

# 博士論文

## 固体酸化物形燃料電池燃料極の 酸化還元サイクル特性と 微細構造に関する研究

志村 敬彬

# 目次

記号表		5
第 1 章	序論	7
1.1	エネルギー問題と地球環境	8
1.1.1	地球温暖化問題	8
1.1.2	エネルギー資源の生産と枯渇	9
1.1.3	東日本大震災とエネルギー政策の見直し	14
1.2	エネルギー変換技術	14
1.2.1	様々なエネルギー変換手法	15
1.2.2	エクセルギーの有効利用と燃料電池	15
1.3	固体酸化物形燃料電池	19
1.3.1	固体酸化物形燃料電池の原理	19
1.3.2	SOFC のシステム設計	23
1.3.3	SOFC の課題	23
1.3.4	酸化還元サイクル	24
1.4	研究目的	38
1.5	本論文の構成	38
第 2 章	実験・計算手法	39
2.1	Redox サイクル運転	40
2.1.1	SOFC セルの作成	40
2.1.2	発電実験	43
2.1.3	交流インピーダンス法と分極抵抗の算出	45
2.2	電極微細構造定量化手法	48
2.2.1	SEM 試料作製	48
2.2.2	FIB-SEM による連続断面画像取得	48
2.2.3	画像処理	50
2.2.4	構造パラメータの算出	53
2.2.5	酸化・還元途中の試料観察	56
2.3	格子ボルツマン法による過電圧計算	57
2.3.1	交換電流と YSZ イオン伝導率のフィッティング	66

第 3 章	発電実験	68
3.1	予備実験 . . . . .	69
3.2	Redox サイクル実験 . . . . .	72
3.2.1	100 h discharge test と 4 redox test 結果 . . . . .	72
3.2.2	100 h discharge test, 4 redox test, 1 redox test, 10 redox test の比較	72
3.3	本章のまとめ . . . . .	78
第 4 章	燃料極微細構造の観察と構造パラメータの定量化	80
4.1	燃料極構造変化 . . . . .	81
4.2	構造パラメータ . . . . .	81
4.3	Redox サイクル中の微細構造変化に関する考察 . . . . .	103
4.4	本章のまとめ . . . . .	105
第 5 章	格子ボルツマン法による過電圧予測	107
5.1	過電圧計算結果 . . . . .	108
5.2	交換電流密度およびイオン伝導率変化に関する考察 . . . . .	116
5.3	本章のまとめ . . . . .	118
第 6 章	酸化・還元のマカニズムと構造変化	119
6.1	酸化・還元途中の構造変化 . . . . .	120
6.1.1	酸化・還元途中構造の観察と三次元再構築による構造パラメータの 評価 . . . . .	120
6.1.2	酸化・還元のマカニズムに関する考察 . . . . .	125
6.1.3	Redox 時の構造変化メカニズムに関する考察 . . . . .	137
6.1.4	酸化・還元プロセスに関する考察 . . . . .	137
6.2	酸化・還元プロセスのパラメータ依存性の検証 . . . . .	139
6.2.1	実験手法 . . . . .	139
6.2.2	酸化途中構造観察結果 . . . . .	140
6.2.3	還元途中構造観察結果 . . . . .	150
6.2.4	Redox 時の構造変化とパラメータ依存性に関する考察 . . . . .	154
6.3	本章のまとめ . . . . .	155
第 7 章	性能変化と微細構造の相関に関する考察および微細構造変化モデル	156
7.1	Redox サイクルにおける性能変化と微細構造の相関に関する考察 . . . . .	157
7.1.1	Redox 前後とその後の通電のプロセス . . . . .	157

---

7.1.2	Redox サイクル . . . . .	157
7.2	Redox サイクルでの構造変化モデル . . . . .	158
7.3	本章のまとめ . . . . .	160
第 8 章	結論	161
8.1	結論 . . . . .	162
8.2	今後の展望 . . . . .	163
参考文献		165
謝辞		176

# 記号表

$C$	体積モル濃度 [mol/m <sup>3</sup> ]
$\vec{c}_i$	格子速度
$D$	拡散係数 [m <sup>2</sup> /s]
$E_A$	活性化エネルギー [eV]
$F$	ファラデー定数 [C/mol]
$f_i$	速度分布関数
$f_i^{eq}$	Maxwell の平衡速度分布関数
$G$	Gibbs の自由エネルギー [J]
$i$	電流密度 [A/cm <sup>2</sup> ]
$i_0$	三相界面長さあたり交換電流密度 [A/m]
$i_{\text{reac}}$	反応電流 [A/m <sup>3</sup> ]
$k$	ボルツマン定数 [J/K]
$L$	電極厚さ [m]
$L_{\text{TPB}}$	三相界面密度 [m/m <sup>3</sup> ]
$M$	分子量
$N_i$	モル流束 [mol/m <sup>2</sup> · s]
$N_A$	アボガドロ数 [1/mol]
$p$	圧力 [Pa]
$R$	一般気体定数 [J/K · mol]
$r$	平均空隙径 [m]
$\Delta t$	時間刻み [s]
$t^*$	緩和時間
$T$	温度 [K]
$T_N$	規格化温度
$w_i$	反応生成項
$y$	モル分率

## ギリシャ文字

---

$\alpha$	交換電流の水素分圧依存性
$\beta$	交換電流の水蒸気分圧依存性
$\epsilon$	体積分率または分子間力定数
$\eta$	過電圧 [V]
$\theta$	電気化学反応の移動係数
$\mu$	化学ポテンシャル [J/mol]
$\tilde{\mu}$	電気化学ポテンシャル [J/mol]
$\sigma$	導電率 [S/m]
$\tau$	屈曲度ファクタ
$\Omega_D$	換算衝突積分
$\zeta$	分子間力定数

## 添字

---

$e^-$	電子
$O^{2-}$	酸化物イオン
$H_2O$	水蒸気
$H_2$	水素

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 エネルギー問題と地球環境

21世紀を迎えた今、人類はかつてない混迷に陥っている。出口の見えない地球温暖化問題、依然として続く化石燃料への大幅な依存と燃料の枯渇問題、さらにはエネルギー資源を巡る争いが国家間の軋轢や地域紛争を生み出している。近年増え続けている異常高温や干ばつ、局地的な豪雨や豪雪などの異常気象も地球温暖化の影響と指摘されることもしばしばである。国際社会はこれらの問題に様々な角度から取り組んできた。しかし現実には世界のエネルギー消費は増えつづけ、温室効果ガスの排出量は増加の一途を辿っている。さらには東日本大震災に伴う福島第一原発の事故は、日本のみならず世界的にもエネルギー政策を根底から見直すことを迫る契機となった。

### 1.1.1 地球温暖化問題

20世紀末から続く地球温暖化問題は、京都議定書の合意をもって世界的な進展を見たかに思えた。京都議定書とは、各参加国が温室効果ガスの排出削減目標を1990年を基準として設定し、期限までに目標達成を目指すものであった [1]。しかし、締結当時最大の温室効果ガス排出国であったアメリカが批准を拒否し独自の対策をとることを決め、現在最大の温室効果ガス排出国である中国や同3位のインドには削減目標が課されないなど、世界的な足並みが揃ったとは言えなかった [2]。2011年に第二約束期間の設定により議定書の延長が決まり、空白期間が生じることは免れたが、日本を始めとしてこの期間には削減目標を設けていない国もある。相変わらず途上国側の主張と先進国の足並みは乱れたままとなっている。

一方、国連などにより設立された、気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) は学術的観点から定期的に報告書を発表しており、それは地球温暖化に関して最も世界的に権威のある知見とされている。2014年に発表された第5次評価報告書によれば、気候変動の最大の寄与は大気中の二酸化炭素の増加であり、気候システムに対する人間の影響は明瞭であると述べている [3]。そして、2100年までに気温上昇を産業革命以前に比べ2°C以内に抑えられなければ、生態系、気象への影響が大きくなり、食糧生産の減少やそれに伴う紛争や貧困を引き起こすと指摘している [4]。2°C以内の増加を抑えるためには、21世紀半ばまでに人為起源の温室効果ガスの排出を大幅に削減する必要があると述べており、具体的な数値としては2050年に2010年比で40~70%程度の削減を挙げている。そのためにはエネルギーシステムと潜在的な土地利用の大規模な変化が必要であると述べている [5]。

このように世界的に温室効果ガスの削減の必要性が認識されている中、世界のエネルギー消費量と温室効果ガスの排出は増加を続けている。図1.1に、世界の地域別の一次エネルギー消費量と温室効果ガスの排出は増加を続けている。



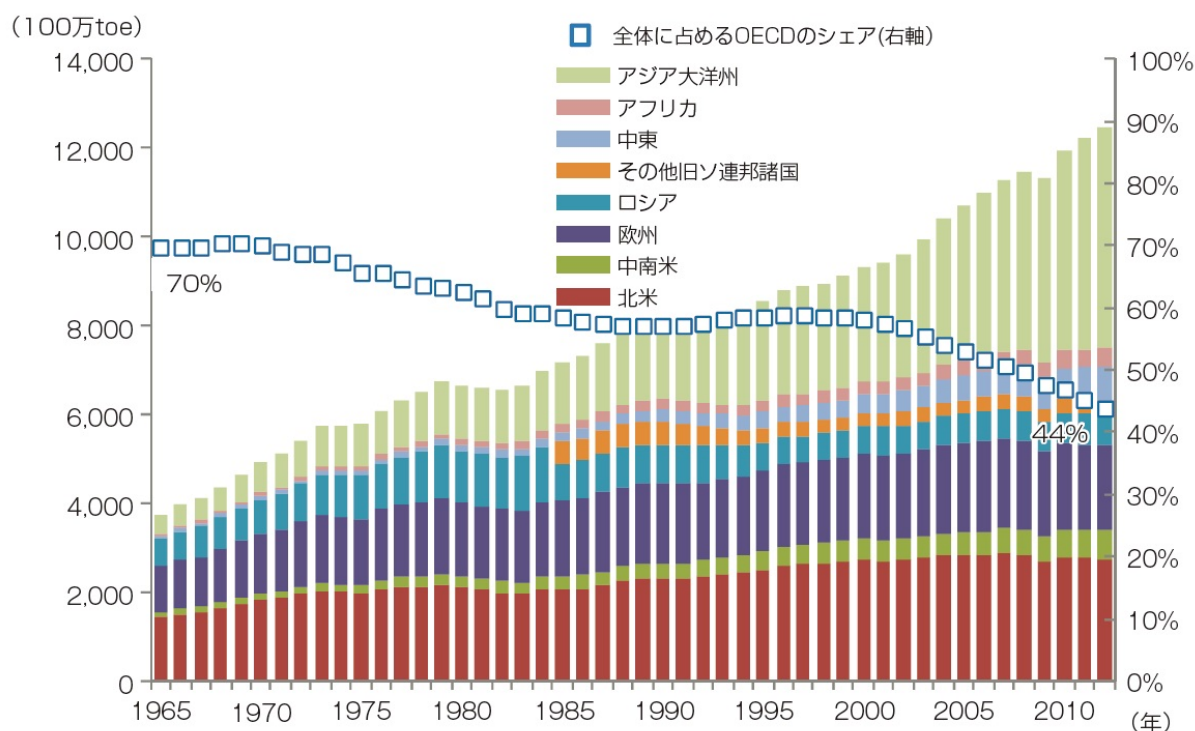


図 1.1 地域別一次エネルギー消費量の推移 (エネルギー白書 2014)

ギー消費量の推移を示す。全体のエネルギー消費量は増加を続けており、特にアジアにおける増大が顕著である。これは、中国やインドの経済成長に伴うものである。図 1.2 に、エネルギー源別の一次エネルギー消費量の推移を示す。世界のエネルギー消費のうち、大部分は石炭、石油、ガスで占められており、依然として化石燃料に大きく依存していることが分かる。このようなエネルギー消費体系の中で、温室効果ガスの排出量は増加している。図 1.3 に示すように、特に中国の排出量増加が著しい。EU のように減少に転じさせている国や地域もあるが、多くの場合は横ばいか僅かな増加であり、IPCC が示すような大幅な削減は大変厳しい目標となっている。

### 1.1.2 エネルギー資源の生産と枯渇

化石燃料は、太古からの動植物が地下の特殊な環境下で数万年かけて変換されたものである。人類が化石燃料を使用する速度は、生成の過程よりもはるかに時間スケールが短いものであり、化石燃料は有限な資源であると考えられる。オイルショック以来、エネルギー源を石油のみに大幅に依存することへの危険性が広く認識されるようになり、天然ガスなどが新たなエネルギー源として広まることとなったが、石油を始めとした資源がいつ枯渇

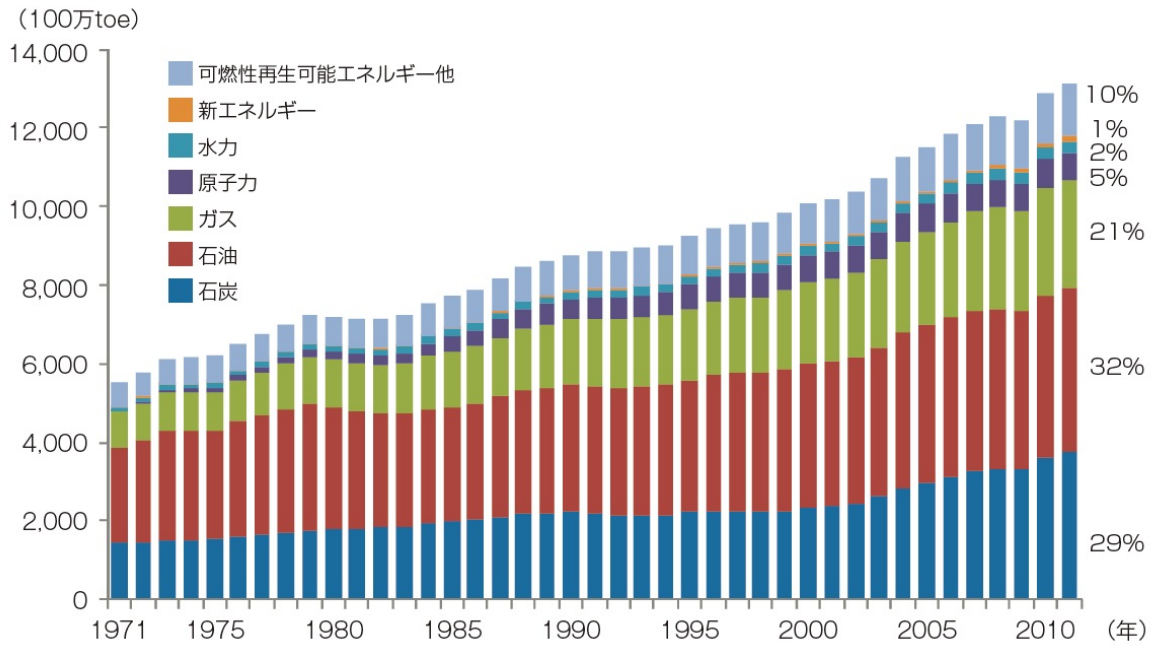


図 1.2 世界のエネルギー源別一次エネルギー消費量の推移 (エネルギー白書 2014)

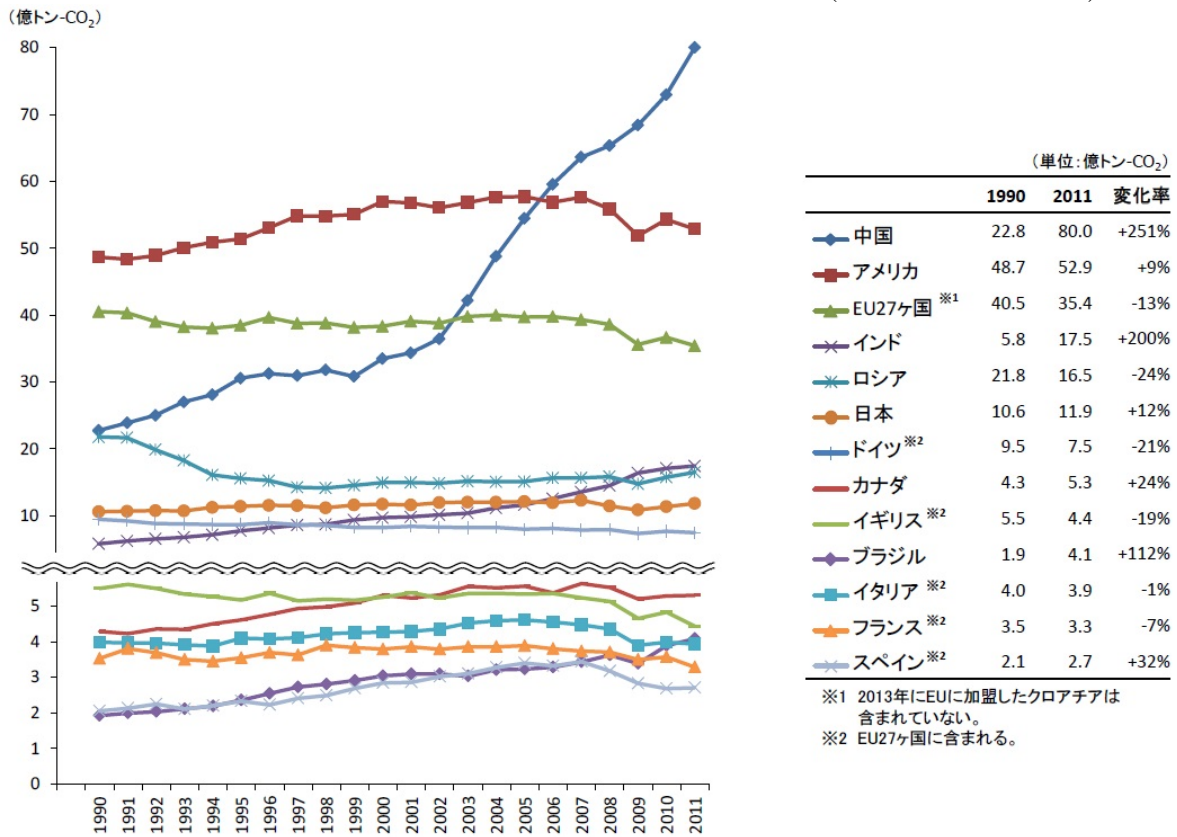


図 1.3 主要国 CO2 排出量の推移 (環境省ウェブサイト)

するのかということも議論の対象となってきた。図 1.4 に示すように、石油の生産量は徐々に減少に転じるという予測もあるが、一方新たな油田の発見や、採掘技術の向上により年々確認埋蔵量は増加しており、可採年月は、常に 40 年ほどで推移している。図 1.5 に、国別の原油生産量の推移を示す。近年では南米沖の海底油田の開発や北米大陸でのシェールガス、シェールオイルの発見により、産油地域は拡大している。しかし、依然として石油生産の大部分は中東の諸国が占めており、各国はエネルギーセキュリティの観点から、エネルギー源の多様化を進めている。

近年消費量が拡大しているのが天然ガスである。天然ガスは石油に比べ環境に有害な物質の含有量が少なく、燃焼させた際に炭化物の発生量が少ないことから、石油に代わり火力発電用の燃料として広まっている。また、もっとも古くから使われてきた石炭も見直されてきている。今までは石炭は燃焼させた際に環境に有害な物質が比較的多く発生するため、石油に置き換えられてきた経緯があったが、埋蔵量は化石燃料の中で最も多く、石炭の有効利用が重要であると考えられるようになった。近年では石炭をガス化することにより、従来では利用できなかった水分を多く含む褐炭も高効率でクリーンに利用することができるようになり、実証試験が進められている [2]。

しかし、いかに効率よく利用したとしても化石燃料を燃焼し消費すれば、 $\text{CO}_2$  を始めとした温室効果ガスを排出することとなる。新たに利用が可能となったものも含め、貴重な化石燃料を環境への負荷を考えた上でどのように利用してゆくべきか、その姿勢が問われている。また、エネルギー資源をめぐり、国家間や地域における対立が続いている。最大の産油地域である中東では、イスラエル、イラク、シリア情勢の緊迫が続いているが、このような不安定な情勢は原油生産や輸送に対する不安要因となっている。南シナ海、東シナ海では、離島の所有権をめぐって各国の間で緊張が高まっているが、これも地下に眠る天然ガスや油田の存在が争いの大きな理由となっている。ウクライナ情勢を巡るヨーロッパ諸国とロシアの対立においても、ウクライナを経由してヨーロッパに供給されている天然ガスのパイプラインの存在がロシアの政治的駆け引きに使われている。このように、エネルギー資源の開発動向は、国家、地域における平和をも脅かすものとなっている。

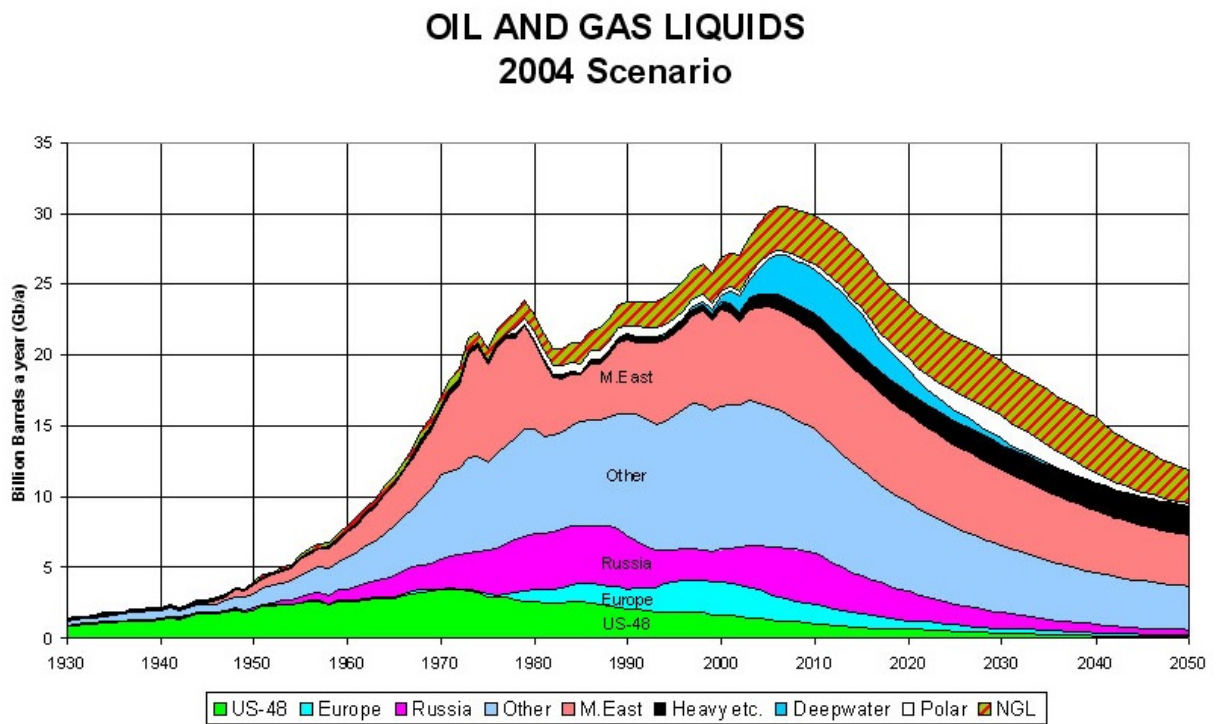


図 1.4 石油生産量の予測 (国立環境研究所ウェブサイト)

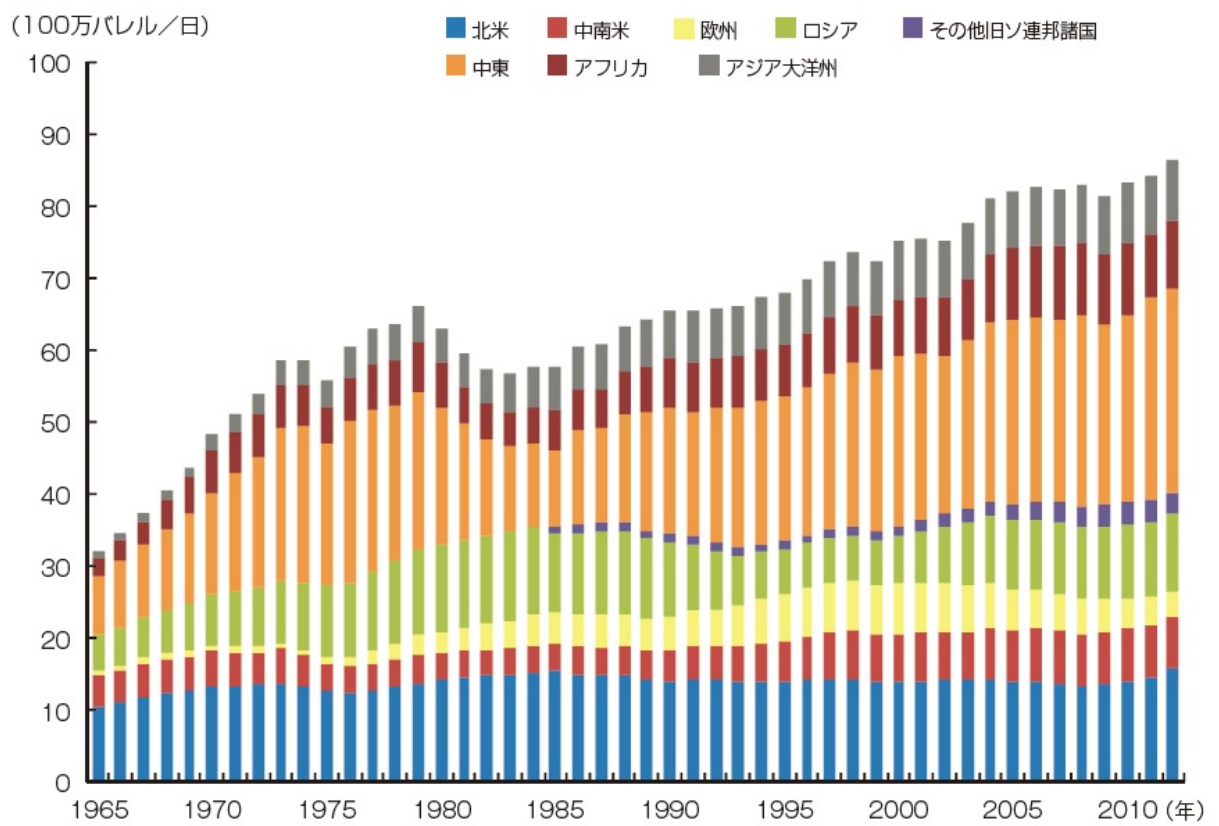


図 1.5 国別原油生産量の推移 (エネルギー白書 2014)

### 1.1.3 東日本大震災とエネルギー政策の見直し

2011年3月11日に発生した東日本大震災により、福島第一原発は電源喪失に伴う炉心のメルトダウンという国内最悪の原子力事故を引き起こした。放射性物質の飛散により近隣住民は避難を余儀なくされ、未だに帰宅できない人々も多くいる。原発内も強い放射線量から作業員の行動は限りがあり、今なお炉心部の詳細な状況は把握できずにいる。現在廃炉に向けた作業が進められているが、その作業は40~50年掛かるといわれており、具体的な道筋は立っていない。

この福島第一原発の事故を契機に、日本のエネルギー政策は大幅な見直しを迫られることとなった。京都議定書の締結以来、日本は温室効果ガスの排出量削減のために火力発電の割合を減らし、原子力発電の割合を50%にまで増大させていく計画を立てていた。原子力発電はCO<sub>2</sub>などの温室効果ガスを排出しないだけでなく、使用済み燃料の再処理技術と組み合わせることにより燃料の利用効率を高められるため、発電コストの安い発電方法と考えられていたのである。しかし、福島第一原発のように、一度大きな事故を起こした際の被害は莫大なものとなり、事故処理にかかる莫大な費用と時間を考えると、原子力発電がコストの安い発電方法であるかどうかは、議論を呼ぶこととなった。また、放射性物質の拡散により安全性に対する不信感が広まり、原子力政策を推し進めていくことが可能であるかは不透明な状況となっている。一方、福島事故後、全国原発が稼働を停止したため、代替の電力供給源として休止中の火力発電プラントを稼働させた。そのため火力発電が全体の発電量に占める割合は約50%から72%へと急激に上昇した[2]。それに伴い海外からの燃料輸入量が増加し、貿易黒字が赤字に転じるなど経済面への打撃も大きい。このような状況の中、原子力政策を今後どうするのか、あるいは、日本全体のエネルギー政策はどうあるべきかが問われている。また、この原発事故が与えた影響は国内に留まらなかった。ドイツでは2022年までの全ての原発の稼働停止を表明[6]、原発を持たないオーストラリアは、改めて原子力政策を進める考えはないことを表明した[7]。一方、アメリカ、イギリス、フランスは、これまで同様原子力政策を維持するか、地球温暖化対策として拡大していく意思を示している[6]。

## 1.2 エネルギー変換技術

このようにエネルギー問題、環境問題が及ぼす影響は多岐に渡り、それらは様々な要因が絡み合って形成されている。これに対する抜本的な対策はなく、技術的、政治的、教育的な観点からの地道なアプローチが必要である。しかし、限られた資源の中で環境負荷を最小限

にするという難題を突き付けられている今、エネルギー変換技術における大幅な革新や、利用法の最適化は必須であるといえる。エネルギー変換方法には様々なものがあり、それぞれの長所、短所を補い合うようにバランスよく利用することが重要である。

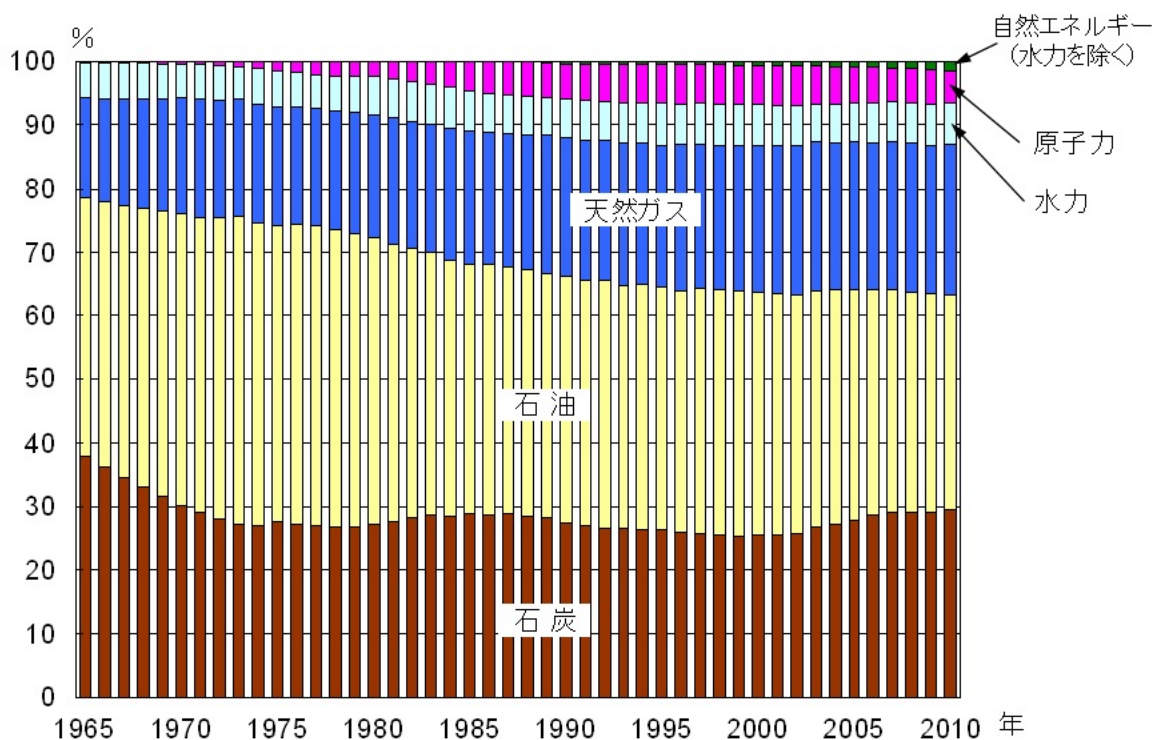
### 1.2.1 様々なエネルギー変換手法

一次エネルギーとしては、石炭、石油、天然ガス、原子力、水力、新エネルギー、再生可能エネルギーがある。図 1.6 に、世界の一次エネルギー消費の構成を示す。この中で、石油、石炭、天然ガスの化石燃料からのエネルギー消費が、全体の 85% を占めている。近年では環境負荷の小さい新エネルギー、再生可能エネルギーの導入が広まっている。新エネルギー、再生可能エネルギーには水力、太陽光、太陽熱、風力、地熱、バイオマス等の種類がある、これらのうち自然エネルギーを利用するものは気象条件によって発電量が左右され、安定供給や系統への組み込みのための課題が残る。また、従来からの発電方法に比べコストが高いため、幅広い導入の壁となっている。そのため、消費量は全体の 10% 程度にとどまっている。

### 1.2.2 エクセルギーの有効利用と燃料電池

熱力学第一法則に表されるように、エネルギーは変換しても保存されるため減ることはない。しかし、エネルギーの中には仕事として取り出すことのエネルギーと、利用価値が低く環境中に排出してしまう熱に分けることができる。系の保有するエネルギーのうち、環境と平衡になるまでに仕事として取り出すことのできるエネルギーをエクセルギーと呼ぶ。エネルギー変換において重要なのは、エクセルギー損失を最小に抑えることである。火力、原子力発電の基本は、燃料が持つ化学エネルギーを熱に変換し、その熱により得られた蒸気でタービンを回し、機械仕事を取り出すというものである。この際に、熱から機械仕事への変換効率は熱力学の法則に従い、カルノーサイクルに制限される。また、燃料を燃焼させる過程において、化学エネルギーから乱雑度の高い熱への変換を行うため、エクセルギー率の低下を伴う。これに対し、燃料の化学エネルギーから、直接電気などの仕事を取り出す直接変換の技術がある。その中の一つが燃料電池である。

燃料電池の反応プロセスは、通常定温、定圧過程で進行する。定温定圧過程においては、取り出すことのできる最大仕事はギブスの自由エネルギー変化分に等しくなる。また、燃料が持つエクセルギーは、ギブス自由エネルギー変化分とほぼ等しい。すなわち、理想的な燃料電池であれば、化学エネルギーが持つエクセルギーをほぼロスなしで電気に変換することが可能である。しかし、実際には電池の内部抵抗によりロスが生じるため、全てのエクセルギーが電気へ変換されるわけではない [8]。



下記の出所に基づき作成した。

図3 世界の一次エネルギー消費量の構成(1965年～2010年)

[出所] BP Statistical Review of World Energy 2011 (<http://www.bp.com/statisticalreview>)

図 1.6 世界の一次エネルギー消費量構成 ((財) 高度情報科学技術研究機構)

図 1.7 に燃料電池の一般的な原理を示す。電解質を挟んで 2 種類の電極を作成したものが燃料電池の基本単位となり、セルと呼ばれる。各電極に反応物  $M$ ,  $X$  を与えるとする。反応物の酸化を引き起こす電極が負極となり、アノードと呼ばれる。反応物の還元を引き起こされる電極が陽極となり、カソードと呼ばれる。アノード、カソードは通常与えられる反応物の種類から、それぞれ燃料極、空気極とも呼ばれる。燃料極にて放出された電子を電流として取り出し、空気極に戻すことでサイクルを形成する。各電極間でイオンのポテンシャル差が生じるため、生成したイオンは電解質を通じて運ばれる。この際、どちらのイオンが電解質間を流れるかは電解質の種類により異なる。最終的には、 $M$  と  $X$  のイオン同士が結合し反応物  $MX$  が系外に排出される。

$X$  は多くの場合は酸素であり、空気中の酸素を利用できるため、空気を直接送り込む場合が多い。 $M$  は水素が代表的な燃料であり、化石燃料を水と反応させ改質することで作られる。例として都市ガスの主成分であるメタンの改質反応を以下に示す。



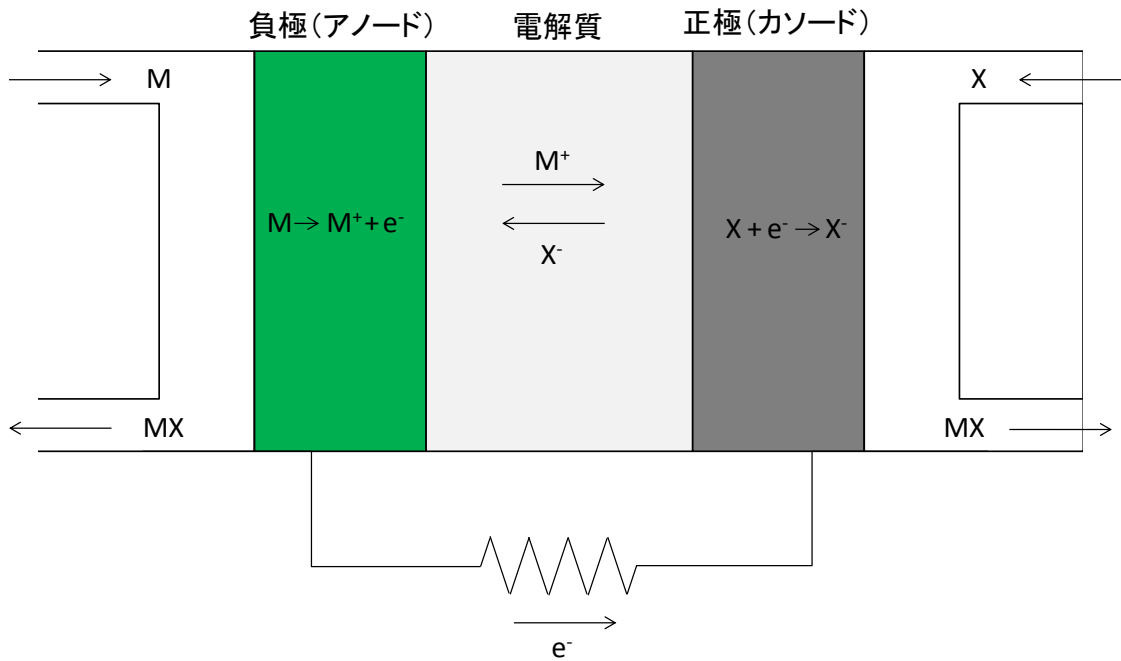


図 1.7 燃料電池の原理



この改質反応は、以下の2つのプロセスに分かれる。



式(1.2)が改質反応、式(1.3)が移行反応と呼ばれる。改質が完全に進まない場合、一酸化炭素が改質ガス内に含まれる。一酸化炭素が燃料として利用できるかどうかは、後述するように燃料電池のタイプにより異なる。水素を燃料とする場合はこれらの改質反応を外部改質器で行った後、水素を燃料電池に供給する。水素と酸素を用いた燃料電池の場合、最終的な生成物は水となる。

表 1.1 燃料電池のタイプ (文献 [9, 10] を参考に作成)

	アルカリ電解液形	リン酸形	熔融炭酸塩形	固体高分子形	固体酸化物形
電解質	水酸化カリウム	リン酸	炭酸塩	イオン交換膜	固体酸化物
電荷担体	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}^+$	$\text{O}^{2-}$
運転温度	50~150°C	190~220°C	600~700°C	60~120°C	700~1000°C
電極触媒	ニッケル・銀系	白金系	不要	白金系	不要
燃料	純 $\text{H}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$ , CO, 炭化水素改質ガス	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$ , CO, 炭化水素改質ガス
発電効率 (LHV)	70%	35~45%	45~60%	30~40%	45~60%

燃料電池にも様々なタイプがある。表 1.1 に、代表的な燃料電池の種類と特徴を示す。ここで、LHV(Lower Heating Value) とは最終的な生成物である水を気体の状態とした場合の効率である。この中で、アルカリ電解液形は高い発電効率を有するが、燃料と酸化剤である酸素に高い純度が求められるため、宇宙空間での使用などに限られてきた。リン酸形については、触媒として白金が必要であることからコストが高く、白金の触媒作用が阻害されるのを防ぐため、燃料中の CO を除去する必要がある。熔融炭酸塩形については、CO を燃料とできるというメリットがあるが、空気極に  $\text{CO}_2$  を入れる必要がある。固体高分子形は、近年商用化もされ開発も盛んなタイプである。定温で作動でき、電解質が固体であるため安定である。固体酸化物形に関しては、効率が固体高分子形よりも高く、電荷担体が酸素イオンであるため、燃料として水素のみならず CO を始めとした炭素酸化ガスも利用することができる。作動温度が 700~1000°C 程度と高温であるため、メタンの直接内部改質も可能であり、排熱も二次利用することにより全体の効率をさらに高めることができると考えられる。このように固体酸化物形には他の燃料電池にない多くのメリットがあり、現在最も期待されている燃料電池である。本研究では他の燃料電池に比べ多くの利点を持つ固体酸化物形燃料電池 (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) に着目する。

### 1.3 固体酸化物形燃料電池

#### 1.3.1 固体酸化物形燃料電池の原理

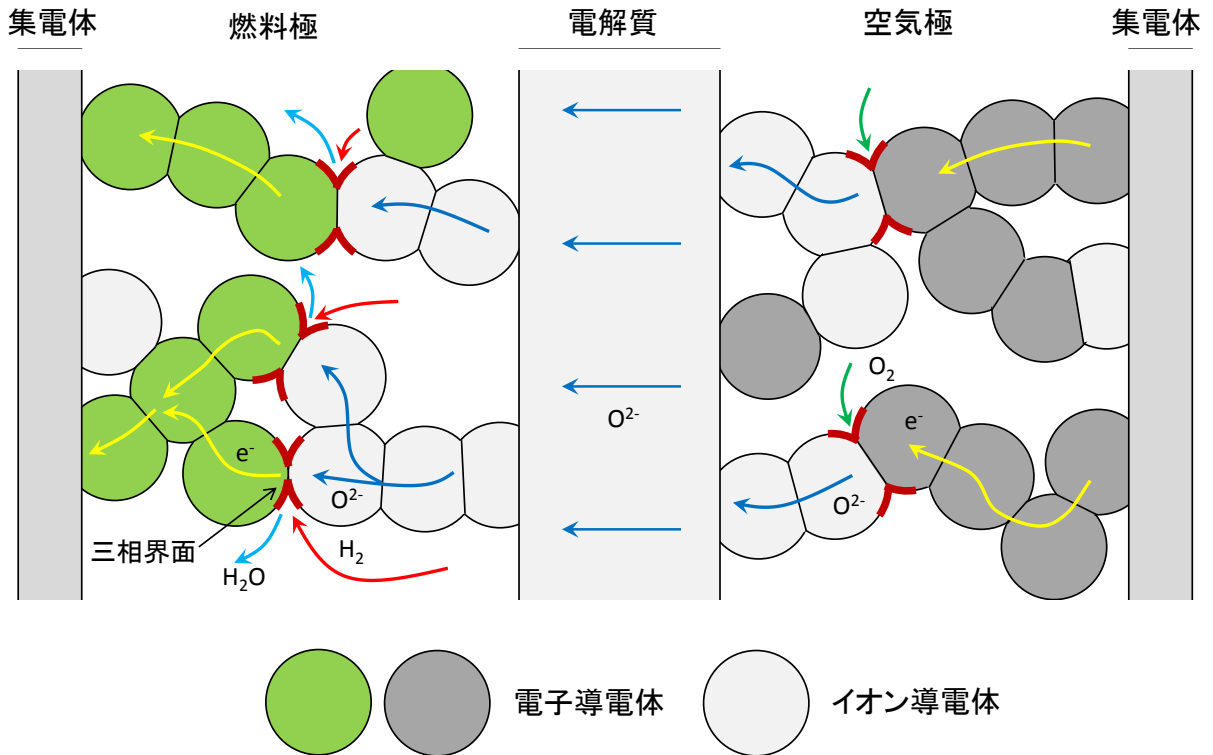


図 1.8 SOFC の電極反応

図 1.8 に、SOFC の反応機構電極構造の模式図を示す。SOFC では、すでに述べたように、燃料極に水素などの可燃性燃料，空気極に酸素を供給する。最終生成物は水となる。燃料極と空気極間での酸素ポテンシャルの差から，電解質内で酸素イオンの移動が起こる。燃料極，空気極における反応は以下ようになる。



これらの反応が起こるためには、ガス、イオン、電子の経路が存在している必要があり、電子導電体、イオン伝導体、空隙で構成される三相界面において起こる。三相界面が構成されていても、電子導電体と集電体との経路が途切れていたり、イオン伝導体と電解質の経路が途切れていると輸送が不可能になるため反応は進まず、その三相界面は不活性であるということとなる。したがって、電極の反応は、物質輸送の経路が確保されている活性な三相界面にて起こる。このように、電極微細構造と性能は密接に結びついており、SOFCの性能を評価する上で、電極微細構造は重要なパラメータである。

電解質はイットリア安定化ジルコニア (YSZ : Yttria-stabilized Zirconia) が一般的である。YSZ は 1000°C 程度で高い酸素イオン伝導性をもつ。排熱が有効利用できる環境下での使用においては高温運転は有利であるが、一方で材料の機械強度やシールの技術が難しく、高温下では劣化も起こりやすいため、低温でも運転できる材料の開発が進められている。ジルコニアをスカンジウムで安定させた ScSZ(Sc-Stabilized ZrO<sub>2</sub>) や、ランタンガレート系電解質、セリア系電解質といった材料が挙げられる。電極内では、電子とイオンの輸送が必要なため、電子導電体とイオン伝導体を混合したコンポジット電極が主に用いられる。燃料極側には電子導電体としてニッケル、イオン伝導体として YSZ が代表的に用いられている。燃料極はセル作成の焼結プロセスにおいてニッケル酸化物の状態で作成され、運転前に還元されてニッケルとなるため、大きな体積変化を伴う。YSZ との混合電極にすることで YSZ によりネットワークを形成し、体積変化に対応する必要がある。ニッケルと組み合わせるイオン伝導体としては YSZ の他に、ScSZ や GDC(Gadolinia Doped Ceria), SDC(Samarium-Doped Ceria) などが研究されている。空気極には、電子導電体として LSM(Strontium-doped Lanthanum Manganates) などのペロブスカイト型酸化物と、YSZ などのイオン伝導体を合わせたコンポジット電極が用いられる他、電子とイオンの両者の導電性を有する LSCF(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3+δ</sub>) などの混合導電体が用いられるようになっている [11, 12, 13].

燃料電池の理論起電力は、以下のようにネルンストの式によって与えられる。

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.6)$$

ここで、 $\Delta G$  はギブスの自由エネルギー変化、 $n$  は反応に寄与する電子数、 $F$  はファラデー定数である。以下、酸素 1mol あたりの反応を考え、 $n = 4$  とする。ここで、 $\Delta G$  は燃料極と空気極間の酸素の化学ポテンシャル  $\mu$  の差に等しく

$$\Delta G = \mu_{\text{O}_2,a} - \mu_{\text{O}_2,c} \quad (1.7)$$

となる。添え字  $a, c$  はそれぞれ燃料極，空気極側を意味する。また，燃料極の気相分圧には平衡状態にて以下の関係が成り立つ。

$$K_H = \frac{P_{\text{H}_2\text{O},a}}{P_{\text{H}_2,a}P_{\text{O}_2,a}^{\frac{1}{2}}} \quad (1.8)$$

$$\Delta G_f^\circ = -RT \ln K_H \quad (1.9)$$

ここで， $K_H$  は平衡定数， $\Delta G_f^\circ$  は水蒸気 1mol あたりの標準生成ギブスエネルギーである。これらの2式から，以下の関係が得られる。

$$\Delta G_f^\circ = -RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O},a}}{P_{\text{H}_2,a}P_{\text{O}_2,a}^{\frac{1}{2}}} \quad (1.10)$$

この関係を用いると，化学ポテンシャルは以下のように表される。

$$\mu_{\text{O}_2,c} = \mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln p_{\text{O}_2,c} \quad (1.11)$$

$$\mu_{\text{O}_2,a} = \mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln p_{\text{O}_2,a} = \mu_{\text{O}_2}^\circ + 2\Delta G_f^\circ + 2RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O},a}}{P_{\text{H}_2,a}} \quad (1.12)$$

$\mu_{\text{O}_2}^\circ$  は標準化学ポテンシャルである。式 (1.11)，式 (1.13) を式 (1.6)，式 (1.7) に代入することで，理論起電力は以下のように表される。

$$E = -\frac{\Delta G_f^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \frac{P_{\text{H}_2,a}P_{\text{O}_2,c}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O},a}} \quad (1.13)$$

このように，SOFC の理論起電力は燃料極，空気極のガス分圧で定まる。理論起電力値は反応の平衡状態において得られ，解放端電圧（OCV : Open Circuit Voltage）とも呼ばれる。OCV 値は，例えば 800°C において 5% 加湿水素を燃料極に，空気を空気極に供給した場合，1.08V 程度となる。外部に電流を取り出していくと，起電力は OCV 値から降下していく。これは燃料電池内部の内部抵抗によるもので，降下した電圧値を過電圧と呼ぶ。図 1.9 に，取り出した電流と過電圧の関係を示す。

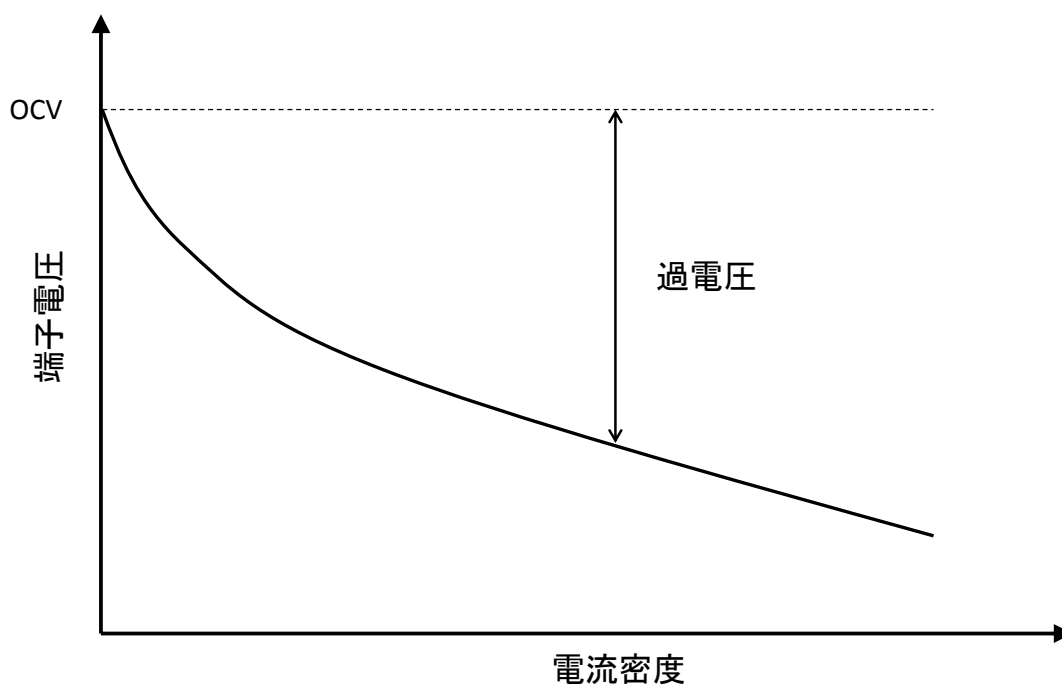


図 1.9 端子電圧と過電圧の関係

過電圧には、以下のようなものがある。

#### オーム過電圧

材料が持つ電気・イオンの導電率や、界面の接触抵抗に起因する過電圧。

#### 活性化過電圧

電極内の化学反応に伴う過電圧。反応が平衡状態からずれたとき、反応の活性化エネルギー分のロスが生じることに起因する。

#### 濃度過電圧

反応場へのガスの供給や、生成物の移動が速やかに行われない時に、内部のガス濃度差が生じて発生する。ガスの消費が早く、電流密度が高い場合に顕著である。

過電圧を下げるのが SOFC の性能を向上させるためには重要である。そのために材料開発や電極構造の設計の観点から研究が行われている。

### 1.3.2 SOFC のシステム設計

すでに述べたように、SOFC は1つのセルで1V程度の起電力を有する。実際に電力として利用するために、いくつものセルを直列、並列に接続し、電圧値、電流値を上げて利用する。このようにセルをいくつも組み合わせたものをスタックと呼ぶ。スタックの構造は単セルの構造によっても異なる。オーム過電圧は電解質の寄与が最も大きいため、電解質を薄くすることで低減が可能である。また、電極の厚みが大きいほど反応に寄与できる三相界面が増え、活性化過電圧を下げるができる。この観点から設計されるのが電極支持型セルである。燃料極あるいは空気極を支持層とし、電解質と他方の電極は薄膜で構成される。支持層となる電極性能を高めるため、粗い構造の支持層と、緻密な構造の機能層に分ける場合もある。しかし、多孔質の電極は機械強度の面で弱い場合があり、耐久性の面で課題がある。機械強度を高めるため、円筒形に成形したデザインも多く見られる。一方、電解質支持型セルは機械的な強度が長所であるが、大きなオーム過電圧を伴う。

SOFC は、その燃料多様性や高温作動の特性を生かし、分散型電源やコージェネレーションシステム、大型の発電プラントでの利用が期待され、開発が進められている。家庭用のコージェネレーションシステムとしては実用化もスタートし、従来の固体高分子型燃料電池に代えて SOFC を搭載したエネファームが2011年、JX 日鉱日石エネルギーからリリースされた。現在は、改質器で都市ガスから水素を取り出したうえで運転が行われているが、将来的には都市ガスの直接内部改質により運転も可能であると期待されている。大型の発電プラント用としては、SOFC で出た未反応のガスをガスタービンに投入したり、高温の排熱を利用して蒸気タービンを動かすコンバインドサイクルが考案されている。中でも、三菱重工業が SOFC とガスタービン、蒸気タービンを組み合わせたトリプルコンバインドサイクルを計画しており、全体を合わせた効率は最大で70%程度になると試算している [2]。燃料としては石炭をガス化したものも利用できるため、幅広い燃料に対応でき、化石燃料を有効利用できることを期待されている。

### 1.3.3 SOFC の課題

SOFC を利用したシステムは高い燃料利用効率などの多くの利点を有するが、幅広い普及のためにはさらなるコストダウンが必要である。そのためには、セルの性能を上げることと、長期運転時の劣化を最小限にとどめ、信頼性を高めることが重要である。

セルの性能を上げるためには、前節で述べたようにセルの構造を工夫する他、電極の微細構造を最適化することも重要である。電極内部の三相界面量を増やすため、燃料極に使用す

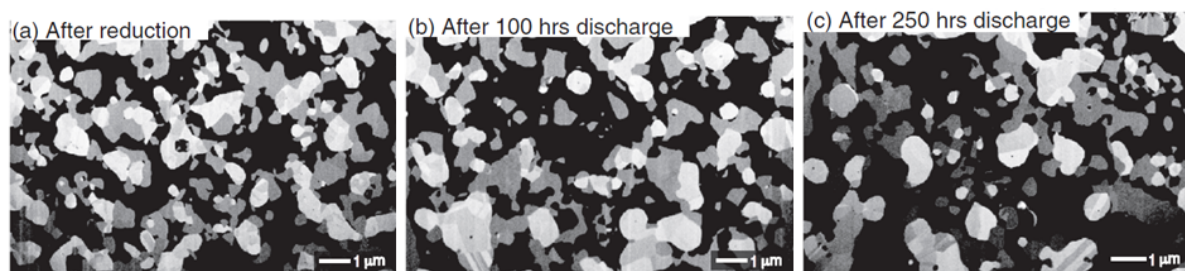


図 1.10 焼結による燃料極微細構造変化 (Jiao et al., [17])

る粒子の大きさや、空隙率を変えた場合の研究がされている [14]。一般的に、小さな粒子を用いた方が単位体積当たりの三相界面密度を増やすことが出来る。しかし SOFC 長期運転においてはニッケルの焼結が進行し、ニッケル粒子の粗大化に伴う三相界面密度の低下、ニッケル粒子の孤立化に伴う導電パスの損失につながるということが知られている [15, 16, 17]。図 1.10 に、焼結による燃料極微細構造変化を示す。運転時間に伴い、ニッケル粒子の粗大化が確認できる。また、焼結現象は小さな粒子ほど速く進行することも知られている。このように、電極性能と耐久性を両立することは困難である。

電極の劣化挙動は、運転条件によっても変化する。燃料極には一般的に、水素を水蒸気で加湿したガスが用いられるが、水蒸気分圧の高いほど、活性化過電圧を下げる事が出来る。しかし、水蒸気分圧が高いほど性能劣化も早いという報告があり、三相界面密度の減少や、運転時の突然の電圧降下を引き起こす [18, 19]。また、燃料にメタンなどの炭化水素を用い直接内部改質により運転する場合には、炭化水素中の炭素がニッケル上に析出し、性能の低下、空隙の閉塞を引き起こすこともある [20, 21]。また、燃料中に含まれる硫黄などの不純物も、電極性能の低下を引き起こす。

これらの他にも劣化要因として、燃料極の酸化還元反応が挙げられる。

### 1.3.4 酸化還元サイクル

すでに述べたように、燃料極はニッケル酸化物とイオン伝導体を混合した材料を焼結させることで作成され、運転開始前に燃料極を還元することで、ニッケルとイオン伝導体の電極となる。通常の運転中であれば燃料極には常に燃料が供給されるため還元雰囲気中に保たれる。しかし、幾つかの要因により燃料極内の酸化雰囲気が高くなった場合はニッケルの酸化が進行し、電極は大きな体積変化を起こす。停電やメンテナンスの際、あるいは緊急の事態で運転を停止した時や燃料供給が途切れた場合に、燃料極側に酸素がイオンの状態で電解質を通じて流入したり、外部から空気中の酸素が流入することが考えられる [13, 22, 23]。ま



た、燃料利用率が高い場合、燃料極下流域では気体中の水蒸気分圧が高くなり、酸化雰囲気が高くなる。燃料過多の状態ではこの問題は防ぐことが出来るが、燃料から電力への変換効率は低下してしまう。電解質やシールが破損した場合も、酸素が直接流入することが考えられる。再び還元雰囲気下に設置されればニッケルは還元されるが、構造変化は不可逆なものとなることが知られている [22]。ニッケルからニッケル酸化物への酸化では70%程度の体積膨張、ニッケル酸化物からニッケルへの還元においては42%の収縮を伴う [22, 24]。このように酸化還元を繰り返し経験するプロセスを酸化還元サイクル (Redox サイクル) と呼ぶ。Redox サイクル下で構造変化を繰り返すことにより、電極微細構造変化、電極の剥離、体積膨張に伴う電解質の破損が生じ、セル性能に深刻な影響を及ぼすと報告されている [22, 23, 25, 26, 27]。燃料極内への酸化ガスの流入を防ぐため、システムの温度低下まで燃料を流し続ける、ページのガスを供給するなどの対策は考えられているが、システム設計の複雑化やコストの面での課題があり、現実的とは言えない [22, 23]。

### 酸化還元理論

酸化・還元のメカニズムに関しては、様々な観点から研究が行われてきた。バルクスケールのニッケルにおいては、SOFCの運転温度域においては酸化プロセスにおいてはNiイオンの表面への拡散が律速であり、酸化される部分の厚みは酸化時間の1/2乗に比例することが知られている(放物線則)。しかし、ニッケルの粒子の酸化の場合では、粒子サイズが小さくなるとこの関係性は成り立たなくなると報告されている [22]。さらに、Ni-YSZのコンポジット試料においては、Ni単体の場合の理論が成り立たない場合もある。例えばTikekarらは、緻密なNiO/YSZ試料を用いて、酸化においては空隙内のガス拡散が律速過程であると述べている [28]。また、Stathisら、Pihlatieらは、酸化物の生成速度は、時間の対数を取ったものに比例する場合があると述べている [29, 30]。さらには、Waldbilligらは700°Cから800°Cにかけて酸化現象が放物線則から外れてくると述べており、ショートサーキット拡散の可能性を示している [44]。YoungらはNi-YSZの燃料極支持型セルを用いて酸化実験を行い、電極内の酸素の拡散が支配的であると述べている。さらに、低い酸素分圧の場合、酸化の進行する速さよりも電極内の酸素拡散の方が遅いため、電極の酸化はガス側から進行し、酸化が進行するにつれ電解質側に収縮応力が蓄積し、電解質の破壊を起こしやすいと述べている [32]。Laurencinらも、ガスの拡散と酸化の関係について考察しており、700°Cから750°Cより高い温度では酸化反応がガス拡散の速度よりも速くなるため、一様な酸化が起こらなくなると述べている [33]。

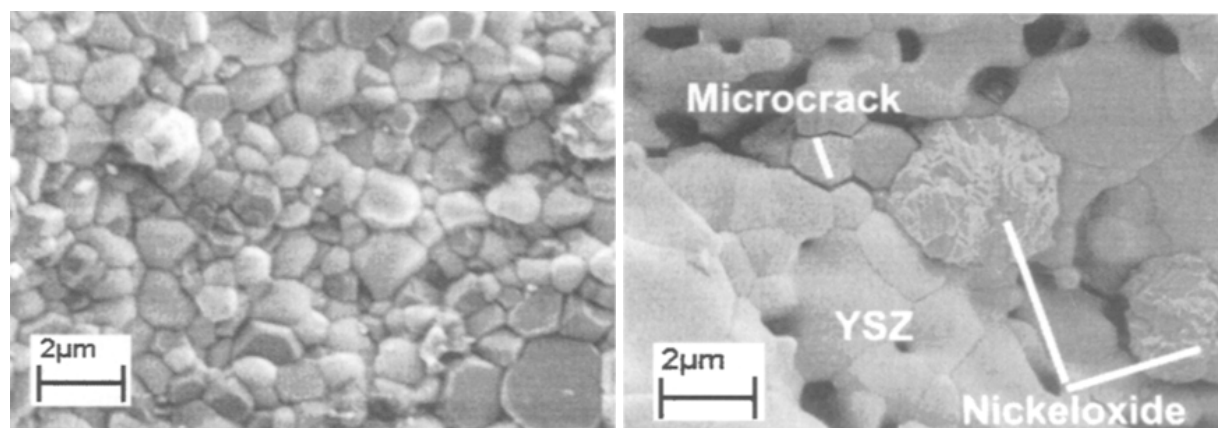
還元に関しては、NiO上にNiの核が生成したのちNiOとNiの界面から反応が進行し、還元部の厚みは還元時間に比例する線形則が成り立つ。しかし、600°C以上においては還元

されたニッケルの焼結が進み、ガスの拡散が阻害されるため、還元速度は遅くなる [22]. 加湿水素を用いた場合還元への活性化エネルギーが高くなり、還元速度が遅くなるという報告もある [22]. NiO-YSZ 試料についての還元メカニズムに関しても、線形則が成り立つ場合が多いが、Pihlatie らは 500°C から 600°C よりも低い温度域では還元のメカニズムが線形則から外れてゆくことを確認しており、低温域において還元メカニズムが変化することを示唆している. 還元速度は温度に大きく依存し、Tikekar らは、ニッケルの板の還元の場合、高い温度域ほど還元速度が速くなることを示している [28]. しかし、Hidayat らは、600°C から 800°C の温度域においては必ずしも高い温度の方が還元速度が速くなるわけではないことを示しており、これは還元された Ni の構造と大きな関係があると述べている. 同時に、還元された Ni の構造は温度のみならず水素分圧、水蒸気分圧によっても大きく異なると述べている [34, 35]. Utigard らも、ニッケル粒子の還元温度と還元速度の関係に関して述べており、400°C から 600°C の温度域においては高い温度ほど還元が早く進行するが、600°C より上では温度が高いほど還元が遅くなり、950°C を超えると、急激に還元速度は速くなると述べている [36].

