

固体酸化物形燃料電池高効率化のための中間層及び 電解質材料に関する研究

染川, 貴亮

<https://doi.org/10.15017/1807030>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

固体酸化物形燃料電池高効率化のため
の中間層及び電解質材料に関する研究

2017年1月

染川 貴亮

目次

図一覧	I
表一覧	III
第 1 章 本研究の背景と目的	1
1.1 地球環境とエネルギー問題	1
1.2 エネルギー機器	3
1.3 燃料電池	3
1.4 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)	4
1.4.1 SOFC の原理	4
1.4.2 SOFC 構成材料に要求される特性	6
1.4.3 SOFC の種類	7
1.4.4 SOFC の発電効率	9
1.4.5 SOFC 高効率化への課題	9
1.4.5.1 酸化物イオン伝導 SOFC の課題	10
1.4.5.2 プロトン伝導 SOFC の課題	10
1.5 本研究の狙い	11
参考文献	13
第 2 章 実験方法	17
2.1 セラミックス材料の状態と特性	17
2.2 SOFC セルの原料粉の評価	17
2.2.1 粒度分布測定法	18
2.2.2 比表面積測定法	19
2.3 セラミックス焼結体の物性評価	21
2.3.1 密度	21
2.3.2 気孔率	22
2.3.3 電気伝導性	22
2.4 セラミックス焼結体の状態分析	23
2.4.1 X 線解析	24
2.4.1.1 X線回折 (XRD)	25
2.4.1.2 X 線分光解析	26
2.4.2 顕微鏡観察	27
2.5 熱分析	28
2.5.1 熱重量解析 (TG)	28
参考文献	29
第 3 章 YSZ 系電解質を用いた SOFC における空気極/中間層界面の高抵抗層の厚さに与える中間層材料のドーパ元素種の影響	30
3.1 概要	30

3.2	序論	30
3.3	実験方法	31
3.3.1	サンプル準備	31
3.3.2	相互拡散試験	31
3.3.3	ボタンセル発電試験	31
3.4	実験結果	32
3.4.1	相互拡散試験	32
3.4.2	ボタンセル発電試験	39
3.5	考察	40
3.5.1	ドーパ元素種による Ce の拡散挙動の相違	40
3.6	結論：ドーパ元素種の選択による高抵抗層 (Ce,Zr)O ₂ の厚み低減	42
	参考文献	43
第4章 YSZ系電解質を用いた SOFC 材料における空気極/YDC 中間層界面の高抵抗層に与えるドーパ元素濃度の影響 45		
4.1	概要	45
4.2	序論	45
4.3	実験方法	46
4.3.1	サンプル準備	46
4.3.2	YSZ/YDC 相互拡散試験	46
4.3.3	電気伝導率測定	46
4.3.4	収縮率および相対密度測定	47
4.4	実験結果	47
4.4.1	YSZ/YDC 相互拡散試験	47
4.4.2	電気伝導率測定	53
4.4.3	収縮率および相対密度測定	54
4.5	考察	55
4.5.1	ドーパ元素濃度と固溶層の厚さの相関	55
4.5.2	YDC 中間層導入による電圧損失解析	55
4.6	結論：高抵抗層 (Ce,Zr)O ₂ における電圧損失最小化のための最適ドーパ元素濃度	56
	参考文献	57
第5章 A²⁺B⁴⁺O₃ペロブスカイト型酸化物プロトン伝導体 Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ}を SOFC 電解質に適用した際の発電効率に与える影響 58		
5.1	概要	58
5.2	序論	58
5.3	実験方法	59
5.3.1	サンプル準備	59
5.3.2	全電気伝導率測定	60
5.4	実験結果	60

5.4.1	全電気伝導率測定	60
5.5	考察	62
5.5.1	全電気伝導性に対するイオン伝導性の割合	62
5.5.2	SOFC 適用時の漏れ電流量解析	64
5.6	結論：新たな材料評価軸「漏れ電流」の必要性	70
	参考文献	71
第 6 章	コドープ $A^{2+}B^{4+}O_3$ペロブスカイト型酸化物プロトン伝導体 $Ba(Zr,Ce)O_{3-\delta}$系材料の SOFC 作動環境における化学的安定性と電気伝導性及び漏れ電流の評価	73
6.1	概要	73
6.2	序論	73
6.3	実験方法	74
6.3.1	サンプル準備	74
6.3.2	化学的安定性評価	74
6.3.3	全電気伝導率測定	76
6.4	実験結果	76
6.4.1	化学的安定性評価	76
6.4.2	全電気伝導率測定	77
6.5	考察	80
6.5.1	各電荷キャリアの伝導性解析	80
6.5.2	SOFC に適用時の漏れ電流量解析	82
6.6	結論：コドープ $Ba(Ce,Zr)O_{3-\delta}$ 系材料の SOFC 電解質材料への適用可能性	86
	参考文献	87
第 7 章	総括	89
7.1	本研究のまとめ	89
7.2	将来展望	91
7.2.1	本研究の成果の波及効果	91
7.2.2	今後の研究開発課題	91
	謝辞	93

