

平成 26 年度学位論文

固体酸化物形燃料電池システムの  
長寿命化に向けた高性能空気極開発

材料工学専攻

田口 博章

## 目次

第1章 緒言.....	1
1-1 研究背景.....	2
1-1-1 地球環境問題とエネルギー消費.....	2
1-1-2 新エネルギーの定義と課題.....	2
1-1-3 石油代価エネルギーとしての化石燃料の有効利用.....	3
1-1-4 火力発電の電気エネルギーへの変換効率と課題.....	3
1-2 燃料電池の概略.....	4
1-2-1 燃料電池の基本原理.....	4
1-2-2 燃料電池の種類と特徴.....	10
1-3 固体酸化物燃料電池 (SOFC) の概略.....	17
1-3-1 動作原理.....	17
1-3-2 SOFC の起電力.....	19
1-3-3 端子電圧の内容.....	20
1-3-4 複素インピーダンス測定法.....	21
1-4 各構成材料に求められる性質.....	24
1-4-1 燃料極.....	24
1-4-2 電解質.....	24
1-4-3 空気極.....	25
1-4-3-1 空気極に求められる条件.....	25
1-4-3-2 空気極における反応メカニズム.....	26
1-4-4 インタコネクタ.....	29
1-5 SOFC の作動温度の低減と課題.....	30
1-6 本研究の目的.....	31
1-7 参考文献.....	31
第2章 La(Ni,CoFe)O <sub>3</sub> 空気極材料の物性評価.....	35
2-1 はじめに.....	36
2-2 空気極材料.....	36

2-3	LNF 空気極を用いたセル、スタックおよびモジュール開発 .....	41
2-4	LNCF 空気極の開発経緯.....	45
2-5	実験方法.....	46
2-5-1	試料作成手順.....	46
2-5-1-1	LNCF 粉末の作製(エックス線回折測定用試料).....	46
2-5-1-2	LNCF 焼結体の作製(線熱膨張測定用試料).....	47
2-5-1-3	電気伝導度測定用試料の作製.....	47
2-5-2	測定手順および条件.....	48
2-5-2-1	LNCF の X 線回折測定(結晶構造解析).....	48
2-5-2-2	LNCF のリートベルト解析(格子定数の精密化).....	49
2-5-2-3	LNCF の線熱膨張測定.....	50
2-5-2-4	LNCF の電気伝導度測定.....	51
2-6	結果および考察.....	52
2-6-1	LaNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> 粉末純度.....	52
2-6-2	LNCF の結晶構造.....	54
2-6-3	LNCF の熱膨張係数.....	60
2-6-3	LNCF の電気伝導度.....	62
2-7	結論.....	63
2-8	参考文献.....	64
第3章 La(Ni,CoFe)O <sub>3</sub> の構成材料との反応性評価および電気化学特性.....		66
3-1	はじめに.....	67
3-2	実験方法.....	67
3-2-1	構成材料との反応性評価.....	67
3-2-1-1	反応性評価用試料の作製.....	67
3-2-1-2	X 線回折測定.....	68
3-2-1-3	X 線回折測定.....	68
3-2-2	電気化学特性評価.....	69
3-2-2-1	発電試験用試料構成.....	69
3-2-2-2	空気極電気化学特性評価用試料作製.....	69

3-2-2-3	発電試験用試料作製.....	72
3-2-2-4	空気極過電圧特性評価.....	74
3-2-2-5	発電性能評価.....	76
3-3	結果.....	77
3-3-1	構成材料との反応性評価.....	77
3-3-1-1	はじめに.....	77
3-3-1-2	LNCF と 8YSZ の反応性評価.....	77
3-3-1-3	LNCF と GDC の反応性評価.....	80
3-3-1-4	LNCF と Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の反応性評価.....	82
3-3-2	LNCF を用いた空気極の電気化学特性.....	87
3-3-3	合金インタコネクタを用いた燃料極支持型セルにおける発電試験.....	90
3-4	結論.....	91
3-5	参考文献.....	92
第 4 章	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> の構成材料との反応性評価および電気化学特性.....	93
4-1	はじめに.....	94
4-2	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 空気極材料の概要.....	94
4-3	実験方法.....	95
4-3-1	構成材料との反応性評価.....	95
4-3-1-1	反応性評価用試料の作製.....	95
4-3-1-2	X 線回折測定.....	95
4-3-1-3	Rietveld 解析.....	96
4-3-2	電気化学特性評価.....	96
4-3-2-1	発電試験用試料構成.....	96
4-3-2-2	発電試験用試料作製.....	96
4-3-2-3	実験装置.....	96
4-3-2-4	空気極過電圧特性評価.....	100
4-3-2-5	交流インピーダンス測定.....	101



4-4	結果.....	102
4-4-1	構成材料との反応性評価.....	102
4-4-1-1	はじめに.....	102
4-4-1-2	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> と 8YSZ の反応性評価.....	102
4-4-1-3	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> と GDC の反応性評価.....	104
4-4-1-4	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> と LNF の反応性評価.....	107
4-4-2	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> を用いた空気極の電気化学特性.....	110
4-4-2-1	インピーダンス法による 3 種の空気極の界面抵抗測定.....	110
4-4-2-2	電流遮断法を用いた 3 種の空気極の過電圧測定.....	112
4-5	結果.....	116
4-6	参考文献.....	116
第 5 章 結論.....		118
業績リスト.....		121
	自著論文.....	121
	共著論文.....	121
	国際会議.....	122
	口頭発表.....	122
	特許.....	123
	謝辞.....	124

第一章

緒言

## 第1章 緒言

### 1-1 研究背景

#### 1-1-1 地球環境問題とエネルギー消費<sup>1), 3)</sup>

近年、エネルギーの大量消費や人工化学物質の大量使用などによる大規模な環境汚染、および生態系の破壊が地球のいたるところで進行しており、地球規模の環境問題が真剣に検討されている。特にエネルギーは、人類社会における活動の源泉であり、人類社会の発展は、エネルギー消費の不断の増大とともに築かれてきた。

地球の温暖化の原因のひとつとして、化石燃料の消費による炭酸ガスの増加が緊急かつ長期的な課題となっている。このような地球規模での問題を解決するための手段として、現在の石油を中心としたエネルギーシステムを見直す必要がある。

化石燃料の消費を抑制することは、大気中に放出される二酸化炭素の発生量を抑え、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、PM等の有害物質による大気汚染の抑制が可能となる。先進国の大都市において、単位面積当たりのエネルギー消費量が気象条件にまで影響を及ぼすようになっており、環境保全の観点や資源の有効利用の立場からもエネルギーの利用効率を高めることは非常に重要である。

#### 1-1-2 新エネルギーの定義と課題<sup>2)</sup>

新エネルギーは、「技術的に実用化段階に達しつつあるが、経済性の面での制約から普及が充分でないものや、石油代価エネルギーの導入を図るために特に必要なモノ」と定義されている。

新エネルギーの一例として自然エネルギーを変換する、太陽光発電や風力発電などが挙げられる。CO<sub>2</sub>などの大気汚染物質を排出せず、環境へ与える負荷が小さい等、石油依存度低下に資する石油代替エネルギーとして、エネルギーの安定供給の確保、地球環境問題への対応に資することから、持続可能な経済社会の構築などの意義を有している。しかし、自然エネルギーはそれ自体の持つエネルギー密度が非常に小さく、例えば太陽電池を作るために消費したエネルギーを回収するためには、数十年間発電を行なう必要があると言われている。そこで、石油に代わるエネルギーとして、炭酸ガスの排出量がほかの化石燃料

と比較して少ない天然ガスの利用促進が提唱されている。化石燃料に変わる自然エネルギーの開発には、今後も長い研究期間が必要とされ、エネルギー消費量の削減の観点からいえば、石油に代わる化石燃料の変換効率の向上が最も現実的かつ有効な方法である。

### 1-1-3 石油代価エネルギーとしての化石燃料の有効利用<sup>3)</sup>

化石燃料から効率よく質の高いエネルギーを取り出すことは、化石燃料の消費量の削減だけでなく、後世に貴重な化石燃料資源を残すことに大いに貢献する。質の高いエネルギーとは、一般に他のエネルギーに変換しやすく、変換の際に起こるエネルギー損失が極めて少ないものを示す。電気エネルギーはその代表格と言える。

変換効率の向上は燃料消費量の削減だけでなく、同時に生成する硫黄酸化物、窒素酸化物などの有害物質による大気汚染の抑制、外界への廃熱減少などの効果が期待できる。燃料電池や、超高压ガスタービン、クリーンエネルギー自動車などがこれにあたり、技術開発が盛んに行なわれており、特に燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換が可能のため、高い関心が寄せられている。

### 1-1-4 火力発電の電気エネルギーへの変換効率と課題 <sup>3)-5), 16)</sup>

従来の火力発電では、燃料の持つ化学エネルギーを熱エネルギーへ変換し、タービン等を用いて運動エネルギーへ変換した後、最終的に発電機で電気エネルギーへの変換に至る。エネルギーの変換過程が多く、変換に伴うロスが発生により高効率な発電システムが望めない。また熱エネルギーを機械エネルギーに変換するとき、理論的に生じる変換損がある。この損はカルノー効率 $\eta_{\text{car}}$ と呼ばれる。カルノーサイクルの理論熱効率は、高温熱源の温度  $T_1$  と低温熱源の温度  $T_2$  のみによって決まる。

$$\eta_{\text{car}} = (T_1 - T_2) / T_1 = (Q_1 - Q_2) / Q_1 \quad (1-1)$$

ここで  $Q_1$  と  $Q_2$  は高温と低温の熱源の貯留である。この式は低温熱源の温度を室温とすると、高温熱源の温度が高いほどカルノー効率が大きくなることを意味している。

水を熱媒体として使う火力発電では、水の物理的性質の制約から、高温高圧水(600°C, 30MPa)を用いた場合でも、理論効率は、**65.8%**となり、常用システムにおいては発電端で**40%**を僅かに超える程度である。

近年、発電効率を向上するために変換温度の高いガスタービンと後段に置かれた蒸気タービンを組み合わせた複合（コンバインドサイクル）発電システムが採用されている。

この発電方法は、圧縮空気中で燃料を燃焼させ、圧力でガスタービンを回した後、十分な予熱を有する排ガスで水を沸騰させ、蒸気タービンによる発電も行う方法である。関西電力が保有する兵庫県姫路第二発電所において最新鋭のシステムを導入し、**60%**の発電効率を実現している。

しかし、タービンの入口温度が **1600°C** に達する同システムは、熱伝導の低いセラミックなどの素材をタービンブレード表面へ加工する必要がある。また、循環水に不純物が含まれていると腐食障害や伝熱効率の低減、差圧上昇等が発生するため純水の使用が求められる。また、騒音対策設備として消音装置や防音壁の設置が必要であり、設備コストに問題が多い。

さらに交流電圧 **500kV** を超える火力発電の送配電には大規模な変電所、架空送電鉄塔や送電網が必要となるため、運用コストが膨大となる。東京電力における送配電に関する流通系コストは年間 **3000** 億を超え、送配電損失は電力平均で **5%**程度発生している。発電端の発電効率が高くとも運用上の損失に伴う発電効率の低下も課題である。

## 1-2 燃料電池の概略

### 1-2-1 燃料電池の基本原則<sup>3),6)-11)</sup>

我々が日常生活において馴染みのある電池は、携帯性に優れた乾電池（一次電池）、あるいは自動車や携帯電話等に搭載される蓄電池(二次電池)であろう。一次電池は、反応物質が電池容器内に充填されており、電気的に接続されると同時に化学反応が発生、放電が進む。そして反応物質が全て消費された段階で電池寿命となる使い切りの電池である。二次電池も同様に反応物質は電池本体に内蔵されており、放電が進むと反応物質が減少する。一次電池との差異は、充電によって逆反応を起こし、活物質を元の状態にすることで、電池としての

機能を回復させる。すなわち、充放電の繰り返しにより、活物質の可逆性があるうちは何度も使用することが出来る電池である。

燃料電池は、外部から反応物質である燃料と酸化剤を電池内部に供給し続けることに寄って電気を発生させる変換装置である。各電池の化学反応の素過程を示した図を以下に示す。

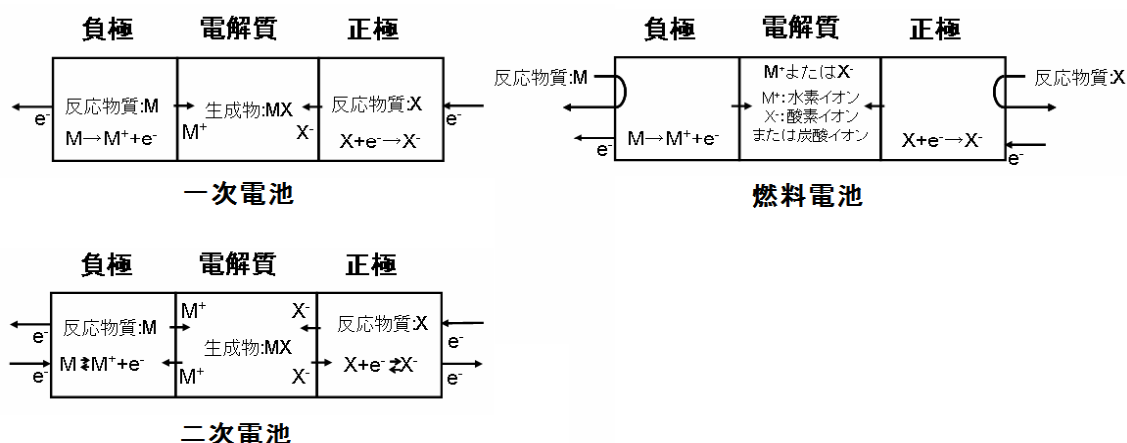
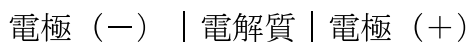


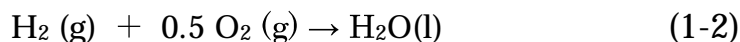
図 1-1 各電池の反応素過程

電池の基本構造は単セルであり、その構成は次のようになる。



燃料電池の種類によって、電解質の種類と移動するイオン種、電極反応と電極材料、運転条件などは異なってくるが、単セルの基本的な構造は同じである。燃料極には燃料（通常は水素）を空気極には空気中の酸素を酸化剤として供給し、常温または高温で動作させる。したがって、燃料電池は燃料と酸化剤が供給されるかぎり、二次電池のように充電することなく発電可能な特長がある。また熱機関を用いる発電方法と異なり化学エネルギーから電気エネルギーへの直接変換が可能のため、カルノー効率の制約がないといった特徴を有する。

以下に水素を燃料として用いた際の理論効率を求めてみる。全体の反応は、



であり、反応の際に生成エンタルピー $\Delta H$ を発する。燃料電池が利用できるエネルギーは熱以外のエネルギーとして自由に出し入れ可能なギブス自由エネルギー $\Delta G$ であり、生成エンタルピーとの関係は

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1-3)$$

T: 絶対温度

$\Delta S$ : 反応におけるエントロピー変化

1-3式で示される。与えられた温度で物質が存在するためにはエントロピーで示される物質固有の熱エネルギー ( $T\Delta S$ ) を必然的に保有しなければならないため、これらのエネルギーは利用できないのである。すなわち理論効率とは $\Delta G$ と $\Delta H$ を除算したものであり 25 °C で水素と酸素が反応し、水を生成する理論効率は D.D. Wagman 等の文献を元にした化学便覧等記載の標準生成熱から求めると

$$-285.83(\text{kJ mol}^{-1}) / -237.2 (\text{kJ mol}^{-1}) \times 100 = 83.0 \%$$

となる。以上の通り、燃料電池では、エネルギーの変換過程で熱エネルギーを経由しないため、高い効率が期待できる。

このとき、電池電圧となる標準起電力 E (V) はネルンストの式

$$-\Delta G = n F E \quad (1-4)$$

(n;反応に関与する電子数、F;ファラデー定数(C))

1-4式で表される。

反応に関与する電子数は2であるため、

$$237.2 \times 10^3(\text{J}) = 2 \times 96485(\text{C}) \times E(\text{V})$$

となり、水素－酸素燃料電池の標準起電力  $E$  は約  $1.23 \text{ V}$  となる。

上述したとおり、単セルでは理論的な起電力が  $1 \text{ V}$  程度であるため、より高電圧、大電流のものが必要とされる実用においては、この単セルを多段的に直列接続することによって、発電に必要な高い電圧・電力を得る必要がある。

直列・並列に配列したセルの集合体を、平面型ではスタック、管状型ではバンドルと呼ぶ。直列接続することによって高い電圧を取り出し、並列接続によって大電流にすることが可能となる。

燃料極 | 電解質 | 空気極 (+) | セパレータ | 燃料極 (-) | 電解質 | 空気極

複数の平面状の単セルを直列接続すると、気体の流路は、空気/燃料/空気…のように交互になる。そのため単セルの間には気体を分離するための仕切り板（セパレータ）を挟む必要がある。セパレータを挟んで片側の燃料極側に燃料を、空気極側に酸化剤を流すため、セパレータあるいは電極材料に流路を形成する必要がある。また、セパレータは空気と燃料を分離する材料であるとともに単セル間の電氣的接続を果たす必要がある。集電箇所まで電子が移動する距離が長いと、その間の電極抵抗によって電圧損失が生じてしまうため、セル全面から集電が行えるような形のセパレータであることが好ましい。

スタックをさらに大きな集合体になると高電圧と大電流を取り出せる発電装置になる。この集合体がモジュールであり、発電部本体になる。これに原燃料（電池用燃料として加工する前の石油系・石炭系などの燃料）の水素、メタンなどへの転換と供給、直流の交流への変換、廃熱の回収など、発電に直接、間接に関係する装置全体を付属して発電システムを構成する。



種類の違いによって、燃料の種類、高温の排ガスの処理方法などの燃料に係る部分が変わるが、システムの構成はほとんど変わらない。燃料電池システムの連携図を以下の図 1-2 に示す。

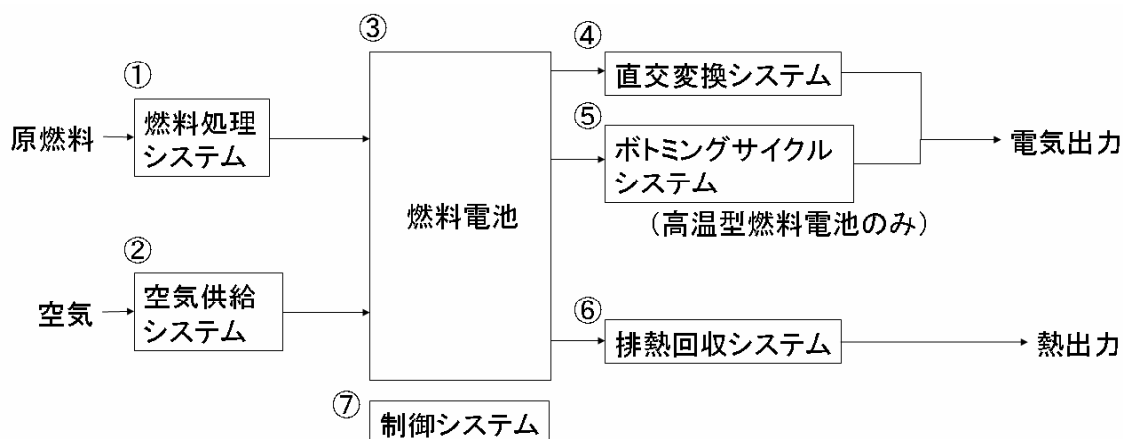


図 1-2 燃料電池発電プラントの一般的なシステム構成概念

### ①燃料処理システム

燃料を水蒸気改質して、水素、一酸化炭素、あるいはメタンに変える部分である。PAFC、PEFC では改質器と一酸化炭素変成器（シフト反応装置）からなるが、MCFC、SOFC では一酸化炭素が燃料になるのでシフト反応器は必要ない。改質・変成された水素主体の燃料は、燃料極に送られる。改質の熱源は、燃料極からの排出燃料であって、その一部を再び改質器の燃焼室に戻して燃焼熱から得る。燃料中の硫黄分は脱硫装置を設置して除去する。

### ②空気供給システム

電池本体、水蒸気改質反応（改質の熱源としての燃料の燃焼用）に必要な空気を供給する。常圧システムでは空気の供給に送風機を用いる。加圧システムでは、圧縮機を用いて空気を加圧する。

### ③燃料電池

モジュールと呼ばれる発電部本体が主体になる。燃料を化学的に酸化して、直流電力に変える部分である。

#### ④直交変換システム

燃料電池から発生する直流電力を、交流電力に変換する装置である。一般にはインバーターを用いて交流に変換する。電力系統にも連係するか、あるいは負荷に直結・供給する。連係に伴う電圧、周波数の制御も行う。変換の効率は低いものは90%程度である。

#### ⑤ボトミングサイクルシステム

SOFCの後段に、ガスタービンと蒸気タービンを結合して発電する。

SOFCの廃熱温度が高いので、ガスタービンや蒸気タービンを結合したサイクルの構成が可能である。

#### ⑥排熱回収システム

排熱を利用して燃料・空気の予熱、改質器の熱源に用いるための系一式をいう。

#### ⑦制御システム

燃料電池発電プラントの起動・停止と負荷運転操作を可能にする制御装置で、制御演算コンピュータと計測・制御機器からなる。発電システム全体の制御・監視・保護を行う。

また、発電システム規模に影響されることなく騒音や振動も少ないことからノート型パソコンや携帯電話などの小型電子機器や自動車、船舶、民生用・産業用のオンサイト発電装置などの幅広い用途の電力供給エネルギー源として期待されている。

## 1-2-2 燃料電池の種類と特徴 (3), (6)-(8), (10)-(15)

燃料電池の種類現在開発されている燃料電池は、リン酸形（PAFC）、溶融炭酸塩型（MCFC）、固体高分子形（PEFC）固体酸化物形（SOFC）の4種に大別できる。各種燃料電池の概要を表. 1-1 に示した。また各々の燃料電池の特徴についても後述する。

表. 1-1 各種燃料電池の特徴と種類

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
	固体高分子形	りん酸形	溶融炭酸塩形	固体酸化物形
電解質	高分子膜	りん酸	溶融炭酸塩	安定化ジルコニア
イオン導電種	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
燃料	水素	水素	天然ガス・LPG メタノール・軽質油 石炭ガス	天然ガス・LPG メタノール・軽質油 石炭ガス
触媒	白金	白金	非白金	非白金
作動温度(°C)	低温型		高温型	
	80	200	600~700	700~1000
発電効率	30~45%	35~45%	45~60%	45~65%
主な用途	家庭用電源 自動車用動力源	分散配置電源	分散配置電源 火力代替電源	分散配置電源 火力代替電源
通信ビル規模での適用性	△	○	◎	◎

## リン酸形燃料電池 (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)

リン酸水溶液を電解質とし、運転温度は 170～200°C で動作する。燃料は、水素が主体で、酸化剤として空気中の酸素を使用する。電解質に用いられているリン酸は、液体の酸塩基の中では蒸発させずに最も高温で用いることのできる電解液である。希釈水溶液の状態にあるリン酸は弱酸であり、イオン導電率は低いですが、200°C 付近において、濃度 95%以上であれば一部が縮合してピロリン酸になり高いプロトン導電性を示す。電解質を含んだ電解質板を燃料極と空気極が挟み込む形となっており、ひとつのセルの一边は、数 10cm から 1m 程度の長さで、厚さは数 mm 程度で構成されている。アメリカでは、1967 年からガス会社を中心として研究開発が始まり、日本でも 1981 年には 4500 kW 級の発電プラントが稼動している。発電効率は 45%を目標とし、熱を利用したコージェネレーションシステムとしての全エネルギー変換効率は、70%以上を目標として開発している。現在 PAFC は 4 万時間以上の運転が可能になっている。寿命要因には、触媒の劣化（白金が溶解、析出を繰り返すことによる粒径の肥大、凝集）、耐食性、リン酸の管理があるが、リン酸管理が最も重要なポイントでいかにリン酸を外部に出さずにセル内に保持するかがノウハウとなっている。しかしながら、要求寿命を満たすことのために使用できる材料としては、導電材ではグラファイト化の進んだカーボンや白金。絶縁物では、シリコンカーバイドや PTFE など材料が限られることと量産化が進まないことによる高コスト体制から抜け出せず、主に製造コスト、改質機や熱交換器などの周辺システムの設置およびメンテナンスなどの経済性の点で課題が残されている。

国内のリン酸型燃料電池システムの主要メーカーは、近年東芝燃料電池システムズが撤退したため、富士電機システムズが挙げられる。同社製の 100 kW PAFC は、2008 年には燃料電池として初めて日本での消防用非常電源の認定を受けるなど、高い信頼性を獲得している。

## 熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)

熔融状態にある炭酸塩を電解質として使う。運転温度は、炭酸塩の融点温度以上が必要で、**600～700 °C** で動作する。溶解状態になると+と-のイオンに分離し、これらのイオンが移動する性質を利用し電池反応を起こす。電解質として用いられる熔融塩は、炭酸リチウム  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と炭酸カリウム  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を混合したものが用いられる。電解質を維持するために熔融塩形の電解質はその構造を維持するためにアニオンを供給しなければならない。酸素を含むアニオンを持つ例として硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩等が挙げられる。燃料極には、**Ni** 系多孔質焼結体。空気極は酸化 **Ni** 系の多孔質焼結体を用いる。高温動作のため **Ni** が反応を促進させるための触媒の働きをする。エネルギー変換効率が高く **45～55%** の高い発電効率が期待でき、燃料に多様性があるため、経済的な発電装置として、**1970** 年代後半にアメリカで研究が始まった。作動温度が高いため蒸気タービンの熱源としての廃熱利用が可能である。しかし腐食性の高い電解質を使用しているため、材料の安定性や耐久性が問題となる。特に空気極の **NiO** が溶解して電解質板中を燃料極側に拡散し、燃料の水素によって還元されて金属ニッケルとして析出し短絡することが寿命制限因子と考えられている。さらにサーマルサイクルには弱く、熔融塩の融点をまたぐようなサーマルサイクルをかけると、電解質が破損し、**3-5** 回で故障に至ってしまう。また、燃料極の変形および腐食、空気極の溶出などによる耐久性・信頼性にも不安があり、排出ガス中の水素濃度が低いため、触媒燃焼による燃焼のための改質器の開発など課題も多く残されている。

**2005** 年の愛・地球博では **IHI** 製の **MCFC** システム が会場内レストランから廃棄された生ごみをメタン発酵させ得た燃料ガスを用いて発電効率 **42%** (**LHV 38%** (**HHV**)) を達成している。日本燃料電池株式会社は **FCE(Fuel Cell Energy)** 社 (常圧運転型) と販売契約を結び、**MCFC** システムの商用展開を行っていたが、近年の撤退に伴い現在では国内販売がなされていない。

## 固体高分子形燃料電池 (PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell)

電解質には、イオン交換膜として知られる、イオン交換基を固定したポリマーに含ませてイオン伝導性を発現させるフッ素樹脂系スルホン酸膜が用いられる。燃料極と空気極は、共にガスが透過しやすい多孔質のカーボンに触媒の白金を塗布したものが使用される。水溶液ゲルが高いイオン伝導性を示し、かつ、安定な温度範囲で動作されるので、運転温度は **100°C** 程度に限られるが、三相界面長の伸長によって出力容積密度 **2kW/L** が達成されている。

また、発生する熱回収を含む熱効率も高いため、家庭用コージェネレーションとしても利用されている。ただし、導電体が  $H^+$  であるため、燃料ガスに用いることができるのは、水素のみであり反応に必要な水分管理や、低温動作に伴う白金触媒の一酸化炭素被毒など課題もある。PEFC は **1995** 年ジェミニ5号に搭載され、宇宙という特殊な用途ではあるが、初めて実用化された燃料電池である。寿命要因は触媒の劣化のほか、電解質自身の劣化があるとされている。ロバスト性を高めるため、電解質にとって苛酷な条件である高温・低加湿雰囲気下でも耐えるように電解質、電極ともに研究開発が行われている。

作動温度が低いため、負荷追従や起動停止が容易で小型軽量化が可能な利点を有するため、家庭・車載・ポータブルなどが様々な用途で開発されている。

### <家庭用 PEFC>

**2009** 年度よりエネファームとしてパナソニック、ENEOS セルテックおよび東芝燃料電池システムから商用化されている。なお、エネファームという名称は、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) が家庭用燃料電池の認知度を高めて普及を促進するために業界統一名称として決定したものである。

総合効率は LHV 基準で **95%** を達成しているが、給湯に付随した発電装置という位置づけがあるため、貯湯ユニットが満たされると発電は停止するよう設計されている。そのため、欧米の家庭などの給湯量が高い場合において有効に働くと考えられるが、国内においては給湯過剰の傾向にあり、運転時間が短くなってしまう。

燃料種		都市ガス(13A)
電気出力	定格出力	750(W)
	出力範囲	200~750(W)
熱出力	定格出力	1080(W)
	出力範囲	210~1080(W)
発電効率(定格)		LHV:39% HHV:35.2%
熱回収効率(定格)		LHV:56% HHV:50.6%
総合効率		LHV:95% HHV:85.8%
本体寸法		幅:400 奥行き:400 高さ:1850(mm)
質量(乾燥時/運転時)		90(kg)/95(kg)
最大消費電力		500(W)(起動時) 凍結予防を除く
騒音値		38(dB)



図 1-3 パナソニック製家庭用エネファーム概要

### <車載用 PEFC>

燃料電池車は燃料電池を利用して走行する自動車であり、燃料電池をバッテリーの充電にのみ利用するものでも燃料電池車に含める。ただし補助電源 APU に燃料電池を利用した自動車は含めない。2002 年に国内で商用化された燃料電池車(FCV)はホンダ、トヨタの二社からのもので販売形態はリースのみであった FCV は、2014 年 12 月トヨタ社から「MIRAI(ミライ)」として 723 万円の価格で発売される。

燃料電池車の普及には、燃料電池車そのもののコストを低減することもさることながら、PEFC の場合、燃料に水素しか使用できないため、水素燃料の価格低減、及び水素インフラの普及も必要となる。水素貯蔵用の水素ステーションの整備費は、一般的なガソリンスタンドと比較し、4~5 倍程度と以前高く、自動車に用いる高圧水素タンクについても高コストの高強度の炭素繊維を用いる必要がある。また、燃料電池システムの価格においても初期段階では電解質

膜のコスト、普及段階では触媒やセパレータが大きな割合を占めると考えられ、部材を中心とした低コスト化が求められる。

#### <ポータブル PEFC>

バッテリーの容量不足対策として携帯機器を長時間連続して利用するための電源システムとして位置付けられる。充電フリーや軽量性においてメリットがあり利便性を向上することが出来る。ただし、携帯機器のサイズに合わせて小型化するには高い技術が必要である。

2009年には東芝製「Dynario (ディナリオ)」、2011年には京都のアクアフェアリー株式会社製「AF-M3000」が販売されている。

#### 固体酸化物形燃料電池 (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)

将来の電気事業用発電方式の有力な候補として期待される燃料電池である。イオン伝導性を示す酸化物を用いて高温で動作する SOFC は W. Nernst によって 1900 年に報告されている。他の燃料電池と比較した際の大きな特徴は、電解質に固体酸化物すなわちセラミックス系の薄型電解質を用いることである。電解質に用いるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 等は、熱衝撃に強く機械的強度が高い特徴を有しており、600~1000°C 付近になると、酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)が移動するようになる。特徴としては MCFC 同様に燃料の内部改質が可能であり、導電種が O<sup>2-</sup>であることため、CO 被毒の問題がない。また、排熱を利用したコジェネレーションシステムの構築によって総合発電効率を高く出来る。また、構成材料が、全固体であるため、材料の選定により信頼性が大きくなる。などが挙げられる。さらに発電規模が大型のものに限られる MCFC に対して SOFC はモジュールによって任意に発電規模を変えられるため、家庭用の小型のものから、業務用の大型のものまで広範に及ぶ。



SOFCの構成部材は、全て固体で構成されるため多様な構造を取ることが出来る。これまで提案・検討されているのは、円筒形(縦縞、横縞)、平板(筒状縦縞、自立膜)、一体型(積層)などである。図1-4に各構造を示す。構造によってガスシール方法、電流経路、作成方法などの相違がある。

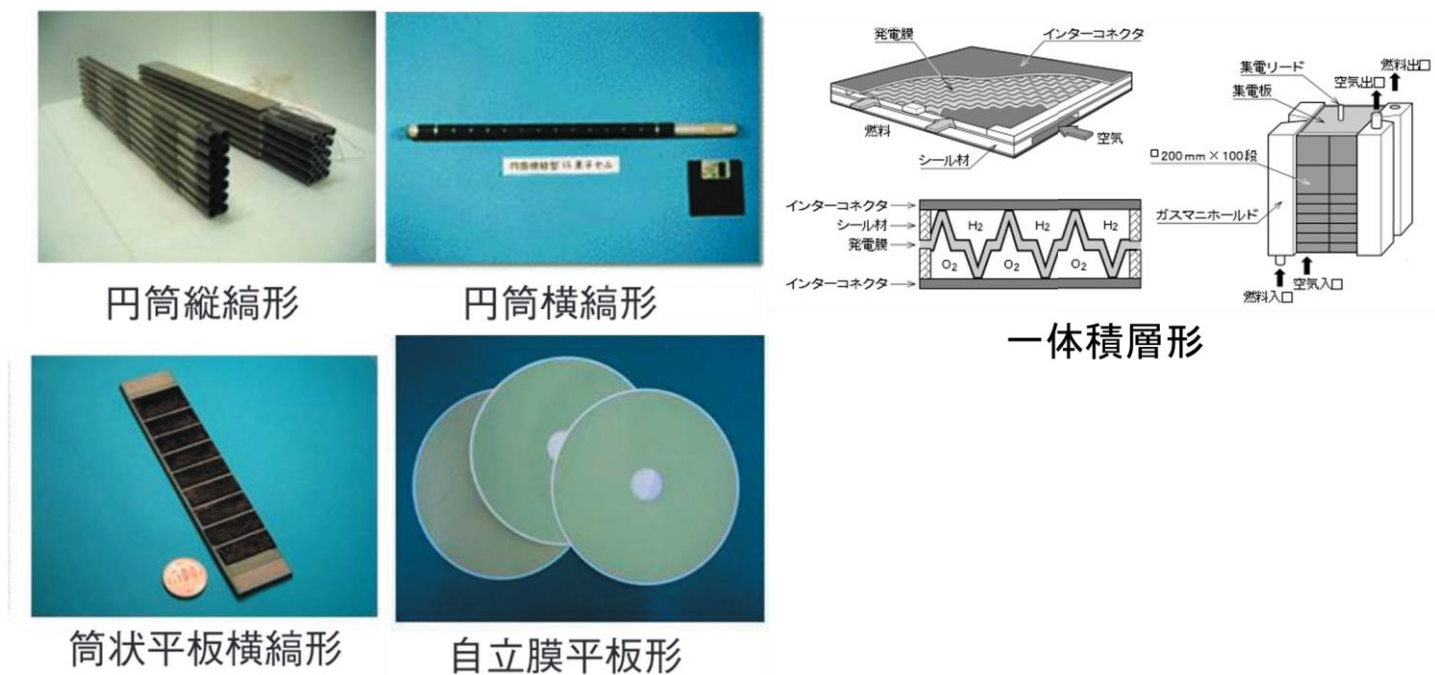


図 1-4 SOFC におけるセルの様々な形状

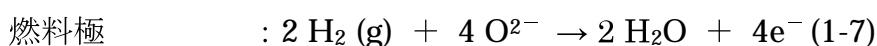
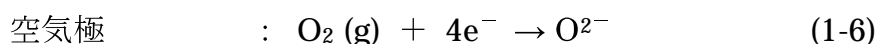
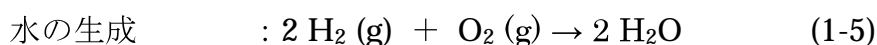
また、高温動作のため電極反応が早く、白金等の高価な触媒を必要としない。さらに天然ガスなどのあらゆる燃料を用いることが可能であり、さらにマイクロガスタービン発電や熱電発電と組み合わせたコジェネレーションが検討されている。

現在の発電方式の中で最も高い発電効率を得ることができるものの、セラミックスが主な構成材料であるため、破壊されやすい・材料の選択の幅が狭い・起動および停止に長時間を要するなどの問題点が挙げられる。

1-3 固体酸化物燃料電池 (SOFC) の概略 <sup>3)</sup>

## 1-3-1 動作原理

SOFC における電気化学反応の基本は水素の酸化による水の生成である。酸素 1mol あたりの反応として現すと、1-5~1-7 式のようなになる。



電解質中を移動するイオンは、酸化物イオン( $\text{O}^{2-}$ )である。空気極側には、酸素を含む酸化剤ガスを流し、空気極に含まれる自由電子と結合させ、酸化物イオンを生成する。電解質中を酸化物イオンが通り、燃料極側で、 $\text{H}_2$  などの燃料ガスと反応し、水を生成し電子を外部回路へ放出する。外部に抵抗をはさむことで、発電を行い、ガスを供給し続けることで、その反応は進行し続ける。反応を基にした単セルの動作原理の概略を図 1-5 に示す。

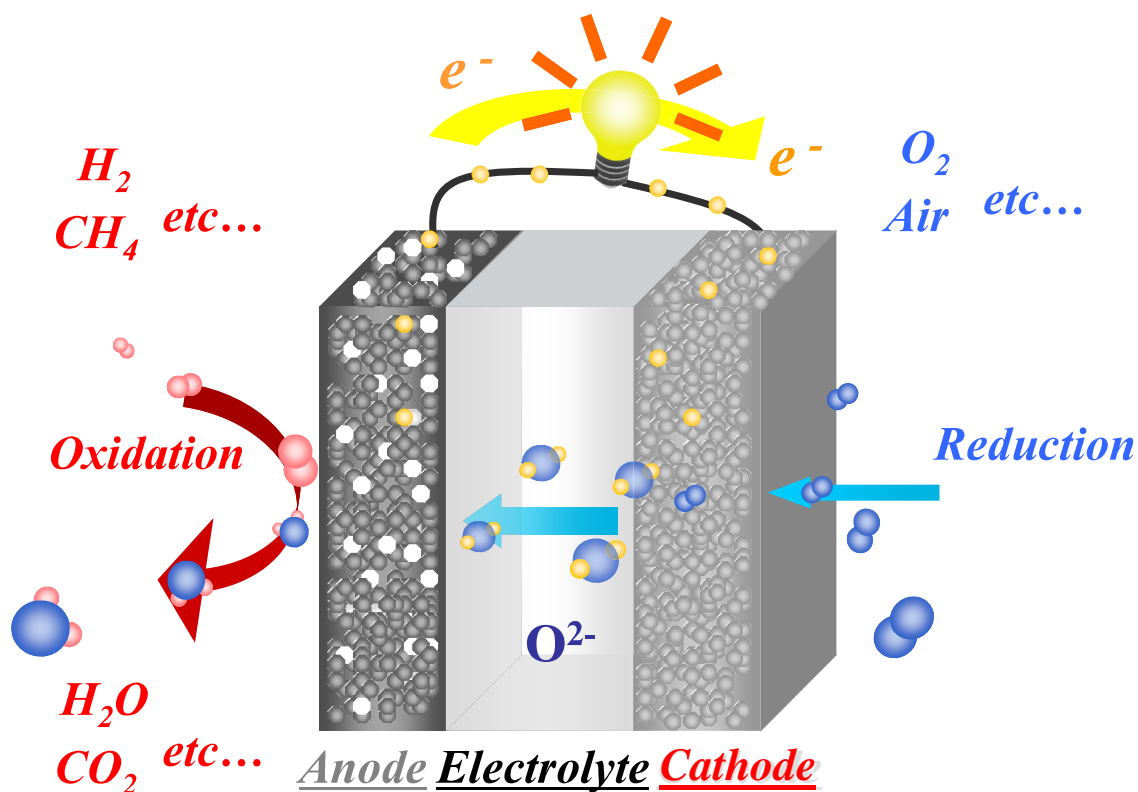
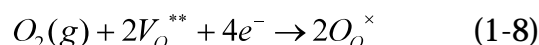