このように、酸化・還元の理論に関しては様々な研究が行われているが、様々なパラメータや材料、条件によって異なる結果となっている.

### 構造変化, 材料変形

ニッケルの酸化還元に伴う体積変化により、燃料極の微細構造変化が引き起こされ、電極性能の低下を引き起こす. そのため、様々な微細構造パラメータと構造変化の関連について様々な研究が行われてきた. 酸化と還元を繰り返した場合、電極は不可逆的に構造が変化し、電極全体の体積は膨張を続けると報告されている [22]. Fouquet らは、1300°C よりも低い温度で焼結させた場合、粒子の小さな緻密な構造の電極が得られ、全体の体積膨張を低く抑えることが出来ると述べている. また、初期の NiO と YSZ の粒子径の比も大きな影響を持つとしている. また、酸化時に YSZ 間にクラックが発生することも観察しており (図 1.11), 燃料極内のイオン伝導率の低下につながると述べている [27]. しかし、Waldbilig らは緻密な構造の方が、粗い構造よりも酸化時の体積変化が大きいと報告している [44]. Malzbende ら、Pihlatie ら、Sato らは、空隙率の高い試料ほど、酸化還元過程に対して変化が少ないと述べている [25, 37, 38]. 高い温度で還元した方が、還元と同時に焼結が進行し、ニッケルの連結が良くなるという報告もある [39]. Stathis らは、高温での酸化ほど、電極内でのクラックが生じやすいと報告している. また、水蒸気による酸化では、電極が一様には酸化せず、試料の湾曲を引き起こしたと述べている [29]. Ettler らは燃料極支持型のハーフセルを用いて酸化試験を行い、酸化が進行するにつれセルが湾曲することを確認している



(a) 焼結後の初期状態

(b) 4回目の再酸化後

図 1.11 YSZ 内部クラックの生成 (Fouquet et al., [27])

[23]. しかしながら、湾曲する方向に関しては異なる報告があり、理由に関しては解明されていない [22]. 材料の膨張や湾曲などの電極材料の変形の特徴は、クリープ変形によって生じるという報告もある [24, 40]. Pihlatie らは NiO-YSZ 試料のヤング率と空隙率の関係を調べ、高い空隙率ほどヤング率は低下し、さらに温度の上昇と酸化還元サイクルによってヤング率は低下すると述べている [41]. YSZ の粒子が小さい場合や、焼結温度が高いほど、YSZ の構造が強固になり、酸化や還元に伴う歪みが生じにくいという報告もある [22].

### 性能変化と電極微細構造

実際に酸化還元サイクル下で SOFC 運転を行い、性能変化を測定する研究がこれまで行われてきた。また、性能変化と電極微細構造の関係も調べられている。多くの報告において、Redox 後の明らかな性能低下が報告されている。

Cassidy らは Ni-YSZ 燃料極支持型セルを用いて運転を行い、1 回の Redox 後に電解質にクラックが生じ、OCV 値が低下したと報告している [42]. 同様の報告は Robert らによってもされている [43]. Waldbilig らは、Ni-YSZ 燃料極支持型セルを用いて Redox サイクル運転を行い、酸化の程度が大きいほどセル性能の低下が顕著であり、これは電極微細構造変化によるものであると述べている [26]. また、酸化後、NiO への体積膨張に伴い電極は密な構造となり、NiO はスポンジのように穴が開いた構造であることを観察している。還元後、電極は再び多孔質になり、Ni は還元の過程で内部に多数の空隙を含む様子が観察されている。Laurencin らは Ni-YSZ を用いた電解質支持型のセルを用いて Redox サイクル運転を行い、性能の測定と構造観察を行った [45]. 図 1.12 に示すように、redox サイクルを繰り返すにつれ分極抵抗が増大し、電極微細構造は密になり、ニッケル粒子径が増大すると述べている。

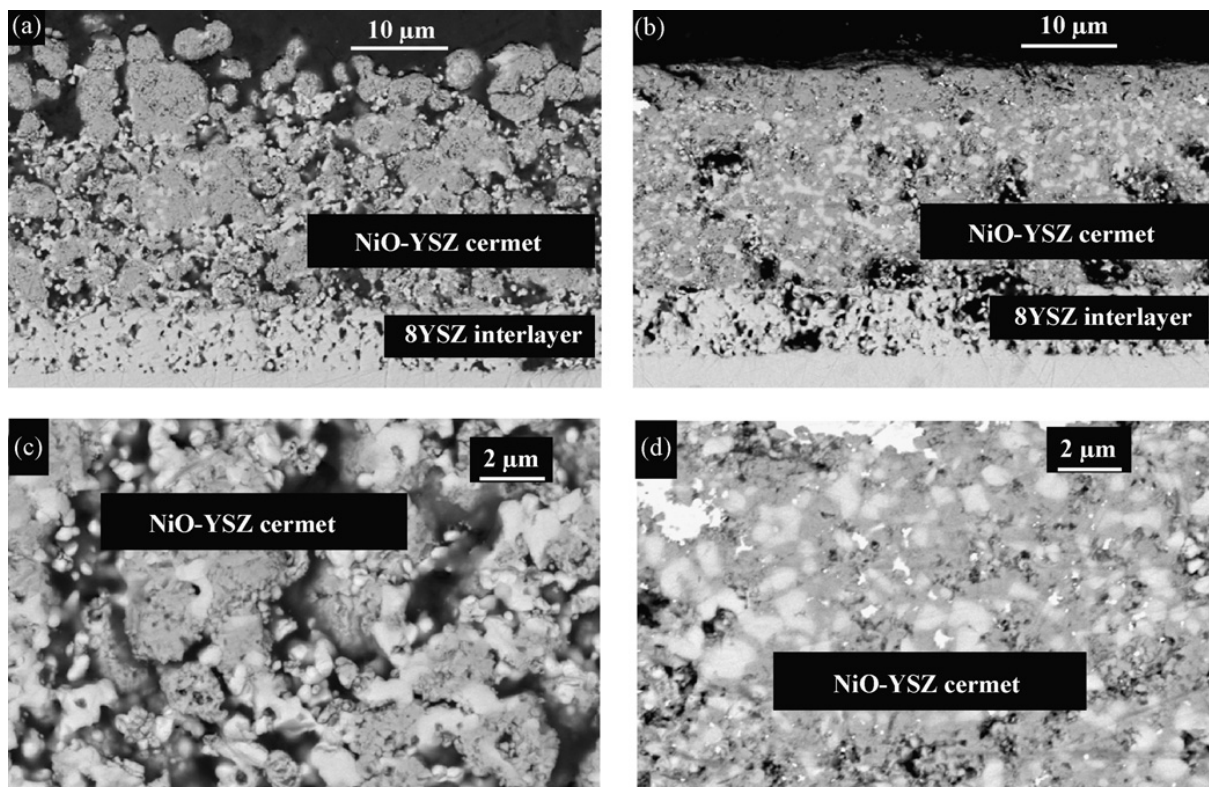
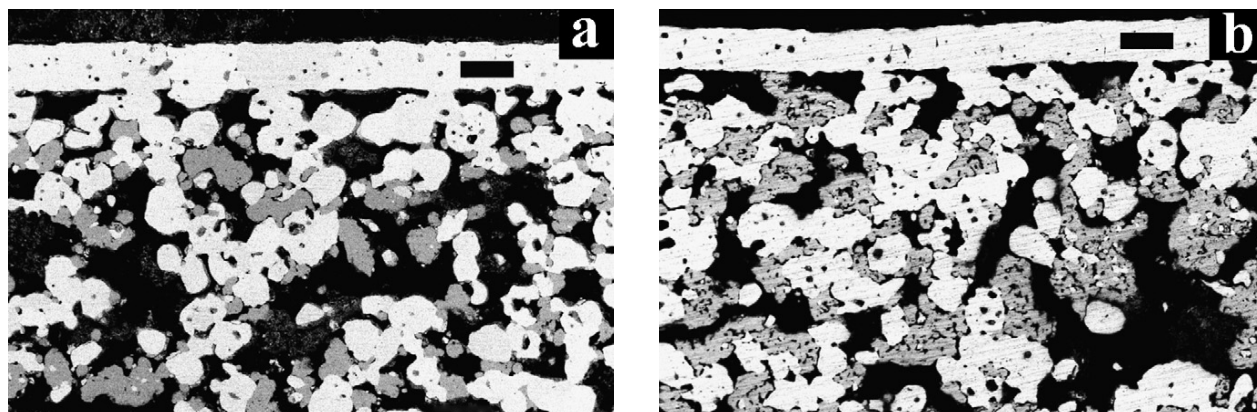


図 1.12 Redox サイクル下における燃料極構造変化 左：セル作成直後，右：19 回目の Redox 後 (Laurencin et al., [45])

Faes らは Ni-YSZ 燃料極支持型セルをスタック化し Redox サイクル運転を行った。Redox サイクルを繰り返すにつれ分極抵抗とオーム抵抗の増大が見られ，40 回の Redox 後に OCV 値の低下は 1mV 程度であったと報告している [46]。また，Redox 運転後の燃料極は，ニッケルの粒子が凝集し，内部空隙を持つ構造へと変化し，YSZ の粒子を取り込んでいる様子が見られると述べている。Ma らは，イットリア安定化  $\text{SrTiO}_3$  とニッケルで構成された燃料極支持型セルを用い，Redox サイクルを繰り返すにつれ過電圧が増大するという結果を得ている [47]。Monzon らは，Ni-YSZ 燃料極支持型のセルを用いて部分的な Redox サイクル試験を行った [48]。Redox サイクルごとに性能の劣化が見られ，燃料極の構造が変化し，電極内部のクラックの発生が確認されたと述べている。また Redox サイクルごとに酸化の速度が上昇したと述べており，電極の構造変化が関係しているのではないかと考察している。

これらの結果が示すように Redox による性能劣化は，電解質の破損などの深刻なものや電極過電圧の上昇として現れ，電極の構造変化が大きく寄与していると考えられている。



[a] Redox サイクルなし

[b] 12回の Redox サイクルを伴う場合

図 1.13 運転後の燃料極構造, 暗: Ni, 明: YSZ (Faes et al., [46])

一方, Redox により必ずしも性能の劣化が見られるわけではないという報告もある. Holtappels らは Ni-YSZ 燃料極支持型のセルをスタック化し, Redox サイクル下で運転を行った [49]. 3つのスタックのうち2つは Redox 後に明らかな性能低下が見られたが, 最も初期性能の低かったスタックは Redox 後に性能の上昇が見られたと報告している. これは, 燃料極の構造が粗いことが原因ではないかと考察している. Klemenso らは Ni-YSZ 試料の導電度測定を, Redox サイクル下で行った [50]. 図 1.14 に示すように, 導電率は, Redox 直後は上昇が見られ, その後の還元環境下で徐々に減少した. これは, Redox により YSZ の構造が破壊されても, ニッケルの連結性が改善されるためではないかと述べており, 還元環境下での導電率の減少は, ニッケルの凝集により経路が失われるためであると考察している. しかし, Redox を繰り返すにつれ, ニッケルの連結が劇的に上昇することはなくなり, 導電率の上昇幅が減少すると報告している. また, 空隙率と導電率変化の相関についても調べており, 空隙率の高い試料ほど還元環境下での導電率低下が顕著だが, Redox 後の性能上昇には有利に働くと述べている. これらの結果を踏まえ, 図 1.15 に示す redox による電極微細構造変化の模式図を提唱している.

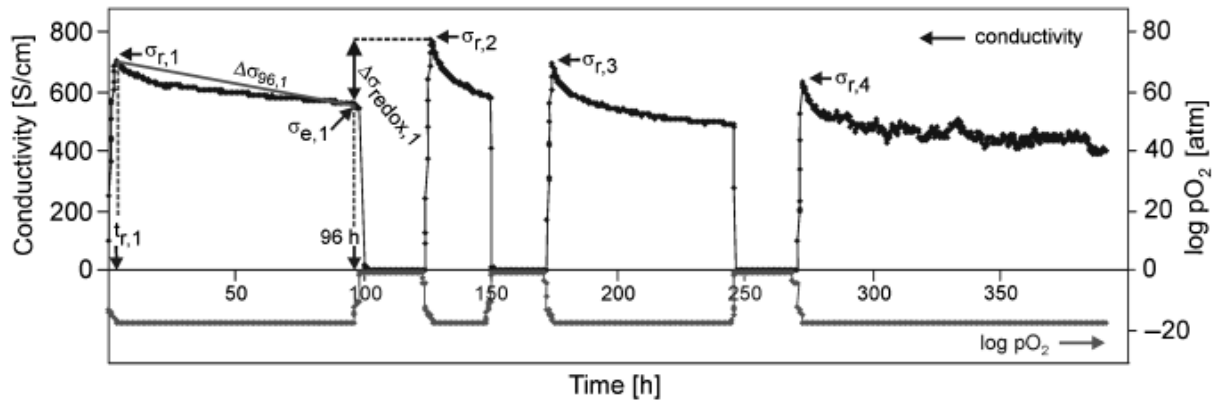


図 1.14 Redox サイクル下における導電率変化 (Klemenso et al., [50])

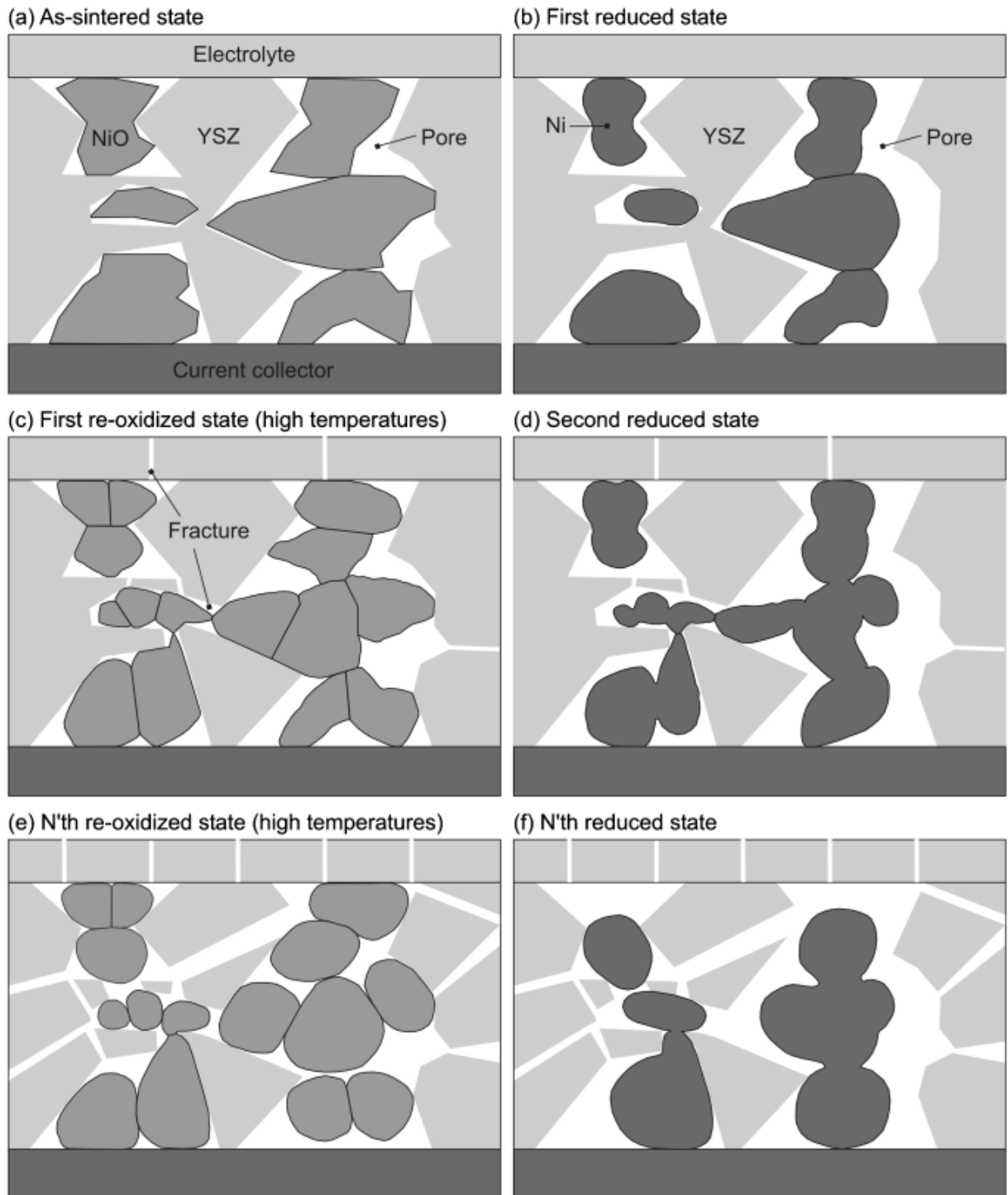


図 1.15 Redox による電極構造変化模式図 (Klemenso et al., [50])

Pihlatie らはニッケルとスカンジウムにドーブした YSZ の燃料極を用いた電解質支持型の対称セルを用いて、電極のインピーダンスの測定を行った [37]。650°C において Redox

後、分極抵抗の減少が見られ、オーム抵抗は変化しなかった。一方 850°C において Redox を行った場合は、分極抵抗、オーム抵抗共に変化が殆ど見られなかった。インピーダンス測定を還元時間別に行った場合、650°C での Redox 後、2 時間程度の還元で分極抵抗は大きく減少し、その後の還元環境下で徐々に分極抵抗が上昇する様子が見られた。また、850°C において Redox を行った場合も、2 時間程度の還元後は僅かながら分極抵抗の減少が見られたが、その後の還元雰囲気下で上昇し、Redox 前程度の値まで上昇してくる様子を報告している。また、同著者らによる別の研究では、Ni-YSZ 試料の導電率測定を行い、Redox 後の導電率の上昇と、その後の導電率の低下を報告している [51]。この結果は、前出の Klemenso ら [50] の結果と類似している。Redox 後の導電率変化は、還元ガスが加湿されているか否かによっても異なり、加湿水素で還元した場合は導電率の低下も少なく、Redox 前に比べ高い値を示すと述べている。SEM 観察により、還元雰囲気下でニッケルが凝集し、孤立したニッケル粒子が増える様子が確認され、これが導電率減少の理由であると考察しているが、Redox 直後の導電率上昇に関しての明確な考察はない。

電極微細構造を工夫することで、Redox に対する性能劣化を防ぐ研究も行われてきた。Wood ら、Waldbillig は、燃料極を二層構造にし、電気化学反応を細かい構造の機能層と、機械的強度を高めるための粗い基盤層に分けることを提案している [52, 53]。これにより、Redox 時も基盤層は高い空隙率のために体積変化が小さく、性能に与える影響を小さく抑えることが出来ると述べている。ニッケルと組み合わせる材料の違いについても研究がされており、Klemenso らは、8mol% の YSZ と 3mol% の YSZ の違いについて調べている [50]。Ouweltjes らは、ニッケルとペロブスカイト型の様々な化合物を組み合わせた電極において Redox の影響の違いを調べている [54]。新たな燃料極の作成方法により電極構造を変える研究もされている。Buyukaksoy らは、あらかじめ形成しておいた YSZ 構造にニッケルを含まれることにより、細かいニッケル粒子構造の燃料極を作成し、Redox 耐性の高いセル作成に成功したと報告している [55]。Hashigami らは、Spray Pyrolysis 法を用いて Ni-GDC 燃料極を作成し Redox サイクル運転を行い、ニッケルの凝集を防ぎ性能低下を抑制することが出来たと述べている [56]。Pihlatie らは燃料極にアルミニウムやマグネシウム、チタンなどをドーピングすることによりニッケルの凝集を抑えられ、導電率の低下を抑えることが出来たと述べている [57]。

Redox サイクル下での構造変化に関して、近年三次元の構造観察が行われるようになってきた。三次元構造観察の代表的な手法が、FIB-SEM(Focused Ion beam-Scanning Electron Microscopy)による構造の再構築手法である(詳しくは第2章で述べる)。Sumi らは Ni-YSZ 燃料極を持つ電解質支持型セルを用いて Redox サイクル試験を行い、構造変化を FIB-SEM による三次元再構築手法により観察した [58]。Redox サイクルごとに分極抵抗は増加した。



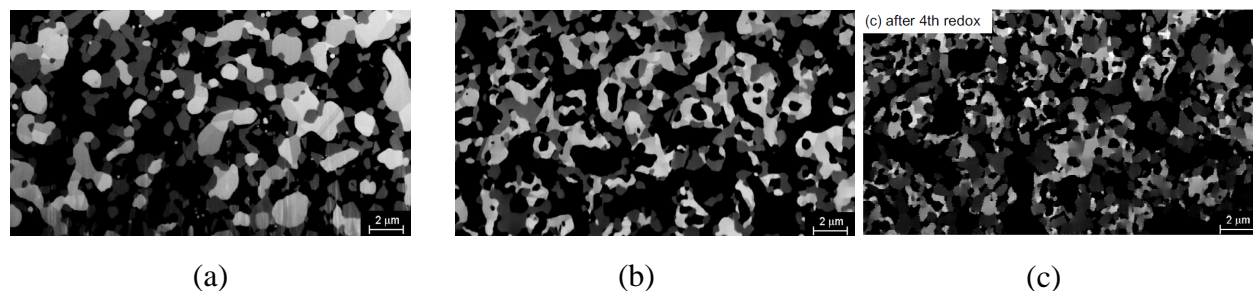


図 1.16 Redox サイクルに伴う燃料極 SEM 画像. (a) 運転前, (b)1 回目の Redox 後, (c)4 回目の Redox 後 (Sumi et al., [58])

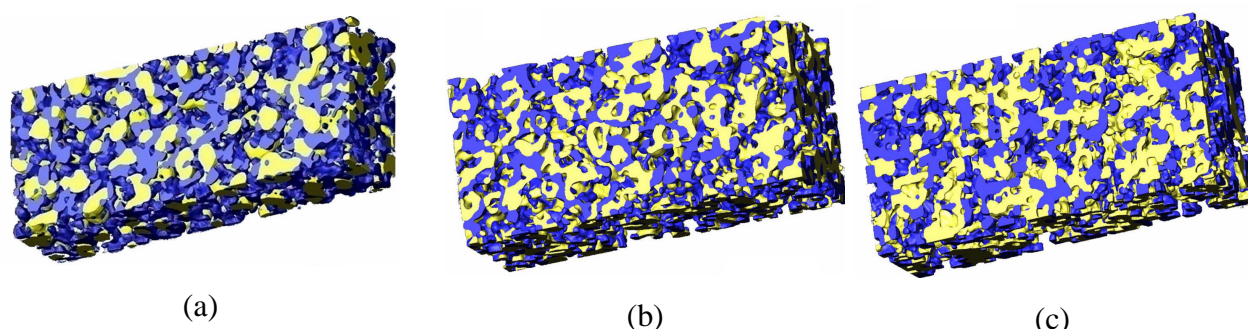


図 1.17 Redox サイクルに伴う燃料極の三次元再構築構造. (a) 運転前, (b)1 回目の Redox 後, (c)4 回目の Redox 後 (Sumi et al., [58])

図 1.16 に示すようにニッケルは Redox により細かい構造へと変化してゆき、比表面積の増大が見られたが、三相界面の密度は減少したと報告している。このようなニッケルの構造変化は、これまで多く報告されていた粗大化とは異なる現象である。Kubota らは Redox サイクルを温度変化と同時に行い、昇/降温速度と構造変化の関連を調べた [59]。性能劣化はニッケルの凝集による三相界面の低下によるものであり、低温での還元ほどニッケルの凝集を促進すると述べている。Holzer らは Ni-YSZ の試料を用いて Redox サイクル下で導電率の測定を行い、構造を FIB-SEM により観察した [60]。Redox を繰り返すにつれ、導電率は減少した。Redox 後の構造は、ニッケルの連結性の低下と連結部分の幅が狭くなっていることが分かり、YSZ に関しても同様の構造変化が見られた。これは、電子とイオンの導電率の低下につながるものと述べている。Galinski らは Ni-CGO 試料の酸化メカニズムを、FIB-SEM による構造観察により考察した [63]。酸化に伴いニッケル内部に空隙が出来る様子が観察され、酸化中の内部応力が内部空隙の生成につながり、酸化挙動に影響すると述べている。

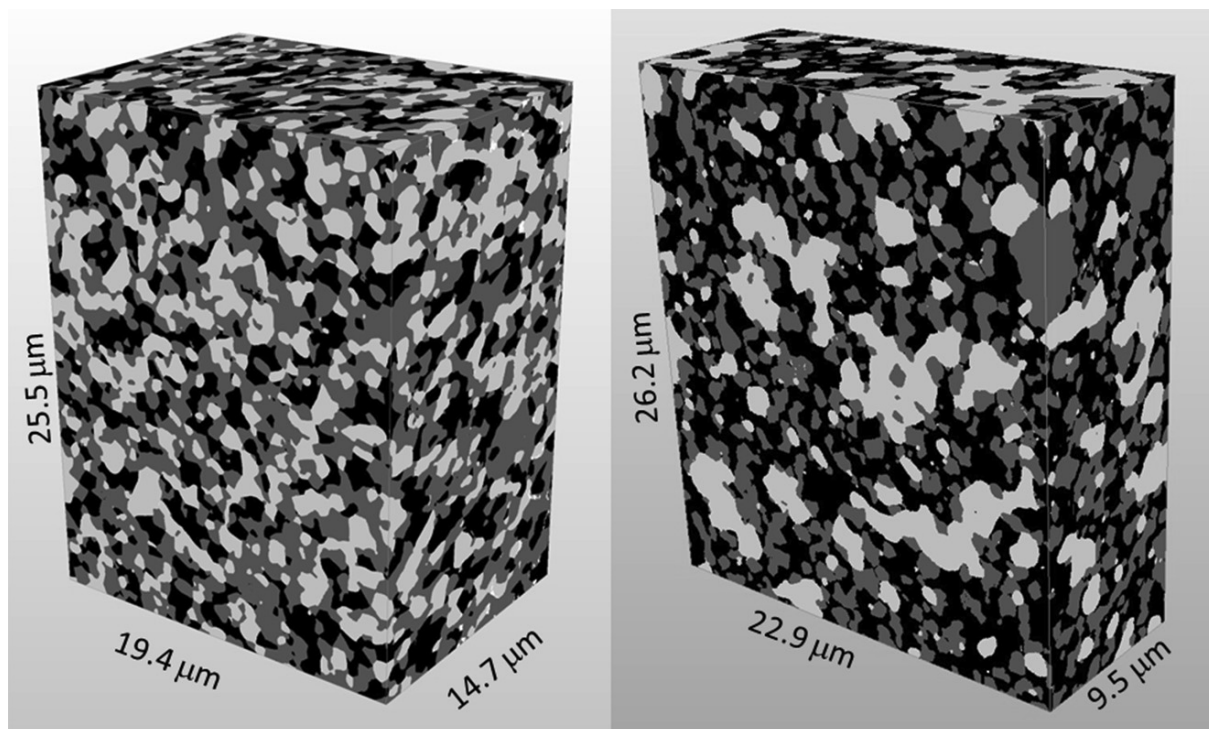
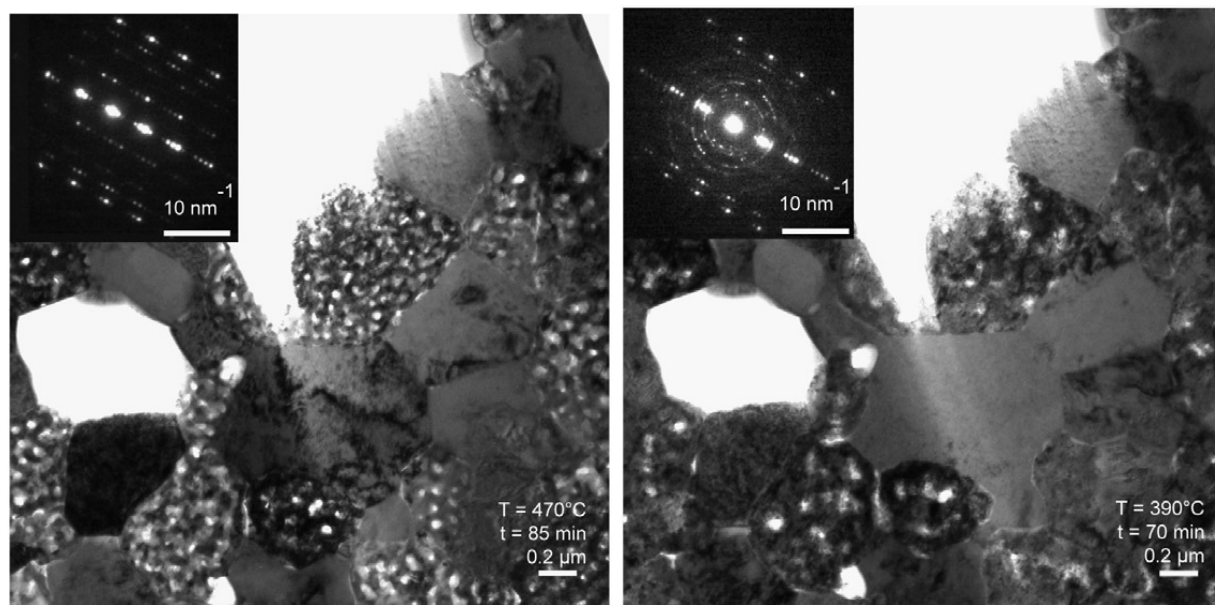


図 1.18 FIB-SEM による燃料極の三次元再構築構造. 左: redox 前, 右: 8 回 redox 後 (Holzer et al., [60])

他の手法で三次元構造観察を行った例もある. Shearing らは Ni-YSZ 試料の酸化の様子を X 線を用いて三次元構造観察を行った [61]. Chen-Wiegart らも, 同様の手法を試みている [62].

酸化還元のプロセスを, その場 (In-situ) 観察した例もある. Klemenso らは環境 SEM を用いて Ni-YSZ 試料の酸化・還元のプロセスの In-situ 観察を行った [64]. 還元時にニッケル粒子が丸い構造へと変化してゆく様子が観察された. また, 酸化時にニッケルが複数の粒子に分かれると報告している. Jeangros らは環境 TEM を用い, Ni-YSZ 試料の酸化・還元の様子を観察を行った [65]. 図 1.19 に観察の様子を示す. 還元時にはニッケルと YSZ の界面から還元が始まり, 多孔質な粒子へと変化してゆき, 酸化時には, 還元時に生成した空隙が埋まってゆく様子が, 粒子全体で観察された. これは, 還元時は YSZ の酸素欠陥への酸素イオンの移動により還元が開始し, 酸化時にはニッケルイオンが外側へと拡散していくためであると述べている. これらの結果を踏まえ, 図 1.20, 図 1.21 に示す酸化と還元のメカニズムの模式図を提案している.



(a)

(b)

図 1.19 環境 TEM による In-situ 観察. (a) 還元途中, (b) 酸化途中 (Jeangros et al., [65])

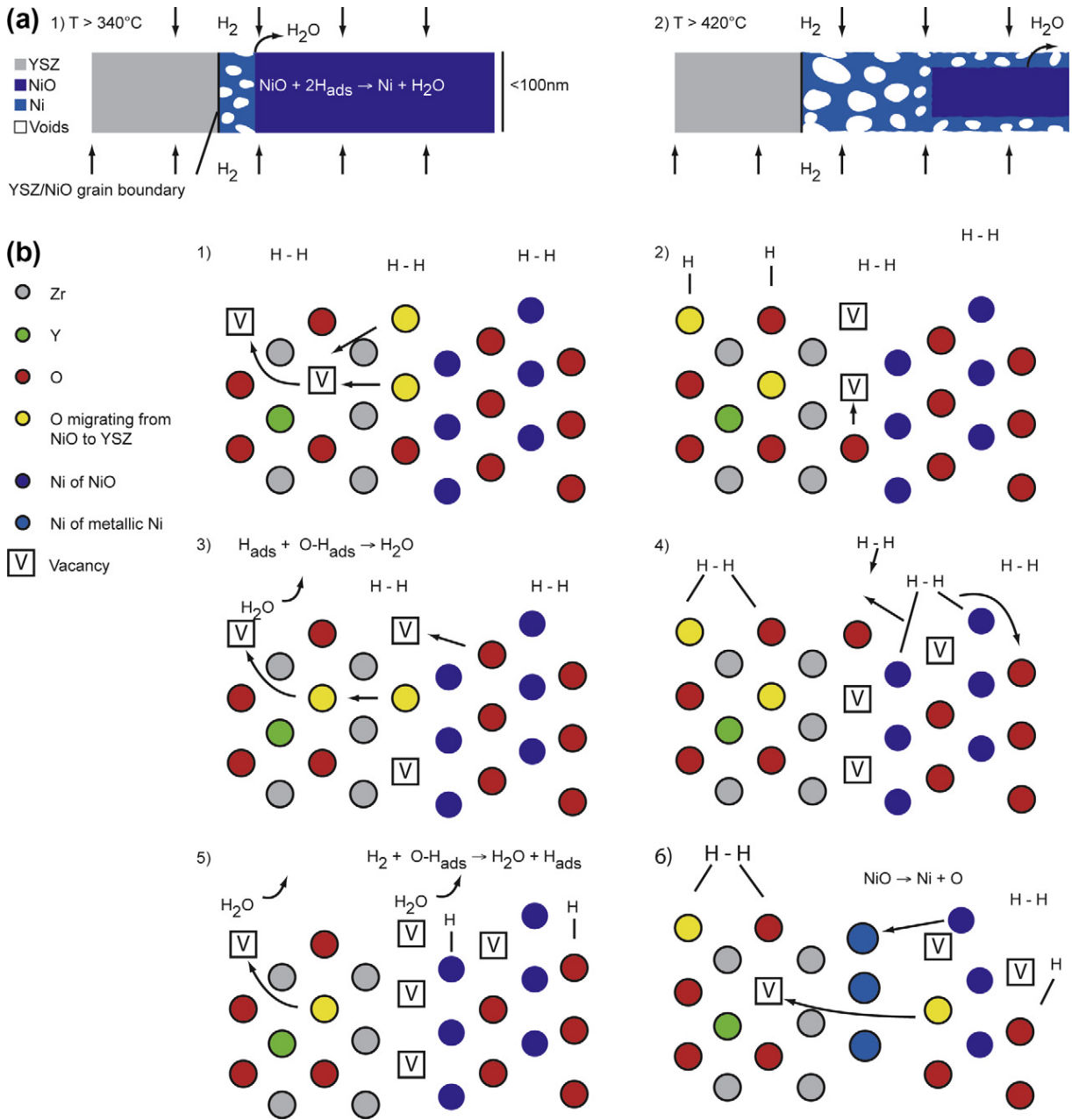


図 1.20 還元メカニズムの模式図 (Jeangros et al., [65])

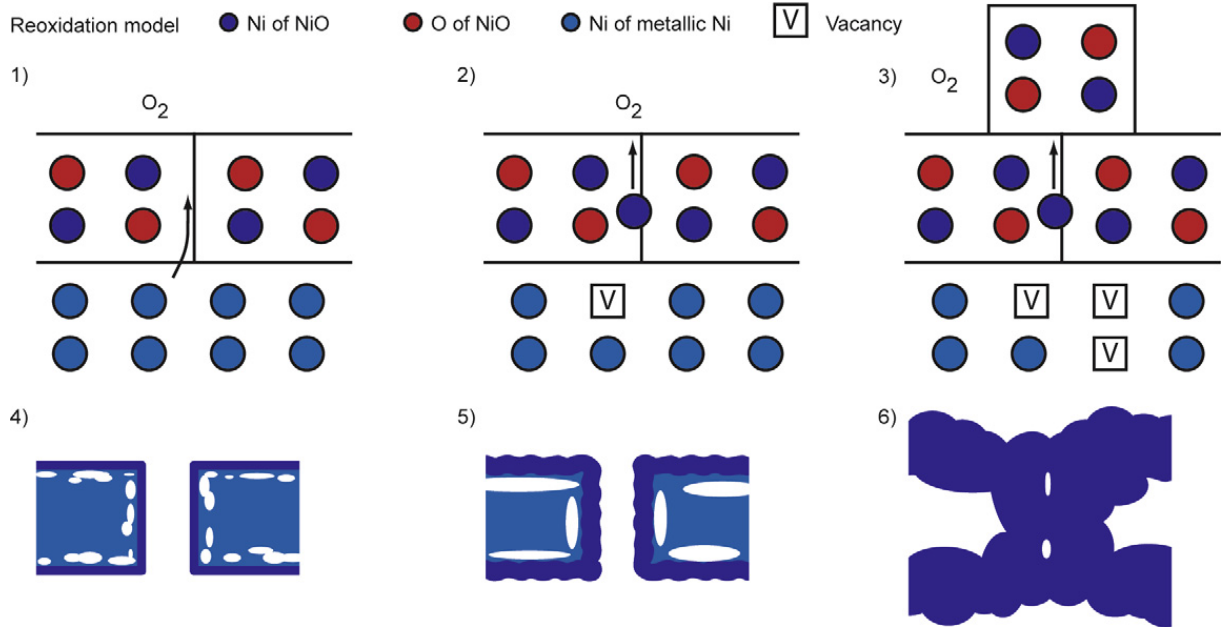


図 1.21 酸化メカニズムの模式図 (Jeangros et al., [65])

## 1.4 研究目的

以上のように、redox サイクルが燃料極やセルの性能に与えるや構造変化、メカニズムに関しては多くの研究が行われてきた。しかしながら、試料の初期構造、温度、セルのデザインなど多くのパラメータが存在しているため各研究ごとに結果は異なっており、相反する結果も存在する。また、酸化・還元メカニズムから燃料極の構造変化と性能までを系統的に明らかにした例はない。SOFC の耐久性向上のためには、運転において最も大きな損傷を与える redox サイクルへの対策は避けて通れない課題であり、そのためには、redox と運転の両者を伴う運転時の燃料極構造変化、性能変化、メカニズムに対する知見の確立が重要であると考えられる。そこで、本研究では SOFC の酸化還元サイクル間に通電を伴う運転を行い、redox サイクル下での燃料極性能変化と電極微細構造変化を定量的に評価し、redox メカニズムを明らかにすることを目的とする。

## 1.5 本論文の構成

第1章では、本研究の動機付けとなる問題提起、及び先行研究とその概要と問題点、それによって導かれる本研究の目的について述べた。

第2章では、本研究で用いる実験手法、計算手法について述べる。

第3章では、自作した SOFC セルを用いた redox サイクル下での発電実験の結果について述べる。

第4章では、発電実験に用いたセルの電極微細構造観察結果を示し、第3章で述べた性能変化との関連について議論する。

第5章では、微細構造と性能の相関に関してより詳細に検証するため、格子ボルツマン法を用いた過電圧計算結果について述べる。

第6章では、酸化、還元時の電極構造変化に関して、より詳細な構造観察を行い、酸化、還元メカニズムについて考察をする。

第7章では、各章で得られた結果をもとに、性能変化と電極微細構造の関連について考察する。

第8章では、以上の結果を踏まえ、本研究の結論を述べる。

## 第 2 章

### 実験・計算手法

本章では、本研究で用いた SOFC セルの作成手法，発電実験手法，FIB-SEM による構造観察手法，格子ボルツマン法による過電圧計算手法について述べる。

## 2.1 Redox サイクル運転

### 2.1.1 SOFC セルの作成

本研究では、円盤型の電解質に燃料極と空気極を焼成した電解質支持型のボタンセルを用いた。電解質は、東ソー（株）製、 $\phi 24\text{mm}$ 、厚さ  $0.5\text{mm}$  の YSZ ペレットを用いた。この YSZ ペレットに電極材料をスラリーにしたものをスクリーンプリントすることで電極を作成した。

電極スラリーは、材料粉末をエチルセルロースを 3 wt% でテルピネオールと混合した溶液と混ぜることで作成した。電極は、燃料極、空気極共にコンポジット層と集電層で構成した。粉末は全て AGC セイミケミカル社（株）製のものを用いた。燃料極コンポジット相に、NiO-YSZ(60:40 vol%) 機械混合粉末を、燃料極集電層に同社製 NiO 粉末を、空気極コンポジット相に同社製 LSM と 8YSZ を 50:50 wt% で混合したものを、空気極集電層に LSM を用いた。

スクリーンプリントは、NBS メッシュテック（株）製のスクリーンを用いた。スクリーンの転写部形状は直径 10 mm の円であり、厚さは  $15\ \mu\text{m}$  である。燃料極は十分な有効厚みを確保するためコンポジット相を 1 回スクリーンプリントした後温風で乾かし、再度コンポジット相のスクリーンプリントを行った。コンポジット相のスクリーンプリント後、再度温風にて乾かし、集電層をスクリーンプリントした。空気極はコンポジット相を 1 回スクリーンプリントした後温風で乾かし、集電層をスクリーンプリントした。

スクリーンプリントされた電極は、モトヤマ（株）製、傾動式炭化珪素管状炉 MTSR16-530 で焼成した。焼成の際、電極内に構成材料以外の物質の混入を防ぐため、YSZ プレート上にセルを並べて電気炉内へ設置した。燃料極はスラリーに含まれる溶媒を蒸発させるため、 $400\ ^\circ\text{C}$  にて 1 時間放置したのち、電極焼成のため  $1450\ ^\circ\text{C}$  まで昇温し、3 時間放置した。燃料極焼結温度は、Jiao らの研究を参照し、もっとも性能が良いとされる温度を選んだ [66]。空気極は  $1200\ ^\circ\text{C}$  で焼成した。燃料極の方が焼成温度が高いため、燃料極のみスクリーンプリントを行い焼成をし、その後空気極のスクリーンプリントと焼成を行った。図 2.2 に焼成後のセルと燃料極断面 SEM 像を示す。2 回のスクリーンプリントによりコンポジット相は滑らかにつながり、その上に集電層が構成されている様子が分かる。



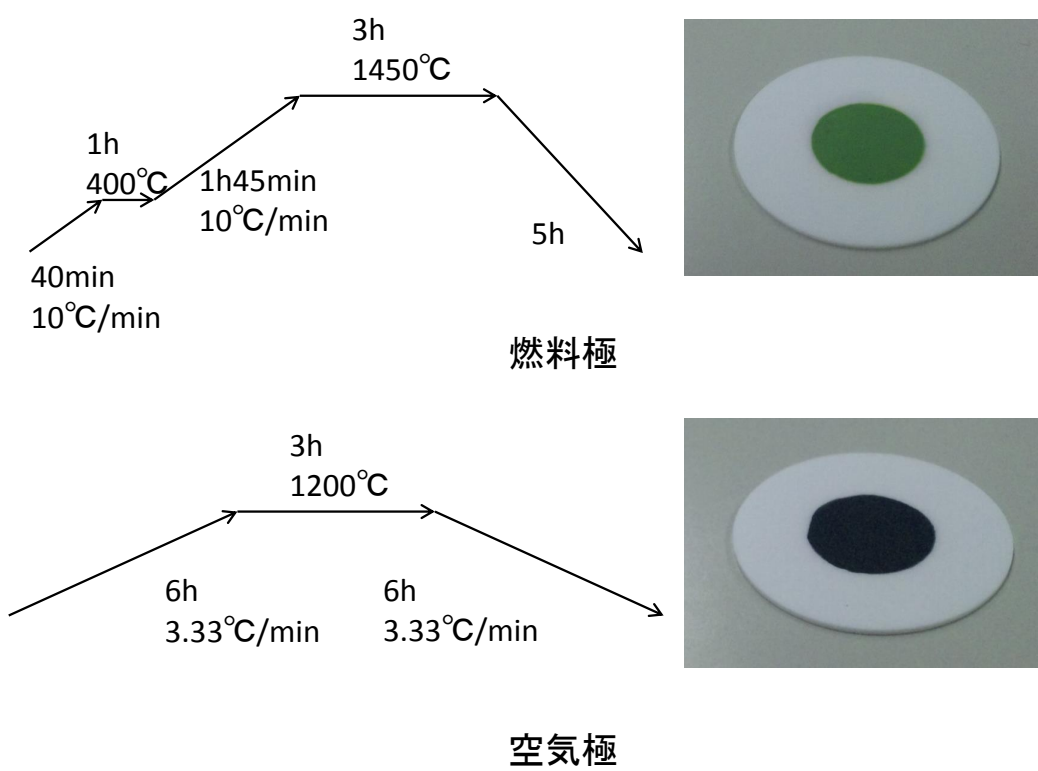


図 2.1 電極焼成プロセス

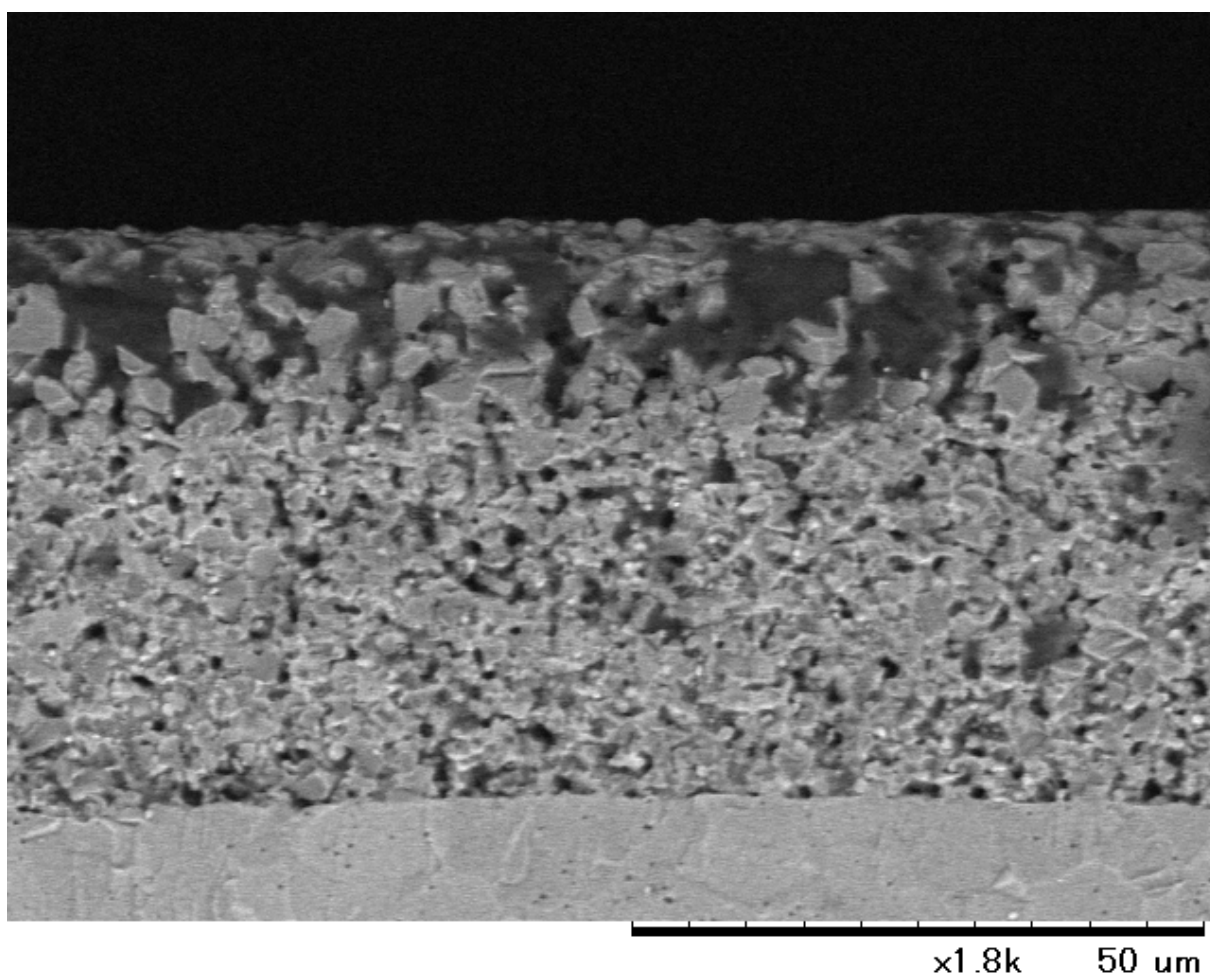


図 2.2 焼成後の燃料極断面

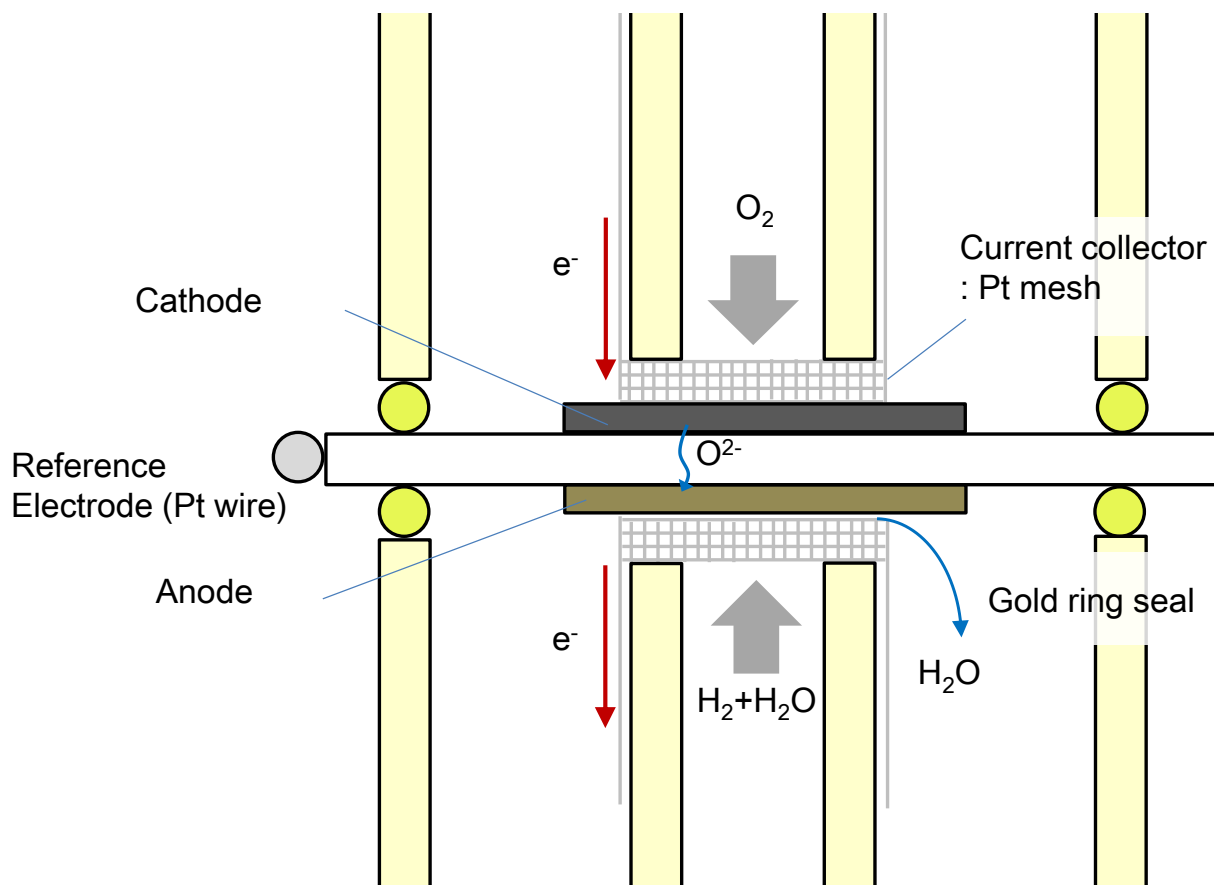


図 2.3 セルの測定装置への設置

### 2.1.2 発電実験

作成したセルには、参照極を設置した。化学ポテンシャルが一定の部分に参照極を設け、参照極と燃料極間の測定を行うことにより、セル性能のうち燃料極と空気極の影響を分離し、燃料極のみの性能変化を測定することが出来る。参照極は電解質の外周にニラコ（株）の  $\phi 0.3 \text{ mm}$  の白金線を巻き付け、隙間を部分的にニラコ（株）製の白金ペーストで満たした。電解質外周は測定中大気雰囲気にあるため、局所で酸素ポテンシャルが大気と平衡状態となり、一定値になると考えられる [67]。参照極を固定したセルは、日本ベル（株）社の SOFC 測定評価装置（BEL-SOFC）に設置し、発電実験を行った。設置方法を図 2.3 に示す。セルは上下からアルミナチューブで固定し、金リングを用いてガスシールをする。アルミナチューブ内を通り、酸素と加湿水素が供給される。白金メッシュを集電体として用いて電極に接触させ、外部に電流を取り出す。

