸素センサーを試料近傍に配置し、両端の起電力を高入力インピーダンスのデジタルボルトメーター (HP 34401A) で測定し、起電力法により試料雰囲気中の酸素分圧をモニターした。

A3.3 実験結果

A3.3.1 電気伝導度の酸素分圧依存性

$(\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ ($x = 0, 0.030, 0.052, 0.076$) の 1273 K, 1323 K, 1373 K で電気伝導度と酸素分圧の関係を図 A3-4 に示した。酸素分圧が 1×10^5 Pa から 1 Pa の領域では、所定温度において酸素分圧を低下、および増大させた場合、電気伝導度はそれぞれ経時的に上昇、低下したが、その経時変化が無くなり、7.2ks(2 h)以上経過したのちのデータを採用した。還元方向、酸化方向とも測定値は酸素分圧に対して同一の値が得られており、気相と試料が平衡状態にあることが確認された。

いずれの MnO_t 濃度においても、同一の酸素分圧に対しては、温度が高いほど電気伝導度が高かった。 MnO_t を含まない場合、電気伝導度の酸素分圧依存性はなかった。しかし MnO_t を含む場合、電気伝導度と酸素分圧の関係において屈曲が生じた。すなわち、ある酸素分圧までは、酸素分圧の低下とともに、電気伝導度は増大し、それ以下の酸素分圧では一定となった。電気伝導度と酸素分圧の関係において屈曲が生じる酸素分圧は、 $X = 0.052$ の場合、1273 K で 4.3×10^{-2} Pa, 1373 K で 4.9 Pa, $X = 0.076$ の場合、1273 K で 3.7×10^{-5} Pa, 1373 K で 6.2×10^{-2} Pa であった。温度を変化させて、広範な酸素分圧領域において測

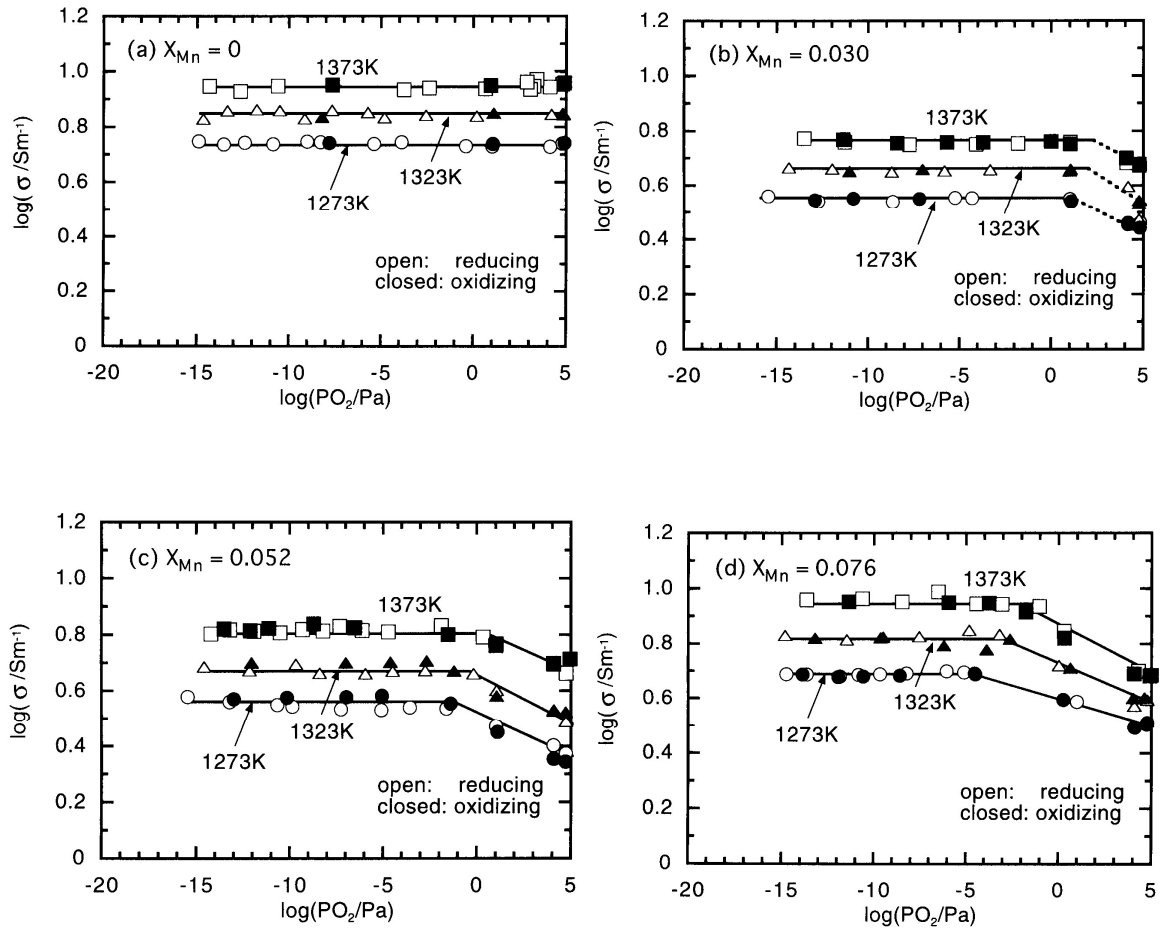


Figure A3-4 Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity (σ) of $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ at 1273, 1323 and 1373 K. The MnO_t concentration X_{Mn} is (a) 0, (b) 0.030, (c) 0.052 and (d) 0.076 in which X_{Mn} represents x in $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$. Open marks represent the data measured in the direction of decreasing oxygen partial pressure and closed marks represent those measured in the direction of increasing oxygen partial pressure.