図一覧

図 1-1	大気中 CO ₂ 濃度の推移	1
図 1-2	世界の発電電力量とその供給形態の内訳推移	2
図 1-3	日本の発電電力量とその供給形態の内訳推移	2
図 1-4	化石燃料を用いた主要な発電装置の出力と発電効率	3
図 1-5	燃料電池の基本構成	4
図 1-6	(a)酸化物イオン伝導電解質、(b)プロトン伝導電解質を用いた SOFC の原理図	5
図 1-7	SOFC の種類とスタックメーカー例	8
図 2-1	セラミックスの状態と主要な材料特性	17
図 2-2	粒体の分布表現方法	18
図 2-3	回折・散乱光を用いた粒度分布測定法	19
図 2-4	吸着法による比表面積測定法	20
図 2-5	直流二端子法および直流四端子法の概念図	22
図 2-6	物質に X 線を照射した際に生じる現象	24
図 2-7	ブラッグ反射の図	25
図 2-8	XRD 測定装置図	26
図 2-9	EDS 装置原理図	27
図 2-10	SEM 装置の概略図	27
図 2-11	水平型熱重量測定装置の概略図	28
図 3-1	ボタンセルを用いた発電試験装置図	32
図 3-2	YSZ/GDC 積層体断面の SEM-EDS 分析結果	33
図 3-3	YSZ/YDC 積層体断面の SEM-EDS 分析結果	34
図 3-4	YSZ/LDC 積層体断面の SEM-EDS 分析結果	35
図 3-5	YSZ/GDC と YSZ/YDC サンプルにおける Ce と各ドーパ元素 Gd および Y の EDS 分布図	36
図 3-6	YSZ/LnDC 界面の模式図	37
図 3-7	1500°Cにおいて焼成した YSZ/LnDC (Ln=La, Gd, Y) における Ce の拡散挙動の比較	37
図 3-8	1300°C、1400°C、1500°Cにおいて焼成した YSZ/YDC サンプルにおける Ce スペクトル強度およびそのフィッティング結果	38
図 3-9	YSZ/GDC と YSZ/YDC サンプルにおける YSZ 中の Ce の見掛けの拡散係数の温度依存性	39
図 3-10	1350°C2 時間焼成を仮定した場合の、YSZ/GDC と YSZ/YDC サンプルにおける YSZ 中の Ce 強度曲線計算結果	39
図 3-11	YDC および GDC を中間層として用いたボタンセルの発電試験結果	40
図 3-12	CeO ₂ 中の Ce イオンの移動の模式図	40
図 4-1	1500°Cにおいて焼成した YSZ/ Ce _{1-y} Y _y O _{2.8} (y=(a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.15, (d)0.25) サンプルの断面の SEM-EDS 分析結果	49
図 4-2	ドーパ元素濃度が異なる中間層材 YDC を用いて 1500°Cで焼成した YSZ/YDC 中の Ce 拡散挙動の比較結果 (サンプル中の省略表示は表 2-1 に示した YDC 中の Y と Ce の濃度を意味する	