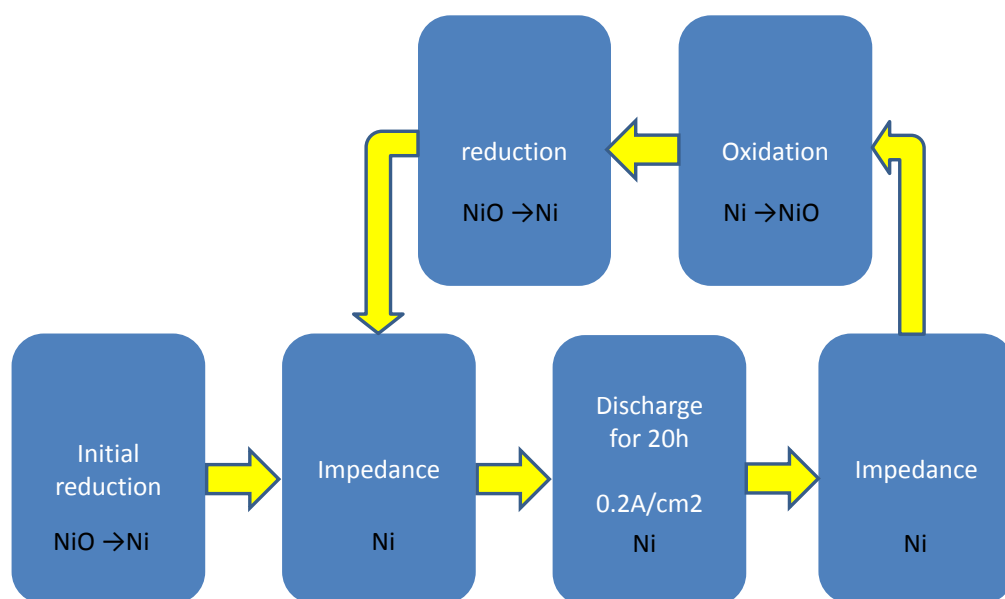


図 2.4 運転時のフローチャート

設置後，燃料極側に窒素を供給しながら  $800^{\circ}\text{C}$  まで  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で昇温した．その後 5% に窒素で希釈した酸素で 30 分，100% の水素で 30 分かけて初期還元を行った．流量は共に総量で 50 sccm である．初期還元後，発電プロセスに移行した．運転中は空気極に 100% 酸素，燃料極に 5% 加湿水素を，50 sccm で供給した．20 時間の通電ごとにインピーダンスの測定を行った．通電は  $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$  で行った．測定は全て，燃料極-参照極間 (A-R) で行った．

インピーダンス測定には，四端子法の交流インピーダンス法を用いた．インピーダンス測定とは，電極に交流を印加し，その周波数応答を計測するものである．インピーダンス測定には，ポテンショ/ガルバノスタット電流電圧制御装置として Solatron 社 1287，周波数応答アナライザとして Solatron 社 1255WB を用いた．

Redox 処理は，20 時間の通電ごとに行った．図 2.4 に運転時のフローチャートを示す．

Redox 処理は酸化は 50sccm の 100% 酸素で 2 時間，還元は 50sccm の 100% 水素で 1 時間行った．Redox 回数は実験ごとに変更した．各実験ごとの運転条件を表 6.2 に示す．

100 h discharge test は，redox 処理を伴わない通電のみの運転である．4 redox test は，20 時間の通電ごとに 4 回の redox 処理を行い，合計 100 時間の通電運転をした．1 redox test は，最初の 20 時間の通電後に redox 処理を行い，その後 80 時間通電を行い，合計 100 時間の通電運転を行った．10 redox test は 4 redox test と同様のプロセスを 10 回の redox 処理に拡張したものであるが，1 回目の酸化が 3 時間，2 回目，5 回目の Redox 後の通電時間が 19

表 2.1 各実験の運転条件

実験名	運転条件
100 h discharge test	5 × 20h discharge
4 redox test	20h discharge + 4 × (redox + 20 h discharge)
1 redox test	20h discharge + redox + 4 × 20 h discharge
10 redox test	20h discharge + 10 × (redox + 20 h discharge)

時間である。

### 2.1.3 交流インピーダンス法と分極抵抗の算出

SOFC の電極反応は，電解質や金属中の物質移動，空隙中のガスの拡散，三相界面における化学反応など，いくつもの物理現象の組み合わせで成り立っている．それらはオーム過電圧，濃度過電圧，活性化過電圧となり，その合計が起電力の低下として現れる．電極に周波数を変化させた交流を印加することにより，周波数ごとに電極内の物理現象を分離して測定することが可能となる．

図 2.5 に，四端子法の交流インピーダンス測定の概略図を示す．四端子法は，作用極と対極間に電流を流し，2つの参照極間の電位を測定するというものである．この方法により，電位測定に用いる端子間には電流が流れないため，接触抵抗の影響を排除できるという特徴がある．今回の測定では，燃料極側の集電体からの白金線を対極に，空気極側の集電体からの白金線を作用極とした．電解質に固定した白金線と，燃料極側の集電体からのもう1本の白金線を参照極とした．

周波数を変化させながら交流を燃料極と空気極間に印加し，得られた周波数応答は複素平面上にナイキストプロットで表される．これは Cole-Cole プロットとも呼ばれる．図 2.6 に，インピーダンス測定によって得られる Cole-Cole プロットの代表的な形状を示す．各円弧は，高周波の物から三相界面での活性化エネルギーに起因する抵抗，電極内ガスなどの物質輸送に起因する抵抗を表す．過電圧との対応では，それぞれ活性化過電圧，濃度過電圧に対応するものとなる．実軸との交点 ( $R_0$ ) はオーム抵抗に相当し，各円弧の直径が，各反応プロセスの抵抗に相当する．過電圧との対応では，オーム過電圧ということとなる．実軸との交点間距離が分極抵抗 ( $R_{pol}$ ) となる．反応プロセスの時間スケールが大きく異なるとき，Cole-Cole プロット上の円弧は分離して現れる．

それぞれの反応プロセスに起因する抵抗の定量化は，電極内部を表現する等価回路を用い

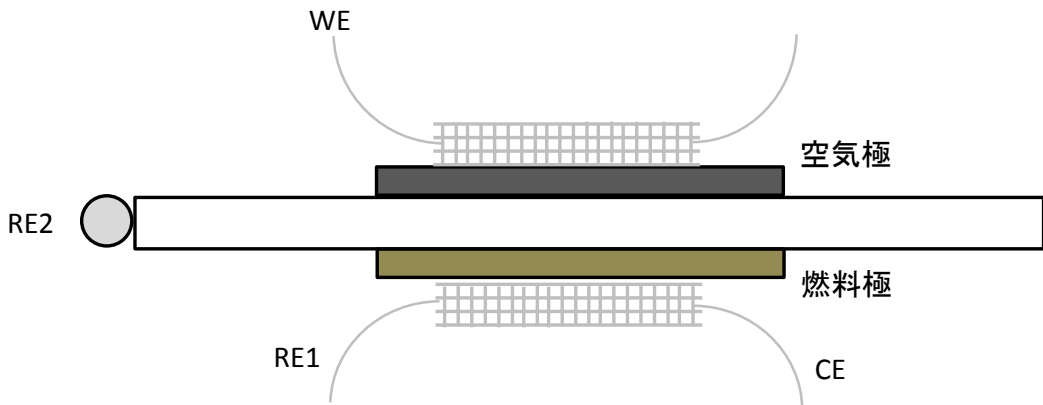


図 2.5 四端子法測定のための電極配置

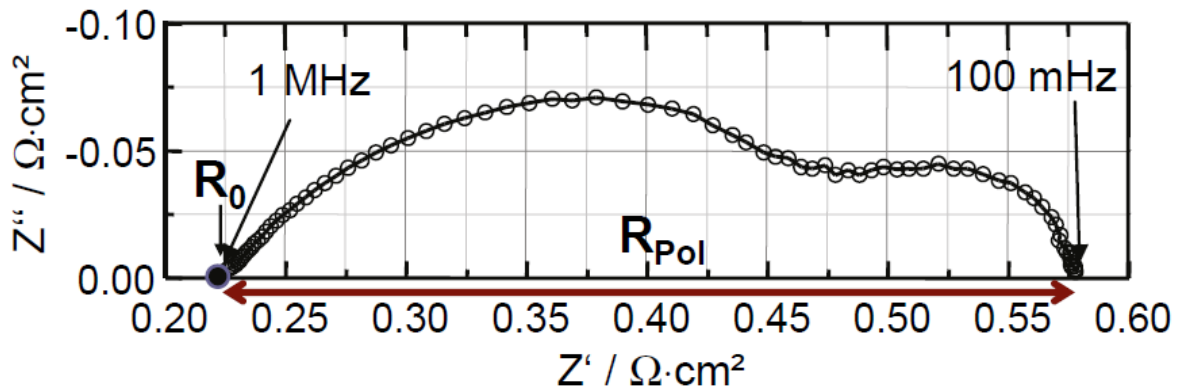


図 2.6 インピーダンス測定の実例 [68]

たフィッティングで行う。もっともシンプルな回路として、図 2.7 の左のような回路を取り上げる。R1 は電解質や電極内部の物質のオーム抵抗を表し、R2 は電極内部の物質輸送や化学反応に起因する分極抵抗に相当する。コンデンサー成分は、電極と電解質の界面や三相界面における電気二重層を表す。この回路に交流電流を印加した場合、インピーダンスは複素平面上で図 2.7 の右のようになる。実軸との交点がオーム抵抗 R1、円弧の直径が分極抵抗 R2 に相当する。

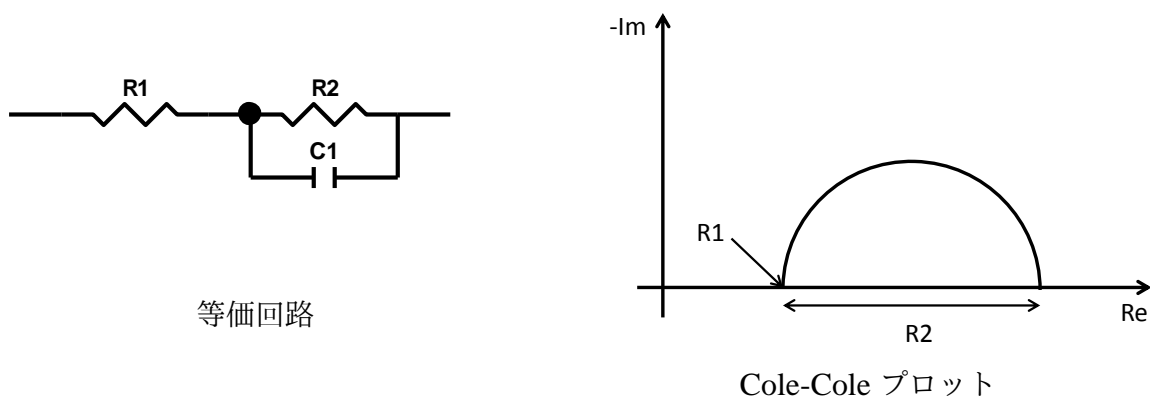


図 2.7 等価回路の例

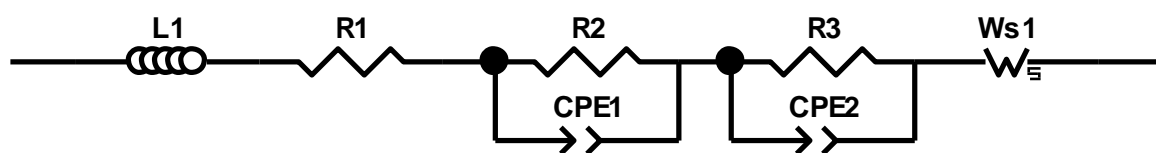


図 2.8 フィッティング用等価回路

実際の電極では複数の反応プロセスが存在するため、一般的に、電極の等価回路は、コンデンサーと抵抗成分の並列した回路素子を直列につないだものとして表わされる。それぞれのコンポーネントが、電極内の反応プロセスに対応する。コンデンサーの静電気容量により、各反応プロセスの時定数が決まり、Cole-Cole プロットの各円弧に対応する。実際の測定では、円弧部分が歪んだような形状が多く観察される。これは、実際の反応が完全なコンデンサーでは表せないことが多いためであり、代わりに CPE (Constant Phase Element) を用いて表現する。また、回路全体のねじれがばね成分となって虚軸の正領域に現れることもある。周波数の低い領域においては、物質の吸着や拡散の成分が観察されることもある。本研究ではこれらの理由と実際観測されたインピーダンスの形状から、図 2.8 に示す等価回路を用いた。Ws は、物質拡散を表すワールブルグインピーダンスである。フィッティングには、インピーダンス解析ソフトウェア“ZView”を用いた。オーム抵抗として R1 を、分極抵抗として R1, R2, Ws の合計値を用いた。

## 2.2 電極微細構造定量化手法

本研究では、電極の微細構造観察に FIB-SEM を用いた。FIB-SEM は、走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscopy) と収束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) を組み合わせた装置であり、試料の断面を FIB で加工しながら、SEM 観察をすることが出来る。断面の研磨と撮影を繰り返すことにより断面の連続画像が得られ、連続画像を積層することで三次元構造を再構築することが出来る。SOFC へのこの手法は Wilson らによって確立された [69, 70, 71]。その後、多くの研究において構造観察手法として用いられている [72, 73, 74, 75]。FIB-SEM のメリットは、SEM 像特有の高解像度な像の観察が可能である点や、FIB の高性能化により短い加工幅も可能であり、構造の細部を観察することができる点である。一方、試料を断面ごとに削りながら観察するため、再度同じ面を観察することはできない。近年、X 線ナノトモグラフィーやナノ XCT トモグラフィーと呼ばれる、X 線を用いた構造観察も行われるようになってきた [76, 77, 78, 79, 80, 81, 82]。こちらの手法は、非破壊の観察であり、装置の改良によっては in-situ の観察も可能であるなど多くメリットがあるが、一方で解像度は SEM に劣り、像の輪郭もぼやけるなどのデメリットもある。

### 2.2.1 SEM 試料作製

実験終了後、セルの破片を用いて SEM 観察試料を作成した。試料作成は、文献 [72, 84, 85, 86] などの方法を参考にした。まずセル破片をエポキシ樹脂で真空含浸した。これは、多孔質な電極構造の保持と、観察時に試料断面の空隙部と固相部をを明瞭に区別できるようにするためである。エポキシ樹脂には、ストルアル社のエポフィックスを用いた。樹脂の含浸後、試料をモリブデンのブロックに接着し、ハンディラップを用いてサンドペーパーで断面を研磨したのち、日本電子 (株) の Cross Section Polisher を用いて、アルゴンイオンビームによる仕上げの研磨を行った。YSZ 基板が体積の大半を占めるセルは SEM 観察時にチャージアップを起こしやすく、視野のドリフトや画像のコントラストが明瞭につきにくくなるなどの問題が生じるため、カーボンコーターを用いて炭素膜の蒸着を行った。さらに、試料台との間にカーボンペーストを塗布し、電荷のパスを確保した。

### 2.2.2 FIB-SEM による連続断面画像取得

FIB-SEM は SSI ナノテクノロジー (現日立ハイテク) 社の NVision40 を使用した。まず、観察面に粗いビームで穴を掘り、観察面を露出させる。次に FIB が観察面に与えるダメー





図 2.9 FIB-SEM 観察中の画像

ジを抑えるため、加工面に  $0.2\ \mu\text{m}$  の厚さでカーボン膜の蒸着を行う。加工面に凹凸が存在すると、観察面にすじをひいてしまう原因となる。カーボン膜の蒸着により、細かな凹凸を埋めることができる。その後、細いビームで観察面を削り、撮影のためのフォーカス調整と大まかなコントラスト、明るさ調整を行う。観察面はチャージアップの影響を受けやすく、SEM 観察中は時々刻々と見え方が変わるため、この時点では大まかな調整のみ行う。その後、FIB の加工と SEM 連続画像取得のプロセスをスタートさせる。ある程度観察面がきれいになり画像が安定してきた時点でコントラスト、明るさの調整を行い、その後の画像を実際に使用した。SEM と FIB の視野のピクセルサイズは  $30\text{nm}$  に設定した。これが画像と、FIB スライス方向の解像度となる。SEM の加速電圧は  $1\text{kV}$ 、検出器は鏡筒内二次電子検出器 (In-lens) を使用した。Aperture は  $30\ \mu\text{m}$  が最も適切であった。この観察において、ニッケルは明るく、YSZ は暗く、空隙部はほぼ黒として観察される。

### 2.2.3 画像処理

NVIsion40 は FIB と SEM が 54 度の角度をなすため、観察中は FIB による加工が進むにつれ観察面が画像の上方へとずれていってしまう。また、観察面下部は、カーテン効果と呼ばれる FIB のビーム痕が目立ち、良い画像が得られない。撮影後は画像の前後の相関を利用し、位置補正を行い、必要な領域のみ切り出して利用した。相関による位置補正は、画像ソフトウェア ImageJ のプラグイン、Stackreg を利用した。切り出しまで終了した連続画像は、ニッケルと YSZ と空隙部分の相判別を行うため、三値化の画像処理を行った。画像は 0 から 255 までの輝度の階調を持ち、相判別には各場所ごとの輝度値の差を利用する。SEM の検出器と観察面は直交しないため、観察面の下の方は検出器との距離が遠く、また加工棒が壁のように働き検出器に到達する電子量が少なくなるため、画像の下の方ほど暗くなり、左右でも明るさの差が生じる。場所ごとに明るさにばらつきがあると誤判別につながるため、上下、左右方向に線形な輝度補正を施した。その後の処理を容易にするため、各相の輝度値の差を最大限にするようコントラストと明るさの調整を行い、画像全体に median フィルタを施した。このフィルタ処理は、コントラストと明るさの調整で強調されてしまう画像の粗さを滑らかにし、次に行う境界線の抽出を精度よく行うためである。ニッケル相は結晶方位の違いにより、場所ごとの明るさが大きく異なる。そのため、単純に輝度値によって閾値を設けるだけでは相判別は難しい。また、YSZ とニッケルの輝度が近い場合もあり、両者の境界が不明確なものとなってしまう。自動的な相判別の処理後、手作業にて修正が必要であるが、境界がはっきりしない画像においては手作業によるずれが目立ち、元画像と位置や形状が異なる可能性が高くなる。そこで、本研究では粒子の輪郭を抽出し、輪郭線の内部の情報を用いて相判別を行った。

図 2.10 に画像処理の手順を示す。まず、median 処理を施した画像に微分フィルタをかけ、閾値を設定して二値化することにより粒子の輪郭線を抽出した。そして、輪郭線を元画像に重ね合わせた。この際、輪郭線には 255 の輝度を与え、元画像は全体から一定値の輝度を引いてから重ね合わせ、輪郭線の輝度値が輪郭線以外の場所に存在しないようにした。空隙、YSZ、ニッケル相の区別のために輝度の閾値を設定し、輪郭線で閉じた場所を一つの相とみなし、その領域内の輝度の平均値を算出し、その値に応じて相判別を行った。輪郭線は相判別後も画像内に残した。この輪郭線の存在により、誤判別されていた相の修正が塗りつぶし操作で可能となる。また、輪郭線が閉じていなかったためにはみ出して塗られてしまった場所も、輪郭線をつないでから塗りつぶすことにより元の粒子形状を保った修正が容易となる。手作業での修正ののち、輪郭線は接する層の輝度と置き換えてゆくことで消去した。その後、手作業では困難である 1~2 ピクセルのサイズの粒子を、周囲の輝度に置き換える

ことで消去した。また，構造パラメータの算出の際の定義に合わせ，電解質側が左となるよう，完成画像は左右反転させた。

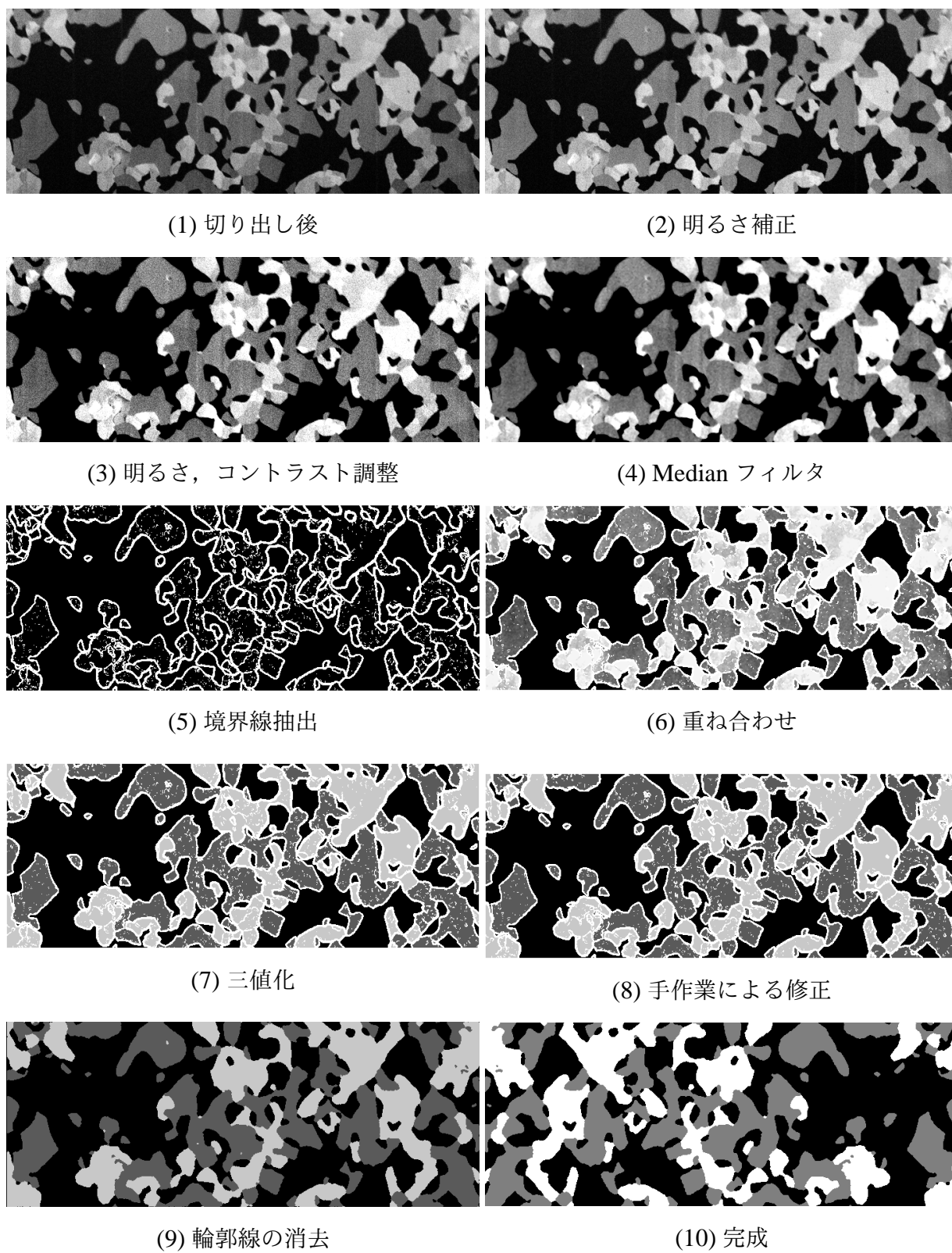


図 2.10 画像処理のプロセス

## 2.2.4 構造パラメータの算出

相判別を行った連続画像を三次元のボクセルデータに再構築し、微細構造パラメータの計算を行った。

### 体積分率

全体積中、各相が占める割合である。ボクセル内は空隙が 0, YSZ が 1, ニッケルが 2 の値になるよう変換しており、ボクセル内の値をカウントすることで算出した。

### 連結度

各相の体積中、ある面から連結している体積の割合を示す。空隙、ニッケルに関しては集電層側から、YSZ は電解質面から連続している相として定義した。

### 三相界面密度

三相界面は、四つのボクセルが接するとき、四つの中に空隙、YSZ、ニッケルが含まれ、かつ同じ相が対向していない場合に、四つのボクセルが共有する辺として定義した。単純にボクセルの辺を足し合わせていく方法では、実際の三相界面長さよりも過大評価するという報告がある。そこで本研究では、計算手法に重心法を用いた。図 2.11 に示した手法のうち、重心法が最も精度よく TPB を表すことが確認されている [87]。三相界面を構成するニッケルと空隙が集電面と連結しており、なおかつ YSZ が電解質と連結していれば、イオンと電子とガスのパスが存在するため活性 (Active) な三相界面となるが、そうでない場合は不活性な三相界面となり電気化学反応に寄与することはできない。本研究では active な三相界面と total の三相界面の両方を算出した。

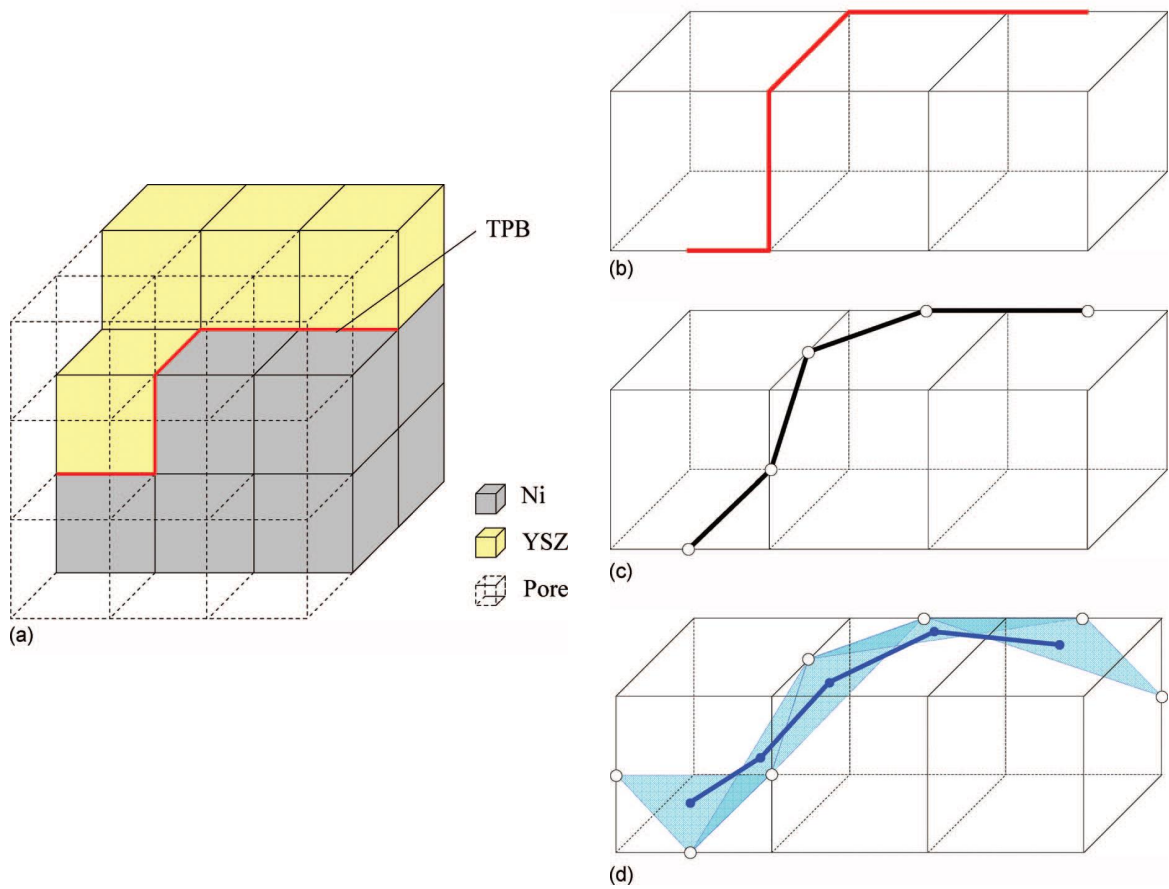


図 2.11 三相界面の定義と計算手法 [87]. (a) : 三相界面でのボクセル構造, (b) : ボクセルの辺の合計による TPB の定義, (c) : ボクセル辺の midpoint による TPB の定義, (d) : midpoint で構成される三角形の重心による TPB の定義

### 比表面積

ボクセル内の各相の比表面積を, Marching cube 法により計算した [88]. Marching cube 法は, 隣接する 8 つのボクセルの配置を場合分けし, 表面形状を定義する方法である.

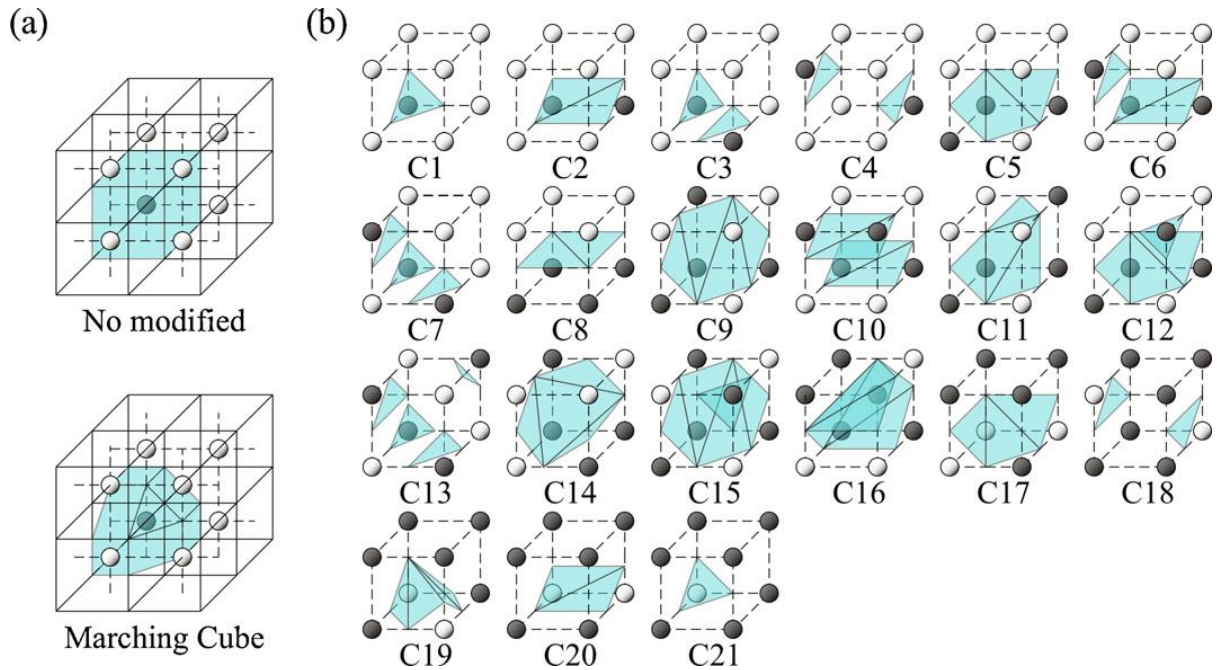


図 2.12 Marching cube 法の定義 [88]

### 粒子径

粒子径の分布は連続断面画像に対して，切片長を計算することにより行った [89]. 切片長の定義は x 方向, y 方向に対して定義されるが，今回の画像は x 方向の方が長い．短い辺方向で計算された切片長は端辺にて切断された粒子が多く含まれてしまうため，長い x 方向での評価の方が，より正確に粒子径分布を表すことが出来ると考え，x 方向での計算結果を採用した．

### 屈曲度ファクタ

屈曲度ファクタは，構造内の物質拡散のしにくさを表す係数である．有効拡散係数，拡散係数，体積分率を用いて，屈曲度ファクタ  $\tau$  は以下のように定義される．

$$D_{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} D \quad (2.1)$$

拡散係数は，ニッケルと YSZ の場合は導電率に相当する．本研究では，各相の屈曲度ファクタをランダムウォーク法による計算で求めた [83].

構造パラメータの値は再構築された構造の解像度に依存するため、サンプル間で解像度を統一した。屈曲度ファクター以外のパラメータは解像度は 30nm, 屈曲度ファクターは 60nm で統一した。

### 2.2.5 酸化・還元途中の試料観察

本研究では, redox 時の構造変化を明らかにするため, 酸化途中, 還元途中の試料の三次元構造観察を行った。観察には日立ハイテク (株) の FIB-SEM, MI4000L を用いた。この装置は NVision とは異なり, FIB と SEM のビームが直交するため, 観察中の視野が上下にずれず, 加工中のドリフトが少なければ観察域の大部分を利用することができる。また, FIB の高性能化により, 最少 2nm の幅で加工が可能であり, 三次元データの解像度を上げることができるため, 局所の構造観察に利点を持つ。SEM 像の撮影では, 一つの断面に対し鏡筒内二次電子像 (Upper) と反射電子像 (EsB : Energy Selective Backscattered electron) の二種類撮影した。これは, 電子の種類により画像の見え方が変わるためである。Upper 像では, NVision の In-lens 検出器と同様, Ni, NiO が明るく, YSZ が暗く映る。一方反射電子像では, Ni, YSZ が明るく, NiO が暗く映る。これは, 反射電子の強度は一般的に物質の原子量によって増減するためであり, NiO の部分は原子量密度が Ni 部に比べ低くなるため強度の低い反射電子が得られるためであると考えられる。2 種類の SEM 像を組み合わせることで, NiO, Ni, YSZ, 空隙の 4 相の判別が可能となる。MI4000L では加工毎に 2 種類の画像を撮影することが可能であり, Upper 像と EsB 像の両方の連続画像を得た。また, 相判別の確認のため, EDX マッピングを行った。その際は MI-4000L の他に, 同社製 FIB-SEM “SMF-1000” を合わせて用いた。また, 必要に応じて日本電子 (株) 製 FE-SEM, “JSM-7001F”, “JSM-7000F” を用い, 断面の二次元観察も行った。



## 2.3 格子ボルツマン法による過電圧計算

電極微細構造と電気化学反応のメカニズムのより詳細な解明のために、格子ボルツマン法を用いた計算を行った。計算コードは、鈴江、菅野、澄野、西橋らが構築した計算コードをベースとした [90, 85, 91, 92].

### 支配方程式

支配方程式は空隙, YSZ, Ni 内のガス, イオン, 電子の拡散方程式であり, 以下のように表わされる。

$$\nabla(D_1 \nabla C_{\text{H}_2}) + \nabla(D'_1 \nabla p_t) = \frac{i_{\text{react}}}{2F} \quad (2.2)$$

$$\nabla(D_2 \nabla C_{\text{H}_2\text{O}}) + \nabla(D'_2 \nabla p_t) = -\frac{i_{\text{react}}}{2F} \quad (2.3)$$

$$\nabla\left(\frac{\sigma_{e^-}}{F} \nabla \tilde{\mu}_{e^-}\right) = -i_{\text{react}} \quad (2.4)$$

$$\nabla\left(\frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{2F} \nabla \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}\right) = i_{\text{react}} \quad (2.5)$$

これらの式はガス, イオンの消費と電子の生成が反応電流と釣り合うことを示している。ここで,  $C_{\text{H}_2}$ ,  $p_t$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  は水素モル濃度, 全圧, 水蒸気モル濃度を表し,  $\tilde{\mu}_{e^-}$  と  $\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}$  はそれぞれ電子とイオンの電気化学ポテンシャルを表す。  $D$  は自成分濃度勾配係数,  $D'$  は全圧勾配係数を表す。  $i_{\text{react}}$  は三相界面における反応電流である。交換電流は三相界面においてのみ値を持ち, それ以外の部分では各相における拡散方程式となる。交換電流は, 以下の Butler-Volmer 型方程式で記述される。

$$i_{\text{react}} = i_0 L_{\text{TPB}} \left\{ \exp\left(\theta_a \frac{F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\theta_c \frac{F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (2.6)$$

$L_{\text{TPB}}$  は局所の三相界面密度を表す。  $\theta_a, \theta_c$  はアノード反応, カソード反応の反応速度比を表し, 本研究では Kawada らの実験結果に基づき  $\theta_a = 2, \theta_c = 1$  とした [93].  $\eta$  は三相界面における局所活性化過電圧である。本研究では計算の収束性を高めるため, active な三相界面でのみ反応が起きるとした。

$i_0$  は三相界面あたりで定義される交換電流密度を表す。交換電流密度は水蒸気分圧, 水素分圧の依存性があることが知られており, 以下のようにモデル化される。

$$i_0 = i_0^* p_{\text{H}_2}^\alpha p_{\text{H}_2\text{O}}^\beta \exp\left(-\frac{T^*}{T}\right) \quad (2.7)$$

$$T^* = 1.602 \times 10^{-19} E_A N_A / R \quad (2.8)$$

式中の係数  $i_0^*$  や定数  $\alpha$ ,  $\beta$  は文献により異なる値が報告されている。本研究では交換電流密度をフィッティングする場合には計算の際、 $i_0$  を直接パラメータとして設定した。YSZ イオン伝導率のフィッティングを行う場合は、Bieberle らの実験値を補正した以下の式 [94] を用いた。

$$i_0 = 0.0013 p_{\text{H}_2}^{0.11} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.67} \exp\left(-\frac{0.849 \times 10^5}{RT}\right) \quad (2.9)$$

式 (2.9) は本研究の条件である 5% 加湿水素を用いた場合では、 $1.026 \times 10^{-4} \text{A/m}$  である。

ニッケルの電子導電率  $\sigma_{e^-}$ 、YSZ のイオン伝導率  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  は、Anselmi-Tamburini ら、Ferguson らの結果を用いて定めた [95]。

$$\sigma_{e^-} = 3.27 \times 10^6 - 1065.3T \quad (2.10)$$

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = 3.34 \times 10^4 \exp\left(-\frac{10300}{T}\right) \quad (2.11)$$

交換電流密度のフィッティングを行う場合は、YSZ イオン伝導率の値はこの式を用いて計算し、YSZ イオン導電率のフィッティングを行う場合は、式に係数を掛けることで変化させた。

#### 自成分濃度勾配係数 $D$ 、全圧勾配係数 $D'$ の導出

式 (2.2) および式 (2.3) における自成分濃度勾配係数  $D$ 、全圧勾配係数  $D'$  の導出について述べる。本研究では水素、水蒸気の 2 成分のガス拡散を考え、気体輸送モデルとして澄野、西橋の用いた Cylindrical Pore Interpolation Model (CPIM) を用いた [91, 92]。CPIM は気体拡散を円筒内拡散と近似し、Kn 数が 0 と無限大の場合の拡散を考え、両者を補完することで拡散係数を導出する。以下に CPIM における導出過程を示す。

まず、二成分の拡散は以下の式で表される。 $N, y$  はモル流束とモル分率を表す。

$$\sum_{j=1, j \neq i}^n \left[ \frac{y_i N_j}{(D_A)_{i,j}} - \frac{y_j N_i}{(D_A)_{j,i}} \right] = C_i \nabla y_i \quad (2.12)$$

$$-A_A \sum_{i=1}^n \sqrt{M_i} N_i = \nabla p_t \quad (2.13)$$

ここで  $D_A, A_A$  は補完された相互拡散係数, 圧力勾配係数であり, 調和平均を用いて以下のように表される.

$$(D_A)_{ij} = \left[ \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right]^{-1} \quad (2.14)$$

$$A_A = \left[ \frac{1}{A_c} + \frac{1}{A_k} \right]^{-1} \quad (2.15)$$

式 (2.14) における  $D_{ij}, D_{ik}$  は相互拡散係数, Knudsen 拡散係数を表す. 式 (2.15) における  $A_c, A_k$  は圧力勾配係数である.

$D_{ij}, D_{ik}$  には, 以下の式を用いた.

$$D_{i,j} = 0.018833 \sqrt{\left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \Omega_D \zeta_{i,j}^2}} \quad (2.16)$$

$$D_{i,k} = \frac{2}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} r \quad (2.17)$$

式 (2.16) における衝突積分  $\Omega_D$  は, 以下の式で与えられる.

$$\Omega_D = 1.1336 T_N^{-0.1814} \quad (2.18)$$

$$T_N = T \frac{k}{\zeta} \quad (2.19)$$

$\zeta, \epsilon$  は分子間力定数を表す. 各成分の分子間力定数を用いて  $\zeta = (\zeta_i + \zeta_j)/2$ ,  $\epsilon = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$  と算出される. 物性値を表 2.2 に示す.

$A_c, A_k$  は以下の式で表される.

$$A_c = \frac{8\mu}{C_i r^2 \sum_i y_i \sqrt{M_i}} \quad (2.20)$$

$$A_k = \frac{3}{4r} \sqrt{\frac{\pi RT}{2}} \quad (2.21)$$

表 2.2 Coefficient for the determination of gas properties.[98]

Substance	Molar weight $M$ [g/mol]	$\zeta$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]
H <sub>2</sub>	2.016	2.93	37
H <sub>2</sub> O	18.015	2.65	356

$r$  は空隙径,  $R$  は気体定数である.  $r$  は Maximum Sphere Inscription Method で求めた [97]. 混合気体の粘性係数  $\mu$  は, 各成分の粘性係数  $\mu^0$  から以下の式で算出される.

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i^0}{\sum_{j=1}^n y_j \varphi_{ij}} \quad (2.22)$$

$$\varphi_{ij} = \frac{\left[1 + (\mu_i^0 / \mu_j^0)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + M_i / M_j)\right]^{1/2}} \quad (2.23)$$

以上, 式 (2.14) から, 式 (2.23) までの関係を用いて, 式 (2.2) および式 (2.3) における  $D_A, A_A$  は既知の物性値で表すことが出来る.

式 (2.2) および式 (2.3) における自成分濃度勾配係数  $D$ , 全圧勾配係数  $D'$  の導出を行う. 式 (2.12), 式 (2.13) を 2 成分の場合で連立して解くことにより, 以下の式が得られる.

$$N_i = -D_i \nabla C_i - D_i \left[ \frac{RT}{(D_A)_{ij} A_A \sqrt{M_j}} - 1 \right] \nabla C_i \quad (2.24)$$

ここで, 自成分濃度勾配係数  $D$  は式 (2.24) における  $D_i$  であり,

$$D_i = \left[ \frac{y_i}{(D_A)_{ij}} \sqrt{\frac{M_i}{M_j}} + \frac{y_i}{(D_A)_{ij}} \right]^{-1} \quad (2.25)$$

と表される.

全圧勾配係数は, 式 (2.24) の第二項の係数に相当し, 式 (2.2) および式 (2.3) の表記に合わせ全圧勾配に対する係数として表すと, 定温にて  $p_t = C_i RT$  が成り立つことを利用し, 以下のようなになる.

$$D'_i = D_i \left[ \frac{1}{(D_A)_{ij} A_A \sqrt{M_j}} - \frac{1}{RT} \right] \quad (2.26)$$

## 過電圧の定義

局所活性化過電圧の計算では，図 2.13 に示すような仮想系を設定した．

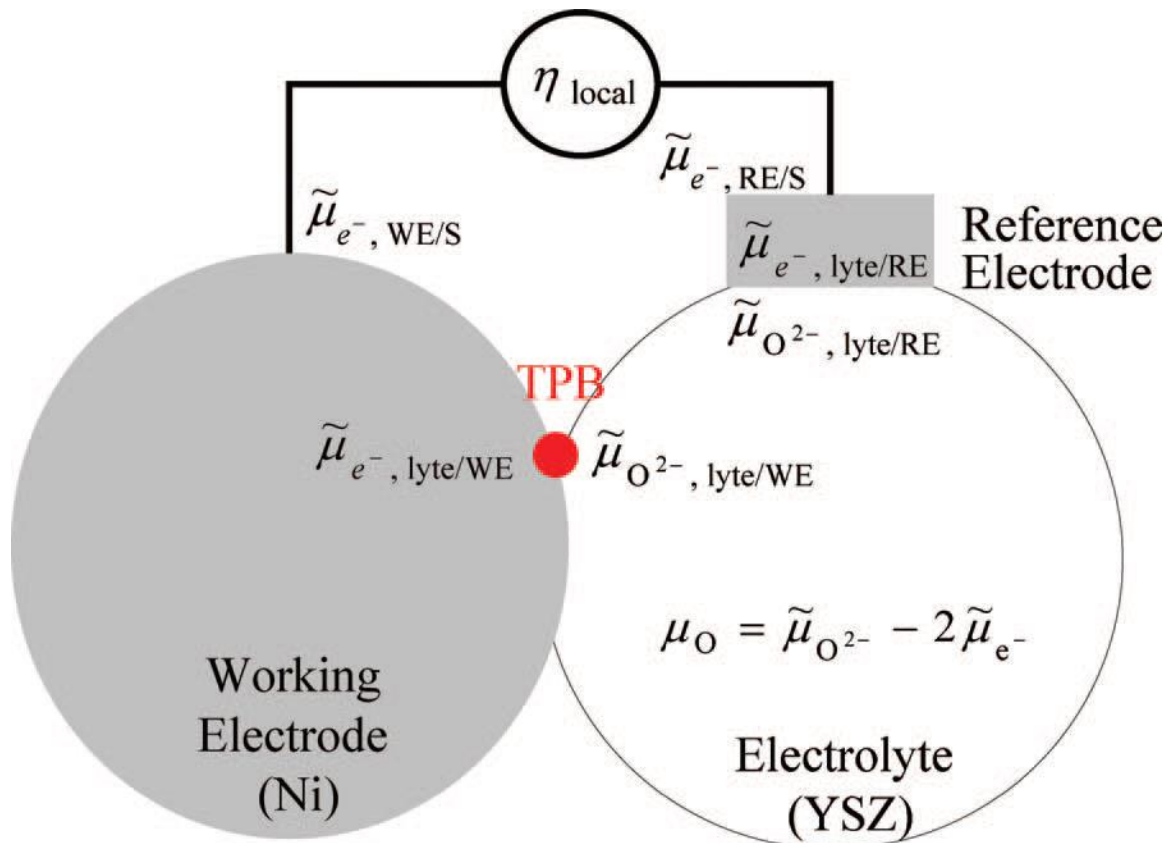


図 2.13 局所過電圧の定義 [87]

三相界面を構成するニッケル，YSZ，空隙のポテンシャルによって局所過電圧は決定される．ニッケルを作動極 (Working Electrode: WE)，YSZ を電解質 (Electrolyte: lyte) とし，仮想的な参照極 (Reference Electrode: RE) を YSZ 上に考える．局所の過電圧は以下のように計算できる．

$$\eta_{\text{local}} = E_{\text{WE/S}} - E_{\text{RE/S}} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-, \text{RE/S}} - \tilde{\mu}_{e^-, \text{WE/S}}) \quad (2.27)$$

ここで， $\tilde{\mu}_{e^-, \text{RE/S}}$  は参照極表面の電気化学ポテンシャル， $\tilde{\mu}_{e^-, \text{WE/S}}$  は作動極表面での電気化学ポテンシャルである．参照極表面と電解質/参照極界面間のポテンシャル差は，この部分に

おけるオーム損に相当する。同様のことが，作動極表面と作動極/電解質界面間にも言えるため，以下の式が成り立つ。

$$\eta_{\text{ohm,RE}} = \frac{1}{F} \left( \tilde{\mu}_{e^-, \text{RE/S}} - \tilde{\mu}_{e^-, \text{lyte/RE}} \right) \quad (2.28)$$

$$\eta_{\text{ohm,WE}} = \frac{1}{F} \left( \tilde{\mu}_{e^-, \text{lyte/WE}} - \tilde{\mu}_{e^-, \text{WE/S}} \right) \quad (2.29)$$

電解質内での局所平衡を仮定すると，作動極/電解質界面，参照極/電解質界面において，以下の式が成り立つ。

$$\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = 2\tilde{\mu}_{e^-} + \mu_{\text{O}} \quad (2.30)$$

参照極における酸素ポテンシャルの平衡から， $\mu_{\text{O}}$  は以下のように表される。

$$\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}^{\circ} + \frac{1}{2} RT \log p_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}}^{\circ} + \Delta G^{\circ} + RT \log \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (2.31)$$

以上から式 (2.27) は下式のように表される。

$$\eta_{\text{local}} = -\frac{1}{2F} \left( \mu_{\text{O}, \text{lyte/RE}} - \mu_{\text{O}, \text{lyte/WE}} \right) + \frac{1}{2F} \left( \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{lyte/RE}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{lyte/WE}} \right) \quad (2.32)$$

$$+ \eta_{\text{ohm,RE}} + \eta_{\text{ohm,WE}}$$

ここで，右辺第一項が局所活性化過電圧  $\eta_{\text{act}}$  であり，第二項は電解質でのオーム損  $\eta_{\text{ohm,lyte}}$  を表している。

以上の結果を踏まえ，局所活性化過電圧を作動極/電解質界面での電子，酸化物の電気化学ポテンシャル，参照極における気相の分圧を用いて表すと下式となる。

$$\begin{aligned} \eta_{\text{act}} &= -\frac{1}{2F} \left( 2\tilde{\mu}_{e^-, \text{lyte/WE}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{lyte/WE}} + \mu_{\text{O}, \text{lyte/RE}} \right) \\ &= -\frac{1}{2F} \left( 2\tilde{\mu}_{e^-, \text{lyte/WE}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{lyte/WE}} + \mu_{\text{O}}^{\circ} + \Delta G^{\circ} + RT \log \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

ここで， $\Delta G^{\circ}$  は標準生成ギブス自由エネルギーを表し，参照極における気相分圧は三相界面近傍での気相分圧と等しい。

電極全体の過電圧計算において，以下のモデルを考える。燃料極の過電圧  $\eta_{\text{anode}}$  を，集電面表面と参照極表面の電位差  $\eta_{\text{total}}$  から集電層 (Current Collector: CC)，参照極，電解質のオーム損を差し引いた値と定義する。

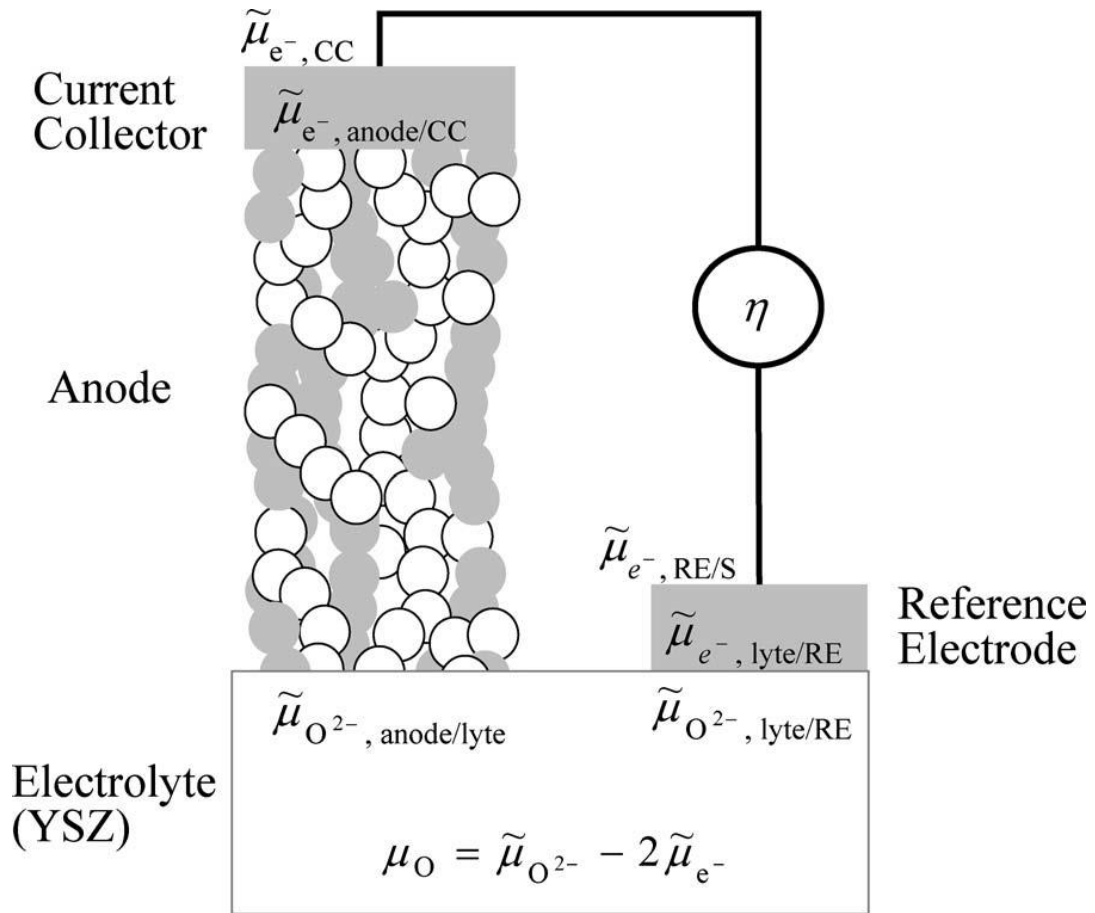


図 2.14 電極過電圧の定義 [87]

$$\eta_{\text{anode}} = \eta_{\text{total}} - \eta_{\text{ohm,CC}} - \eta_{\text{ohm,RE}} - \eta_{\text{ohm,lyte}} \quad (2.34)$$

ここで,  $\eta_{\text{total}}, \eta_{\text{ohm,CC}}, \eta_{\text{ohm,RE}}$  は以下のように表される.

$$\eta_{\text{total}} = E_{\text{CC}} - E_{\text{RE/S}} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,\text{RE/S}} - \tilde{\mu}_{e^-,\text{CC}}) \quad (2.35)$$

$$\eta_{\text{ohm,CC}} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,\text{Anode/CC}} - \tilde{\mu}_{e^-,\text{CC}}) \quad (2.36)$$

$$\eta_{\text{ohm,RE}} = \frac{1}{F} (\tilde{\mu}_{e^-,\text{RE/S}} - \tilde{\mu}_{e^-,\text{lyte/RE}}) \quad (2.37)$$

$$\eta_{\text{ohm,lyte}} = \frac{1}{2F} (\tilde{\mu}_{O^{2-},\text{lyte/RE}} - \tilde{\mu}_{O^{2-},\text{anode/lyte}}) \quad (2.38)$$

局所過電圧の計算と同様、電解質における局所平衡を仮定し、参照極と燃料極/集電層界面の気相分圧が等しいとすると、燃料極過電圧  $\eta_{\text{anode}}$  は下式で表される。

$$\begin{aligned}\eta_{\text{anode}} &= \frac{1}{F} \left( \tilde{\mu}_{\text{e}^-, \text{lyte/RE}} - \tilde{\mu}_{\text{e}^-, \text{anode/CC}} \right) - \frac{1}{2F} \left( \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{lyte/RE}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{anode/lyte}} \right) \\ &= -\frac{1}{2F} \left( 2\tilde{\mu}_{\text{e}^-, \text{anode/CC}} - \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}, \text{anode/lyte}} + \mu_{\text{O}}^{\circ} + \Delta G^{\circ} + RT \log \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{anode/CC}}}{p_{\text{H}_2, \text{anode/CC}}} \right) \right)\end{aligned}\quad (2.39)$$

### 格子ボルツマン法

数値計算手法には格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method : LBM) を用いた。LBMでは、流体を粒子の集合体としてとらえ、格子上に離散化された粒子の塊を仮定し、粒子の塊が持つ速度分布関数  $f_i$  の時間発展を計算する手法である。時間ごとに格子上を粒子の塊は移動し、衝突を繰り返す。今回、粒子の塊とは、ガス、イオン、電子に相当する。拡散現象においては、3次元6速度 (D3Q6) モデルで十分な計算精度が出ると報告されており、本研究で用いたコードも D3Q6 モデルを用いている。また、本研究においては物質移動速度は十分に小さく、物質拡散が支配的であると仮定している。衝突項に LBGK 近似を用いた格子ボルツマン法の式は以下のように表わされる。

$$f_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{x}, t) - \frac{1}{t^*} [f_i(\vec{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\vec{x}, t)] + w_i \Delta t \quad (2.40)$$

$i$  は 1 から 6 までの値を持ち、 $i = 1, 4$  が  $\pm z$  方向、 $i = 2, 5$  が  $\pm x$  方向、 $i = 3, 6$  が  $\pm y$  方向に対応する。 $\vec{x}$  は位置ベクトル、 $\vec{c}_i$  は格子間速度、 $t$  は時間である。 $w_i \Delta t$  は電気化学反応に由来する生成量を表す。

$f_i^{\text{eq}}(\vec{x}, t)$  は Maxwell の平衡分布であり、流れのない拡散現象では各方向の速度分布関数の平均値として表される。

$$f_i^{\text{eq}}(\vec{x}, t) = \frac{1}{6} \sum_{i=1,6} f_i(\vec{x}, t) \quad (2.41)$$

右辺の  $w$  は生成項であり、反応電流を各方向に分配することで与えた。時間刻みは、緩和時間  $t^*$  によって決定される。緩和時間の定義は以下のとおりである。

$$t^* = 0.5 + \frac{3D\Delta t}{\Delta x^2} \quad (2.42)$$



緩和時間の計算には、1成分拡散における拡散係数の最大値を用いた。今回は緩和時間は0.99で与えた。本研究では気体、電子、イオンの拡散方程式を連成して計算を行うが、それぞれの拡散、導電の速さは大きく異なるため、ガスの拡散係数から求めた時間刻みを適応してしまうと計算の収束性に大きな影響が出る。そのため、式(2.4)、(2.5)において、拡散方程式の線形性を利用しイオンと電子の拡散方程式をそれぞれ  $D_{\max}/(\sigma_{\text{O}^{2-}}/F)$ ,  $D_{\max}/(\sigma_e/2F)$  倍することで、左辺の係数をそろえ、計算を行った。

LBMでは粒子密度  $\rho$ 、流束  $\vec{J}$  は速度分布関数から規定される。密度は以下の式で表わされ、気体の場合は密度がモル濃度に、YSZ、ニッケルに対しては電気化学ポテンシャルに対応する。

$$\rho = \sum_{i=1,6} f_i(\vec{x}, t) \quad (2.43)$$

流束は、フィックの法則から以下のように表される。

$$\vec{J} = -D\nabla\rho \quad (2.44)$$

ここで、拡散のみで表される現象の場合、式(2.44)は以下のように表される [99]。

$$\vec{J} = -(1 - 1/2t^*) \sum_{i=1,6} (f_i(\vec{x}, t) - f_i^{eq}(\vec{x}, t)) \quad (2.45)$$

さらに、以下の式が成り立つ [99]。

$$\sum_{i=1,6} c_i f_i^{eq}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.46)$$

式(2.45)、(2.46)から、流束は以下の形で表される。

$$\vec{J} = \frac{t^* - 1/2}{t^*} \sum_{i=1,6} \vec{c}_i \cdot f_i \quad (2.47)$$

式(2.44)と支配方程式の対応を考えると、

$$\nabla\vec{J} = i_{\text{reac}} \quad (2.48)$$

となる。一方、 $i_{\text{reac}}$  と電流密度  $i$  の関係は

$$\nabla i = i_{\text{reac}} \quad (2.49)$$

となる。式 (2.48), (2.49) から，流束は電流密度を表すことが分かる。

### 境界条件

境界条件は，計算対象領域の両端に電解質と集電層を設け，境界面においてイオンと電子の電流が主流方向に一定の条件とした。気相は，集電層/電極境界にて分圧が一定とした。

$$C_{\text{H}_2, \text{anode}/\text{CC}} = \sum_{i=1,6} f_{\text{H}_2}(\vec{x}, t) \quad (2.50)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}, \text{anode}/\text{CC}} = \sum_{i=1,6} f_{\text{H}_2\text{O}}(\vec{x}, t) \quad (2.51)$$

$$i = J_{\text{e}^-, \text{anode}/\text{CC}} = \frac{t^* - 1/2}{t^*} (\vec{c}_1 \cdot f_{\text{e}^-, 4} + \vec{c}_4 \cdot f_{\text{e}^-, 4}) \quad (2.52)$$

$$i = J_{\text{O}^{2-}, \text{anode}/\text{lyte}} = \frac{t^* - 1/2}{t^*} (\vec{c}_1 \cdot f_{\text{O}^{2-}, 1} + \vec{c}_4 \cdot f_{\text{O}^{2-}, 4}) \quad (2.53)$$