定を実施したが、測定後試料を詳細に目視観察したところ、クラックの発生の無いことを確認した。

A3. 3. 2 電気伝導度の MnO_t 濃度依存性

(ZrO₂-3mol%Y₂O₃)_{1-x}(MnO_t)_x の 1273 K における、酸素分圧 1 x 10⁵ Pa と 1 x 10⁻¹³ Pa での電気伝導度と MnO_t 濃度との関係を図 A3-5 に示した。表 A3-1 に示したように、試料の相対密度は MnO_t 濃度によって異なり、その幅は 92.3% から 99.6% であった。相対密度の電気伝導度への影響を除くために、粒子分散系複合材料で、分散相の濃度が低い範囲で成立するといわれている式 (A3-2) で表される Maxwell の式により理論密度 100 % に補正した電気伝導度を採用した。なお、補正による電気伝導度の増加は 1~12% であった。

$$\sigma_d = \sigma_p \frac{1+P}{1-P} \quad (\text{A3-2})$$

ここで、 σ_d 、 σ_p 、 P はそれぞれ、緻密体の電気伝導度、多孔体の電気伝導度、気孔率である。

いずれの酸素分圧においても、わずか 3.0 mol% の MnO_t の固溶により電気伝導度は大きく低下した。しかしながら、5.2 mol% を超えると MnO_t 濃度の増加とともに電気伝導度は緩やかに上昇した。また MnO_t を固溶した場合、同一の MnO_t 濃度では、還元雰囲気である酸素分圧 1 x 10⁻¹³ Pa の方が、酸化雰囲気である酸素分圧 1 x 10⁵ Pa よりも電気伝導度は高かった。さらに電気伝導度の増分は、MnO_t 濃度の増加による場合よりも、酸化雰囲気から還元雰囲気への変化による場合の方が大きかった。

A3. 4 考察

A3. 4. 1 欠陥構造

Appendix 2 で示したように、Y₂O₃ が ZrO₂ に固溶すると、その格子定数が小さくなる⁽¹⁵⁾ ことから、イットリウムイオンはジルコニウムイオン格子位置に入る。その溶解反応は、Kröger-Vink の表記を用いて以下のように表される。



ここで Y_{Zn} 、 $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 、 V_{O} は、それぞれジルコニウムイオンサイトを占める有効電荷-1 のイッ

トリウムイオン、酸素イオンサイトを占める有効電荷ゼロの酸素イオン、有効電荷+2の酸素空孔である。

Yokokawa らは、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中では、Mn イオンの価数は+3と+2であり、その存在比が酸素分圧により変化すると報告している⁽¹⁸⁾。また、Kawada らは、酸素分圧の違いによる Mn イオンの価数の変化を電子スピン共鳴 (ESR: Electron Spin Resonance) 分析により確認し、1273 K、空気中では、YSZ に固溶した Mn イオンの大部分は価数が+3 であるが、酸素分圧が 1×10^{-10} Pa 以下になると還元されてすべて+2 になると報告している⁽⁹⁾。また、YSZ に MnO_t が固溶すると格子定数が小さくなることから⁽¹⁵⁾、Mn イオンはジルコニウムイオン格子位置に入る。その溶解反応は次のように表される。