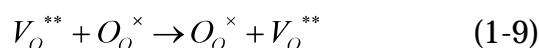
図 1-5 動作原理の概略図

空気極において、気相中の酸素が電極内にある自由電子と反応し酸化物イオンを生成する。気相中の酸素は、電極上に吸着・解離し、反応場において電子と結合することで、酸化物イオンになる。



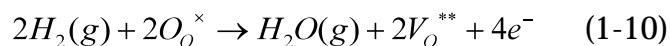
\*点欠陥を表すためにクレージャー・ピンク (Kreger-Vink) による表記法を用いた。この表記法は、格子点と格子間原子には元素記号を使い、空孔は V で表す。空孔には元素の種類を下付きに添え、格子間原子には元素に下付きの i を添えて表す。もとの電荷を基準とし、欠陥が正の荷電を持つときは、上付きの点 (\*), 負にはプライム (')、電荷に変化がないとき、あるいは中性のときには上付きの掛ける記号 (x) を付ける。

電解質材料には、一般的に 1000 °C 付近で高い酸化物イオン電導率を有する(イオン輸率が 0.99 以上の)ZrO<sub>2</sub> 系電解質が用いられる。空気極で精製した酸化物イオンは電解質に移動し、電解質中の酸素空孔と位置を交換しながら雰囲気酸素分圧の低い燃料極側に移動する。



燃料極側に供給された水素は、電極上で吸着・解離し、水素原子になる。

このとき、燃料極界面に到達した酸化物イオンと反応することで、水を生成する。



これらの電気化学的反応によって、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することが出来る。

### 1-3-2 SOFC の起電力

SOFC による発電は、空気極側の酸素分圧と燃料極側の酸素分圧の差を利用する。すなわち、燃料極側の酸素ポテンシャル  $\mu(\text{O}_2, a)$  と空気極側の酸素ポテンシャル  $\mu(\text{O}_2, c)$  の差が、酸化物イオンが移動するための駆動力になり、起電力となる。

$$\Delta G_f = \mu(\text{O}_2, a) - \mu(\text{O}_2, c) \quad (1-11)$$

このとき、起電力とギブスエネルギーとの関係は、ネルンストの式によって与えられる。 $\Delta G_f$  は水の生成ギブスエネルギー、 $n$  は酸素 1 モル当りの反応に関与する電子数である。水素から水 1 モルが生成する反応では、 $n=4$  になる。1-4 式に 1-11 式を代入すると、1-12 式になる

$$E = (1/4 F) [\mu(\text{O}_2, a) - \mu(\text{O}_2, c)] \quad (1-12)$$

酸素分圧  $P(\text{O}_2)$  と酸素ポテンシャル  $\mu(\text{O}_2)$  との間には、1-13 式の関係がある。

$$\mu(\text{O}_2) = \mu^\circ(\text{O}_2) + RT \ln P(\text{O}_2) \quad (1-13)$$

標準状態の酸素ポテンシャルは  $\mu^\circ(\text{O}_2) = 0$  となる。1-12 式に両電極の酸素ポテンシャルを代入すると、起電力は 1-14 式によって与えられる。

$$E = -\left(\frac{\Delta G_f}{4F}\right) - \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[ \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)}, a \right] + \left(\frac{RT}{4F}\right) \ln P(\text{O}_2, c) \quad (1-14)$$

### 1-3-3 端子電圧の内容

両極の酸素ポテンシャルから求めた起電力は、開回路状態での電位差(OCV: Open Circuit Voltage)であり、外部へ電流を取り出した場合、電池の内部抵抗によって端子電圧は、理論値よりも低くなる。

内部抵抗は、電池構成材料のオーム抵抗と過電圧の総和で 端子電圧  $V$  は、1-15 式で表される。

$$V = E - I(R_a + R_e + R_c) - (\eta_a + \eta_c) \quad (1-15)$$

ここで、 $R$  は各構成材料のオーム抵抗であり、 $\eta$  は両電極における過電圧である（下付の文字  $a$  は燃料極、 $c$  は空気極、 $e$  は電解質を示す）。

材料の電氣的な抵抗であるオーム抵抗は物質固有の値である。したがって、オームの法則に従い、電流密度の増加と共に端子電圧は減少する。過電圧には、活性化過電圧と濃度過電圧があり、反応過電圧は主として電極の反応活性に支配的である。電極における酸素の還元反応や燃料の酸化反応速度が速ければ、反応過電圧は小さくなるといえる。濃度過電圧は、気相から反応場への反応物質の供給(燃料極側では燃料ガス等)が充分に行われないうち、あるいは反応した物質の電極近傍からの離脱・除去が充分でないときに、反応場と電極外部表面との濃度差によって生じる。電流密度が小さく濃度差が小さいときには濃度差に基づく起電力の差は小さいが、電流密度が大きくなると電極表面と電極・電解質界面付近の濃度差は更に大きくなる。

空気極において、窒素と酸素の混合気体である空気から酸素が消費されると、電極表面と、電極電解質界面の間に酸素の濃度勾配が生じる。燃料極においても、水素が消費され、水蒸気が生成するため、水素と水蒸気に逆の濃度勾配が生じる。これらの減少は、両極間の酸素ポテンシャルの差を低下させ、端子電圧の減少につながる。

### 1-3-4 過電圧成分の評価手法

#### 1-3-4-1 複素インピーダンス測定法<sup>3)</sup>

複素インピーダンス法では、作用極と対極の間の直流分極成分に僅かな電圧の交流成分を乗せ、周波数を変えて電流とその位相差を測定する。反応気体中の電極間に交流を加えると、電極反応による電圧と電流の位相のずれを信号として読み取る。

インピーダンス測定法では、等価回路との対応によって抵抗成分と容量成分が分かるので、その結果を電気化学的に解釈する。等価回路は、電極/電解質界面の抵抗を電気回路に等価として表したものであり、抵抗成分と容量成分を並列においた回路として解釈することができる。この解析から、電解質のオーム抵抗と電極反応に基づく抵抗を得ることができる。オーム抵抗には、電解質自体の抵抗のほか、電解質の粒界抵抗、電極抵抗が含まれる。電極反応の抵抗には、反応体がイオンになる反応、あるいはその逆の反応の過程、反応体が電極に到達する拡散などが含まれる。このほか、電解質、電極、電気化学の容量成分も得ることができる。

複素インピーダンス測定結果を図示する方法として **Cole-Cole**・プロットによる複素平面表示法がある。その代表的な模式を図 1-6, 7 に示す。

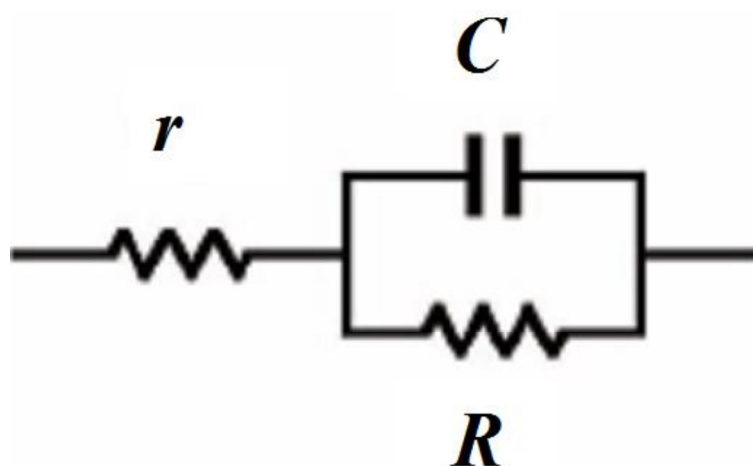


図 1-6 等価回路

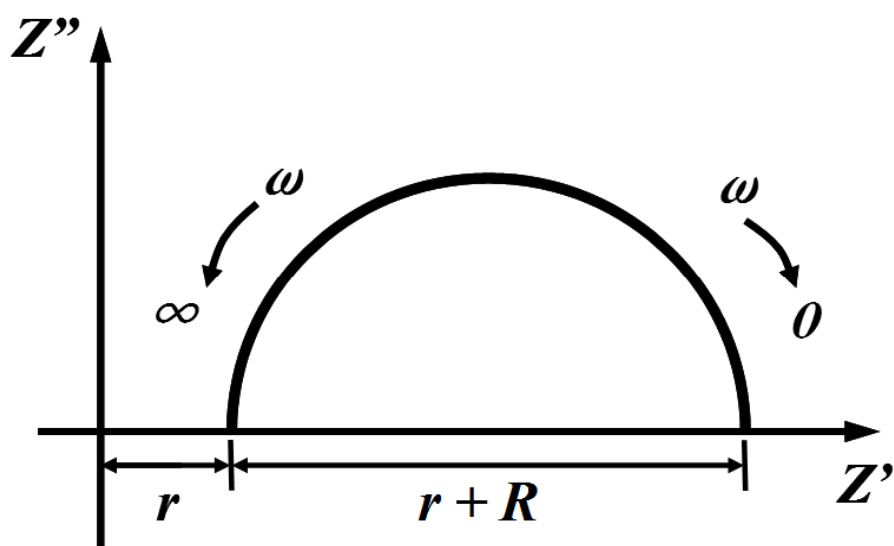


図 1-7 複素平面表示 (Cole-Cole プロット)

$r$  : 電解質の抵抗

$R$  : 電極反応抵抗

$C$  : 電解質/電極間の二重層容量

$\omega$  : 周波数

複素インピーダンス法では、電極間に交流を印加する。半周期ごとに電流の向きが変わり、カソード反応とアノード反応が繰り返させる。振幅の大きく、50 Hz 程度の低い周波数領域では電極は大きく分極する。周波数が 1 kHz 以上になった場合、巨視的な分極は大幅に低減する。設定した直流電圧に、印加交流の過電圧として  $\pm 5$  mV 程度重ねると円弧が得られ、設定電位（通常、気相/電解質間の平衡電位）近傍の値になる。この方法によって、設定電位における電極反応を乱すことなく界面インピーダンスが得られる。

複素インピーダンス測定は、電極の性能を判定する手段として用いられるので、Cole-Cole プロット図と電極反応との関係を取り上げる。電極間に交流を印加すると、電圧  $e(t)$  と電流  $i(t)$  は時間  $t$  の関数として変化する。電圧が最大の時を  $t=0$  とすると、

$$e(t) = E_m \cos(\omega t) \quad (1-16)$$

$$i(t) = I_m \cos(\omega t + \Phi) \quad (1-17)$$

ここで  $\omega$  は角周波数、 $\omega = 2\pi f$  ( $f$ : 周波数)、 $E_m$  と  $I_m$  は電圧と電流の最大値、 $\Phi$  は位相角。RC 直列回路では  $\Phi = \pi/2$  になるので、 $i(t) = I_m \sin(\omega t)$  になる。交流を複素平面のベクトルで表すために、 $x$  軸を複素平面の実数軸、 $y$  軸を虚数軸、複素数の絶対値を交流の絶対値、偏角を交流の位相にとる。抵抗  $R$  と容量  $C$  の直列回路に交流を印加すると、1-18 式と 1-19 の交流電圧と電流は次のようになる。

$$E = E_R + E_I \quad (1-18)$$

$$E = I + Z \quad (1-19)$$

$E_R$  と  $E_I$  は実数部と虚数部に対応する交流電圧である。インピーダンス  $Z$  は、次の式で与えられる。

$$Z = R - jX = R + 1/j\omega C \quad (1-20)$$

ここで  $j$  は虚数単位、実数部  $R$  は抵抗、虚数部  $X$  はリアクタンスである。

$$Z = (R^2 + X^2)^{1/2} = [C]^{1/2} \quad (1-21)$$

$$\tan \phi = X/R = 1/(\omega R C) \quad (1-22)$$

複素インピーダンス表示法では、図 1-7 に示されるように、 $Z$  と  $Z''$  の関係は半円になる： $\omega \rightarrow \infty$  では  $r$ 、 $\omega \rightarrow 0$  では  $r + R$  になるので、その差（直径） $R$  は反応抵抗になる。 $-Z''$  が最大（弧の頂点）の  $\omega_0$  では  $\omega_0 = (R E C_E)^{-1}$  となるので、この関係から  $C_E$  が求められる。理想的に作られた電極/電解質を含む反応系では、電解質の抵抗、粒界抵抗、電極反応抵抗の測定例などがそれぞれ分離した円弧になる。



## 1-4 各構成材料に求められる性質<sup>3)</sup>

### 1-4-1 燃料極

燃料極には、還元性雰囲気下中で化学的に安定な金属が用いられている。燃料極材料に求められる性質として、水素吸着能があり、電子伝導性が高い。他の構成材料との両立性が高く、焼結しにくく多孔質であることが求められる。

1000°C の還元性雰囲気下で使用できる材料は Ni、Co、貴金属 (Pt、Pd、Ru 等) に限られる。Ni は他の金属材料に比べ安価で、水素との親和性が充分に大きいため、燃料極材料として適当である。反応場の増大、熱膨張率の近似化や電極の焼結を防ぐために Ni と YSZ の混合物が用いられる。

### 1-4-2 電解質

電解質に何を使用するかによって、構成材料の種類と電池反応が決まり、導電率の大きさと熱化学的安定性が動作温度を決める。電解質材料に求められる性質として、イオン導電率が高く、高温の酸化、還元雰囲気中において熱力学的に安定。熱膨張率が他の構成要素と合致することなどが挙げられる。イオン導電性が高いほど電池の内部抵抗は小さくなり、発電効率は大きくなる。水素と酸素を隔離するため、酸化・還元雰囲気(1~10<sup>-25</sup>atmO<sub>2</sub>)の条件化で安定かつ緻密である必要がある。また、他の構成材料と接合して用いられるため、熱膨張率が合致しないと、界面に熱応力が発生し機械的破壊が起きてしまう。

電解質材料としては Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した安定化ジルコニア ZrO<sub>2</sub>(以下 YSZ)が一般的に用いられている。しかし 1000 °C において YSZ の導電率は 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> であり、SOFC の作動温度を高温にしている要因の一つとなる。上述の条件をほぼ満たしているため、電解質材料として優れた性質を持つ。

### 1-4-3 空気極

空気極は、酸素が電子と反応し、酸化物イオンになる反応場であり、外部負荷から反応場へ自由電子を供給する導電経路でもある。材料としては、高い電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物が広く使われている。

#### 1-4-3-1 空気極材料に求められる条件

空気極材料に求められる性質としては、以下の条件を満たすことが望ましい。

##### ① 製造および、動作時の条件下で熱力学的に安定であること

電極材料は、製造あるいは動作時に、高温の酸化雰囲気中に晒されることから、蒸発、熱分解が起こらない物質を用いる。

##### ② 電子伝導性とイオン導電性が高いこと(混合導電性)

電極反応に必要な電子を反応場に供給するための電子伝導性と、電極表面および内部の酸化物イオンの移動を容易にするため、イオン導電性が必要となる。

##### ③ 酸化物イオン生成の反応場になること

気相の酸素は、電極表面において、吸着・乖離し電子と反応するために、酸素との親和性が要求される

##### ④ 他の構成材料との化学反応性が小さいこと

電極材料は、電解質またはインタコネクタと接合して用いられる。相互拡散、固相反応が起こると、材料が変質し、電極性能の低下が起こる。

##### ⑤ 焼結しにくく、多孔質が維持できること

製造あるいは動作時には高温の酸化雰囲気中に長時間暴露されるので、焼結が進行しやすい。焼結すると電極の表面積と気孔が減少するので、反応場が減り、電極性能が低下してしまう。

##### ⑥ 電解質との熱膨張率が同等であること

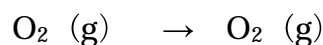
電極材料は、電解質、インタコネクタと接合しているので、熱応力による機械的破壊を避けるためには、熱膨張率の近似化が必要となる。

1-4-3-2 空気極における反応メカニズム

空気極における電極反応は、次のような様々な反応過程で成り立っている。

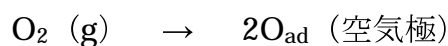
## ① 気相酸素の多孔電極・電解質表面近傍への移動および拡散

空気中の酸素が多孔質電極内に移動(拡散)する。



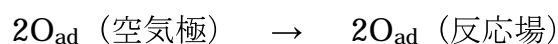
## ② 気相酸素の電極上への吸着と解離

電極層内部に入った酸素分子は、電極上に吸着し、さらに原子に解離する。この原子は化学吸着の状態である。



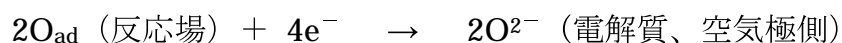
## ③ 吸着酸素の電極上の移動

吸着原子  $\text{O}_{\text{ad}}$  は、電極酸化物上を移動し反応場に向かう。反応場は、多孔性電極の場合、電極／電解質／気相の三相界面になる。



## ④ 吸着酸素原子と電子の反応

反応場において、吸着酸素は電子と反応して酸化物イオンになる。



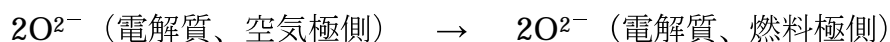
## ⑤気相酸素の反応場での直接反応

気相の酸素が反応場としての電極／電解質の界面に直接衝突し、電子と反応する可能性がある。

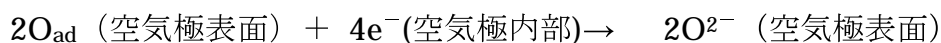
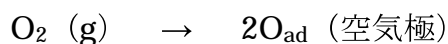


## ⑥ 酸化物イオンの燃料極への移動

生成した酸化物イオンは、電解質中を透過し、燃料極側へ向かう



空気極では、上記の反応過程のほかに電極中を酸化物イオンが移動する過程もある。ある種の電極材料および緻密な酸化物薄膜で電解質が覆われている電極では、気相の酸素分子および吸着酸素原子が、電極の表面で電子を受け取り、酸化物イオンとなる。式で表すと次のような反応になる。



上記の各素反応過程は、それぞれ独自の反応速度を持っているので、これらの反応の組合せによって燃料が電気化学的に酸化され、反応経路と速度が決まる。金属、酸化物の材料の種類を問わず、電極上での酸素還元素反応過程を示すと、図 1-8 のようになる。

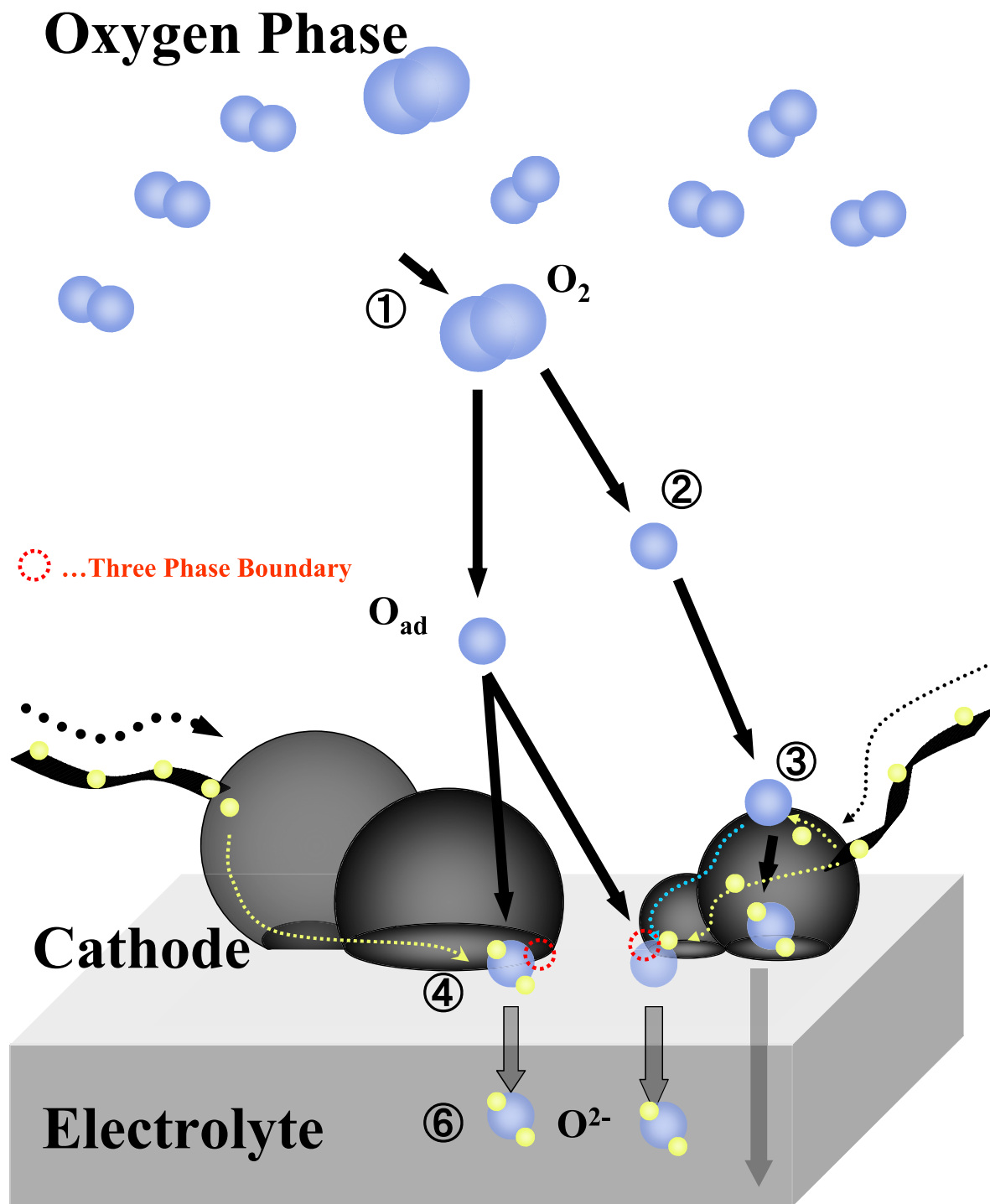


图 1-8 空氣極反應素過程 <sup>3)</sup>

#### 1-4-4 インタコネクタ

燃料電池単セルでは、一般的に数～数十 W 程度の出力しか得ることが出来ない。実用電力を得るためにはセルを積層しスタック化することで出力を向上させる必要がある。インタコネクタはセルを電氣的に直列に接続し、燃料と空気を物理的に隔離する機能を有している。酸化/還元雰囲気曝されるため、広い雰囲気酸素分圧下( $1 \sim 10^{-30}$  atmO<sub>2</sub>)で化学的に安定であること。電氣的接続材料として高い電子導電性を有すること。他の材料との熱膨張係数の整合すること。酸素の物理的透過を防ぐため緻密体であることが求められる。

従来 1000°C 程度で動作する SOFC においては、広い酸素分圧範囲において安定である LaCrO<sub>3</sub> 系ペロブスカイト型酸化物が用いられていたが、成形の難易度が高く電気化学的蒸着(EVD)法等を用いて作製したセルの表面に緻密膜を形成する必要があった。

近年では、製造コストの削減を実現するための検討により運転温度領域が 800 °C 程度に下げられてきた。これにより Fe-Cr 系合金材料の適用が検討され始めた。同材料を用いることで、従来のセラミック材料と比較し、成形性、熱・電子伝導性、機械的強度、ガスの非透過性等が飛躍的に向上する。しかし、合金表面に形成される不動態皮膜が気相拡散し電気化学反応が阻害される課題が発生している。

## 1-5 SOFC の作動温度の低減と課題 3), 17)-24)

1-4-4 項で記載の通り、従来の SOFC ではその作動温度が 1000 °C と高く、セルスタックを構成する材料が何れもセラミックスであったため、加工・成形および製造コストを下げるのが困難だった。さらに構成材料間の反応や焼結に伴う電極特性の低下に起因する発電効率の低下が問題となっていた。SOFC の長期安定動作の観点から炭化水素燃料の改質反応を起こすための排熱・燃焼熱でまかなう範囲の温度領域(700 °C 程度)に作動温度を下げるのが有効であると考えられる。

もっとも 1000 °C で用いるセルおよび Fe-Cr 系の金属インタコネクタを用いたスタックを 800 °C 程度で運転しようとした場合、大きく 3 つの課題が発生する。

1 つ目は作動の低温化により主に空気極の反応素過程における酸素分子の酸化物イオンへの還元反応の抵抗増加によって過電圧が増大しセルの発電効率が低下することである。2 つ目は合金材料をインタコネクタに適用することによって生じるクロム被毒と呼ばれる空気極の劣化現象である。この現象は 800 °C 程度の大気雰囲気酸素分圧条件下において、合金の酸化の進行を防ぐために表面に形成される不動態皮膜であるクロム含有酸化物の蒸気圧が高いために発生する。インタコネクタ表面から気相に拡散したクロム化合物が空気極表面や空気極/電解質界面へ堆積、酸化剤ガスの電気化学反応阻害や電極材料の変質を招き、セル特性を低下させると考えられている。

最後に不動態皮膜の主成分である酸化クロムの 800 °C における電気伝導度は  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  未満であるため電解質以上の直流抵抗成分となってしまう。合金材料が高温酸化時に緻密で一様な不動態皮膜を生成する場合、以下に示す放物線則に従う。

$$d^2 = k_p t \quad (1-23)$$

不動態皮膜の生成速度  $k_p$  は 1100 °C 以下では酸素分圧にほとんど依存せず、温度に対して指数関数的に減少する。例えば Fe-Cr 系合金(SUS430 : Fe-16.2Cr-(0.28Si-0.14Mn-0.091Ni-0.052C-0.027P-0.0006S)の場合、50 °C 低減すると同一時間における皮膜生成量を 4 割程度抑制することが可能となる。

以上に示すようなクロム被毒や酸化クロム生成に伴う直流抵抗の増加を抑制するため、日立金属を始めとする耐酸化性の高い合金材料の開発検討や Sulzer Hexis 等で検討される HVOF 溶射による合金表面への緻密膜形成、X.Chen 等が検討する薄膜圧縮焼結による気相拡散防止が検討されているが、表面膜の形成はクロム被毒に対する抑制効果は高いものの製造コストの増加に帰着してしまう。

## 1-6 本研究の目的

これまで、1000°C 付近の高温で動作する SOFC については、数多く研究開発がなされてきた。しかし、高温動作において、エネルギー変換効率は向上するが電極の焼成や電極・電解質界面での相互拡散による材料上の問題を引き起こす。一方、800 °C 程度で動作する合金材料をインタコネクタに用いた SOFC 開発も活発である。運転時の他の構成材料との反応性が低下し、長期安定性向上につながる。熱自立に必要な熱量が低減できるため、補機や断熱材の削減が可能となり、システムのコンパクト化に寄与する。また高温動作時には使用することができなかった安価な材料が使用可能になり、システムの価格削減に寄与する等、耐久性向上およびシステム製造コスト削減の観点から作動温度の低減は重要な要素となる。しかしながら、合金インタコネクタ使用時には、クロム被毒と呼ばれる空気極の劣化現象や表面への不動態皮膜形成に伴う直流抵抗の増加が課題となってしまう。

さらなる作動の低温化による解決を図ろうとした場合、主に空気極の反応素過程における酸素分子の酸化物イオンへの還元反応の抵抗増加によって過電圧が増大してしまい、セルの発電効率が低下してしまう。

本論文は二酸化炭素排出量の少ない発電システムとして期待される固体酸化



物形燃料電池（以下 SOFC）のシステム長寿命化に向け、作動温度時の空気極反応抵抗増加に伴う発電効率の低下を抑制する高性能な空気極を開発するため、空気極材料  $\text{La}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$  および  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  に着目し、検討を行った。 $\text{La}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$  は結晶構造、熱的安定性、電気伝導度および熱膨張係数等の基礎物性について評価した後、セルおよび積層体であるスタックの各構成材料との反応性評価を行い、作製条件を決定、電気化学特性評価により空気極性能を明らかにした。上述した空気極材料を SOFC システムに用いる燃料極支持型セルに適用し、実際に発電性能を評価した。 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  についても同様に各構成材料との反応性評価、電気化学特性評価を行うことで電極反応機構を明らかにした。

1-7 参考文献

- 1) 石丸公生, “地球に優しい天然ガス燃料電池”, 日刊工業新聞社(1994)  
pp. 2-10.
- 2) 日本化学会編, “季刊 化学総説 No.3 珍しい原子価状態”  
学会出版センター(1988), pp. 3-11.
- 3) 田川博章, “固体酸化物燃料電池と地球環境”, アグネ承風社(1998)  
pp. 18-21, pp. 29, pp. 47-49, pp. 57-59, pp. 73-77, pp. 213-215.
- 4) 東京電力ファクトブック(2008)
- 5) 東京都環境局 都市エネルギー部計画課"天然ガス発電所設置技術検討調査結果" (2011)
- 6) 財団法人 エネルギー総合工学研究所 "新エネルギーの展望 燃料電池 -再改訂版-" (2006)
- 7) 広瀬研吉, “燃料電池のおはなし”, 日本規格協会(1992)
- 8) K. Sato, J. Plasma Fusion Res. Vol.87, No.1 (2011) 36-41
- 9) I. Mizusaki, I. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi and K. Fueki,  
Electrochem. Soc. 136(7) (1989)2082. Old7
- 10) DOE, "Annual Merit Review Meeting Report" (2013)
- 11) 経済産業省, "水素・燃料電池戦略ロードマップ" (2014)
- 12) 日刊工業新聞社 (社) 日本セラミックス協会 "燃料電池材料" (2007)
- 13) 富士経済, "燃料電池関連技術・市場の将来展望 (上巻)" (2011)  
pp. 175, pp. 175, pp. 180-181, pp. 175, pp. 194, pp. 200-202,
- 14) B. C. H. Steele, A. Heinzl, Nature 414, (2001) 345
- 15) NTT ファシリティーズ総研研究報告 "固体酸化物形燃料電池「SOFC」  
の最新技術動向" (2008) 1

- 16) 杉谷敏夫, 加幡達雄, 橋本貴雄, 溝口孝, 三菱重工技報 Vol.39 No.3 (2002) 1-2
- 17) S. Taniguchi, M. Kadokawa, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Itoh, Y. Miyake and K. Nishio, DENKI KAGAKU., 6(1996)568
- 18) S. Taniguchi, M. Kadokawa, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Itoh, Y. Miyake and T. Saito, Journal of Power Sources., 55(1995)73
- 19) 東京瓦斯株式会社, "第2回 SOFC 技術検討会資料" (2003)
- 20) Y. Matsuzaki, and I. Yasuda, Solid State Ionics 132 (2000) 271
- 21) Y. Matsuzaki, and I. Yasuda, Journal of Electrochemical Society 154(2) (2001) A126
- 22) X. Chena, P. Y. Houa, C. P. Jacobsona, S. J. Viscoa, L. C. De Jonghe, Solid State Ionics 176(2005) 425
- 23) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, " ナノテクノロジープログラム (ナノマテリアル・プロセス技術) ナノコーティング技術プロジェクト" 独立行政法人 産業技術総合研究所(2003) 200
- 24) A. Holt, and P. Kofstad, Solid State Ionics 100 (1997) 201

## 第二章

# La(Ni,Co,Fe)O<sub>3</sub>

## 空気極材料の物性評価

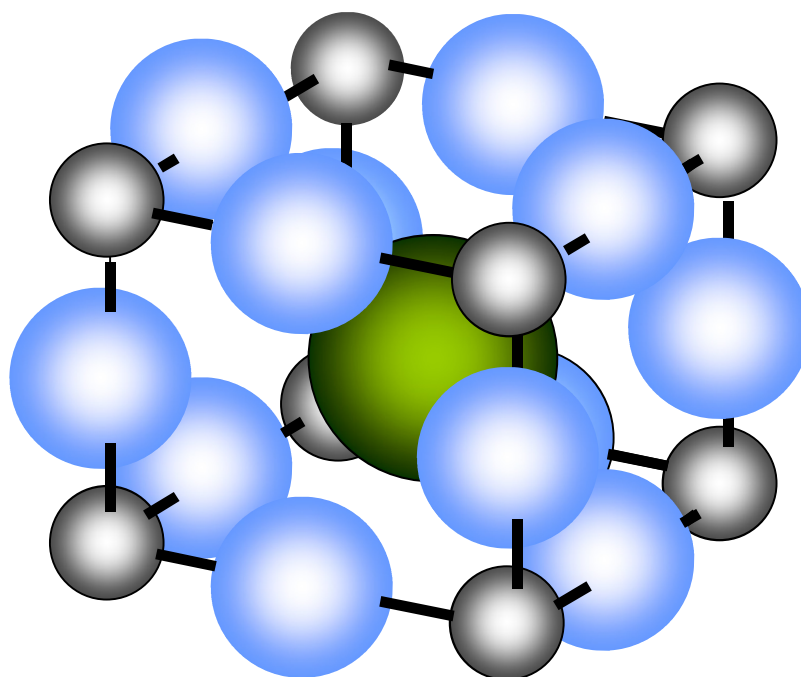
## 第二章 $\text{La}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ 空気極材料の物性評価

### 2-1 はじめに

第一章の各構成材料に求められる性質の項で述べたように空気極は酸素還元  
の触媒性能および電気伝導性が高いこと。他の構成材料と熱膨張係数が同等か  
つ化学反応性が低いことが求められる。本章では、 $\text{La}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ (以下 LNCF)  
開発経緯および、これまで空気極材料として報告されていない LNCF の熱的安  
定性、電気伝導度および熱膨張係数の基礎物性に関する評価内容について詳し  
く述べる。

### 2-2 空気極材料

空気極材料に求められる性質を満たす物質として、ペロブスカイト型酸化物  
が挙げられる。ペロブスカイト型結晶構造は、 $\text{CaTiO}_3$  の鉱物名(ペロブスキー)  
に由来し、一般式は  $\text{ABO}_3$  で与えられる。基本格子は、CsCl 型(酸化セシウム型  
構造)の単純立方格子に組み合わせによって作られる。CsCl 単体格子の原子位置  
は  $\text{Cs}(0, 0, 0)$ 、 $\text{Cl}(1/2, 1/2, 1/2)$  である CsCl 格子の Cs をペロブスカイトの  
B 金属、Cl を A 金属に置き換え、二つの Cs 原子の中間に酸素を配置するとペ  
ロブスカイト型構造になる。理想的な構造は単純立方晶だが A、B サイトの価  
数の違いによって電氣的、誘電的性質が変わり、菱面体晶、六方晶、斜方晶を  
生成する。図 2-1 に立方晶のペロブスカイト構造を示す。



## crystal structure : $ABO_3$

図 2-1 ペロブスカイト構造

A、B サイトの価数の組み合わせは、1+、5+; 2+、4+; 3+、3+の三つがあり、1-5、2-4 のいずれの組み合わせも電氣的に絶縁体である。これに対し、3-3 の酸化物は一般に金属に近い導電性を持っており、SOFC の空気極材料として広く用いられる。3-3 ペロブスカイト型酸化物の特徴として、A 金属、酸素が欠損しても結晶構造が安定で、A、B 金属ともに他の金属との置換が可能で、欠損による幅広い不定比組成を持つなどが挙げられる。SOFC の空気極材料としてのペロブスカイト酸化物の組成は、A 金属に希土類元素(主に La が用いられる)、B 金属には遷移金属(Cr、Mn、Fe、Ni、Co など)という組み合わせが一般的である。また、A 金属の一部をより価数の低い他の金属元素と一部置換(固溶)させることで、熱膨張率や導電率などを変化させ、電極性能を向上させることが行なわれている。A 金属の主な置換元素には、Sr や Ca が用いられている。例えば、A サイトに La の一部を Sr などアルカリ土類金属に置換し、B サイトに Mn が占めるマンガン系ペロブスカイト酸化物(La,Sr)MnO<sub>3</sub>(以下 LSM)が 1000°C 付近の高温で作動する SOFC では有力な空気極材料の候補となっている。La<sup>3+</sup>の

一部を Sr<sup>2+</sup>で置換することで室温における狭角 $\alpha_{r0}$ は 60°(立方晶は $\alpha_r = 60^\circ$ )に近付く。すなわち運転温度領域において Sr 固容量の増加とともに立方晶を取りやすくなる<sup>3)</sup>。この系の酸化物の特徴は、相関係が単純で、1000°C の動作条件下においても熱力学的に安定。また、電解質との両立性が高く、酸素との親和性が大きいいため、空気極材料として広く採用されてきた。しかし、1章 1-4-4 項に記載の通り、製造コストの削減を実現するために運転温度領域が従来の 1000°C 近傍の高温から 700~800°C へ下げる検討がなされてきた。ペロブスカイト酸化物の空気中における電気伝導度と温度の関係を図 2-2 に示す。

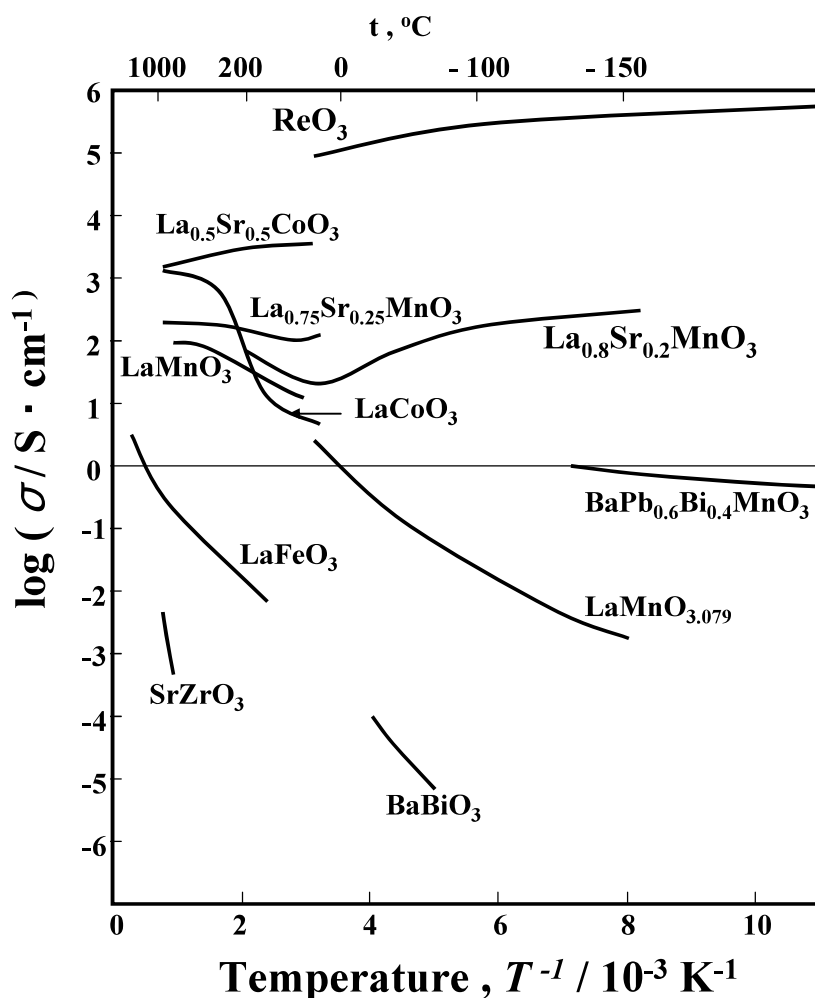


図 2-2 ペロブスカイト型酸化物の電気伝導度(空気中)<sup>3)</sup>

動作温度低減に伴い反応抵抗が増加する LSM に変わる空気極材料の候補と

して(La,Sr)CoO<sub>3</sub>(以下 LSC)、(Sm,Sr)CoO<sub>3</sub>(以下 SSC) (La,Sr)FeO<sub>3</sub>(以下 LSF)、(La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>(以下 LSCF)および LaNiO<sub>3</sub> などの空気極材料が検討されている。これはセルの反応素過程において空気極が運転温度に対して顕著な反応を示し、温度低下に伴いセル特性を律速させる要因となるためである。