壁面での反射は Halfway bounceback 条件を用いた。Halfway bounceback とは 1 タイムステップ  $\Delta t$  で壁面への衝突，反射が終了するように，壁面で衝突した粒子の速度分布関数は  $\Delta t$  後に逆向きの速度を与える。

### 2.3.1 交換電流と YSZ イオン伝導率のフィッティング

まず，交換電流を式 (2.9) で表される値に，YSZ イオン伝導率を式 (2.11) で表される値に固定し，過電圧の計算を行った。計算する構造として，“20 h discharge”，“1 redox”，“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge”を用いた。実験で得られた過電圧にフィッティングを行うため，交換電流と YSZ イオン伝導率を変更した計算を行い，実験値を良く再現する交換電流と YSZ イオン伝導率を求めた。交換電流をフィッティングを行う際は，西橋の手法を参考にした [92]。低電流においては過電圧の対数値と交換電流の対数値が線形の関係にあるとし，線形補完し算出した。YSZ イオン伝導率のフィッティングは，Shikazono ら [14] のモデルを参考に，過電圧の逆数と導電率の平方根が比例すると仮定し，線形補完を行い算出した。

電流値は  $i = 0.01 \text{ A/cm}^2$  とした。電流値が  $i = 0 \sim 0.01 \text{ A/cm}^2$  にかけては分極抵抗が一定であると仮定し，OCV における分極抵抗と計算の電流値を掛けたものを過電圧の実験値

表 2.3 各構造のサイズ

Structure	Voxel number
“20 h discharge”	180×80×88
“1 redox”	180×68×88
“1 redox and 20 h discharge”	180×68×104
“4 redox and 20 h discharge”	184×60×80
“10 redox and 20 h discharge”	184×64×92

とした。計算に用いた構造は、計算負荷の観点から解像度を 120nm まで落としサイズを小さくしたものを用了。構造の電極部サイズを表 2.3 に示す。

# 第 3 章

## 発電実験

本章では、作成したセルを用いた発電実験の結果について述べる。

### 3.1 予備実験

第2章で述べたように、本研究で用いたセルは燃料極を Ni/YSZ コンポジット相と Ni 集電層で構成した。この理由は運転中のセル性能の安定化のためであり、コンポジット相のみでは通電運転時の突然の電圧降下などが見られたためである。図 3.1 に、Ni 集電層を設けていないセルを用いた 100 h discharge test における A-R 電圧の時間変化を示す。通電時の電流密度は  $0.2 \text{ A/cm}^2$  である。

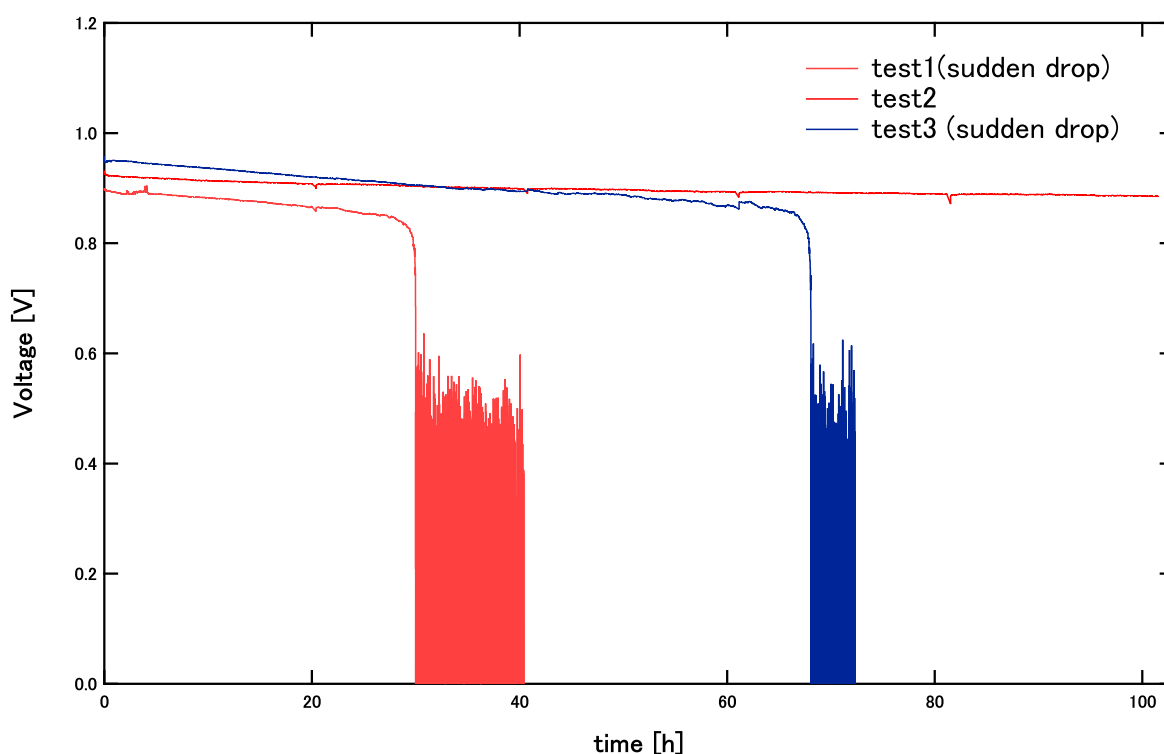


図 3.1 通電運転時の突然の電圧降下

グラフ中の実験は全て同様に作成したセルを、同じ条件下で運転したものであるが、2つの実験については 30 時間と 70 時間付近で突然電圧が下がり、その後は大きなノイズが発生しているのが分かる。電圧降下を起こしたセルを SEM で観察しても、このような大きな性能劣化につながるような構造変化は確認できなかった。また、この電圧降下は常に通電中に発生し、通電を止めインピーダンス測定などを行った後再び通電させると、電圧値がもとに近い値にまで回復する現象も見られた。図 3.2 に、回復が見られた際の通電運転時の燃料

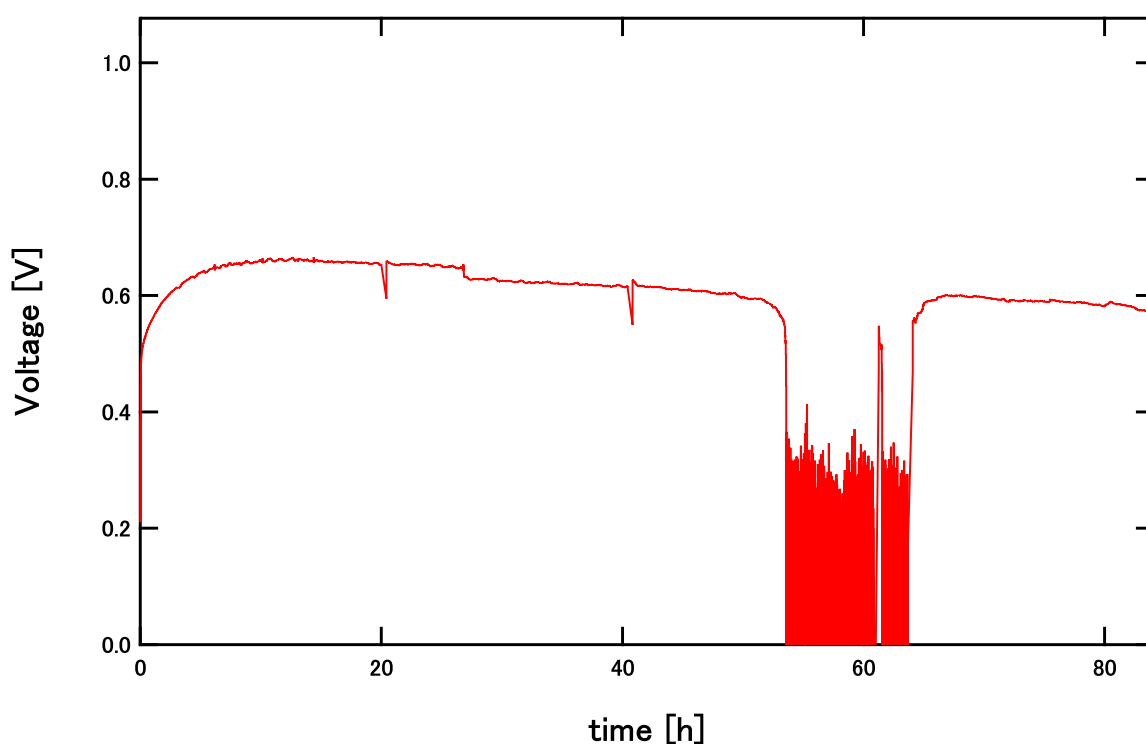


図 3.2 通電運転時の突然の電圧降下と回復

極-空気極間 (A-C) 電圧の時間変化を示す。

通電初期で電圧が上昇しているのは、空気極の通電効果のためと思われる。LSM/YSZ 空気極は通電をするにつれ活性化過電圧が低下すると一般的に知られている。50 時間を過ぎたあたりから突然電圧が降下し、その後回復している様子が分かる。

この通電時の急激な電圧降下は、白金メッシュの集電体と電極表面の接触の問題ではないかと考えられる [19]。電極表面のニッケルと白金メッシュの接触が確保されていれば、電子の導通パスは確保されるはずであるが、実際には運転中に高温下で Ni の焼結が進行し、Ni 表面位置が YSZ に比べ奥に移動してしまうと考えられる。その場合は白金メッシュは表面のニッケルと接触することが出来なくなり、接触面における抵抗の増大から大きな電圧降下を引き起こすと考えられる。また、通電運転時には反応が生成系にシフトするため、水蒸気の発生を伴う。集電体と電極界面における水蒸気の発生が接触性を低下させた可能性も考えられる。インピーダンス測定後に電圧値が回復したのは、OCV 付近でのインピーダンス測定のために水蒸気の発生量が下がり、集電体との接触が回復したためと思われる。

以上のような理由から、コンポジット相の上にニッケルのみで構成された集電層を設けることにした。図 3.3 に、集電層の有無による電圧の時間変化の違いを示す。

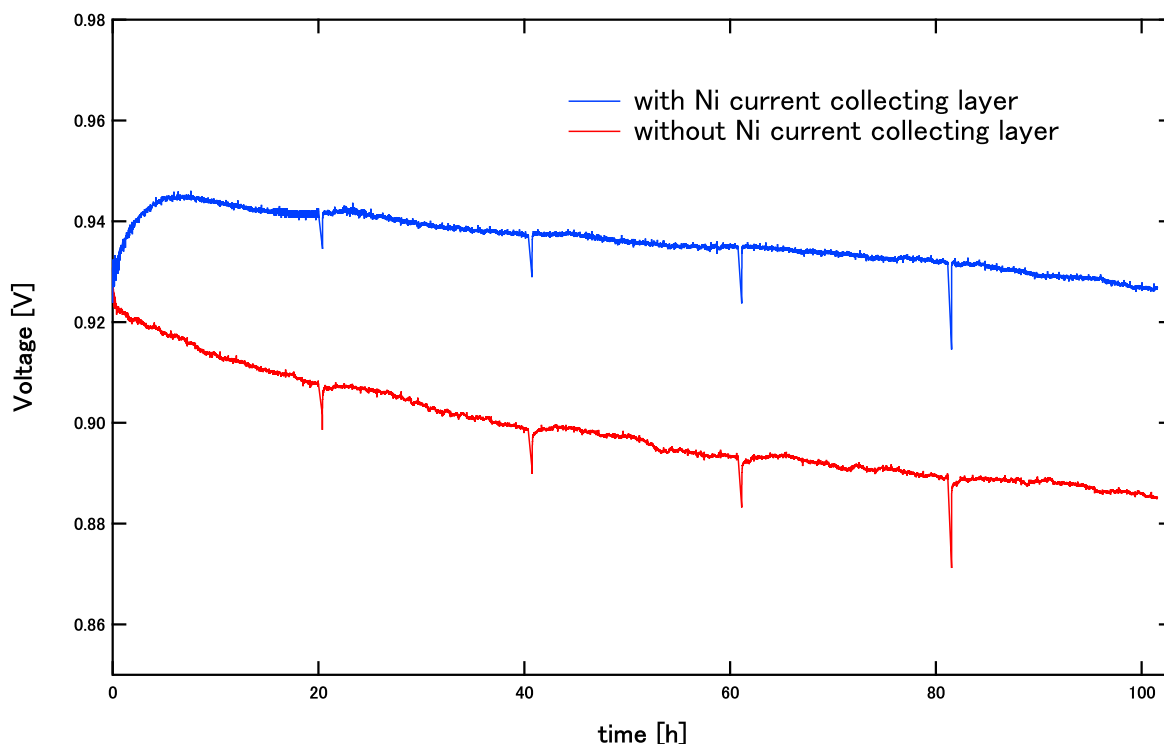


図 3.3 Ni 集電層の有無による AR 電圧変化の違い

ここで、集電層なしのデータは図 3.1 に示した test2 である。集電層を設けた場合は、電圧の時間変化がよりなめらかであることが分かる。また、集電層を設けたセルにおいては通電の初期において電圧上昇が見られた。この結果は AR 間の電圧であるため、図 3.2 に示した AC 間での空気極の通電効果による性能向上とは別のものと考えられる。白金メッシュのメッシュ間隔は、約  $318\mu\text{m}$  と電極構成粒子よりも大きなスケールであるため、電極内で横方向の粒子間ネットワークが悪い場合には、メッシュが接触していない粒子は電子のパスを持つことが出来ない。表面に Ni 集電層を設けたことにより、集電層内部での焼結が進み、横方向の Ni 粒子間ネットワークが向上し、集電層により電子を供給できるようになった可能性が考えられる。

これらの結果を踏まえ、表面に Ni 集電層を作成したセルを基本の設計とした。

## 3.2 Redox サイクル実験

### 3.2.1 100 h discharge test と 4 redox test 結果

Redox サイクルが性能に与える影響を調べるため、100 時間の通電実験と、4 回の redox を 20 時間の通電ごとに行う redox サイクル実験を行った。どちらも通電時間は全体で 100 時間である。データの再現性の確認のため、どちらも複数回実験を行った。通電中の電圧変化を図 3.4 に示す。

このグラフでの 100 h discharge test 1 は、図 3.3 での Ni 集電層ありのデータと同じものである。100 h discharge test においては、通電初期において電圧値が上昇したのち、徐々に減少をしていく結果となった。それに対し、4 redox test の場合は redox 直後は電圧の上昇が見られた。その後の通電間に電圧は減少し、減少率は時間とともに小さくなる様子が見られた。この現象は redox 処理ごとに見られた。100 h discharge test と 4 redox test 間では、試験時間全体で見たときの電圧の減少幅はほぼ同じであった。

図 3.4 に示すように、同条件の実験においても電圧の絶対値にばらつきは見られ、それは 0.04 V 程度であった。同条件での実験間において、実験中の性能変化の挙動はほぼ同じであった。初期の電圧値の差は、セルの個体差のみならず、参照極の設置など手作業によるセッティングのばらつきも影響していると考えられる。また、設置の際、金リングとアルミナチューブ間に隙間が残った場合、大気が電極側に混入するため水素分圧が下がり、OCV 値が低下する。本研究ではこれらの結果を踏まえ、通電時の初期電圧値が 0.9 V 以下にならないこと、OCV 値が 1.07 V 以上出ていることを条件として、適正な実験が行われたかどうかの判断をした。

### 3.2.2 100 h discharge test, 4 redox test, 1 redox test, 10 redox test の比較

図 3.4 に示したように、Redox 直後は高い電圧値を示すものの、その後は急激な減少をみせ、時間とともに徐々に減少率は落ち着いていく挙動が見られた。この挙動をより詳細に調べるため、1 redox test を行った。100 h discharge test, 4 redox test, 1 redox test の電圧変化を、図 3.5 に示す。このグラフでの 100 h discharge test は図 3.4 での 100 h discharge test 2,

4 redox test は同図の 4 redox test 2 を示している。1 redox test においては、20 時間通電後の 1 回目の redox 直後に電圧が上昇し、その後減少していく様子が見られた。電圧の減少は redox 直後は大きいですが、その後徐々に減少率は低下し、最終的には 100 h discharge test の



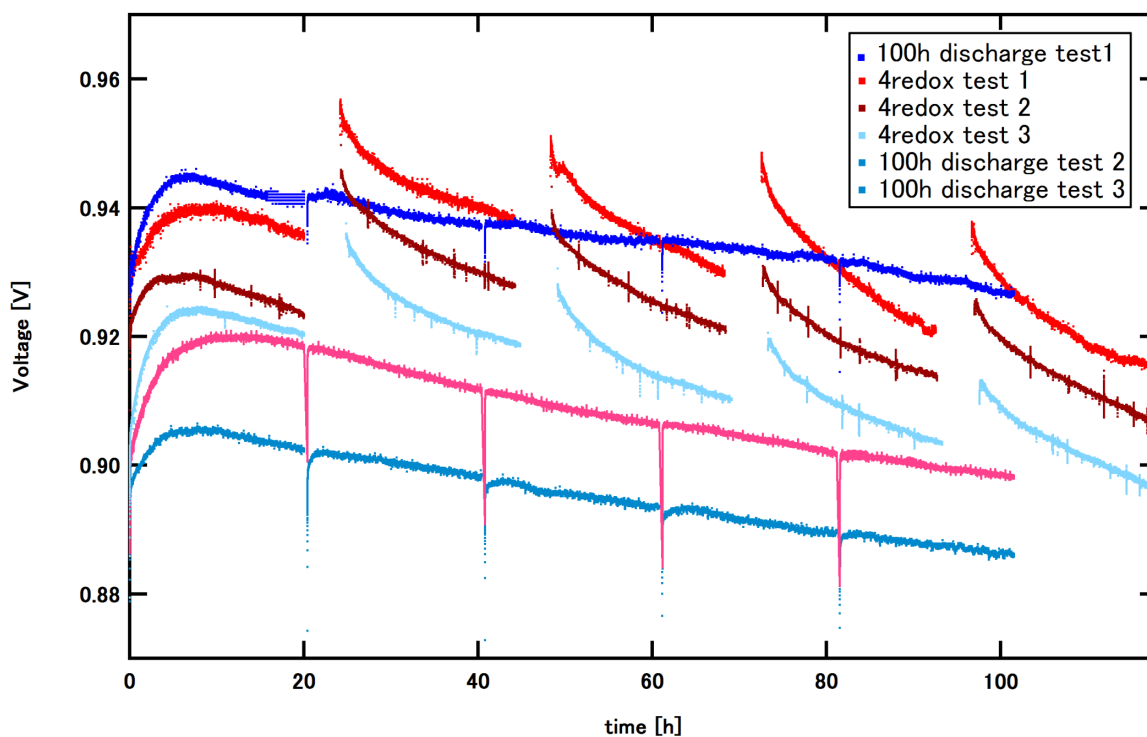


図 3.4 100 h discharge test と 4 redox test における電圧変化

ものとはほぼ同じ減少率にまで収束した。この結果から、redox は直後の性能変化や、劣化速度には大きな影響を及ぼすが、長い時間スケールで見るとその影響は徐々に小さくなっていると考えられる。

20 時間の通電ごとにインピーダンス測定を行った。結果を図3.6, 3.7, 3.8 に示す。

100 h discharge test においては、オーム抵抗と分極抵抗は時間とともに徐々に上昇した。4 redox test においては、redox 直後に分極抵抗が減少し、その後の通電後に増大する様子が見られた。変化する部分は高周波領域のみであり、低周波領域の変化は明らかではなかった。このことから、redox による影響は三相界面における活性化過電圧の変化や電荷移動に与える影響が支配的で、ガス拡散への影響は小さいと考えられる。オーム抵抗は redox 前後ではほとんど変化せず、通電間に増大する様子が見られた。1 redox test においては、4 redox test の場合と同様 redox 直後は分極抵抗が増大し、オーム抵抗に変化は見られなかった。redox 後の通電プロセスでは分極抵抗、オーム抵抗共に徐々に増加し、100 h discharge test の場合と似た挙動を示した。

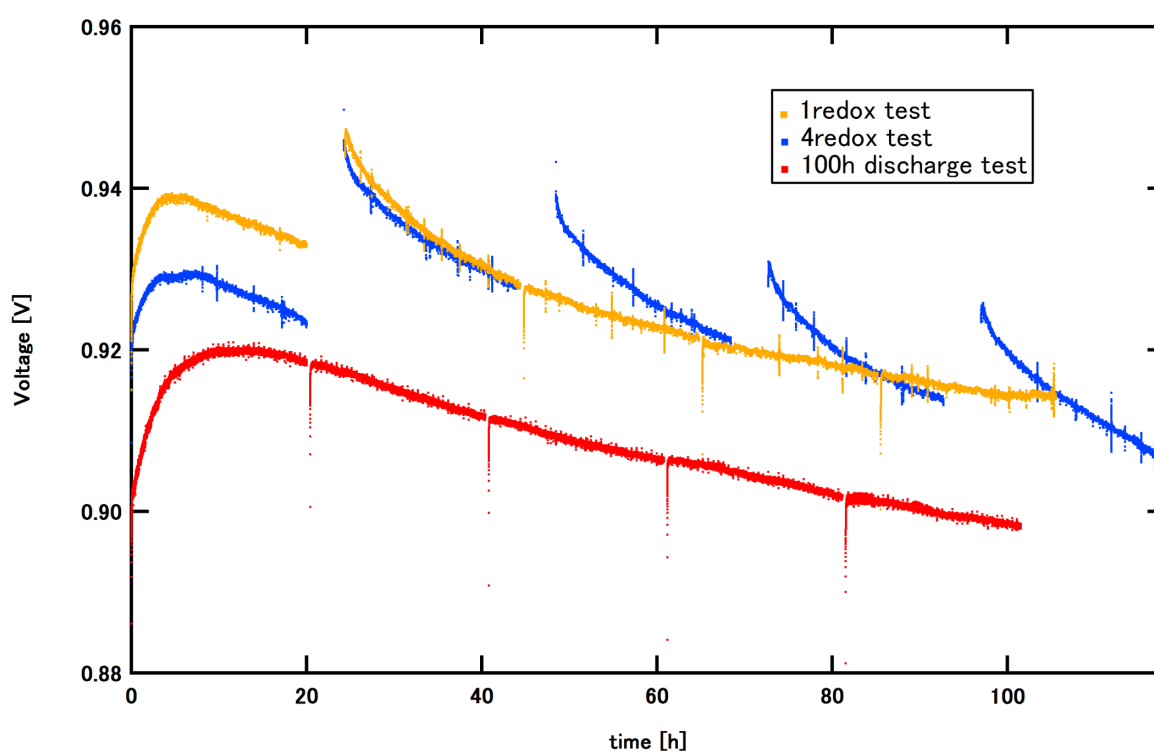


図 3.5 100 h discharge test, 4 redox test, 1 redox test における電圧変化

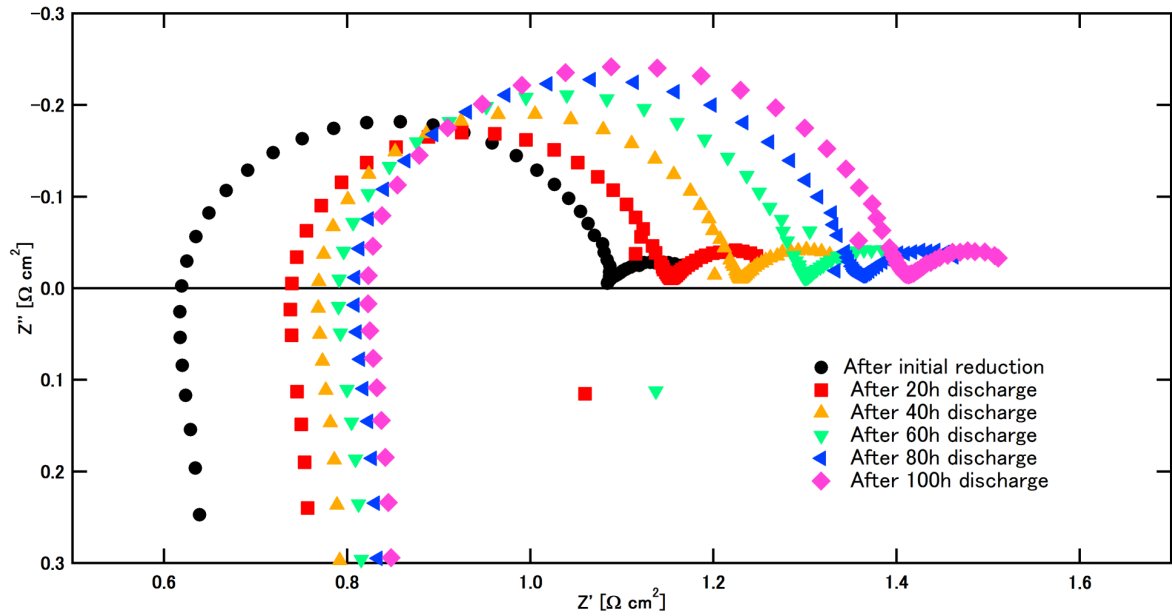


図 3.6 100 h discharge test におけるインピーダンス測定結果

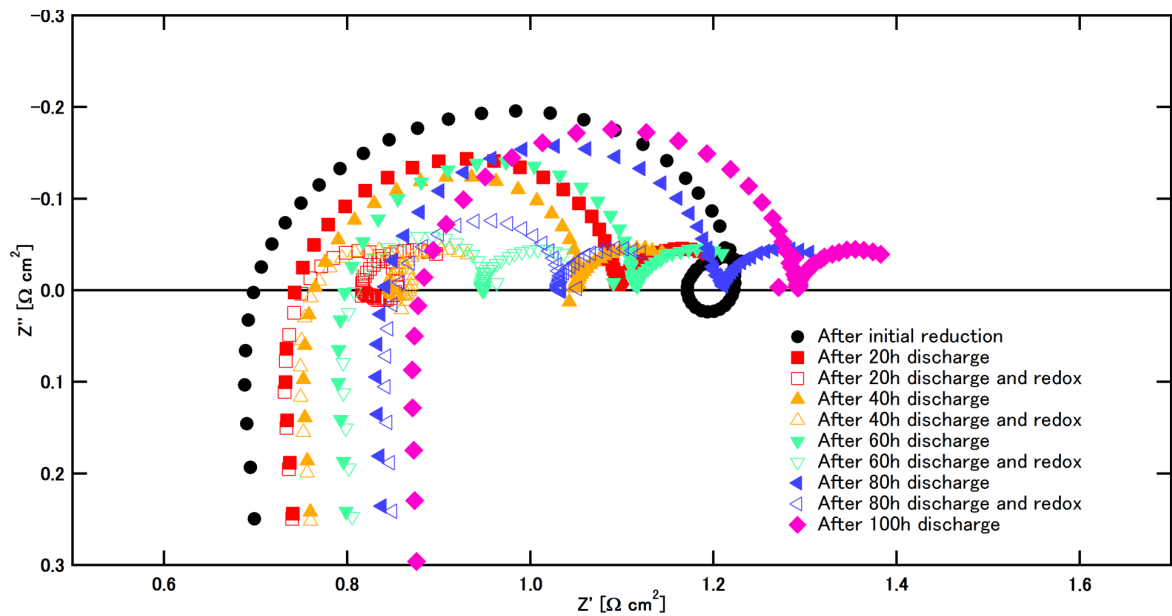


図 3.7 4 redox test におけるインピーダンス測定結果

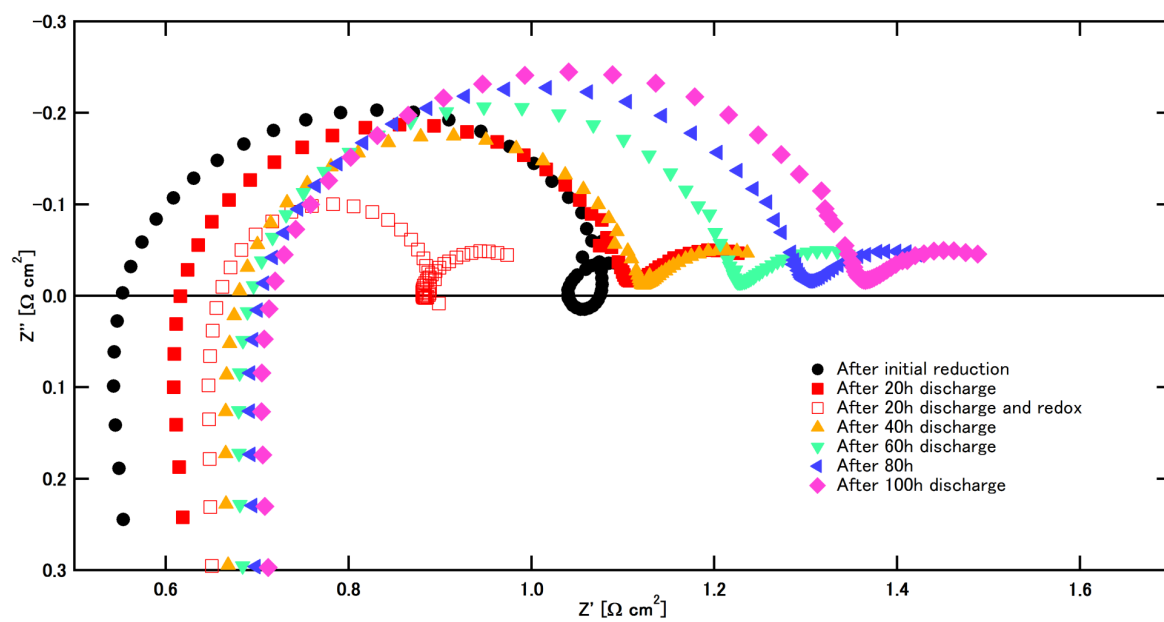


図 3.8 1 redox test におけるインピーダンス測定結果

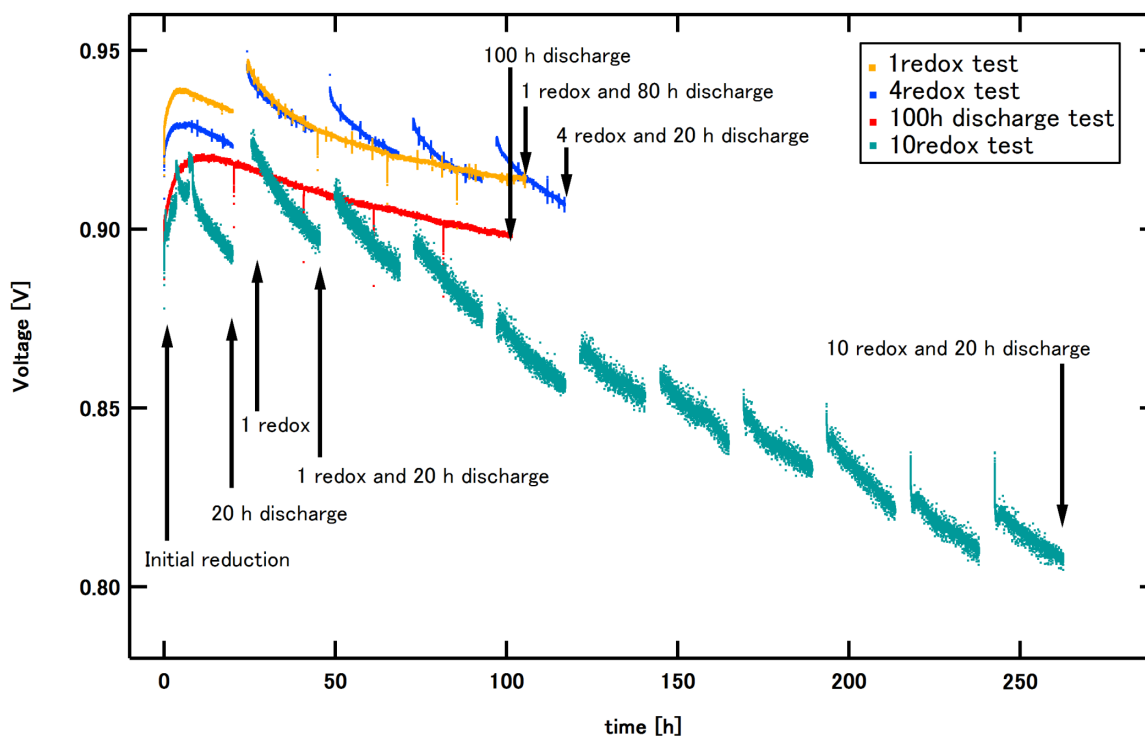


図 3.9 10 redox test における電圧変化

Redox の回数による影響を調べるため、10 redox test を行った。図 3.9 に電圧変化を示す。図中の矢印は、次章で述べる構造観察の際の観察ポイントを示している。電圧変化は基本的に 4 redox test の場合と同様であるが、4 回目の redox 直後は電圧の上昇は見られなかった。また、redox サイクルが進むにつれ、redox 直後の通電の初期における電圧低下がより速くなった。

インピーダンス測定の結果を等価回路にフィッティングすることにより、オーム抵抗と分極抵抗を求めた。図 3.10 に示す。

オーム抵抗は実験を通して通電中に増加し、redox 前後では変化はほぼ見られなかった。オーム抵抗の増大は、実験が進むにつれわずかに緩やかになった。一方、分極抵抗は redox 直後に減少し、通電間に増大を繰り返した。この分極抵抗の減少と増大の変化量は redox サイクル中ほぼ一定であった。4 回目の redox 直後にオーム抵抗はやや増大し、これが分極抵抗の減少と打ち消しあったことが、電圧の上昇が見られなかった原因と考えられる。

以上のように、この実験においては redox 直後に電圧値は上昇し、通電間に減少してゆ

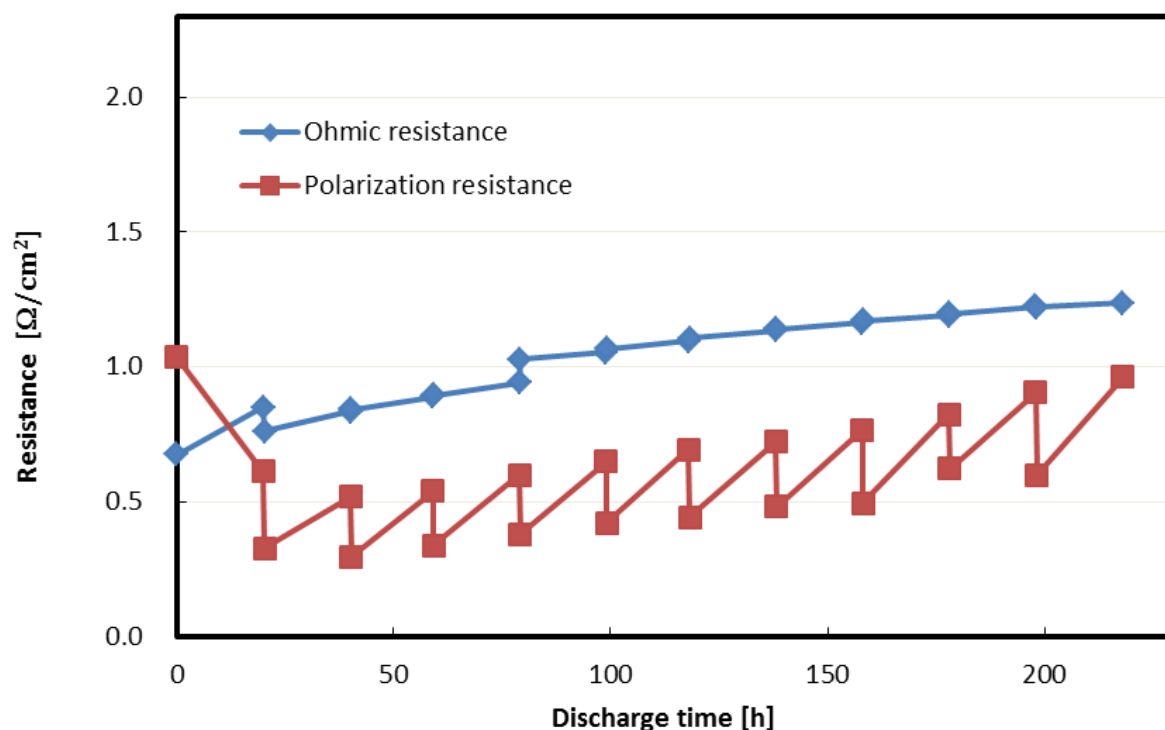


図 3.10 フィッティングにより求めた 10 redox test のオーム抵抗, 分極抵抗変化

くことが分かった。そして, redox 直後の電圧の上昇は分極抵抗の減少に, 通電間の電圧の減少は分極抵抗とオーム抵抗の増大によるものであることが分かった。この結果は, redox ごとに明らかな性能劣化を報告していた文献 [26, 45, 46, 47, 48] とは異なるものである。一方, Klemenso ら, Philatie らのように redox 直後のバルク試料の導電率上昇を報告した結果もあり [50, 51], ニッケルのネットワークの向上によるものと述べられている。これらの変化の挙動は本研究の電圧変化と似ている。また, 同じ時間であれば実験を通しての性能変化は redox の有無によらず同程度のものとなり, 通電間における性能劣化は redox の影響よりも, 電極の焼結など通常の運転に伴う要因による影響が考えられる。次章では, これらの性能変化の理由を, 電極構造変化の観点から評価する。

### 3.3 本章のまとめ

Redox サイクルを伴う通電試験において, redox 直後に電圧値は上昇し, 通電中に減少していく様子が見られた。Redox 直後からの通電において, 電圧降下率は時間とともに減少

し、通電のみの場合の減少率とほぼ同じ程度へ収束していく様子が見られた。Redox サイクル試験において、redox 直後の電圧上昇と通電中の電圧低下を繰り返しながら、徐々に電圧値は低下した。Redox の直後に分極抵抗は減少し、通電中に増大した。これは、電圧の変化と対応するものである。分極抵抗は redox 直後の減少と通電後の上昇を繰り返しながら、redox サイクルに伴い徐々に増大した。

## 第4章

# 燃料極微細構造の観察と構造パラ メータの定量化



ここでは、第3章で行った実験で用いたセルを FIB-SEM により観察し、算出した微細構造パラメータについて述べる。

## 4.1 燃料極構造変化

図 4.1 に、FIB-SEM により取得した燃料極の画像を示す。矢印は、第3章で述べた 100 h discharge test, 4 redox test, 1 redox test, 10 redox test に対応するようになっている。

図中の画像 “initial reduction”, “20 h discharge”, “100 h discharge” は、100 h discharge test に対応する。通電運転が進むにつれ、ニッケルの粒子が丸い構造へと変化していることが分かる。これは、運転温度下においてニッケル粒子の焼結が進行し、小さなニッケル粒子の凝集や、粒子の表面張力を減少させるような変化が起こり、丸みを帯びた粒子形状へと変化しているためと考えられる。この変化は過去の研究報告とよく一致するものである [15, 16, 17]。画像 “initial reduction”, “20 h discharge”, “1 redox”, “1 redox and 20 h discharge”, “1 redox and 80 h discharge” は、1 redox test に対応する。20 時間通電後の 1 回目の redox により、ニッケルが細長い構造へと変化していることが分かる。場所によっては環状の形状の部分も見られる。redox 後の通電により、ニッケル粒子は丸みを帯びた形状へと変化してゆく。これは 100 時間通電で見られる変化と同様である。画像 “initial reduction”, “20 h discharge”, “1 redox”, “1 redox and 20h discharge”, “4 redox and 20 h discharge” は 4 redox test に対応し、“10 redox and 20 h discharge” まで含めると 10 redox test に対応する。1 redox 後の通電により少し丸くなっていたニッケル粒子は、redox と通電のプロセスを繰り返すことにより、より細長く細かな構造へと変化していることが分かる。“100 h discharge” と “4 redox” を比較すると、“4 redox” の方がニッケル粒子が細く長い構造をしており、この特徴は “10 redox” を見るとさらに顕著である。これは、通電中の焼結によるニッケル粒子の凝集や丸い形状への変化よりも、redox により細長い構造になる影響の方が大きいと考えられる。

## 4.2 構造パラメータ

得られた連続画像を 3 値化して再構築を行い、得られた構造に対して構造パラメータを算出した。再構築された燃料極微細構造を図 4.2 に示す。

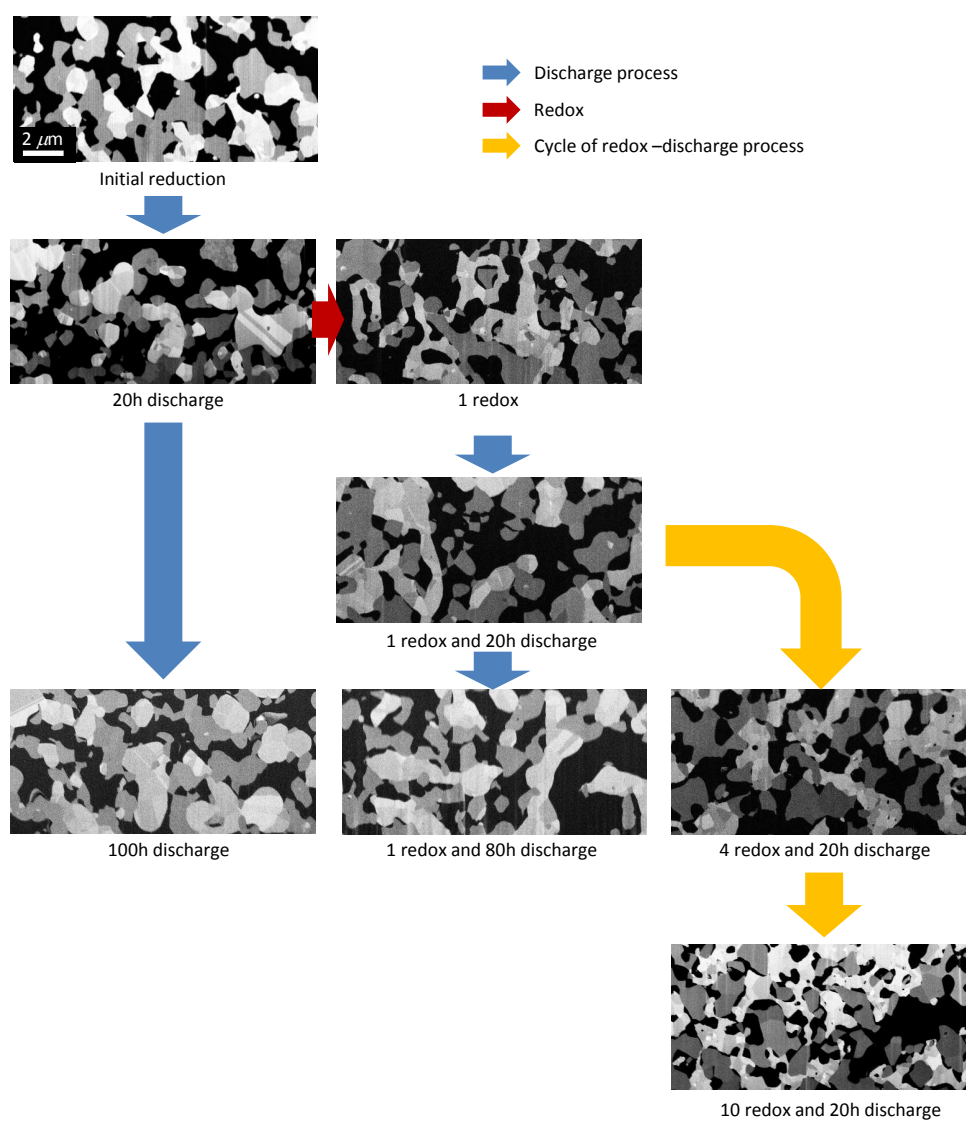


図 4.1 燃料極微細構造変化

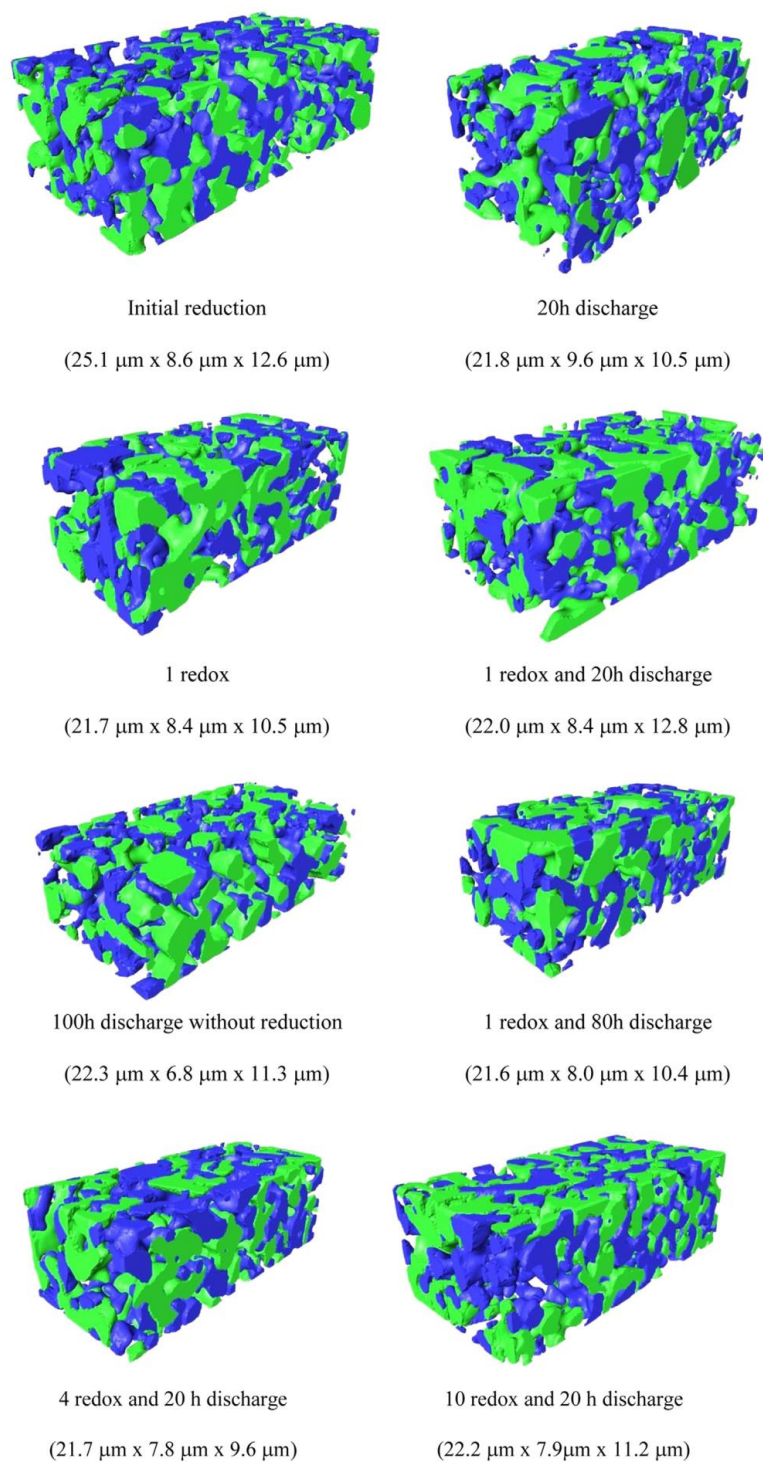


図 4.2 再構築された構造. Ni:緑, YSZ:青

## 空隙率

図 4.3 に空隙率時間変化を示す。空隙率は、通電間に増大した。“20 h discharge”と“100 h discharge”間では減少しているが、これはセルの個体差や、観察領域の差異のためと考えられる。通電間の空隙率の上昇は、Jiao らの結果とよく一致する [17]。“20 h discharge”と“1 redox”を見ると、redox 直後に空隙率は減少していることが分かる。その後の通電により、“1 redox and 20 h discharge”や“1 redox and 80 h discharge”に見られるように空隙率は上昇するが、“4 redox and 20 h discharge”では空隙率は明らかに減少している。図 4.4 から、redox サイクルにより空隙率は減少してゆくことが分かる。これは、redox 時の空隙率の減少度が、通電時の空隙率上昇度を上回るためと考えられる。Redox サイクル下での空隙率の低下は、Holzer らの報告と逆である [60]。

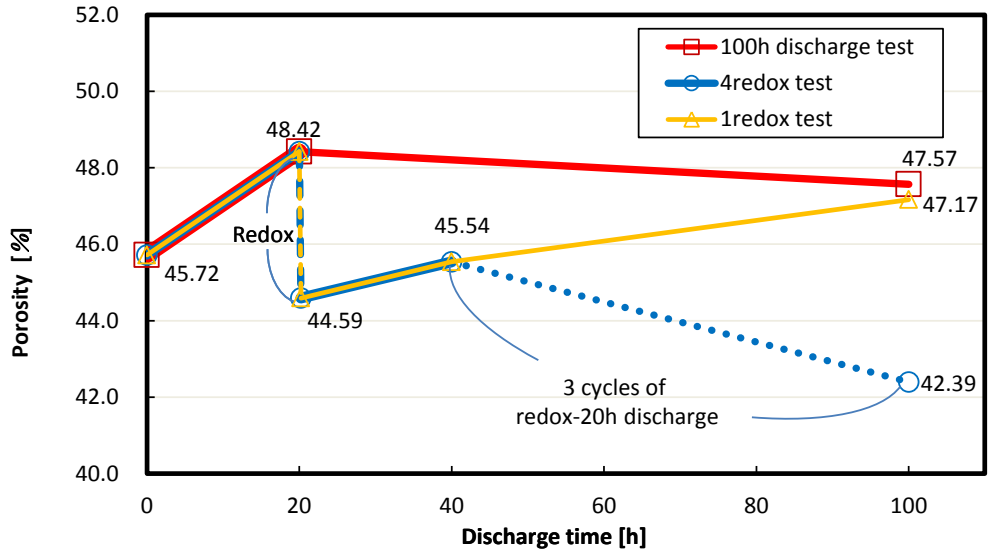


図 4.3 空隙率変化

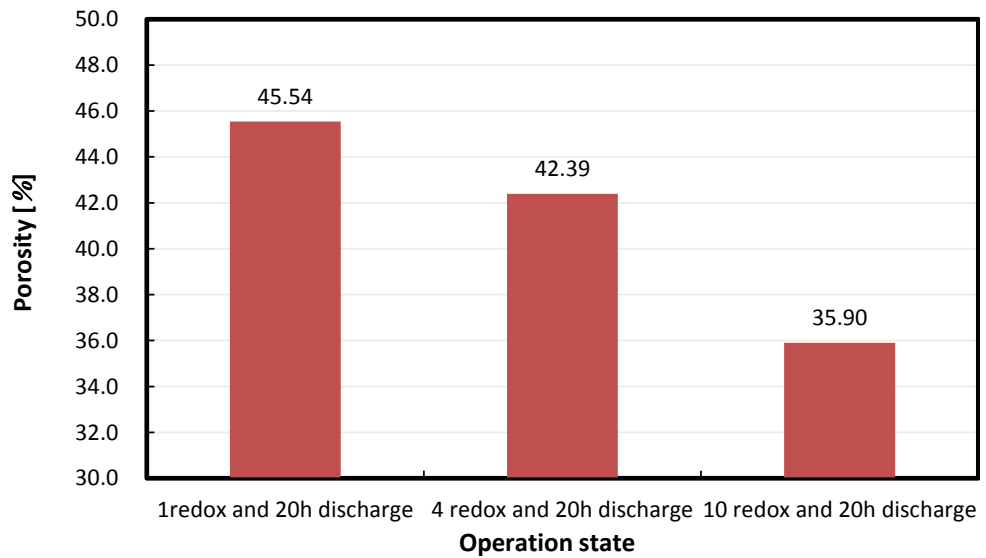
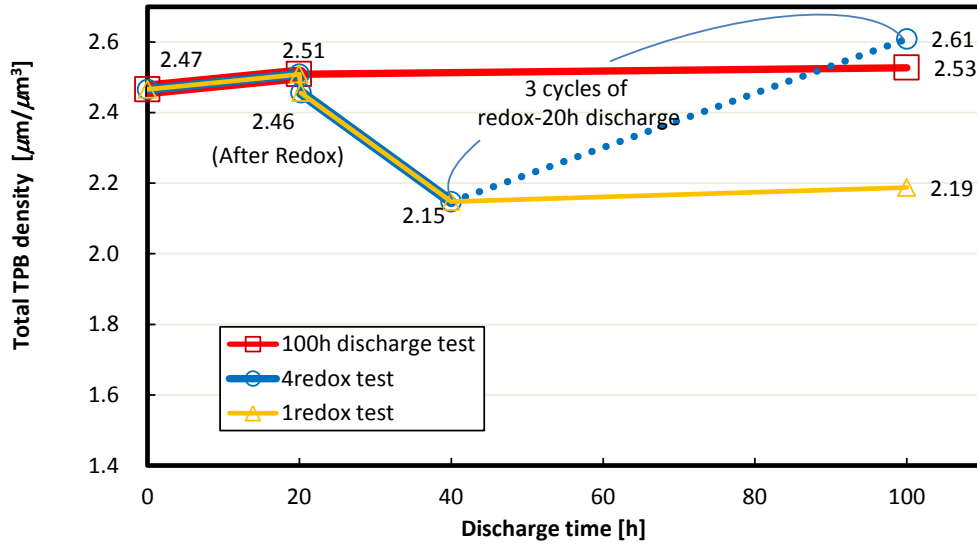


図 4.4 1 redox and 20 h discharge, 4 redox and 20 h discharge, 10 redox and 20 h discharge の空隙率の比較

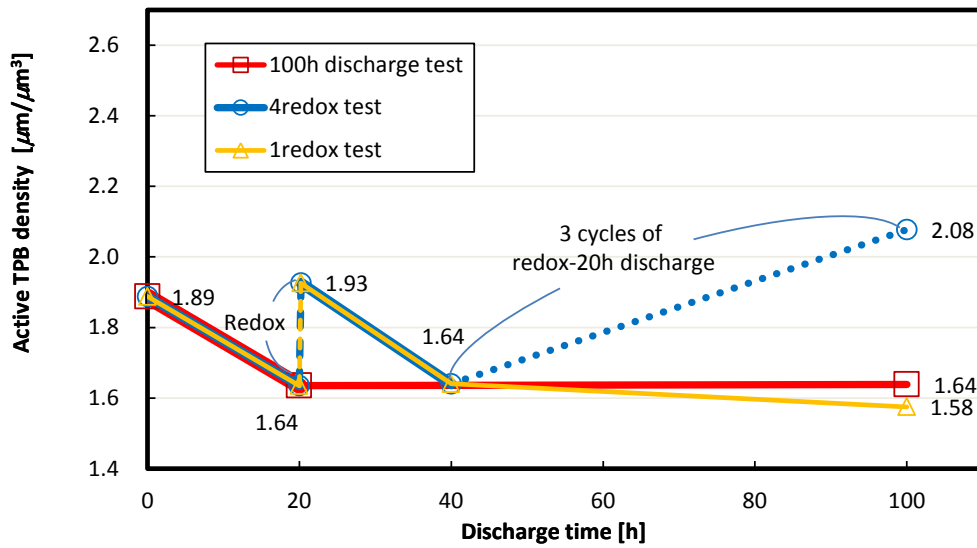
### 三相界面密度

三相界面密度の時間変化を図 4.5 に示す。Total TPB 密度は“Initial reduction”, “20 h discharge”, “100 h discharge”とわずかに上昇した。“1 redox”にて少し減少し、その後の通電にて“1 redox and 20 h discharge”のように減少している。その後、“1 redox and 80 h discharge”で少し上昇しているが、“4 redox and 20 h discharge”では大きく上昇している。通電間において Total TPB 密度が上昇している原因は不明である。

Active TPB 密度は、“Initial reduction”, “20 h discharge”, “100 h discharge”と徐々に減少した。これは、Jiao ら, Matsui らの結果とよく一致する [17, 16]。“20 h discharge”から“1 redox”では上昇し、その後の通電にて“1 redox and 20 h discharge”のように減少している。その後、“1 redox and 80 h discharge”にかけてさらに減少しているが、“4 redox and 20 h discharge”では大きく上昇している。この Active TPB 密度変化は、“4 redox and 20 h discharge”を除き、前章で示した実験中の電圧変化や、インピーダンス測定の結果とよく一致する。すなわち、通電中に性能は低下し、redox 直後に上昇するが、その後の通電で再び劣化してゆくというものである。“1 redox and 80 h discharge”と“100 h discharge”は近い active TPB 値となり、1 回の redox が構造変化に与える影響が小さいことを示している。“4 redox and 20 h discharge”の構造を取得したセルは、前章の実験データが示すように、比較的性能の高い個体であったため、このデータと照らし合わせる限り、高い active TPB 密度を示すことは妥当であると見える。しかし、図 4.6 に示すように、“1 redox and 20 h discharge”, “4 redox and 20 h discharge”, “10 redox and 20 h discharge”と redox を繰り返すにつれ、total TPB, active TPB 密度ともに増大していることが分かる。“10 redox and 20 h discharge”は“4 redox and 20 h discharge”に比べ大きな分極抵抗を示すため、TPB 密度の変化は、電極性能の実験値とは矛盾するものとなっている。



(a)



(b)

図 4.5 三相界面変化 (a) : Total TPB 変化. (b) : Active TPB 変化.