	(以降も同様)……………	51
図 4-3	フィッティング手法の模式図……………	52
図 4-4	1500°Cにて焼成した YSZ/YDC における、YSZ 中の Ce の見掛けの拡散係数のドーパ元素濃度依存性……………	52
図 4-5	各ドーパ元素濃度 YDC 中の Ce の YSZ 中への見掛けの拡散係数の温度依存性……………	52
図 4-6	1350°C2 時間の焼成を仮定した場合の YSZ/YDC 界面における Ce の強度曲線計算結果 (水平方向の破線は、YDC 中 Ce 濃度の 1/e の濃度を表している。X 軸上の 0.35 μm 、0.63 μm は、それぞれ YSZ/YDC 界面から Ce 濃度が 1/e になるまでの距離を示したものである。)……………	53
図 4-7	1500°Cで焼成した $\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($0.05 \leq y \leq 0.40$) の空気中における全電気伝導率のドーパ元素濃度依存性……………	54
図 4-8	1500°Cで焼成した YSZ/YDC 混合体の空気中における全電気伝導率測定結果……………	54
図 4-9	1500°Cにて焼成した YDC 焼結体の収縮率および相対密度のドーパ元素濃度依存性……………	55
図 5-1	電気伝導率測定サンプル焼成時の模式図……………	59
図 5-2	全電気伝導率測定装置の模式図……………	60
図 5-3	BZCYYb の電気伝導性の $P(\text{O}_2)$ 依存性 ($P(\text{H}_2\text{O})=0.023 \text{ bar}$) ……	61
図 5-4	加湿及びドライ雰囲気下における高酸素分圧側 ($P(\text{O}_2)=10^{-6}\sim 10^{-1} \text{ bar}$)の電気伝導率……………	61
図 5-5	550°Cから 900°Cにおける、イオン伝導、正孔伝導、電子伝導の酸素分圧依存性……………	64
図 5-6	全伝導性に対するイオン伝導性の割合の酸素分圧及び温度依存性……………	64
図 5-7	電解質内におけるプロトンおよび正孔の移動模式図……………	65
図 5-8	550°Cから 900°Cにおける、酸素ポテンシャル分布および水素ポテンシャル分布……………	69
図 5-9	550°Cから 900°Cにおける ASR を $0.383 \Omega \cdot \text{cm}^2$ とした時の取出し電流に対する漏れ電流量……………	69
図 5-10	550°Cから 900°Cにおける、取出し電流に対する漏れ電流の占める割合……………	70
図 6-1	化学的安定性評価装置の模式図……………	75
図 6-2	化学的安定性評価時の温度とガスプログラム……………	75
図 6-3	全電気伝導率測定装置……………	76
図 6-4	BZCYX を用いた場合の、 CO_2 暴露時の 500°Cから 1200°Cの温度域における重量変化……………	77
図 6-5	炭酸塩生成反応温度 (飽和量に対し 50%の反応が終了する温度) とドーパ元素の平均イオン半径の関係……………	77
図 6-6	550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX の電気伝導率の酸素分圧依存性 ((a)BZCYGa, (b)BZCYSc, (c)BZCYIn, (d)BZCYYb, (e)BZCYGd)……………	78
図 6-7	550°Cから 900°Cにおけるイオン伝導とホール伝導性の関係……………	81
図 6-8	550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX のイオン伝導性とホール伝導性の相関の酸素分圧依存性 ((a)希土類、(b)土類) ……	81
図 6-9	550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX の全電気伝導率に対するイオン伝導性の占める割合の酸素分圧依存性 ((a)550°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C)……………	83
図 6-10	550°Cと 600°Cにおける、BZCYX を SOFC 電解質として適用した際の全電流に対する漏れ電流の割合 ((a) 550°Cにおける漏れ電流解析結果、(b) 600°Cにおける漏れ電流解析結果)……………	85

表一覧

表 1-1	燃料電池の種類と特徴	4
表 1-2	SOFC の各構成要素に用いられる材料とその特性	7
表 1-3	高効率 SOFC システムの開発状況	9
表 2-1	主要な粒度分布測定法	19
表 2-2	比表面積の測定方法	20
表 2-3	セラミックスの主要な状態分析測定法	24
表 2-4	XRD 測定条件詳細	26
表 3-1	中間層に用いた材料詳細	31
表 3-2	図 3-5 における YSZ/GDC および YSZ/YDC サンプルにおける Ce とドープ元素の原子濃度	36
表 3-3	中間層に YDC と GDC を用いた SOFC セルの発電試験におけるオーム損と過電圧測定結果	40
表 4-1	中間層に用いた材料詳細	46
表 4-2	中間層 $(\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_{2-y/2}$ ($y = 0.05\text{--}0.25$) を導入した際の電圧損失計算結果	56
表 5-1	550°C から 900°C における σ_{ion} 、 σ_{h}^0 、 σ_{e}^0 の計算結果	63
表 6-1	粉末詳細	74
表 6-2	BZCYX の 550°C から 900°C における σ_{h}^0 、 σ_{ion} および σ_{e}^0	80
表 6-3	電流密度 0.25 A·cm ² における電解質膜厚と漏れ電流の取出し電流に対する割合	83