B サイトが Co で構成される LSC や SSC は低温作動時においても非常に高い電気伝導率を有する。La<sup>3+</sup>の一部を Sr<sup>2+</sup>で置換することで p 型半導体的伝導性から金属的導電性に変わる。また、この系は不定比性が酸素欠損側のみに見られ、Sr<sup>2+</sup>置換によって酸素欠損の生成を更に促進している。B サイトがコバルトで構成されるためイオン伝導性を有することから低温領域における酸素還元触媒性能が高い。しかし、熱膨張率が  $20.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> の場合) と非常に高く、ジルコニア電解質(例えば 8YSZ の場合で  $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) と適合しない問題がある。この熱膨張率差は、作製時または起動停止を含む運転時の熱応力差に伴う機械的破壊を引き起こす因子となる。一方で、LSF は、電気伝導性は低いものの熱膨張係数は電解質材料と近い。そのため Fe の一部を Co で置換し電気伝導性を高めた LSCF が広く検討されている。Teraoka らによると、Fe の一部を Co で置換することでイオン伝導性が向上すると報告されており<sup>2)</sup>、イオン伝導性の向上は電極/気相の二相界面まで反応場を伸長させることから、酸素還元触媒性能の向上に寄与すると言われる。

他方で、LaNiO<sub>3</sub> は Sr を含まず常温で高い電気伝導性を有している。しかし、LaMO<sub>3</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)系酸化物の熱力学的安定性に関するまとめ(図 2-3)に示すとおり、セル作製および運転温度領域における熱的安定性が課題となっている。そのため、LaNiO<sub>3</sub> 中の Ni の一部を異なる金属元素で置換し安定化した検討が行われている<sup>5-8)</sup>。



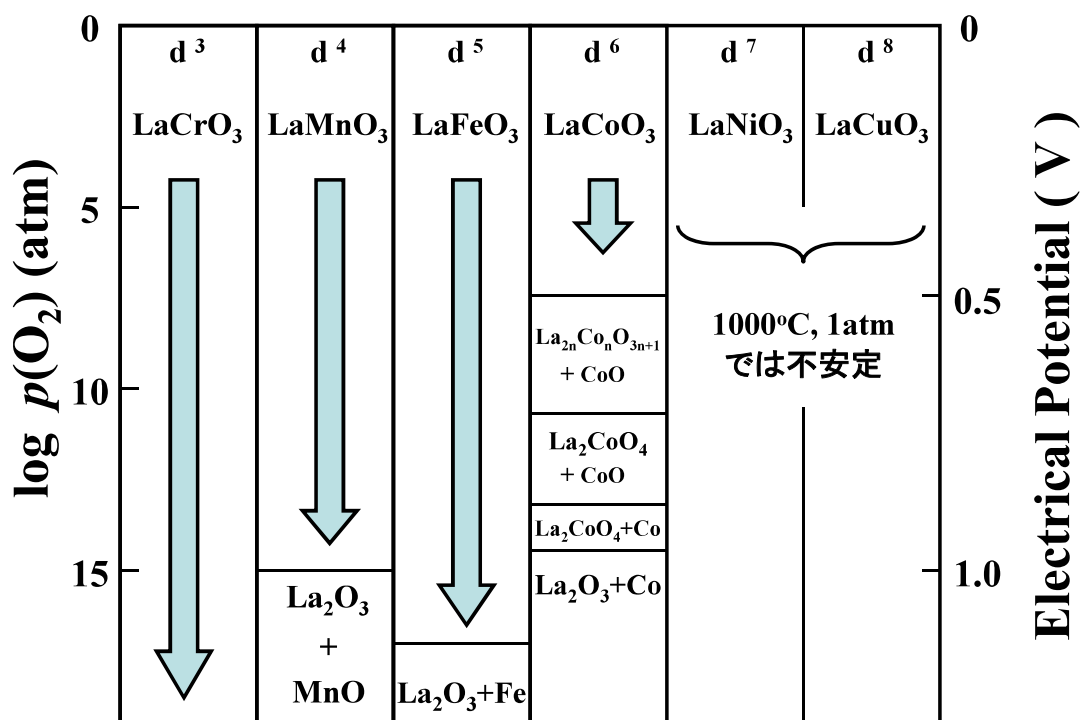


図 2-3 LaMO<sub>3</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)の熱力学的安定性<sup>3)</sup>

図 2-4 に千葉らが Ni の一部を異種金属元素 M で置換した LaNi<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> (M = Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ga) の検討を行った結果を示す。LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> の電気伝導率が LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> に次いで高く、熱膨張係数がジルコニアに近いことから空気極材料として有望であるとの結論の元、適用検討が進められている<sup>5)</sup>。

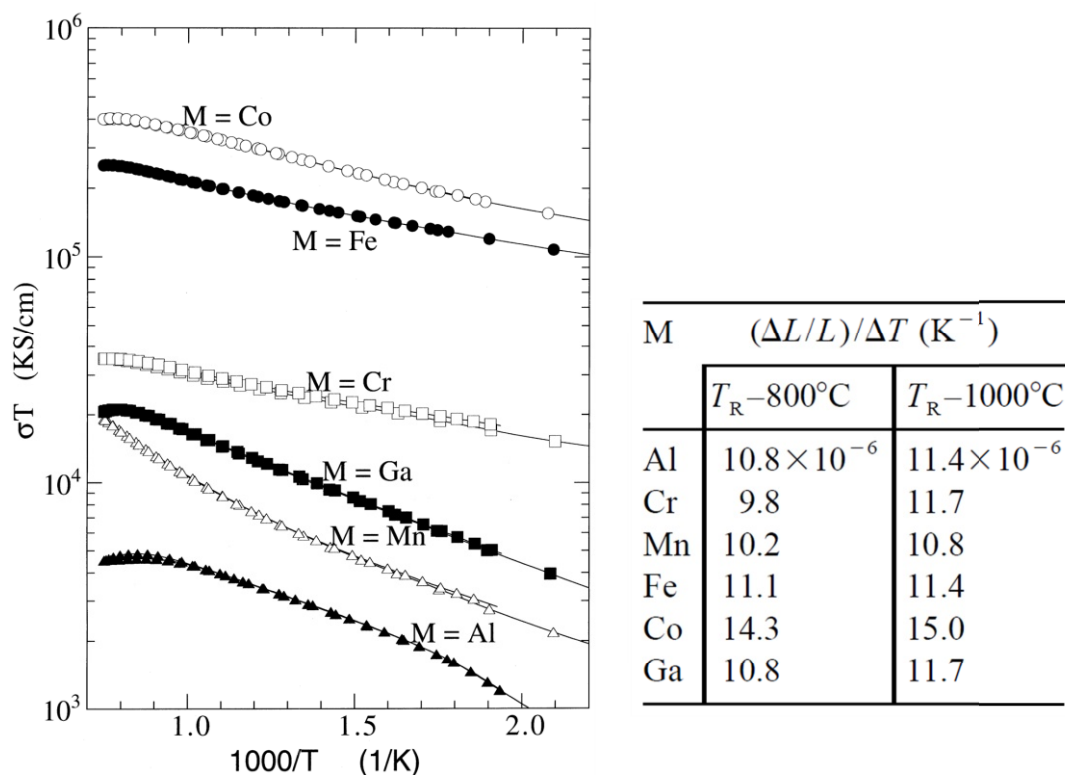


図 2-4 LaNi<sub>0.6</sub>M<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> (M=Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ga) の電気伝導度および熱膨張係数<sup>5)</sup>

### 2-3 LNF 空気極を用いたセル、スタックおよびモジュール開発

図 2-5 に示す断面構造の燃料極の活性層と集電層粗密を制御した燃料極 (Ni-SASZ サーメット) とアルミナ添加スカンジウム安定化ジルコニア (SASZ) 電解質、燃料ガス利用効率を高めた燃料極支持型セル (図 2-6) に LNF 空気極を用いた場合、セル特性は図 2-7(b) に示すように最大出力密度  $1.6W\text{ cm}^{-2}$  を達成している<sup>9)</sup>。

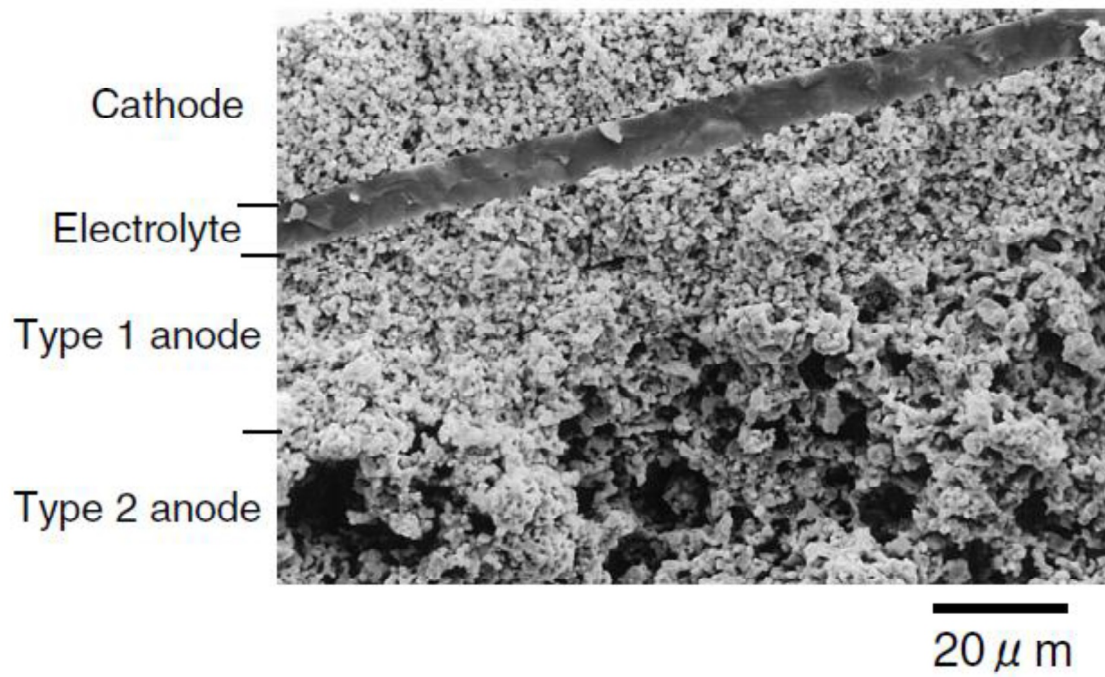


図 2-5 燃料極支持型セルの断面構造<sup>9)</sup>

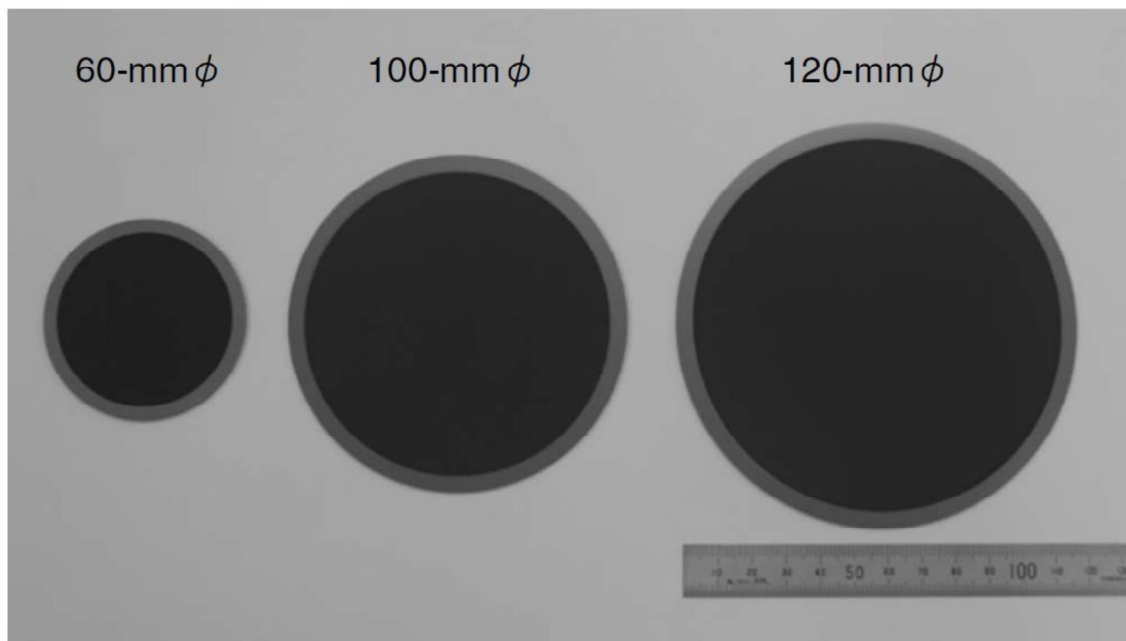


図 2-6 燃料極支持型セルの外観<sup>9)</sup>

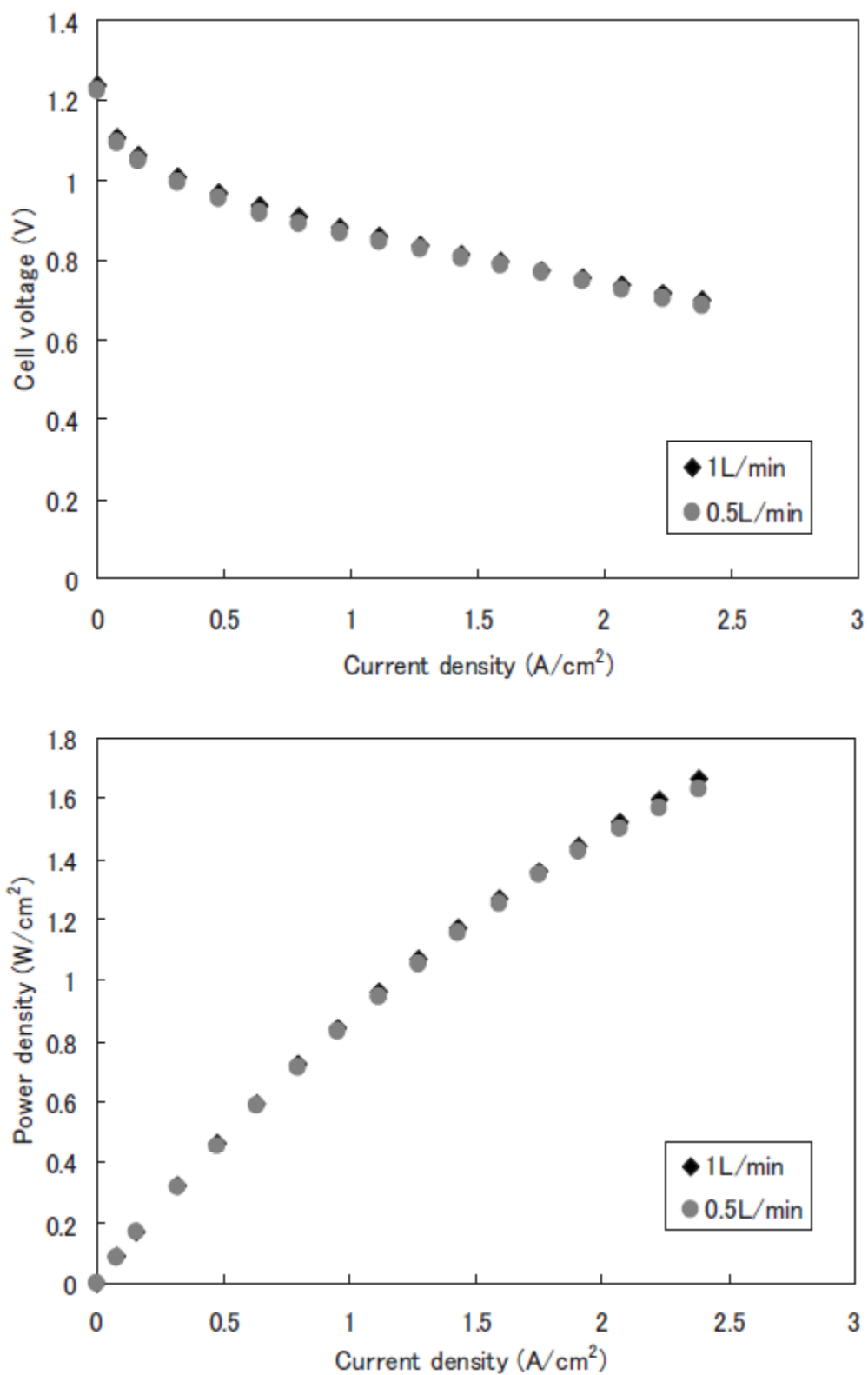


図 2-7 (a)放電特性( $J$ - $V$ 曲線) (b) 放電特性( $J$ - $P$ 曲線)<sup>9)</sup>

また、空気極材料として LNF を用いた燃料極支持型セルを表面へのコーティング未加工合金インタコネクタに格納した単セルスタックにおいて、800°C、改質メタン模擬ガス条件下で図 2-8 に示すように発電効率 60%(LHV)を達成し、1 万時間以上の運転を実証している。(電圧低下率(5 kh-10 kh): 0.5% 1000h<sup>-1</sup>)<sup>10)</sup>

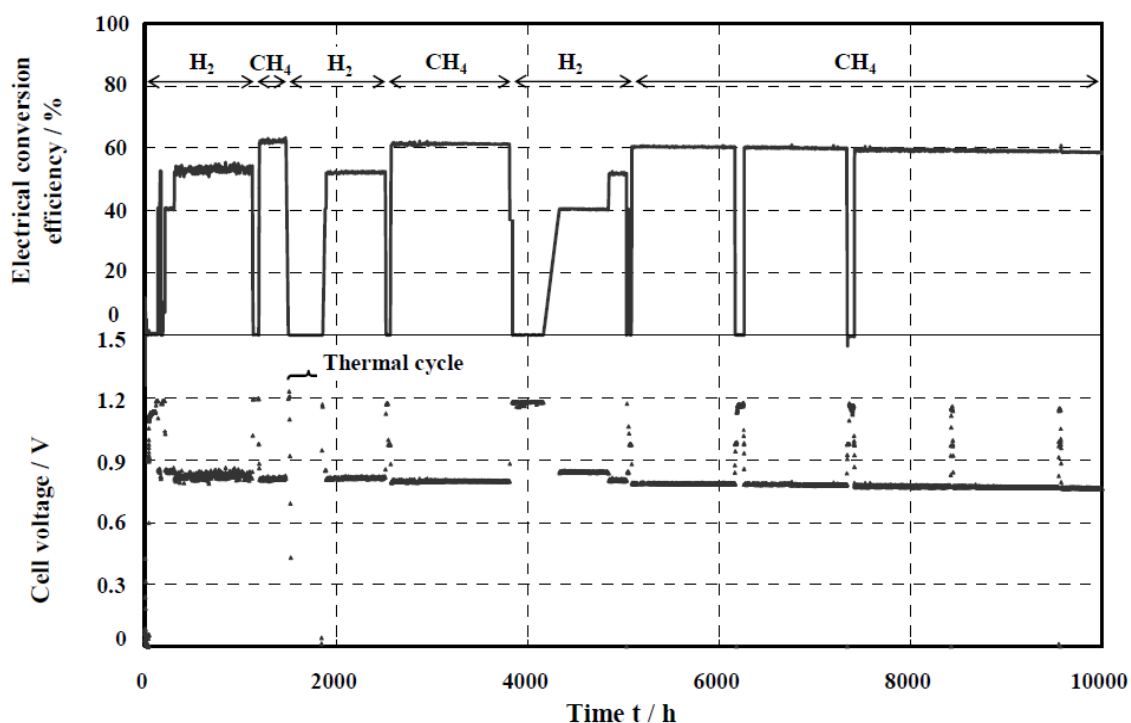


図 2-8 単セルスタックの 800°C における電圧および発電効率の経時変化<sup>10)</sup>

上記単セルスタックを 40 段直列に接続したスタックは 1.5 kW の発電出力および 63.9%(LHV)の発電効率を実現し<sup>11)</sup>、同スタックを用いた数 kW モジュール動作を実証している<sup>11), 12)</sup>。

また小松等は、LNF、LSM、LSCF を用いた電解質支持型セルを作製し、クロム含有合金をセル近傍に設置した発電試験を行った結果、LSM および LSCF 空気極においてのみ合金配置時の空気極過電圧増が観察されている。また酸化クロムと空気極材料の混合粉末を用いて運転温度領域における反応性評価を行い、クロム酸化物との両立性の差異(LNF > LSCF > LSM の順に反応しにくいこと)を明確にしている。<sup>13-15)</sup>

## 2-4 LNCF 空気極の開発経緯

上述したとおり 800°C 程度で動作する SOFC の空気極材料として LNF は有望な空気極材料の候補である。しかし、産業技術総合開発機構は業務用 SOFC システムの実用化(固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発)において電圧低下率 0.25% 1000h<sup>-1</sup> 未満(4 万時間動作保証)を目標として掲げており、さらなる耐久性の向上が必要となる。<sup>16)</sup>

1-5 項で述べたとおり合金インタコネクタの不動態皮膜形成は、揮発に伴う電極反応阻害だけでなく、直流抵抗成分増加の要因となるため、発電性能を維持したまま動作温度を下げる必要がある。本検討ではクロム酸化物との両立性が高い LNF の Fe あるいは Ni の一部を Co 置換することによる触媒活性向上を目指し LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub>(以下 LNCF)に着目した。しかしながら左記組成はこれまで作成条件等含め外部報告はない。LNF を基本骨格としているが空気極に求められる条件である「酸素還元触媒性能および電気伝導性が高いこと。」「他の構成材料と熱膨張係数が同等かつ化学反応性が低いこと。」について一から評価・検討を行う必要がある。そこで本章では、合金インタコネクタを用いる LNCF 空気極材料の適用性を評価するために、作製条件探索や結晶構造、熱的安定性、電気伝導度および熱膨張係数等の基礎物性について検討を行う。また、第 3 章にてセルおよび積層体であるスタックの各構成材料との反応性評価を行い、作製条件を決定、電気化学特性評価により空気極性能を明らかにした。上述した空気極材料を SOFC システムに用いる燃料極支持型セルに適用し、実際に発電性能評価する。

## 2-5 実験方法

## 2-5-1 試料作製手順

## 2-5-1-1 LNCf 粉末の作製(エックス線回折測定用試料)

本検討では、図 2-9 に示す三角相図の組成について物性評価および検討を行った。試料はクエン酸合成法で作製したセイミケミカル社製の試料を用いた。クエン酸合成法の作製手順として、出発材料 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiCO<sub>3</sub>、Co(OH)<sub>2</sub>、および C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Fe を所定のモル比で混合した後、乾燥処理を行い、脱炭工程を経て、1100～1200°C での本焼成を行う。出来上がった粉末試料について平均粒子サイズが 1.2 μm 程度になるよう粉砕処理を行う。得られた粉末の純度向上を目的として 800°C で 0～200 h 熱処理後、メノウ乳鉢で粉砕処理を行い粉末試料とした。

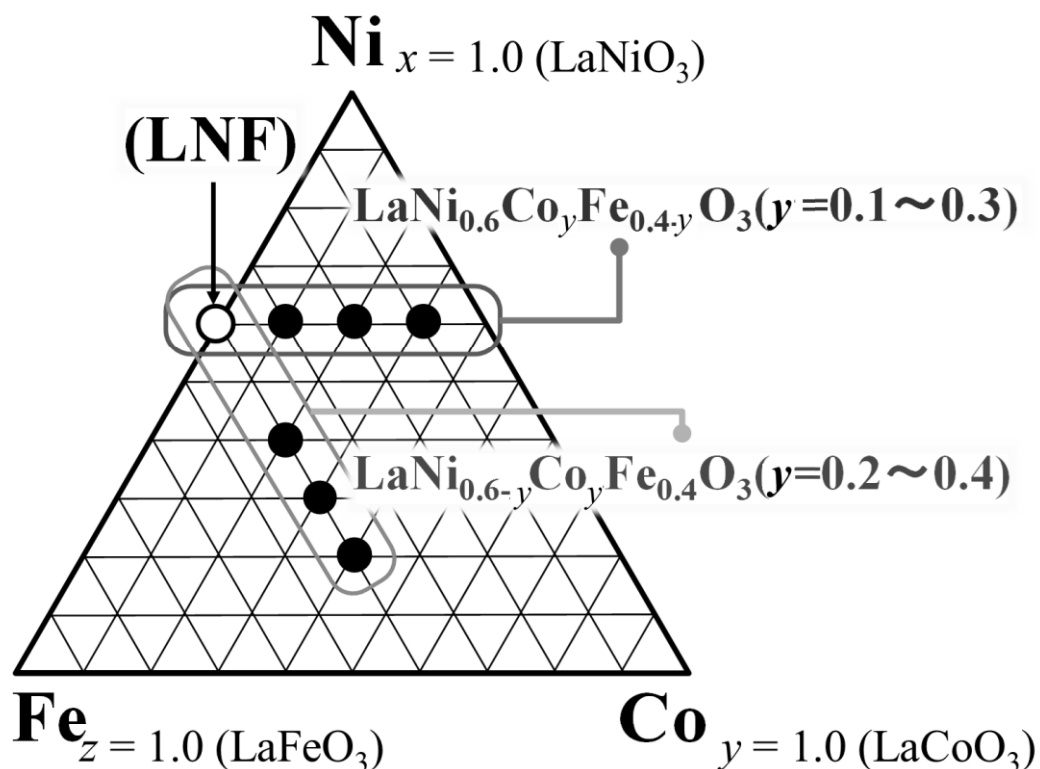


図 2-9 LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y(=z)</sub>O<sub>3</sub> の三角相図

2-5-1-2 LNCf 焼結体の作製(線熱膨張測定用試料)

2-5-1-1 節で作製した粉末試料にバインダと混合し乾燥処理を行う。バインダにはキシレン(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (関東化学・特級)32.6 g にエチルセルロース(関東化学・一級)1.045 g を加え、マグネツトスターラーを用い、常温で約 12 h 攪拌したものを用いた。

次に乳鉢を用いて試料を再粉末化処理した後、円筒形の治具に詰め、1.0 ton cm<sup>-2</sup> で油圧プレスを行う。電気炉を用いて 1400°C、24 時間(昇温速度:100°C h<sup>-1</sup>) の条件で焼成を行う。次いで 1000°C まで 4 h で降温し、1000°C、48 h の熱処理後、常温まで降温した(降温速度:100°C h<sup>-1</sup>)。電気炉で熱処理を行った試料について、ダイヤモンドカッターを用いて 20×2×2(mm) に成形し、圧粉焼結体試料を作製した(図 2)。

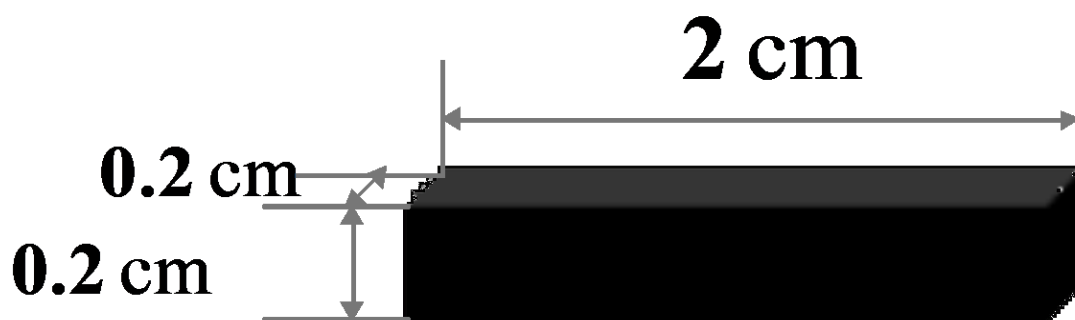


図 2-10 成形後の LNCf 圧粉焼結体概略図

2-5-1-3 電気伝導度測定用試料の作製

2-5-1-2 節で作製した圧粉焼結体試料に Φ0.1mm の白金線を 4 本 (電圧端子間: 10mm) 付ける。なお、電圧線および電流線の端子位置を固定するため白金線を幾重にも巻き固定する。この際、正確に電気伝導度を評価するため電圧線幅を極力狭くすることが重要である。さらに白金線と試料との密着性を向上させるため白金ペースト(徳力化学(株)社製、Pt.8105)を塗布し、1000°C、2 時間(昇降温速度:100°C h<sup>-1</sup>)で焼成し作製した(図 2-11)。



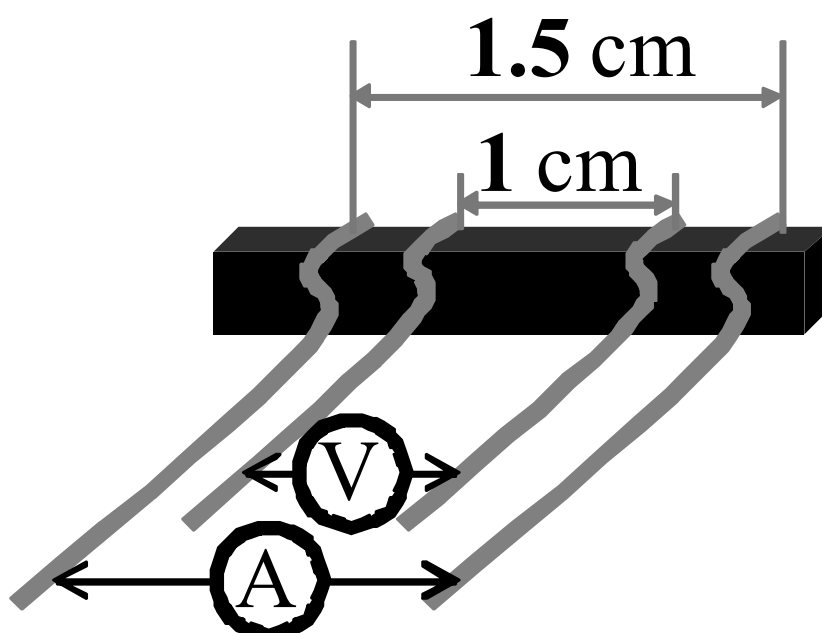


図 2-11 LNCf 電気伝導度測定試料

## 2-5-2 測定手順および条件

### 2-5-2-1 LNCf の X 線回折測定(結晶構造解析)

2-4-1-1 節で作製した組成の異なる LNCf 粉末試料について結晶構造および格子定数を評価するため、X 回折パターンを測定した。測定には、前処理として乳鉢で十分にすり潰した粉末試料と X 線回折装置(XRD、RIGAKU 社製、RINT2000)を用いて表 2-1 に示す条件下で測定した。において測定を行った。また運転温度領域における LNCf の結晶構造を把握するため、常温、大気雰囲気下での測定に加え 300~1000°C における X 線回折測定も実施した。得られた X 線回折パターンの結晶構造解析は、ICDD(International Centre for Diffraction Data)のデータベースを用いて行い、結晶相の同定には定性解析ソフト Jade (MDI (Materials Data Inc.)社製)を用いて行った。

表 2-1 X線回折パターン測定条件

治具	石英ガラス製	白金製
測定温度範囲	23°C (常温)	300~1000°C
管球	Cu-Kα	Cu-Kα
管電圧 (kV)	30	40
管電流 (mA)	100	350
回折角度 (°)	20-80	20-80
走査モード	FT	FT
ステップ幅(°)	0.02	0.02
計測時間	1	1

#### 2-5-2-2 LNCF のリートベルト解析(格子定数の精密化)

2-5-2-1 節で測定した X 線回折パターンについて、格子定数の精密化を行うため、回折パターン全体の角度および強度情報を用いてリートベルト解析を行った。リートベルト解析には **Riqas ver.3.1**(MDI(Materials Data Inc.)社製)を用いて行い、同定した組成のみが試料中に含まれると仮定して、組成の結晶構造、格子定数を与え、格子定数の精密化を図った。また、それぞれのペロブスカイト構造酸化物の精密化は、熱パラメータの値は使用せず、サイト占有率は **1.0** で固定した。例えば、**LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>** の場合、**B** サイトの占有率は、**0.6 (Ni) + 0.1(Co) + 0.3(Fe) = 1.0** となり、**A** サイトの占有率は、**1.0(La)** となる。同定した組成の初期座標は文献から引用した <sup>8), 17-19)</sup>。

ICDD や JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)のデータベースを用いた分析が X 線回折パターンのピーク位置に基づいた定性的な解析なのに対し、リートベルト解析は、構造既知の物質について全体の角度・強度情報を用いて精密化する定量的な分析法である。

2-5-2-3 LNCF の線熱膨張測定

2-4-1-2.節で成形した組成の異なる LNCF 圧粉焼結体を用いて線熱膨張測定を行った。測定には、線熱膨張測定機(TD5010、MAC Science 社製)を用い、大気雰囲気下、室温～1050°C の温度範囲(昇温速度:2°C min<sup>-1</sup>) の条件で測定を行った。また、得られた線熱膨張測定結果から、室温から 1000°C 間の熱膨張係数についても以下の 2-1 式を用いて算出した。

$$TEC = \frac{I}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (2-1)$$

2-5-2-4 LNCF の電気伝導度測定

2-5-1-3 節で作製した組成の異なる LNCF の四端子付き圧粉焼結体を用いて直流四端子法による電気伝導度測定を行った。

電気伝導度の測定方法には、二端子法、四端子法、四端針法などがある。しかし、二端子法では、接触抵抗などの電極接合界面の影響を受け、試料固有の抵抗の分離が困難である。今回の測定試料は電子伝導体であるため、正確な導電率測定が行える四端子法が最適である。試料に電流端子と電圧端子を一対ずつ配置した四端子を構成する。両端の電極間に電流  $I$  を流し、内側の電極間の電位差  $V$  を測定する。電圧端子間の電位差は内部抵抗の高い測定器を用いて測定をする。電圧計の入力抵抗が高くと、電流端子間の界面抵抗や配線抵抗を無視する事ができるため、電極間の距離  $L$  (m) と試料断面積  $A$  (m<sup>2</sup>) を用いて、試料単体の導電率  $\sigma$  を式(2-1)で求めることが出来る。

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{A} \quad (2-2)$$

$\sigma$ :導電率 (S cm<sup>-1</sup>)     $V$ :電圧 (V)     $I$ : 電流 (A)

$L$ :電極間長 (cm)     $A$ :電極面積 (cm<sup>2</sup>)

同様に、 $1/T=0$  時の  $\sigma$  (S · cm<sup>-1</sup>)  $\sigma^\circ$  と温度  $T$  (K)、活性化エネルギー  $E_A$  (eV) を用いた式(2-2)でも求めることが出来る。

$$\sigma = \sigma^\circ \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2-3)$$

$\sigma$ : 導電率 (S cm<sup>-1</sup>)                       $\sigma^\circ$ :  $1/T=0$  時の導電率 (S cm<sup>-1</sup>)

$E_A$ : 活性化エネルギー (eV)     $k_B$ : ボルツマン定数 ( $8.61 \times 10^{-5}$  eV K<sup>-1</sup>)

本実験では、2-2 式を用いて導電率を求めた。

図 2-12 に電気伝導度測定装置の構成を示す。まず O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> ガスを圧力調整器によって減圧し、マスフローコントローラを用いて流量制御し擬似 Air 100 ml min<sup>-1</sup> で実験装置に供給した。導電率測定試料を雰囲気炉内にセットし、室温～1050°C の温度範囲(昇温速度:1°C min<sup>-1</sup>)の条件で測定を行った。目標温度に達し、0.5 h 保持した後、昇温速度と同速度で降温を行なった。電圧測定および電流印加にはマルチメーター(KEITHLEY:Model2000)を 2 台用いた。装置由来の揺らぎを除くために±数十 mA の範囲で直流電流を流した際の各電圧を測定することで、得られた電圧値とあらかじめ測定していた試料寸法を用いて材料固有の電気伝導度を算出した。測定は PC による GPIB 制御で抵抗値およびサンプル温度を連続的に記録した。

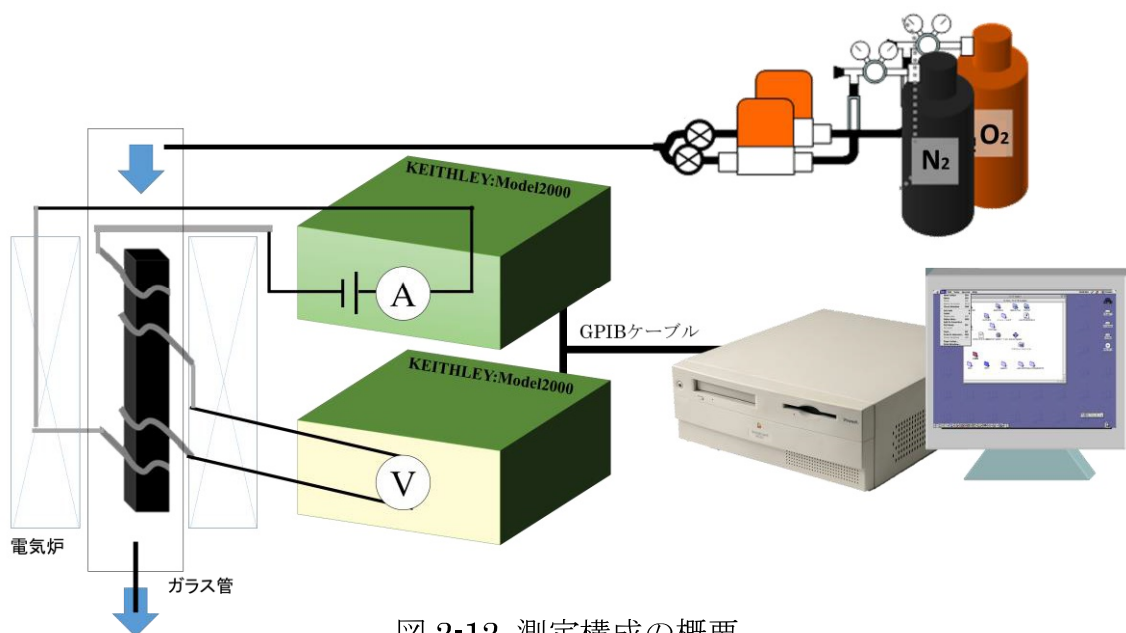


図 2-12 測定構成の概要

## 2-6 結果および考察

### 2-6-1 LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 粉末純度

図 2-13 に 800°C で 0 ~ 200 h 熱処理した LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> の X 線回折パターンを示す。図の横軸は、回折角  $2\theta$  (deg)、縦軸は X 線強度を表している。各 X 線回折パターンにおいて菱面体晶が確認された。またその他の小さなピークは、微量な不純物相として La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (PDF#: 78-2188), La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (PDF#: 50-0243) および NiO (PDF#: 89-7131) を同定した。この不純物相のピークは熱処理時間の増加に伴い減少する傾向を示した。

これらの回折パターンについて同定した相のみが存在すると仮定しリートベルト解析を行った。結果の一例を図 2-14 に示す。測定値は○(黒)、計算値は実線、測定値と計算値の差異を上部に実線(赤茶)で示した。図から同定した相のみで良好なフィッティングができていることがわかる。該解析における信頼因子である  $R_{wp}$  値は 12.8、尺度因子  $S$  値は 2.2 だった。回折パターン全体では、 $R_{wp}$  値は 12-14、 $S$  値は 2.1-2.4 の範囲内であった。

外部の研究グループである Falcon らの単一成分における解析結果は  $R_{wp}$  値が 8-15 であり、多成分系の場合は Komatsu らが 13-17 の値で妥当と見なしている<sup>8), 14)</sup>。 $R_{wp}$  値は 10 以下程度であれば良好なフィッティングであるとみなされる場合が多い<sup>20), 21)</sup>。よって本解析は外部の解析結果と同程度の値であり、かつ多成分系を扱っていることを考慮すると妥当な解析結果であると考えられる。

図 2-15 に不純物相およびペロブスカイト酸化物相のモル比に対する熱処理時間依存性(800°C)を示す。200 h までの間に試料中の不純物相は大幅に減少し、同時にペロブスカイト酸化物のモル比が増加している。これらの結果から、LNCF 粉末の純度は 800°C, 200 h の熱処理によって大幅に向上し、目的とする組成の粉末試料作製が可能となり、良好な結晶構造解析が実施可能となった。