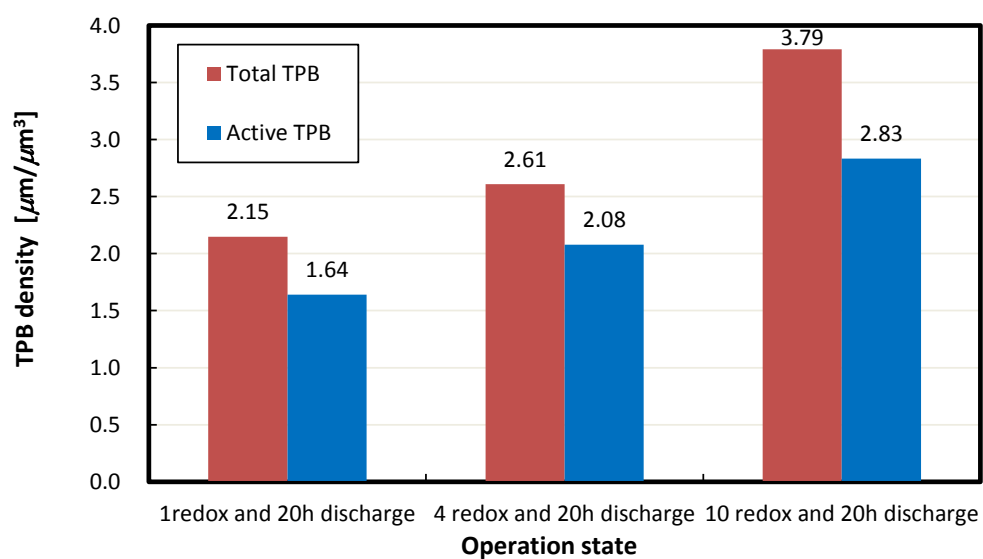
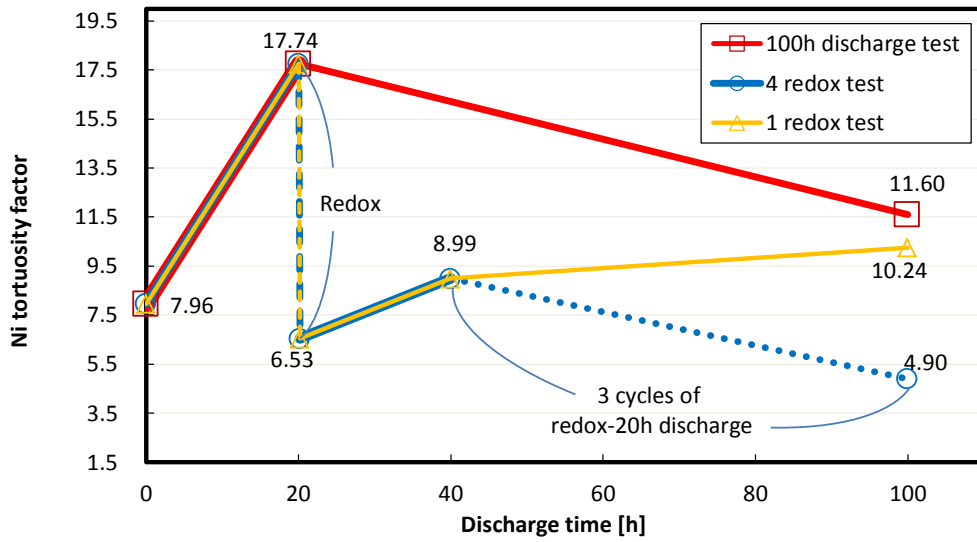


図4.6 1 redox and 20 h discharge, 4 redox and 20 h discharge, 10 redox and 20 h discharge の Total TPB, Active TPB の比較

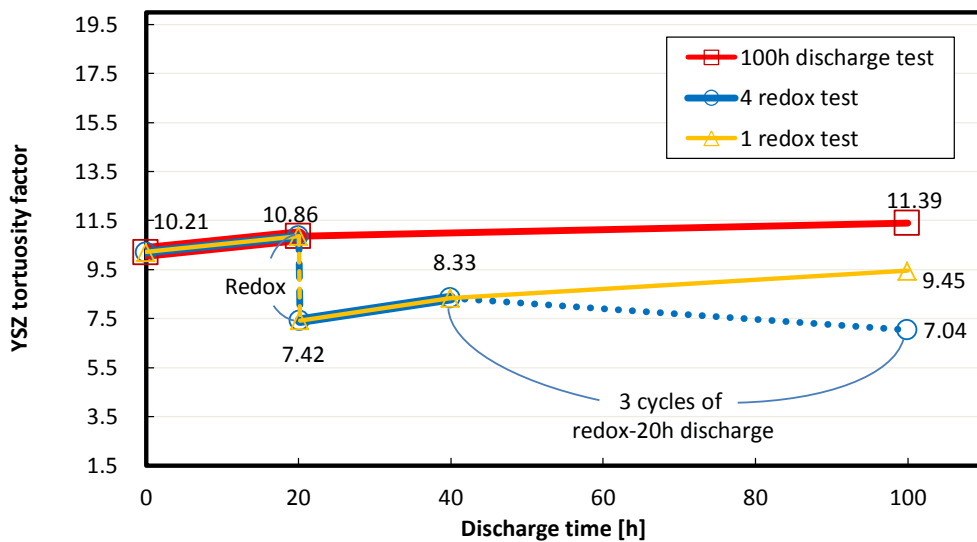


## 屈曲度ファクター

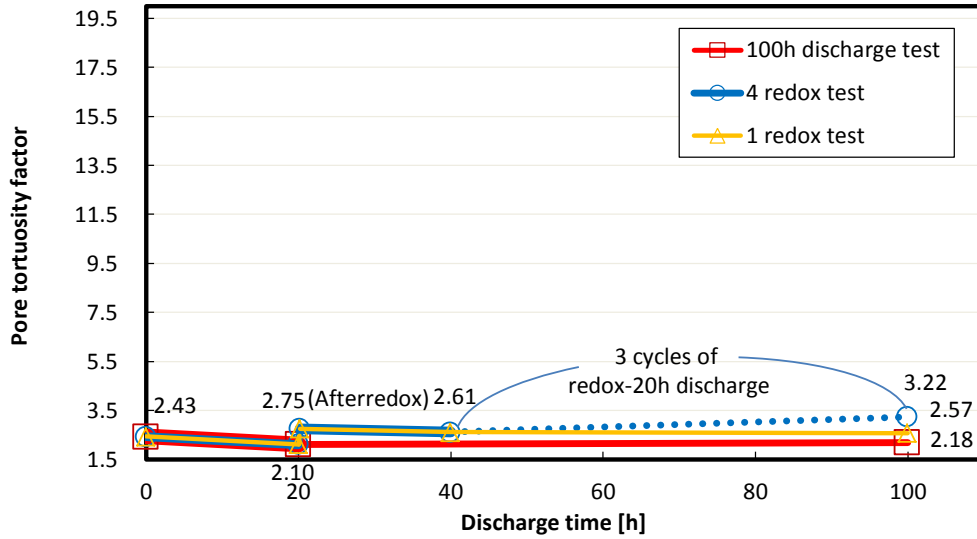
屈曲度ファクターの時間変化を図 4.7 に示す。“Initial reduction” から “20 h discharge” にかけてニッケルの屈曲度ファクターは上昇し、その後 “100 h discharge” にかけて減少している。ニッケルは焼結が進むにつれて連結性が悪くなり、屈曲度ファクターも増加すると考えられる。屈曲度ファクターは、構造内の体積分率に大きく依存し、25% から 30% 程度にかけて大きく変化することが分かっている。“20 h discharge” は観察領域やセルの個体差のために、高い屈曲度ファクターを示していると考えられる。“20 h discharge” から “1 redox” へと、ニッケルの屈曲度ファクターは減少している。その後、“1 redox and 20 h discharge”, “1 redox and 80 h discharge” へと屈曲度ファクターは増大している。これも、ニッケルの焼結によるためと考えられる。“4 redox and 20 h discharge” は、最も低い値を示している。これは、redox による屈曲度ファクターの減少が、焼結時におこる屈曲度ファクターの増大よりも勝って積算するためと考えられる。この傾向は、図 4.8 に示す “10 redox and 20 h discharge” からも分かる。YSZ の屈曲度ファクターの時間変化は、ニッケルと同じような傾向を示しており、通電間に増大し、redox 直後に減少している。“4 redox and 20 h discharge” からも、redox 後の屈曲度ファクターの減少が積算されていることが示唆される。一般的に、redox によりニッケルが大きな体積変化を起こすため、YSZ は応力の影響で破壊されると考えられている。YSZ の焼結温度はニッケルよりも低く、通常の運転温度において焼結が進むとは考えられないため、破壊された構造は繋がらず、屈曲度ファクターが減少することは難しいと考えられる。しかし、本研究では redox 直後の空隙率の減少により、YSZ 粒子同士の接触が起こり、見かけ上連結しているように観察された可能性が考えられる。また、今回の FIB-SEM では観察はできなかったような狭いクラックが存在していたかもしれない。図 4.8 に示すように、“10 redox and 20 h discharge” では、YSZ 屈曲度ファクターは “4 redox and 20 h discharge” に比べ、大きな値を示している。空隙の屈曲度ファクターの変化は全体的に小さかった。通電間に減少し、redox 直後に上昇するという結果となった。これは、空隙率の変化とよく対応しており、通電間に空隙率が上昇することで空隙内の拡散が容易になるため、また redox により空隙率が減少し拡散が阻害される構造になったためと考えられる。図 4.8 に示すように、“1 redox and 20 h discharge”, “4 redox and 20 h discharge”, “10 redox and 20 h discharge” と、redox を繰り返すにつれ、空隙の屈曲度ファクターが上昇していることが分かる。



(a)



(b)



(c)

図 4.7 屈曲度ファクター変化 (a) : ニッケル, (b) : YSZ, (c) : 空隙

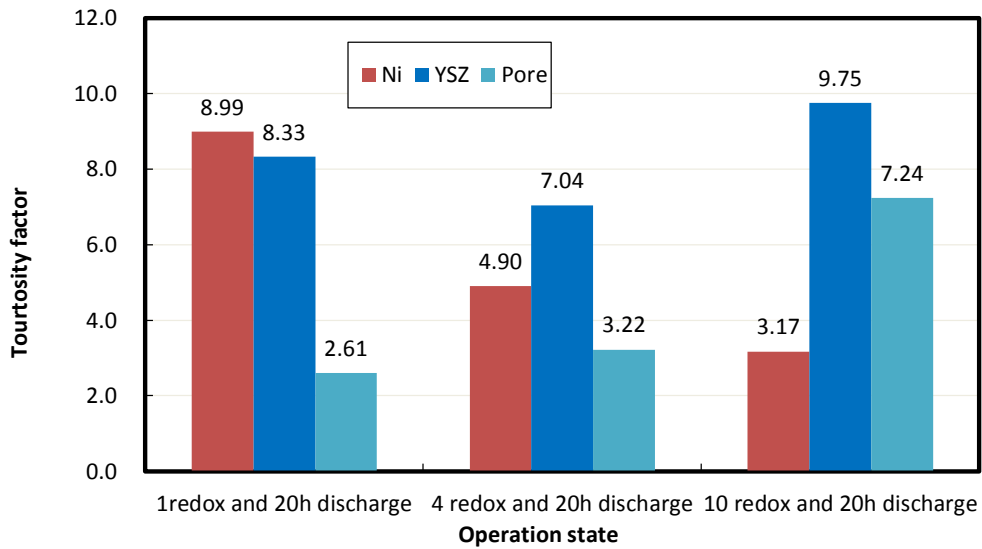
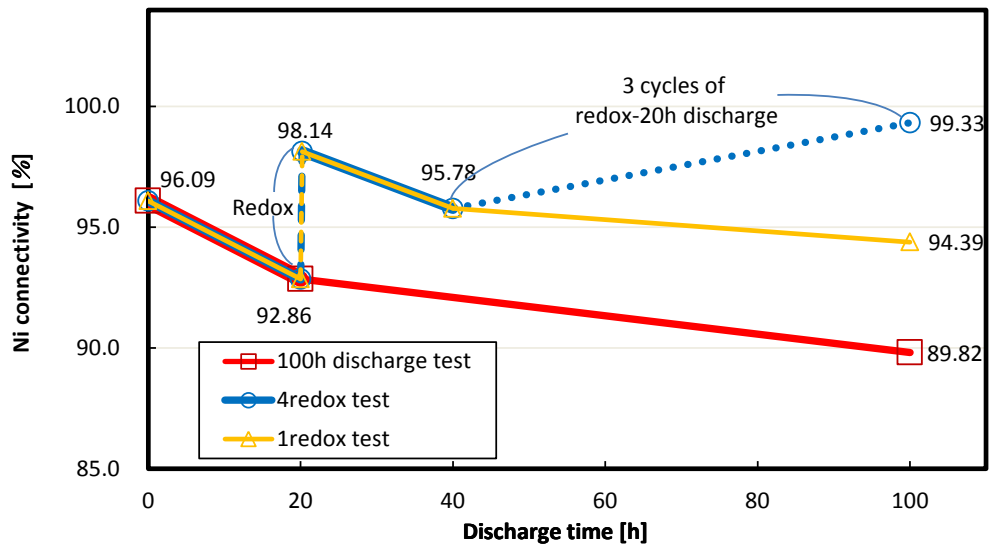


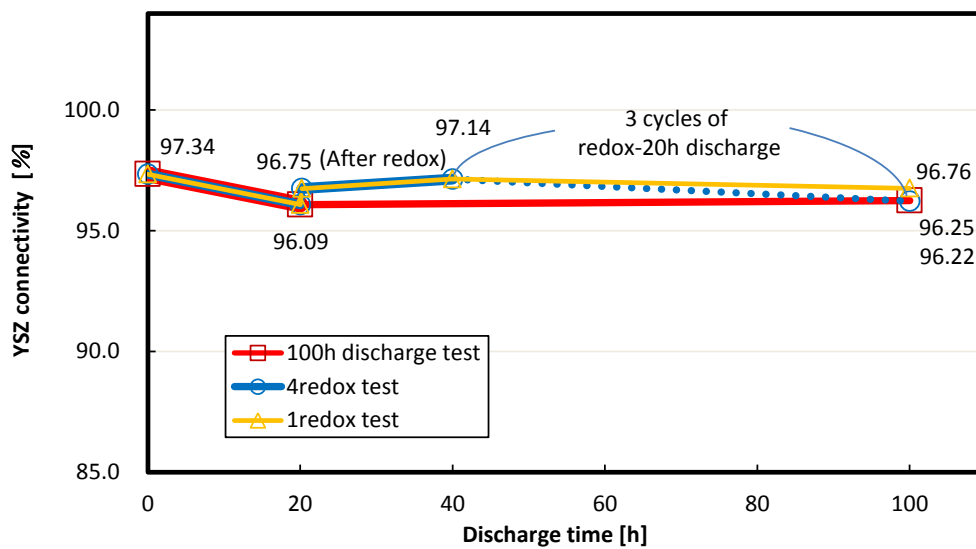
図 4.8 1 redox and 20 h discharge, 4 redox and 20 h discharge, 10 redox and 20 h discharge の屈曲度ファクター比較

## 連結度

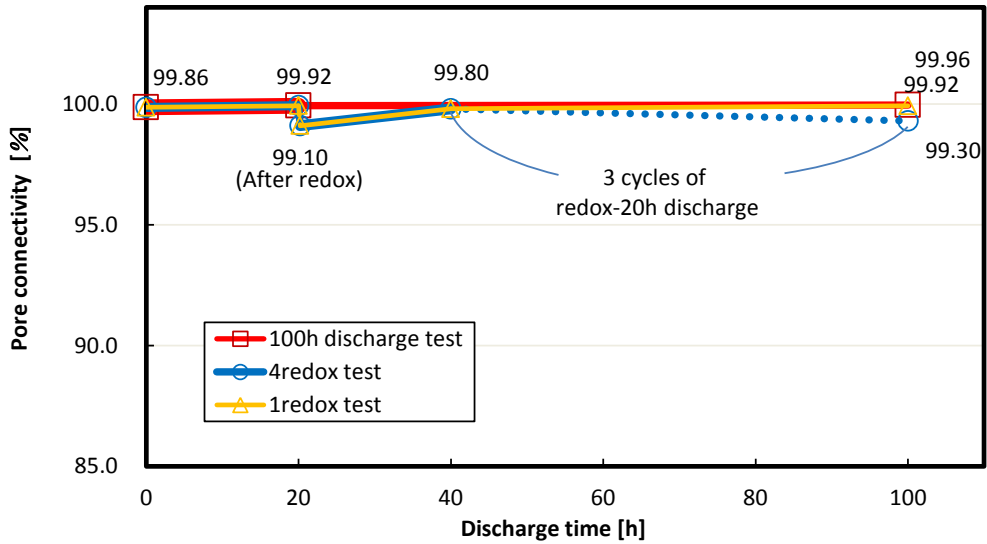
図 4.9 に、連結度の時間変化を示す。ニッケルの連結度は通電間に減少し、redox 直後に上昇した。Redox 後の連結度の上昇は積算的に働き、図 4.10 に示すように“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge”と、ニッケルの連結度は上昇している。これは、ニッケルの形状が細長いものになったことによるものと考えられる。一方、通電間の連結度の低下は、ニッケルの焼結が進み、孤立したニッケル粒子が増えたためと考えられる。ニッケルの連結度の変化は、active TPB の変化、屈曲度ファクター変化と対応するものである。YSZ の連結度の変化は、ニッケルに比べて小さかった。通電間僅かに減少し、redox 直後に僅かに上昇している。通電間での減少は、空隙率の増大により粒子同士の距離が遠くなったためであり、redox 後の上昇は空隙率の低下により、接触する粒子が増えたためと思われる。“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge”と YSZ の連結度は少しずつ減少した。空隙の連結度変化も非常に小さかった。非常にわずかな差ではあるが、通電間に上昇し、redox 直後に僅かに減少している。“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge”と redox を繰り返すにつれ減少しており、空隙率が減少するのに対応している。



(a)



(b)



(c)

図4.9 連結度変化 (a): ニッケル, (b): YSZ, (c): 空隙

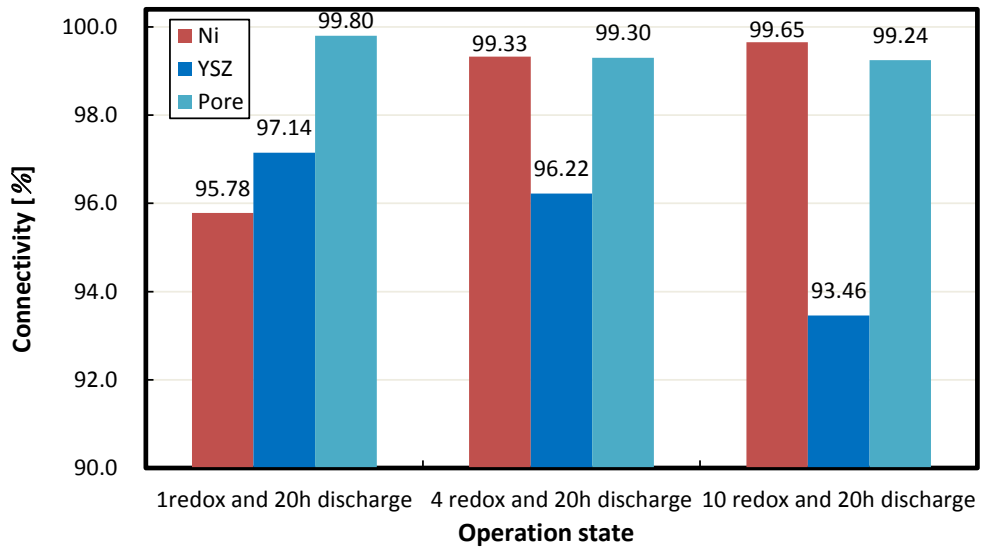
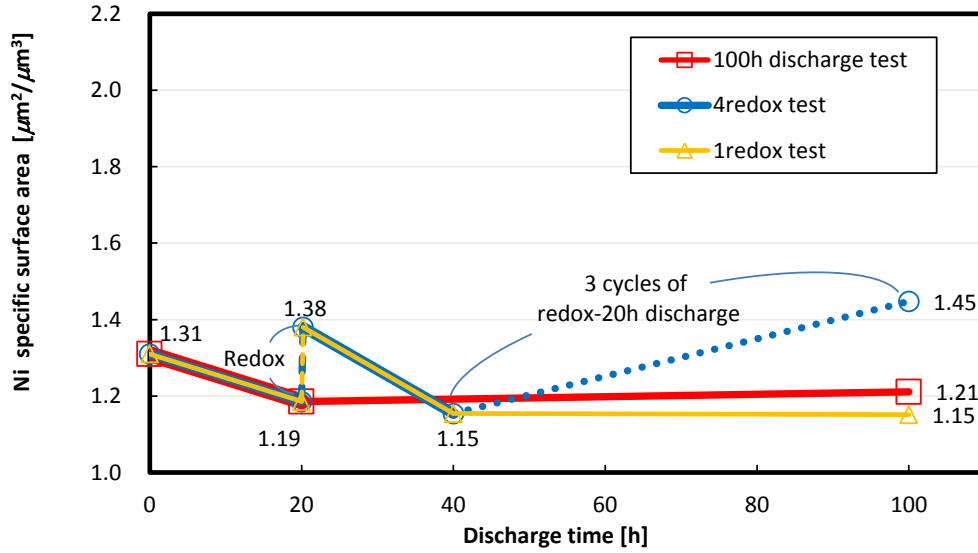


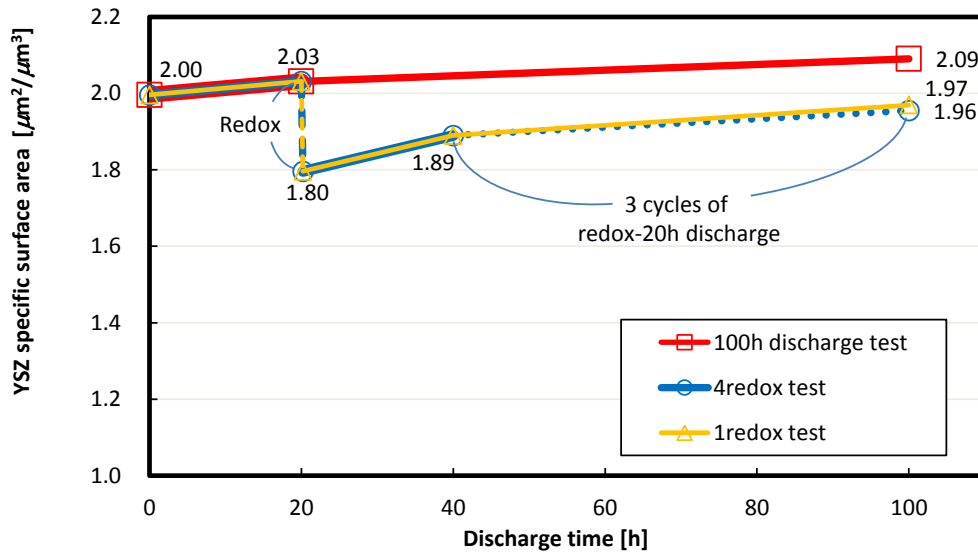
図4.10 1 redox and 20 h discharge, 4 redox and 20 h discharge, 10 redox and 20 h discharge の連結度比較

## 比表面積

図 4.11 に、比表面積の時間変化を示す。ニッケルの比表面積は通電間に減少し、redox により増大した。また、redox を繰り返すにつれ増大した。これは、ニッケルの焼結と redox による細長い形状への変化によるものと考えられる。これは、active TPB の変化と対応するものである。YSZ の比表面積は、通電間に上昇し、redox 後に減少している。これは、空隙率の変化により粒子同士の接触が変化するためと思われる。また、図 4.12 に示すように“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge”と YSZ の比表面積は僅かに増大した。



(a)



(b)

図 4.11 比表面積変化 (a) : ニッケル, (b) : YSZ



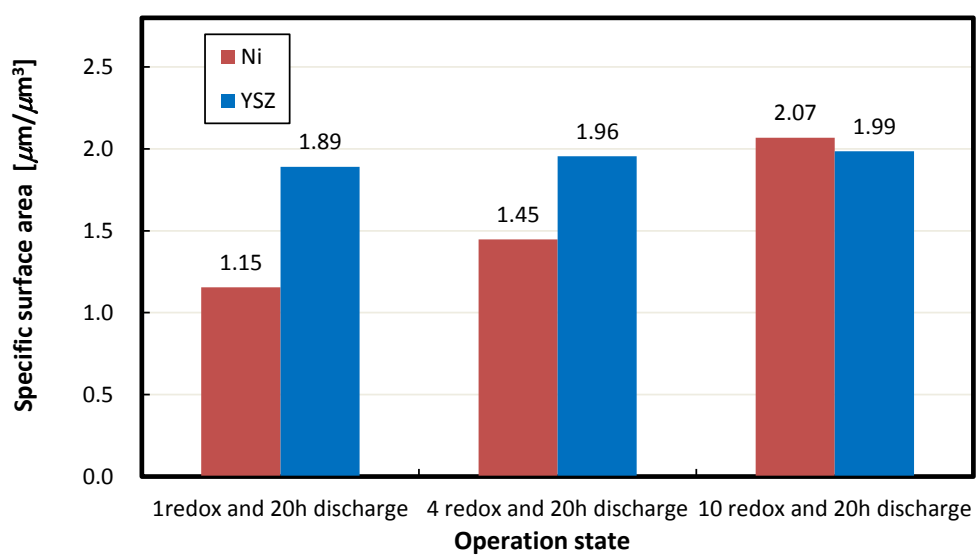
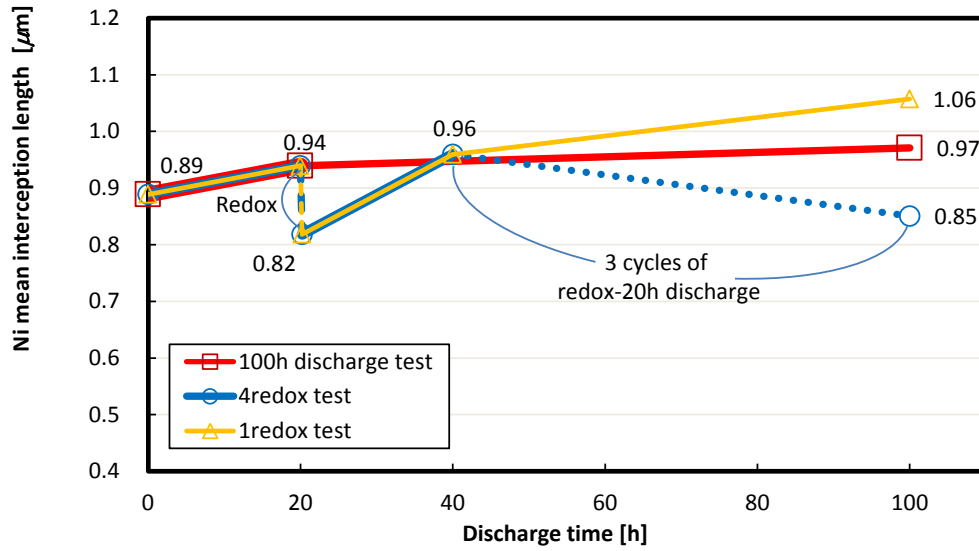


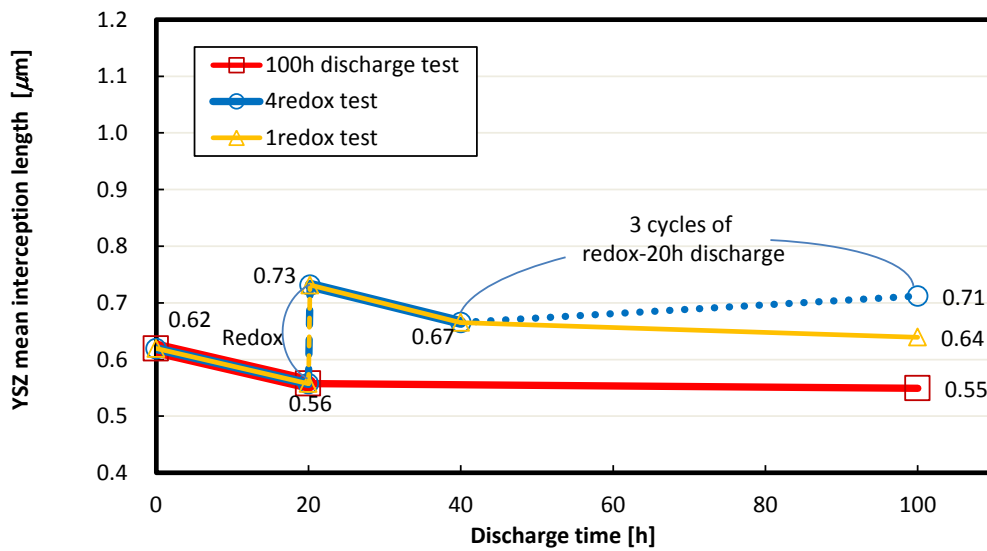
図4.12 1 redox and 20 h discharge, 4 redox and 20 h discharge, 10 redox and 20 h dischargeの比表面積比較

## 切片長

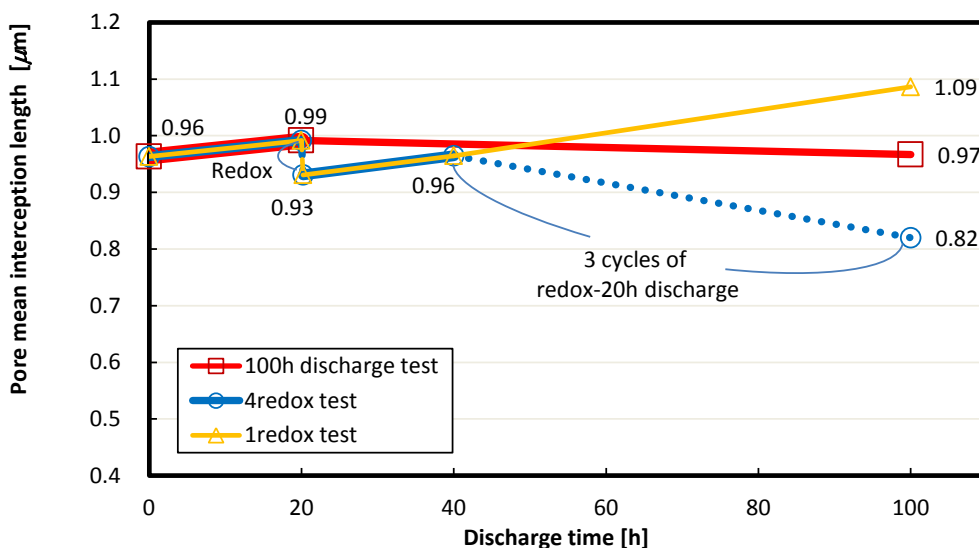
図 4.13, 4.14, 4.15 に粒子の平均切片長の変化と, 切片長分布を示す. ニッケルの平均切片長は通電間に増大し, redox 後に減少している. これは, redox 直後の細長いニッケル形状への変化と, 通電後の丸い形状への変化とよく対応するものである. “1 redox and 20 h discharge”, “4 redox and 20 h discharge”, “10 redox and 20 h discharge” と redox を繰り返すにつれ, ニッケルの平均切片長も減少し, 分布もピークが小さい方へとシフトしていることが分かる. YSZ の平均切片長は, 通電間に減少し, redox 後に増大している. これは, 空隙率の変化による YSZ 粒子同士の接触の変化によるものと思われる. YSZ 平均切片長は “1 redox and 20 h discharge” から “4 redox and 20 h discharge” へ増大し, “10 redox and 20 h discharge” では減少しており, 変化は単調でないことが分かる. これは, YSZ 屈曲度ファクターの変化と対応するものである. 空隙の平均切片長は, 通電によって増大し, redox によって減少した. “20 h discharge” から “100 h discharge” にかけては僅かに減少しているが, これはセルの個体差に起因するもので, “20 h discharge” の空隙率が高いためではないかと考えられる. “1 redox and 20 h discharge”, “4 redox and 20 h discharge”, “10 redox and 20 h discharge” からは, redox を繰り返すにつれ空隙径が減少していることが分かり, 空隙率の低下と対応している.



(a)



(b)



(c)

図 4.13 平均切片長変化 (a) : ニッケル, (b) : YSZ, (c) : 空隙

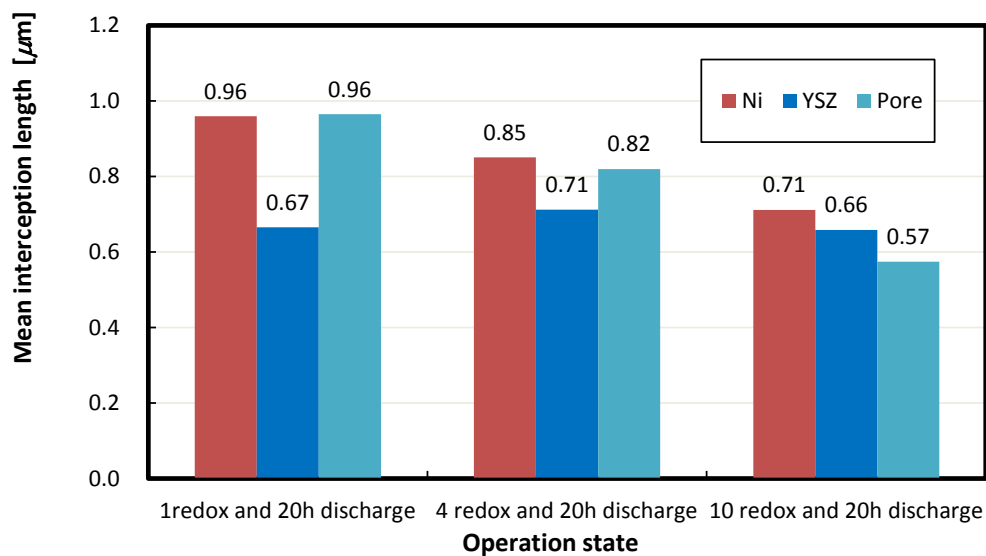
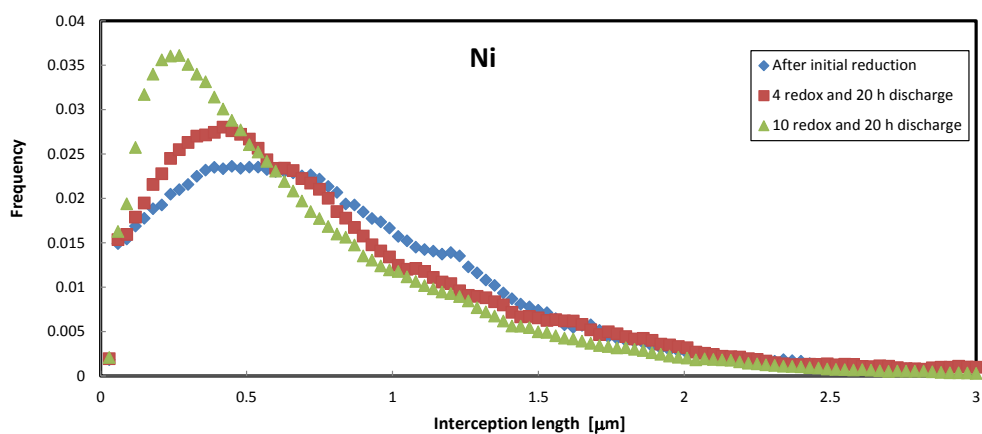
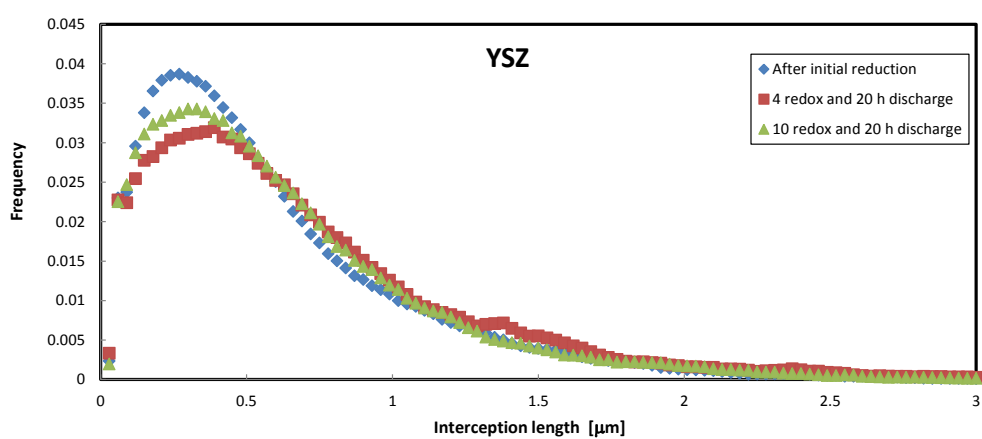


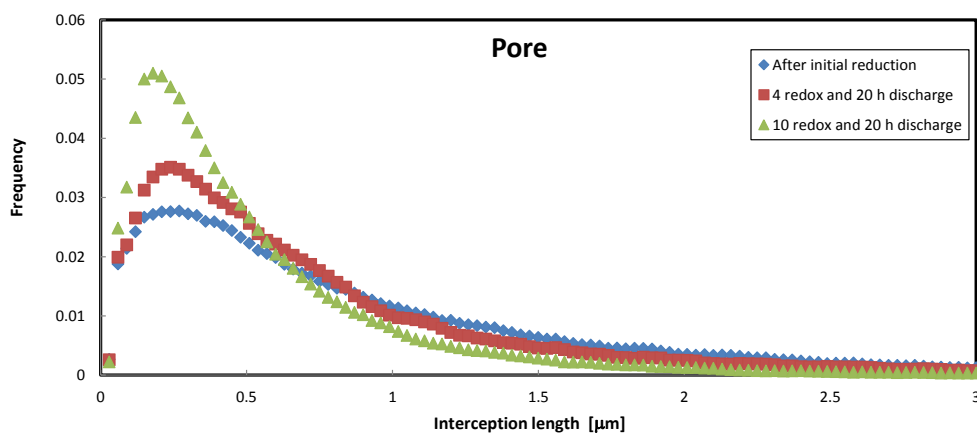
図 4.14 1 redox and 20 h discharge, 4 redox and 20 h discharge, 10 redox and 20 h discharge の平均切片長比較



(a)



(b)



(c)

図 4.15 切片長分布 (a) : 1 redox and 20 h discharge, (b) : 4 redox and 20 h discharge, (c) : 10 redox and 20 h discharge

### 4.3 Redox サイクル中の微細構造変化に関する考察

#### これまでの研究との比較

Sumi らは、本研究と同様に電解質支持型の Ni/YSZ 燃料極セルを用いて redox サイクル運転を行い、本研究と同様にニッケルが細長い構造に変化することを観察している [58]。しかしながら、本研究と比べ redox サイクル後のニッケルは小さく、さらに細かい構造となっている。これは、本研究と比べ通電プロセスが還元時の 40 分のみと短く、redox 処理に要した時間も短いことから、焼結による影響が少ないためではないかと考えられる。また、運転温度も 1000°C と高温であるため、redox による構造変化も本研究とは異なる可能性がある。Klemenso らや Pihlatie らも、redox 後にニッケルの連結性が向上するのではないかと述べている。しかしながら、Kubota らは温度変化を伴う redox サイクルの場合、ニッケル粒子は粗大化すると報告している [59]。Laurencin ら、Faes らも、redox 後のニッケル粒子の粗大化を報告している [45, 46]。Redox による構造変化は温度、ガス、セルの構造などにより、大きく異なると考えられる。

#### 各構造パラメータ同士の対応

通電間にはニッケルの粒子の焼結が進行し、小さい粒子は凝集し、丸い構造へと変化してゆく。そのため比表面積は減少し、粒子径は大きくなる。その過程でニッケルの連結性は悪くなり、活性な TPB が失われ、電子のパスが限られてくるため屈曲度ファクターも増大する。YSZ は運転温度においては焼結は進みにくいため、構造はあまり変化しないと考えられているが、空隙率の上昇とともに YSZ の粒子同士が離れることで、平均切片長の減少、比表面積の増加、屈曲度ファクターの増大につながると考えられる。

Redox 処理により、ニッケル粒子は細長い構造へと変化する。このため、ニッケル同士の連結性が良くなり、孤立していた三相界面もガス、イオン、電子のパスが確保され、active TPB は増大する。形状変化に伴い、ニッケルの比表面積は増大し、切片長も小さくなる。Redox 直後に YSZ 屈曲度ファクターの増大が見られたが、YSZ がセル運転中に焼結し新たな構造を形成するとは考えにくい。Redox 処理により空隙率が低下し粒子同士の距離は近くなることで、YSZ 同志も接触する部分が増える可能性が考えられる。そのため、YSZ 連結度も僅かながら向上し、比表面積は減り、切片長は増加したと思われる。これにより、YSZ 屈曲度ファクターは減少する。空隙率の低下に伴い、ガスのパスは複雑になり、屈曲度ファクターは少し増大する。Redox 後の通電プロセスでは、ニッケルの焼結に伴う構造変化が再び起こり、active TPB の減少、ニッケル、YSZ の屈曲度ファクターの増大が引き起こさ

れる。

Redox を繰り返した場合、active TPB の増大が焼結中の active TPB の減少に勝るため、active TPB は増えていると考えられる。Redox を繰り返すにつれニッケルはさらに細かく、細長い構造へと変化してゆき、連結性は向上、比表面積は増大、切片長は減少していく。しかし、“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”にかけて YSZ の屈曲度ファクターは減少しているのに対し、その後“10 redox and 20 h discharge”にかけては増大している。連結度、比表面積共に、“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge”と減少、増大した。一方、切片長は“1 redox and 20 h discharge”から“4 redox and 20 h discharge”へ増大しており、“10 redox and 20 h discharge”にかけて減少している。連結度と比表面積の変化からは YSZ が redox により破壊され、細かな粒子へ変化したことが示唆されるが、平均切片長の変化からは必ずしも粒子の細分化が起こったとは言えない。YSZ 屈曲度ファクターの変化と平均切片長の変化が対応するものとなっており、粒子サイズの変化の方が屈曲度ファクターの変化への影響が大きいことが分かる。

通電間の active TPB や屈曲度ファクターの変化は、実験結果と定性的によく対応するものであり、redox 直後の性能向上とその後の通電による劣化も、構造変化で説明が可能である。しかし、構造解析の結果、redox を繰り返すごとに active TPB は増大するものとなったが、実験においては redox 直後の性能向上と通電間の劣化を繰り返しながら、全体では劣化をしてゆく。これは性能変化を構造変化の観点からのみでは評価をすることが出来ないことを示している。

#### 空隙率変化と YSZ 構造の関係

空隙率は、redox を繰り返すごとに減少する。電解質支持型のセルを用いた場合、電極が電解質からの強い拘束を受けるため酸化時の体積膨張が抑えられ、電極内の収縮応力を緩和するために電極は緻密な構造へと変化すると報告されている [45]。空隙率の低下に伴い、粒子同士の接触は促進されると考えられる。Redox 直後にみられる YSZ 平均切片長の増大は、YSZ 粒子同士の接触によるものではないかと考えられる。しかし、空隙率の減少により YSZ 同志が接触をしても、YSZ は焼結しづらいため見かけ上つながって見えるだけであり、接触面にてイオン伝導性を有するかは不明である。本研究で用いたセルは、SOFC セルとしては燃料極の空隙率は比較的高い構造となっている。高い空隙率により、redox 時の体積変化や構造への損傷が低く抑えられるという報告が多数あり [25, 37, 38]、本研究で用いたセルも高い空隙率のために、YSZ の連結性に影響が少なかったと考えられる。しかし、redox を繰り返すたびに空隙率が減少してゆくと、再酸化時の体積変化を吸収する余裕がなくなってくるため、構造の破壊を引き起こす可能性がある。図 4.16 に示すように“10 redox



and 20 h discharge”のSEM画像からは、YSZに多数のクラックが見られた。Redoxを繰り返すうちに、体積変化の影響を受けやすくなった可能性が考えられる。しかし、“10 redox and 20 h discharge”で得られたYSZ屈曲度ファクターは“100 h discharge”と比べても低い値であり、redoxによるYSZ導電性の明らかな劣化は示されなかった。SEM像では見られた微細なYSZクラックは画像処理の過程で埋まってしまい、再構築後の構造には反映されていないものが存在していると考えられる。このようにYSZクラックを構造に反映されず、さらに電極の緻密化に伴い接触したYSZ粒子同士の界面にてイオン導電性を有していない場合、YSZの連結度、粒子径を過大評価している可能性が考えられる。これに伴い、redox直後、redoxサイクル後の屈曲度ファクターを過小評価している可能性が考えられる。また、YSZの連結度の過大評価は、active TPBの過大評価にもつながる。これらのことを考えると、redoxサイクル中にYSZ構造が破壊され、劣化要因となっている可能性は考えられる。

実験においては、redoxサイクルの運転においても通電のみの運転においても劣化率は同程度のオーダーを示しており、なだらかで経時的な劣化を示す。YSZ構造の破壊が起きた場合の影響は、急激な性能変化となって現れると考えられる。そのため、実験で示されたなだらかな劣化を説明することは出来ない。YSZの導電率は、時間とともに低下してゆくことが分かっている [100, 101, 102]。また、ニッケルとYSZの相互拡散により界面に新たな相を形成し、これが導電率の低下につながるという報告もある [103, 104]。このように、微細構造以外の要因が劣化を引き起こしている可能性も考えられる。

#### 4.4 本章のまとめ

有効三相界面はredox直後に増大し、通電後に減少した。これは実験における分極抵抗の変化と対応するものである。Redoxサイクルにより有効三相界面密度は増大し、実験結果とは相反する結果となった。ニッケルはredox直後に細長い構造へ変化し高い連結性を示した。通電後には丸い形状へ変化し孤立ニッケル粒子が増えた。これは有効三相界面密度の増減と対応する。YSZ屈曲度ファクターの値はredoxサイクル後に通電のみの運転後よりも低い値となり、redoxサイクル下における劣化要因とは言えない結果となった。Redoxサイクルにより空隙率は減少した。空隙率の低下によりredox時のYSZクラックが生じやすい構造へ変化している可能性が考えられる。

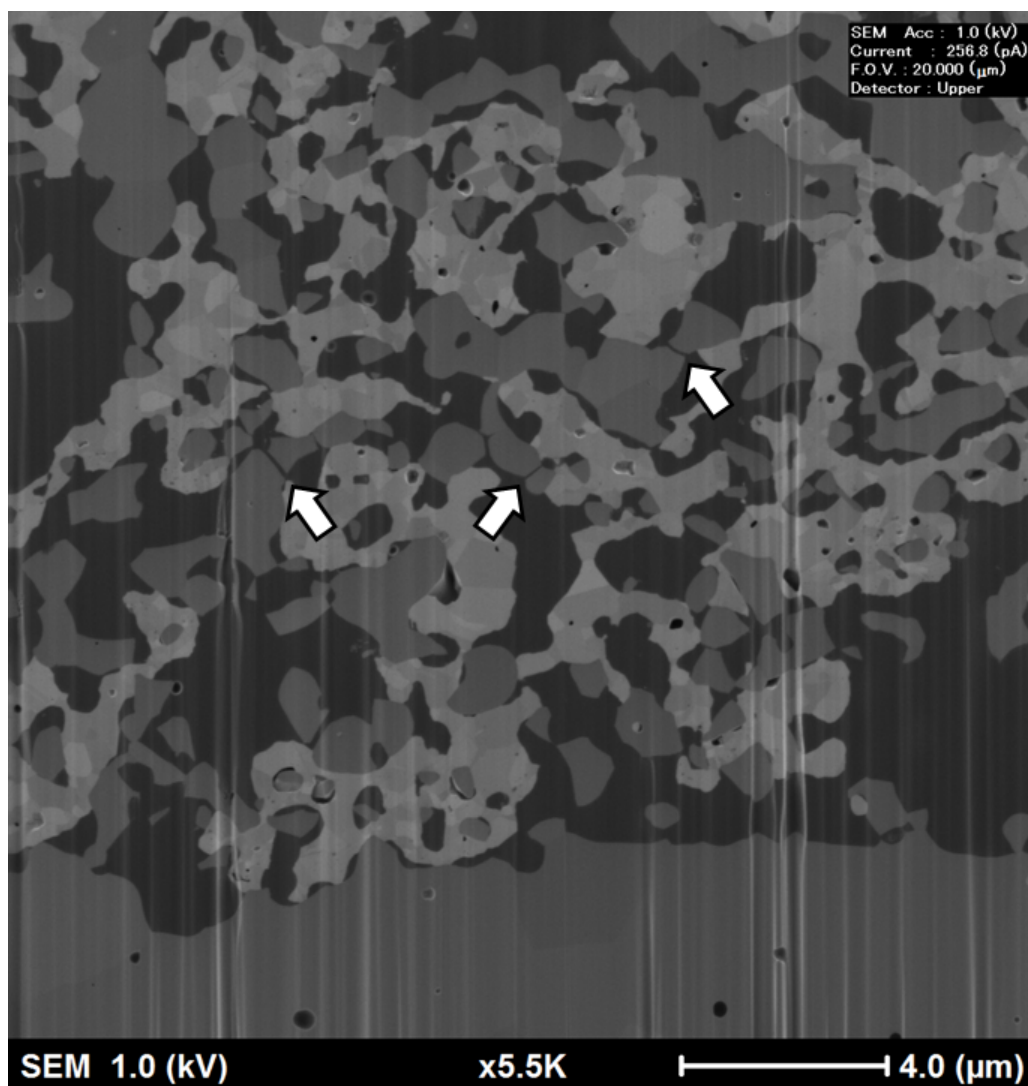


図 4.16 10 redox and 20 h discharge の SEM 像

## 第 5 章

# 格子ボルツマン法による過電圧予測

この章では、再構築した構造を用いて格子ボルツマン法を用いて過電圧の計算を行い、交換電流、YSZ イオン伝導率の変化の影響について考察する。

## 5.1 過電圧計算結果

図 5.1 に、“4 redox and 20 h discharge” 構造を交換電流  $i_0 = 1 \times 10^{-4} \text{A/m}$  で計算した場合の計算回数と過電圧値の変化を示す。この結果から、100 万回で計算は十分に収束すると判断し、他の計算においても 100 万回の計算回数で行った。

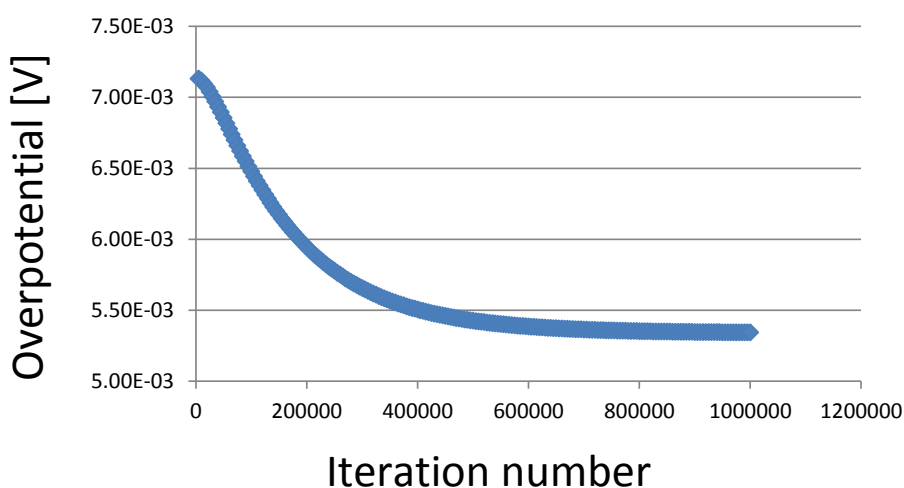


図 5.1 計算回数による過電圧値の収束

図 5.2 に、計算によって求めた過電圧値を実験値と比較したものを示す。“20 h discharge” から “4 redox and 20 h discharge” までは過電圧の変化は計算結果と実験値は定性的によく一致している。ここで、“1 redox and 20 h discharge” より “4 redox and 20 h discharge” の方が過電圧が低くなっているが、これはセルの個体差によるものであり、“4 redox and 20 h discharge” の構造を取得した 4 redox test に用いたセルの性能が比較的高いものであったためである。“10 redox and 20 h discharge” は過電圧が計算値と実験値で大きく異なっている

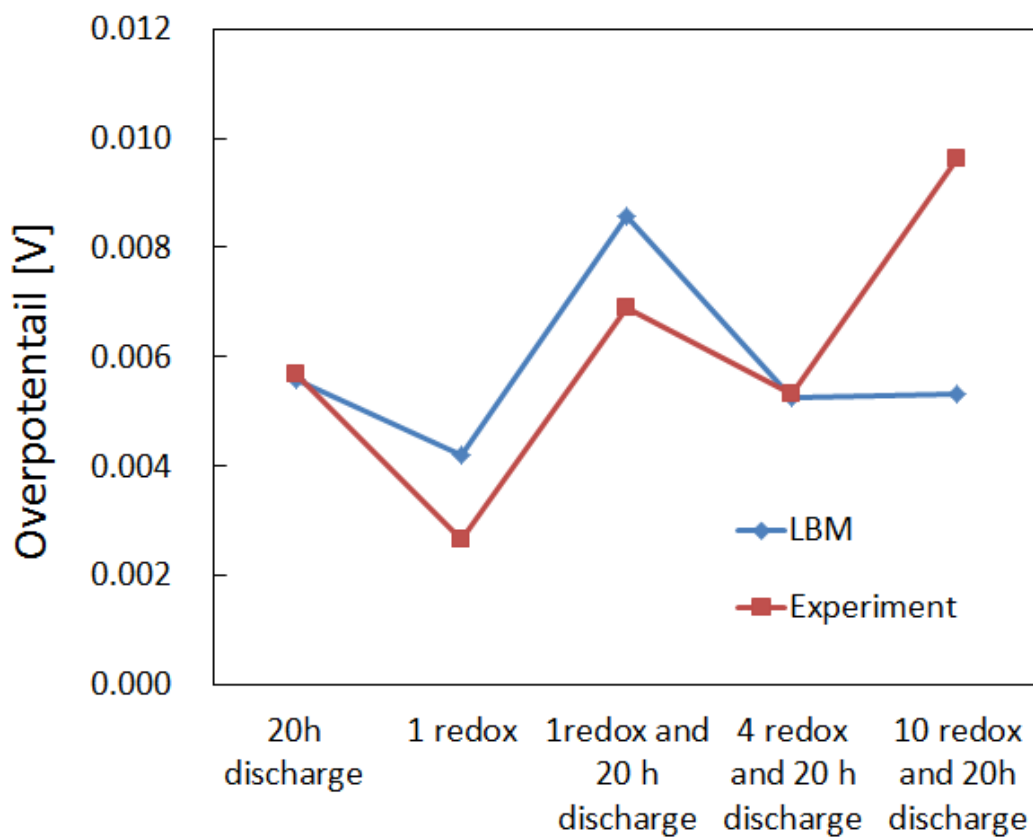


図 5.2 過電圧：計算値と実験値の比較

ことが分かる。この結果から、redox 直後の性能上昇，redox 後の通電間の劣化に関しては，構造変化によって表すことが出来ると考えられるが，redox サイクルを繰り返すにつれ，構造変化のみでは表すことが出来なくなることが分かる。

表 5.1 各構造の構造データ, 過電圧実験結果, 過電圧計算結果

	“1 redox and 20 h discharge”	“4 redox and 20 h discharge”	“10 redox and 20 h discharge”
Active TPB [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$ ]	1.64	2.08	2.83
Ni T-factor	8.99	4.90	3.17
YSZ T-factor	8.33	7.04	9.75
Overpotential from experiment [ $\times 10^{-3}\text{V}$ ]	6.90	5.33	9.63
Overpotential from calculation [ $\times 10^{-3}\text{V}$ ]	8.71	5.34	5.3 1
Fitted exchange current [A/m]	$1.48 \times 10^{-4}$	$9.96 \times 10^{-5}$	$3.55 \times 10^{-5}$
Overpotential from calculation with fitted exchange current [ $\times 10^{-3}\text{V}$ ]	6.92	5.36	9.67
Fitted relative YSZ conductivity	1.611	0.972	0.156
Overpotential from calculation with fitted YSZ conductivity coefficient [ $\times 10^{-3}\text{V}$ ]	6.93	5.33	9.78

各構造データ, 実験による過電圧結果, 計算による過電圧結果を表 5.1 に示す.

交換電流が同じ値の場合, 有効三相界面密度が高い, または YSZ 屈曲度ファクターの低い構造ほど低い過電圧の値が得られた. このように構造パラメータと過電圧の結果は定性的に一致するが, redox を繰り返した構造ほど低い過電圧を示す結果となり, 実験結果とは異なるものとなった.