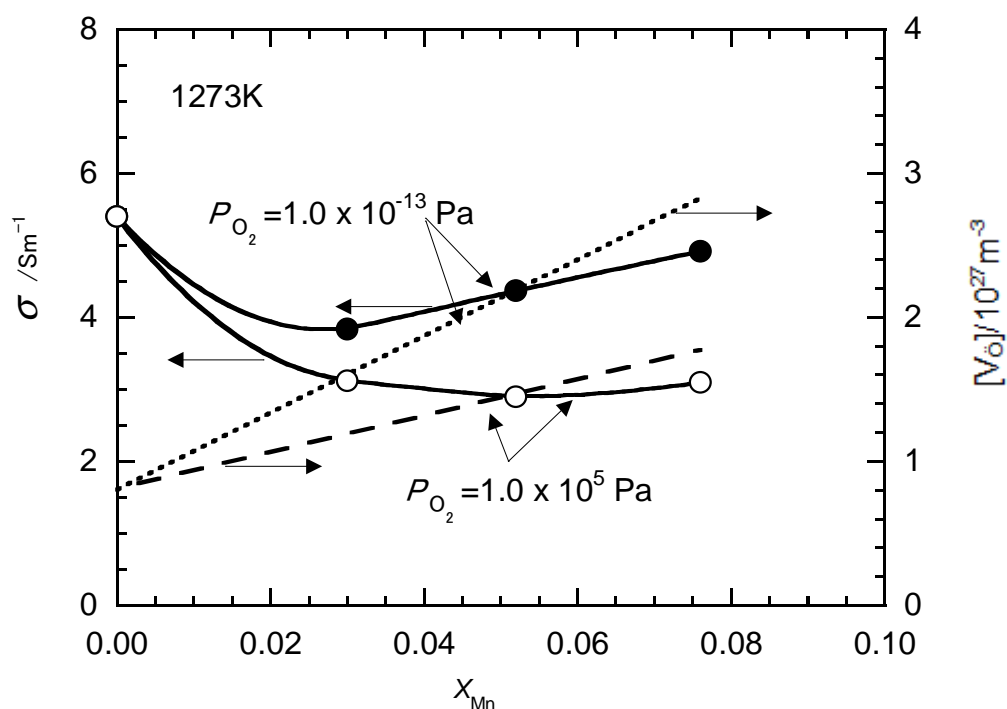


Figure A3-5 Electrical conductivity (σ) of $(\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ versus MnO_t concentration (X_{Mn}) at two different oxygen partial pressures of 1×10^5 Pa and 1×10^{-13} Pa at 1273 K. The conductivity data are corrected to 100 % of relative density. X_{Mn} represents x in $(\text{ZrO}_2\text{-3mol\%Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$. Estimated oxygen vacancy concentration ($[V_\delta]$) at each oxygen partial pressure is also presented.

$$\text{MnO}_{1.5} = \text{Mn}_{\text{Zr}}^{\cdot} + \frac{3}{2} \text{O}_0^{\times} + \frac{1}{2} \text{V}_0^{\cdot\cdot}, \quad (\text{A3-4})$$

ここで $\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\cdot}$ は、ジルコニウムイオンサイトに位置する有効電荷・1 価の Mn イオンである。

酸素分圧が $1 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ 以下では、ジルコニウムイオンサイトにある Mn^{3+} が Mn^{2+} に還元され、電気的中性条件を満足するために次のように酸素空孔を生成する。

$$\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\cdot} + \frac{1}{2} \text{O}_0^{\times} = \text{Mn}_{\text{Zr}}^{\cdot\cdot} + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{V}_0^{\cdot\cdot} \quad (\text{A3-5})$$

ここで $\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\cdot\cdot}$ は、ジルコニウムイオンサイトに位置する有効電荷・2 の Mn イオンである。

なお、目視観察により、 $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ の色が、空気中では黒色であったのに対して、酸素分圧 $1 \times 10^{-13} \text{ Pa}$ では、明灰色に変化していることを確認した。 Mn_2O_3 および MnO の色がそれぞれ黒色、灰緑色であることを考慮すれば⁽¹⁹⁾、このことは Mn イオンが還元されて、その価数が、+3 から+2 に変化したことを示している。

A3. 4. 2 酸素空孔濃度と易動度

本実験で得られた 1273 K~1373 K, 酸素分圧 $1 \times 10^{-13} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ での $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ の電気伝導度に関する重要な知見は、つぎのとおりである。

- ・ MnO_t を含まない場合、温度一定の条件下では、電気伝導度は酸素分圧に関係なく一定である。 MnO_t を含む場合には、酸素分圧 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の範囲で、酸素分圧が低くなると電気伝導度が増大し、それ以下の酸素分圧では電気伝導度は一定となる。
- ・ わずか 3.0 mol% の MnO_t の固溶により電気伝導度は大きく低下するが、 MnO_t が 5.2 mol% 以上では、 MnO_t の濃度の増加とともに電気伝導率は緩やかに上昇する。また、その上昇の程度は、酸化雰囲気よりも還元雰囲気の方が大きい。

安定化ジルコニアの電気伝導度は、イオン伝導度と電子伝導度の和である。また電子伝導度は、電子とホールによる伝導度の和である。Kawada らは 1273 K において、イオンブロッキング電極を用いた直流分極法、および酸素濃淡電池を用いた起電力法により、 $(\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{MnO}_t)_{0.04}$ の電子伝導度、イオン輸率を測定し、酸素分圧が $1 \times 10^{-15} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲では、イオン伝導度が電子伝導度より 2 桁大きいこと、および酸素イオンの

輸率がほぼ1であることを報告している⁽¹⁰⁾。したがって、 $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{-(MnO)}_x$ についてもイオン輸率が1であり、電子伝導度はイオン伝導度に比較してかなり小さいと判断できる。それゆえ、Kawadaらの測定とは Y_2O_3 濃度の違いはあるものの、本実験では酸素分圧の低下とともに $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{(MnO)}_x$ の電気伝導度が上昇したが、この原因が電子伝導度の増大によるものとは考えられない。測定された電気伝導度はイオン伝導度に等しいといえる。式(A3-4)は、低酸素分圧下において酸素空孔濃度が増加し、イオン伝導度が増大することを示唆している。本実験結果はその予想を裏付けている。