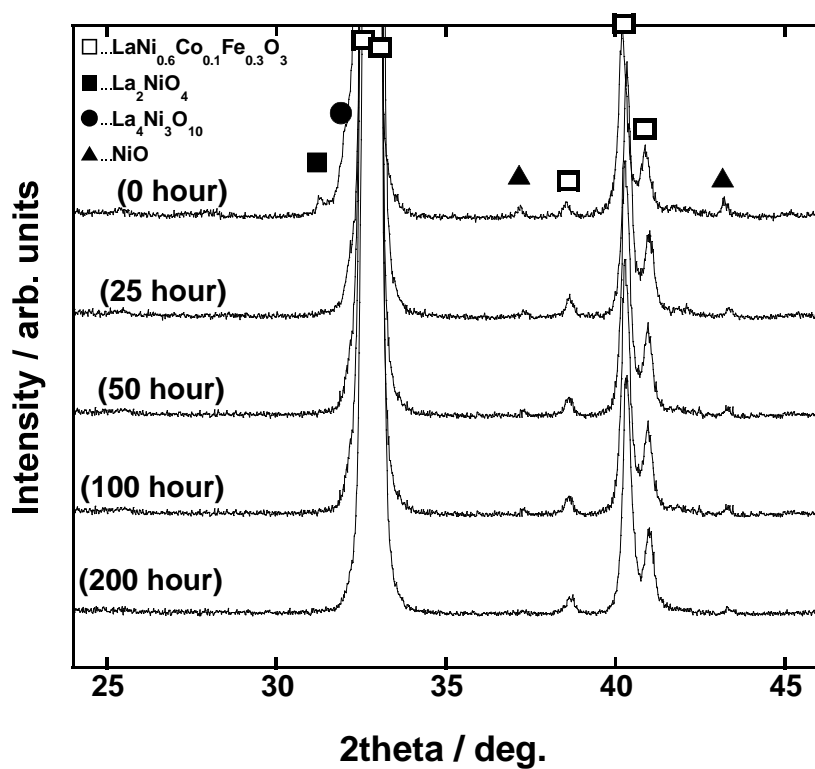


図 2-13 800°C で 0 ~ 200 h 熱処理した  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  の X 線回折パターン

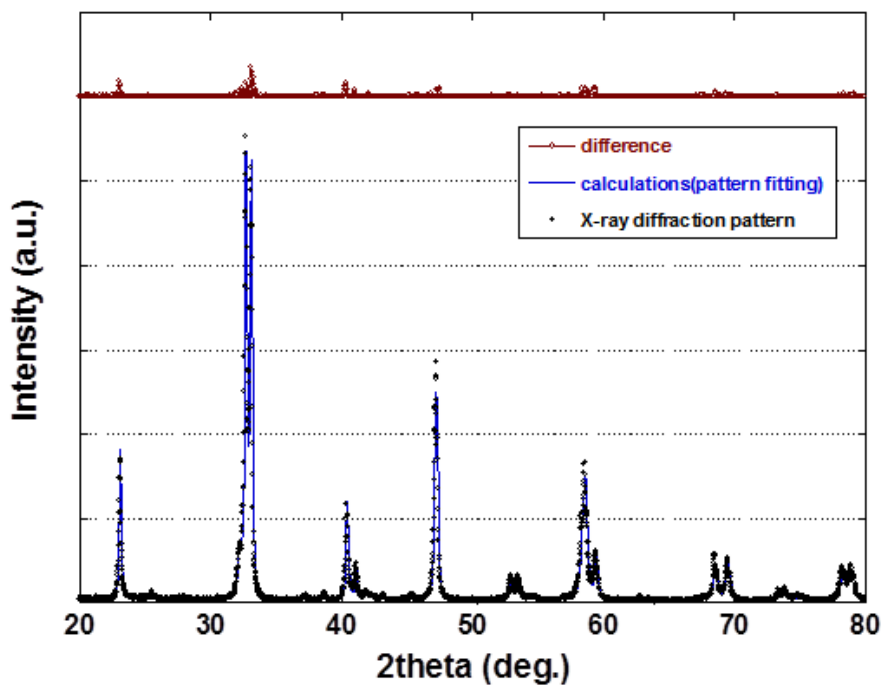


図 2-14 熱処理時間 0 h 時の  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  のリートベルト解析結果

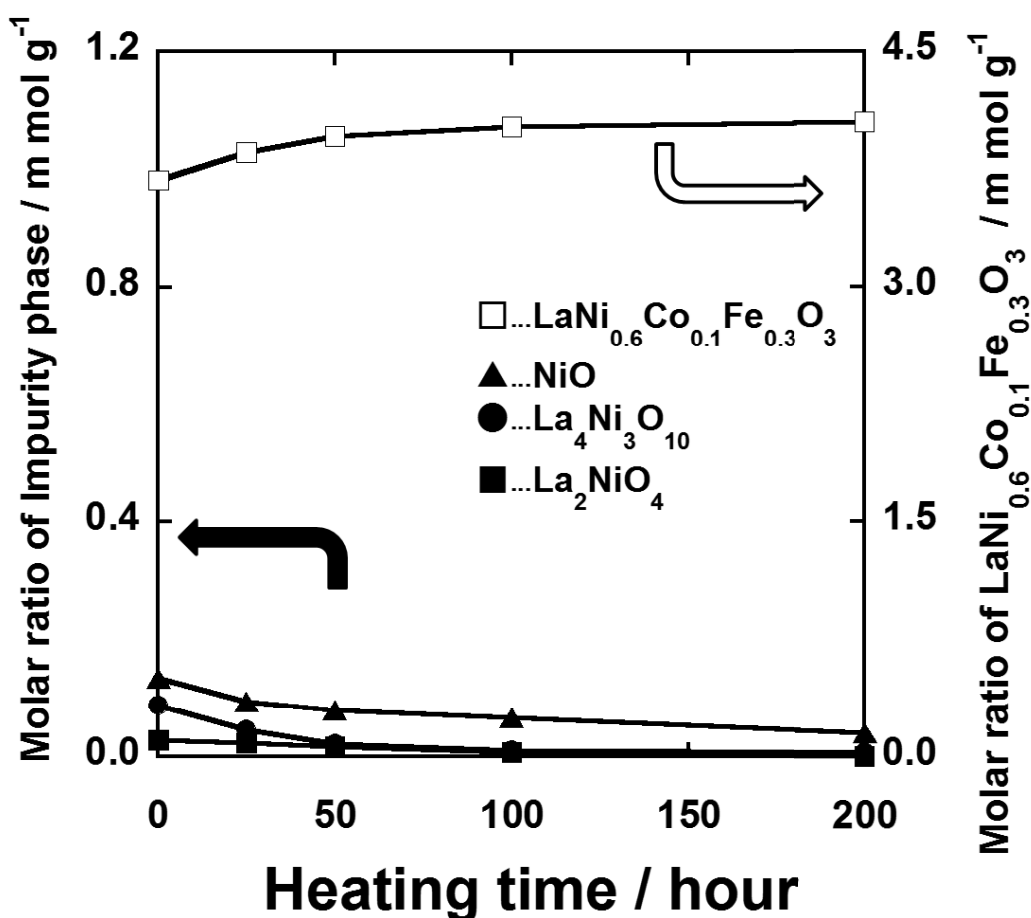


図 2-15 同定した相のモル比に対する熱処理時間の影響(800°C)

### 2-6-2 LNCF の結晶構造

図 2-16 に  $\text{LaNi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_3$  の X 線回折パターンを示す。何れの組成においても菱面体晶のピークを確認した。2-5-1 項の結果から、これら菱面体晶はペロブスカイト構造の LNCF 酸化物であると考えられる。また、その他に極微量の不純物層のピークとして  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (PDF#:78-2188),  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (PDF#: 50-0243) および  $\text{NiO}$  (PDF#: 89-7131) を同定した。

LNCF の格子定数、格子体積および密度、各信頼因子を表 2-2 に示す。 $R_{\text{wp}}$  値は 13-16、 $S$  値は 2.3-2.7 の範囲内であった。格子定数については、リートベルト解析結果に加え、菱面体晶の(300), (214), (018), (220), (208)格子面を用いてブラッグ則により求めた。これらの結果はリートベルト解析で求めた値とほぼ同値で

あった。図 2-17、2-18 は表 2-2 に示す格子定数についてグラフ化したものである。Ni または Fe の含有量を固定した際、Co 含有量の増加に伴い格子定数は減少した。(図 2-17) また、Co 含有量を固定した際は、Ni 含有量の増加に伴い格子定数は減少した。(図 2-18) これらは H. Lv あるいは Chiba らの他組成系における報告においても同様であり、B サイト中の Ni, Co, Fe 等が格子定数に与える影響として妥当であることが言える<sup>5), 22)</sup>。

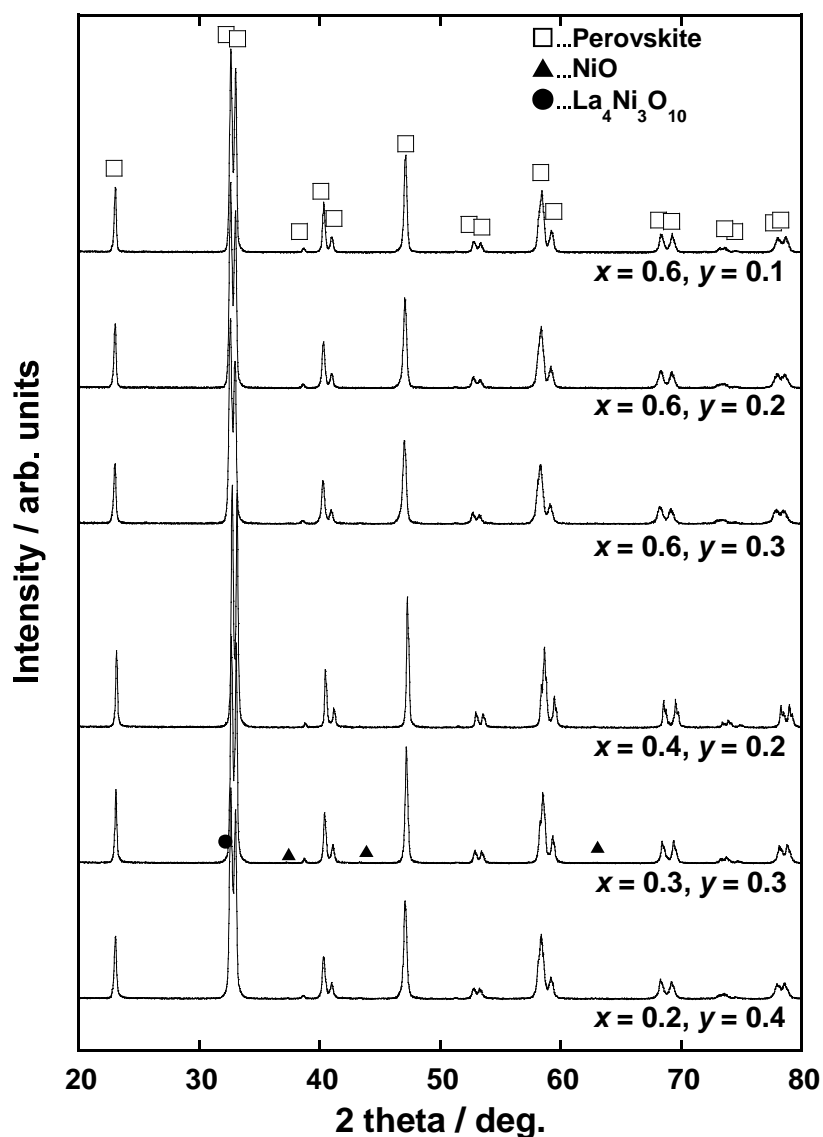


図 2-16  $\text{LaNi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_3$  の X 線回折パターン



表 2-2 LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> の格子定数、格子体積および密度、各信頼因子

Composition of LaNi <sub>1-x-y</sub> Co <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> O <sub>3</sub>		Space group	Lattice constants / Å		(V/Z) / Å <sup>3</sup> ρ / (g cm <sup>-3</sup> )		<i>R</i> <sub>wp</sub>	<i>R</i> <sub>exp</sub>	<i>S</i>
<i>x</i>	<i>y</i>		<i>a</i>	<i>c</i>					
0.6	0.1	R3-c	5.489 (5.487*)	13.220 (13.210)*	57.46	7.073	13.97	5.78	2.42
0.6	0.2	R3-c	5.477 (5.478*)	13.184 (13.174)*	57.02	7.137	13.80	5.79	2.38
0.6	0.3	R3-c	5.468 (5.467*)	13.153 (13.142*)	56.67	7.190	14.75	5.83	2.53
0.4	0.2	R3-c	5.494 (5.496*)	13.230 (13.223*)	57.60	7.048	15.96	5.95	2.68
0.3	0.3	R3-c	5.491 (5.489*)	13.217 (13.207*)	57.45	7.068	15.22	6.04	2.52
0.2	0.4	R3-c	5.486 (5.486*)	13.209 (13.198*)	57.33	7.083	14.86	6.15	2.42

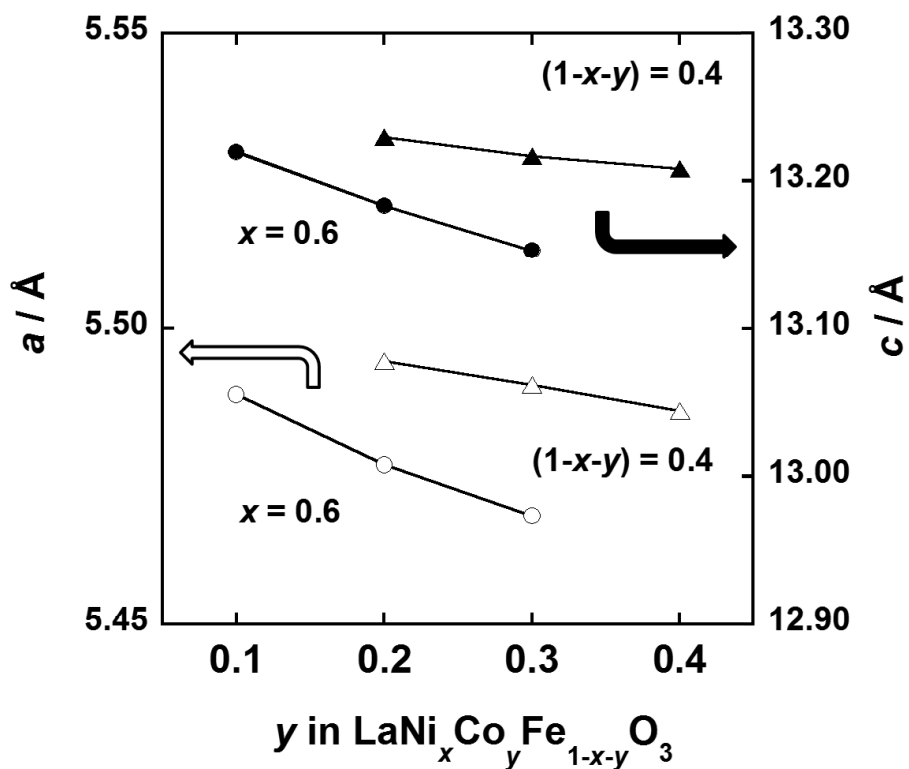


図 2-17 格子定数の組成依存性(Ni または Fe 含有量固定)

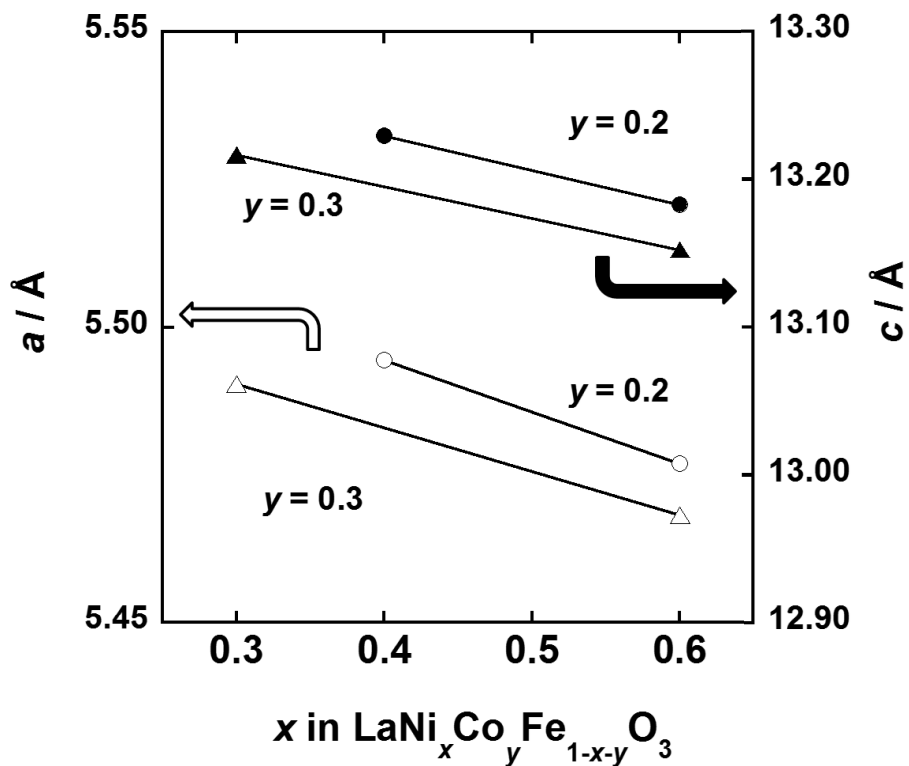


図 2-18 格子定数の組成依存性(Co 含有量固定時)

図 2-19 に常温から 1000°C における LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> の X 線回折パターンを示す。何れの温度領域においても菱面体晶のピークを確認した。また、その他に極微量の不純物層のピークとして NiO (PDF#: 89-7131) を同定した。本菱面体晶の対称性は温度上昇に伴い変化した。

これらの回折パターンについて同定した相のみが存在すると仮定しリートベルト解析を行った結果、各組成および各温度における  $R_{wp}$  値は 13-16 の範囲内であった。リートベルト解析による格子定数の精密化によって、何れの組成においても LNCF の結晶構造は温度上昇に伴い正方晶系 ( $\alpha r=60^\circ$ ) へ近付くが、菱面体晶→正方晶の相変化は起きていないことが確認された。得られた解析結果からグラフ化した LNCF の格子体積を図 2-20, 2-21 に示す。何れの組成においても格子体積は温度に対して線形に増加した。Ni 含有量が 0.6 あるいは Fe 含有量が 0.4 で固定された際、Co 含有量の増加に伴い格子体積増加の傾きが大きくなる傾向を示した。本結果は Co 含有量の増加に伴う線熱膨張率の増加が懸念される。

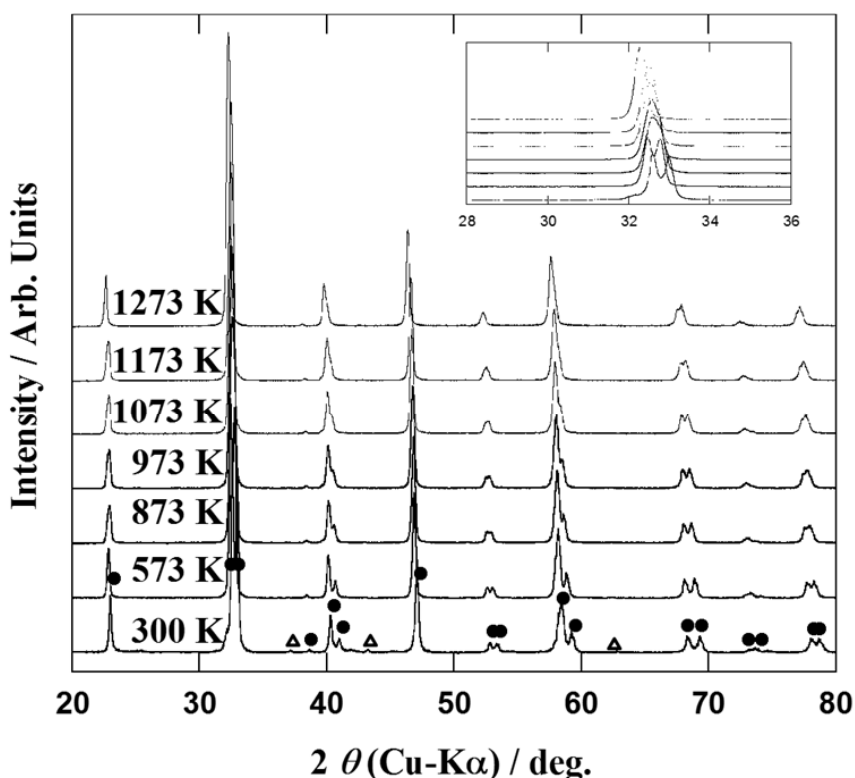


図 2-19 LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> の高温 X 線回折パターン (<1000°C)  
 (●) rhombohedral phase (LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>), (Δ) cubic phase (NiO)

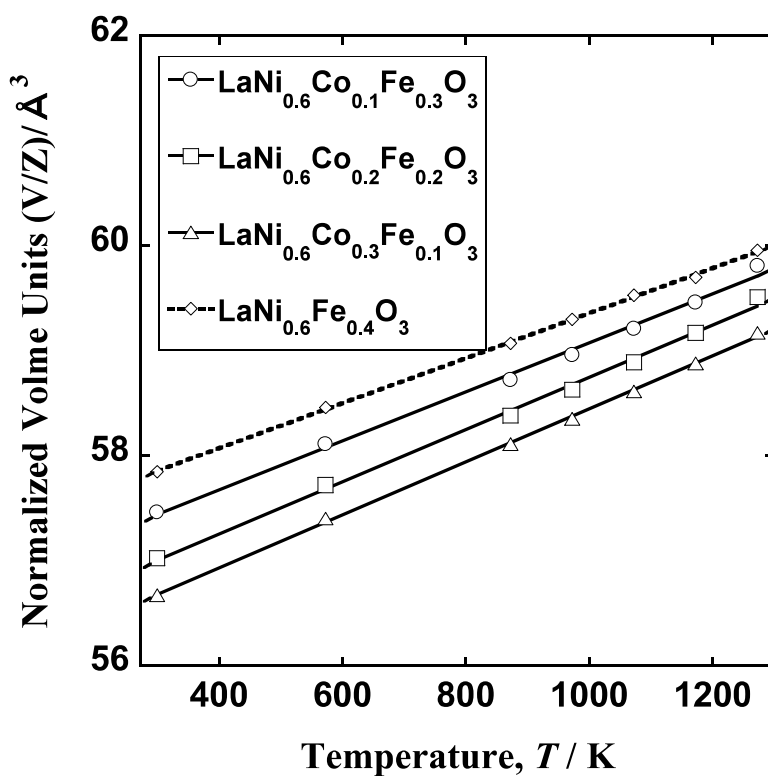


図 2-20 LNCf 格子体積の温度依存性(Ni 含有量 0.6 固定)

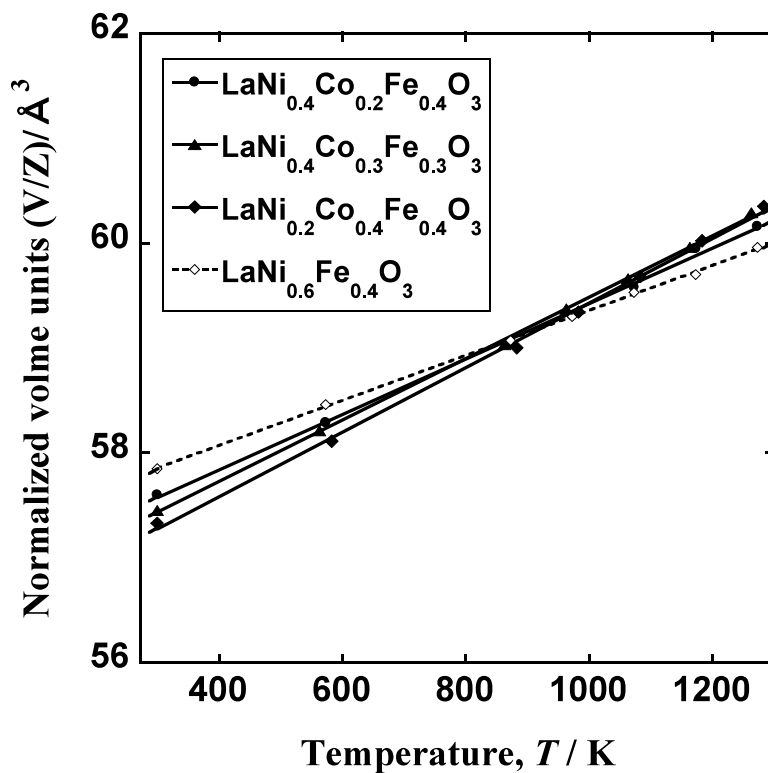


図 2-21 LNCf 格子体積の温度依存性(Fe 含有量 0.4 固定)

### 2-6-3 LNCF の熱膨張係数

図 2-22 に LNCF の常温から 1050°C における線熱膨張の温度依存性を示す。また、図 2-23 に得られた線熱膨張測定結果から算出した常温から 1000°C 間の熱膨張係数を横軸 Co 含有量としてグラフ化した。LNCF の熱膨張係数は、Co 含有量が一定の際、Ni 含有量の増加に伴い、熱膨張係数は低減されることを見出した。また、LNCF 中の Co 含有量の増加に伴い、LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> を除き熱膨張係数は増加傾向を示した。

これらの結果は、ペロブスカイト酸化物において Ni 含有量が Co あるいは Fe 含有量よりも熱膨張係数抑制に寄与することを示唆している。本結果は Chiba らが行った LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> における熱膨張係数の Fe 含有量依存性とは異なる傾向である<sup>5)</sup>。これらの差異は LNCF の Co および Fe が一定量含有することで高温状態においても安定であること。Chiba らの検討の Ni-Fe 系においては、常温から 800°C 間および常温から 1000°C 間の熱膨張係数差が Fe 含有量の増加に伴い小さくなっていることから Ni 含有量の増加に伴い高温領域での熱分解に伴う結晶構造および相変化が発生している可能性があるため、本検討の結果との差異が発生したと考える。

今回得られた LNCF の熱膨張係数は何れの組成においても LNF よりも高いものであった。しかしながら空気極材料として外部機関等で広く使用される LSCF(17.5×10<sup>-6</sup>(K<sup>-1</sup>))よりも 0.92ZrO<sub>2</sub>-0.08Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) (10×10<sup>-6</sup>(K<sup>-1</sup>))に近い値であることが明らかになった。

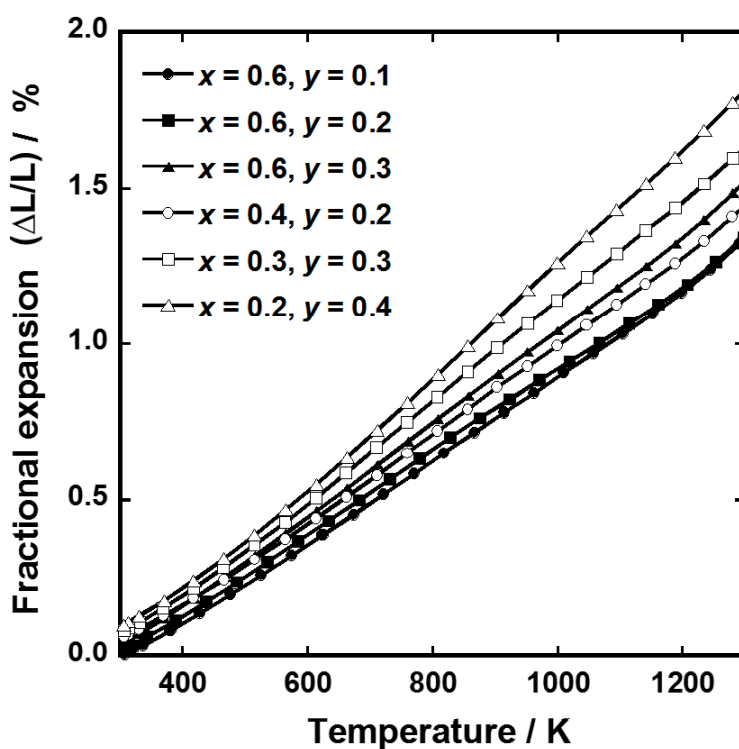


図 2-22 LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> の線熱膨張測定結果

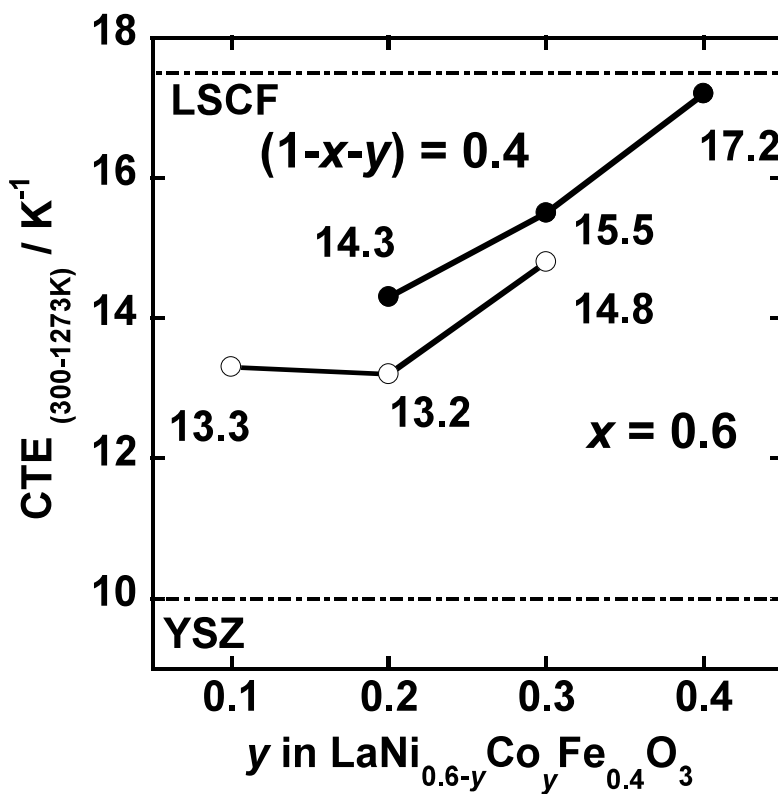


図 2-23 LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> の熱膨張係数

## 2-6-4 LNCF の電気伝導度

LNCF および LSCF の電気伝導度を図 2-24 に示す。何れの LNCF においても電気伝導度の値は、温度の逆数( $T^{-1}$ )に対して線形に増加した。Ni 含有量が 0.6 のとき、運転温度領域(700~800°C)における電気伝導度は Co 含有量の影響を受けず 500 S cm<sup>-1</sup> 以上であった。この値は LSCF の全温度領域で最も高い電気伝導度よりも高く LNF と同等の特性である<sup>5)</sup>。なお、同グラフで示す LSCF の値は、L.-W. Tai らが報告する値とほぼ一致している<sup>23)</sup>。次に Fe 含有量が 0.4 のとき、Ni 含有量の増加に伴い、温度に対する傾きが小さくなり電気伝導度は向上した。本結果から、LNCF は何れの組成においても 700~800°C の領域において 100 S cm<sup>-1</sup> を超える電気伝導度を有する空気極材料として有望な材料であることがわかった。

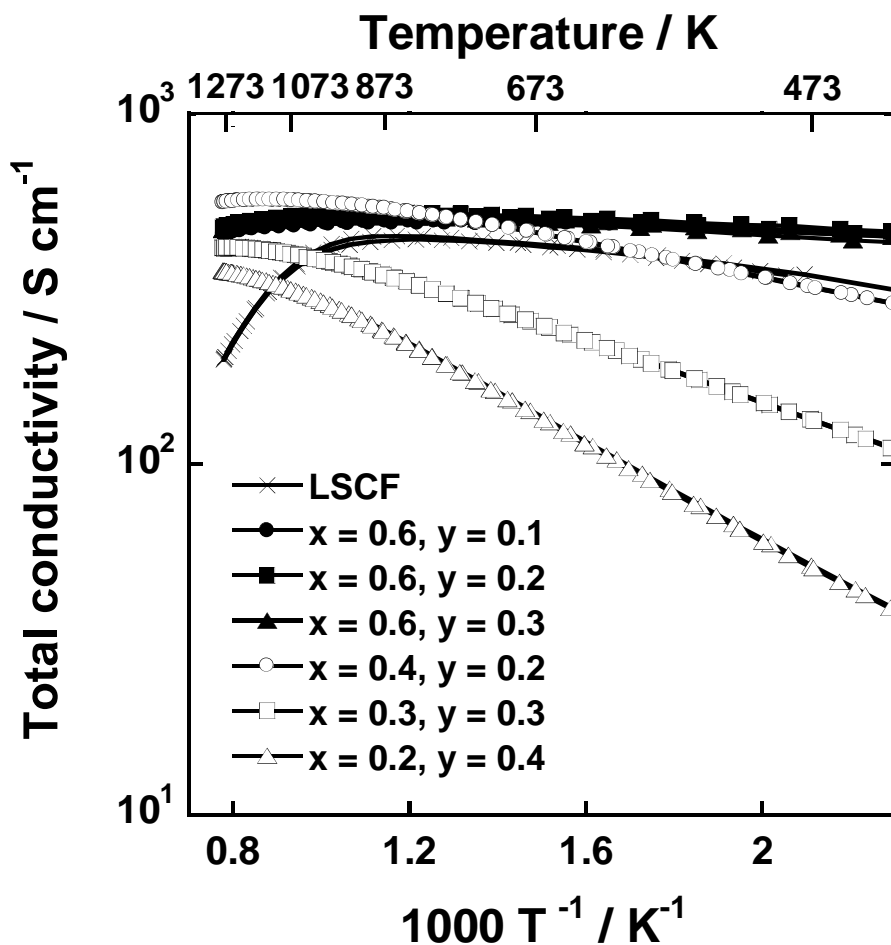


図 2-24 LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> の電気伝導度

### 2-7 結論

(1) X線回折測定を行った結果、本検討の LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> は常温から 1000°C に  
おいて何れの組成においても菱面体晶のペロブスカイト酸化物であることを明  
らかにした。

(2) 線熱膨張測定を行った結果、本検討の LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> は Co 含有量の増加に  
伴い熱膨張係数が増加し、Ni 含有量が Co あるいは Fe 含有量よりも熱膨張係数  
抑制に寄与することを示唆した。また、LNCF は何れの組成においても LNF よ  
りも高く、LSCF よりも低い熱膨張係数を有することを示した。

(3) 何れの LNCF においても電気伝導度の値は、温度の逆数( $T^{-1}$ )に対して線形に  
増加し、Ni 含有量が 0.6 のとき運転温度領域(700~800°C)における電気伝導度は  
Co 含有量の影響を受けず 500 S cm<sup>-1</sup> 以上と LSCF 以上の電気伝導度を有するこ  
とを示した。



2-8 参考文献

- 1) 石丸公生, “地球に優しい天然ガス燃料電池”, 日刊工業新聞社(1994)
- 2) Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, Mater. Res. Bull., 23(1988) 51.
- 3) 田川博章, “固体酸化物燃料電池と地球環境”, アグネ承風社(1998)
- 4) R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, Solid State Ionics 124 (1999) 281
- 5) R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, Solid State Ionics 124 (1999) 281
- 6) R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, Solid State Ionics 152-153 (1999) 575
- 7) R. N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, H. P. Buchkremer, and D. Stover, Mat. Res. Bull, 39 (2004) 1335
- 8) H. Fálcon, A. E. Goeta, G. Punte, and R. Carbonio, J. Solid State Chem. 133 (1997) 379.
- 9) H. Orui, K. Nozawa, K. Watanabe, S. Sugita, R. Chiba, T. Komatsu, H. Arai, and M. Arakawa., Journal of The Electrochemical Society, 155(11) (2008) B1110-B1116
- 10) Y. Yoshida, T. Komatsu, R. Chiba, M. Yokoo, K. Hayashi, H. Orui, and H. Arai., ECS Transactions, 25(2) (2009) 421-428
- 11) NTT 技術ジャーナル 2010 年 11 月号
- 12) H. Arai, K. Hayashi, Y. Yoshida, M. Yokoo, Y. Mizutani, K. Ukai, K. Katsurayama, H. Orishima, M. Hirakawa, H. Uwani, and S. Kashima., ECS Transactions, 25(2) (2009) 125-132
- 13) T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa and K. Sato., Electrochemical and Solid State Letters., 9(1) (2006) A9
- 14) T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa and K. Sato., J. Electrochemical and Society., 154 (2007) B379

- 15) T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa and K. Sato., J. Power Sources., 176(1) (2008) 132
- 16) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 "実施方針：平成 26 年度版"
- 17) Z. Zhang, and M. Greenblatt, J. Solid State Chem. 117 (1995) 236.
- 18) P. García Casado, I. Rasines, Polyhedron, 5 (1986) 787.
- 19) V. G. Sante, A. V. Pimpale, V. Siruguri, and S. K. Paranjpe, J. Phys.: Matter 8 (1996) 3889.
- 20) Y. Matsuzaki, and I. Yasuda, Solid State Ionics 132 (2000) 271
- 21) 石澤伸夫"粉末 X線回折データによる結晶構造解析"(2013)
- 22) H. Lv, Y. Wu, B. Huang, B. Zhao, and K. Hu., Solid State Ionics 177 (2006) 901
- 23) L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, and S.R. Sehlin, Solid State Ionics 76 (1995) 273.