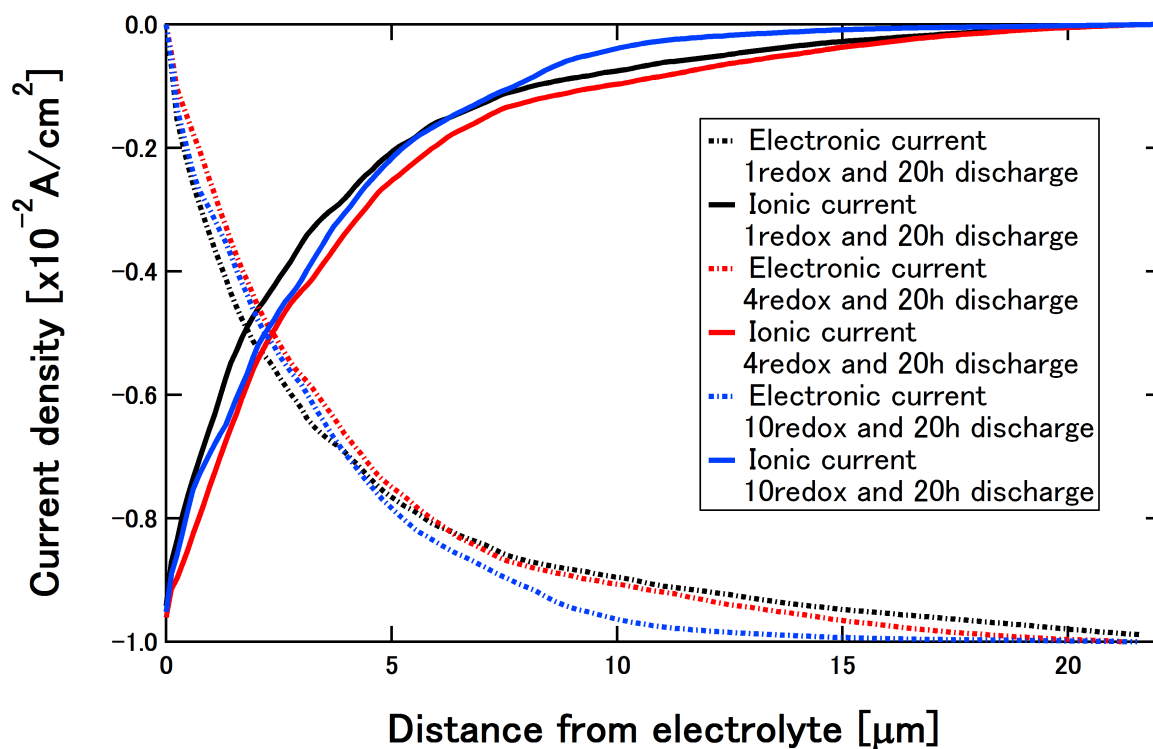


図 5.3 パラメータのフィッティングを行う前の交換電流分布

交換電流密度と YSZ イオン伝導率のフィッティングを行う前のイオン、電子電流分布を図 5.3 に示す。イオン電流の分布をみると、“10 redox and 20 h discharge”, “1 redox and 20 h discharge”, “4 redox and 20 h discharge” の順に電解質から遠い距離までイオンが分布していることが分かる。これは、YSZ 屈曲度ファクターの値が大きな順序となっており、イオン伝導の容易な構造ほど遠くまでイオンの分布が伸びていることが分かる。

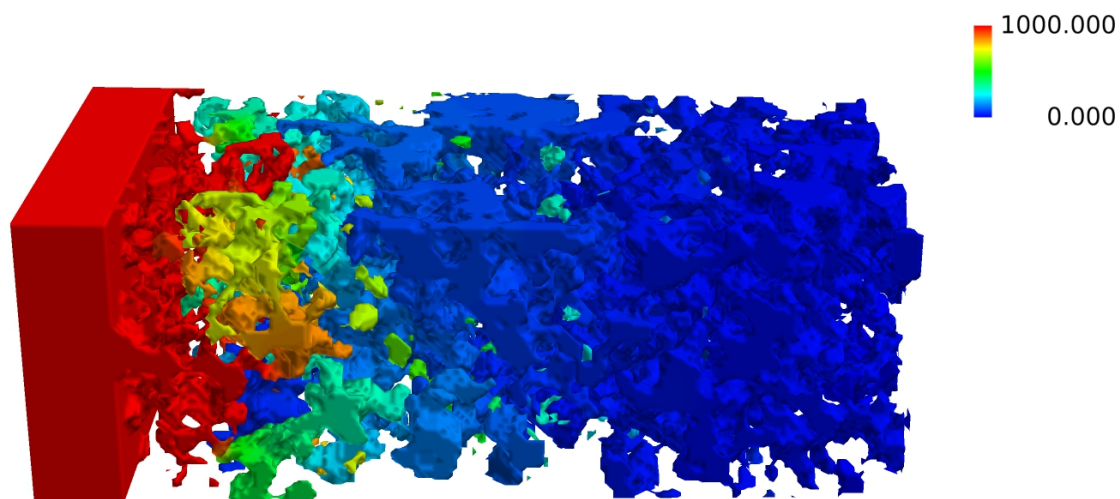


図 5.4 “1 redox and 20 h discharge” YSZ 内酸化物イオン電気化学ポテンシャル分布 [J/mol]

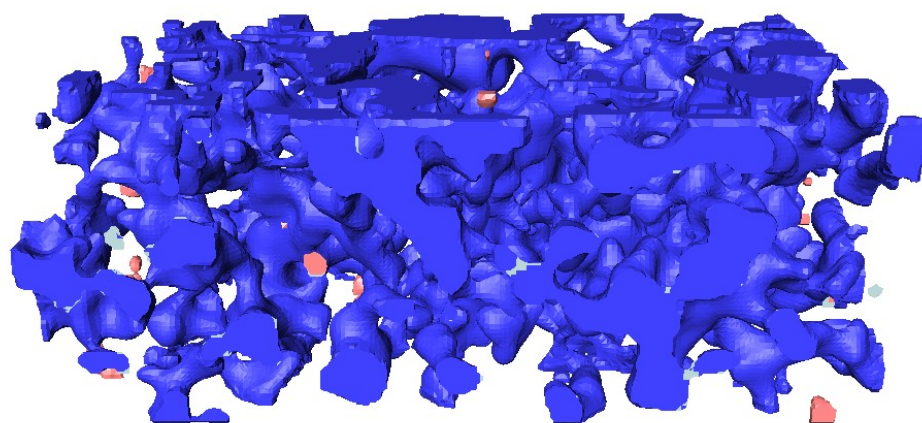


図 5.5 “1 redox and 20 h discharge” YSZ 構造. 青：連続相，ピンク：孤立相



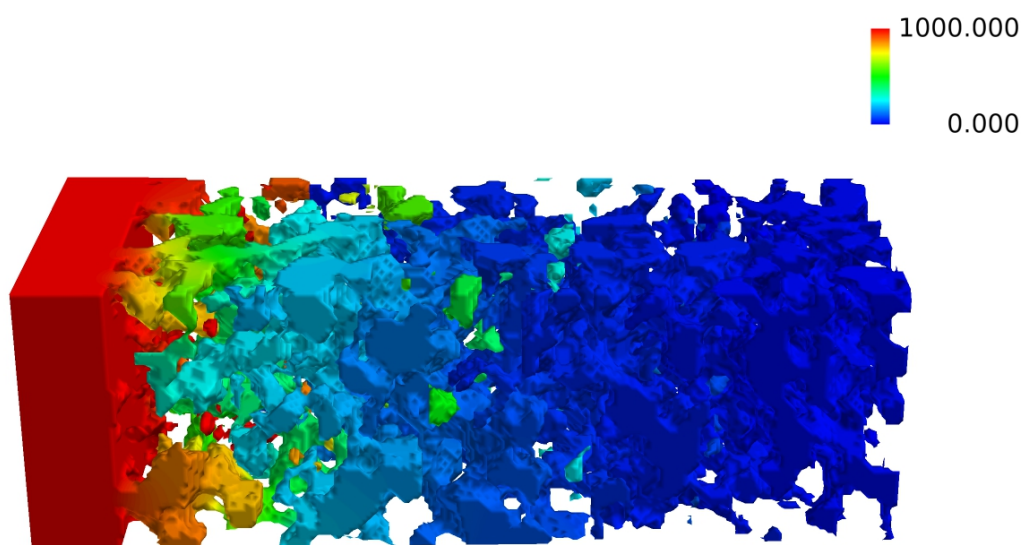


図 5.6 “4 redox and 20 h discharge” YSZ 内酸化物イオン電気化学ポテンシャル分布 [J/mol]

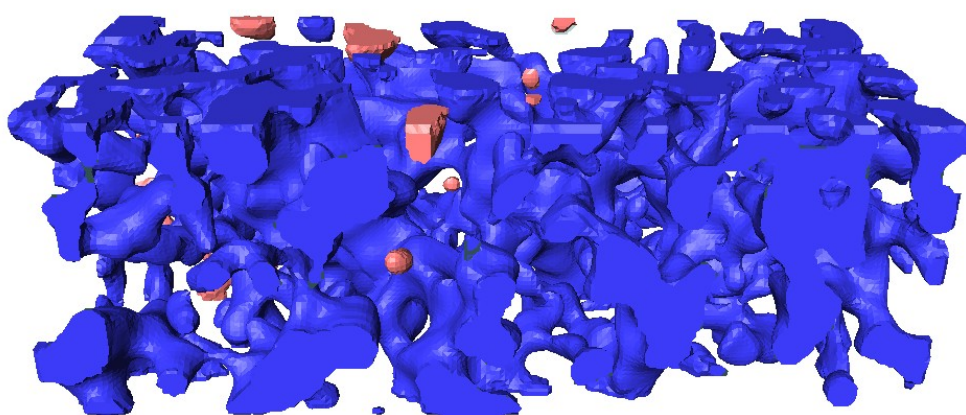


図 5.7 “4 redox and 20 h discharge” YSZ 構造. 青：連続相，ピンク：孤立相

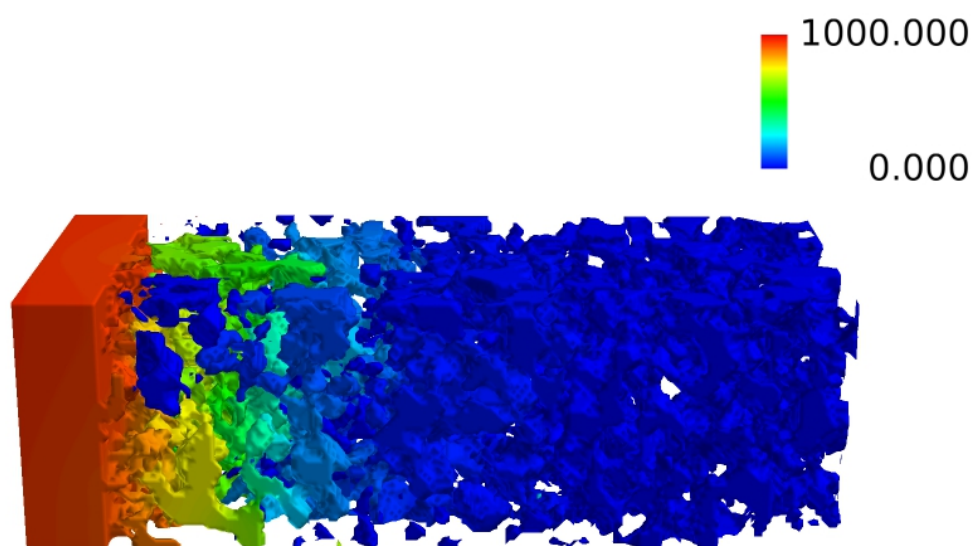


図 5.8 “10 redox and 20 h discharge” YSZ 内酸化物イオン電気化学ポテンシャル分布 [J/mol]

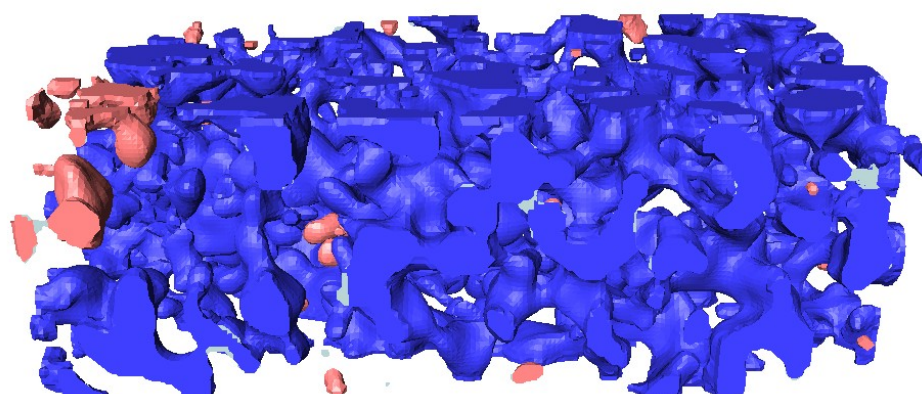
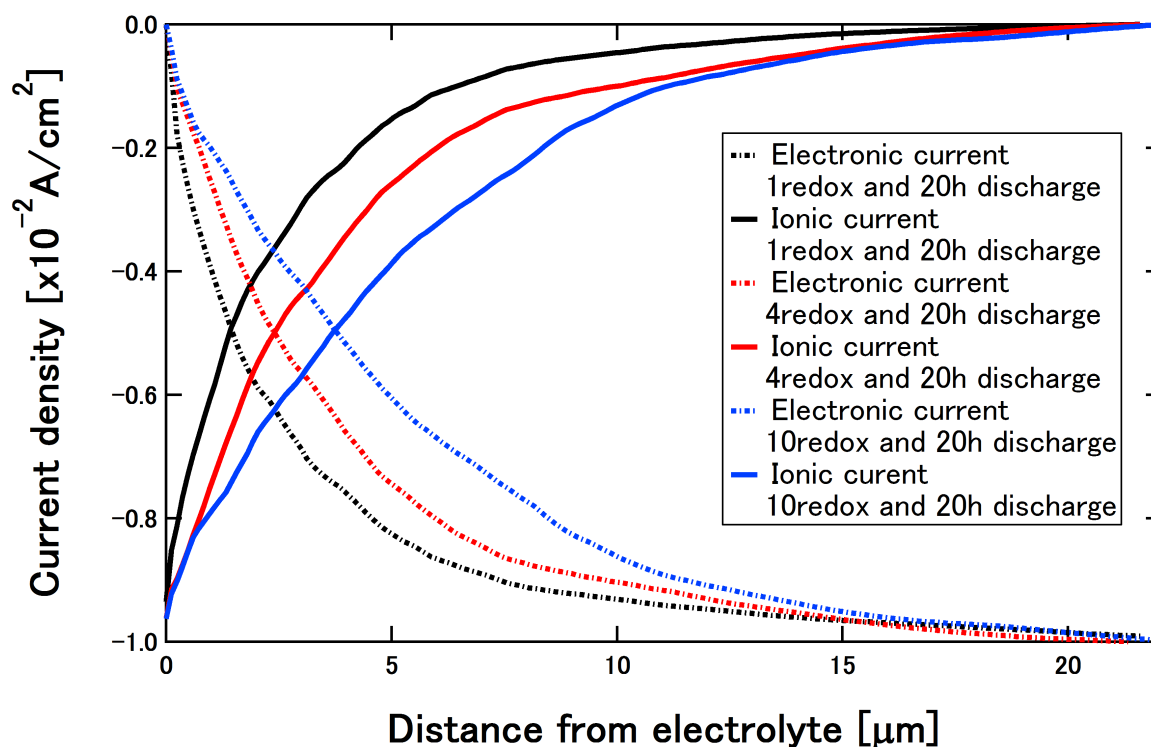


図 5.9 “10 redox and 20 h discharge” YSZ 構造. 青：連続相，ピンク：孤立相

図 5.10 フィッティングした  $i_0$  の場合の電流分布

YSZ 内の酸化物イオン電気化学ポテンシャル分布と、YSZ 構造を図 5.8 から図 5.9 に示す。酸化物イオン電気化学ポテンシャルの分布から、YSZ 屈曲度ファクターの小さな構造ほど酸化物イオンが電解質から離れた場所まで分布していることが分かる。また、粒子内電気化学ポテンシャルが周囲と大きく異なる粒子は、孤立相となっていることが分かる。

実験結果に合うよう、フィッティングをした交換電流値は、表 5.1 に示すように、“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge” の順に  $1.48 \times 10^{-4}$ ,  $9.96 \times 10^{-5}$ ,  $3.55 \times 10^{-5}$ , A/m となり，redox を繰り返した構造ほど，低い交換電流の値が実験結果の説明のためには必要という結果となった。“10 redox and 20 h discharge” の場合は，“1 redox and 20 h discharge” と比べ 24% 程度の値となる。Redox を繰り返した構造程高い有効三相界面密度を有しているため，性能への寄与を打ち消すためには低い交換電流密度が必要というのは妥当な結果であると考えられる。算出した交換電流密度で計算した結果，実験値と近い過電圧値となった。

図 5.10 に，フィッティングした交換電流のもとでのイオン・電子電流分布を示す。Redox を多く繰り返した構造ほど小さな交換電流となり三相界面での活性が低下するため，反応場が電解質から離れた方へ広がっていることが分かる。

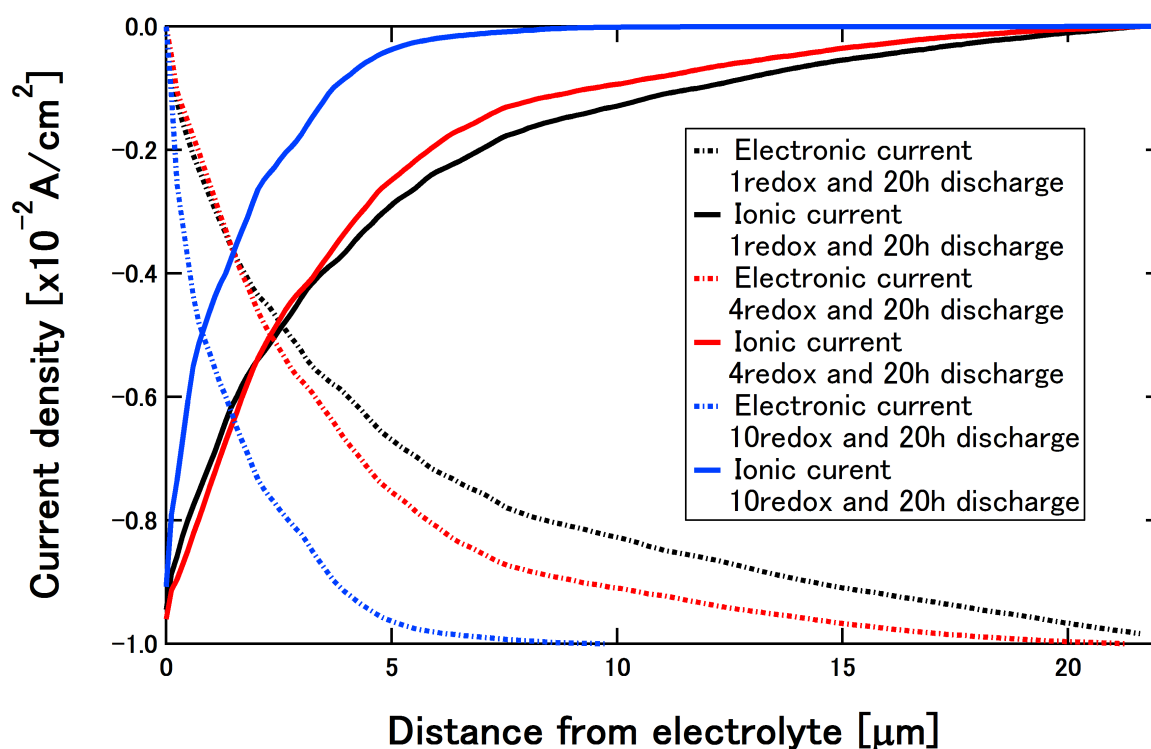


図 5.11 フィッティングした YSZ 導電率の場合の電流分布

実験結果に合うよう YSZ 導電率のフィッティングを行った結果、表 5.1 に示すように、相対導電率は、“1 redox and 20 h discharge”，“4 redox and 20 h discharge”，“10 redox and 20 h discharge”の順に、1.611, 0.972, 0.156 となり、redox を繰り返した構造ほど、低いイオン伝導率の値が実験結果の説明のためには必要という結果となった。Redox を繰り返した構造程高い有効三相界面密度を有しているため、性能への寄与を打ち消すためには低いイオン伝導率が必要というのは妥当な結果であると考えられる。算出したイオン伝導率で計算した結果、実験値と近い過電圧値となった。

図 5.10 に、フィッティングした YSZ イオン伝導率のもとでのイオン・電子電流分布を示す。Redox を多く繰り返した構造ほど小さなイオン伝導率となり YSZ 内を拡散しにくくなるため、反応場が電解質へ近い方へ移動している分かる。

## 5.2 交換電流密度およびイオン伝導率変化に関する考察

“1 redox and 20 h discharge”と“10 redox and 20 h discharge”で比較した場合、交換電流が変化した場合では 24% 程度、YSZ イオン伝導率の変化では 9.7% 程度への変化が必要と

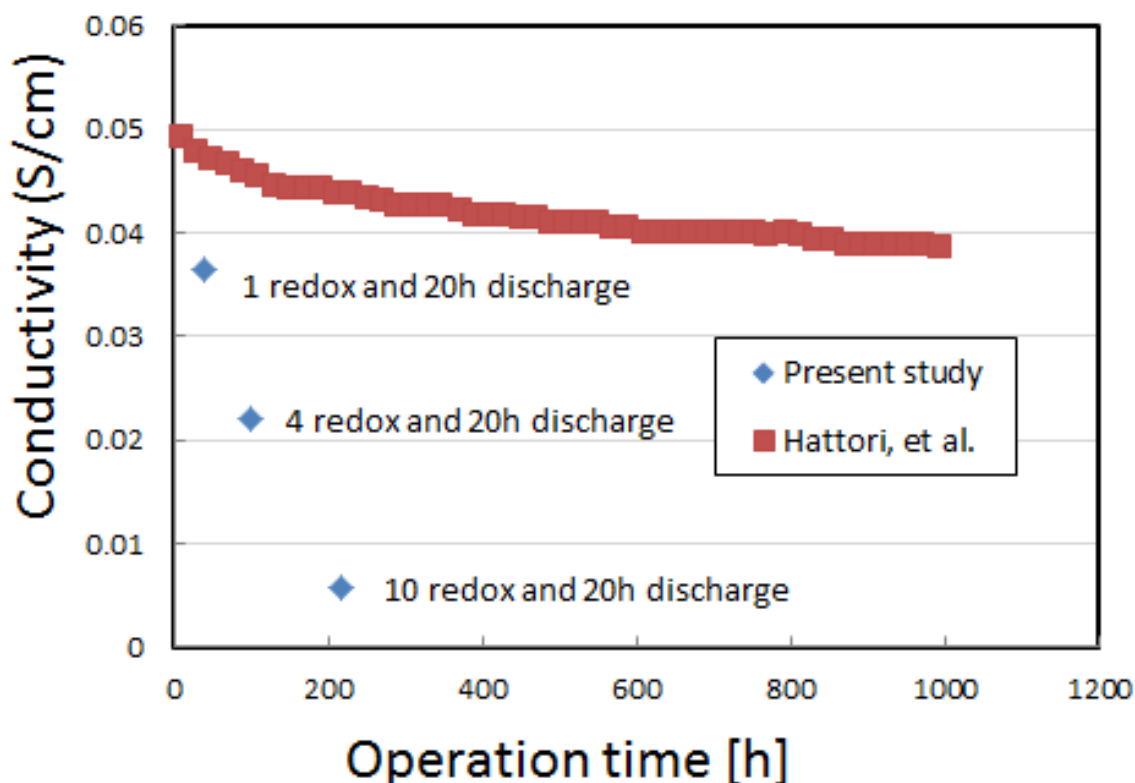


図 5.12 800°C における 8YSZ イオン伝導率の比較. 本研究の結果, および Hattori ら [101]

の結果

いう結果となった. 西橋によって行われた交換電流値のフィッティング結果からは, 5% 加湿水素を用いた場合の交換電流値は  $5 \times 10^{-5}$  から  $1 \times 10^{-4}$  の範囲にあると考えられる [92]. 三相界面においては, 時間の経過とともに不純物が凝集するという報告があり, 活性を低下させると示唆されているが, 具体的に交換電流密度がどの程度変化するかは不明である [105, 106, 107].

Coors らによれば, 還元雰囲気下で YSZ イオン伝導率の低下が起こり, ニッケルの存在が導電率の劣化を加速させると述べている [102].

図 5.12 に, Hattori らによって測定された 800 °C における 8YSZ のイオン伝導率時間変化 [101] と, 本研究で得られたイオン伝導率を示す. 本研究で用いたイオン伝導率の値の方が低いものとなっている. また, 時間に対する劣化率も本研究の方が速い結果となっている. 第 4 章でも考察したように, 実際にはイオン伝導性を有さない YSZ 粒子同士の接触界面が存在した場合や, 構造パラメータに反映されていない小さな YSZ 構造内のクラックが存在した場合, YSZ 屈曲度ファクターを低く見積もっている可能性が考えられる. その場

合，交換電流密度とイオン伝導率の減少幅は，本研究で得られた値よりも小さなものであると考えられる。

### 5.3 本章のまとめ

格子ボルツマン法による計算結果は，有効三相界面の高い構造ほど低い過電圧を示した。また，YSZ 屈曲度ファクターの低い構造ほど，酸素イオン電気化学ポテンシャルが電解質から離れた場所まで分布していることが分かった。これらの結果は，計算結果が構造に即したものとなっていることを表している。実験によって得られた過電圧値を再現するよう交換電流と YSZ イオン伝導率のフィッティングを行った結果，交換電流は 24% 程度，イオン伝導率は 9.7% 程度の値となり，従来よりも大幅な減少をさせる必要があることが分かった。

## 第 6 章

# 酸化・還元のみカニズムと構造変化

この章では、酸化・還元途中の構造観察から、酸化還元メカニズムを考察し、さらに、構造変化のパラメータ依存性について検証する。

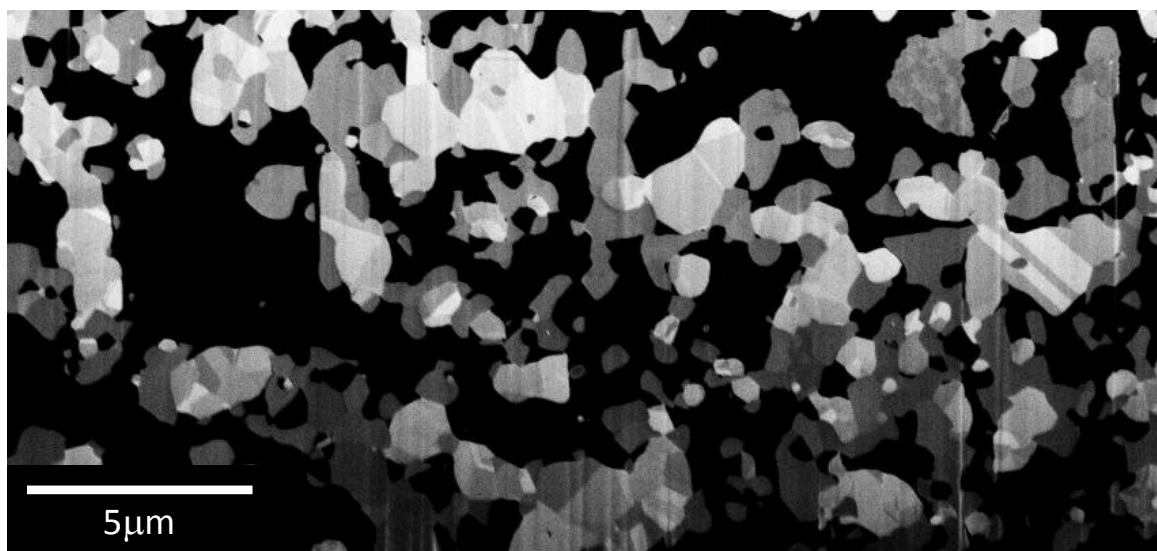
## 6.1 酸化・還元途中の構造変化

第 4 章において、redox 直後にニッケルは細長い構造に変化し、連結性が上昇すると述べた。この構造変化の要因を明らかにするため、酸化途中、還元途中の構造観察を行った。

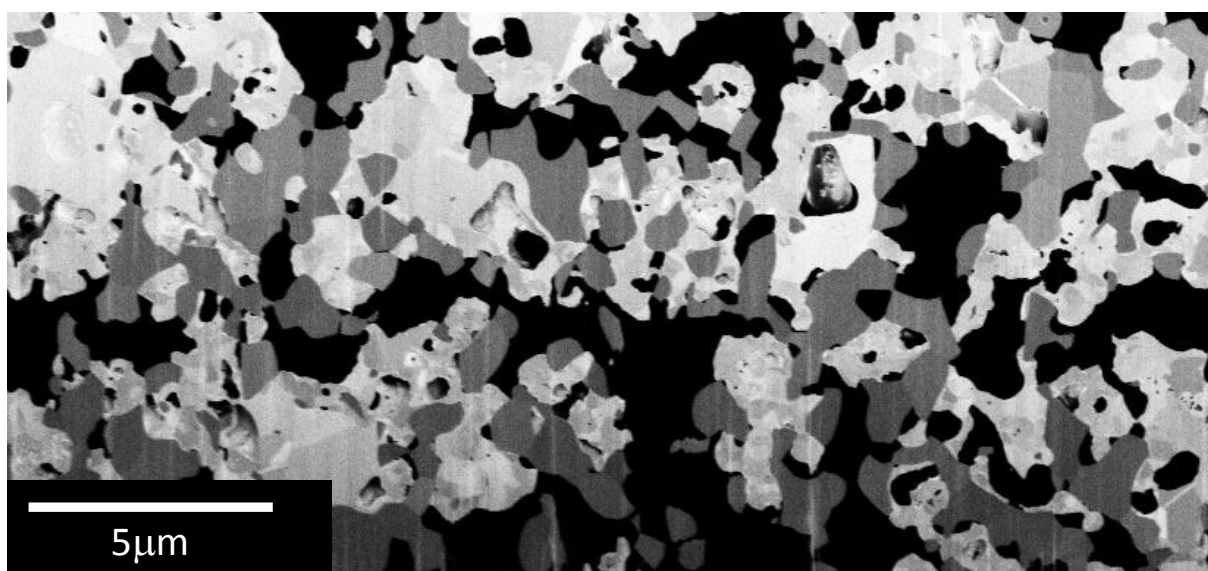
### 6.1.1 酸化・還元途中構造の観察と三次元再構築による構造パラメータの評価

Redox 中の電極微細構造変化を観察するため、FIB-SEM “NVision40” により各試料の断面連続画像を取得した。得られた断面画像を図 6.1 に示す。酸化の開始とともにニッケルの体積が膨張しており、内部に多数の空隙が形成されていることが分かる。これらの空隙は樹脂で満たされていないため孤立している空隙であり、ニッケルの酸化の際に形成される Kirkendor void であると考えられる。ニッケルおよびニッケル酸化物の相は体積膨張を続け、2 時間酸化後には空隙相を埋めるようにニッケル酸化物が広がっているのが分かる。還元が開始するとニッケルおよびニッケル酸化物相は体積が減少してゆき、1 時間の還元後には、ニッケルが細長い構造となっていることが確認できる。

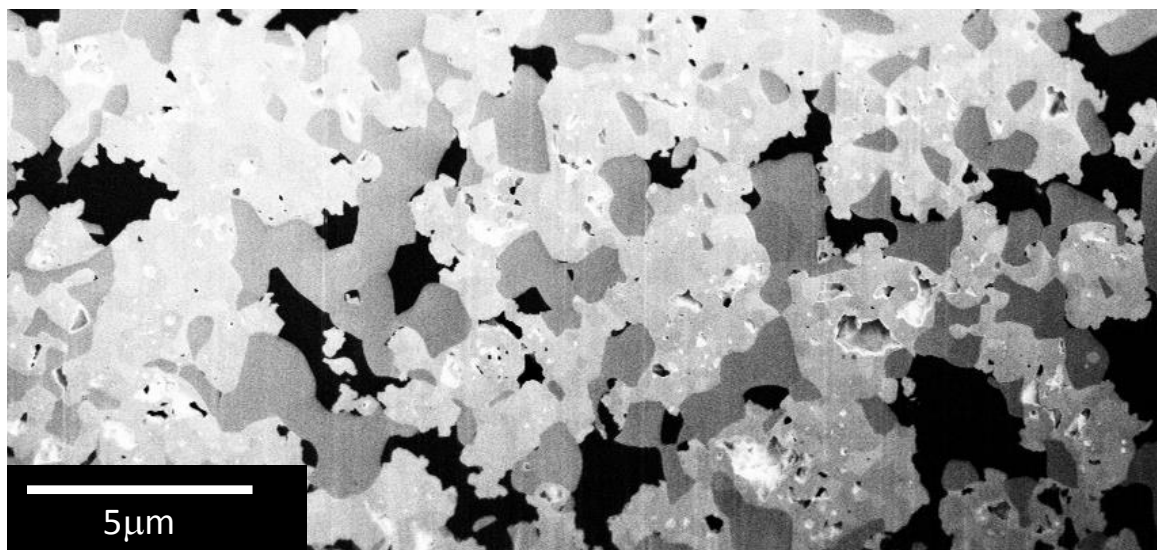




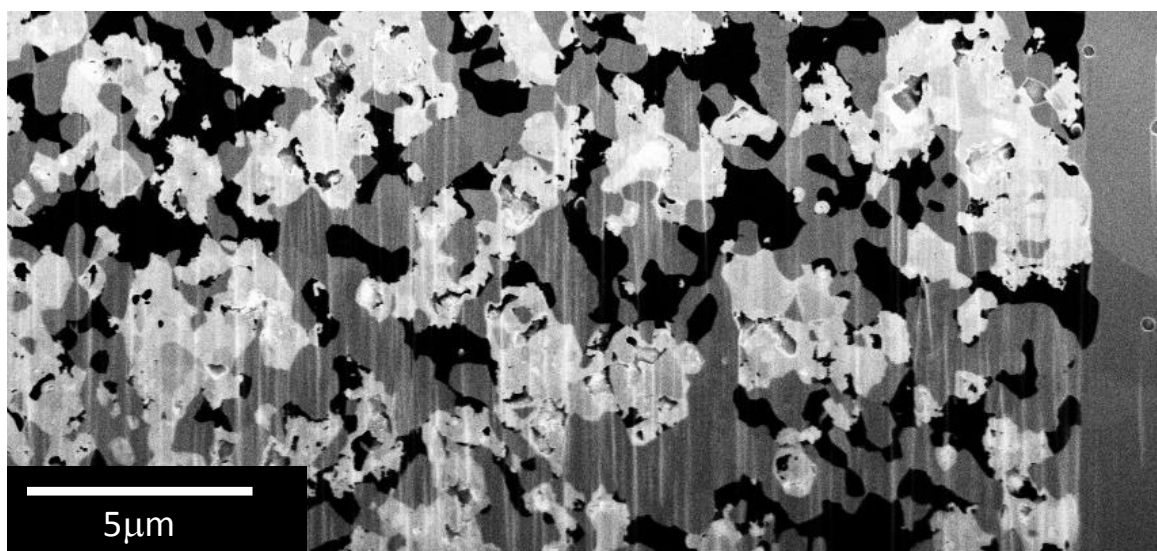
(a) 20 時間通電



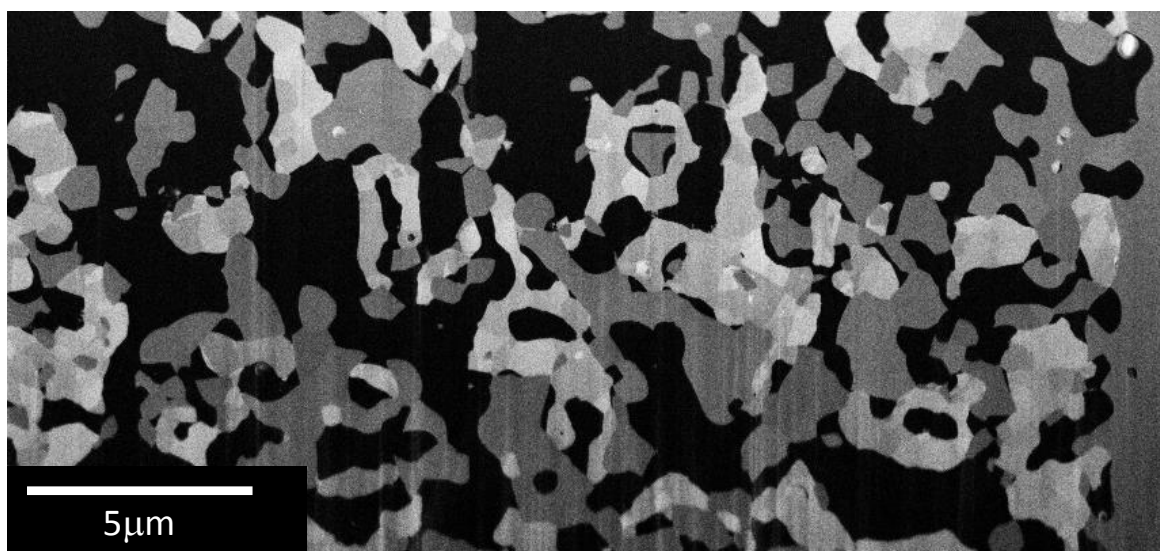
(b) 1 分酸化



(c) 2 時間酸化



(d) 1 分還元



(e) 1 時間還元

図 6.1 Redox プロセス内の構造変化

表 6.1 Redox 前後の構造パラメータ変化

構造パラメータ	“20 h discharge”	“3min oxidation”	“2h oxidation”	“1min reduction”	“1 redox”
Pore volume fraction [%]	48.42	37.78	19.85	26.37	44.59
YSZ volume fraction [%]	25.86	27.64	31.34	29.18	29.86
Ni(NiO) volume fraction [%]	25.72	34.57	48.81	44.46	25.55
Pore connectivity [%]	99.93	96.39	14.46	91.59	99.10
YSZ connectivity [%]	96.09	96.27	98.01	98.25	96.75
Ni(NiO) connectivity [%]	92.92	99.35	99.70	99.01	98.14

再構築後の構造パラメータの計算結果を表 6.1 に示す。なお，“20 h discharge”，“1 redox”のデータは第 4 章で示したのと同じものである。

体積分率において，“20 h discharge”から“2h oxidation”にかけての空隙の体積分率の大きな減少と，Ni 相の体積分率の大きな増加が見られる。これは，酸化するにつれて空隙へ Ni 相が入り込んできていることを表している。Ni 相の体積分率の変化は，酸化時は 89.8% の増大と，理論値の 69% より大きく，NiO から Ni への変化は 47.7% の減少と理論値の 41% よりも大きなものとなっている。YSZ の体積分率は酸化時に上昇し，還元時に減少するが，“1 redox”後も“20 h discharge”に比べ高い値を保っている。もし，空隙へニッケルが酸化とともに膨張してくるだけであれば YSZ の体積分率は変化しないはずである。よって，ニッケルが空隙へ酸化とともに膨張するとともに，電極全体の緻密化が進んだと考えられる。還元後の YSZ 体積分率から，酸化時に起きた緻密化は還元時に緩和されるが，酸化前に比べ緻密な構造のまま保たれていることが分かる。酸化時にニッケル相の連結度は大きく上昇し，YSZ の連結度も少し上昇した。これは，再酸化による Ni 同士の連結が起こるとともに緻密化によって YSZ 粒子同士の接触が増えたためであると考えられる。空隙の連結度は酸化時に減少し，“2h oxidation”では著しく減少した。ニッケル相の酸化による体積変化と，内部空隙の生成からは空隙率の減少は予想される。しかし，SEM 像では多くの空隙は樹脂で満たされており，連結していると考えられ，算出された空隙率は低すぎるように思われる。これは，体積分率の低い空隙の連結性を評価するに当たり，用いた構造領域が小さかった可能性が考えられる。“1 redox”にかけて空隙率は再び上昇し，Ni 相の体積分率

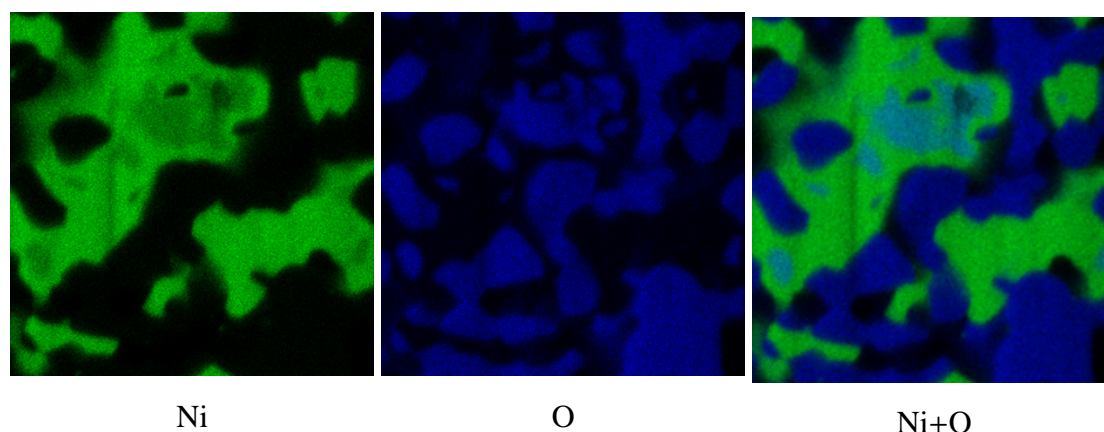


図 6.2 30 秒酸化試料の EDX マッピング

は減少している。空隙率は“20 h discharge”よりも低い値となっている。ニッケルの連結度は僅かに低くなるものの，“20 h discharge”よりも高い値となっている。YSZ の連結度は少し減少し、ニッケルの酸化によって押されていた YSZ 同志が離れた可能性を示している。

第4章で述べたように、redox を繰り返すにつれ、空隙率は減少する。“2 h oxidation”の結果からは、構造の緻密化が再酸化時に起きていることを示している。ニッケルからニッケル酸化物への酸化に伴う体積膨張により、YSZ 粒子同士を接触させる働きがあると考えられる。

### 6.1.2 酸化・還元の進行観察および途中構造の四相三次元再構築

ニッケルの酸化や還元がどのように進行しているのかより詳細に観察するため、FIB-SEM“SMF-1000”で Ni と NiO の判別を反射電子像により行った。SEM 像と相の関連付けを行うため、EDX により成分分析を行った。

Upper は鏡筒内二次電子像検出器であり、NVision の In-lens に相当する。SE はもう一つの二次電子像検出器である。EsB はエネルギー選択型の反射電子検出器である。図 6.2 に示すように、EDX マッピングにおいて、緑は Ni 原子、青は酸素原子のマップとなっている。Ni はニッケル、または NiO から来ており、酸素は NiO または YSZ 上で検出される。重ね合わせた画像において両者が存在している領域が NiO となる。

二次電子像、反射電子像、EDX マッピングの対応から、各像における見え方が分かる。二次電子像においては Ni, NiO が明るく、YSZ は暗く映るのに対し、反射電子像では NiO が暗く、Ni, YSZ は明るく映る。図 6.3 から図 6.7 に、SEM 像と EDX マッピング像の比較を示す。30 秒酸化において、NiO は粒子の内部に存在していることが分かり、NiO の領域

が次第に拡大していき、3分酸化においては大半を NiO が占めている様子が分かる。酸化されていないニッケルは粒子の表面に分布していることが分かる。2時間の酸化後は、酸化されていないニッケルの存在は確認できず、完全に酸化されていると考えられる。30秒の還元後、還元されたニッケルは粒子の内部に存在しており、内部の孤立空隙と接していることが分かる。1分の還元後は内部空隙に沿ってニッケルの還元が進んでいることが分かる。

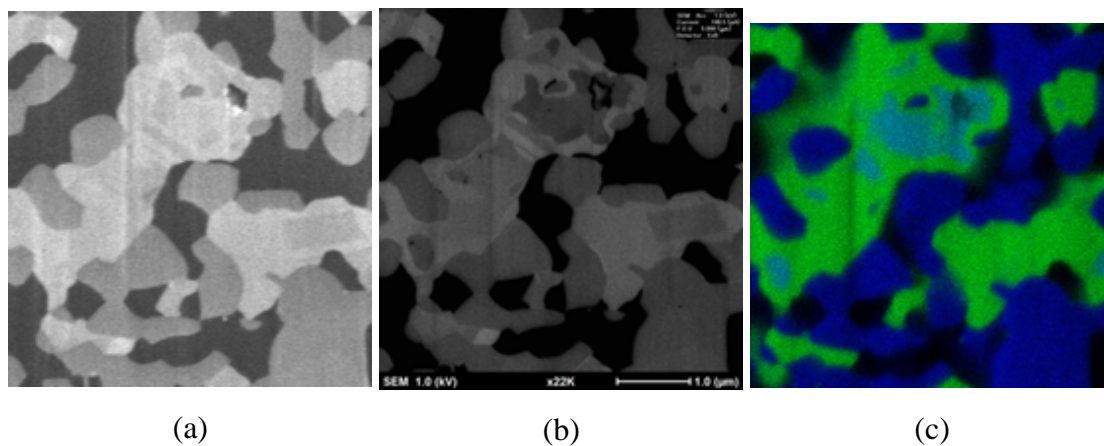


図 6.3 30 秒酸化, (a) Upper 像, (b) EsB 像, (c) EDX マッピング. 緑: Ni, 青, 酸素

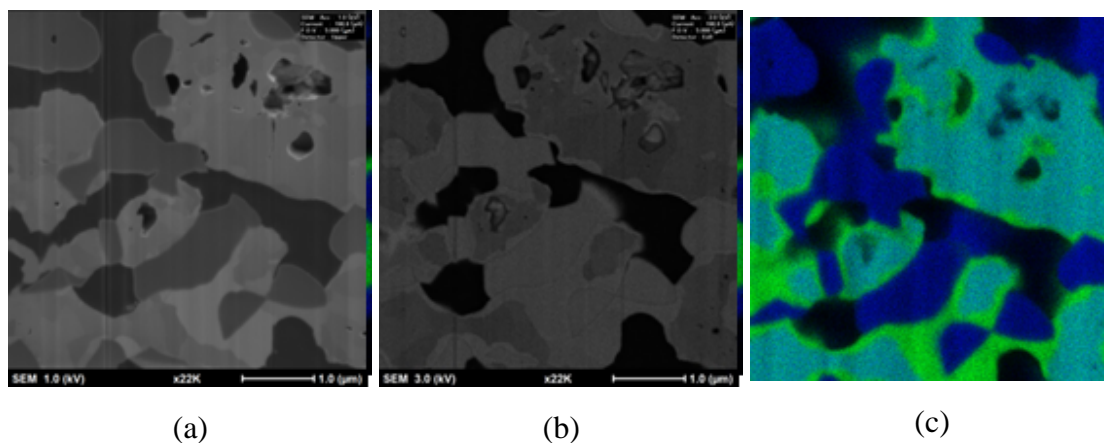


図 6.4 3 分酸化, (a) Upper 像, (b) EsB 像, (c) EDX マッピング. 緑: Ni, 青, 酸素

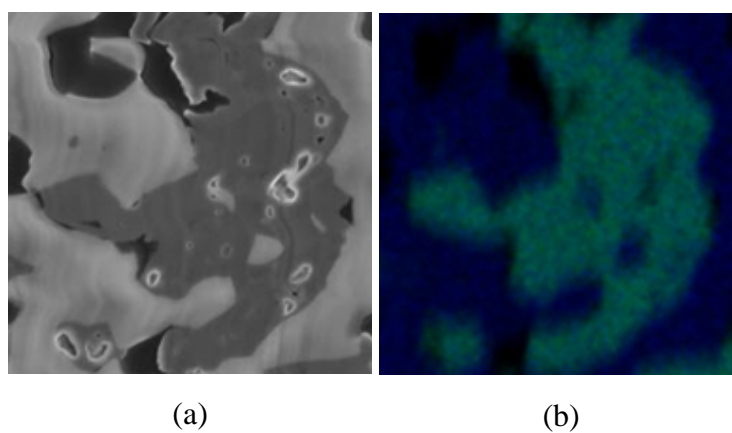


図 6.5 2 時間酸化, (a) SE 像, (b) EDX マッピング. 緑: Ni, 青, 酸素

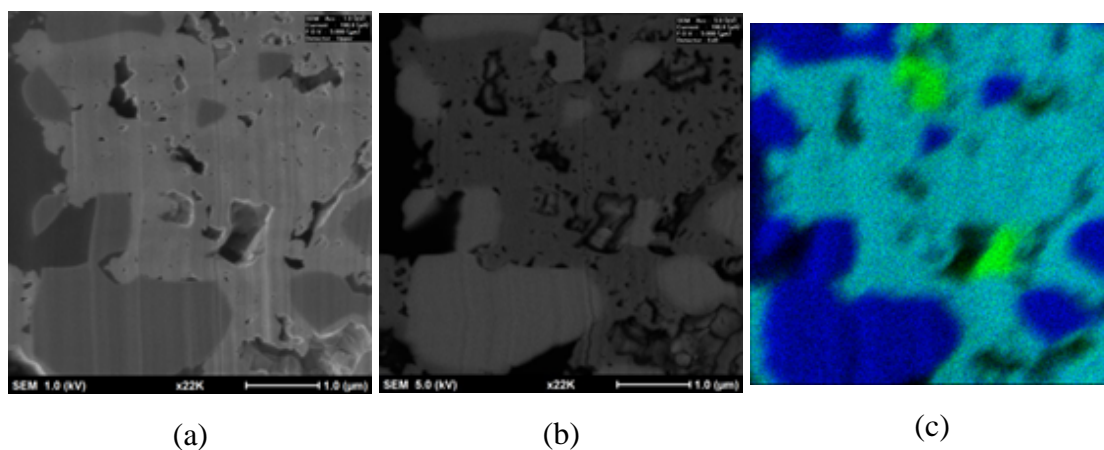


図 6.6 30 秒還元, (a) Upper 像, (b) EsB 像, (c) EDX マッピング. 緑 : Ni, 青, 酸素

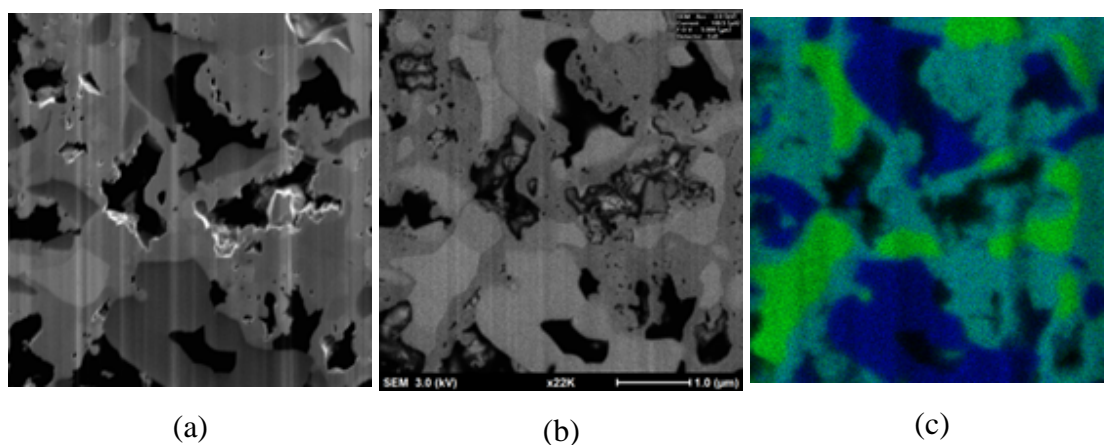


図 6.7 1 分還元, (a) Upper 像, (b) EsB 像, (c) EDX マッピング. 緑 : Ni, 青, 酸素



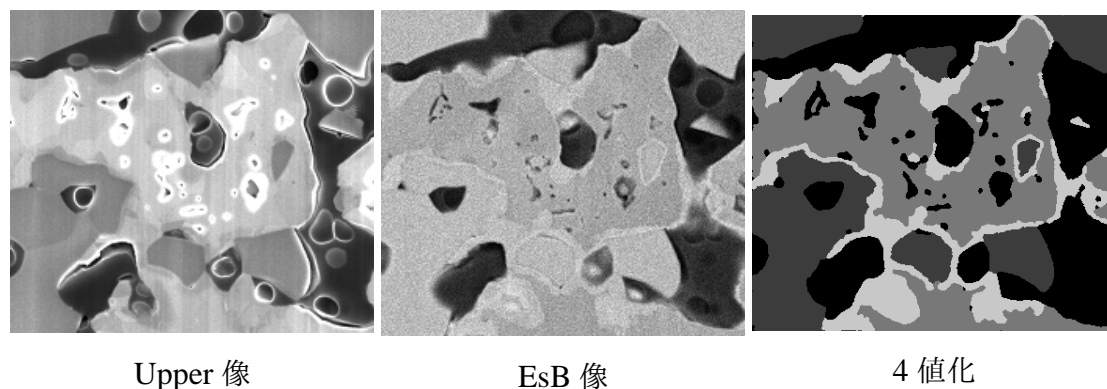


図 6.8 3 分酸化

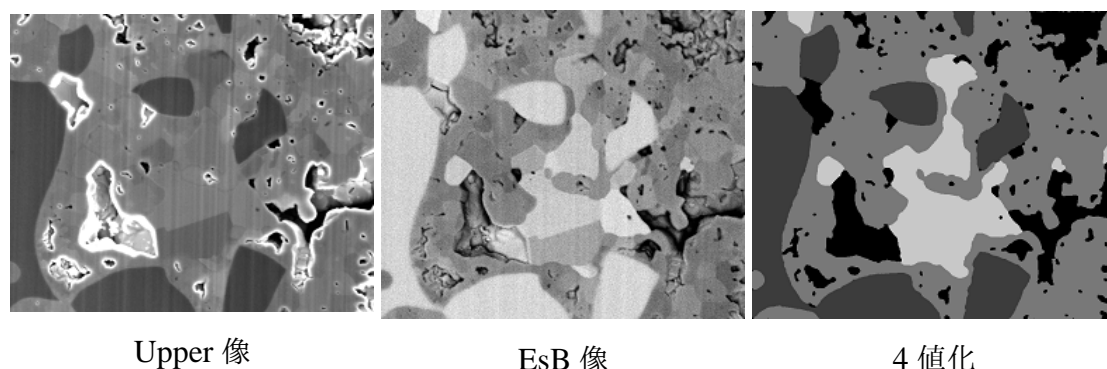
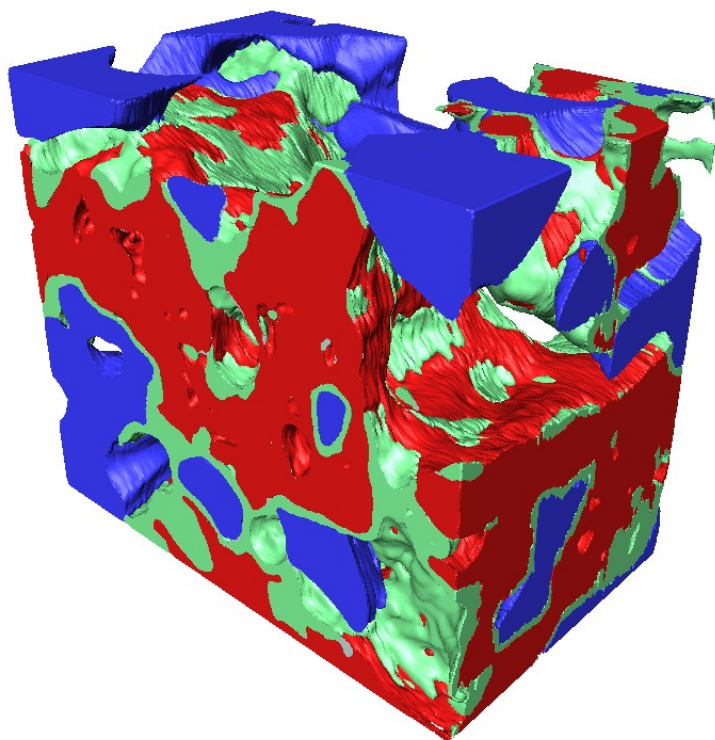


図 6.9 30 秒還元

3 分酸化と 30 秒還元試料に対して、三次元構造観察のため MI4000L を用いて Cut&See を行い、連続断面画像を得た。

Upper 像、EsB 像、4 値化した画像を図 6.8, 6.9 に示す。二次電子像と反射電子像はスキャンのスピードや、ドリフトの微妙な違いにより視野が完全には一致しなかったため、画像処理の際に両者を重ね合わせたものを利用することは出来なかった。反射電子像から輪郭線を出し自動で 4 値化の処理を行ったが、輪郭線が途切れている場所や視野の違いにより画像処理の精度は低かった。両方の画像を目視で確認し、手作業で修正を行った。

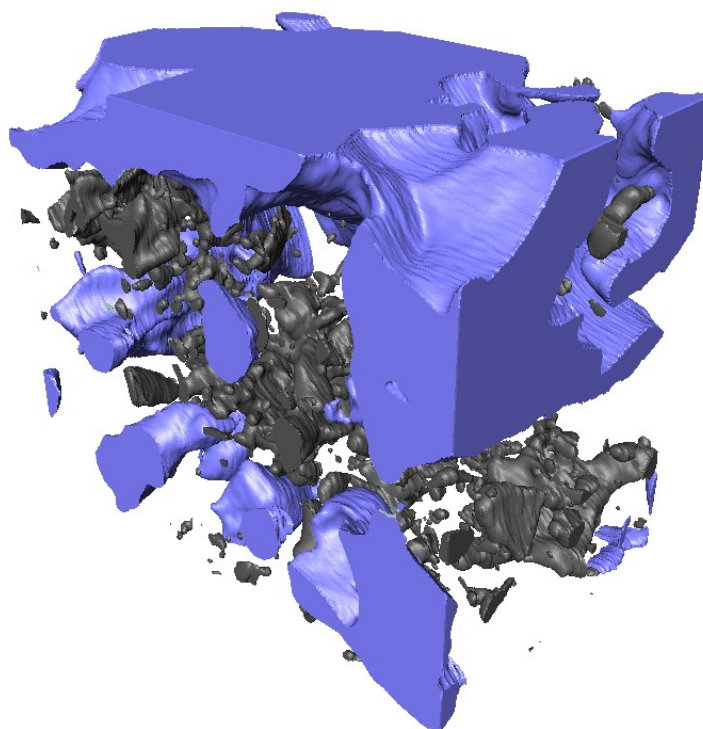
図 6.10 に、3 分酸化試料の再構築された構造を示す。緑で示されるニッケルが、NiO 表面および YSZ との界面に分布していることが分かる。NiO の表面では、ニッケルが存在せず NiO の表面が見えている場所も存在する。図 6.11 に、領域内の空隙を連続相と孤立相に分けたものを示す。ここでの連続空隙とは、樹脂が浸透しており物理的に外側と連結していると考えられる空隙のことを表す。暗灰色で示される孤立空隙が多く生成されていることが分



3 分酸化試料

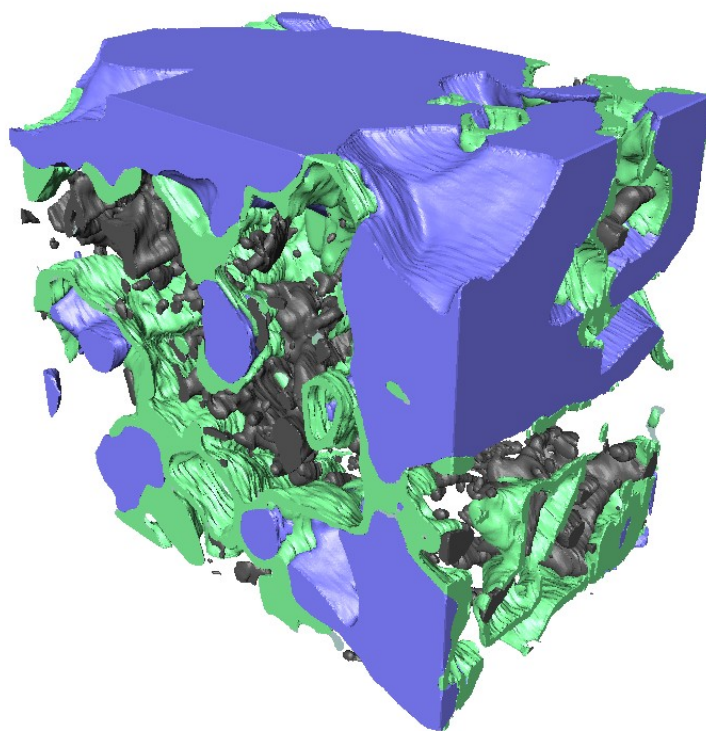
図 6.10 3 分酸化試料再構築画像,  $3.88\mu\text{m} \times 3.36\mu\text{m} \times 2.4\mu\text{m}$ , 青 : YSZ, 赤 : NiO, 緑 : Ni

かる。図 6.12 は、空隙と Ni 相を重ねて示したものである。外部空隙とニッケルは良く接していることが分かる。



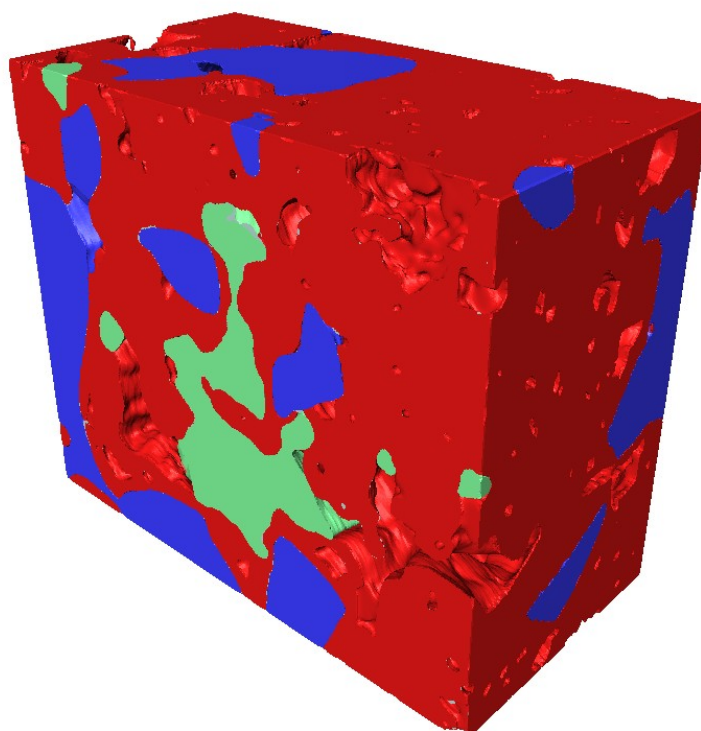
3 分酸化試料

図 6.11 3 分酸化試料再構築画像，紫：連続空隙，暗灰色：孤立空隙



3 分酸化試料

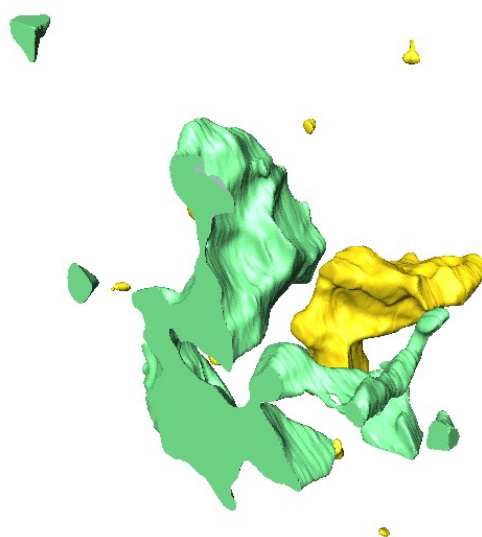
図 6.12 3 分酸化試料再構築画像，緑：Ni，紫：連続空隙，暗灰色：孤立空隙



30 秒還元試料

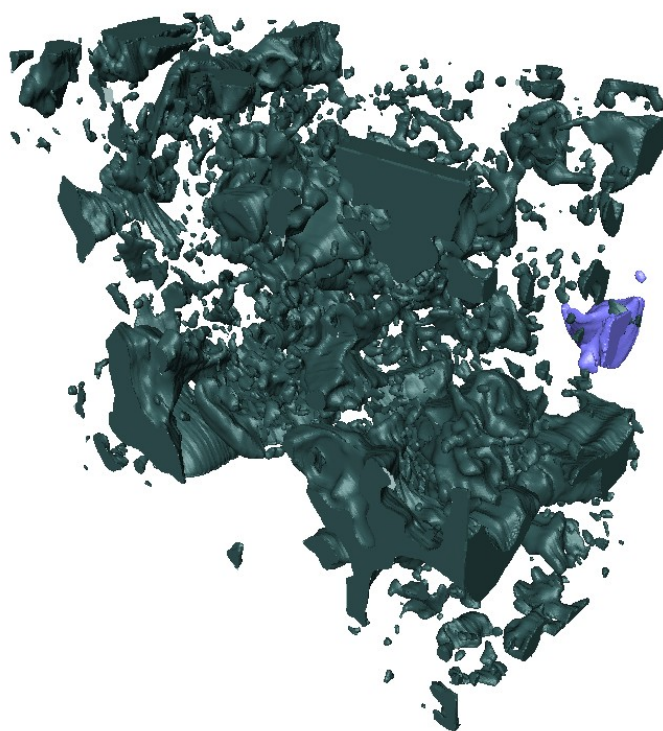
図 6.13 30 秒還元試料再構築画像,  $4.32\mu\text{m} \times 3.66\mu\text{m} \times 2.3\mu\text{m}$ , 青: YSZ, 赤: NiO, 緑: Ni

図 6.13 に, 30 秒還元試料の再構築された構造を示す. 図 6.14 に, 領域内のニッケルを示す. ここで, 連続 Ni とは領域内の外側のいずれかの面に接している Ni 相で, 空隙部分との接触の有無が判断できない部分であり, 孤立 Ni は領域の外側の面に接していない Ni 相である. このように, 領域内に全体積が含まれている幾つかのニッケル粒子がある. 図 6.15 は, 領域内空隙を, 樹脂が浸透しており物理的に連続と思われる空隙と孤立相に分けたものである. この領域内の空隙はほとんどが孤立空隙であり, 連続空隙は図中右奥にわずかに見られるのみであった. 図 6.16 に, ニッケル相と空隙相を重ねて示す. このように, 連続空隙から離れて存在しており, なおかつ領域内に全体積が含まれているニッケル粒子が存在し, 水素に触れていない部分にニッケルが生成していることが分かる.