しかしながら、Kawadaらの $(\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{(MnO)}_x$ の電気伝導度の酸素分圧依存性に関する報告では、酸素分圧が 10^5 から 10^{-7} Paの範囲では、酸素空孔の増大にもかかわらず、酸素分圧の低下とともに電気伝導度が低下しており⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾、本実験結果とは全く異なっている。両者の差異は Y_2O_3 濃度のみであり、酸素分圧依存性の違いについては現時点では不明である。それぞれの組成、温度において電気伝導度の酸素分圧依存性に屈曲が現れる酸素分圧を表A3-2に示した。電気伝導度が酸素分圧に依存しない低酸素分圧下では、 Mn^{3+} は Mn^{2+} に還元されている。純粋な Mn_3O_4 と MnO の平衡酸素分圧も同表に示した。 Mn^{2+} が安定となる最高酸素分圧は、すべての MnO_t 濃度において温度の上昇とともに上昇した。このことは、 Mn_3O_4 と MnO の平衡酸素分圧が、温度の上昇とともに上昇することに対応している。

一般にイオン結晶の電気伝導度は、電荷担体の濃度とその易動度の積に比例する。したがって MnO_t の固溶により酸素空孔の濃度が増大するにもかかわらず電気伝導度が低下するのは、酸素空孔がドーパントイオンにトラップされることによる有効な電荷担体濃度の低下、あるいは電荷担体である酸素空孔の易動度の低下が考えられる。いずれも電荷担体濃度を式(A3-3)、式(A3-4)、式(A3-5)で生じる酸素空孔濃度と考えれば、電気伝導度の低下は見かけの易動度の低下とみなせる。 $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{(MnO)}_x$ の1273 Kにおける酸素イオンの見かけの易動度と MnO_t 濃度の関係を図A3-6に示した。酸素分圧 1×10^5 PaではMnイオン価数が+3、酸素分圧 1×10^{-13} Paでは+2として計算した。計算においては+3価のイトリウムイオンの当量の1/2、+3価のMnイオンの当量の1/2、+2価のMnイオンの当量、以上の合計に等しい量の酸素空孔が存在するものとした。いずれの酸素分圧においても、

Table A3-2 List of oxygen partial pressures at the bent on conductivity - oxygen partial pressure relations. *: There is no bent. **: Bents can not be estimated. The calculated oxygen partial pressures of pure Mn₃O₄/MnO is also presented.

Sample	X_{Mn}	p_{O_2} in bent / Pa		
		1273 K	1323 K	1373 K
Mn-3YSZ	0	*	*	*
	0.030	**	**	**
	0.052	4.3×10^{-2}	3.3×10^{-1}	4.9
	0.076	3.7×10^{-5}	1.6×10^{-3}	6.2×10^{-2}
Mn ₃ O ₄ /MnO	-	9.41×10^{-2}	4.67×10^{-1}	2.07

わずか 3 mol%の MnO_tの固溶により酸素空孔の易動度は大きく低下する。また、同一の酸素空孔濃度のもとでは、低酸素分圧の場合の方が易動度は大きい。1273 ~1373 K, 酸素分圧 1×10^5 Pa (酸化雰囲気), および 1×10^{-13} Pa (還元雰囲気) における電気伝導度と絶対温度の積(σT)の活性化エネルギーと MnO_t濃度の関係を図 A3-7 に示した。いずれの雰囲気下においても、活性化エネルギーは MnO_t濃度の増加とともに増大する。また、MnO_t濃度が同一であれば、還元雰囲気の方が活性化エネルギーは低い。この事実は酸素空孔は還元雰囲気の方がより動きやすいことを示しており、還元雰囲気の方が見かけの易動度が大きいという結果を支持している。

Strickler と Carlson の報告⁽²⁰⁾をもとに計算したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)とカルシア安定化ジルコニア(CSZ)中の酸素イオンの易動度と酸素空孔濃度の関係を図 A3-6 に示した。両者ともある酸素空孔濃度以上になると急激に易動度が低下している。急激な低下がはじまる酸素空孔濃度は、YSZ については $2.6 \times 10^{27}/m^3$, CSZ については、 $4.0 \times 10^{27}/m^3$ である。

酸素空孔濃度の増加に対する易動度の急激な低下の理由として、前述の 2 通り考えることができる。ひとつは酸素空孔濃度の増大により、ドーパントイオンにトラップされて有効な酸素空孔濃度が減少することである。すなわち欠陥クラスター $(Ca_{Zr}^{2+} V_O^{\bullet})^x$, または $(2Y_{Zr}^{3+} V_O^{\bullet})^x$ が形成されることにより、酸素空孔の一部がドーパントに捕捉されて電荷担体