## 第三章

# La(Ni,Co,Fe)O<sub>3</sub> の構成材料との 反応性評価および電気化学特性

### 第三章 La(Ni,Co,Fe)O<sub>3</sub>の構成材料との反応性評価および電気化学特性

#### 3-1 はじめに

第二章では、これまで報告されていない LNCF 空気極の作製条件確立や結晶構造、熱的安定性、電気伝導度および熱膨張係数等の基礎物性について検討を行ってきた。本章では La(Ni,Co,Fe)O<sub>3</sub> を空気極材料として適用するための検討として電解質材料との反応性評価を実施し、空気極材料として電解質支持型セルに用いた際の電気化学特性について検討し、表面へのコーティングを行っていないインタコネクタに LNCF 空気極を用いた燃料極支持型セルによる発電試験を行った結果について報告する。

#### 3-2 実験方法

##### 3-2-1 構成材料との反応性評価

##### 3-2-1-1 反応性評価用試料の作製

La(Ni,Co,Fe)O<sub>3</sub> は、2 章で用いたクエン酸合成法で作製したセイミケミカル社製の試料(800°C, 200 h で熱処理済みのもの)を用いた。セル作製時の反応性評価試料としてセイミケミカル社製のガドリニウム添加セリア(Ce<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC), 平均粒径 0.3 μm)およびトーソー製のイットリア安定化ジルコニア(0.92ZrO<sub>2</sub>-0.08Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8YSZ))を用いた。また発電時に揮発が想定されるクロム酸化物との反応性評価試料として高純度化学製の酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 平均粒径 3 μm)を用いた。

La(Ni,Co,Fe)O<sub>3</sub> の各構成材料に対する化学的安定性評価には、試料として La(Ni,Co,Fe)O<sub>3</sub> と上述した酸化物粉末の混合物を作製した。各混合物はいずれもそれぞれの粉末を 5:5 の割合(重量比)でメノウ乳鉢を用いて均一になるよう 30 min 混合した。セル作製時の反応性評価試料はアルミナ容器に入れ大気雰囲気下で、900~1300°C で 2 h(昇・降温速度 100 K h<sup>-1</sup>)焼成した。

発電時の反応性評価試料は 800°C で 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 h(昇・降温速度 100 K h<sup>-1</sup>)で熱処理したものを用いた。また、比較対象としてセイミケミカル社製の LSCF(La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>, 平均粒径 1.0 μm)粉末および LSC (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>, 平均粒径 1.0 μm)粉末と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との混合粉末についても同様に作製した。

3-2-1-2 X 線回折測定

焼成後の粉末試料の X 線回折パターンは X 線回折装置(X-ray diffraction(XRD, リガク社製, RINT2000)を用いて測定した。測定は表 3-1 に示す条件で室温・大気中で行った。X 線回折パターン測定の前処理としてメノウ乳鉢を用いて十分に搗り潰したものを使用した。得られた X 線回折パターンの X 線回折パターンの結晶構造解析は、ICDD(International Centre for Diffraction Data)のデータベースを用いて行い、結晶相の同定には定性解析ソフト Jade (MDI (Materials Data Inc.) 社製)を用いて行った。

表 3-1 X 線回折パターン測定条件

管球	Cu-K $\alpha$
管電圧 (kV)	30
管電流 (mA)	100
回折角度 (°)	20-80
走査モード	FT
ステップ幅(°)	0.02
計測時間(s)	1

3-2-1-3 X 線回折パターンの Rietveld 解析

測定した X 線回折パターンについて第 2 章でも実施した Rietveld 解析を行った。解析には、Material Data Inc.製 RIQAS( Rietveld in Quantitative Analysis System)を用いた。解析では X 線回折パターンから同定した相のみが試料中に含まれると仮定し、初期値として各相の結晶構造と格子定数を与え、各相の割合および解析後の格子定数を算出した。同定した組成の初期座標は文献から引用した<sup>1-4)</sup>。

### 3-2-2 電気化学特性評価

#### 3-2-2-1 発電試験用試料構成

##### ①電解質ディスク

電解質は、直径φ 35 mm、厚さ t=1.0 mm の日本ファインセラミックス社製、イットリア安定化ジルコニア(0.89ZrO<sub>2</sub>-0.10Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.01Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SASZ))を用いた。

##### ②燃料極スラリー

燃料極スラリーには白金ペースト(徳力化学(株)社製、Pt.8105)を用いた。

##### ③空気極スラリー作製

空気極の反応抑制層(GDC)、活性層(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, LNF-GDC, LNF-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)、集電層(LNF)に用いる空気極スラリーは、作製した粉末と空気極用バインダーを混合し調製した。なお、活性層混合空気極はそれぞれ LNF と GDC 粉末、LNF と Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 粉末を 5:5 の重量比で調製したもの、メノウ乳鉢を用いて 30 min 混合し、作製した。

##### ④カレントコレクター(集電体)作製

電極用集電体は、Pt メッシュ(田中貴金属、80 mesh、線径 0.07 mm)をφ10 mm のポンチを用いて、円状に打ち抜いた後、油圧プレスを用いて、100 kg cm<sup>-2</sup> でプレスし平坦化したものを集電体とした。参照極用集電体は燃料極で用いた Pt スラリー上に Pt メッシュを 3 mm 角の正方形に切ったものを用い、3 章と同様の手順で作製した。

#### 3-2-2-2 空気極電気化学特性評価用試料作製

電解質支持型セルの各電極は以下に示す手順で作製を行った。作製プロセスは図 3-1 に示す。

##### (1) 空気極作製

空気極は、ミタニマイクロニクス社製の手動スクリーン印刷機(MEC-2400)を用いて塗布した。紗厚・開口率の異なる直径φ 10 mm(有効電極面積 0.785cm<sup>2</sup>)のスクリーンマスクを用いて膜の厚みを制御した。電解質上に GDC 反応抑制層ス

ラリーを用いてスクリーン印刷を実施し、電気炉内に入れ、1150°C、2 h で焼成した。焼成後、反応抑制層の上に同様に活性層スラリーを印刷し、乾燥後、1000°C、2 h で焼成した。

## (2) 燃料極作製

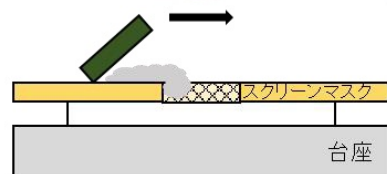
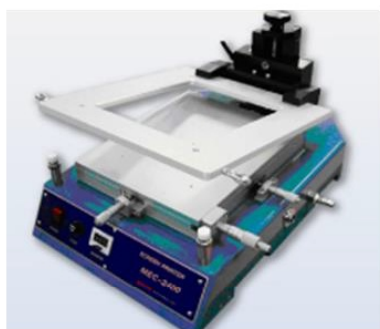
燃料極はテープキャスト法を用いて塗布した。空気極との対面にメンディングテープ(厚さ 60 $\mu$ m、幅 18 mm)を2枚重ねたものを、直径 $\phi$  10 mm のポンチで穴を開け、そのテープを SASZ 電解質上に貼り付けた。次に燃料極スラリーをガラス板によってテープ厚と同じになるよう平らに塗布した。塗布後は静かにテープをはがし、電極用集電体をスラリー内に埋め込んだ。5 分間乾燥させた後、シリコニット電気炉内に入れ、大気雰囲気中 1000°C、4 h で焼成した。なお(3)記載の参照極および空気極集電体も同時に焼成した。焼成時の昇温・降温速度は、100 K h<sup>-1</sup>とした。

## (3) 参照極および空気極集電体作製

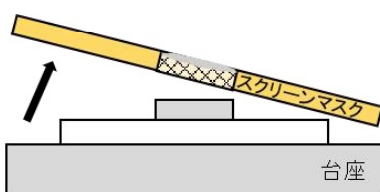
空気極集電体は、テープキャスト法で形成した Pt ペーストに Pt メッシュを埋め込むことで形成した。メンディングテープ(厚さ 60 $\mu$ m、幅 18 mm)を1枚重ねたものを、直径 $\phi$  10 mm のポンチで穴を開けたものを開口した部分が空気極と接しないよう SASZ 電解質上に貼り付けた。次に Pt ペーストを塗布しガラス板を用いて、テープ厚と同じになるよう平らにした。塗布後は静かにテープをはがし、電極用集電体をスラリー内に埋め込んだ。

参照極は電解質外周部を全周、幅 2mm 白金スラリーを用いてスパチュラを用いて印刷し、燃料極焼成時と同時に大気雰囲気中 1000°C、4 h で焼成した。

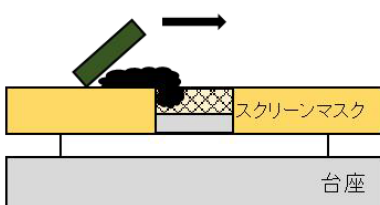
### 1. 空気極焼成



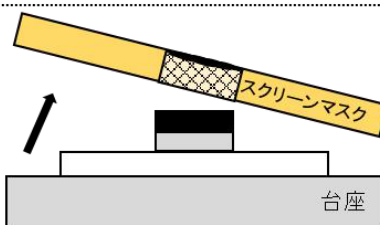
GDC反応抑制層スラリーを塗布後、スキージーで平坦化



スクリーンマスクを静かに上げ、乾燥後電気炉にて1150°C, 2hで焼成



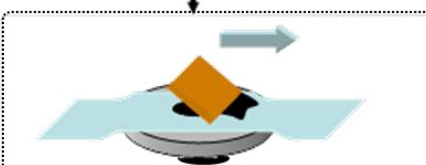
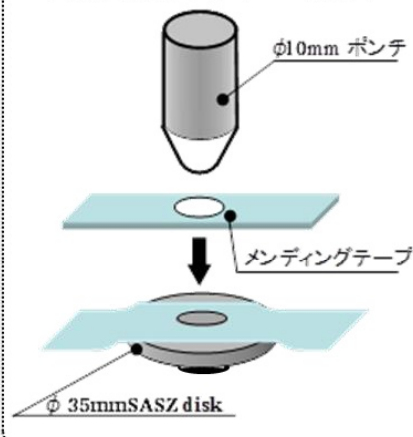
GDC反応抑制層と同一面にLNCFスラリーを塗布後、スキージーで平坦化



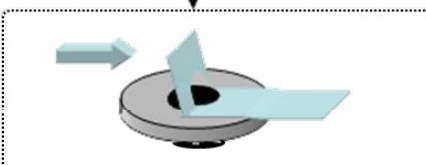
スクリーンマスクを静かに上げ、乾燥後電気炉にて1000°C, 2hで焼成

### 2. 燃料極形成

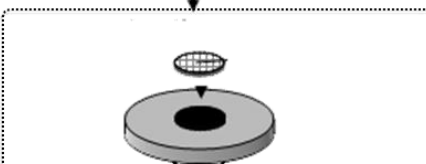
空気極面と同位置にテープを設置



Ptスラリーを塗布後、硝子板で平坦化



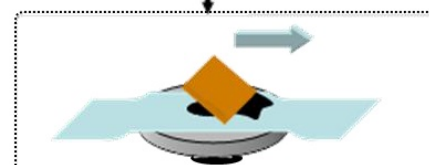
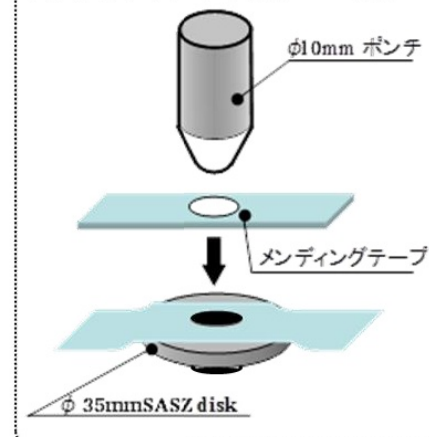
メンディングテープを剥がす



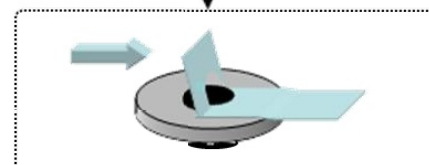
Ptメッシュ集電体を埋め込む

### 3. 空気極集電層形成

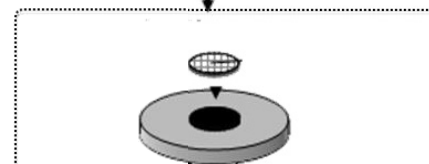
空気極面が開くようテープを設置



Ptスラリーを塗布後、硝子板で平坦化



メンディングテープを剥がす



Ptメッシュ集電体を埋め込む

### 4. 参照極形成・焼成



空気極面の外周部にPtペーストを塗布

1000°C, 4hで焼成し、完成

図 3-1 電気化学特性評価に用いた電解質支持型セルの作製プロセス



### 3-2-2-3 発電試験用試料作製

発電試験用のφ58 mmの燃料極支持型セルは共焼結法を用いて作製した<sup>5-7)</sup>。電解質用のSASZスラリーをNiO-SASZ燃料極グリーンシートにスクリーン印刷法により塗布し共焼結する。空気極は、中間層としてLaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-GDC。集電層としてLNFをスクリーン印刷法により塗布、焼成を行うことで形成した。なお、有効電極面積は19.6 cm<sup>2</sup> (φ 5.0 mm)とした。

### 3-2-2-3 実験装置

電気化学特性評価には図3-2, 3-3で示す実験システムを用いて測定を行った。

#### (1)ガス供給システム

燃料ガスおよび酸化ガスは、高圧ガスボンベから圧力調整器を用いて減圧し、ステンレス管(φ = 3/8、1/4inch)と各種継ぎ手から構成されたガス混合・導入経路を経て実験装置に供給した。高温になる電気炉内への導入管として燃料極側にはアルミナ管・空気極側にはガラス管(φ 30 mm)を用いた。燃料ガスおよび酸化剤ガスの流量制御はHORIBA社製マスフローコントローラを使用した。

#### (2)セル加熱

試料加熱には縦型開閉型管状電気炉を用い、温度コントローラー(株式会社チノー KP-1000)によって電気炉温度を制御した。制御用熱電対としてシース熱電対を用い、サンプル温度測定には、K熱電対(線径φ 0.8 mm)を使用した。

#### (3)発電セルのセッティング

発電セルは、石英ガラス管およびアルミナ管を支持体とし、上下方向から挟むように取り付けた。ガスの混入・漏れを防ぐため、ガスシール用パッキンとしてパイレックスガラス(厚さ約1 mm、φ 30 mm)のリングを用いた。各電極の集電体についたPtリード線と電気炉外部に取り出したPtリード線とを結線した。

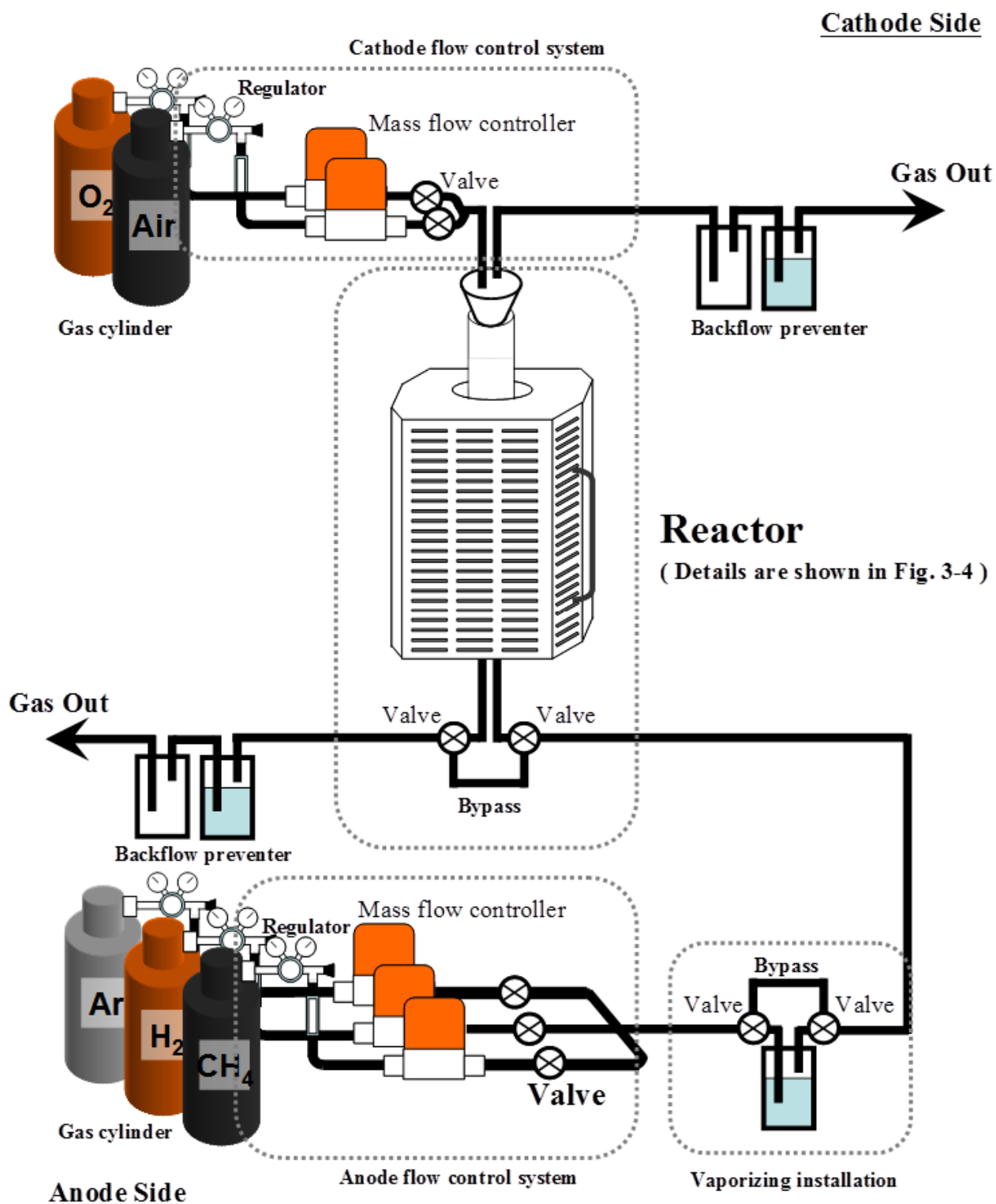


図 3-2 実験装置およびガスライン概略図

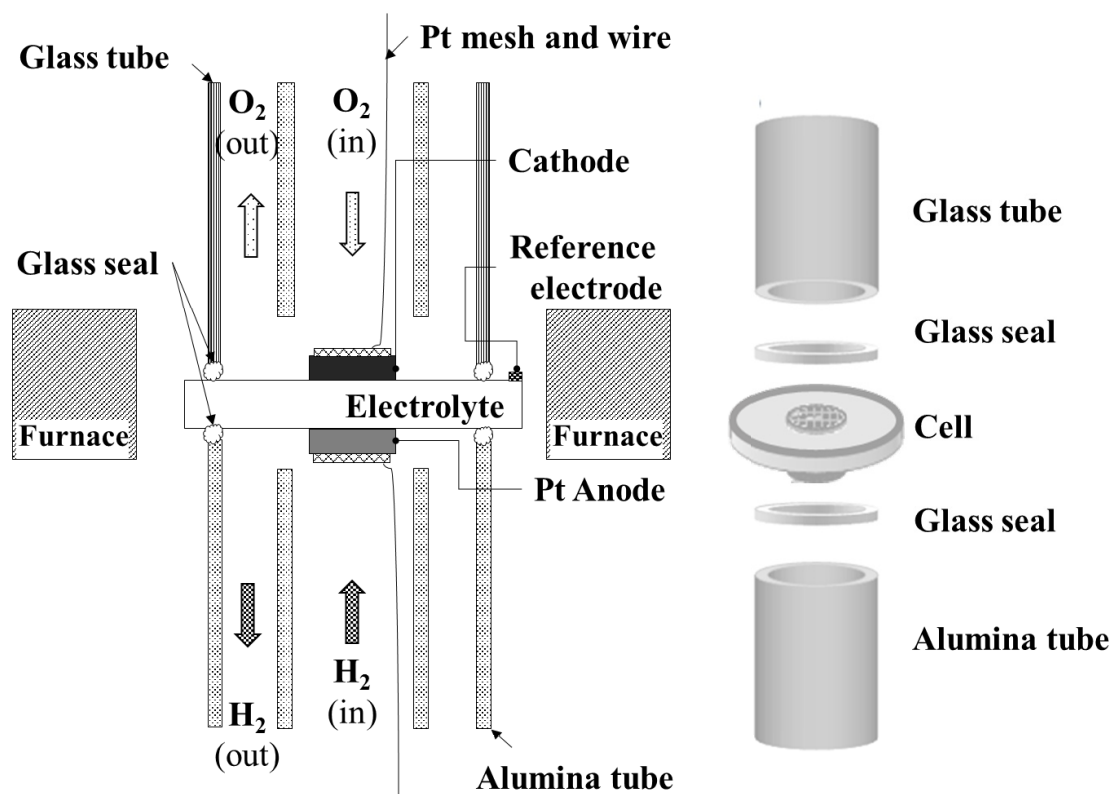


図 3-3 実験装置内部の概略図

#### 3-2-2-4 空気極過電圧特性評価

##### (1)測定装置

放電特性評価のための測定回路概略図は図 3-4 に示した。放電電流は、両極間に流れる電流を、擬似外部回路としてカレントパルスジェネレーター(日厚計測、NCPG-101)を用いて変化させた。空気極過電圧測定のための測定回路概略を図 3-5 に示した。測定原理は、カレントインタラプト法(電流遮断法)を用いて、分極測定した。カレントパルスジェネレーターをオフパルスモードに設定し、各電極間の電位モニターには、デジタルオシロスコープ(YOKOGAWA、DL1740)を単発波形平均算出モードに設定して測定を行った。各端子間電圧の測定には、デジタル記録計を使用した。各電流値での端子間電圧とサンプル温度の測定にはデジタル記録計(YOKOGAWA、MX-100)を用いてモニターした。

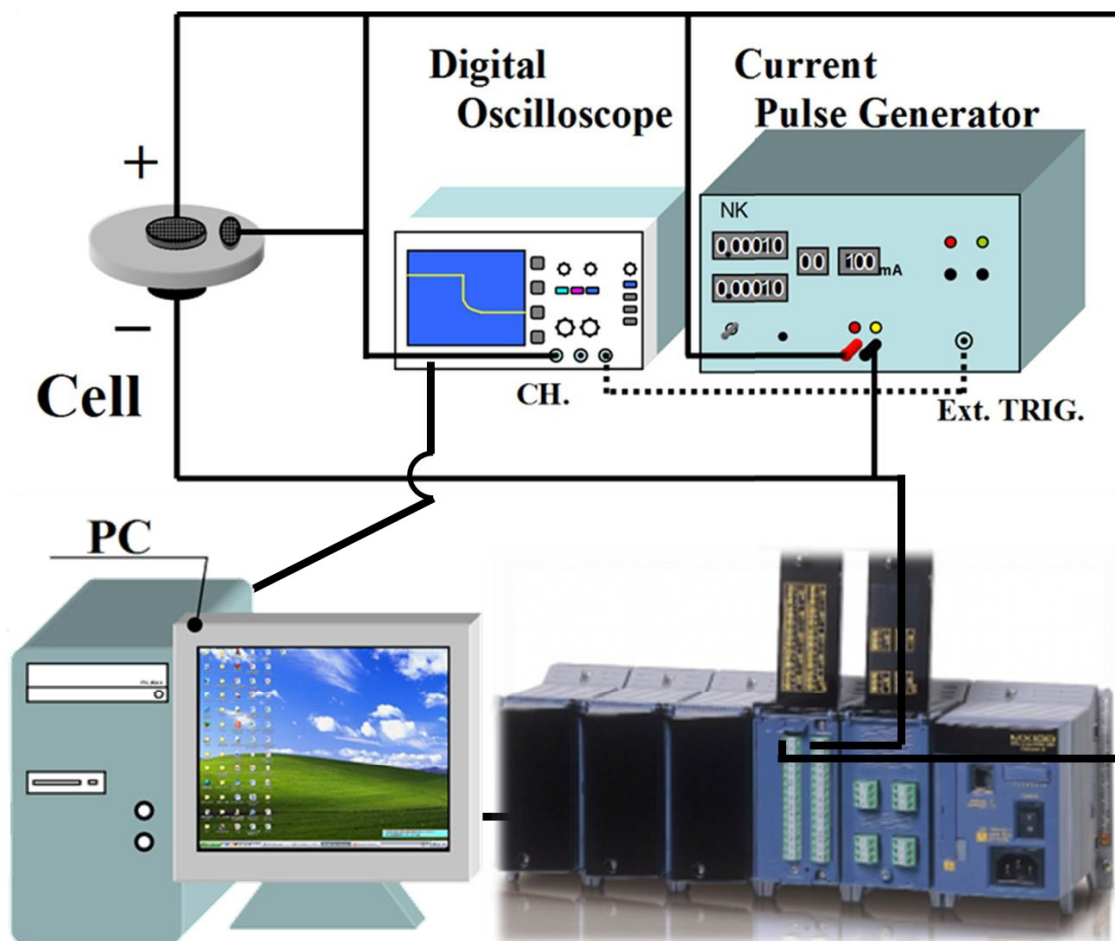


図 3-4 過電圧測定回路図

## (2)測定方法

セルセッティング後、昇温速度  $100 \text{ K h}^{-1}$  で電気炉を昇温し、 $800^\circ\text{C}$  に達した後、燃料極側に  $\text{N}_2$  などの不活性ガスを  $100 \text{ ml min}^{-1}$  で  $1 \text{ h}$  ほど流し、配管中の酸化ガスの排気、及びリークチェックを行った後、燃料ガスとして  $\text{H}_2$  を  $100 \text{ ml min}^{-1}$  で供給し、酸化ガスとして  $\text{O}_2$  を  $100 \text{ ml min}^{-1}$  をマスフローコントローラ制御によって測定装置に供給した。擬似外部回路として、カレントパルスジェネレーターの電流値を変化させ、電圧値が定常状態に達するまで  $380 \text{ mA cm}^{-2}$  で  $70 \text{ h}$  以上電流を印加した後、端子電圧が  $0 \text{ V}$  付近となる電流(最大  $1000 \text{ mA cm}^{-2}$  程度)を印加する。各電流値において電流遮断法を用いた空気極の遮断波形の測定および各端子間電圧を読み取り、空気極過電圧を算出した。温度依存性を測定する場合は、電気炉温度を  $100^\circ\text{C h}^{-1}$  で変化させた。 $800, 700^\circ\text{C}$  と変化させ、同様の手順で放電特性を評価した。

## 3-2-2-5 発電性能評価

燃料極支持型セルを用いた発電性能評価には図 3-5 に示す実験システムを用いて測定を行った。

## (1)ガス供給システム

燃料ガスおよび酸化ガスは、高圧ガスボンベから圧力調整器を用いて減圧し、SUS430 ステンレス管( $\phi = 3/8$ 、1/4inch)と各種継ぎ手から構成されたガス混合・導入経路を経て実験装置に供給した。高温になる電気炉内への導入管としてSUS304 ステンレス管( $\phi = 1/4$ inch)を用いた。燃料ガスおよび酸化剤ガスの流量制御はHORIBA 社製マスフローコントローラを使用した。燃料ガスには、H<sub>2</sub>を 55 ml min<sup>-1</sup>。酸化剤ガスには乾燥空気を 650 ml min<sup>-1</sup>供給した。

## (2)セル加熱

試料加熱には釣鐘型開閉式電気炉を用い、温度コントローラ(株式会社チノー KP-1000)によって電気炉温度を制御した。制御用熱電対としてシース熱電対を用い、サンプル温度測定には、K 熱電対(線径 $\phi$  0.8 mm)を使用した。

## (3)発電セルのセッティング

発電セルは、石英ガラス管およびアルミナ管を支持体とし、上下方向から挟むように取り付けた。

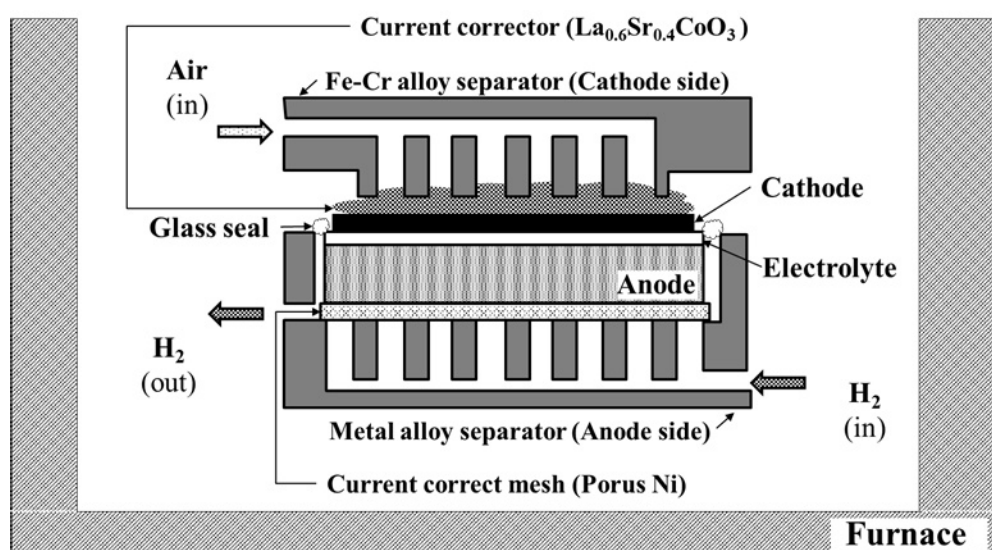


図 3-5 実験装置およびガスライン概略図

### 3-3 結果

#### 3-3-1 構成材料との反応性評価

##### 3-3-1-1 はじめに

LNCF 粒子は空気極の反応場となる活性層に用いられることから、ジルコニア電解質と接した状態で焼成される。LNF とジルコニアが反応する場合、抑制するために GDC 層を形成する必要があるが、GDC との反応性も懸念される。合金インタコネクタを用いたセル・スタックへの適用を想定しているため、クロム酸化物との反応性についても評価する必要がある。本試験では各構成材料との反応性について焼成温度あるいは運転時間依存性について評価した。

##### 3-3-1-2 LNCF と 8YSZ の反応性評価

図 3-6 に、焼成温度を変化させた際の LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> と 8YSZ の混合粉末の X 線回折パターンを示す。900°C で焼成した際の X 線回折パターンを見ると、出発試料である立方晶の 8YSZ および、菱面体晶の LNCF のピークのみが確認された。1000°C になると反応生成物である La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、NiO のピークが確認され、1200°C になると、さらに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークも確認された。焼成温度の上昇に伴い、反応生成物のピーク強度は顕著に増加した。この傾向は組成比を変化させた場合においても同様であった<sup>1-4),9)</sup>。

図 3-7 および 3-8 に精密化した La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の質量分率と単位格子体積を示す。これらはリートベルト解析を行うことで求めた。図 3-7 に示すように反応生成物である La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の質量分率は焼成温度が 1000°C を境に増加し始め、焼成温度の上昇に伴い単調に増加した。パイロクロア構造の La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> はペロブスカイト構造の空気極材料とジルコニアの典型的な反応生成物でもある。この生成物は空気極特性の低下を引き起こすと報告されており、LNCF を含む活性層が GDC 等の反応抑制層を用いないで形成された場合、1000°C 以上の焼成条件において空気極・電解質界面に La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が形成され性能低下を引き起こすと考えられる。図 3-8 に LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>-YSZ 中の YSZ 単位格子体積の焼成温度依存性を示す。単位格子体積の変化は格子定数の変化を意味する。焼成温度が 900°C から上昇

した場合、8YSZ の単位格子体積は上昇した。これは、LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 中の La と 8YSZ 中の Zr の相互拡散の進行に伴い発生し、La<sup>3+</sup>のイオン半径(1.16Å, 配位数:8)が Zr<sup>4+</sup>のイオン半径(0.84Å, 配位数:8)よりも大きい事によるものと考えられる<sup>10)</sup>。

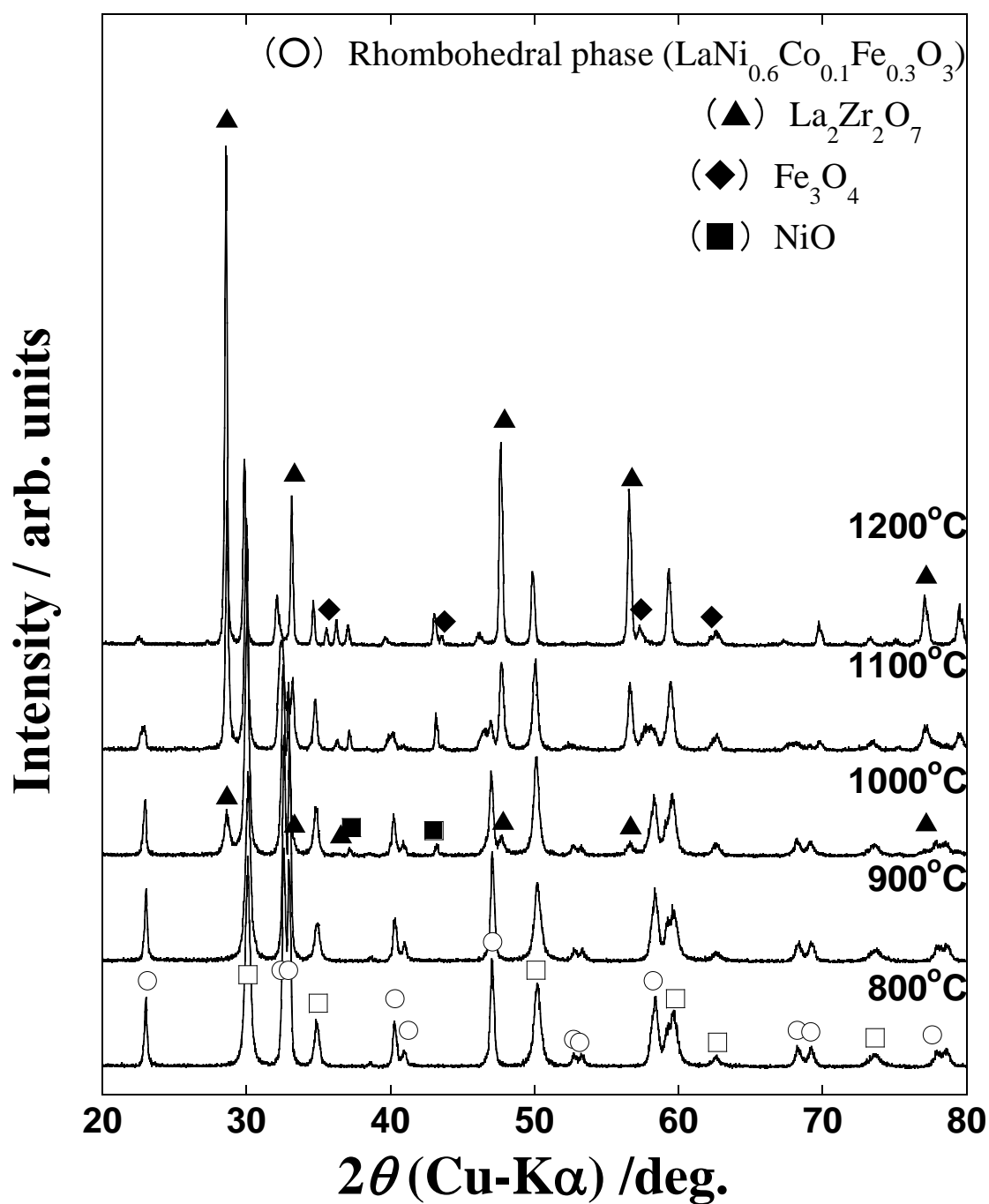


図 3-6 LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> および 8YSZ の X 線回折パターン(焼成温度依存性)

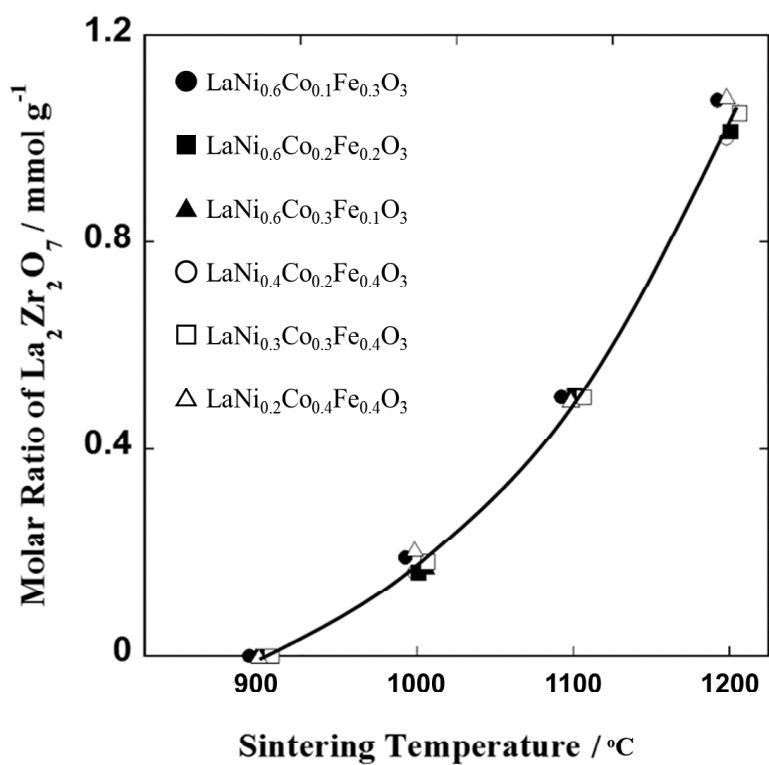


図 3-7 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の質量分率における焼成温度依存性

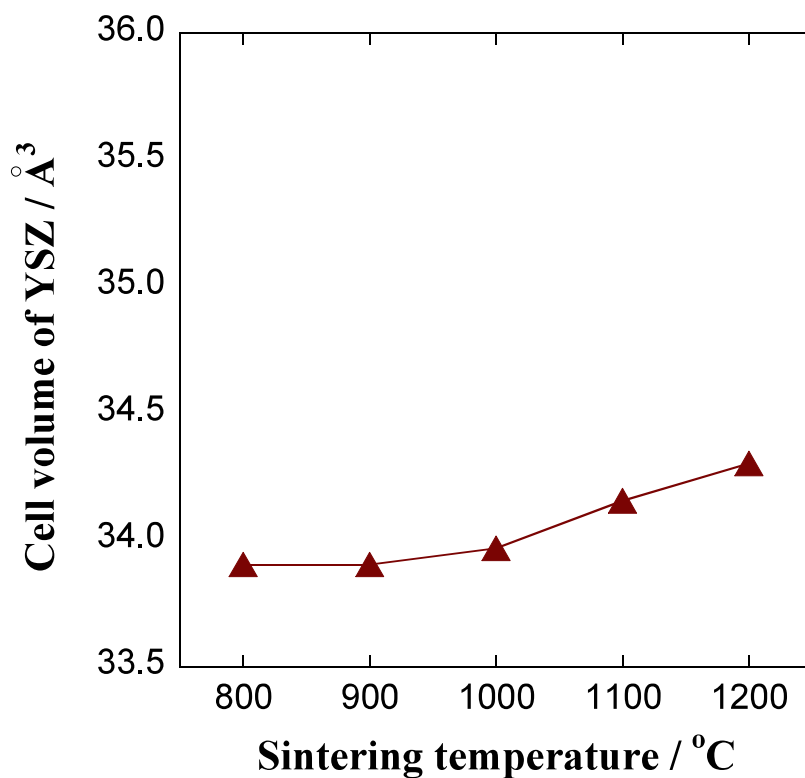


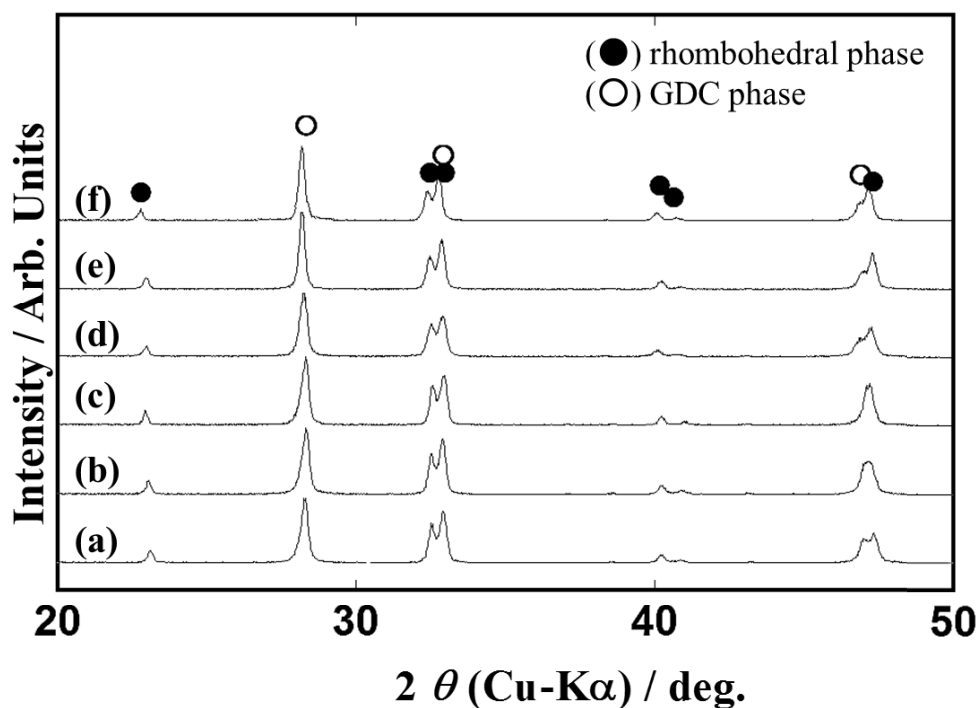
図 3-8 LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>-8YSZ 粉末中の 8YSZ 単位格子体積(焼成温度依存性)



### 3-3-1-3 LNCf と GDC の反応性評価

図 3-9 に、1000°C、2 h で焼成した際の各組成の LNCf と GDC の混合粉末の X 線回折パターンを示す。回折パターンを見ると出発試料である立方晶の GDC および菱面体晶の LNCf のみが確認された。