第 1 章

本研究の背景と目的

1.1 地球環境とエネルギー問題

地球環境は、度重なる変化を経て、現在の環境が形成されている。これまでに発生した環境の変化の中で、現代程急激な変化が発生したことはかつてないことである。その要因は、人類の主たる活動である産業活動が原因となっている。特に、温室効果ガスである二酸化炭素については、この 200 年足らずの期間で、著しくその大気中濃度の上昇が確認されており、産業革命が起きる 18 世紀以前は 280ppm レベルであったものが、2016 年現在において 400ppm レベルである[1, 2]。1896 年にスバンテ・アレニウスが CO₂ と気温の関係を指摘した[3]ことに端を発し、現在では CO₂ 濃度上昇は、大規模な気候変動、海面上昇や、水不足・食糧不足等を引き起こす可能性があることも指摘されている[4]。このように、人類の日常生活や産業活動の結果として排出される CO₂ は、地球環境に対し非常に高い負荷を与えていると考えられる。

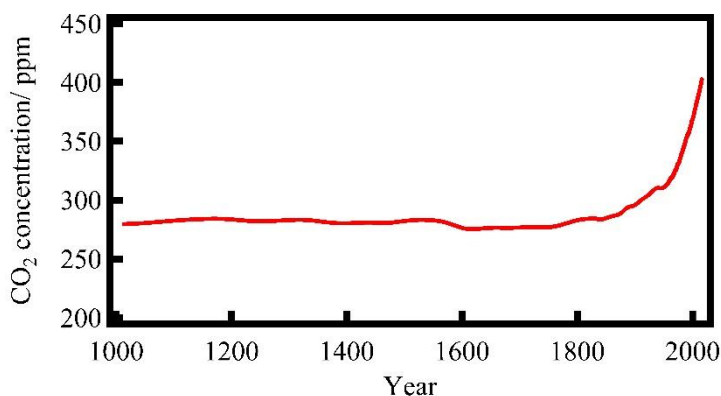


図 1-1 大気中 CO₂ 濃度の推移 ([1, 5]の公開データを使用して作成)

また一方で、人類の生活、産業活動の維持や発達には、CO₂ 発生の大きな要因となる電気エネルギーの確保は非常に重要である。図 1-2[6]に、世界の発電電力量と、その供給形態の推移の内訳の経時変化を示す。新興国の経済成長により、今後ますます電気エネルギーの需要が増加することが予想される。供給形態に目を向けると、石炭・石油・天然ガスといった化石燃料由来の発電電力量が占める割合が高いことが分かる。図 1-3[7]に、日本における発電電力量と、その供給形態の推移を示す。こちらも、化石燃料由来の発電電力量が占める割合が高いことが分かる。

図 1-2 および図 1-3 より、発電電力量において温室効果ガスである CO₂ の排出抑制に寄与が大きい再生可能エネルギーの占める割合も近年急激に伸びており、今後もその増加が見込まれる。しかし、再生可能エネルギーの需要と供給のバランスについて考慮した場合、再生可能エネルギーの供給源が豊富なエリアとエネルギー消費が多く需要が大きいエリアが離れているケースが多く、再生可能エネルギーを輸送するためにもエネルギーロスが発生する課題がある。また、再生可能エネルギーによる出力は、電力の需要に関係無く供給量の変動するため、必要な時に必要な電力を確保できない不安定な電源であるといった課題を有している[8, 9]。よって、再生可能エネルギーの導入には、化石燃料由来の安定な電源と組み合わせた導入を考慮する必要がある、化石燃料由来の電源と再生可能エネルギー由来の電源が相

互補完する形での電力供給システムを構築していくことが将来にわたり必要であると考えられる。従って、今後も、電力供給において化石燃料由来の発電電力量が占める割合が高い傾向が継続すると考えられる。そのため化石燃料をこれまで以上に高効率に活用していく必要がある。これらの課題や現状を勘案すると、地球環境への負荷を抑制しつつ、人類の快適な生活活動および産業活動を維持し、さらに発達させるためには、化石燃料を用いた発電装置の高効率化を促進することが非常に重要な課題である。