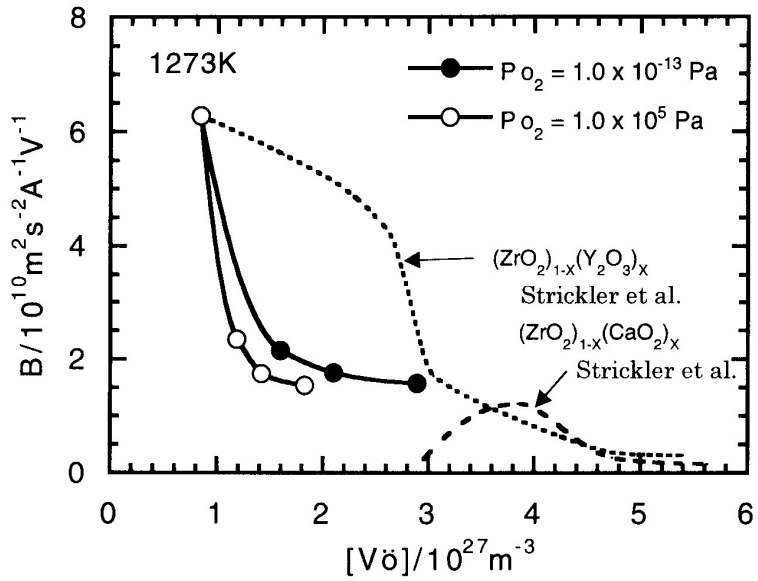


Figure A3-6 Calculated oxygen vacancy mobility (B) in $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol\%Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ versus MnO_t concentration (X_{Mn}) at two different oxygen partial pressures: $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ and $1 \times 10^{-13} \text{ Pa}$ at 1273 K, as a function of estimated oxygen vacancy concentration ($[\text{V}_\text{O}^\bullet]$).

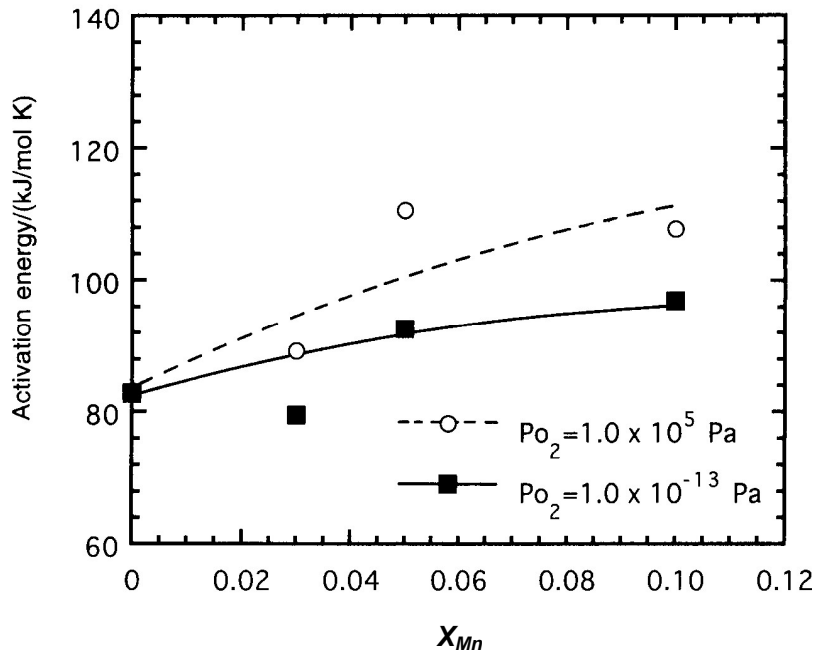


Figure A3-7 Activation energy of electrical conductivity of $(\text{ZrO}_2\text{-}3 \text{ mol\%Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ at two different oxygen partial pressures: $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ and $1 \times 10^{-13} \text{ Pa}$ in the temperature range from 1273 to 1373 K versus MnO_t concentration (X_{Mn}).

として機能しなくなることである⁽¹⁰⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾。欠陥クラスターはクーロン力により形成される⁽²³⁾、あるいはドーパントの固溶による格子の歪みを緩和するために形成される⁽²⁴⁾と考えられている。他のひとつは、酸素空孔濃度が高くなると酸素空孔同士の相互作用が無視できなくなり、お互いの動きが制約されることによる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾と考えられている。そのため、易動度の低下と活性化エネルギーの増大をもたらす⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

Nakamura と Wagner は、既往の CSZ、および YSZ のイオン伝導度測定結果をもとに、イオン伝導度の酸素空孔濃度依存性において、いずれも極大値（CSZ の場合、12～13mol%CaO, YSZ の場合、6.5～7.0 mol%）を有することに着目して、欠陥クラスターの形成を予測している⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。しかしながら Veal ら⁽³⁰⁾、および Zschenck ら⁽³¹⁾は、拡張 X 線吸収微細構造解析（EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure）を行った結果、欠陥クラスターの存在は確認できないと報告している。Zschenck ら⁽³¹⁾が用いた試料は、 $\text{ZrO}_2\text{-}3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ であった。これは、電気伝導度と酸素空孔濃度の関係において、極大値に至るよりも低い Y_2O_3 濃度である。Veal らは、 $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.09 \sim 0.40$) について、酸素空孔はドーパントの隣ではなく、ジルコニウムイオンの最近接位置に存在すると報告している⁽²⁹⁾。彼らは電気伝導度のピークを含む広い Y_2O_3 濃度範囲を対象に分析を実施している。一方 Cole らは、 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ （ドーパント濃度はいずれも 5 mol%）について EXAFS 解析を行った⁽³²⁾。その結果、欠陥クラスターの形成にはドーパントのイオン半径が関係して、イオン半径の小さな Er^{3+} は欠陥クラスターを形成しないが、イオン半径の大きな La^{3+} は欠陥クラスターを形成すると報告している。 $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ には欠陥クラスターが存在しないこと^{(29)・(31)}、および Mn^{3+} のイオン半径は 65 pm, Mn^{2+} のイオン半径は 93 pm, Er^{3+} のイオン半径は 88 pm であるから、Mn イオンのイオン半径は Er^{3+} より小さいか同等であることの 2 点を考慮すれば、 $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ に 3mol% の MnO_t が固溶することによる酸素イオンの易動度の大きな低下の原因は、欠陥クラスターの形成ではなく、酸素空孔同士の相互作用の増大と考えるのが妥当である。