表 3-2 に LNCf と GDC の混合粉末の各焼成温度時の反応生成物を示す。1100°C 以下の領域においては何れの組成も反応生成物のピークは確認されなかった。1200°C になると、B サイト中の Ni 含有量が 0.4 以上の組成において、NiO が確認された。これは、図 2-4 に示す LaMO<sub>3</sub> (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) の熱力学的安定性に示すように B サイト中 Ni が Fe および Co よりも熱的安定性が低いことに起因すると考えられる<sup>11)</sup>。本結果から LNCf および GDC の固溶体形成を抑制するためには 1100°C 未満の温度領域で焼成することが好ましいと考えられる。以上の結果から、LNCf は 1000°C の条件において電解質材料である Zr と反応生成物であるパイロクロア構造の La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 酸化物が生成され、1100°C 以上の焼成温度において電極構成材料と反応生成物を形成することを明らかにした。上述の結果を踏まえ、空気極の作製条件として空気極/電解質間に GDC 反応抑制層を形成し、空気極焼成条件を 1000°C、2 h として作製したセルの電気化学特性評価を実施することとした。



(a)LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> (b)LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (c)LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>  
 (d)LaNi<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> (e)LaNi<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> (f)LaNi<sub>0.2</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>

図 3-9 1000°C, 2 h で焼成した LNCf および GDC 混合粉末の X 線回折パターン(組成依存性)

表 3-2 LNCf および GDC の反応生成物における組成および焼成温度依存性

	Reaction product of LaNi <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Fe <sub>1-x-y</sub> O <sub>3</sub> -G10DC mixture after heating for 2 h				
	1073 K	1173 K	1273 K	1373 K	1473 K
(a)	None	None	None	None	NiO
(b)	None	None	None	None	NiO
(c)	None	None	None	None	NiO
(d)	None	None	None	None	NiO
(e)	None	None	None	None	None
(f)	None	None	None	None	None

3-3-1-4 LNCF と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応性評価

図 3-10 に、800°C, 1000 h 熱処理した際の LNCF - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LSC - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線回折パターンを示す。焼成温度を変化させた際の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と GDC の混合粉末の X 線回折パターンを示す。図 3-10(c) LNCF - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線回折パターンを見ると、反応生成物と思われるスピネル構造の酸化物の僅かなピークが確認されたが、出発材料のピーク強度は熱処理前と比較し顕著な差異は確認されなかった。このスピネル構造の酸化物は、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF#: 89-6615), CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF#: 78-0711), FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF#: 89-2618), or FeCoCrO<sub>4</sub> (PDF#: 76-2496) であると考えられるが、格子定数等が何れもほぼ同等であることから同定は困難である。

図 3-10(b) LSCF - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線回折パターンを見ると出発材料のピークに加え、反応生成物と思われる SrCrO<sub>4</sub> (PDF#: 35-0743) とスピネル構造の酸化物のピークが確認された。本スピネル構造の酸化物は、CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF#: 78-0711), FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF#: 89-2618) あるいは FeCoCrO<sub>4</sub> (PDF#: 76-2496) と思われ、Komatsu らの報告と同様の結果であった<sup>8)</sup>。図 3-10(b) LSC - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線回折パターンを見ると出発材料のピークは熱処理前と比較し著しく低下した。出発材料のピークに加え、立方晶のペロブスカイト型酸化物、SrCrO<sub>4</sub> (PDF#: 35-0743) とスピネル構造の酸化物のピークが確認された。本スピネル構造の酸化物は、ペロブスカイト酸化物中の含有元素であること。格子定数が合致していることから CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF#: 78-0711) であると考え<sup>3)</sup>。また、立方晶のペロブスカイト型酸化物は、LaCrO<sub>3</sub> (PDF#: 75-0441) あるいは La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CrO<sub>3</sub> (PDF#: 74-1975) のピーク位置とほぼ合致していた。

これらの回折パターンについて同定した相のみが存在すると仮定しリートベルト解析を行った。LNCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中のスピネル構造の酸化物は CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の立方晶のペロブスカイト酸化物は、LaCrO<sub>3</sub> と仮定し、LNCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末: LNCF, La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the spinel phase (CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末: LSCF, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および SrCrO<sub>4</sub>。LSC-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末: LSC, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrCrO<sub>4</sub> および LaCrO<sub>3</sub> として解析を行った。回折パターン全体での R<sub>wp</sub> 値は 12-16、S 値は 2.2-2.7 の範囲内であった。左記値は、第 2 章で記載の外

部機関の報告の観点から妥当な解析結果であると考え<sup>8)</sup>。

図 3-11 に 800°C で熱処理した LNCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末中の spinel 構造の酸化物および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の経時変化を示す。反応生成物の生成量は 200 h まで僅かに増加したが、以降 1000 h までほぼ変わらない結果であった。また、出発材料の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および LNCF の量は何れの組成においても 0–1000 h の間ほぼ変わらなかった。それに対し、図 3-12 に示す 800°C で熱処理した LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末中の反応生成物相および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の変化は 0-100 h の間に起こり、反応生成物相である SrCrO<sub>4</sub> およびスピネル構造の酸化物が増加し Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は減少した。100 時間以降は反応生成物量および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量に顕著な差異は確認されなかった。

図 3-13 に 800°C で熱処理した LNCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末中の反応生成物である立方晶のペロブスカイト酸化物、SrCrO<sub>4</sub>、スピネル構造の酸化物および出発材料の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の経時変化を示す。反応生成物相の増加に伴い、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は減少し、その減少量は LNCF および LSCF と比べ著しく大きかった。

図 3-14 に各 LNCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および LSC-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末中の各ペロブスカイト酸化物の単位格子体積の経時変化を示す。LNCF の場合、何れの組成においても格子体積に大きな変化が見られなかったのに対し、LSCF に置いては、100 h までの間に格子体積が大きく増加し、以降 1000 h までほぼ変化しなかった。他方で、LSC の格子体積は 1000 h まで徐々に増加した。

以上の結果から、LSC および LSCF と比較し、LNCF は何れの組成においてもクロム酸化物耐性が高いことが示唆された。これらの結果は、LNCF 中に 2 価の Sr が含まれていないことに起因すると考える。

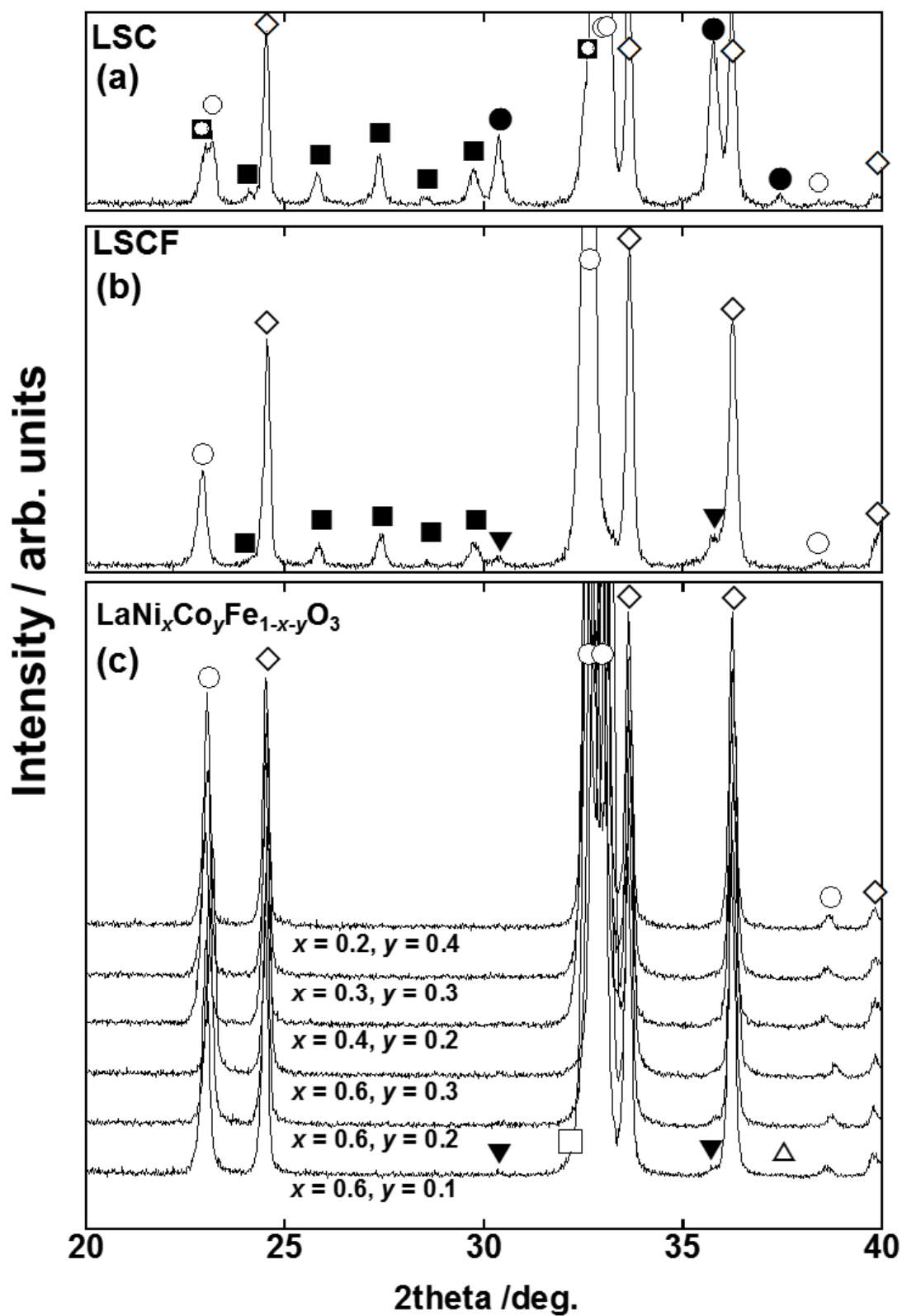


図 3-10 800°C で 1000 h 熱処理した LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および LSC-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の X 線回折パターン(焼成温度依存性)

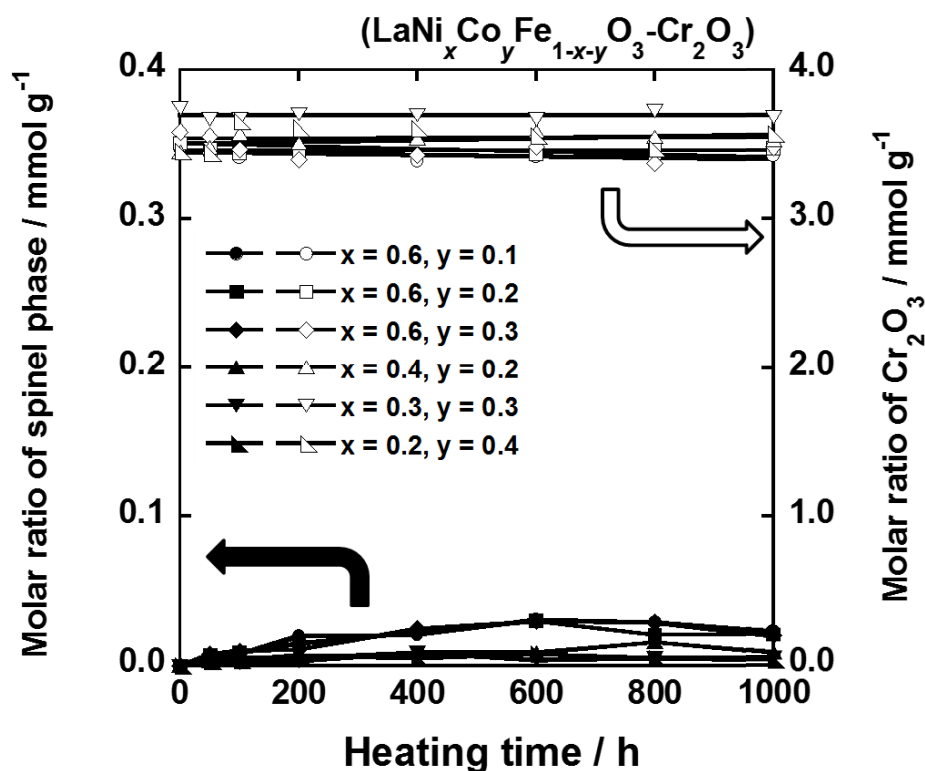


図 3-11 スピネル構造酸化物および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の質量分率における経時変化

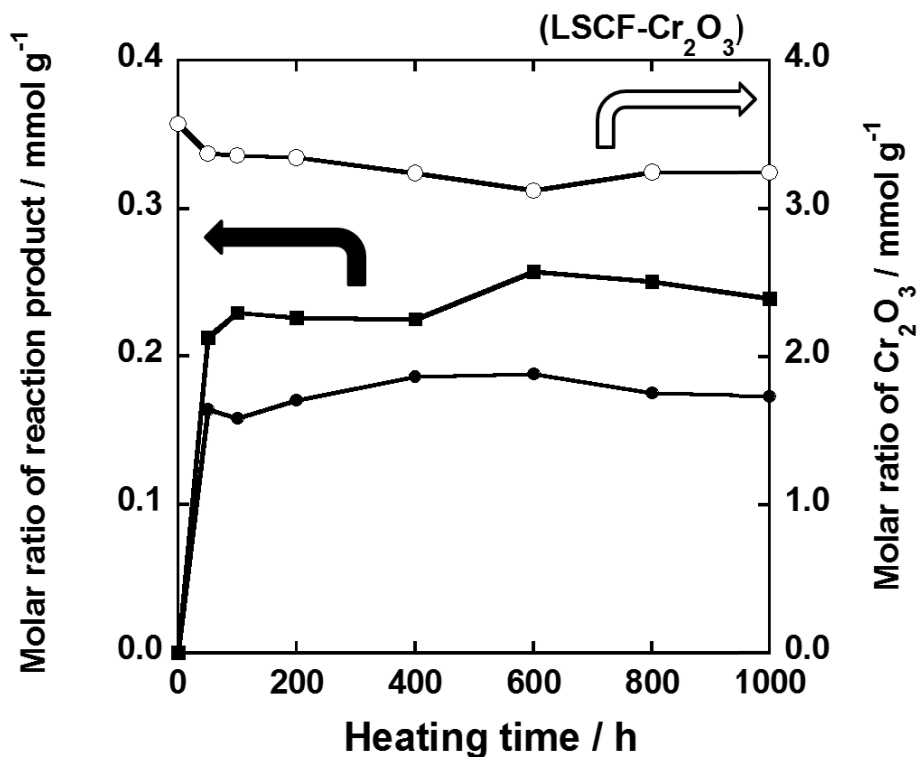


図 3-12 各組成の質量分率における焼成温度依存性

(■) SrCrO<sub>4</sub>, (▼) spinel phase, (◇) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

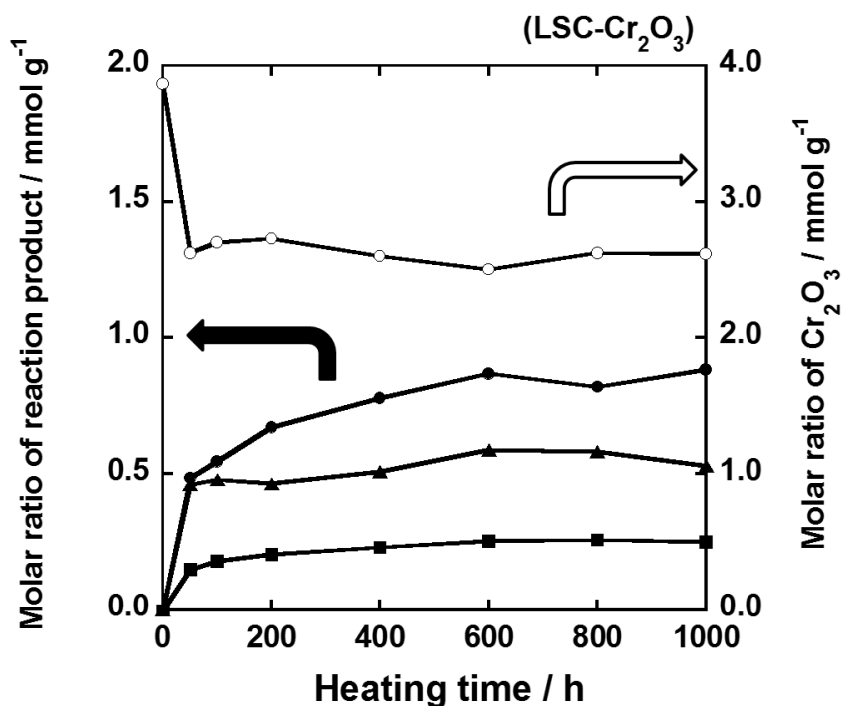


図 3-13 各組成の質量分率における焼成温度依存性  
 (■) SrCrO<sub>4</sub>, (●) CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (▲) cubic perovskite phase, (◇) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

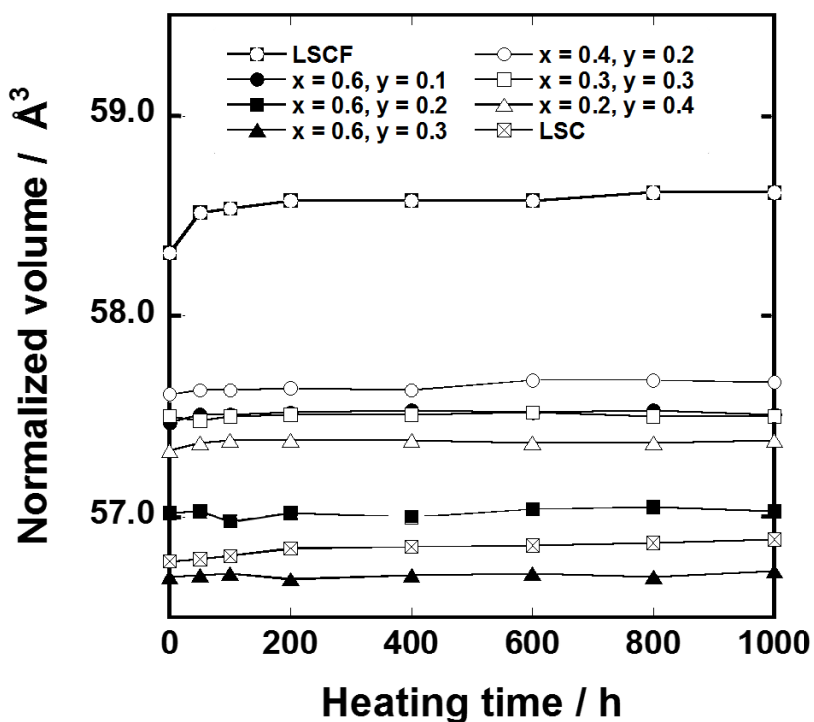


図 3-14 LNCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LSCF-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および LSC-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末中のペロブスカイト酸化物の単位格子体積の経時変化

### 3-3-2 LNCF を用いた空気極の電気化学特性

#### 3-3-2-1 電流遮断法を用いた空気極過電圧測定

組成の異なる LNCF を活性層に用いた空気極を有する電解質支持型燃料電池セルについて電流遮断法を用いて空気極過電圧測定を実施した。運転温度 800°C における LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>0.4-y</sub>O<sub>3</sub> の過電圧測定結果を図 3-15 に示す。

LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>0.4-y</sub>O<sub>3</sub> において Co 含有量の増加に伴い、空気極過電圧は増加する傾向を示した。熱膨張係数差の少ない Co 含有量が 0.2 以下の組成において僅かに過電圧特性が低く見えるが、LNF と比較し顕著な差分は確認されなかった。これらは図 3-16 に示すとおり動作温度が 700°C においても変わらず同様の傾向であった。本結果は、2 章で得られた熱膨張係数から Co 含有量の増加に伴い電解質材料との熱膨張係数差が増大し反応場が形成しにくくなっている可能性が示唆された。また高温 X 線回折測定結果から得られた結晶対称性や電気伝導度に顕著な差異が見られないことから本結果に至ったと考える。

次に運転温度 800°C における LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> の過電圧測定結果を図 3-17 に示す。こちらの組成も Co 含有量の増加に伴い、空気極過電圧は増加する傾向を示した。Fe の一部を置換した場合と同様に、Co 含有量が 0.2 程度であれば過電圧は低く見えるが、低温動作化に寄与するような顕著な差分は確認されなかった。この過電圧の増加は、Co 含有量の増加に伴い、電気伝導度が低下する物性を示すことおよび電解質材料との熱膨張係数差が増大し反応場が形成しにくくなっているためと考えられる。図 3-18 に示すように動作温度が 700°C においても変わらず同様の傾向であった。

以上の結果から LNCF を空気極に用いた際、LNF 空気極と比較し電極活性向上に伴う明確な過電圧特性の向上は確認されなかった。



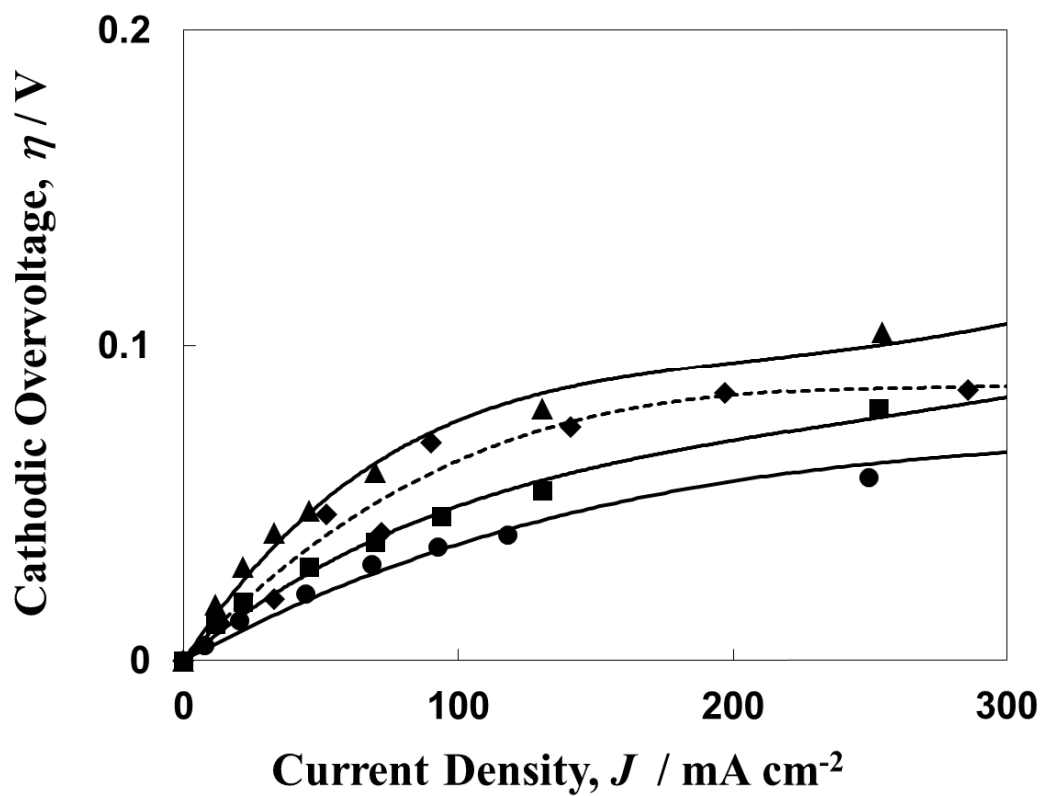


図 3-15 各空気極における空気極過電圧測定結果(800 °C)

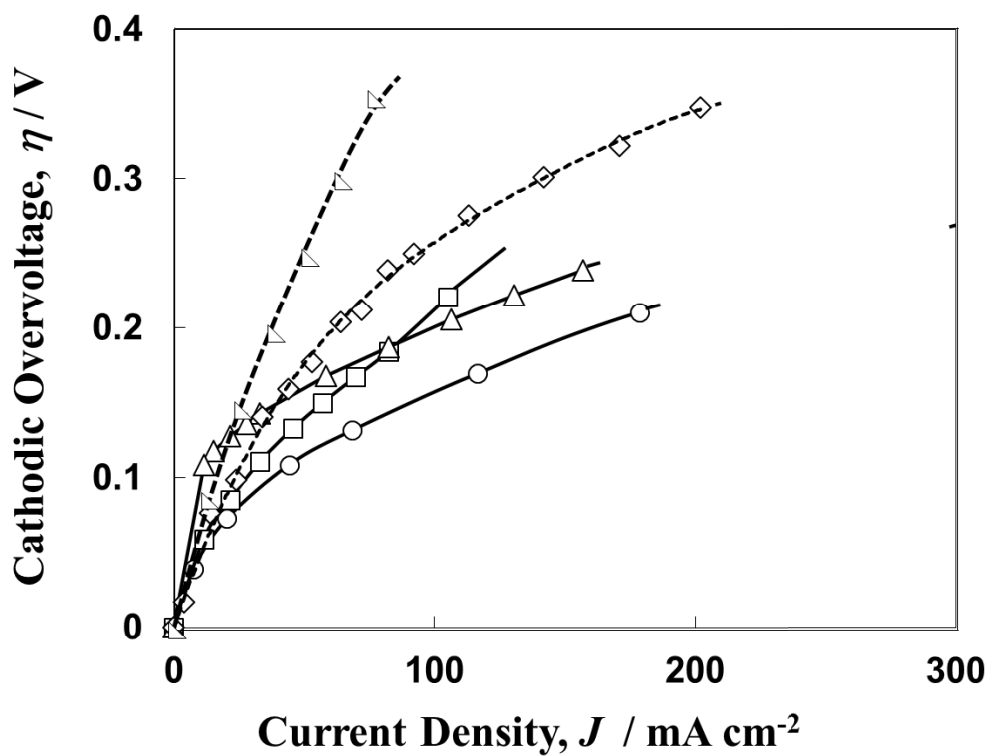


図 3-16 各空気極における空気極過電圧測定結果(700 °C)

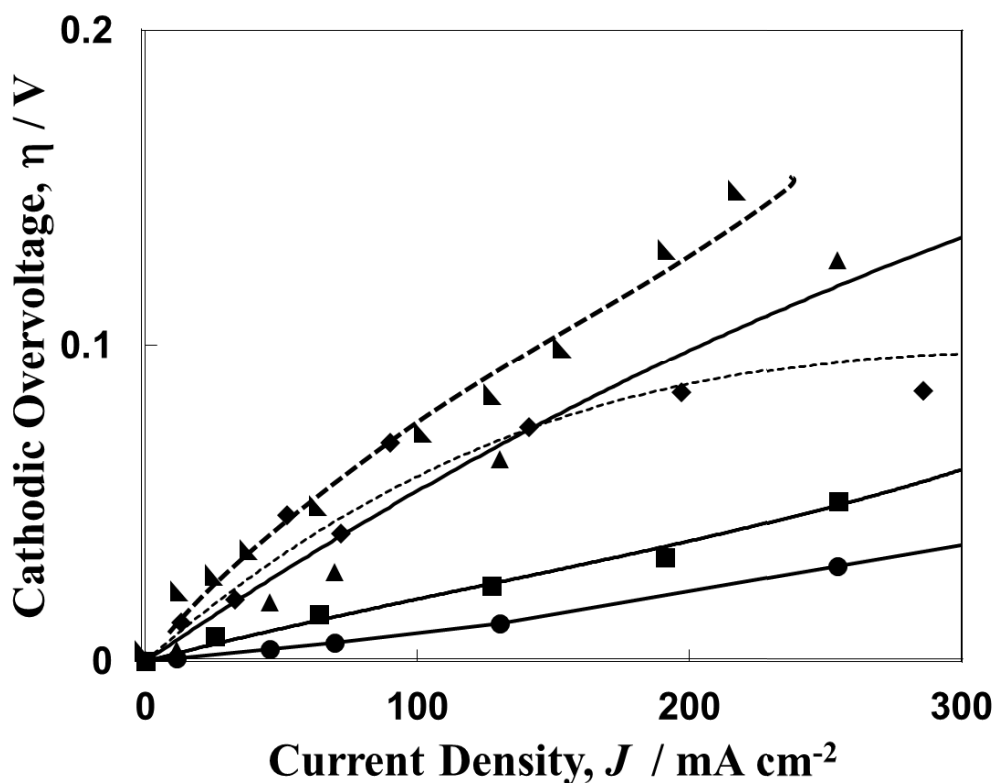


図 3-17 各空気極における空気極過電圧測定結果(800°C)

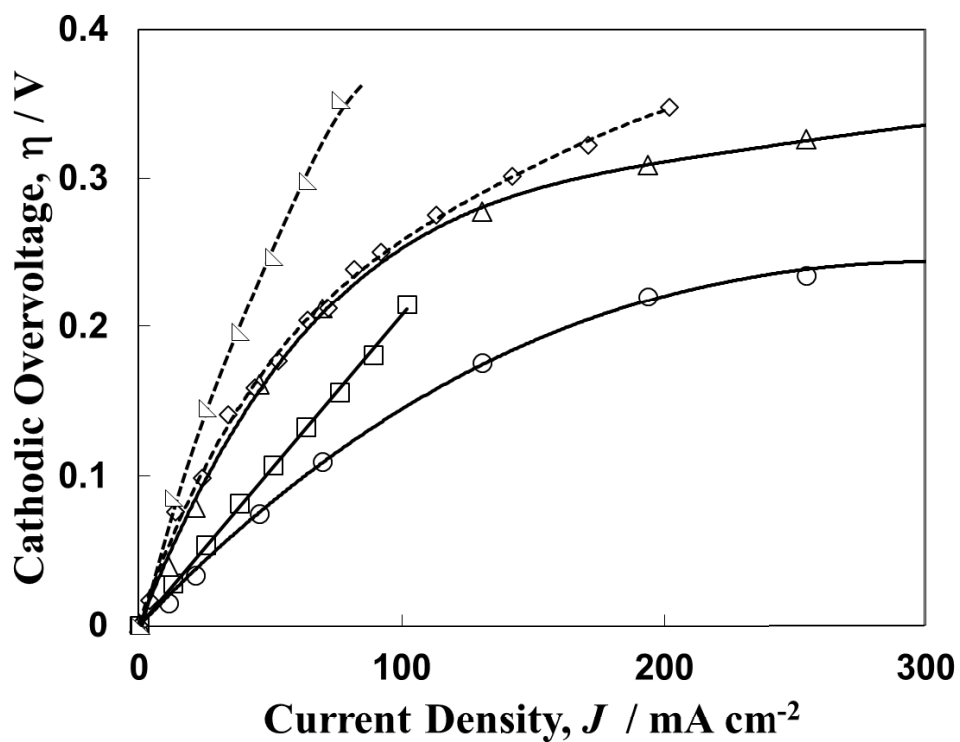


図 3-18 各空気極における空気極過電圧測定結果(700°C)

## 3-3-3 合金インタコネクタを用いた燃料極支持型セルにおける発電試験

LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> を空気極に用いた燃料極支持型セルを鉄-クロム系耐熱合金材料製セルホルダに格納し 0.3 A cm<sup>-2</sup> 燃料利用率 75%, 空気利用率 15% の条件で測定した電圧維持性評価結果を図 3-19 に示す。コーティングを施していないためクロム酸化物が生成される合金インタコネクタを用いた場合においても電圧低下率は 1.0%/1000 h であった。

三洋電気の Taniguchi らが検討した LSM 空気極を用いた場合のクロムに関する検討においてクロム化合物をタブレット上に整形し空気極近傍に設置した際の端子電圧の経時変化を評価している。クロム化合物が接していないにも関わらず発電開始から数十時間程度で端子電圧が大きく低下していた<sup>13)</sup>。

それに対し、本結果ではクロム被毒として言われるような金属セパレータを用いた際の特有な劣化は見られていない。この結果は、LNCF が対クロム耐性を有することを示すものと考えられる。以上に示す結果から、LNCF 空気極は LNF と同様にクロム被毒耐性が高く、空気極過電圧も LNF と同等以上の特性を有する有望な空気極材料であると考えられる。

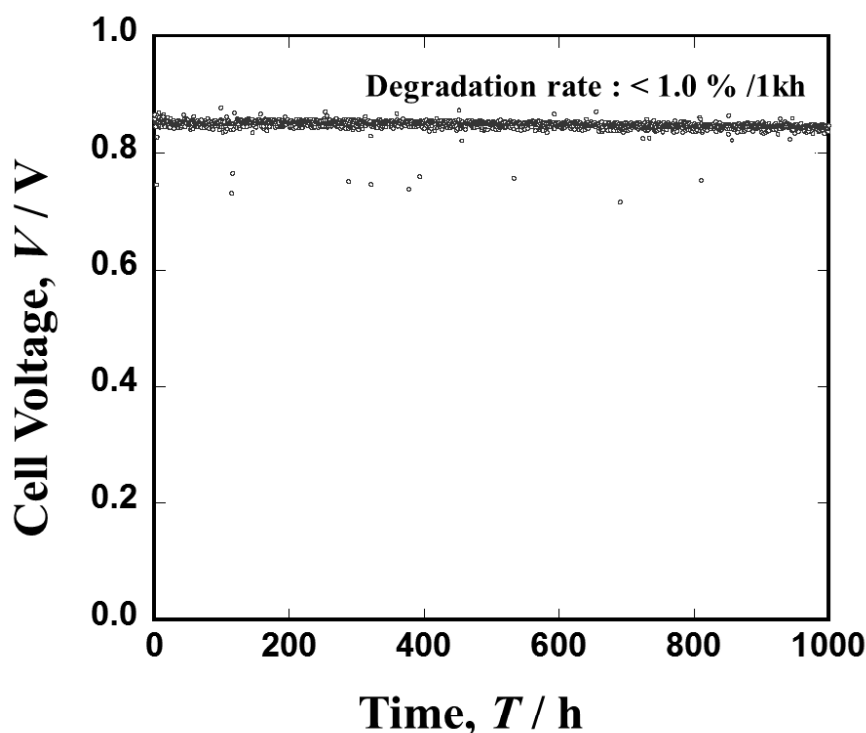


図 3-19 燃料極支持型セル発電特性の経時変化(800°C)

### 3-4 結論

(1) セルを構成する材料との反応性評価を行った結果、LNCF は 1000°C の条件において電解質材料であるジルコニアとの反応生成物であるパイロクロア構造の La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 酸化物が生成されることを X 線回折測定から明らかにした。また、LNCF と GDC の混合粉末において 1100°C 以下であれば何れの組成においても反応生成物を生成しないことを明らかにした。

(2) クロム酸化物との反応性評価を行った結果、LSC および LSCF と比較し LNCF は何れの組成においてもクロム酸化物耐性が高いことが X 線回折測定結果から示唆された。これらの結果は、LNCF 中に Sr が含まれていないことに起因すると考える。

(3) LaNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> および LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>0.4-y</sub>O<sub>3</sub> を電解質支持型セルの空気極に用いた過電圧測定において Co 含有量が 0.2 程度であれば LNF と比較し、同等以下の過電圧を示したが低温動作化に寄与するような顕著な差分は確認されなかった。

(4) LaNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> を空気極に用いた燃料極支持型セルをノンコート鉄-クロム系耐熱合金材料製セルホルダに格納し発電試験を実施した場合、クロム被毒の影響を受けず電圧低下率は 1.0%/1000 時間であった。

3-5 参考文献

- [1]H. Fálcon, A. E. Goeta, G. Punte, and R. Carbonio, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 379.
- [2]Z. Zhang, and M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* 117 (1995) 236.
- [3]P. García Casado, I. Rasines, *Polyhedron*, 5 (1986) 787.
- [4]V. G. Sante, A. V. Pimpale, V. Siruguri, and S. K. Paranjpe, *J. Phys.: Matter* 8 (1996) 3889.
- [5]H. Orui, K. Watanabe, R. Chiba, M. Arakawa, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1412.
- [6]H. Orui, K. Nozawa, K. Watanabe, S. Sugita, R. Chiba, T. Komatsu, H. Arai, M. Arakawa, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B1100–B1116.
- [7]K. Nozawa, H. Orui, R. Chiba, M. Arakawa, in: H. Yokokawa, S.C. Singhal (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells VII*, PV 2001-16, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 2001, p. 983.
- [8]T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa and K. Sato., *Electrochemical and Solid State Letters.*, 9(1) (2006) A9
- [9]K. Murata, T. Fukui, H. Abe, M. Naito, and K. Nogi, *J. Power Sources* 145(2005) 257 .
- [10]R. D. Shannon., *Acta Cryst.* A32 (1976) 751
- [11]田川博章, “固体酸化物燃料電池と地球環境”, アグネ承風社(1998)
- [12]S. P. Jiang, S. Zhang, and Y. D. Zhen, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A127.
- [13]S. Taniguchi, M. Kadokawa, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Itoh, Y. Miyake and T. Saitoh, *J. Power Sources* 55, (2005) 73.