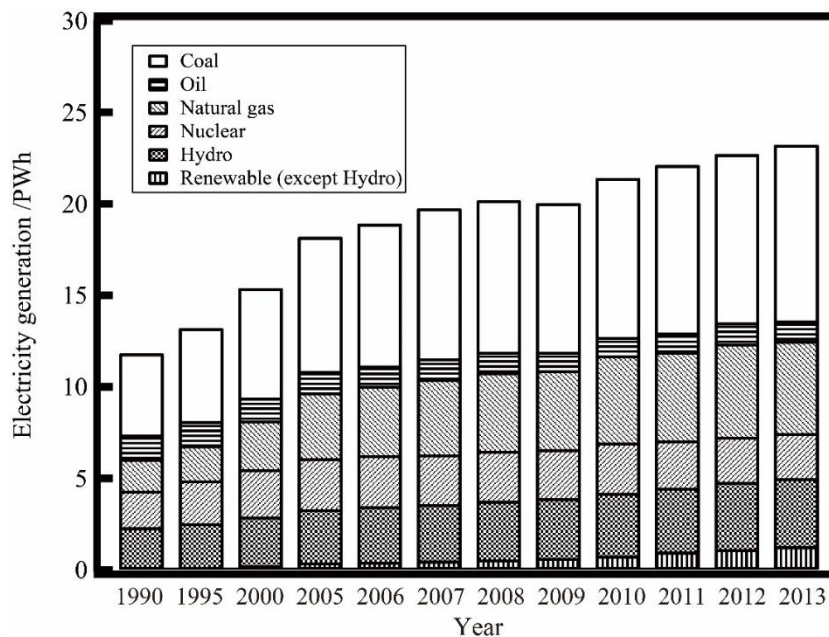


図 1-2 世界の発電電力量とその供給形態の内訳推移 ([6]の公開データを使用して作成)

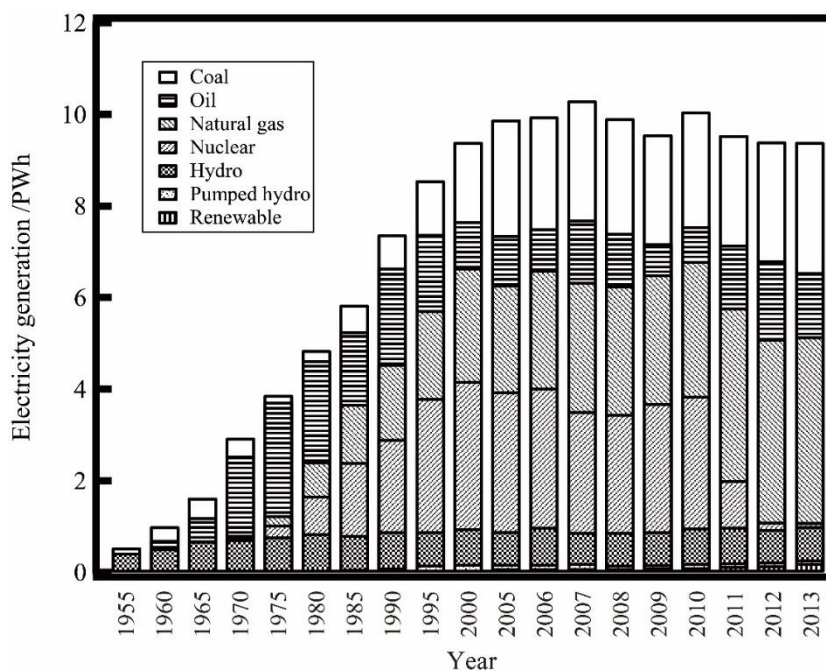


図 1-3 日本の発電電力量とその供給形態の内訳推移 ([7]の公開データを使用して作成)

1.2 エネルギー機器

化石燃料を用いた主要な発電装置の出力と発電効率の関係を図 1-4[10, 11]に示す。主要な発電装置としては、ガスエンジンや、ガスタービンといった各種熱機関システムと燃料電池システムが考えられる。一般的に熱機関システムでは、出力が大きい程、発電効率が高い傾向を示すため、出力が小さいシステムでは高い発電効率を実現することが難しい。一方、燃料電池システムでは、出力に依存せず高い発電効率を期待することが出来る。既に、ENE-FARM という名称で商用化されている 1kW 級の小出力な燃料電池システムにおいてカタログベースで 52%LHV という効率が実現されている[12]。また、材料やシステム構成の改良により更なる発電効率向上が示唆されており[13-15]、燃料電池システムは 1.1 節で示した課題解決のための有望な発電装置と考えられる。