MnO_t を固溶した $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ では、還元雰囲気下で酸素空孔の易動度が增大するが、これは Mn イオンが還元されてイオン半径が大きくなることに原因があると考えられる。しかしながら、以上の事実を明確に理由付けするだけの確証は現在のところ得られてい

ない。

A3.5 結言

$(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MnO}_t)_x$ ($x=0, 0.030, 0.052, 0.076$)の電気伝導度を 1273 K, 1323 K, 1373 K において、種々の酸素分圧下で測定した^{*}。MnO_tを固溶する場合、酸素分圧 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{-1}$ Pa の範囲では、酸素分圧の低下とともに電気伝導度は増大し、 1×10^{-1} Pa 以下では酸素分圧に依存しない。酸素分圧の低下とともに電気伝導度が増大する理由は、電解質中の Mn³⁺が Mn²⁺に還元されるのにもない酸素空孔が新たに導入されることにより、電荷担体である酸素空孔濃度が増加するためと考えられる。また電気伝導度と MnO_t濃度の関係においては、3.0 mol%の MnO_tの固溶により電気伝導度は大きく低下し、それ以上の MnO_t濃度では緩やかに上昇する。はじめの電気伝導度の低下は、MnO_tの固溶により増加した酸素空孔同士の相互作用の増大による易動度の低下によるものであり、MnO_t濃度増加にともなう電気伝導度の緩やかな増大は、易動度の低下を上回る酸素空孔濃度の増加によると考えられる。同一酸素空孔濃度の場合、還元雰囲気(1×10^{-13} Pa)の方が酸化雰囲気(1×10^5 Pa)の場合より酸素空孔の易動度が大きい。この事実は電気伝導度の活性化エネルギーが、還元雰囲気の方が小さいことから支持される。これには Mn イオンが還元されてイオン半径が大きくなることが関係していると考えられるが、現時点では理由付けできない。遷移金属酸化物をドーパした安定化ジルコニアの電気伝導度のドーパント濃度および酸素分圧依存性の理解には、ドーパントの濃度、イオン半径を因子としてジルコニウムイオン、ドーパントイオン、酸素空孔の分布状態とこれらの理想的な位置からのずれ等、構造についての更なる検討が必要である。

^{*}本章の内容の一部は Materials Transactions, JIM, Vol. 39, No. 11 (1998) 1115 - 1120 で公表済。転載許可を要する Fig.A-4, A3-5, A3-6, A3-7, Table A3-1, A3-2 については許可取得済。

Appendix 3 参考文献

- (1) R. V. Wilhelm, Jr. and D. S. Howarth, "Iron Oxide-doped Yttria-Stabilized zirconia Ceramic: Iron Solubility and Electrical Conductivity," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58** (1979) 228-232.
- (2) P. Fably and M. Kleitz, "Electrochemical Characterization of the Point Defects Associated with Copper Dissolved in Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 2183-2187.
- (3) M. J. Verkerk, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, "Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia," *J. Mater. Sic.*, **131** (1982) 3113-3122
- (4) B. Calès and J. F. Baumard, "Mixed Conduction and Defect Structure of ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 Solid Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2407- 2413.
- (5) E. J. L. Schouler and M. Kleitz, "Electrocatalysis and Inductive Effects at the Gas, Pt/Stabilized Zirconia Interface," *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1045-1050.
- (6) M. Jayaratna, M. Yoshimura and S. Somiya, "Electrical conductivity of Cr_2O_3 -doped Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ," *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 2011-2016.
- (7) S. S. Liou and W. L. Worrrell, "Electrical Properties of Novel Mixed-Conducting Oxides," *Appl. Phys.*, **A49** (1989) 25-31.
- (8) B. A. Hassel and A. J. Burggraaf, "Microstructure and thermal stability of Fe, Ti, and Ag implanted yttria-stabilized zirconia," *J. Appl. Phys.*, **A53** (1991) 155-163.
- (9) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Anzai, "Reaction between Solid Oxide Fuel Cell Materials," *Solid State Ionics*, **50** (1992) 189-196.
- (10) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Electrical properties of transition-metal-doped YSZ," *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 418-425.
- (11) T. Norby and M. Hartmanov'a, "Electrical conductivity and ionic transport number of YSZ and Cr-doped YSZ single crystals at 200-1000°C," *Solid State Ionics*, **67**