## 第四章

# Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の構成材料との反応性 評価および電気化学特性

## 第4章 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の構成材料との反応性評価および電気化学特性

### 4-1 はじめに

第2章および第3章のLNCf空気極を用いた場合では、動作温度の低減に寄与する顕著な差異を見出すことが出来なかったため、電気化学特性改善に向け、異なる空気極へのアプローチを行った。電解質材料との反応抑制およびLNF空気極と混合した反応層に広く用いられているガドリニウム添加酸化セリウムに着目。同材料と比較し、混合伝導性を有するプラセオジウム酸化物(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)に着目した。本章ではPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を空気極材料として適用するための検討として電解質材料との反応性評価を実施し、空気極材料として電解質支持型セルに用いた際の電気化学特性について検討した。

### 4-2 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 空気極材料の概要

空気極の電気化学特性を向上させる検討として、千葉らはプラセオジウム添加セリア(Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>( $x = 0.1-0.3$ ))を空気極の活性層に用いる。あるいはLNFと混合して用いた際、空気極の電気化学特性が向上したと報告している<sup>1-3), 6-12)</sup>。

他方で、プラセオジウム添加セリアのプラセオジウム添加量の増加に伴い、電気およびイオンの混合伝導性が向上すると報告されている<sup>4,5)</sup>。

第2章記載の空気極における反応のメカニズムに記載の通り、三相界面(three phase boundary (TPB))と呼ばれる電気化学反応を行う反応場となる。通常、TPBは空気極粒子、電解質、気相の界面に位置するが、空気極に混合伝導体を用いた場合、空気極粒子、気相の二相界面にも反応場は伸長するため、Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>中のプラセオジウム量の増加に伴う混合伝導性の向上によって空気極の電気化学特性が向上したと考えられる<sup>4,5)</sup>。すなわち、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>は空気極活性層に用いる材料として非常に有望である。

### 4-3 実験方法

#### 4-3-1 構成材料との反応性評価

##### 4-3-1-1 反応性評価用試料の作製

出発粉末には高純度化学製の酸化プラセオジウム(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 平均粒径 0.3 μm)、パウレックス社製のランタン鉄ニッケル酸化物粉末(LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>(LNF), 平均粒径 1.3 μm)、セイミケミカル社製のガドリニウム添加セリア(Ce<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC), 平均粒径 0.3 μm)およびトーソー製のイットリア安定化ジルコニア(0.92ZrO<sub>2</sub>-0.08Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8YSZ))を用いた。各粉末はそれぞれ、ジルコニアボールおよびエタノールを用いたボールミルによって 24 h 攪拌し乾燥したものを粉末試料とした。

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の各構成材料に対する化学的安定性評価には、試料として Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と上述した酸化物粉末の混合物を作製した。各混合物はそれぞれの粉末を 5:5 の割合(重量比)でメノウ乳鉢を用いて均一になるよう 30 min 混合した。各試料のアルミナ容器に入れ、大気雰囲気下で、900~1300°C で 2 h 電気炉を用いて焼成した。電気炉の焼成時の昇温・降温速度は、100 K h<sup>-1</sup> とした。

##### 4-3-1-2 X 線回折測定

焼成後の粉末試料の X 線回折パターンは X 線回折装置(X-ray diffraction(XRD, リガク社製, RINT2000))を用いて測定した。測定は表 4-1 に示す条件で室温・大気中で行った。X 線回折パターン測定の前処理としてメノウ乳鉢を用いて十分に搗り潰したものを使用した。得られた X 線回折パターンの同定には材料の既知の元素情報および ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)を用いた。



表 4-1 X 線回折パターン測定条件

管球	Cu-K $\alpha$
管電圧 (kV)	30
管電流 (mA)	50
回折角度 (°)	10-90
走査モード	FT
ステップ幅(°)	0.02
計測時間	1

#### 4-3-1-3 Rietveld 解析

測定した X 線回折パターンについて第 2 章でも実施した Rietveld 解析を行った。解析には、Material Data Inc.製 RIQAS( Rietveld in Quantitative Analysis System)を用いた。解析では X 線回折パターンから同定した相のみが試料中に含まれると仮定し、初期値として各相の結晶構造と格子定数を与え、各相の割合および解析後の格子定数を算出した。

#### 4-3-2 電気化学特性評価

##### 4-3-2-1 発電試験用試料構成

##### ①電解質ディスク

電解質は、直径 $\phi$ 35 mm、厚さ  $t=1.0$  mm の日本ファインセラミックス社製、イットリア安定化ジルコニア(0.89ZrO<sub>2</sub>-0.10Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.01Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SASZ))を用いた。

##### ②燃料極スラリー

燃料極スラリーには白金ペースト(徳力化学(株)社製、Pt.8105)を用いた。

##### ③空気極スラリー作製

空気極の反応抑制層(GDC)、活性層(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, LNF-GDC, LNF-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)、集電層(LNF)に用いる空気極スラリーは、作製した粉末と空気極用バインダーを混合し調製した。なお、活性層混合空気極はそれぞれ LNF と GDC 粉末、LNF と Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 粉末を 5:5 の重量比で調製、メノウ乳鉢を用いて 30 min 混合した。

#### ④カレントコレクター(集電体)作製

電極用集電体は、Pt メッシュ(田中貴金属、80 mesh、線径 0.07 mm)をφ10 mm のポンチを用いて、円状に打ち抜いた後、油圧プレスを用いて、100 kg cm<sup>-2</sup> でプレスし平坦化したものを集電体とした。参照極用集電体は燃料極で用いた Pt スラリー上に Pt メッシュを 3 mm 角の正方形に切ったものを用い、3 章と同様の手順で作製した。

#### 4-3-2-2 発電試験用試料作製

電解質支持型セルは第 3 章と同様の手順で作製を行った。作製プロセスは図 3-1 に、完成した単セル構成を図 4-1 に示す。

##### (1) 空気極作製

空気極は、ミタニマイクロニクス社製の手動スクリーン印刷機(MEC-2400)を用いて塗布した。紗厚・開口率の異なる直径φ10 mm(有効電極面積 0.785cm<sup>2</sup>)のスクリーンマスクを用いて膜の厚みを制御した。電解質上に GDC 反応抑制層スラリーを用いてスクリーン印刷を実施し、電気炉内に入れ、1150°C、2 h で焼成した。焼成後、反応抑制層の上に同様に活性層スラリーを印刷し、100°C、10min 乾燥させ、集電層を印刷、1000°C、2 h で焼成した。

##### (2) 燃料極作製

燃料極はテープキャスト法を用いて塗布した。空気極との対面にメンディングテープ(厚さ 60μm、幅 18 mm)を 2 枚重ねたものを直径φ10 mm のポンチで穴を開け、SASZ 電解質上に貼り付けた。次に燃料極スラリーをガラス板によってテープ厚と同じになるよう平らに塗布した。塗布後は静かにテープをはがし、電極用集電体をスラリー内に埋め込んだ。5 min 乾燥させた後、シリコニット電気炉内に入れ、大気雰囲気中 1000°C、4 h で焼成した。なお(3)記載の参照極および空気極集電体も同時に焼成した。焼成時の昇温・降温速度は、100 K h<sup>-1</sup> とした。

(3) 参照極および空気極集電体作製

空気極集電体は、テープキャスト法で形成した Pt ペーストに Pt メッシュを埋め込むことで形成した。メンディングテープ(厚さ 60μm、幅 18 mm)を 2 枚重ね、直径 φ10 mm のポンチで穴を開けたものを空気極と接しないよう SASZ 電解質上に貼り付けた。次に Pt ペーストを塗布しガラス板を用いて、テープ厚と同じになるよう平らにした。塗布後は静かにテープをはがし、電極用集電体をスラリー内に埋め込んだ。

参照極は電解質外周部を全周、幅 2mm 白金スラリーを用いてスパチュラを用いて印刷し、燃料極焼成時と同時に大気雰囲気中 1000°C、4 h で焼成した。

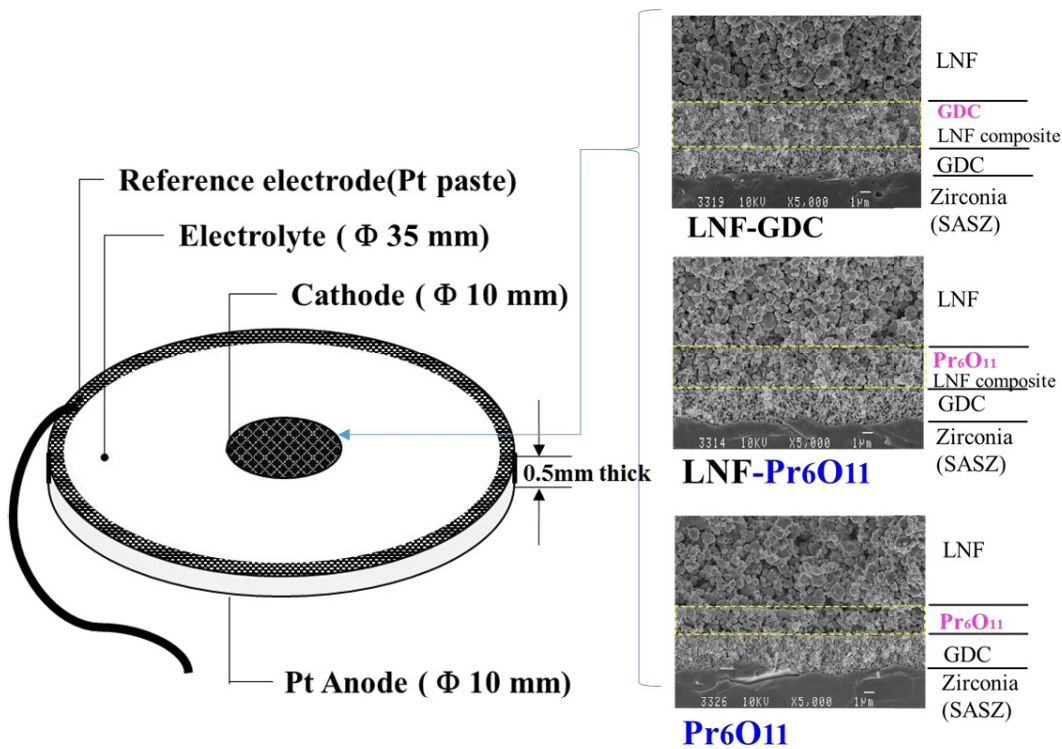


図 4-1 電気化学特性評価に用いた電解質支持型セルの概要

### 4-3-2-3 実験装置

第 3 章で使用した実験システムを用いて測定を行った。システムの概略図は図 3-3 に、電気炉内部の詳細を図 3-4 に示す。

#### (1) ガス供給システム

燃料ガスおよび酸化ガスは、高圧ガスボンベから圧力調整器を用いて減圧し、ステンレス管( $\phi = 3/8$ 、1/4inch)と各種継ぎ手から構成されたガス混合・導入経路を経て実験装置に供給した。高温になる電気炉内への導入管として燃料極側にはアルミナ管・空気極側にはガラス管( $\phi 30$  mm)を用いた。燃料ガスおよび酸化剤ガスの流量制御は HORIBA 社製マスフローコントローラを使用した。

#### (2) 試料加熱

試料加熱には縦型開閉型管状電気炉を用い、温度コントローラー(株式会社チノー KP-1000)によって電気炉温度を制御した。制御用熱電対としてシース熱電対を用い、サンプル温度測定には、K 熱電対(線径 $\phi 0.8$  mm)を使用した。

#### (3) 発電セルのセッティング

発電セルは、アルミナ管を支持体とし、上下方向から挟むように取り付けた。ガスの混入・漏れを防ぐため、ガスシール用パッキンとしてパイレックスガラス(厚さ約 1 mm、 $\phi 30$  mm)のリングを用いた。各電極の集電体についての Pt リード線と電気炉外部に取り出した Pt リード線とを結線した。

#### 4-3-2-4 過電圧特性評価

##### (1)測定装置

過電圧特性評価のための測定回路概略図は前章図 3-5 に示した。放電電流は、両極間に流れる電流を、擬似外部回路としてカレントパルスジェネレーター(日厚計測、NCPG-101)を用いて変化させた。各電流値での端子間電圧とサンプル温度の測定にはデジタル記録計 (YOKOGAWA、MX-100) を用いてモニターした。

##### (2)測定方法

セルセッティング後、昇温速度 100 K h<sup>-1</sup> で電気炉を昇温し、800°C に達した後、燃料極側に N<sub>2</sub> などの不活性ガスを 100 ml min<sup>-1</sup> で 1 h ほど流し、配管中の酸化ガスの排気、及びリークチェックを行った後、燃料ガスとして H<sub>2</sub> を 100 ml min<sup>-1</sup> で供給し、酸化ガスとして O<sub>2</sub> を 100 ml min<sup>-1</sup> をマスフローコントローラ制御によって測定装置に供給した。

擬似外部回路として、カレントパルスジェネレーターの電流値を変化させ、電流値が定常状態に達するまで 254 mA cm<sup>-2</sup> で 60 h 以上電流を印加した後、端子電圧が 0 V 付近となる電流(最大 1000 mA cm<sup>-2</sup> 程度)を印加する。各電流値において電流遮断法を用いた空気極の遮断波形の測定および各端子間電圧を読み取り、空気極過電圧を算出した。温度依存性を測定する場合は、電気炉温度を 100°C h<sup>-1</sup> で変化させた。温度間隔は 50°C とし、800~650°C の間で変化させ、同様の手順で放電特性を評価した。

#### 4-3-2-5 交流インピーダンス測定

##### (1)測定装置

各セルの AC インピーダンス法による Cole-Cole プロットから空気極の抵抗成分を求めた。測定は、図 3-5 に示す交流インピーダンス測定システム(ポテンシヨガルバナスタット(Solartron 社製 SI-1287)とインピーダンスアナライザー(Solartron 社製 SI-1260))を用いて行なった。



図 3-5 交流インピーダンス測定システム概略

##### (2)界面抵抗測定方法

過電圧測定終了後、1 h 静置し、セルは開回路状態で測定を行った。測定条件として掃印周波数範囲は 0.01 Hz~100 kHz とし、印加正弦波電圧は $\pm 5$  mV とした。測定に用いたシステムは、GP-IB コントロールプログラムによって制御、およびデータ取り込みを行なった。なお、空気極と燃料極の位置のズレは AC インピーダンス測定結果に影響を及ぼすため各電極の位置ズレは 0.1mm 未満に抑える必要がある<sup>3,13)</sup>。

#### 4-4 結果

##### 4-4-1 構成材料との反応性評価

###### 4-4-1-1 はじめに

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 粒子は空気極の反応場となる活性層に用いられることから、LNF や GDC と接した状態で焼成される。また、LNF とジルコニアとの反応を抑制するために GDC 層が用いられていない場合や焼結性が低く多孔質であるため薄く形成される場合において電解質であるジルコニアと接するため、反応性が懸念される。本試験では各構成材料との反応性について焼成温度依存性を評価した。

###### 4-4-1-2 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と 8YSZ の反応性評価

図 4-2 に、焼成温度を変化させた際の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と 8YSZ の混合粉末の X 線回折パターンを示す。900°C で焼成した際の X 線回折パターンを見ると、出発試料である立方晶の 8YSZ (S.G. F m -3 m (No.225), ICSD#173694)および、単斜晶の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (S.G. P 1 21/c 1 (No.14), ICSD# 82107)のみを確認した。

1000°C になると X 線回折パターンが変化し、焼成温度の上昇に伴い顕著に変化した。1300°C になるとほぼ反応生成物である Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (S.G. F d -3 m Z (No.227), ICSD#150207)のピークのみを確認した。

図 4-3 および 4-4 に同定した相について精密化した質量分率と単位格子体積を示す。これらはリートベルト解析を行うことで求めた。図 4-3 に示すように反応生成物である Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の質量分率は焼成温度が 1000 °C を境に増加し始め、温度上昇に伴い単調に増加した。Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> はペロブスカイト構造の空気極材料とジルコニアの典型的な反応生成物でもある。この生成物は、空気極特性の低下を引き起こすと報告されており、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を含む活性層が GDC 等の反応抑制層を用いないで形成された場合 1000 °C 以上の焼成条件において空気極・電解質界面に Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が形成され性能低下を引き起こすと考えられる<sup>3,6)</sup>。

図 4-4 に Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および 8YSZ 単位格子体積の焼成温度依存性を示す。単位格子体積の変化は格子定数の変化を意味する。焼成温度が 900 °C から上昇した場合、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の単位格子体積は減少し、8YSZ は上昇した。これは、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と 8YSZ 中

のジルコニアの相互拡散の進行に伴い発生し、Pr<sup>4+</sup>のイオン半径(0.96Å, 配位数:8)が Zr<sup>4+</sup>のイオン半径(0.84Å, 配位数:8)よりも大きい事によるものと考えられる<sup>14)</sup>。

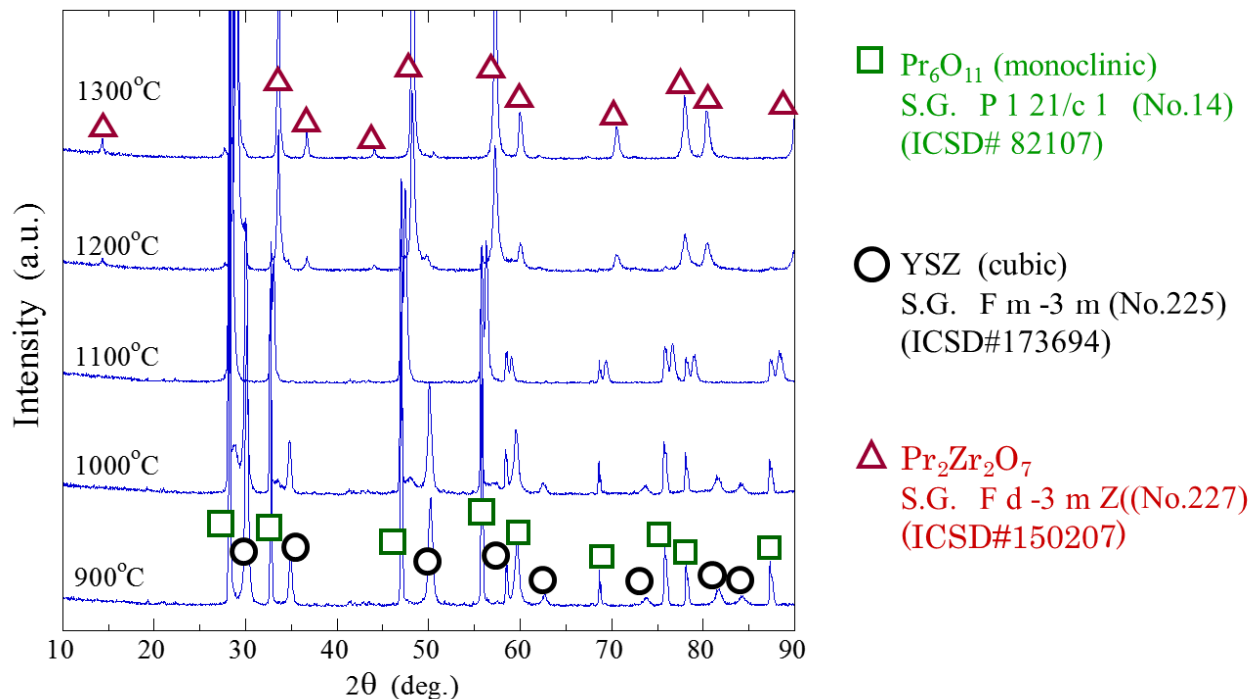


図 4-2 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および 8YSZ 混合粉末の X 線回折パターン(焼成温度依存性)

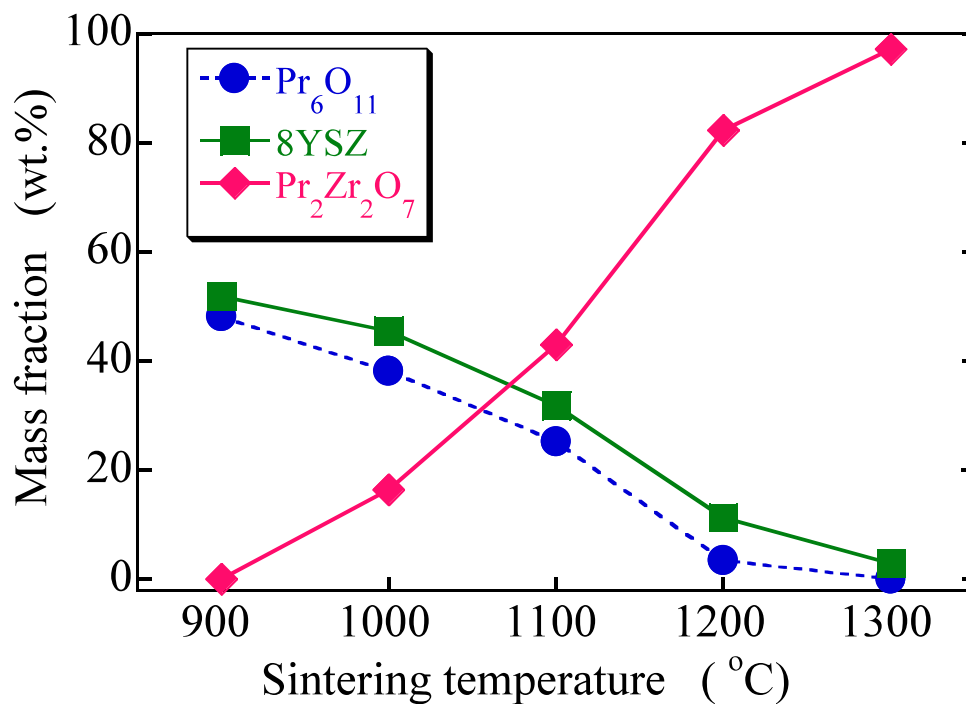


図 4-3 各結晶相の質量分率における焼成温度依存性



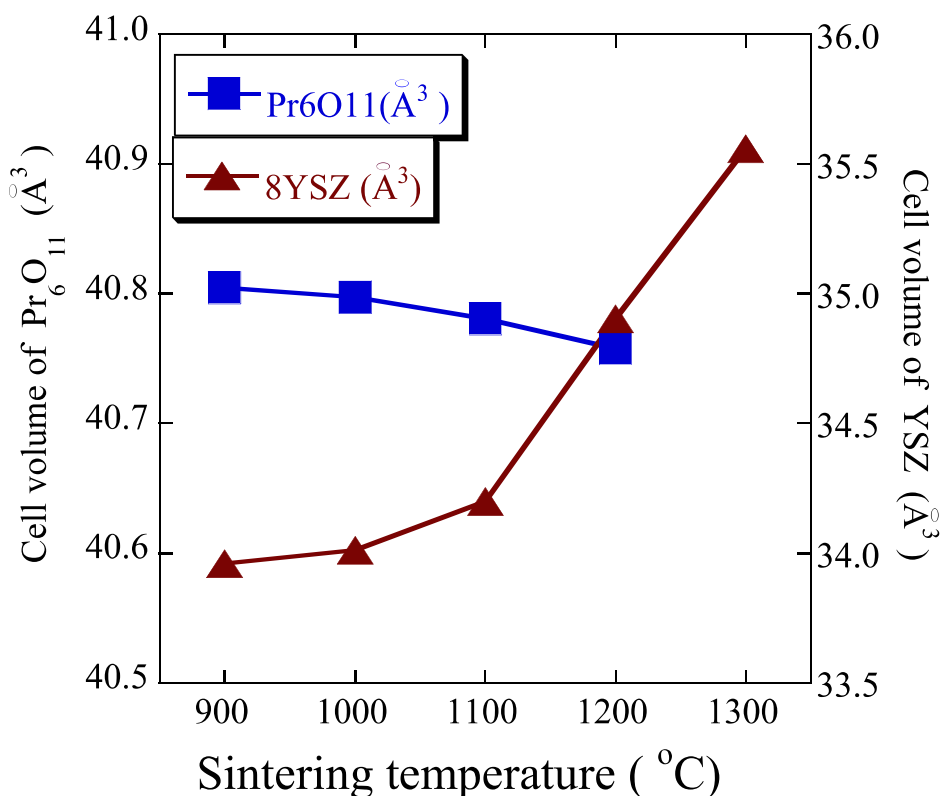


図 4-4 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および 8YSZ の単位格子体積における焼成温度依存性

#### 4-4-1-3 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と GDC の反応性評価

図 4-5 に、焼成温度を変化させた際の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と GDC の混合粉末の X 線回折パターンを示す。900 °C で焼成した際の X 線回折パターンを見ると、出発試料である立方晶の GDC (S.G. F m -3 m (No.225), ICSD#28795)および単斜晶の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> のみが確認された。これらは蛍石型構造の酸化物であり類似した X 線回折パターンである。温度上昇に伴い Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> のピークが減少し、GDC のピークはより高角度側へシフトした。本結果は Ce(Gd,Pr)O<sub>2.8</sub>を形成する固溶体反応が焼成温度の上昇に伴い進行していることによると考えられる。

図 4-6 および 4-7 に精密化した質量分率と単位格子体積を示す。図 4-6 に示す質量分率は焼成温度が 1100°C を境に変曲している。Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は単斜晶であるが GDC およびこれらの固溶体である Ce(Gd,Pr)O<sub>2.8</sub>は立方晶であるため GDC との分別が困難である。以上のことから焼成温度の上昇に伴い、GDC または Ce(Gd,Pr)O<sub>2.8</sub>の質量分率が増加し、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の減少に至ったと考えられる。図 4-7

に Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および GDC 単位格子体積の焼成温度依存性を示す。両組成の単位格子体積は焼成温度の上昇に伴い減少した。Ce(Gd,Pr)O<sub>2.8</sub>の単位格子体積が Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および GDC よりも小さいことによるものと推測する<sup>5)</sup>。Pr および Ce の相互拡散は 1100°C を境に顕著となり、この傾向は図 4-6 の結果と一致する。

以上の結果から Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および GDC 固溶体形成を抑制するためには 1100°C 未満の温度領域で焼成することが好ましいことがいえる。しかし、Chiba らの報告を見ても固溶体である Ce(Gd,Pr)O<sub>2.8</sub>自身も空気極活物質であるため、1100°C を超えたとしても深刻な空気極活性低下は発生しないと考える<sup>2)</sup>。

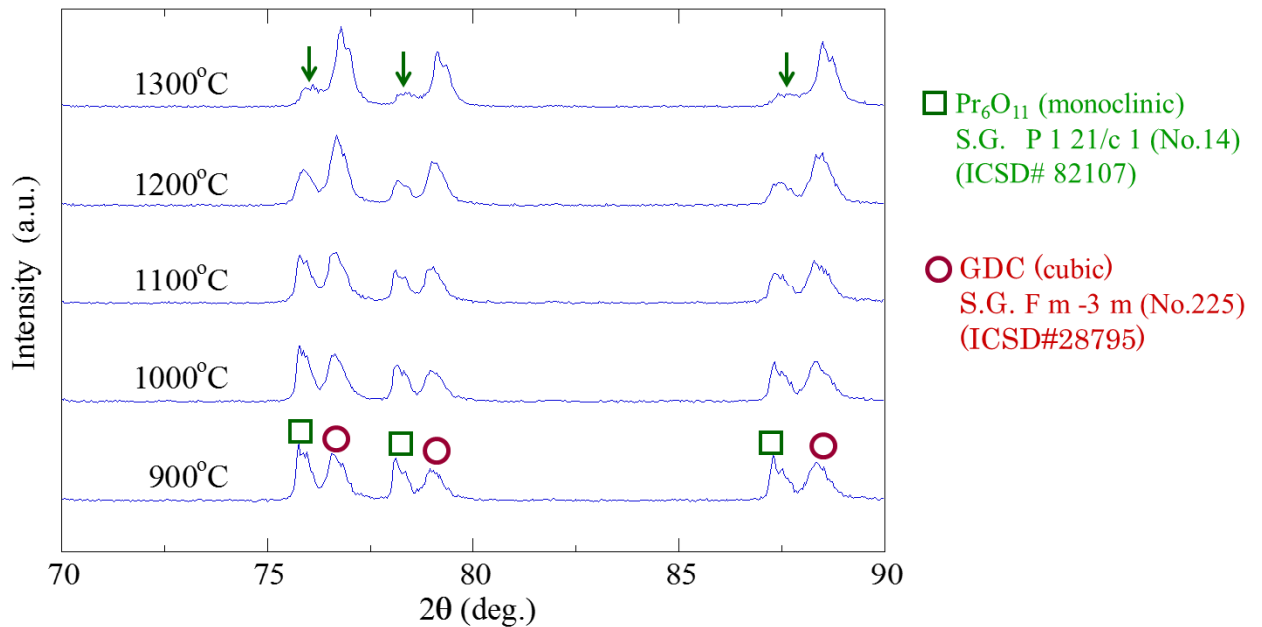


図 4-5 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および GDC 混合粉末の X 線回折パターン(焼成温度依存性)

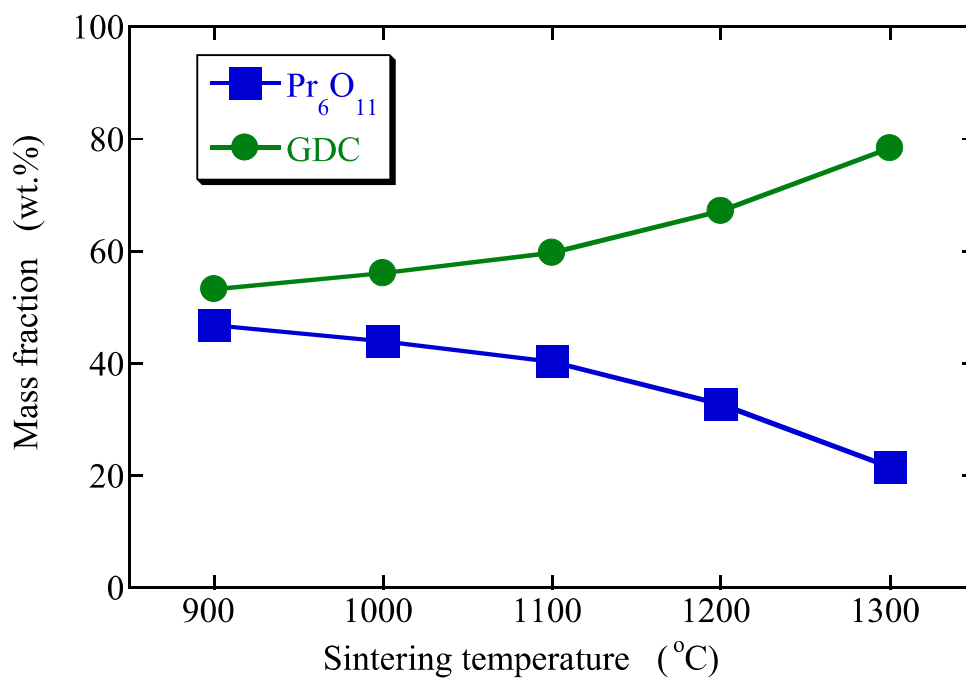


図 4-6 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および GDC の質量分率における焼成温度依存性

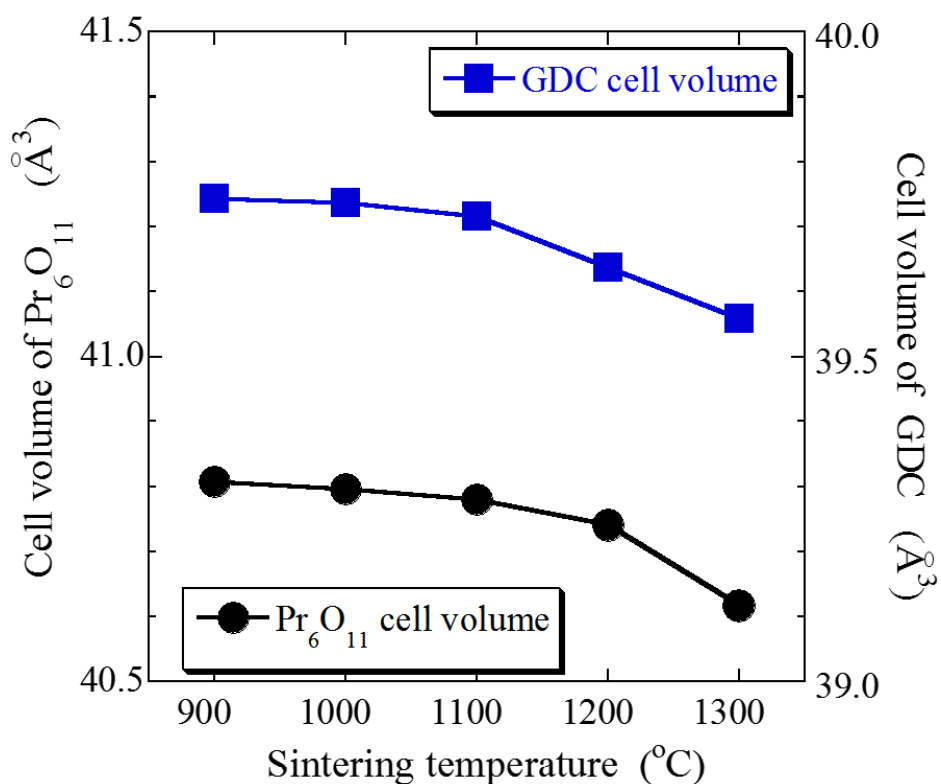


図 4-7 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および GDC の単位格子体積における焼成温度依存性

4-4-1-4 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と LNF の反応性評価

図 4-8 に、焼成温度を変化させた際の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と LNF の混合粉末の X 線回折パターンを示す。900°C で焼成した際の X 線回折パターンを見ると、出発試料である LNF (S.G. R -3 c H (No.167), ICSD# 84937) および単斜晶の Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> のみが確認された。1300°C の焼成条件において出発試料の他に斜方晶の La<sub>4</sub>(Ni,Fe)<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (S.G. F m m m (No. 69), ICSD# 80279) と La<sub>2</sub>(Ni,Fe)O<sub>4.18</sub> (S.G. B b c m (No.64), ICSD# 44252) が確認された。焼成温度に対する同定した相の質量分率および単位格子体積の変化を図 4-9、4-10 に示す。反応生成物である La<sub>4</sub>(Ni,Fe)<sub>3</sub>O<sub>10</sub> および La<sub>2</sub>(Ni,Fe)O<sub>4.18</sub> の質量分率の変化は、1000°C では 1100°C においても僅かであることを確認した。しかし、LNF と Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および反応生成物は 1100-1200°C の間で顕著に変化し、1200°C 以上の焼成温度において変化は見られなかった。

本現象に関する考察を図 4-11 にイラストでまとめた。まず、La<sub>2</sub>(Ni,Fe) O<sub>4.18</sub> 相が 1100 °C の焼成温度において生成されるがその生成量は顕著ではなく生成量の変化も大量ではないのに対し、La<sub>4</sub>(Ni,Fe)<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 相は 1200°C から顕著に増加する。Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 中の Pr 原子は LNF 中の La と相互拡散し A-site 過剰の ((La (Pr))<sub>2</sub>(Ni,Fe)O<sub>4.18</sub> が生成され、過剰な A-site から拡散した Pr が (La(Pr))<sub>4</sub>(Ni,Fe)<sub>3</sub>O<sub>10</sub> を形成したと考える。なお、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 格子中へ La<sup>3+</sup> の拡散に伴う酸素空孔生成の可能性はあるが、La<sup>3+</sup> (1.16Å, 配位数:8) と Pr<sup>4+</sup> (0.96Å, 配位数:8) のイオン半径は大きく異なるため混合伝導性に対する寄与は少ないと考える。

以上の結果から、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は 1000°C の条件において電解質材料である Zr と反応生成物であるパイロクロア構造の Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 酸化物が生成され、1100°C 以上の焼成温度において電極構成材料と反応生成物を形成することを明らかにした。上述の結果を踏まえ、空気極の作製条件として空気極/電解質間に GDC 反応抑制層を形成し、空気極焼成条件を 1000°C, 2 h として作製したセルの電気化学特性評価を実施することとした。

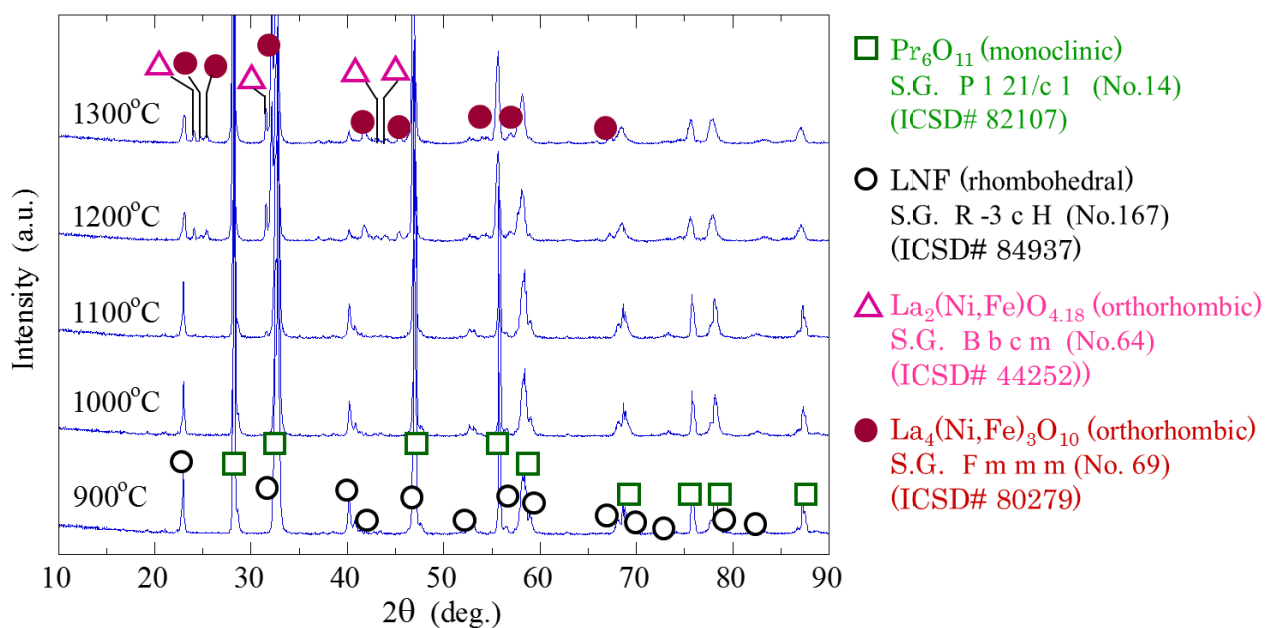


図 4-8 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および LNF 混合粉末の X 線回折パターン(焼成温度依存性)

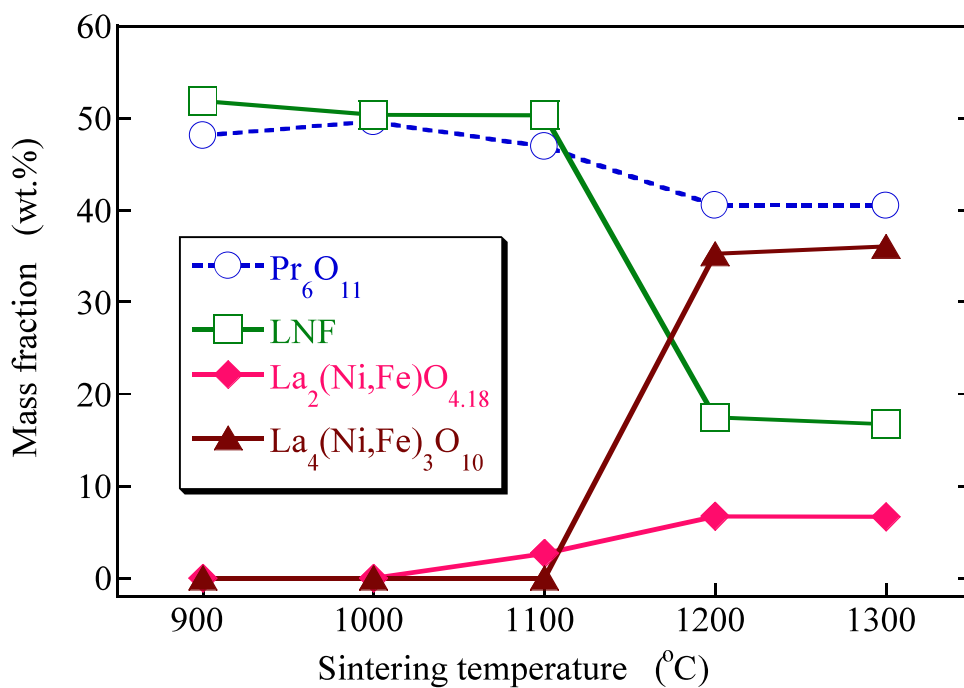


図 4-9 各組成の質量分率における焼成温度依存性

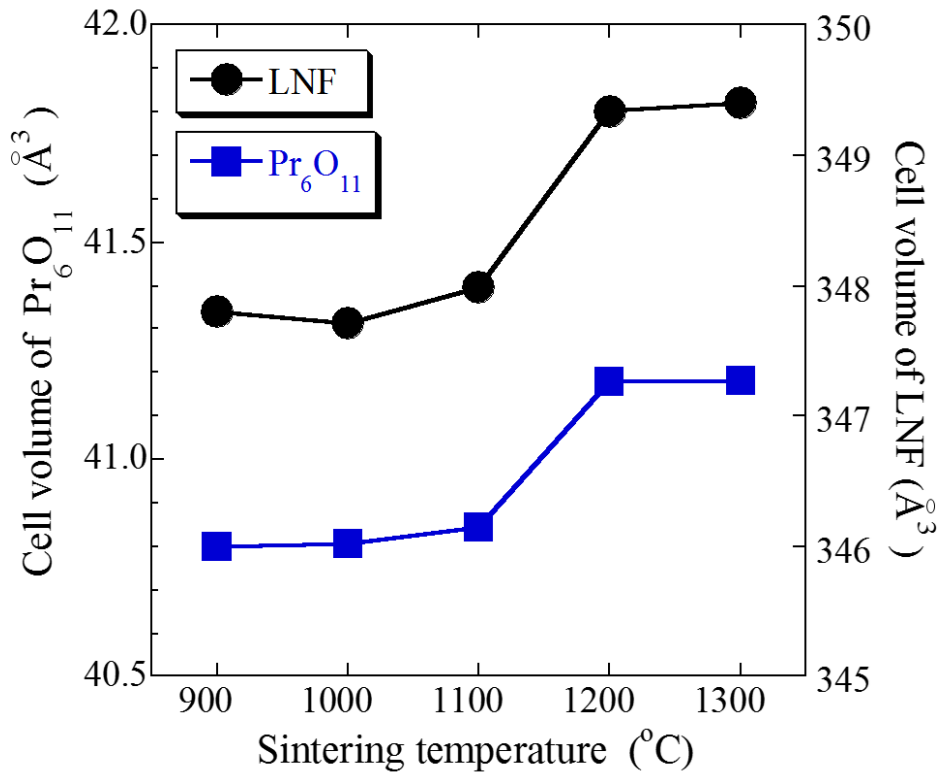


図 4-11 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および LNF の単位格子体積における焼成温度依存性