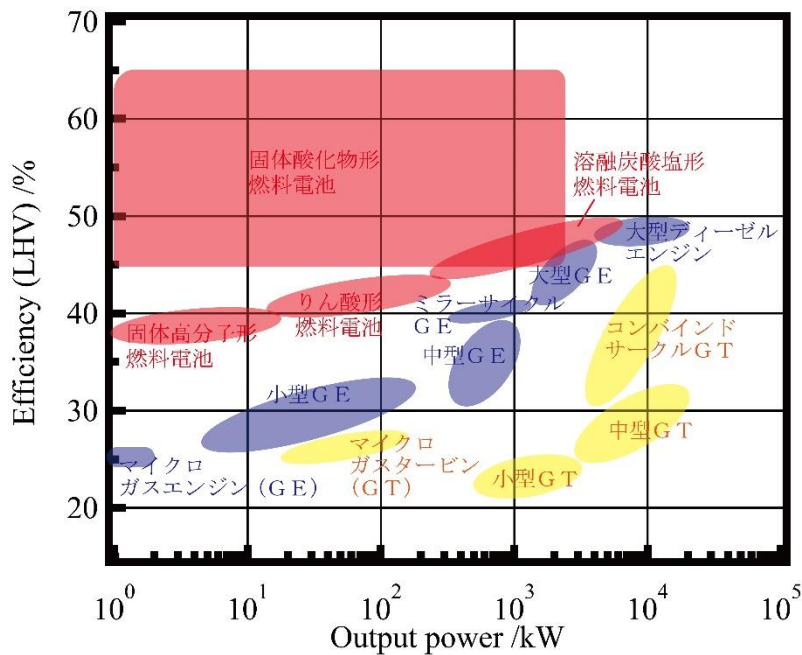


図 1-4 化石燃料を用いた主要な発電装置の出力と発電効率 ([10, 11]を参考に作成)

1.3 燃料電池

燃料電池の発電部の基本単位はセルと呼ばれており、図 1-5[16]に示すように、空気極、電解質、燃料極から構成される。このセルの両極をインターコネクターと呼ばれる緻密な電気伝導性材料を用いて空気と燃料を分離すると共に電氣的に外部回路に接続することで電気エネルギーを取り出すことが可能となる。セルの構成要素の一つである電解質が、燃料電池の性質を特徴づけており、表 1-1 に示すように、電解質材料の種類毎に燃料電池の特徴を分類することが出来る。それぞれの燃料電池の名称は、電解質材料の名称がその由来となっている。燃料電池はその種類によって、作動温度が大きく異なっており、例えば、固体高分子形燃料電池 (PEFC) やりん酸形燃料電池 (PAFC) は 80°C~200°C 付近の比較的低温で作動するため、低温形燃料電池と分類される。低温形燃料電池の長所としては、作動温度が低いいため時間的・経済的に起動停止に有利である点や、熱による影響が少ないため構造材料の選択肢が広く小型軽量化が可能といった点があげられる。一方で、電極反応を促進するために高価な貴金属を用いた触媒が必要不可欠である点や、燃料由来の CO や S 成分により触媒活性が容易に失活するため、不純

物濃度を低減する必要があり、燃料処理装置が煩雑になるといった点が短所として挙げられ、コスト面で課題を有する。

作動温度が 600~700℃の溶融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) や、700~1000℃の固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は高温形燃料電池として分類される。高温形燃料電池の長所は、その作動温度の高さから、電極反応活性が高く、水素だけでなく一酸化炭素や炭化水素系燃料を直接燃料として活用することができる燃料多様性や、発電効率が高い点が挙げられる。特に、発電効率の観点からは、各種の燃料電池の中で、SOFC が最も高い発電効率を実現可能であり、活発に研究開発が進められている。

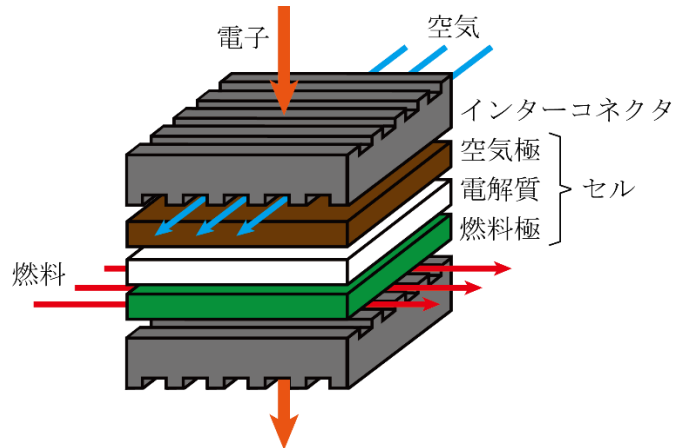


図 1-5 燃料電池の基本構成 ([16]を参考に作成)