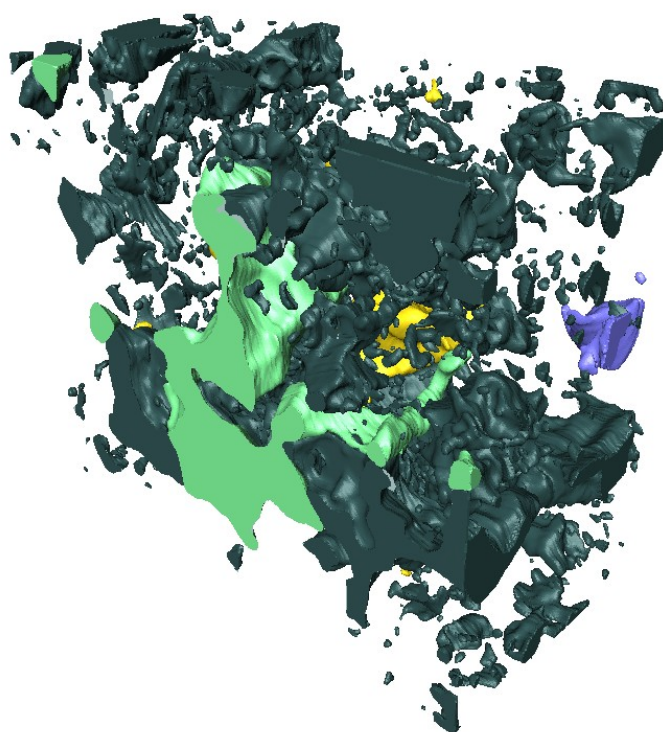
30 秒還元試料

図 6.14 30 秒還元試料再構築画像，緑：連続 Ni，オレンジ：孤立 Ni



30 秒還元試料

図 6.15 30 秒還元試料再構築画像，紫：連続空隙，暗灰色：孤立空隙



30 秒還元試料

図 6.16 30 秒還元試料再構築画像，緑：連続 Ni，オレンジ：孤立 Ni，紫：連続空隙，暗灰色：孤立空隙



### 6.1.3 Redox 時の構造変化メカニズムに関する考察

酸化・還元途中の観察から、酸化はニッケル粒子の内部から始まり、徐々に広がっていき、最終的には全体積がニッケル酸化物に変化したように見える結果となった。一方還元は、酸化によって生じた内部空隙に接する部分から開始し、粒子の内側からニッケルへと変化していったと考えられる。以上のことから、酸化・還元による微細構造変化の機構は以下のように説明することが出来る。

酸化により、ニッケルは内部に多数の空隙を生成しながら、ニッケル酸化物へと変化してゆき大きく体積膨張を起こす。その際、体積膨張は空隙部分へ優先的に広がり、YSZは広がったニッケル酸化物に互いに押し付けられた状態となる。体積膨張により、離れていたニッケル粒子同士が結合し、連結度が100%近くまで上昇する。還元が開始すると、酸化時に生成したニッケル酸化物の内部空隙の壁面から還元が始まり、内部空隙に沿って粒子の内側から進行してゆく。そのため、内部空隙はさらに広がる方向へと変化し、ニッケルは細長い断面構造を持つ形状へと変化してゆく。内部から体積の減少が起こるため、粒子同志の結合部は切れにくく、還元後もニッケルの連結度が高いまま維持される。

### 6.1.4 酸化・還元プロセスに関する考察

酸化・還元の挙動はこれまでの報告とは大きく異なるものである。本研究において、酸化途中ではニッケルが表面に、還元途中ではNiOが表面に存在している。しかし、これまでの研究によれば、酸化は粒子の表面から進行し、還元は粒子表面またはYSZとの界面から進行すると述べられている [65, 61, 108]。

一般に、ニッケルの酸化は、粒子の外側へのニッケルイオンや原子の格子拡散が律速となっており、拡散したニッケルと酸素が反応することで表面に酸化物を形成する。その際、酸化部分と金属の界面、または金属内部に空隙を生成する。このとき、酸化膜厚みの2乗が酸化時間と比例する“放物線則”が成り立つことが知られている [22]。しかし、この法則が当てはまらない場合も多く報告されている。Karmhagらは、ニッケル粒子の酸化において、放物線則から外れることを報告している。Hausgrundらは、放物線則が1000°C以下では成り立たず、酸素イオンの短絡拡散経路や酸素がガスの状態で内部に拡散する可能性を指摘している [109]。しかし、Chevalierらは、800°C以下では放物線則が当てはまるが、それ以上の温度域では成り立たず、微小なクラックや経路から酸素が内部に拡散する過程があると述べている [110]。Sarantaridisらは、ニッケル粒子の酸化途中は、表面の酸化物と金属界面の形状変化から、酸素の拡散もニッケルの拡散と同時に起きている可能性を述べている

[111]. Perusin らは, Ni/YSZ の界面においては酸素イオンの拡散が早く, 酸化時には界面から YSZ 内に固溶していたニッケルが NiO となって界面に析出すると述べている [112]. Atkinson は, Ni-Cr 合金にては酸素の短絡拡散が起こると述べている [113].

このように, ニッケルの酸化において, 酸化挙動が放物線則から外れる例や, 酸素がニッケルの内部に拡散する可能性に関しての指摘は多数報告されている. 酸素の内部拡散が起こる際に報告されている現象が, 内部酸化である. 内部酸化とは, 酸化物が表面のみならず, 界面からの反応以外のメカニズムで内部において酸化が進む現象である. Huntz らは, 工業用の大量生産された純度の低いニッケルにおいては, 酸化層が構造の異なる 2 層で形成され, 同時に内部酸化が起こることを観察した. また, 純度の高いニッケルの場合は, 表面に単層の酸化膜が形成されるだけだと述べている [114]. 内部酸化は, 合金において多く報告されており, Ni-Al 合金, Ni-Al-Si 合金, Ni-Pt-Al 合金などで内部酸化が起こることが報告されている [115, 116, 117]. 内部酸化において酸素拡散の原因となるのは, 2 つの材料間の界面での酸素拡散であると多くの報告では述べられている. Konrad らは, Ni-Zr 合金を用いた場合, Ni/Zr 界面にて酸素拡散が起こり, 内部酸化を促進するとしている [118].

このように, 酸化の挙動が古典的な放物線則から外れる理由としては, 金属内の他の物質の存在や内部酸化の発生, 金属の形状, 温度など様々な要因がある. しかし, いずれも酸化物が表面に形成されるとしている点では共通しており, 本研究で見られたような, 酸化途中に表面に未酸化のニッケルが存在する理由は不明である.

しかしながら, 内部酸化を伴う酸化現象において, 金属が表面に析出するという報告がある. Yi らは, Ni-Al-Si 合金において内部酸化が発生し, Si 含有量が高いほど, 試料表面にニッケルが析出する様子を観察した. これは, 酸化中の内部酸化膜と金属の界面において発生する空隙が局所の応力を発生させ, 応力を緩和させるためにニッケルが表面に拡散してくるという “Nabarro-Herring creep” が理由であると考察している [119]. また, 柳原らは Fe-Si 合金において, 表面に酸化されていない Fe 相が形成される様子を観察している. 表面の Fe 相の生成の有無は酸化時の酸素ポテンシャルと大きく関係しており, 高い酸素ポテンシャル下で, 金属が表面に析出すると述べている. 金属析出の駆動力は, 酸化物内の圧縮応力であると述べている [120].

一方, 還元も条件によって挙動が大きく異なると報告されている. Shatir らは, ニッケルの結晶サイズが 20nm 以下の場合には, 粒子表面からの水素の固溶によって還元が進行するが, 20nm 以上の結晶サイズにおいては, 還元の進行度に応じて還元メカニズムが変化し, 粒子内部での水素ラジカルの挙動が影響していると考察している [121]. 還元は水素分圧にも大きく依存しており, 高い水蒸気分圧下では NiO 粒子全体から空隙が生成するように進行するが, 低い水素分圧においては表面からの進行のみであると報告されている [108]. ま

た、粒子表面からの還元だけでなく還元が内部へと進行する様子も報告されており、表面での硫黄の凝集が原因ではないかと述べられている [36]。硫黄は工業製品のニッケルに多く含まれる不純物の一つであり、ニッケルの粒子界面で拡散が活発であることが分かっている [122, 123]。

## 6.2 酸化・還元プロセスのパラメータ依存性の検証

### 6.2.1 実験手法

このように、酸化・還元の挙動は様々なパラメータによって変わると考えられる。本研究で見られた酸化・還元の様子を検証するため、様々な条件を変えた酸化・還元実験を行った。まず、酸化・還元メカニズムに直接関係するパラメータとして、温度、ガス分圧を選んだ。また、不純物の可能性として、初期に粉末に含まれる不純物、セル作成途中に混入する不純物、集電体の金属の拡散、運転温度下での燃料極内での Ni/YSZ 間の相互拡散を考えた。Simner らは、空気極集電体として白金メッシュを用いた場合、空気極内に白金が拡散し、性能測定に影響を与えると述べている [124]。初期の不純物の影響を調べるため、純度の高いニッケル粉末（高純度化学（株）製）を用いた。集電体からの物質拡散の影響を調べるため、集電体を金、ニッケルメッシュに変更した。また、電極内部での不純物の拡散の影響を調べるため、通電プロセスの有無による違いを調べた。また、YSZ の影響を調べるため、ニッケルだけの電極を作成した。また、降温時の影響を調べるため、これまで行ってきた  $6.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の降温率から、酸化または還元処理後ヒーターを切り、チャンバーを開き室温にさらすことで素早く降温させる条件でも実験を行った。

FIB-SEM 用の試料と同様の手順で SEM 試料を作成し、日本電子（株）製 FE-SEM“JSM-7001F”，または“JSM-7000F”で観察を行った。

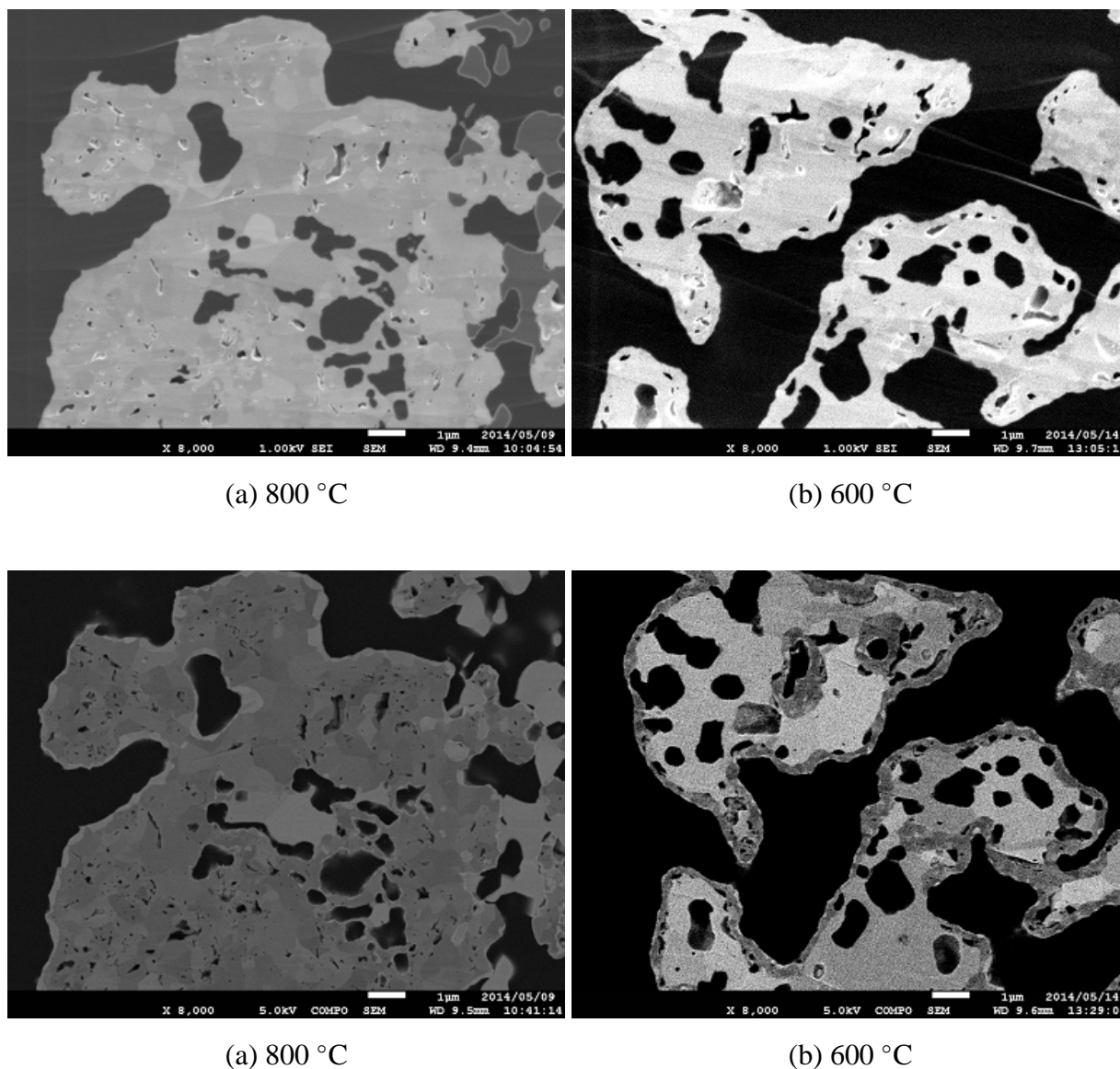
表 6.2 酸化還元実験パラメータ

パラメータ	
Temperature [°C]	800°C, 600°C
Gas partial pressure [%]	5, 100
Powder	SEIMI, High purity Ni
Anode composition	Ni/YSZ+Ni, Ni
Current collector	Platinum, Gold, Nickel
Redox process	during or after initial reduction, after 20h discharge
Cooling rate	6.3 °C/min, sudden exposure to room temperature

## 6.2.2 酸化途中構造観察結果

### 酸化温度の影響

図 6.17 に、酸化温度を変えた場合の酸化挙動を示す。上が二次電子像、下が反射電子像である。どちらも、Ni 集電層の部分を示している。800 °C の場合は、表面に酸化されていないニッケルが見られるほか、中央部に未反応と思われるのニッケル部分が存在する。粒子内部の空隙は Kirkendall void であると考えられるが、内部が樹脂で満たされているものとそうでないものがあり、樹脂で満たされた空隙の周りには、粒子の表面と同様ニッケルが分布している様子が分かる。これは、図 6.8 の画像からも確認できる。一方樹脂で満たされていない空隙の周囲にはニッケルは見られない。樹脂で満たされている空隙は物理的に連続な空隙であり、酸素が存在しうる空隙である。酸化の過程で生成した空隙は、酸化の進行とともに成長、移動をする。また、粒子の焼結の進行も空隙の分布を変化させる。このような過程において空隙が成長に、外部とつながったのではないかと考えられる。一般に、Kirkendall void は、酸化物と金属の界面に生成し、酸化の進行とともに移動する。中心に存在するニッケルの周囲に見られる空隙は、こうして生成した Kirkendall void が外部とつながったものであり、酸化の到達点を表していると思われる。600 °C の場合は、800 °C の時と比べ明らかに酸化されている領域が小さかった。酸化された領域は主に粒子の外側に集中しているが、一部内部にも酸化された場所が見られる。図 6.18 に示すように、再表面部にはニッケルが残っている様子が分かる。酸化部分とニッケルの界面に、多数の空隙が見られる。これらの空隙にも、樹脂で満たされているものとそうでないものがある点は、800 °C の場合と同様である。一般に、酸化の速度は温度によって促進されることが分かっている [22]。これは、

図 6.17 3分酸化, Ni/YSZ+Ni, 100%O<sub>2</sub>, after 20h discharge, Pt mesh

ニッケルの外側への拡散が活性化されるためであり、今回の実験においても温度によってニッケルの拡散速度に違いが生じ、酸化率の違いにつながったと考えられる。

#### ニッケル純度の影響

図 6.19 に、ニッケルの純度による酸化挙動の違いを示す。これまでと同じ Ni 粒子を用いたセルの方では、30 秒の酸化によって粒子の内部に酸化領域が見られた。図 6.17 の 800 °C と比べると、酸化された領域は小さいことが分かる。一方、高純度のニッケルで構成した電

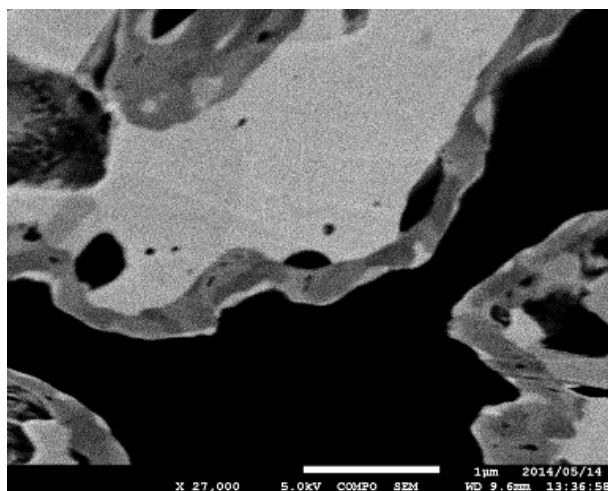
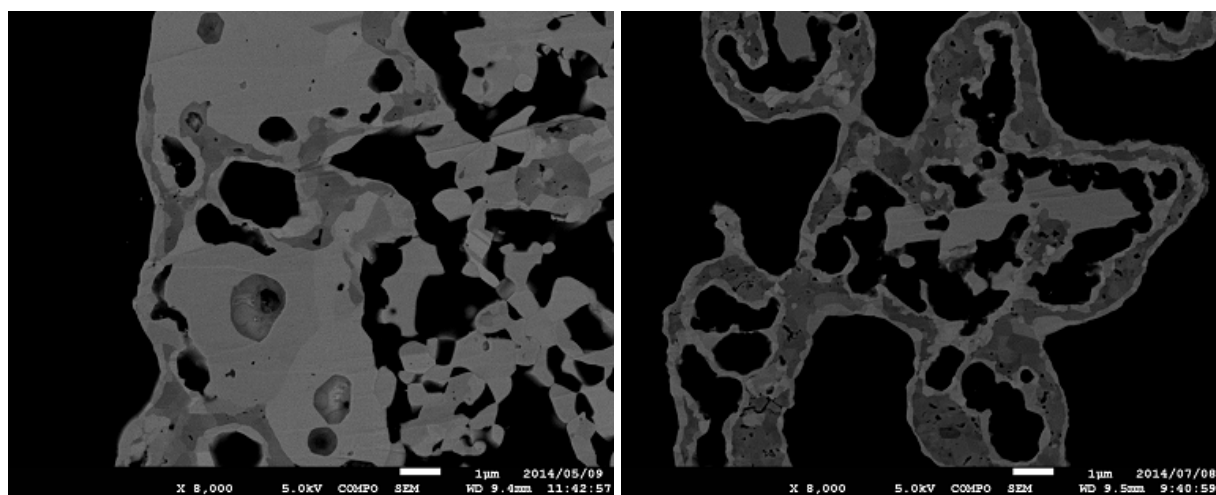


図 6.18 3分酸化 600 °C 拡大像

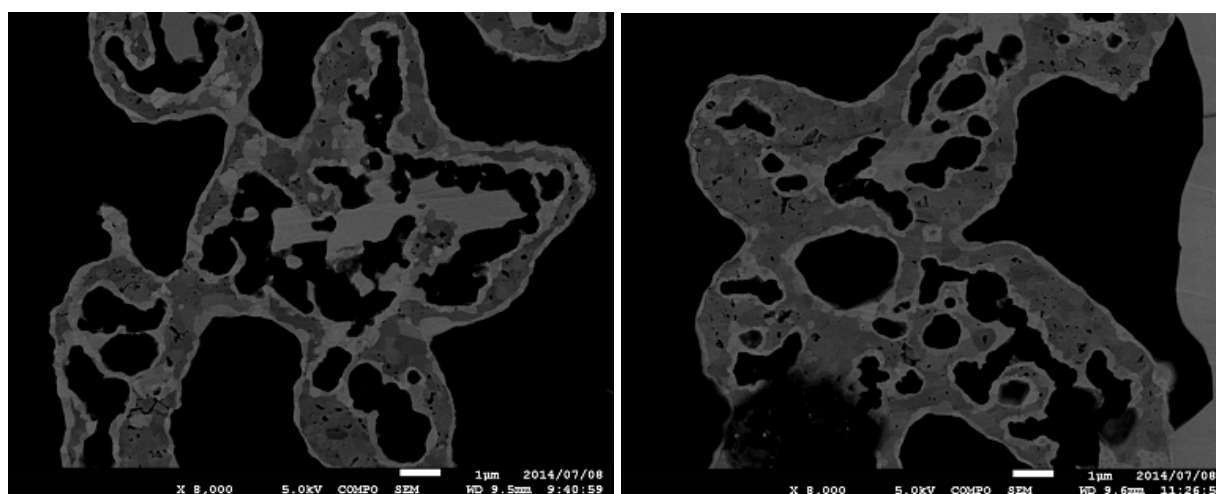


(a) Ni/YSZ+Ni

(b) High purity Ni

図 6.19 30秒酸化, 100% O<sub>2</sub>, 800 °C, after 20h discharge, Pt mesh

極では、中央部に未反応のニッケルを残し、外側の大部分が酸化されている。表面にはニッケルが残っている様子が見られる。この結果から、ニッケルの拡散が酸化プロセスの律速過程であるとする、純度が低い場合酸化時のニッケルの拡散速度を低下させると考えられる。このように、ニッケルの純度が酸化速度に大きな影響を与えたと考えられる。しかし、ニッケルの純度は、酸化時に表面にニッケルが残る原因とはならないと思われる。



(a) After 20h discharge

(b) After initial reduction

図 6.20 30 秒酸化, high purity Ni, 100%O<sub>2</sub>,800 °C, Pt mesh

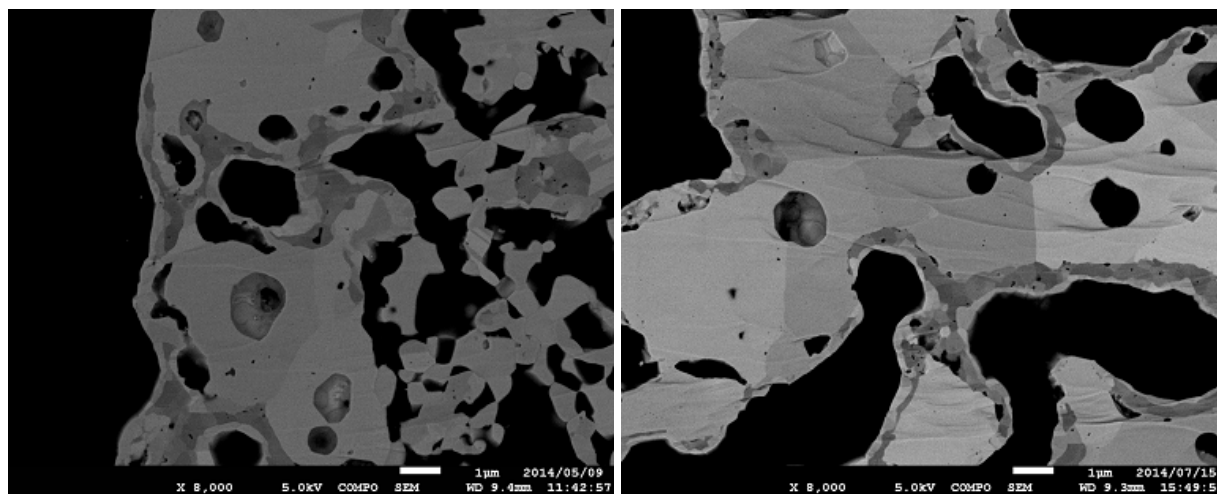
### 通電の有無の影響

図 6.20 に、酸化前の通電の有無を変化させた場合の酸化挙動を示す。酸化処理前の通電の有無では、酸化の様子に大きな違いは見られなかった。このことから、通電中の不純物の拡散や凝集などが、表面にニッケルが残る原因とは思われない。

### 酸素分圧の影響

図 6.21 に、異なる酸素分圧での酸化の様子を示す。セルは、通常のコンプジット相と集電層を設けたセルを使用している。100%、5% どちらの分圧においても、表面よりも内部に酸化物が確認でき、表面にはニッケルが残っている様子が分かる。

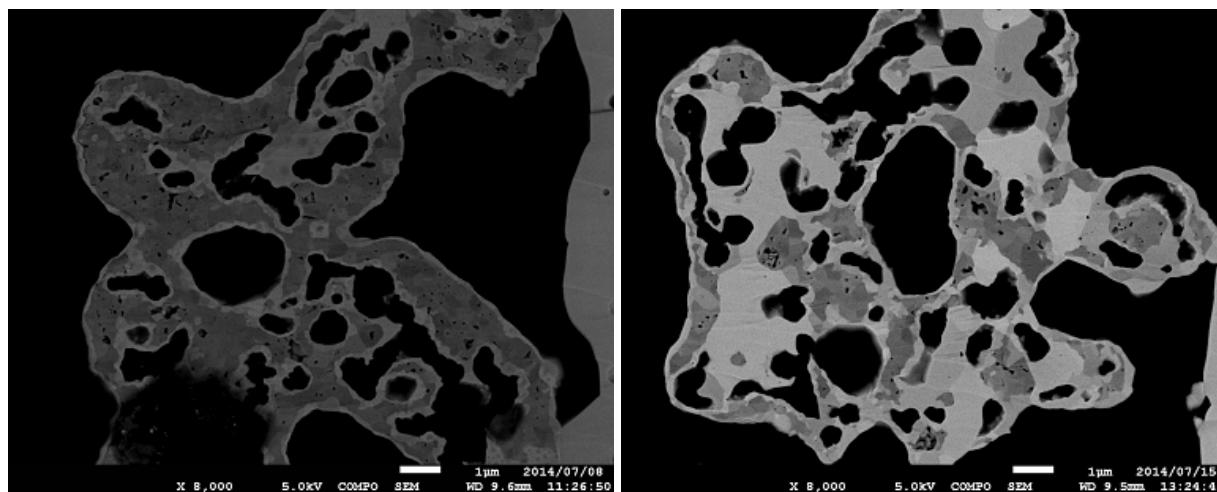
図 6.22 に、高純度のニッケル電極を用いた場合の異なる酸素分圧での酸化の様子を示す。100% の分圧においては酸化物は広い領域に存在しているが、5% の分圧においては、未反応のニッケル領域が内部に広く見られる。どちらも、表面にはニッケルが残っている様子が分かる。これは、図 6.21 で示した通常の場合とは異なる結果である。図 6.19 から、純度の高いニッケルの場合、酸化時のニッケルの拡散速度も速くなると考えられる。通常の場合に比べ速いニッケルの拡散が起きているとすれば、粒子の表面には十分なニッケルが供給されることとなり、そこで反応できる酸素の量が酸化物の生成速度を決定すると考えられる。すなわち、ニッケルの拡散が促進されたとき、酸素の供給が律速となっていると考えられる。



(a) 100%

(b) 5%

図 6.21 30 秒酸化, Ni/YSZ+Ni, 800 °C, after 20h discharge, Pt mesh

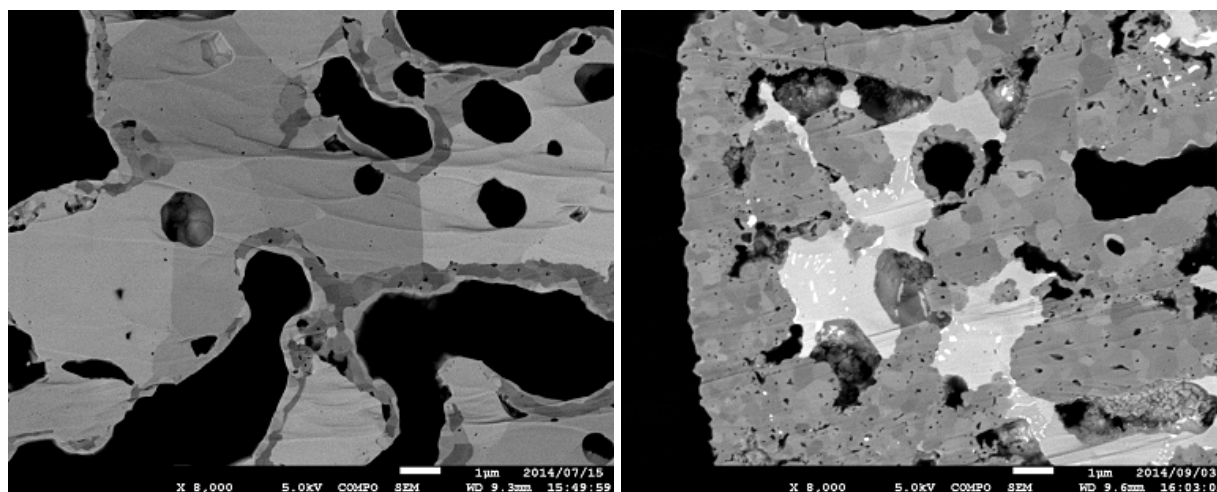


(a) 100%

(b) 5%

図 6.22 30 秒酸化, high purity Ni, 800 °C, after initial reduction, Pt mesh





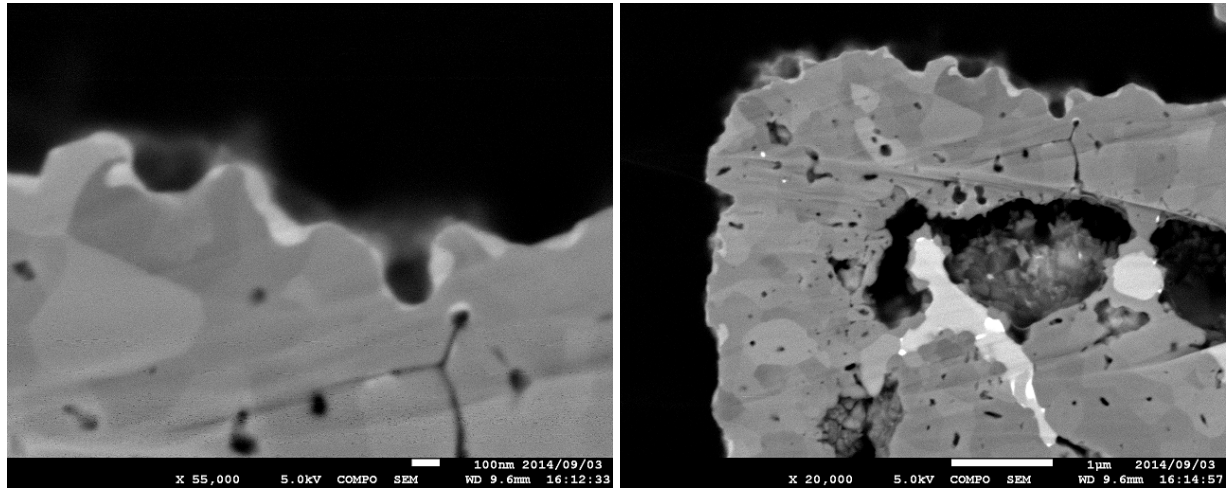
(a) Pt mesh

(b) Au mesh

図 6.23 30 秒酸化, 5%O<sub>2</sub>, Ni/YSZ+Ni, 800 °C, after 20h discharge

### 集電体の影響

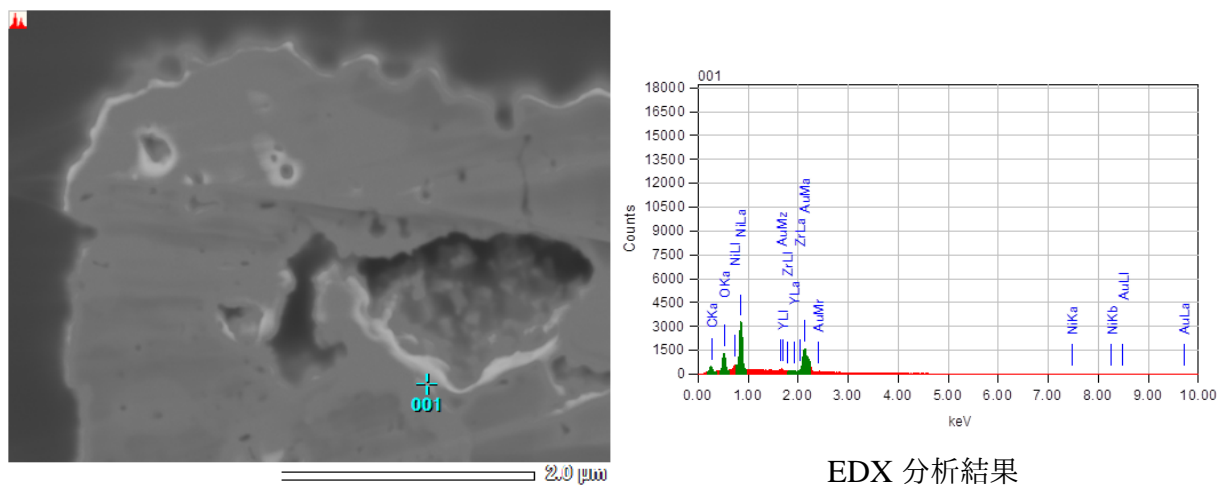
図 6.23 に、通常セルにおいて集電体が異なる場合の酸化の様子を示す。金メッシュを用いた場合は、白金メッシュを用いた場合に比べ、酸化が広い領域にわたり進行していることが分かる。中心部に未反応のニッケルが見られ、外側はほぼ酸化物となっているが、最表面にはわずかにニッケルが見られる (図 6.24 (a))。また、強い輝度を持つ箇所が酸化物内やニッケル内部に見られ、EDX 点分析により、それらは金であることが分かった (図 6.24 (b), 図 6.25)。金メッシュを用いた場合でも粒子の表面にニッケルが存在していることから、表面から酸化が進行したかどうかは不明である。内部に多量の金が拡散していることから、酸化反応の促進が金の拡散によってもたらされた可能性が考えられる。



(a) 表面のニッケル部分

(b) 輝度の高い部分拡大像

図 6.24 30 秒酸化, 5% O<sub>2</sub>, Ni/YSZ+Ni, 800 °C, after 20h discharge, Au mesh



EDX 分析結果

EDX 測定点

図 6.25 EDX 分析結果, 30 秒酸化, 5% O<sub>2</sub>, Ni/YSZ+Ni, 800 °C, after 20h discharge, Au mesh

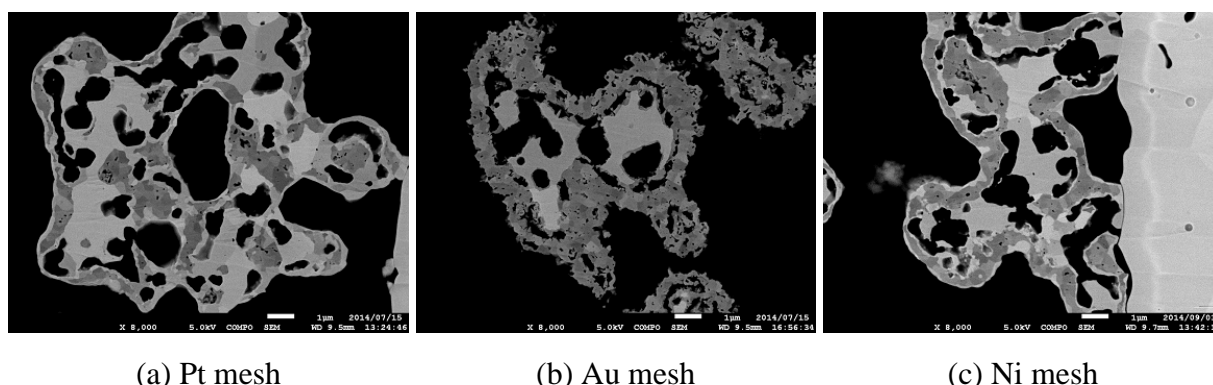
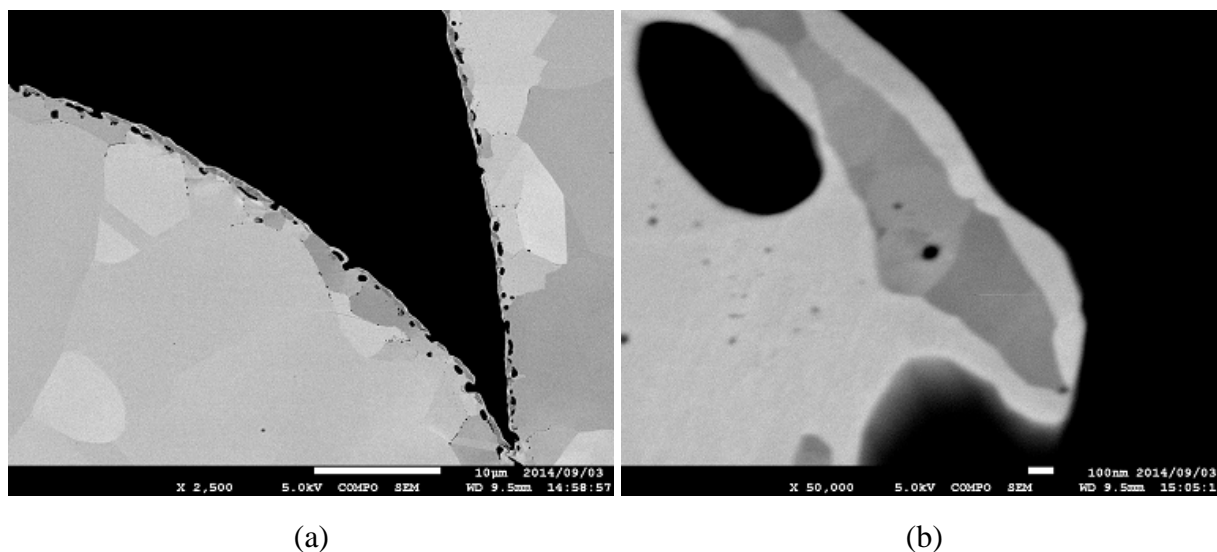
図 6.26 30 秒酸化, 5%O<sub>2</sub>, high purity Ni, 800 °C, after initial reduction

図 6.26 に、高純度ニッケル電極のセルを用いた集電体の違いによる酸化の様子を示す。白金メッシュ、ニッケルメッシュを用いた場合はほぼ同様の酸化の様子となった。金メッシュを用いた場合は図 6.23 で示した通常セルの場合と同様に、中心に未酸化のニッケルが見られ、周囲は酸化物に覆われている。観察した範囲においては、表面にニッケルが残っている場所はなかった。図 6.23 で示したように、通常セルで金メッシュで酸化を行った場合は、僅かながら表面にニッケルが見られたため、酸化が表面から進行したかどうかは不明である。純度の高いニッケルの方が酸化速度が速いため、表面のニッケルが酸化されていた可能性も考えられる。図 6.27 に、ニッケルメッシュを用いた酸化実験で使用したニッケルメッシュの画像を示す。表面に酸化層が見られ、金属部分との界面には Kirkendall void が見られる。また、酸化物/金属界面の下には粒子界面に沿って空隙が生まれている様子が見られる。これは、表面に酸化膜を形成し、粒子界面に沿って酸素イオンが拡散し奥にも酸化物が形成されるという、内部酸化の挙動とよく一致する。表面の酸化物をさらに高い倍率で観察すると、最表面はニッケルが見られた。このことから、本研究での酸化実験にてみられる表面のニッケルはセルに特有の物でなく、ニッケル単体においても見られるものであることが分かった。

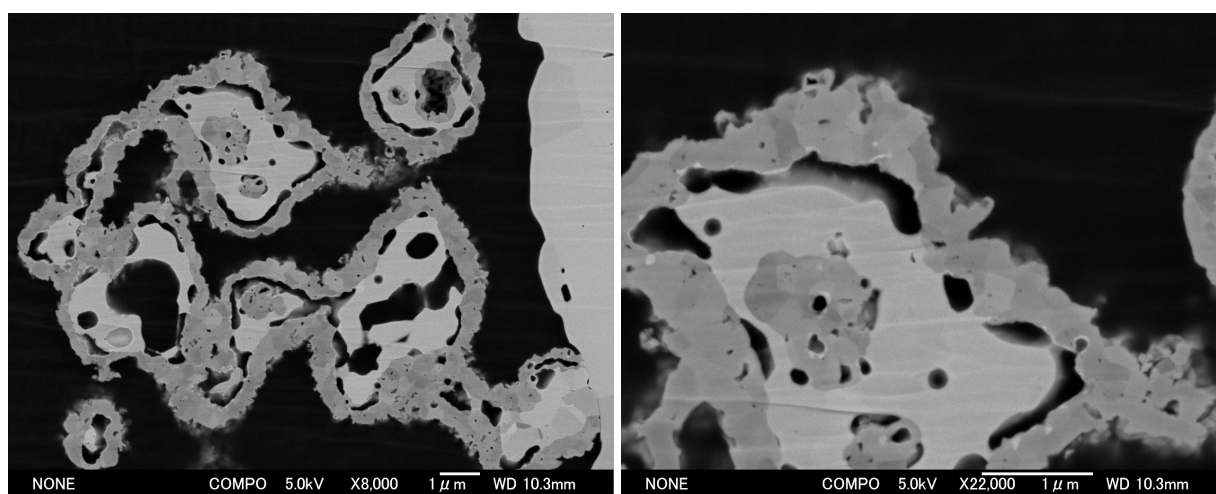
### 降温プロセスの影響

図 6.28 に、高純度ニッケル電極のセルを用いて、酸化後に窒素雰囲気中に切り替え、チャンバーを開けることにより大気温度にさらし高速降温をした時の様子を示す。同時にニッケルメッシュも用いて実験を行った。図 6.29 にその様子を示す。これまでの降温率で行った実験と異なり、表面にニッケルは見られなかった。図 6.26, 図 6.27 に示したニッケルメッシュを用いて、これまでと同じ降温率で降温した場合の結果画像と比較すると、高速降温し



(a) (b)  
図 6.27 (a) : 30 秒酸化, 5%O<sub>2</sub>, Ni mesh, 800 °C, after initial reduction. (b) : higher magnification of (a)

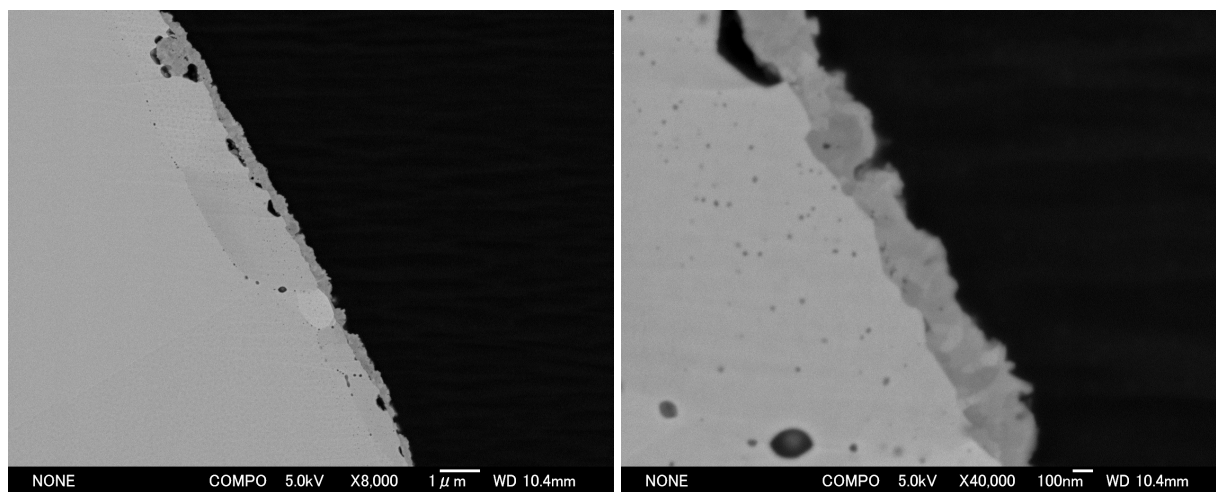
た場合では表面のニッケル酸化物は粗い形状になっているのに対し、従来の降温率で行ったものでは、粗いニッケル酸化物の表面を覆うようにニッケルが存在しており、比較的なめらかな表面形状となっている。このことから、窒素雰囲気時間をかけて降温した場合においては高温が保たれている時間が長く、その間にニッケルの拡散、移動が起こり、表面に凝集したものと考えられる。一方降温速度が速い場合は、温度が下がることによりニッケルの拡散は起こらなくなり、表面への凝集は見られなかったと考えられる。このことから考え、これ以外の酸化実験にて観察されていた再表面のニッケルは降温過程にて凝集したものであり、酸化の途中では再表面にニッケル酸化物が存在していると考えられる。



(a)

(b)

図 6.28 (a) : 30 秒酸化, 5%O<sub>2</sub>, high purity Ni, 800 °C, after initial reduction, fast cooling down with N<sub>2</sub>, (b) : higher magnification of (a)



(a)

(b)

図 6.29 (a) : 30 秒酸化, 5%O<sub>2</sub>, Ni mesh, 800 °C, after initial reduction, fast cooling down with N<sub>2</sub>, (b) : higher magnification of (a)

### 6.2.3 還元途中構造観察結果

#### 還元温度の影響

図 6.30 に、異なる温度での還元の様子を示す。800 °C においては還元されたニッケルが内部空隙に接しながら粒子内部に広がっている様子が分かる。600 °C においては、より小さな空隙が至る所に見られる。図 6.31 に示す拡大画像から、外側に薄い酸化物の相が見られる。この結果からは、温度により大きく構造は異なり、どちらも表面に酸化物が存在していることが分かった。還元のプロセス中にも、作動温度下での焼結現象は進行する。焼結は高温ほど活発に進行し、生成した空隙は移動し凝集しながら消えていくが、低温では焼結は進みにくい。600 °C においては焼結の進行が遅く、酸化や還元によって生じた空隙が消滅せずに残っており、より複雑な構造となっていると考えられる。

#### ニッケル純度の影響

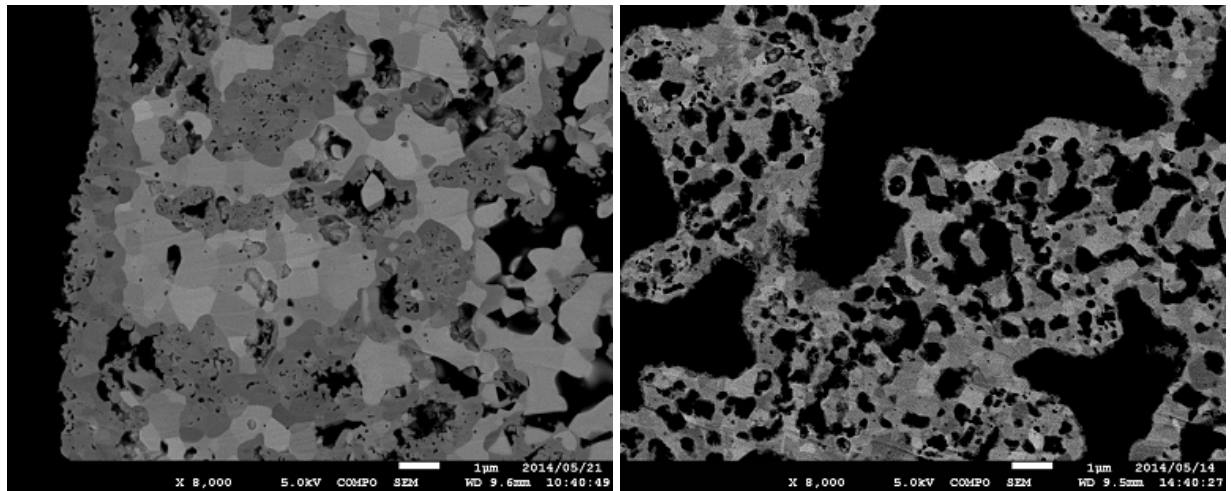
図 6.32 に、異なる純度のニッケルでの還元の様子を示す。どちらも内部に還元されたニッケルが存在しており、ニッケルは内部空隙と接している部分を有していた。

#### 水素分圧の影響

図 6.33 に、異なる水素分圧での還元の様子を示す。100% の水素で還元を行った場合は、観察領域全体が還元されており、未反応の NiO は見当たらなかった。画像での輝度の差は SEM 像のコントラスト調整による結果であり、EDX 分析により、全面が Ni であることが確認されている。一方、5% の水素で還元を行った場合、還元されたニッケルは表面付近にわずかにみられる程度で、100% の水素で還元した場合に比べ還元速度は遅かった。表面付近を拡大したものを図 6.34 に示す。ニッケルの表面には粗くなった酸化物が見られた。図 6.35 に、5% の水素での還元時間を変えたものを示す。5 分間還元したものは還元された部分が多孔質になっており、還元されていないニッケル酸化物の周囲を還元されたニッケルが囲んでいる様子が見られた。この様子から、水素分圧が高いほど還元は速く進行することが分かった。また、水素分圧が低い場合でも還元後には粒子内部に空隙を生じさせることが分かった。

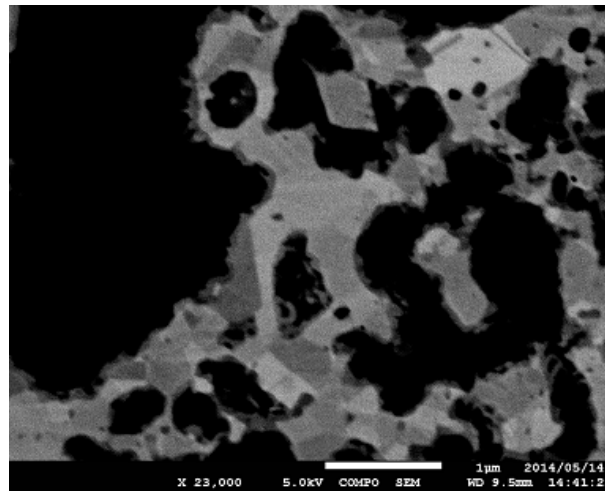
#### 通電の有無の影響

図 6.32 (b) に示した 20 時間通電と酸化後の還元においては、内部に還元されたニッケルが観察され、外側にはニッケル酸化物が見られるが、図 6.33 (a) に示した初期還元中では全体が還元されており、還元速度が速いことが分かる。さらに、初期還元において、100% の

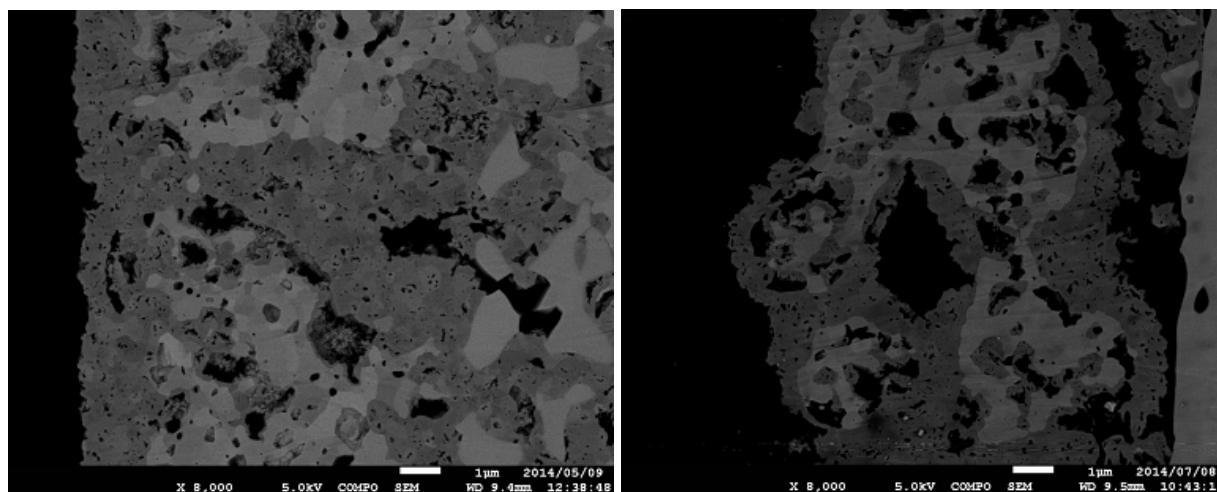


(a) 800 °C

(b) 600 °C

図 6.30 1分還元, 100%H<sub>2</sub>, Ni/YSZ+Ni, after 20h discharge and reoxidation, Pt mesh図 6.31 1分還元, 100%H<sub>2</sub>, Ni/YSZ+Ni, 600 °C, after 20h discharge and reoxidation, Pt mesh