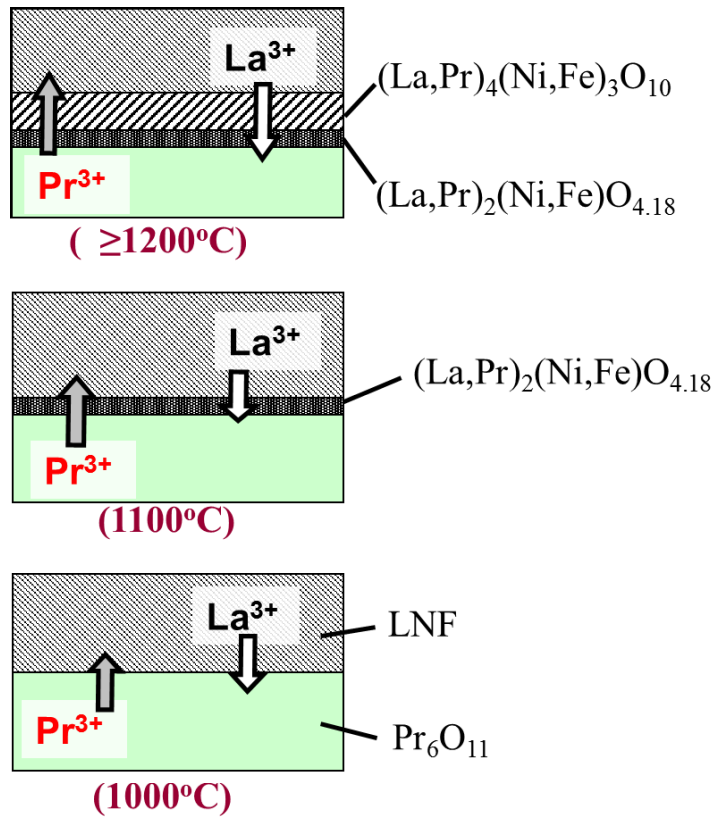


図 4-11 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> および LNF の相互拡散メカニズム概要

4-4-2 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を用いた空気極の電気化学特性

## 4-4-2-1 インピーダンス法による 3 種の空気極の界面抵抗測定

図 4-1 に示す 3 種の異なる活性層(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-LNF, GDC-LNF)を用いた空気極を有する電解質支持型燃料電池セルを 800 °C で評価した複素インピーダンス測定結果を図 4-12 に示す。各々の半円部を空気極における界面抵抗の総和( $R_{inf}$ )として求めた。得られた円弧が綺麗な半円になる場合は、応答時間が単純なデバイモデルに依拠するが、反応素過程が複数あり、その応答時間が近い場合においては、円が複数重なって潰れた半円状になる。 $R_{inf}$ には、周波数特性の低い順に電気二重層容量の大きい反応抵抗成分(例えば気相/空気極の二相界面での抵抗成分)、周波数特性が高くなるにつれ三相界面における抵抗成分等に分離することでより詳細分析が可能となるが、反応素過程のモデル構築には仮定も多く含むため、本検討においては界面抵抗の総和で議論することとする。

従来の空気極構造である活性層に LNF-GDC を用いた場合と比較し、LNF-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を用いた空気極の界面抵抗の総和は 1/8 程度であることがわかる。更に Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> のみを活性層に用いた場合は 1/30 程度であった。本結果は、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の混合伝導が三相界面長を伸長させ高い空気極特性に至ったと推測される<sup>10-16</sup>。また、800°C において 500 S cm<sup>-1</sup> と高い電気伝導性を有する LNF を用いた場合よりも 10 S cm<sup>-1</sup> 未満の電気伝導度を有する Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> のみを用いた空気極の  $R_{inf}$  が低い点から、活性層において特にイオン伝導性が  $R_{inf}$  に対し重要な因子であることを示していると考えられる。図 4-13~4-15 に 750~650°C におけるインピーダンス測定結果を示す。800°C の時と同様に本検討の何れの温度領域においても Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 活性層空気極が最も低い界面抵抗を示した。

3 種の空気極を用いて測定した各温度における界面抵抗( $R_{inf}$ )値をグラフ化したものを図 4-16 に示す。全ての空気極構造に共通して、log 対数に表記した  $R_{inf}$  は温度に対してほぼ線形関係にあることが分かった。本結果は、空気極における活性層の材料に Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を用いることで  $R_{inf}$  を増加させることなく、800°C から 720°C あるいは 680°C まで運転温度を下げることを示唆している。しかし、本インピーダンス測定は電流密度の低い領域における重要な指標であるが、開回路起電力付近であるため、実用的な電流印加時の状態とは異なる。

そのため、実用電流印加時の空気極特性について電流遮断法を用いた電気化学特性評価を行うことで評価することとした。

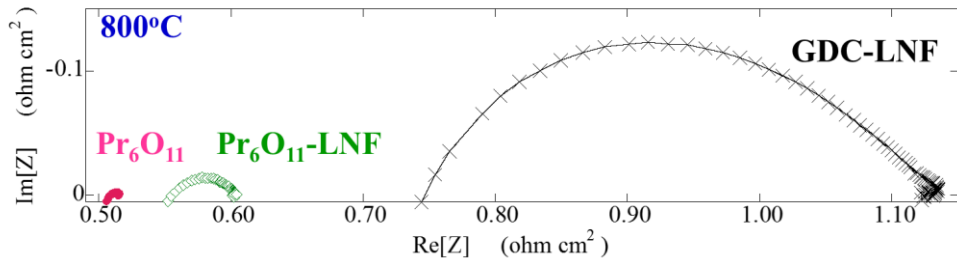


図 4-12 各空気極における交流インピーダンス測定結果(800°C)

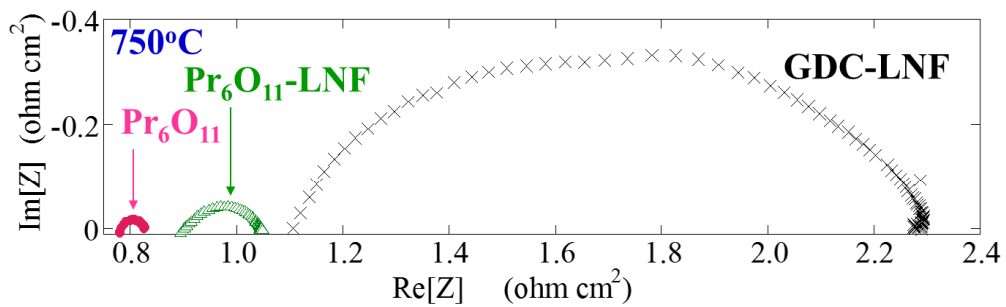


図 4-13 各空気極における交流インピーダンス測定結果(750°C)

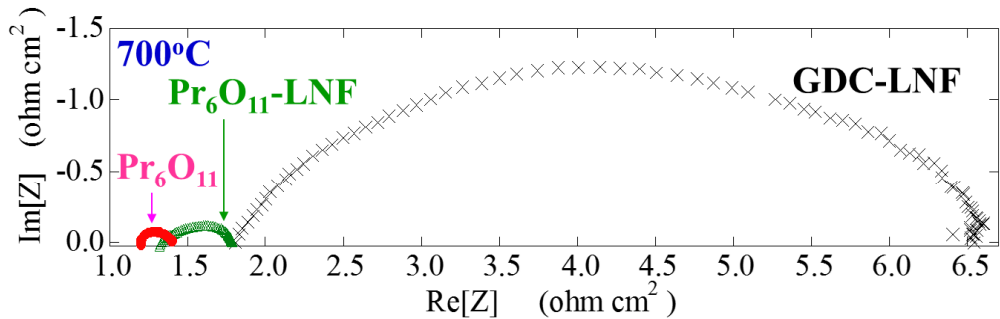


図 4-14 各空気極における交流インピーダンス測定結果(700°C)

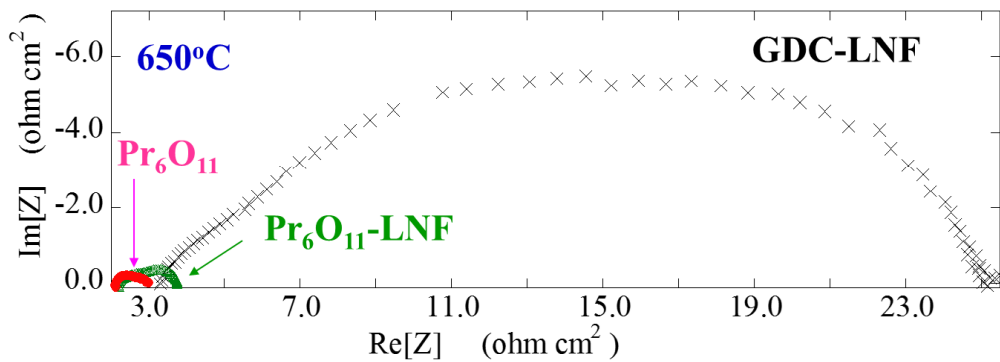


図 4-15 各空気極における交流インピーダンス測定結果(650°C)



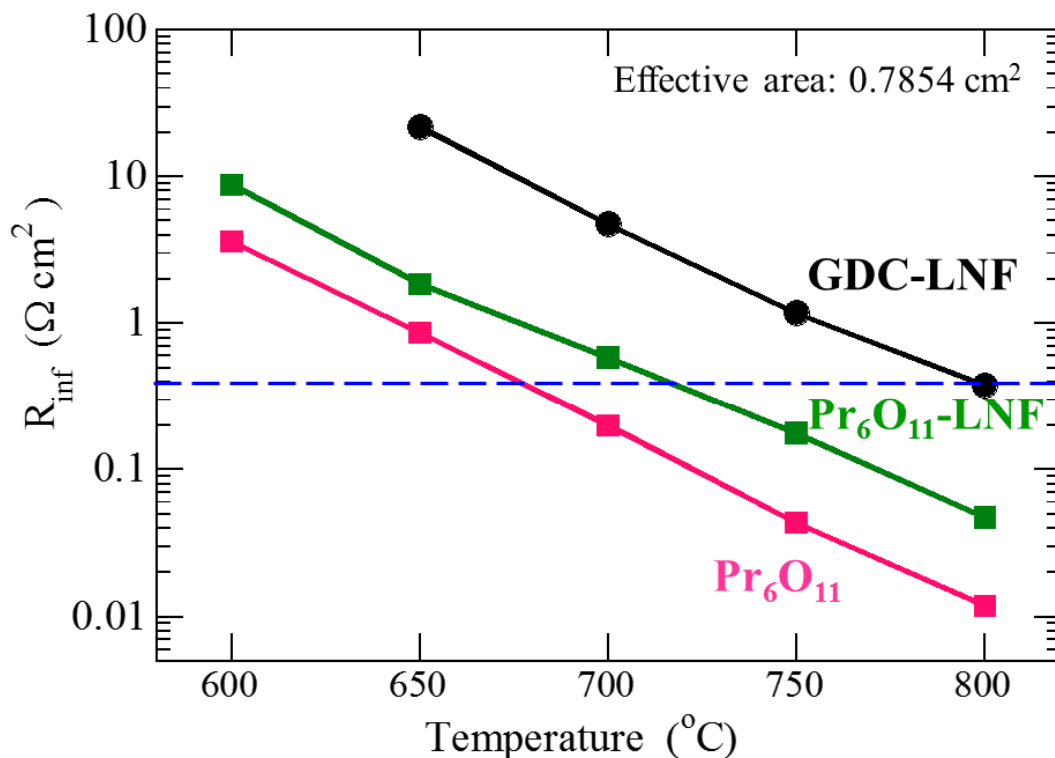


図 4-16 各動作温度時の界面抵抗値(R<sub>inf</sub>)

#### 4-4-2-2 電流遮断法を用いた 3 種の空気極の過電圧測定

インピーダンス法を用いた界面抵抗測定と同様に 3 種の異なる活性層(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-LNF, GDC-LNF)を用いた空気極を有する電解質支持型燃料電池セルを 800°C について電流遮断法を用いて評価した過電圧測定結果を図 4-17 に示す。

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-LNF 活性層空気極を用いた場合、全ての電流密度領域において、従来の活性層空気極 GDC-LNF よりも低い空気極過電圧であることを示した。また、界面抵抗測定時と同様に Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-LNF 混合活性層よりも Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 活性層空気極の方が何れの電流密度においても低い過電圧が得られた。これらは図 4-18, 4-19 に示すとおり動作温度が 750, 700°C においても変わらず、界面抵抗測定時と同様の傾向であった。

次に各動作温度時、電流密度 254 mA cm<sup>-2</sup> 時の空気極過電圧値をグラフ化したものを図 4-21 に示す。700°C における Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 空気極の過電圧は、800°C における LNF-GDC 空気極の過電圧よりも低かった。ただし、より低い運転温度領域においては、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> の相変化に伴う電気伝導性が LNF よりも敏感に変化すること

が影響して屈曲する可能性があると考え<sup>7)</sup>。

図4-22はPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>活性層を用いた空気極セルの参照極-空気極間電位の経時変化を示す。電流密度 254 mA cm<sup>-2</sup>をはじめに印加した時を t = 0 として記載した。本結果に示すとおり、初期通電時から電極間電位は安定であった。この結果は、パイロクロア構造の酸化物に起因する空気極電位の経時変化が無いことを示している<sup>15)</sup>。65-85 時間の間は電流遮断法を用いた過電圧測定を行っており、通常よりも高電流密度での運転状態にある。しかしながら試験前後の電極間電位に大きな差異は確認されず、本空気極構成が十分な耐久性を有することを示しました。

これらの結果は Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を活性層に用いることで動作温度を 100°C 程度低減することや 100 時間以上安定に動作することを示唆しており、空気極界面抵抗を減少させ安定的に動作させるのに Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 活性層を用いることが有効であることを実証した。

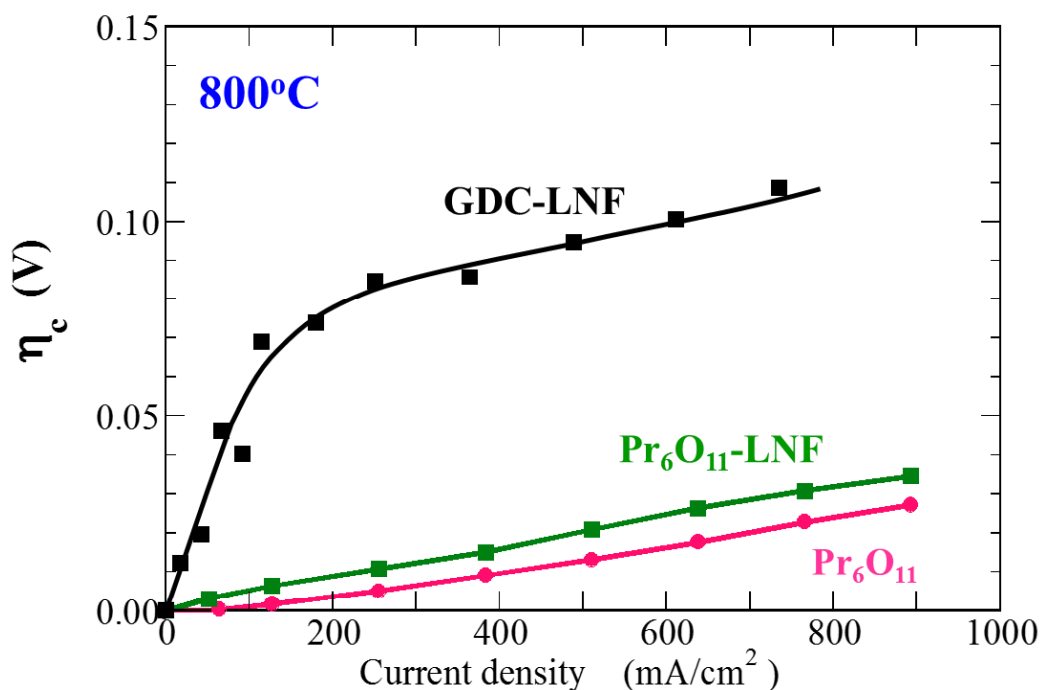


図 4-17 各空気極における空気極過電圧測定結果(800°C)

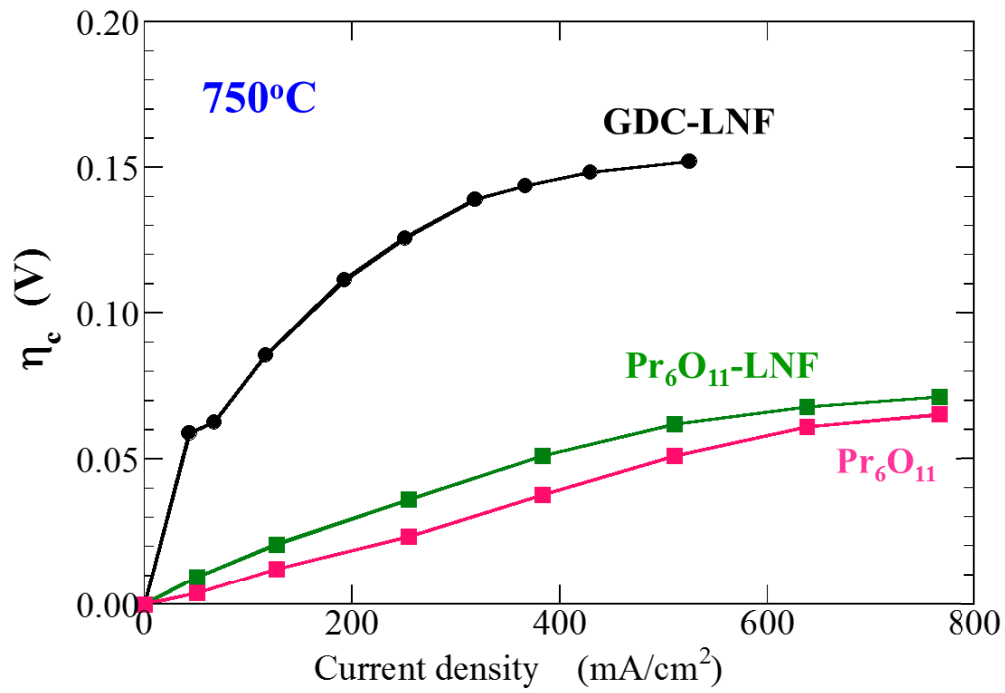


図 4-18 各空気極における空気極過電圧測定結果(750°C)

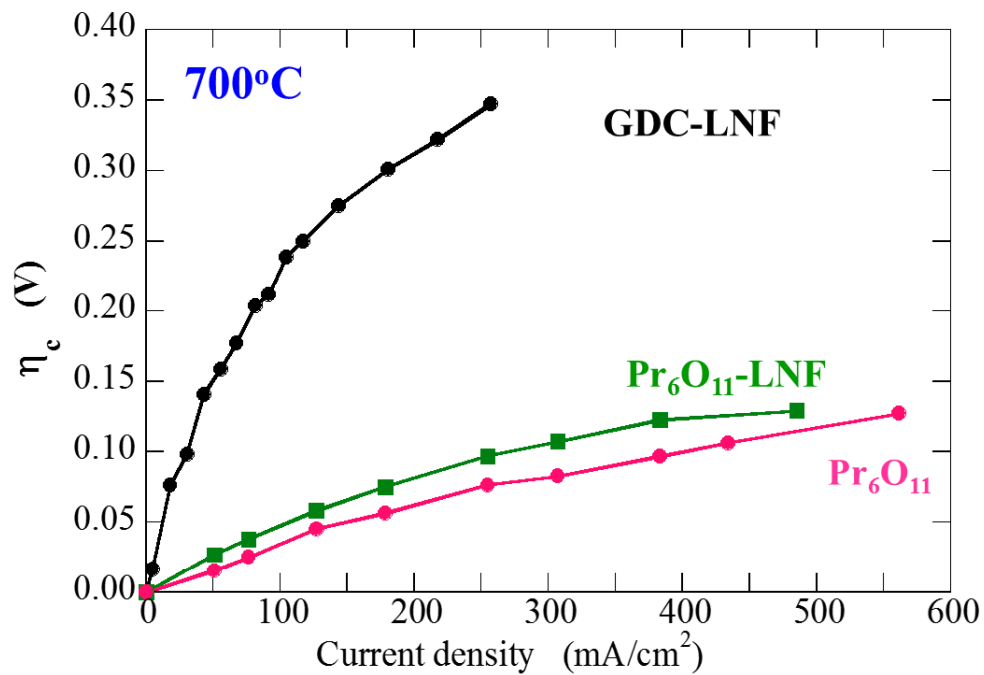


図 4-19 各空気極における空気極過電圧測定結果(700°C)

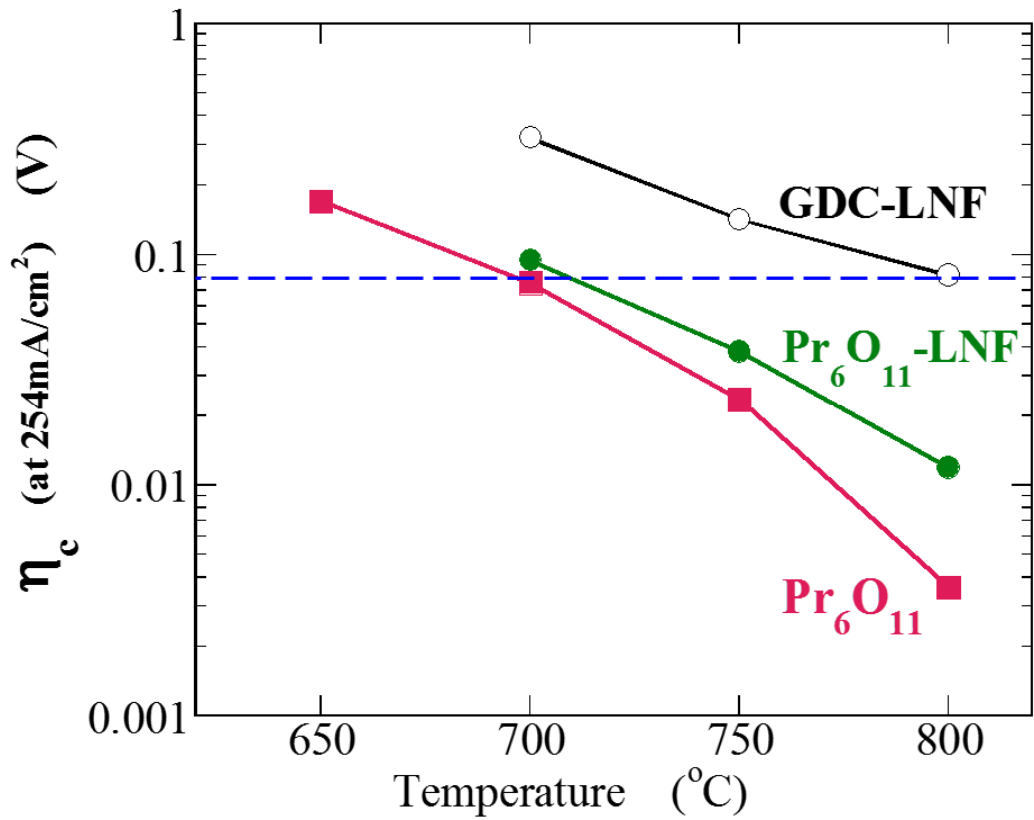


図 4-16 各動作温度時の空気極過電圧(電流密度:254 mA cm<sup>-2</sup>)

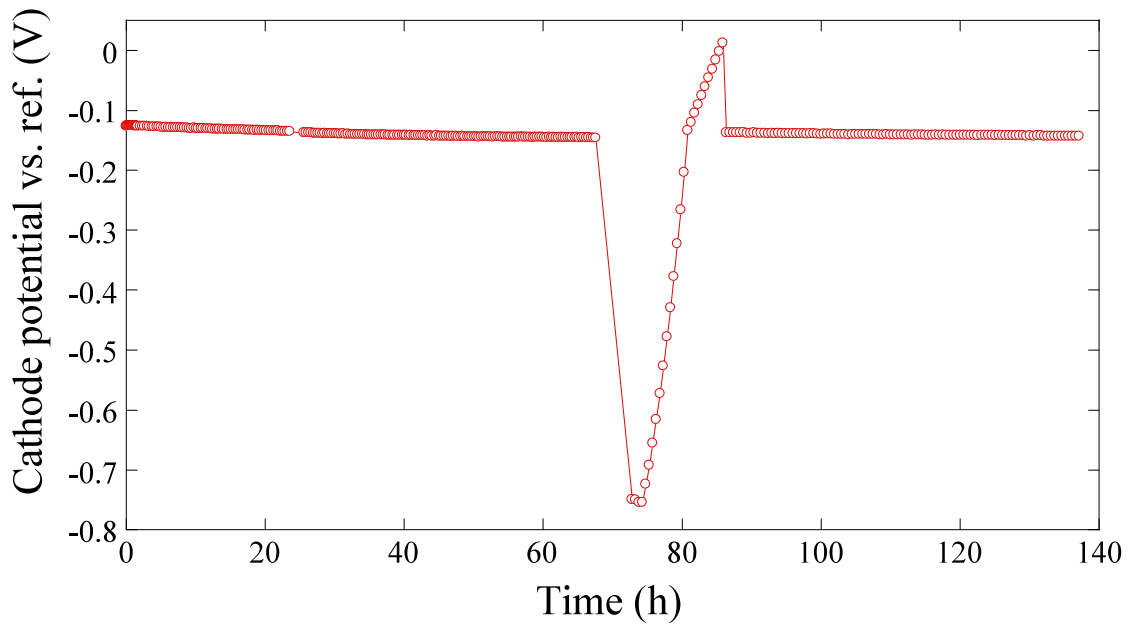


図 4-16 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 活性層空気極の参照極/空気極間電位の経時変化(800°C)

#### 4-5 結論

1) 反応生成物であり、空気極特性の低下を引き起こすPr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は焼成温度が1000°Cを境に増加し始め、焼成温度の上昇に伴い単調に増加することを見出し、活性層と電解質とのGDC反応抑制層が必要であることを示した。

2) Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と LNF の混合粉末の X 線回折測定から Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 中の Pr 原子は LNF 中の La と相互拡散し((La (Pr))<sub>2</sub>(Ni,Fe)O<sub>4.18</sub> が生成され、A-site から拡散した Pr が (La(Pr))<sub>4</sub>(Ni,Fe)<sub>3</sub>O<sub>10</sub> を形成する可能性を見出した。

3) Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 空気極を用いた電解質支持型セルの電気化学特性評価を行った結果、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を活性層に用いることで動作温度を 100°C 程度低減することや 100 時間以上安定に動作することを示唆しており、空気極界面抵抗を減少させ安定的に動作させるのに Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 活性層を用いることが有効であることを実証した。

#### 4-6 参考文献

- [1] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, Solid State Ionics, 124, pp. 281–288 (1999).
- [2] R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, H. Taguchi, K. Nozawa, and H. Arai, J. Korean Ceramic Society Vol. 45, No. 12, pp. 766-771 (2008).
- [3] R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, H. Taguchi, K. Nozawa, and H. Arai, Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 12, (5)B69-B72(2009).
- [4] S. Lübke and H.-D. Wiemhöfer, Solid State Ionics, 117, 229 (1999).
- [5] R. Chiba, H. Taguchi, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, and H. Arai, Solid State Ionics, 197, pp.42-48 (2011).
- [6] N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76, 563(1993).
- [7] R. Chiba, H. Taguchi, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, and H. Arai, Solid State Ionics, 197, pp. 42-48 (2011).
- [8] A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, and M. Mogensen, J. Electrochemical

Society, 151 (11) A1847-A1855 (2004).

[9] M. J. Jørgensen and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A433 (2001).

[10] M. Kyoyama, C. Wen, T. Masuyama, J. Otomo, H. Fukunaga, K. Yamada, K. Eguchi, and H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A795 (2001).

[11] T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, and H. Yugami, *J. Electrochem. Soc.*, 149, E252 (2002).

[12] T. Nakamura, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, K. Sato, T. Kawada, and J. Mizusaki *J. Electrochem. Soc.*, 155, B1244 (2008).

[13] R. Chiba, Y. Tabata, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato and H. Arai, *J. Electrochemical Society*, 155(6) pp. 575-580 (2008).

[14] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32, 751(1976).

[15] R. Chiba, Y. Tabata, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, M. Arakawa, and H. Arai, *Solid State Ionics*, 178, pp.1701–1709 (2008).

# 第五章

## 結論

## 第五章 結論

近年の地球環境問題に関する関心の高まりを背景に、地球温暖化防止に向け、温室効果ガスである二酸化炭素の排出量削減が求められている。その対策に、化石燃料を効率的に活用する発電システムとして、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる燃料電池が注目され、開発が進んでいる。

これまで 1000°C 付近の高温で動作する SOFC については、数多く研究開発がなされてきた。しかし、高温動作においてエネルギー変換効率は向上するが電極の焼結や電極・電解質界面での相互拡散による材料上の問題を引き起こすことから、システムの価格削減に寄与する等、耐久性向上およびシステム製造コスト削減の観点から作動温度を 700~800°C 付近で動作するセル・スタックおよびシステムの検討・材料開発が精力的に行われている。

本論文は二酸化炭素排出量の少ない発電システムとして期待される固体酸化物形燃料電池（以下 SOFC）のシステム長寿命化に向け、作動温度時の空気極反応抵抗増加に伴う発電効率の低下を抑制する高性能な空気極を開発するため、空気極材料  $\text{La}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  および  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  に着目し検討についてまとめたものである。

以下に本研究で得られた主な結果を列記する。

### (1) $\text{La}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ の物性、構成材料との反応性評価および電気化学・発電特性

#### ①物性

本検討の  $\text{LaNi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_3$  は常温から 1000°C において何れの組成においても菱面体晶のペロブスカイト酸化物であることを明らかにした。また、線熱膨張測定結果から B サイト中の Co 含有量の増加に伴い熱膨張係数が増加し、Ni 含有量が Co あるいは Fe 含有量よりも熱膨張係数抑制に寄与することを示唆した。何れの LNCF においても電気伝導度の値は、温度の逆数 ( $T^{-1}$ ) に対して線形に増加し、Ni 含有量が 0.6 のとき運転温度領域 (700~800°C) における電気伝導度は Co 含有量の影響を受けず  $500 \text{ S cm}^{-1}$  以上と LSCF 以上の電気伝導度を有することを示した。



## ②構成材料との反応性評価

LNCF は 1000°C の条件において電解質材料であるジルコニアとの反応生成物であるパイロクロア構造の  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  酸化物が生成されることを明らかにした。また、LNCF と GDC の混合粉末において 1100°C 以下であれば何れの組成においても反応生成物を生成しないことを明らかにした。クロム酸化物との反応性においては、LSC および LSCF と比較し LNCF は何れの組成においてもクロム酸化物耐性が高いことが X 線回折測定結果から示唆された。これらの結果は、LNCF 中に Sr が含まれていないことに起因すると考える。

## ③電気化学および発電特性

$\text{LaNi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  および  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_y\text{Fe}_{0.4-y}\text{O}_3$  を電解質支持型セルの空気極に用いた過電圧測定において Co 含有量が 0.2 程度であれば LNF と比較し、同等以下の過電圧を示したが低温動作化に寄与するような顕著な差分は確認されなかった。

ただし、 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  を空気極に用いた燃料極支持型セルをノンコート鉄-クロム系耐熱合金材料製セルホルダに格納し発電試験を実施した場合、クロム被毒の影響を受けず電圧降下率は 1.0%/1000 時間であり、有望な空気極材料の候補であることが実証された。

(2)  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  の構成材料との反応性評価および電気化学特性

## ①構成材料との反応性評価

電解質材料であるジルコニアとの反応生成物であり空気極特性の低下を引き起こす  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  は焼成温度が 1000°C を境に増加し始め焼成温度の上昇に伴い単調に増加することを見出し活性層と電解質との GDC 反応抑制層が必要であることを示した。また、X 線回折測定結果から  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  中の Pr 原子は LNF 中の La と相互拡散し  $(\text{La}(\text{Pr}))_2(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_{4.18}$  が生成され、拡散した Pr が  $(\text{La}(\text{Pr}))_4(\text{Ni},\text{Fe})_3\text{O}_{10}$  を形成する可能性を見出した。

## ②電気化学特性

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  空気極を用いた電解質支持型セルの電気化学特性評価を行った結果、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  を活性層に用いることで動作温度を 100 °C 程度低減することや 100 時間以上安定に動作することを示唆しており、空気極界面抵抗を減少させ安定的に動作させるのに  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  活性層を用いることが有効であることを実証した。

業績リスト

自著論文

- 1) Characterization of  $\text{LaNi}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_3$  as a cathode material for solid oxide fuel cells  
H. Taguchi, T. Komatsu, R. Chiba, K. Nozawa, H. Orui, and H. Arai  
Solid State Ionics, Vol. 182, No. 1, pp. 127-132
  
- 2) LNF SOFC cathodes with active layer using  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  or Pr-doped  $\text{CeO}_2$   
H. Taguchi, R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, K. Watanabe, and H. Hayashi  
Journal of Power Sources, Vo. 241, pp. 768-775

共著論文

- 1) An SOFC Cathode Composed of  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  and  $\text{Ce}(\text{Ln})\text{O}_2$  (Ln = Sm, Gd, Pr)  
R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, H. Taguchi, K. Nozawa, and H. Arai  
Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 45, No. 12, pp. 766-771
  
- 2) SOFC Cathodes Composed of  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  and Pr-Doped  $\text{CeO}_2$   
R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, H. Taguchi, K. Nozawa, and H. Arai  
Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 12, No. 5, pp. B69-B72
  
- 3) Composite Cathode with Pr Doped Ceria and LNF for SOFCs  
R. Chiba, H. Taguchi, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, and H. Arai  
ECS Transactions, Vol. 26, No. 1, pp.333-340
  
- 4) Degradation behavior of anode-supported solid oxide fuel cell using LNF cathode as function of current load  
T. Komatsu, Y. Yoshida, K. Watanabe, R. Chiba, H. Taguchi, H. Orui, and H. Arai  
Journal of Power Sources, Vol. 195, No. 17, pp. 5601-5605

5) High temperature properties of  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  as an active layer material for SOFC cathodes

R. Chiba, H. Taguchi, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, and H. Arai

Solid State Ionics, Vol. 197, No. 11, pp. 42-48

#### 国際会議

- 「題目」 Characterization of  $LaNi_xCo_yFe_{1-x-y}O_3$  as an SOFC cathode material
- 「著者名」 Hiroaki Taguchi, Takeshi Komatsu, Reiichi Chiba, Kazuhiko Nozawa, Kimitaka Watanabe, Himeko Orui, Hajime Arai, Katsuya Hayashi and Keiichi Saito
- 「会議名称」 Asian SOFC Symposium
- 「開催期間」 2010/9/5-7
- 「開催場所」 Kyoto, JAPAN

#### 口頭発表

固体酸化物燃料電池用空気極材料  $La(Ni,Co,Fe)O_3$  の結晶構造の温度依存性  
田口博章,渡部仁貴,大類姫子,杉田 敏,小林隆一  
電気化学会第 79 回大会(2012)1J23

固体酸化物形燃料電池における電極-電解質間の密着性に関する検討  
田口博章,千葉玲一,渡部仁貴,大類姫子,林克也  
電気化学会第 78 回大会(2011)2B09

固体酸化物形燃料電池に用いる  $La(Ni,Co,Fe)O_3$  空気極の開発  
田口博章,小松武志,千葉玲一,渡部仁貴,大類姫子,林克也  
電子情報通信学会電子部品・材料研究会(2011)CPM2010-140 pp.25-29

固体酸化物形燃料電池用空気極  $La(Ni,Co,Fe)O_3$  の反応性評価  
田口博章,小松武志,千葉玲一,荒井創  
電気化学会第 76 回大会(2009)1R26

SOFC 用空気極  $\text{La}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$  のクロム種に対する反応性評価

田口博章, 千葉玲一, 小松武志, 大類姫子, 野沢和彦, 荒井創

第 35 回固体イオニクス討論会(2009)3C01

固体酸化物形燃料電池用空気極材料  $\text{La}(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$  の特性評価

田口博章, 小松武志, 千葉玲一, 荒井創

電気化学会第 75 回大会(2008)2B04

【特許番号】 特許第 5 4 4 3 3 2 5 号

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池および固体酸化物形燃料電池用単セル

【発明者】 田口 博章、小松 武志、千葉 玲一、荒井 創

【特許番号】 特許第 5 3 6 8 1 3 9 号

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

【発明者】 田口 博章、小松 武志、千葉 玲一、荒井 創

【特許番号】 特許第 5 3 5 0 8 9 3 号

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

【発明者】 田口 博章、小松 武志、千葉 玲一、荒井 創

【特許番号】 特許第 5 3 3 6 2 0 7 号

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

【発明者】 田口 博章、小松 武志、千葉 玲一、荒井 創

【特許番号】 特許第 5 2 9 6 5 1 6 号

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

【発明者】 田口 博章、小松 武志、千葉 玲一、荒井 創

## 謝辞

博士課程在籍期間中、数多くの人々に支えられ本博士論文を作成するに至りました。ここに心からの感謝の意を表し、御礼の言葉とさせていただきます。

長岡技術科学大学佐藤一則教授には本博士課程のみに限らず、学士時代から一貫してお世話になりました。論文を書く上での心構えやデータに対する捉え方、考察のみに限らず、一研究者としてあるべき姿や考え方について御指導いただきました。当方の遅々とした進捗で、中々明確な成果を出すことが出来ずにいる中、粘り強く御指導いただきました。また、在学終盤、職場が大きく変わり、満足に取り組めなくなったときにも「多くの事情から諦めていった人を多く見てきている。今は辛く耐える時期かもしれないが一緒に頑張ろう」と頂いた言葉を胸にここまで歩むことが出来ました。まだまだ勉強不足で学ぶことは山のようにあることを痛切に感じ続けております。先生に頂いた御恩・御指導を無駄にせぬよう今後とも精進致します。

本博士論文は、主査、副査併せて 5 名の先生方に審査頂きました。主査である佐藤一則教授に加え、岡崎正和教授からは熱機械的応力、ひずみについて、松原浩教授からは電気化学的な観点について南口誠准教授および齊藤信雄准教授からは機能・高温材料の作製・解析に関する様々な御意見・助言を賜りました。ここに厚く御礼を申し上げます。

佐藤研究室の学生の皆様にも、大変お世話になりました。NTT 環境エネルギー研究所時代は、佐藤先生の研究室から本多君、小野寺君等、多くの学生に実務訓練や夏期実習に来て頂き、指導の最中、多くの議論を交わしたのはとても良い思い出です。博士在籍期間中は、研究室に顔を出すこと自体は少なかったものの、時折顔を出すと燃料電池に取り組む学生等が自身の修論を机に並べ、時には食い入るように読む姿を見て、半端なものを書いては失望を買ってしまうと奮い立たせました。本博士論文が少しでも誰かの役に立つようなものになっていることを願っています。

本研究を遂行するにあたり、NTT 環境エネルギー研究所の小松武志氏、千葉玲一氏には、研究の方向性から日々の業務、文の推敲等細部に至るまで懇切丁寧に御指導賜りました。特に小松氏には入所後の指導者として熱心に指導頂く

中、無礼・不心得な言動を数多くしておりました。ここに深くお詫びと感謝を表します。また、同グループの荒川正康氏、荒井創氏、林克也氏、小林隆一氏、野沢和彦氏、杉田敏氏、渡部仁貴氏、大類姫子氏、横尾雅之氏、吉田吉晃氏、水木琴絵氏、田原由梨氏には、日常から大変お世話になりました。また、NTT 東日本高度化推進部の西野氏、細田氏、水谷氏も本論文執筆にあたり、御支援頂きましたこと厚く御礼を申し上げます。

そして、学士・修士時代の実務訓練や夏期実習等含め入所に至るまで大変お世話になり、NTT 環境エネルギー研究所で働くこと、社会人博士を目指すきっかけとなった田畑嘉隆氏へ深く強く感謝申し上げます。田畑さんの仕事や後進に対する姿勢が自身にとってあるべき姿であり目標です。田畑さんのような人になることを目指し精進して行きます。

また、社会人博士課程に進学することへの理解と支援を頂いた日本電信電話株式会社環境エネルギー研究所の皆様、感謝申し上げます。

最後に社会人になっても学生をやりたいという私の我儘にも快く受け入れ、支え続けていてくれた家族に感謝致します。本博士課程の活動を経て、父が名に刻んだ「博」の一步目をようやく踏み出せた気持ちでいます。これから多くの人達と出会い、相互に与え合い、社会の発展に貢献する。そんな人材になるべく今後も研鑽を重ねていく所存です。

これまで歩んできた道でお世話になった皆様に心からの感謝を込めて、本論文の謝辞とさせていただきます。今後ともどうぞよろしくお願い致します。

田口 博章