表 1-1 燃料電池の種類と特徴

	固体高分子形	りん酸形	溶融炭酸塩形	固体酸化物形
電解質材料	高分子膜 (Nafion 膜 等)	りん酸水溶液	溶融炭酸塩 (LiCO_3 等)	固体酸化物 (YSZ、GDC、ドー プ BaCeO_3 等)
電荷担体	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-} , H^+
使用燃料	H_2	H_2	H_2 , CO	H_2 、 CO 、炭化水素
運転温度	80℃~100℃	150℃~200℃	600℃~700℃	1000℃以下
発電効率(LHV)	30%~40%	35%~45%	45%~60%	50%~65%
主な活用分野	移動電源 定置電源 (家庭用・業務用)	定置電源 (業務用)	定置電源 (業務用)	定置電源 (家庭用・業務用)

1.4 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)

1.4.1 SOFC の原理

前述の通り燃料電池において、電解質材料はその特徴を決める非常に重要な構成材料である。SOFC では、電解質材料として異なるイオンを導通する 2 種類のイオン伝導体材料が知られている。一つは、すでに商品化されたシステムにおいて使用されている酸化物イオン伝導電解質材料であり、代表的な材料は安定化ジルコニア (YSZ) やドーパセリアである。もう一つは、プロトン伝導電解質材料であり、

代表的な材料はドーパ BaCeO₃ やドーパ BaZrO₃ などのドーパ A²⁺B⁴⁺O₃ 型のペロブスカイト型酸化物である。図 1-6 に酸化物イオン伝導体とプロトン伝導体を用いた SOFC の作動原理図を示す。

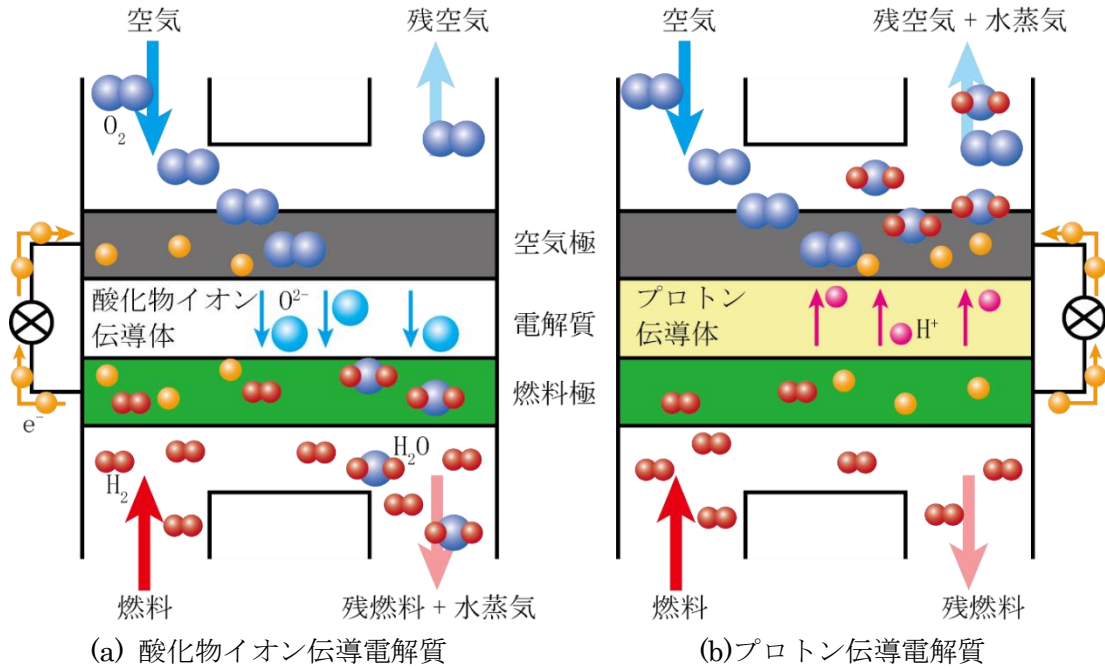


図 1-6 (a)酸化物イオン伝導電解質、(b)プロトン伝導電解質を用いた SOFC の原理図

酸化物イオン伝導電解質材料を用いた SOFC では、燃料極と空気極における酸素の化学ポテンシャル差が酸化物イオン移動のドライビングフォースとなり電解質中を酸化物イオンが空気極側から燃料極側へと移動する。移動した酸化物イオンは燃料極において、燃料である水素と反応し、



の反応式により、水蒸気を生成すると共に電子を放出する。空気極においては、外部回路から電子を受け取り、酸素と反応し、以下の式により



酸化物イオンが生成する。燃料が一酸化炭素の場合、燃料極、空気極の反応はそれぞれ



となる。

プロトン伝導電解質材料を用いた SOFC においては、燃料極と空気極における水素の化学ポテンシャル差がプロトン移動のドライビングフォースとなりプロトンが燃料極側から空気極側へと移動する。燃料極では、燃料である水素の反応により、以下の反応式により