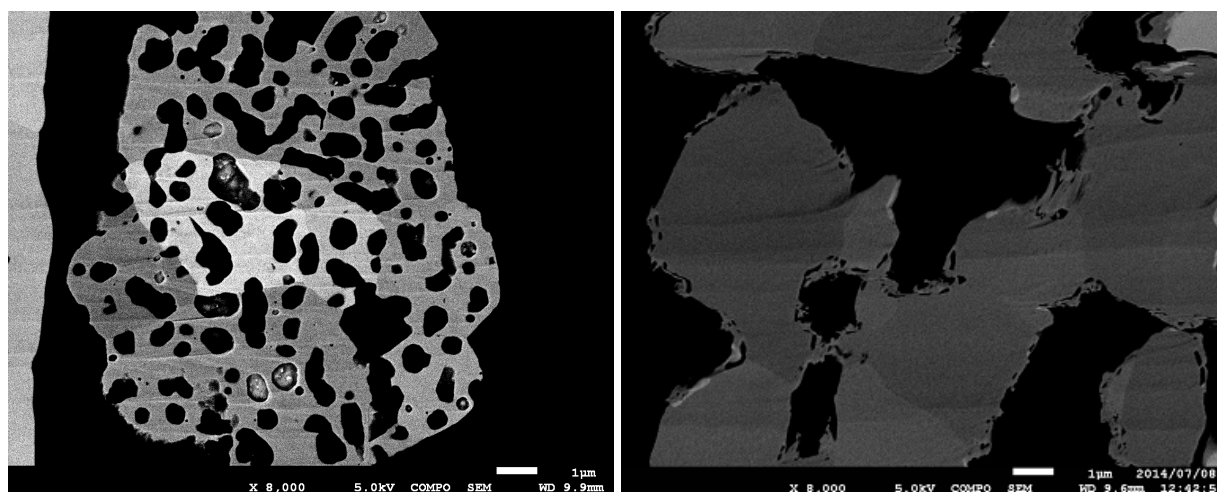
水素で還元を行った場合と5%の水素で行った還元が同じメカニズムであり、還元が粒子表面から進行すると仮定すると、初期還元の途中と再酸化後の還元においては還元のプロセスが異なっている可能性が考えられる。これまでの研究でも、内部から還元が進行するモデルは提唱されているが [125], どのような場合に還元のプロセスが変わるのかは不明である。



(a) Ni/YSZ+Ni

(b) High purity Ni

図 6.32 30 秒還元, 100% $H_2$ , 800 °C, after 20h discharge and reoxidation, Pt mesh



(a) 100% $H_2$

(b) 5% $H_2$

図 6.33 30 秒還元, high purity Ni, 800 °C, during initial reduction, Pt mesh



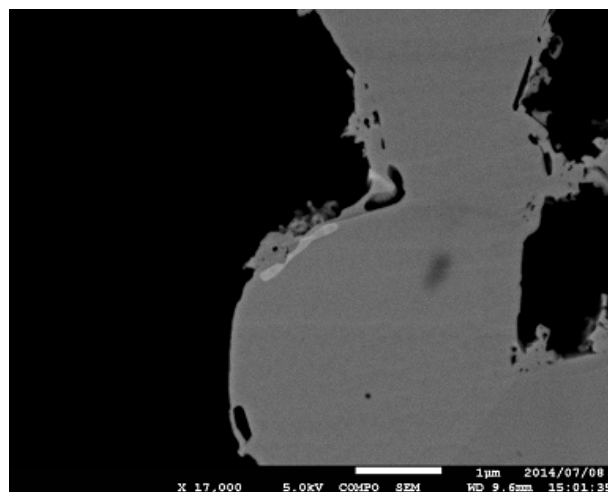
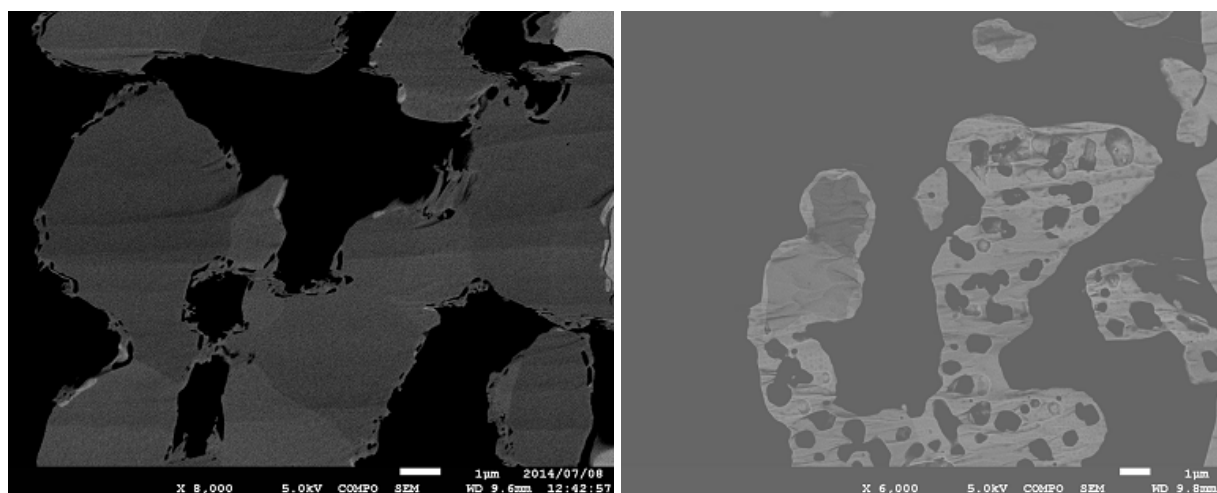


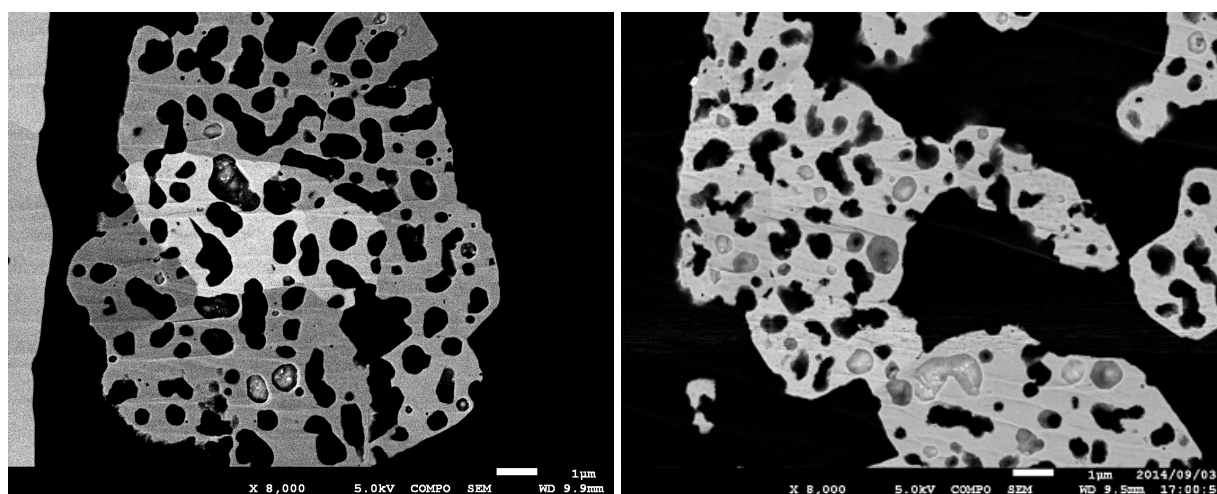
図 6.34 30 秒還元, 5% $H_2$ , high purity Ni, 800 °C, during initial reduction, Pt mesh



(a) 30s reduction

(b) 5min reduction

図 6.35 5% $H_2$ , high purity Ni, 800 °C, during initial reduction, Pt mesh



(a) Pt mesh

(b) Au mesh

図 6.36 30 秒還元, 100%H<sub>2</sub>, high purity Ni, 800 °C, during initial reduction

### 集電体の影響

図 6.36 に、異なる集電体を用いた場合の還元の様子を示す。金メッシュを用いた還元においても、30 秒の還元後には NiO は領域内に見られず、還元の前進の速さに与える影響は分からなかった。また、金メッシュを用いた場合でも、多孔質な構造へと変化していることが分かる。

### 6.2.4 Redox 時の構造変化とパラメータ依存性に関する考察

上述したように、酸化、還元プロセスは温度、ガス分圧、集電体の種類等様々なパラメータにより変化することが分かった。酸化においては温度の依存性が高く、純度の高いニッケルの場合では酸素分圧も影響すると思われる。集電体の種類によっても酸化の挙動を変化させる。また、還元速度に関しては水素分圧の影響が顕著である。Redox サイクル運転においても、これらのパラメータにより構造は変化すると考えられる。

イオン電流を用いた電気化学的酸化を行った場合、本研究の結果と異なり、有効三相界面の減少が報告されている [84]。このとき、電気化学的酸化を行ったにもかかわらず、酸化は YSZ との界面からではなくニッケル粒子の外側から一様に進行しており、酸化の挙動に関しては更なる観察が必要であると述べている。また、同研究からは酸化時に加湿窒素を用いることによりニッケルの凝集が促進されることを観察している。Redox を伴わない運転にお

いても、水蒸気がニッケルの焼結を促進させることは他の研究でも報告されており [18, 19], redox 時の還元プロセスにおいても水蒸気分圧が高い場合, redox 後にニッケルの凝集が引き起こされる可能性が考えられる。構造酸化・還元の手動に関してはこのように様々な条件により異なると考えられるが, 本研究と同様の手法で構造変化を定量化することにより, より普遍的な redox による構造変化モデルを構築することが出来ると考えられる。

### 6.3 本章のまとめ

酸化によるニッケルからニッケル酸化物への体積膨張により, 高い連結性が示されることが分かった。また, 酸化時に電極は緻密化することが分かった。酸化時に YSZ 連結度は上昇し, これは YSZ 粒子同士も接触が促進されるためであると考えられる。YSZ 粒子同士の接触は, 第4章で示された redox 直後の YSZ 平均切片長の増大につながっていると考えられる。酸化時にニッケル, またはニッケル酸化物内に内部空隙の生成が見られ, 酸化・焼結の進行とともに分布は変化する。還元時にも空隙の生成が見られる。還元時にニッケルまたはニッケル酸化物の連結度は減少するが, 還元後の値は酸化前より高い値が維持される。還元時に YSZ 体積分率は減少するが, 酸化前よりも高い値となり, 緻密な構造が維持される。還元後は内部空隙は見られず, ニッケルまたはニッケル酸化物の収縮に伴い外部空隙と接続し, 細長いニッケルの形状につながると考えられる。本研究での実験条件においては, 酸化時には粒子内部にニッケル酸化物の生成が見られ, 表面にはニッケルの層が見られた。還元時には粒子内部の内部空隙壁面にニッケルの生成が観察された。

## 第7章

性能変化と微細構造の相関に関する  
考察および微細構造変化モデル

本章では各章から得られた結論を振り返り、実験で得られた性能変化と微細構造の関係に関して総合的に考察する。また、redox サイクル下での微細構造変化のモデルを提示する。

## 7.1 Redox サイクルにおける性能変化と微細構造の相関に関する考察

### 7.1.1 Redox 前後とその後の通電のプロセス

第4章での構造解析、および第6章での酸化・還元途中構造解析から、redox 前後とその後の通電プロセスにおける構造変化が明らかとなった。酸化時に電極構造は緻密化し、ニッケル酸化物の高い連結度が実現する。還元後には連結度が維持され、細長いニッケルの形状へ変化する。このニッケルの形状変化と連結度の増大により、active TPB は増大する。その後の通電のプロセスにおいてはニッケルの焼結が進行し、ニッケルの連結度は低下するため、active TPB は減少する。一方、第5章では再構築構造を用いて、計算により過電圧の値を評価した。過電圧は redox の直後に減少し、その後の通電において増大する結果となり、実験結果と定性的に良い一致を示した。このことから考え、redox 直後の性能上昇、その後の通電間の性能劣化は active TPB の変化が大きな要因となっていると考えられる。

### 7.1.2 Redox サイクル

第3章で述べたように redox サイクル下での性能変化は全体としてなだらかな変化となっている。一方、第4章の構造解析の結果から active TPB は redox サイクルを繰り返すほど増大し、YSZ の屈曲度ファクターも redox サイクル後は通電のみのものに比べ低い値となり、実験結果を構造変化の観点から説明することが出来なかった。しかしながら、“10 redox and 20 h discharge” の SEM 像からは多数のクラックが YSZ 構造内にあることが分かり、さらに、redox サイクル下での空隙率の低下に伴い YSZ 粒子同士の接触が促進されている可能性を考察した。このような場合、得られた YSZ 連結度は過大評価されたものであり、YSZ 屈曲度ファクターの過小評価、active TPB の過大評価をしている可能性が考えられる。

しかしながら、仮に YSZ 構造の破壊を構造パラメータ算出において考慮できたとしても、実験におけるなだらかな劣化を説明することは難しいと考えられる。YSZ 構造の破壊が起きた場合、性能の急激な劣化となって現れ、なだらかな劣化の要因とはならないと考えられる。従って、構造パラメータには現れない、経時的な劣化要因が存在すると考えられる。

第6章では、経時的な劣化要因として、TPB における交換電流密度、YSZ イオン伝導率の変化を考え、実験値を再現するためのフィッティングを行った。その結果、それぞれのパ

ラメータの減少幅は大幅なものとなり、特に YSZ イオン伝導率の減少幅はこれまでの報告よりも急激な劣化を必要とするものであった。しかしながら、YSZ の連結度を過大評価していた場合、パラメータの減少幅はフィッティングによって得られた値程は大きなものではないと考えられる。これまで報告されている YSZ イオン伝導率の劣化率との比較から考え、YSZ の連結度は過大評価されていた可能性が高いと考えられる。すなわち、本研究の redox サイクル運転下では空隙率の低下とともに YSZ 粒子の接触が促進され見かけ上の粒子径が増大し、空隙率の低下に伴い redox 処理時に YSZ のクラックも発生していると考えられる。しかしながら、すでに述べたように YSZ 構造の破壊は性能のなだらかな変化の説明をすることは出来ず、本研究で得られた程度ほどではないとしても、交換電流密度や YSZ イオン伝導率の劣化等の経時的な劣化を伴うものと考えられる。

## 7.2 Redox サイクルでの構造変化モデル

本研究で明らかになった redox サイクルにおける構造変化のポイントをまとめると、以下のようになる。

- 初期の通電にて、ニッケルの焼結が進行。ニッケルの連結度低下に伴い active TPB は減少。
- 酸化時にニッケルおよびニッケル酸化物内部に内部空隙が生成。酸化と焼結の進行とともに内部空隙分布は変化する。
- ニッケルからニッケル酸化物への体積膨張に伴い粒子が連結。電極の緻密化が進行。
- 還元とともにニッケル酸化物はニッケルへと収縮。還元により新たな内部空隙の生成。
- 還元の進行に伴い内部空隙は外部空隙と接続。細長い形状のニッケルが生成。ニッケル同士の連結は維持される。ニッケルの形状変化、連結性の向上に伴い有効三相界面が増大。
- 還元後の運転間に焼結が進行し、丸い形状のニッケルへと変化。孤立したニッケル粒子が増え、有効三相界面は減少。
- 複数の redox サイクル後、ニッケルはさらに細かい構造へ。YSZ 粒子内にクラックが生成。電極の緻密化。

以上を踏まえ、redox による構造変化のモデルを図 7.1 に示す。

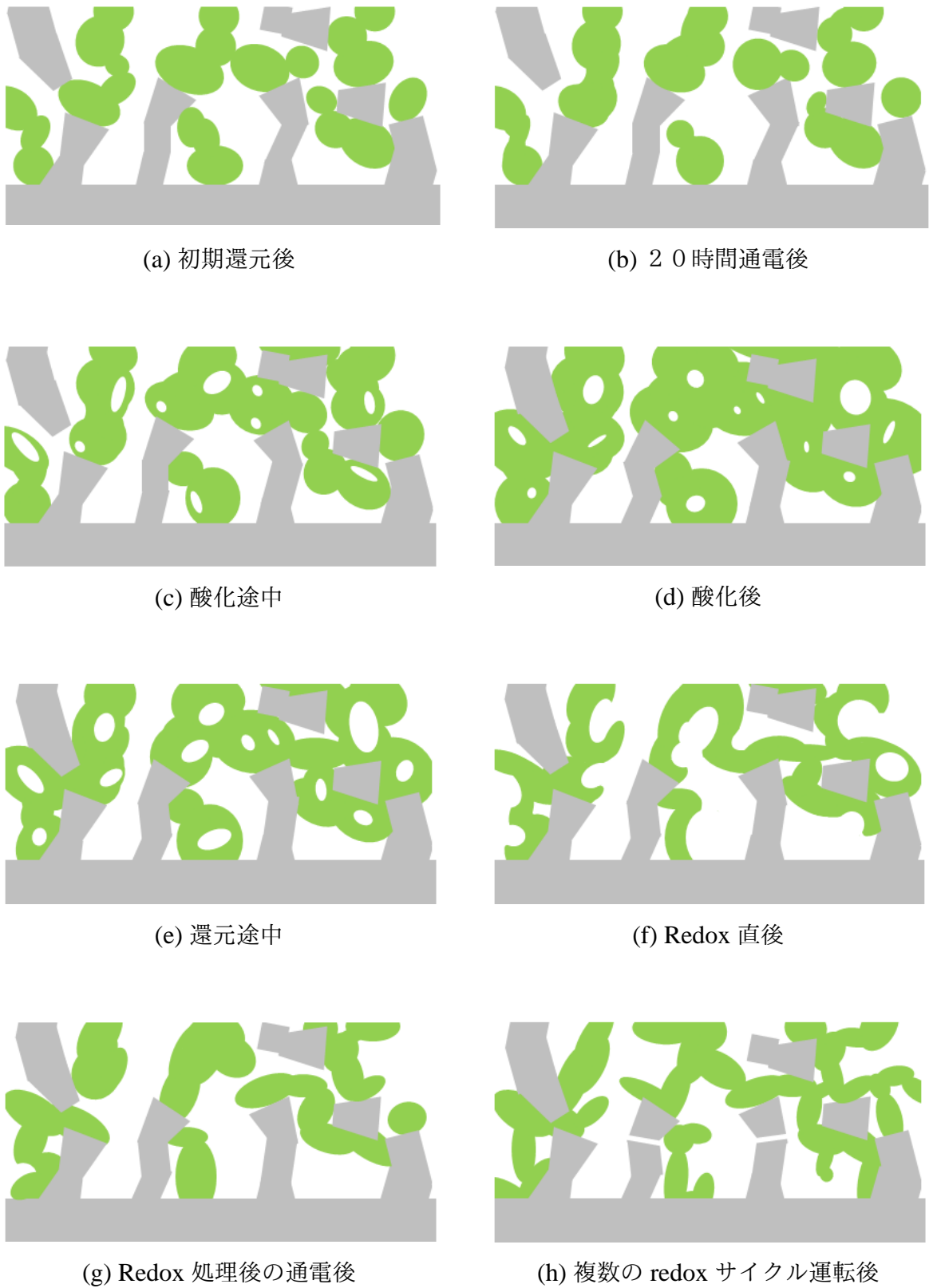


図 7.1 Redox サイクル中の構造変化模式図，緑：Ni または NiO，灰：YSZ

### 7.3 本章のまとめ

構造パラメータの変化および過電圧計算結果から, redox 直後の性能上昇とその後の通電による劣化は active TPB の変化によるものと考えられる. 過電圧計算より得られた YSZ イオン伝導率のフィッティング値から, YSZ 内のクラック等により YSZ の連結度を過大評価していた可能性が高いが, redox サイクル下でのなだらかな性能劣化の要因として, 構造以外の要因が必要であると考えられる.



# 第 8 章

## 結論

## 8.1 結論

本研究では SOFC 燃料極の redox サイクル中の性能変化と構造の関係について定量的に評価した。以下に得られた結論を述べる。

第 3 章では Ni-YSZ 燃料極の SOFC セルを用いて redox サイクル試験を行い、性能測定を行った。そして、以下の結論を得た。

- 分極抵抗は redox 直後に減少し、通電中に増大する。
- Redox サイクル運転下で、分極抵抗は redox 直後の減少と通電中の増大を繰り返しながら、徐々に増大する。

第 4 章では燃料極構造変化を三次元構造再構築手法により定量化した。そして、以下の結論を得た。

- 有効三相界面は redox 直後に上昇し、通電中に減少する。この変化は redox 前後の分極抵抗の変化と対応する。
- Redox サイクルにより、有効三相界面は増大し、性能変化と相反する。
- Redox 直後にニッケルの形状は細長い形状へ変化し、連結性が上昇する。これにより有効三相界面は増大する。通電中にはニッケルの焼結により、丸い構造へと変化し、連結性が低下する。これにより有効三相界面は減少する。
- Redox サイクルにより電極は緻密な構造へと変化し、redox 時の体積変化による影響を受けやすくなる可能性が考えられる。

第 5 章では過電圧計算により、三相界面における活性と YSZ イオン伝導率の変化について評価を行った。そして以下の結論を得た。

- Redox サイクルによるなだらかな性能劣化を説明するには、交換電流密度を 24% 程度の値まで、または YSZ 酸素イオン伝導率を 9.7% 程度の値まで減少させることが必要である。

第 6 章では酸化還元時の構造観察より、redox プロセスのメカニズムについて考察した。そして以下の結論を得た。

- 酸化時にニッケルはニッケル酸化物へ体積膨張することで高い連結度を示し、還元後も連結度が維持される。
- 酸化時に電極は緻密化し、粒子同士の接触が促進される。
- 酸化・還元時にはニッケルまたはニッケル酸化物内に内部空隙の生成が見られ、

redox 直後の細長いニッケル形状への変化につながると考えられる。

- 酸化・還元の手動は、温度、ガス分圧、純度、集電体の種類、粒子の構造等に大きく依存する。

第 7 章では各章で得られた知見を総合的に考察し、以下の結論を得た。

- Redox 直後の性能上昇、その後の通電による劣化は active TPB の変化によるものである。
- Redox サイクル下でのなだらかな劣化は、構造変化以外の劣化要因によってもたらされる。

## 8.2 今後の展望

今後の課題、展望として以下の点を挙げる。

- これまでに redox 時の構造変化、性能変化に関して様々な報告がされているが、測定条件、セルの設計、測定手法等が異なるものの直接比較は大変難しく、様々なパラメータへの依存性が依然として明らかに出来ない。統一された環境下での様々なパラメータに関する系統的な評価を行うことで、redox サイクル下での挙動に関してより普遍的な知見を得ることが出来ると考えられる。
- 電極の三次元構造再構築手法は電極性能と微細構造パラメータの相関を定量評価する上で有効であるが、本研究では redox サイクル時に発生したと思われる YSZ の微細なクラックなどの影響を正しく評価することが出来なかったと考えられる。画像取得時の解像度を上げることで局所の観察を行えば、スケールの小さな構造を観察することは可能であると考えられるが、構造パラメータの統計的な信頼性を確保するためには一定以上の領域サイズを観察する必要がある。この問題の解決のためには、画像のサイズを大きくし、解像度を上げたうえでも観察領域を狭めないようにするなどの対策が必要である。また、解像度を上げ、より多くの画像を処理する場合には、現在よりもより画像処理の精度を上げ、画像処理にかかる時間を短縮する必要がある。特に酸化・還元途中で見られる内部空隙を正しく判定するためには、画像処理手法の大幅な改良が求められる。
- 本研究では redox サイクル下での電極緻密化に伴い、YSZ 粒子同士の接触が促進される可能性を示したが、接触界面でのイオン伝導性に関しては不明である。運転温度内での YSZ 粒子の焼結挙動、界面の減少に関する更なる知見を得ることで、有効

イオン伝導率をより正確に算出することが出来ると考えられる。

- 格子ボルツマン法による過電圧計算について、本研究では active TPB のみで反応電流が発生するモデルを用いて計算を行ったが、inactive TPB においてどのような反応が起こるかは未解明である。Inactive TPB における反応に関する知見を得、計算においても反映することで、より正確な電極内の反応が計算によって再現できると考えられる。
- 過電圧計算の結果示された交換電流密度とイオン伝導率の低下に関して、妥当性の検証のためにはさらなる知見が必要である。
- 酸化・還元途中構造の観察においては、これまでの報告と異なる挙動の構造が観察された。酸化途中の構造に関しては、冷却のプロセスによる構造の依存性が明らかになったことから、試料作成時のあらゆる影響を考慮したうえでの構造評価が必要であると考えられる。酸化・還元途中のプロセスをより詳細に解明し、Ni/NiO の界面がどのように移動するかを明らかにすることで、酸化・還元時の構造変化をより詳細に明らかにすることが出来ると考えられる。

## 参考文献

- [1] 山崎友起, 地球環境学入門, 2010, 講談社
- [2] 金子祥三, 前田正文, 岐路に立つ日本のエネルギー戦略, 2014, 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
- [3] IPCC 第5次評価報告書 第1作業部会報告書 政策決定者向け要約 主なメッセージ, 気象庁ウェブサイト
- [4] IPCC 第5次評価報告書の概要 -第2作業部会 (影響・適応・脆弱性)-, 環境省ウェブサイト
- [5] IPCC に係る政策担当者向けの要約ポイント, 経済産業省ウェブサイト
- [6] AFPBB NEWS, 2011年5月31日
- [7] AFPBB NEWS, 2011年3月15日
- [8] 石原顕光, 太田健一郎, 原理からとらえる電気化学, 2016, 裳華房
- [9] 斎藤孝基, 飛原英治, 畔津昭彦, エネルギー変換, 1995, 東京大学出版会
- [10] 本間琢也, 上松宏吉, 燃料電池 発電システムと熱計算, 2004, オーム社
- [11] Solid Oxide Fuel Cells -From Materials to System Modeling-, T.S.Zhao, Meng Ni, 2013, RSC Publishing
- [12] 固体酸化物燃料電池と地球環境, 田川博章, 1998, アグネ承風社
- [13] 江口浩一 “固体酸化物形燃料電池開発の現状と構成材料”, 電子情報通信学会技術研究報告. EE, 電子通信エネルギー技術 109(409), 75-80, 2010-01-25
- [14] N. Shikazono, Y. Sakamoto, Y. Yamaguchi, N. Kasagi “Microstructure and polarization characteristics of anode supported tubular solid oxide fuel cell with co-precipitated and mechanically mixed Ni-YSZ anodes”, *Journal of Power Sources*, 193, pp530-540, 2009
- [15] M.H. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, M. Chen, “Electrical conductivity of Ni-YSZ composites : Degradation due to Ni particle growth”, *Solid State Ionics*, 189, pp82-90, 2011
- [16] T. Matsui, J.-Y. Kim, H. Muroyama, M. Shimazu, T. Abe, M. Miyao, K. Eguchi, “Anode microstructural change upon long-term operation for the cathode-supported tubular-type SOFC”, *Solid State Ionics*, 225, pp50-54, 2012
- [17] Z. Jiao, N. Shikazono, N. Kasagi, “Quantitative Characterization of SOFC Nickel-YSZ Anode Microstructure Degradation Based on Focused-Ion-Beam 3D-Reconstruction Technique”, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (3) ppB285-B291, 2012
- [18] T. Matsui, R. Kishida, J.-Y. Kim, H. Muroyama, K. Eguchi “Performance Deterioration

- of Ni-YSZ Anode Induced by Electrochemically Generated Steam in Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (5) ppB776-B781, 2010
- [19] Z. Jiao, N. Shikazono “Study on the Influence of Current Collector on the Sudden Deterioration of Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance”, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Vol. 11, 2, 021010, 2014
- [20] Y.-H. Lee, H. Sumi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi “Influence of Anode Thickness on Cell Performance in Internal Reforming Operation of SOFCs”, *ESC Transactions*, 35(1), pp1641-1646, 2011
- [21] Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, S. A. Barnett, “Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel”, *Solid State Ionics*, 176, pp1827-1835, 2005
- [22] D. Sarantaridis, A. Atkinson, “Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes : A Review”, *Fuel Cells*, 07, No.3, pp246-258, 2007
- [23] M. Ettl a, H. Timmermann, J. Malzbender, A. Weber, N.H. Menzler, “Durability of Ni anodes during reoxidation cycles”, *Journal of Power Sources*, 195, pp5452-5467, 2010
- [24] A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser, D. Dubois, A. Brisse, S. Modena, J. V. herle, “RedOx study of anode-supported solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 193, pp55-64, 2009
- [25] J. Malzbender, E. Wessel, R. W. Steinbrech, “Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 176, pp2201- 2203, 2005
- [26] D. Waldbillig, A. Wood, D.G. Ivey, “Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes”, *Journal of Power Sources*, 145, pp206-215, 2005
- [27] D. Fouquet, A.C. Miiller, A. Weber, E. Ivers-Tiffte, “Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermets”, *Ionics*, 8, pp103-108, 2003
- [28] N. M. Tikekar, T. J. Armstrong, A. V. Virkar, “Reduction and Reoxidation Kinetics of Nickel-Based SOFC Anodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, ppA654-A663, 2006
- [29] G. Stathis, D. Simwonis, F. Tietz, A. Moropoulou, A. Naoumides, “Oxidation and resulting mechanical properties of Ni/8Y2O3-stabilized zirconia anode substrate for solid-oxide fuel cells”, *Journal of Materials Research*, Vol. 17, No.5, pp951-958, 2007
- [30] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, “Redox stability of SOFC : Thermal analysis of Ni-YSZ composites”, *Solid State Ionics*, 180, pp1100-1112, 2009
- [31] D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey, “Thermal analysis of the cyclic reduction and oxi-

- dation behaviour of SOFC anodes”, *Solid State Ionics*, 176, pp847-859, 2005
- [32] J.L. Young, V.I. Birss, “Crack severity in relation to non-homogeneous Ni oxidation in anode-supported solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 196, pp7126-7135, 2011
- [33] J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian, I. Kieffer, J. Mouglin, M.C. Steil, Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell : From kinetics measurements to mechanical damage prediction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp12557-12573, 2012
- [34] T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes, “The Kinetics of Reduction of Dense Synthetic Nickel Oxide in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Atmospheres”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 40B, pp1-16, 2009
- [35] T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes, “On the Relationships between the Kinetics and Mechanisms of Gaseous Hydrogen Reduction of Solid Nickel Oxide”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 40B, pp474-489, 2009
- [36] T. A. Utigard, M. Wu, G. Plascencia, T. Marin, “Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen”, *Chemical Engineering Science*, 60, pp2061-2068, 2005
- [37] M. Pihlatie, T. Ramos, A. Kaiser, “Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 193, pp322-330, 2009
- [38] K. Sato, T. Miyasaka, S. Watanabe, T. Hashida, “Evaluation of Elastic and Strength Properties of Ni-YSZ Cermets for Solid Oxide Fuel Cells Under Redox Cycling”, *ECS Transactions*, 57(1), pp753-762, 2013
- [39] L. Grahl-Madsen, P. H. Larsen, N. Bonanos, J. Engell, S. Linderoth, “Manufacture and Properties of NiO-YSZ Anode Supports and Current Collectors”, *Proceeding of 5th European SOFC Forum*, Vol.1, Lucerne, Switzerland, 2002, pp. 82-89
- [40] F.L. Lowrie, R.D. Rawlings, “Room and high temperature failure mechanisms in solid oxide fuel cell electrolytes”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp751-760, 2000
- [41] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, “Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling”, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, pp1657-1664, 2009
- [42] M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall, “The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes”, *Journal of Power Sources*, 61, pp189-192, 1996

- [43] G. Robert, A. Kaiser, K. Honegger, E. Batawi, "Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells with a Thick Anode Substrate", *Proceeding of 5th European SOFC Forum*, Vol.1, Lucerne, Switzerland, pp. 116-122, 2002
- [44] D. Waldbillig, A. Wood, D.G. Ivey, "Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes", *Journal of Power Sources*, 145, pp206-215, 2005
- [45] J. Laurencin, G. Delette, O. Sicardy, S. Rosini, F. Lefebvre-Joud, "Impact of 'redox' cycles on performances of solid oxide fuel cells: Case of the electrolyte supported cells", *Journal of Power Sources*, 195, pp2747-2753, 2010
- [46] A. Faes, Z. Wuillemin, P. Tanasini, N. Accardo, J. V. Herle, "Redox stable Ni-YSZ anode support in solid oxide fuel cell stack configuration", *Journal of Power Sources*, 196, pp3553-3558, 2011
- [47] Q. Ma, F. Tietz, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, "Anode-supported planar SOFC with high performance and redox stability", *Electrochemistry Communications*, 12, pp1326-1328, 2010
- [48] H. Monzon, M.A. Laguna-Bercero, "Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell : From kinetics measurements to mechanical damage prediction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp7262-7270, 2012
- [49] P. Holtappels, T. Graule, B. Gut, U. Vogt, L. J. Gauckler, M. Jorger, D. Perednis, K. Honegger, G. Robert, S. Rambert, A. J. McEvoy, "Fabrication and performance of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells", *Proceeding of Solid Oxide Fuel Cells VIII*, Paris, France, 2003, pp. 1003-1010
- [50] T. Klemenso, M. Mogensen, "Ni-YSZ Solid Oxide Fuel Cell Anode Behavior Upon Redox Cycling Based on Electrical Characterization", *Journal of American Ceramic Society*, 90[11], pp3582-3588, 2007
- [51] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, M. Chen "Electrical conductivity of Ni-YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth", *Solid State Ionics*, 189, pp82-90, 2011
- [52] A. Wood, M. Pastula, D. Waldbillig, D. G. Ivey "Initial Testing of Solutions to Redox Problems with Anode-Supported SOFC", *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (10), ppA1929-A1934, 2006
- [53] D. Waldbillig, A. Wood, D. G. Ivey "Enhancing the Redox Tolerance of Anode-Supported SOFC by Microstructural Modification", *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2), ppB133-B138, 2007



- [54] J. P. Ouweltjes, M. van Tuel, M. Sillessen, G. Rietveld “Redox Tolerant SOFC Anodes with High Electrochemical Performance”, *Fuel Cells*, 09 No.6 pp873-882, 2009
- [55] A. Buyukaksoy, V. Petrovsky, F. Doganz “Redox Stable Solid Oxide Fuel Cells with Ni-YSZ Cermet Anodes Prepared by Polymeric Precursor Infiltration”, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2) ppB232-B234, 2012
- [56] Satoshi Hashigami, Hiroyuki Yoshida, Daisuke Ueno, Mitsunobu Kawano, Toru Inagaki, “Improvement of the redox durability of Ni-gadolinia doped ceria anodes due to the use of the composite particles prepared by spray pyrolysis method”, *Journal of Power Sources*, 248, pp190-195, 2014
- [57] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, “Electrical conductivity of Ni-YSZ composites: Variants and redox cycling”, *Solid State Ionics*, 222-223, pp38-46, 2012
- [58] H. Sumi, R. Kishida, J.-Y. Kim, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi “Correlation Between Microstructural and Electrochemical Characteristics during Redox Cycles for Ni-YSZ Anode of SOFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (12) ppB1747-B1752, 2010
- [59] M. Kubota, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi “Microstructure Change of Ni-YSZ Anode under Thermal Cycles with Redox Treatment”, *ESC Transactions*, 57(1), pp589-597, 2013
- [60] L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker, L. Keller, O. Pecho, G. Sartoris, Ph. Gasser, B. Muench, “Redox cycling of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells: Influence of tortuosity, constriction and percolation factors on the effective transport properties”, *Journal of Power Sources*, 242, pp179-194, 2013
- [61] P.R. Shearing, R.S. Bradley, J. Gelb, F. Tariq, P.J. Withers, N.P. Brandon, “Exploring microstructural changes associated with oxidation in Ni-YSZ SOFC electrodes using high resolution X-ray computed tomography”, *Solid State Ionics*, 216, pp69-72, 2012
- [62] Y.-c. K. Chen-Wiegart, W. M. Harris, J. J. Lombardo, W. K. S. Chiu, J. Wang, “Oxidation states study of nickel in solid oxide fuel cell anode using x-ray full-field spectroscopic nano-tomography”, *Applied Physics Letters*, 101, 253901, 2012
- [63] H. Galinski, A. Bieberle-Hutter, J. L.M. Rupp, L. J. Gauckler, “Nonlinear oxidation kinetics of nickel cermets”, *Acta Materialia*, 59, pp6239-6245, 2011
- [64] T. Klemenso, C. C. Appel, M. Mogensen, “In Situ Observations of Microstructural Changes in SOFC Anodes during Redox Cycling”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (9), ppA403-A407, 2006

- [65] Q. Jeangros, A. Faes, J.B. Wagner, T.W. Hansen, U. Aschauer, J. Van herle, A. Hessler-Wyser, R.E. Dunin-Borkowski, “In situ redox cycle of a nickel-YSZ fuel cell anode in an environmental transmission electron microscope”, *Acta Materialia*, 58 , pp4578-4589, 2010
- [66] Z. Jiao, G. Lee, N. Shikazono, N. Kasagi “Quantitative Study on the Correlation Between Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ Composite Anode Performance and Sintering Temperature Based on Three-dimensional Reconstruction”, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (7) ppF278-F286, 2012
- [67] 川田達也, “はじめての電気化学計測—まず測定してみよう 電位測定 (参照極・固体電解質系)”, *電気化学および工業物理化学* 68(8) pp666-670, 2000
- [68] Andre Leonide, “SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy”, KIT Scientific Publishing, 2010
- [69] J. R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J. M. Hiller, D. J. Miller, K. Thornton, P. W. Voorhees, S. B. Adler, S. A. Barnett, “Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode”, *Nature Materials*, 5, pp541-544 , 2006
- [70] J. R. Wilson, M. Gameiroa, K. Mischaikowa, W. Kaliesa, P. W. Voorheesa ,S. A. Barnett, “Three-Dimensional Analysis of Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ Anode Interconnectivity”, *Microscopy and Microanalysis*, Vol.15, Issue 01 ,pp71-77, 2009
- [71] J. R. Wilson, J. S. Cronin, S, A. Barnett, “Linking the microstructure, performance and durability of Ni-yttria-stabilized zirconia solid oxide fuel cell anodes using three-dimensional focused ion beam-scanning electron microscopy imaging”, *Scripta Materialia*, 65, pp67-72, 2011
- [72] H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimotoa, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi, H. Yoshida, “Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique”, *Journal of Power Sources*, 195, pp955-961, 2010
- [73] N. Viveta, S. Chupina, E. Estradea, A. Richardb, S. Bonnamyc, D. Rochaisa, E. Brunetona, “Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: A three-dimensional study by FIB-SEM tomography”, *Journal of Power Sources*, 196, pp9989-9997, 2011
- [74] Jochen Joos, Thomas Carraro, Andre Weber, Ellen Ivers-Tiffée, “Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling”, *Journal of Power Sources*, 196, pp7302-7307, 2011
- [75] L. Holzer, B. Munch, B. Iwanschitz, M. Cantoni, Th. Hocker, Th. Graule, “Quantitative

- relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 196, pp7076-7089, 2011
- [76] Y.-c. Karen C.-Wiegart, J. S. Cronin, Q. Yuan, K. J. Y.-Kremski, S. A. Barnett, J. Wang, “3D Non-destructive morphological analysis of a solid oxide fuel cell anode using full-field X-ray nano-tomography”, *Journal of Power Sources*, 218, pp348-351, 2012
- [77] Y.-c. Karen, C.-Wiegart, W. M. Harris, J. J. Lombardo, W. K. S. Chiu, J. Wang, “Oxidation states study of nickel in solid oxide fuel cell anode using x-ray full-field spectroscopic nano-tomography”, *Applied Physics Letters*, 101, 253901, 2012
- [78] Y. Guan, Y. Gongc, W. Li, J. Gelb, L. Zhang, G. Liu, X. Zhang, X. Song, C. Xia, Y. Xiong, H. Wang, Z. Wu, Y. Tian, “Quantitative analysis of micro structural and conductivity evolution of Ni-YSZ anodes during thermal cycling based on nano-computed tomography”, *Journal of Power Sources*, 196, pp10601-10605, 2011
- [79] G. J. Nelson, W. M. Harris, J. R. Izzo, Jr., K. N. Grew, W. K. S. Chiu, Y. S. Chu, J. Yi, J. C. Andrews, Y. Liu, P. Pianetta, “Three-dimensional mapping of nickel oxidation states using full field x-ray absorption near edge structure nanotomography”, *Applied Physics Letters*, 98, 173109, 2011
- [80] P. R. Shearing, R. S. Bradley, J. Gelb, S. N. Lee, A. Atkinson, P. J. Withers, N. P. Brandon, “Using Synchrotron X-Ray Nano-CT to Characterize SOFC Electrode Microstructures in Three-Dimensions at Operating Temperature”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (10), ppB117-B120, 2011
- [81] E.A. Wargo, T. Kotaka, Y. Tabuchi, E.C. Kumbur, “Comparison of focused ion beam versus nano-scale X-ray computed tomography for resolving 3-D microstructures of porous fuel cell materials”, *Journal of Power Sources*, 241, pp608-618, 2013
- [82] V. Julie, L. Jerome, C. Peter, B. Pierre, D. Gerard, S. Heikki, U.-V. Francois, “3D phase mapping of solid oxide fuel cell YSZ/Ni cermet at the nanoscale by holographic X-ray nanotomography”, *Journal of Power Sources*, 243, pp841-849, 2013
- [83] M. Kishimoto, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida, “Quantitative evaluation of solid oxide fuel cell porous anode microstructure based on focused ion beam and scanning electron microscope technique and prediction of anode overpotentials”, *Journal of Power Sources*, 196, pp4555-4563, 2011
- [84] 高木紀和, “SOFC 電極微細構造変化に伴う性能変化機構に関する研究”, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 修士論文, 2010

- [85] 菅野大輔, “FIB-SEM 再構築構造を用いた SOFC 燃料極の三次元数値シミュレーション”, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 修士論文, 2010
- [86] 尺田将喜, “SOFC 燃料極酸化還元サイクルにおける三次元構造の定量評価”, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 修士論文, 2012
- [87] N. Shikazono, D. Kanno, K. Matsuzaki, H. Teshima, S. Sumino, N. Kasagi “Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images”, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (5), ppB665-B672, 2010
- [88] K. Matsuzaki, N. Shikazono, N. Kasagi, “Three-dimensional numerical analysis of mixed ionic and electronic conducting cathode reconstructed by focused ion beam scanning electron microscope”, *Journal of Power Sources*, 196, pp3073-3082, 2011
- [89] K. Eguchi, N. Kamiuchi, J.-Y. Kim, H. Muroyama, T. Matsui, M. Kishimoto, M. Saito, H. Iwai, H. Yoshida, N. Shikazono, N. Kasagi, J. Akikusa, H. Eto, D. Ueno, M. Kawano, T. Inagaki, “Microstructural Change of Ni-GDC Cermet Anode in the Electrolyte-supported Disk-type SOFC upon Daily Start-up and Shut-down Operations”, *Fuel Cells*, 12 (4), pp537-542, 2012
- [90] 鈴江祥典, “画像解析による構造推定手法を用いた SOFC 多孔質燃料極の性能評価”, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 修士論文, 2008
- [91] 澄野 慎二, “SOFC 燃料極過電圧の三次元数値シミュレーション”, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 修士論文, 2011
- [92] 西橋 健, “三次元数値シミュレーションによる SOFC 燃料極の局所活性評価”, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 修士論文, 2014
- [93] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, “Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (10), pp. 3042-3047, 1990
- [94] D. Kanno, N. Shikazono, N. Takagi, K. Matsuzakia, N. Kasagia, “Evaluation of SOFC anode polarization simulation using three-dimensional microstructures reconstructed by FIB tomography”, *Electrochimica Acta*, 56, pp. 4015-4021, 2011
- [95] U. Anselmi-Tamburinia, G. Chiodelli, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir, “Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis” *Solid State Ionics*, 110, pp35-43, 1998
- [96] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, “Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells” *Journal of Power Sources*, 58, pp109-122, 1996

- [97] V. Novark, F. Stepanek, P. Koci, M. Marek, M. Kubicek, "Evaluation of local pore sizes and transport properties in porous catalysts", *Chemical Engineering Science*, 65, pp2352-2360, 2010
- [98] 化学工学協会, 1964, 物性定数 (第二集)
- [99] Z. Chai, T. S. Zhao, "Lattice Boltzmann model for the convection-diffusion equation", *PHYSICAL REVIEW E*, 87, 063309, 2013
- [100] T. Shimonosono, H. Kishimoto, M. E. Brito, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, "Phase transformation related electrical conductivity degradation of NiO doped YSZ", *Solid State Ionics*, 225, pp69-72, 2012
- [101] M. Hattori, Y. Takeda, J.-H. Lee, S. Ohara, K. Mukaic, T. Fukui, S. Takahashi, Y. Sakaki, A. Nakanishi, "Effect of annealing on the electrical conductivity of the Y2O3.ZrO2 system", *Journal of Power Sources*, 131, pp247-250, 2004
- [102] W.G. Coors, J.R. O'Brien, J.T. White, "Conductivity degradation of NiO-containing 8YSZ and 10YSZ electrolyte during reduction", *Solid State Ionics*, 225, pp246-251, 2009
- [103] Y. Chen, S. Chen, G. Hackett, H. Finklea, X. Song, K. Gerdes, "Microstructural and chemical evolution near anode triple phase boundary in Ni/YSZ solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 204-205, pp87-90, 2011
- [104] S. Chen, Y. Chen, H. Finklea, X. Song, G. Hackett, K. Gerdes, "Crystal defects of yttria stabilized zirconia in Solid Oxide Fuel Cells and their evolution upon cell operation", *Solid State Ionics*, 206, pp104-111, 2012
- [105] Mogens Mogensen, Karin Vels Jensen, Mette Juhl Jorgensen, Soren Primdahl, "Progress in understanding SOFC electrodes", *Solid State Ionics*, 150, pp123-129, 2002
- [106] Karin Vels Hansen, Kion Norrman, Mogens Mogensen, "H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Ni-YSZ Electrode Performance Effect of Segregation to the Interface", *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9), ppA1436-A1444, 2004
- [107] A. Utz, K.V. Hansen, K. Norrman, E. Ivers-Tiffée, M. Mogensen, "Impurity features in Ni-YSZ-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O electrodes", *Solid State Ionics*, 183, pp60-70, 2011
- [108] M. Andrzejczuk, O. Vasylyev, I. Brodnikovskiy, V. Podhurska, B. Vasylyv, O. Ostash, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, "Microstructural changes in NiO-ScSZ composite following reduction processes in pure and diluted hydrogen", *Material Characterization*, 87, pp159-165, 2014
- [109] R. Haugsrud, "On the high-temperature oxidation of nickel", *Corrosion Science*, 45, pp211-235, 2003

- [110] S. Chevalier, F. Desserrey, J. P. Larpin, "Oxygen Transport during the High Temperature Oxidation of Pure Nickel", *Oxidation of Metals*, Vol. 64, Nos. 3/4, pp219-234, 2005
- [111] D. Sarantaridis, R. J. Chater, A. Atkinson, "Changes in Physical and Mechanical Properties of SOFC Ni-YSZ Composites Caused by Redox Cycling", *Journal of The Electrochemical Society*, 155(5), ppB467-B472, 2008
- [112] S. Perusin, D. Monceau, E. Andrieu, "Investigations on the Diffusion of Oxygen in Nickel at 1000°C by SIMS Analysis", *Journal of The Electrochemical Society*, 152(12), ppE390-B397, 2005
- [113] H. V. Atkinson, "A Review of the Role of Short-Circuit Diffusion in the Oxidation of Nickel, Chromium, and Nickel-Chromium Alloys", *Oxidation of Metals*, Vol. 24, Nos. 3/4, 1985
- [114] A.M. Huntz, M. Andrieux, R. Molins, "Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of NiO films and the nickel purity I. Oxidation mechanism and microstructure of NiO films", *Materials Science and Engineering A*, 415, pp21-32, 2006
- [115] F. H. Stott, Y. Shida, D. P. Whittle, G. C. Wood, B. D. Bastow, "The Morphological and Structural Development of Internal Oxides in Nickel-Aluminum Alloys at High Temperatures", *Oxidation of Metals*, Vol. 18, Nos. 3/4, pp127-146, 1982
- [116] G. J. Tatlock, T. J. Hurd, J. S. Punni, "High Temperature Degradation of Nickel Based Alloys", *Platinum Metals Review*, 31, 1, pp26-31, 1987
- [117] N. Vialas, D. Monceau, "Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys", *Surface and Coatings Technology*, 201, 7, pp3846-3851, 2006
- [118] C. H. Konrad, R. Volkl, U. Glatzel, "Determination of Oxygen Diffusion Along Nickel/Zirconia Phase Boundaries by Internal Oxidation", *Oxidation of Metals*, 77, pp149-165, 2012
- [119] H. C. Yi, S. W. Guan, W. W. Smeltzer, A. Petric, "Internal Oxidation of Ni-Al and Ni-Al-Si Alloys at the Dissociation Pressure of NiO", *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, 3, pp981-990, 1994
- [120] 柳原 勝幸, 山崎 修一, "Fe-Si 合金表面における酸化現象の解析", 新日鉄技報 第 390 号, pp28-34, 2010
- [121] S. Shatir A. S.-Hassan, C.-Z. Li, "Effects of Crystallite Size on the Kinetics and Mechanism of NiO Reduction with H<sub>2</sub>", *International Journal of Chemical Kinetics*, 43,

- 12,pp667-676, 2011
- [122] R. L. Gall, G. Saindrenan, “Effects of Metastable Diffusion Short-Circuits on Surface Segregation”, *Interface Science*, 11, pp59-66, 2003
- [123] M. Allart, F. Christien, R. L. Gall, “Ultra-fast sulphur grain boundary segregation during hot deformation of nickel”, *Acta Materialia*, 61 pp7938-7946, 2013
- [124] S. P. Simner, M. D. Anderson, L. R. Pederson, J. W. Stevenson, “Performance Variability of LaSrFeO<sub>3</sub> SOFC Cathode with Pt, Ag, and Au Current Collectors”, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (9), pp. A1851-A1859, 2005
- [125] S. Chenna, P. A. Crozier, “In situ environmental transmission electron microscopy to determine transformation pathways in supported Ni nanoparticles”, *Micron*, 43, pp1188-1194, 2012

## 謝辞

この研究は、著者が東京大学工学系研究科博士課程在学中の研究成果をまとめたものです。本研究は、多くの方の支え、助言によって成り立っており、ここに感謝の意を記します。

指導教員の鹿園直毅教授には、研究の計画や進め方など全般にわたって指導して頂きました。博士課程から新たなテーマに変わったことで、うまくいかない時期が長くありましたが、長い目で見守っていただき感謝いたしております。先生が出されるアイデアや意見は尽きず、自分の中で咀嚼してついていくのにいっぱいいっぱいのももありましたが、今振り返ると、折々で研究ポイントとなる重要なご意見をいただけていたことが分かります。例えば B4 の時初めて研究を始めた時指導して頂いたのが鹿園教授であり、その後いくつかの研究テーマを経験してきましたが、こうして再び先生のもとで博士課程の研究を行わせていただき、感慨深いものがあります。

原研究室の原祥太郎講師には、研究上の細かい話での指導を多くいただきました。また、研究に限らずこまごまとした相談にも多く乗っていただきました。原先生とはもともと授業を通して面識はあったのですが、思いがけず SOFC のテーマで一緒にできることになり、身近なアドバイザーとして一方的に色々と頼ってしまいました。ありがとうございました。

焦震鈞助教には、SOFC の実験に関する直接の指導をいただきました。装置のトラブル、実験の失敗でもその都度ご意見をいただき、そのおかげで実験を進めることが出来ました。また、出てきた結果の解釈や考察の件に関してもご意見をいただき、結果をまとめる際の大きな参考になりました。焦さんの日本語能力が急激に高くなってからは、以前にも増してご相談をしました。ありがとうございました。

長谷川研究室の長谷川洋介講師には、SOFC を直接専門とはされていない立場からの客観的なアドバイスを多くいただきました。長谷川先生とは、僕が B4 の時に笠木・鈴木研の助教をされていたころから面識があったため、助教として鹿園研にいらっしゃることが決まった時はとても頼もしく感じ、何かと頼ってしまいました。専門的な立場とは異なるご意見の中には鋭いものが多くあり、僕の研究手法に多くの影響を与えていただきました。

中尾・濱口研究室の長藤圭介講師には、学会や小さな打ち合わせ等と一緒にする機会があり、鹿園研とは異なったアプローチのセル設計に関しての知識を色々いただきました。今後ともよろしく願いいたします。

慶應大学の西美奈講師には、西さんがまだ東大の博士研究員をされていた頃に、僕が博士課程を開始した最初の半年間を本郷にて指導いただきました。SOFC の原理、電気化学測定の基本、実験の一連の流れなど、西さんの指導のおかげでおぼろげながらも SOFC の主要な部分を理解することが出来ました。今は SOFC の研究から離れていらっしゃるようですが、



また一緒に研究できる時を楽しみにしております。

秘書の毛利美都代様には、あらゆることで研究生活を支えていただきました。いつも研究室維持のため、細やかな気配りをしてくださりありがとうございます。今後はこちらからも身の回りのことを気にかけて動けるようになりたいと思います。

CEE 秘書の江頭桂子様にも、電話の取次や荷物の受け取りなど研究室の業務まで行っていただき、研究室をサポートしていただきました。

派遣研究員の山口直子様、吉田由美様には画像処理の細く、ストレスのかかる作業を一手に引き受けてくださりありがとうございました。あれだけの量の画像処理をもし自分一人で行っていたら、まだ博士論文を書くことはできていなかったでしょう。

研究室の SOFC グループの皆さんとは、研究会のみならず普段の生活からよく会話を交わしていました。

博士研究員の Dino Klotz さんからは、Dino さんが専門とされている電気化学測定法に関してアドバイスをいただきました。残念なことに自分の研究には直接反映出来た部分は少ないのですが、今後の研究の中で自分のものにしたいと思っています。席が隣だったのですが、僕が研究のことで余裕がなかったり、Dino さんの出張が多く隣同士座っている時間は意外と短いためたくさんお話をさせていただくことはできなかったのですが、今後は研究の話以外でもお話をしたいと思っています。

博士課程の金容兌君とは、同じ SOFC グループとして、また同い年ということもあり研究以外でも色々な話をしました。休みの日も休まず研究室に顔を出し、実験を続ける姿勢からは大きな覚悟を感じてみていました。金君の取り組むテーマはこの研究室のみならず世界的にも前例が少ない分野のようですので、困難なことがいろいろあると思いますが、いい成果を期待しています。

修士課程の大井彰洋君とは僕が博士課程で SOFC の研究を始めてから割とすぐに鹿園研に入り、比較的長い時間一緒に同じグループで研究を行ってきました。大井君は思いついたアイデアを実行に移すのがとても早く、自分のペースながらも着実に研究を前に進める姿勢を見てきました。また、お互いの研究の観点から意見を交換する機会も多く、自分の考えを別の角度から捉え直し理解を深めるうえで有意義な時間を過ごせました。

修士課程の藤江翔君とはまだ半年ですが、計算で共通する部分でよく話をさせてもらいました。今後もお互い頑張りましょう。

修士課程の何岸君とはまだ一緒になって日が浅いですが、今後協力し合い、結果を出していけたらと思っています。

熱グループの皆さんにも折々でお世話になりました。

博士研究員の尹永直さんとは、研究のグループが違うこともありあまりお話が出来なかつ

たのですが、いつも自然体で着々と研究に取り組んでいらっしゃる姿が印象的でした。今後はもっとコミュニケーションをとりたいと思っております。

社会人博士課程の村松憲志郎さんとは会社の業務の都合上研究会で一緒になる機会は少ないのですが、少ない時間を利用して研究室にいらして研究されてる姿を拝見していて大きな刺激を受けました。また、社会人の先輩としての意見は大変参考になる点が多く、貴重な機会となりました。

社会人博士課程の菅野普君は、やはり平日の夜や休日を利用し研究を進めている姿が印象的です。研究が趣味ということで飄々と作業に没頭する姿は僕にはできないことです。また、引越し前の鹿園研を知る数少ない人物として、研究室の物品整理の時は貴重な時間を使って作業の音頭を取ってもらいありがとうございました。

修士課程の横山圭史君は、研究以外の体験を生かした逞しい姿を研究室で見せてくれます。

修士課程の石田竜聖君は高い志で研究室に入ってきてくれて、ストイックな研究姿勢を見せてもらっています。

修士課程の周才能君は、何事にも高い志で貪欲に取り組む姿を見せてくれました。

留学生の Hall Johannes 君とは研究室で一緒になってから日は浅いですが、すでに日本になじみ生活を楽しんでもらえているようでよかったです。

また、SOFCの研究に関しては、すでに研究室を離れた方々の成果がいつも助けとなりました。

西橋健君は B4 からずっと LBM の計算に取り組んでおり、自分の博士の研究の終盤において、西橋君が構築してくれた計算コードが大きな役割を果たしました。LBM の計算コードに関しては、それ以前に取り組んでいた澄野慎二君、菅野大輔君にも感謝しています。特に同学年であった菅野君の修士論文は LBM で不明な点にぶつかる度に参考にさせていただきました。

Redox のテーマに以前取り組んでいた、尺田将喜君、倉富匡弘君、高木紀和君にもお世話になりました。尺田君と行っていた実験プロセスが、博士論文での実験のベースとなりました。また、尺田君には装置の使い方等、実験方法を一通り教えてもらいました。高木君は、同学年だったこともあり、修士論文をよく参考にさせてもらいました。

京都大学江口研究室の江口先生、松井先生、室山先生、吉田研究室の岩井先生には NEDO ミーティングでお世話になりました。江口研の方々には FIB-SEM の予約やトラブル時の対処でもお世話になりました。

総合研究機構の大塚様、師山様には SEM 関係でお世話になりました。師山様には SEM 試料の準備の際に多くの助言をいただきました。大塚様には SEM 観察でお世話になりまし

た。とくに研究の後半においては、二次元での SEM 観察により重要な知見を得ることが出来ました。いつも装置を整備していただいていたおかげで、いつも作業をスムーズに進めることが出来ました。

物質材料研究機構の原徹様，原由佳様，中村晶子様には直交型 FIB-SEM での画像撮影にてお世話になりました。操作に関してもいつも見守ってくださるため心強かったです。貴重な画像をいくつも取らせていただいたにもかかわらず，うまく活用できているとは言えないので，今後必ず有効に活用したいと思っています。

日立ハイテクの和田様，満様には直交型 FIB-SEM のデモ機利用でお世話になりました。この時撮影させていただいた画像は大変貴重なデータとなりました。

昼サッカーを一緒にやっている皆さんにもお世話になりました。昼サッカーは生研にて研究室以外の貴重な居場所であり，執筆で忙しい時も，極力依然と同じペースでサッカーには参加するようにしていました。常に研究が頭から離れない中，サッカーをやっている時だけは自分をリセットできる気がしました。今後もよろしくお願いします。

きりがなくなってしまうため個別に書くことができませんが，この他にも在学中に多くの方のお世話になりました。鹿園研で一緒だった方々，笠木研で SOFC に取り組んでいた方々，さらには B4，修士時代に一緒だった方々，これらの方々の存在が現在の自分の支えとなっています。

最後に，家族には陰ながらではなく全面から応援をしていただきました。今までお世話になった分，今後少しずつお返しできるように精進していきたいと思えます。

以上

1 – 180 ページ 完

博士論文

平成 27 年 12 月 1 日

志村 敬彬