- (1993) 57-64.
- (12) M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst, F. Hartgers and A. J. Burggraaf, "Effect of additives on densification and deformation of tetragonal zirconia," *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 5374-5832.
- (13) K. Kobayashi, Y. Kai, S. Yamaguchi, N. Fukatsu, T. Kawashima and Y. Iguchi, "Electronic Conductivity Measurements of 5 Mol-Percent TiO₂-Doped YSZ by a DC-Polarization Technique," *Solid State Ionics*, **93** (1997) 193-199.
- (14) T. Kawashima and M. Hishinuma, "Phase Transformation of Yttria-Stabilized Zirconia (3 mol% Y₂O₃) in Fuel Cell Caused by Manganese Diffusion," *Mat. Trans. JIM*, **39** (1998) 617-620.
- (15) T. Kawashima, "Phase Equilibria in ZrO₂-Y₂O₃-MnO_t system at 1673 K," *Mat. Trans. JIM*, **40** (1999) 967-971
- (16) J. W. Adams, H. H. Nakamura, R. P. Ingel and R. W. Rice, "Thermal Expansion Behaviro of single-Crystal Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985), C228-C231.
- (17) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics Second Ed., " John Wiley & Sons, New York, (1975) p.636.
- (18) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Thermodynamic analysis on solubilities and valence slate of transition metal ions in yttria stabilized zirconia," *Int. Soc. Solid-State Ionics Lett* **2**, (1991) 7-8.
- (19) 国際科学振興財団編, "科学大辞典第二版," 丸善, 東京(2005) p. 562.
- (20) D. W. Strickler and W. G. Carlson, "Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO-Y₂O₃-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (1964) 122-127.
- (21) A. Kvist, "Electrical Conductivity," in "Physics of Electrolytes, Vol.1," ed. by L. Hladik, Academic Press, New York (1972) p. 319-346.
- (22) T. Y. Tien and E. C. Subbarao, "X-Ray and Electrical Conductivity Study of the Fluorite Phase in the System ZrO₂-CaO," *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 1041-1047.
- (23) F. A. Kröger, "Electronic Conductivity of Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Am Ceram.*

- Soc., **49** (1966) 215-218.
- (24) J. A. Kilner and R. J. Brook, "A study of oxygen ion conductivity in doped nonstoichiometric oxides, *Solid State Ionics*, **6** (1982), 237-252.
- (25) H. Schmalzried, "On Correlation Effects of Vacancies in Ionic Crystals," *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **105** (1977) 47-62.
- (26) A.I. Ioffe, D.S. Rutman and S.V. Karpachov, "On the nature of the conductivity maximum in zirconia-based solid electrolytes," *Electrochim. Acta*, **23** (1978) 141-142.
- (27) R. J. Stafford, S. J. Rothman and L. J. Routbort, "Effect of dopant size on the ionic conductivity of cubic stabilised ZrO_2 ," *Solid State Ionics*, **37** (1989) 67-72.
- (28) A. Nakamura and J. B. Wagner, Jr., "Defect Structure, Ionic Conductivity, and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 2325-2333.
- (29) A. Nakamura and J. B. Wagner, Jr., "Defect Structure, Ionic Conductivity, and Diffusion in Yttria Stabilized Zirconia and Related Oxide Electrolytes with Fluorite Structure," *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 1542-1548.
- (30) B. W. Veal, A. G. McKale, A. P. Paulikas, S. J. Rothman and L. J. Nowicki, "EXAFS Study of Yttria Stabilized Cubic Zirconia," *Physica B* **150** (1988) 234-240.
- (31) E. Zschech, G. Auerswald, E. D. Klinkenberg and B. N. Novgorodov, "Short-range Order in Yttria-Stabilized Zirconia: an EXAFS Study," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A 308** (1991) 255-259.
- (32) M. Cole, C. R. A. Catlow and P. J. Dragan, "EXAFS Studies of Doped- ZrO_2 Systems," *J. Phys. Chem. Solids*, **51** (1990) 507-513.

謝辞

本論文は筆者が東京ガス株式会社基礎技術研究所において行った研究の成果をまとめたものです。本研究の遂行にあたり多くの方々のご指導とご支援を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻・山口 周教授には、本研究を学位論文としてとりまとめるに当たり、懇切丁寧に、時には厳しくご指導いただきました。すでに研究の場を離れ、思うように執筆が進まない中で、幾度となくくじけそうになった私を激励してくださりました。山口先生には筆者が東京工業大学工学部金属工学科在学中、卒業研究のご指導も賜りましたが、先生の懇切丁寧な実験指導や、熱力学、電気化学を中心とした勉強会、さらには卒業後も学会等でお会いした際にさせていただいた先生とのディスカッションで培ったものを本研究に活かすことができました。ここに深く感謝の意を表します。

貴重なご教示を賜りました東京大学先端科学技術研究センター・香川 豊教授、東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻・森田一樹教授、東京大学生産技術研究所エネルギー工学連携研究センター・鹿園直毅教授、東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻・澁田 靖講師にこころより感謝申し上げます。先生方のご指導とご助言により検討が深まり、本論文の完成度を高めることができました。誠にありがとうございました。

筆者の強い希望を受け入れて本研究遂行の機会を与えてくださいました元東京ガス株式会社基礎技術研究所長・笠原晃明博士（故人）に感謝いたします。博士存命中に本論文をお届けできなかったことを残念に、また申し訳なく思っております。さらに本研究遂行にあたり共同研究者としてご指導、ご協力いただいた東京ガス株式会社基礎技術研究所・菱沼祐一博士（現同社スマエネ推進部長）、松崎良雄博士（現同社基盤技術部）をはじめとする同研究所燃料電池研究グループの皆さまに感謝いたします。松崎良雄博士には、本論文のとりまとめに当たり、幾度となく有意義なディスカッションをさせていただいき、また絶妙なタイミングで励ましてくださり、誠にありがとうございました。また東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻助教・三好正悟博士には的確なご指摘、ご指導をいただきましたことを深く感謝いたします。

最後になりましたが、研究の場を離れているにもかかわらず本論文の執筆に際してあたたかく見守ってくださりました筆者の直属の上司の方々をはじめとする東京ガス株式会社の皆さま、そして妻・ゆかりに深く感謝いたします。さらに筆者を支えてくださったすべての方々に、重ねて厚く謝意を表し、謝辞といたします。

2014年7月24日

発表論文

1. 本研究に関するもの

- (1) 川島 健, 松崎 良雄, “Ni/YSZ サーマット燃料極の電極性能に及ぼす粉体粒径の影響,” *Journal of the Ceramic Society of Japan* Vol. **104**, No. 4 (1996) 317 - 321. (第 5 章)
- (2) Tsuyoshi Kawashima and Masakazu Hishinuma, “Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites Using Percolation Theory,” *Materials Transactions, JIM*, Vol. **37**, No. 7 (1996) 1397 - 1403. (第 2 章)
- (3) Tsuyoshi Kawashima and Masakazu Hishinuma, “Thermal Properties of Porous Ni/YSZ Particulate Composites at High Temperatures,” *Materials Transactions, JIM*, Vol. **37**, No. 9 (1996) 1518 - 1524. (第 4 章)
- (4) Tsuyoshi Kawashima and Masakazu Hishinuma, “Phase Transformation of Yttria-Stabilized Zirconia (3 mol% Y_2O_3) in Fuel Cell Caused by Manganese Diffusion,” *Materials Transactions, JIM*, Vol. **39**, No. 5 (1998) 617 - 620.
(Appendix 1)
- (5) 川島 健, 菱沼 祐一, “多孔質 Ni/ZrO₂-Y₂O₃ サーマットの熱膨張率と残留応力,” *Journal of the Ceramic Society of Japan* Vol. **106**, No. 7 (1998) 682 - 687. (第 3 章)
- (6) Tsuyoshi Kawashima, “Electrical Conductivity and Defect Structure of Manganese Oxide-Doped Yttria-Stabilized Zirconia (3 mol% Y_2O_3),” *Materials Transactions, JIM*, Vol. **39**, No. 11 (1998) 1115 - 1120. (Appendix 3)
- (7) Tsuyoshi Kawashima, “Phase Equilibria in ZrO₂-Y₂O₃-MnO_t Ternary System at 1673 K,” *Materials Transactions, JIM*, Vol. **40**, No. 9 (1999) 967 - 971. (Appendix 2)
- (8) Tsuyoshi Kawashima, Shogo Miyoshi, Yasushi Shibuta and Shu Yamaguchi, “Particle Size Dependence of Polarization of Ni/YSZ Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells,” *Journal of Power Sources*, Vol.**234**, 15 July (2013) 147-153. (第5章)

2. 前項以外のもの

- (1) 川島 健, 山口 周, 永田 和宏, 後藤 和弘, “化学センサーを用いたソーダ基フラックスによる溶銑の脱りん反応の研究,” 日本金属学会誌, Vol. **48**, No. 8 (1984) 779 - 786.
- (2) 永田 和宏, 川島 健, 後藤 和弘, “固体鉄と熔融スラグ界面の鉄の酸化還元反応の電流効率と反応機構,” 鉄と鋼, Vol. **72**, No. 15 (1986) 2056 - 2063.
- (3) Kazuhiro Nagata, Tsuyoshi Kawashima and Kazuhiro S. Goto, “Current Efficiency and Mechanisms of Redox Reaction of Iron at the Interface between Solid Iron and Molten Slags,” The Iron and Steel Institute of Japan International., Vol. **32**, No. 1 (1992) 36-42.
- (4) Junya Kondoh, Tsuyoshi Kawashima, Shiomi Kikuchi, Yoichi Tomii and Yasuhiko Ito, “Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia I. A Study of Its Electrochemical Properties,” Journal of Electrochemical Society, Vol. **145**, No. 5 (1998) 1527 - 1537.
- (5) Kiyoshi Kobayashi, Yukiharu Kai, Shu Yamaguchi, Norihiko Fukatsu, Tsuyoshi Kawashima and Yoshiaki Iguchi, “Electronic conductivity measurements of 5 mol% TiO₂-doped YSZ by a d.c.-polarization technique,” Solid State Ionics, Vol. **93**, No. 3 (1997) 193 - 199.
- (6) 小林 清, 加藤 欽也, 川島 健, 山口 周, 井口 義章, “TiO₂をドーピングした YSZ の全電気伝導度測定,” Journal of the Ceramic Society of Japan ,Vol. **106**, No. 11, (1998) 1073 - 1078.
- (7) Kiyoshi kobayashi, Yukiharu Kai, Shu Yamaguchi , Tsuyoshi Kawashima and Yoshiaki Iguchi, “Partial Conductivity of YSZ Doped with 10 mol% TiO₂,” The Korean Journal of Ceramics, Vol.4, No.2 (1998) 114 - 121.