プロトンと電子が生成する。空気極側では、電解質中を移動したプロトンと酸素及び外部回路から供給される電子により、次の反応式により



水蒸気が生成する。このように、酸化イオン伝導電解質を用いた場合は、発電反応の過程で燃料極側に水蒸気を生じるが、プロトン伝導電解質を用いた場合は、空気極側に水蒸気が生じるといった違いがある。よって、プロトン伝導体を用いた場合燃料極側において、発電反応が進んだ場合でも燃料濃度が下がらず高い燃料利用率を期待出来る。この違いは、SOFC システムの効率に影響を及ぼす要因の一つである。更に、酸化イオン伝導体とプロトン伝導体の起電力は、 R を気体定数、 T を温度、 F をファラデー定数とした時に、

$$EMF(O) = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}(\text{Cathode})}{P_{\text{O}_2}(\text{Anode})} \right) \quad (1-7)$$

$$EMF(H) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}(\text{Anode})}{P_{\text{H}_2}(\text{Cathode})} \right) \quad (1-8)$$

で与えられ、プロトン伝導体を用いた場合に起電力が高くなるため、原理的にはプロトン伝導電解質を用いることは効率の観点から有利と考えられる。

1.4.2 SOFC 構成材料に要求される特性

SOFC の基本構成要素は、図 1-6 に示した通りである。それぞれの構成要素に用いられる材料は、様々な要件を満足する必要がある。表 1-2 に、各構成要素に用いられる主な材料とその要求特性を示す。表 1-2 に示す特性に加えて、構成要素の材料を選択する際には、以下の点について注意する必要がある。通常 SOFC セルの作製プロセスでは、作動温度より高温の熱処理を必要とし、各材料において隣接材料との化学反応が生じ界面での組成が著しく変質することがあるため、隣接材料との反応性が低い材料を選択する必要がある。あるいは界面反応物の生成を抑制する反応防止層の挿入が必要である。更に、隣接する材料との熱膨張係数 (Coefficient of thermal expansion: CTE) が大幅に異なると、起動・停止などの工程において、各構成要素材料間での CTE 差による応力差が生じクラックの発生につながる場合があるため、出来るだけ材料間の CTE 差を低減する必要がある。特に、電解質部は緻密で薄いため、クラックが生じやすく、電解質の CTE が主要な制約となる。同じ理由から、各部材間の収縮挙動についても可能な限り適合させる必要がある。収縮挙動が極端に異なる材料が隣接している場合、密着強度が小さくなり、容易に剥離に至ることが考えられる。

以上のように、SOFC を構成する材料は様々な要求を満足する必要がある、適切な材料の選択が重要である。

表 1-2 SOFC の各構成要素に用いられる材料とその特性

構成要素	主な材料	要求される特性
空気極	混合伝導酸化物	高電子伝導性 高イオン伝導性 高酸素還元触媒活性 多孔性
電解質	酸化物イオン伝導体 プロトン伝導体	高イオン伝導性 高イオン輸率（低電子伝導性） 広い酸素分圧下における化学的安定性 緻密性 強度
燃料極	イオンと電子の混合伝導性を有する金属と酸化物のコンポジット（サーメット）	高電子伝導性 高イオン伝導性 高燃料酸化触媒活性 多孔性
インターコネクター	高電子伝導性酸化物	高電子伝導性 低イオン伝導性 緻密性 強度

1.4.3 SOFC の種類

図 1-7[17, 18]に SOFC の構造と、その主要なスタックメーカーを示す。SOFC の構造は、平板形、円筒形、扁平円筒形の大きく 3 種類に分類できる。更に細かく、支持する材料毎に分類すると 8 種類分類できる。平板形は、単セルの厚み方向の制御が容易で、セルを薄く作製することが可能であるため、単位体積当たりの出力密度を高めることが出来る利点がある一方で、ガスのシール性と電気的な接続に工夫が必要である。円筒形は、強度の高い構造を実現しやすくガスシール性も容易という利点がある一方で、平板形に比べて、単位体積当たりの出力密度が小さくなるために、同じ出力で比較した場合に平板形よりも大型になってしまう傾向がある。扁平円筒形は、平板形と円筒形を混ぜ合わせた形であり、両者を混合した特徴を有する。いずれの構造を選択する場合でも、出力や使用材料に合わせたセルの構造の選択が必要である。

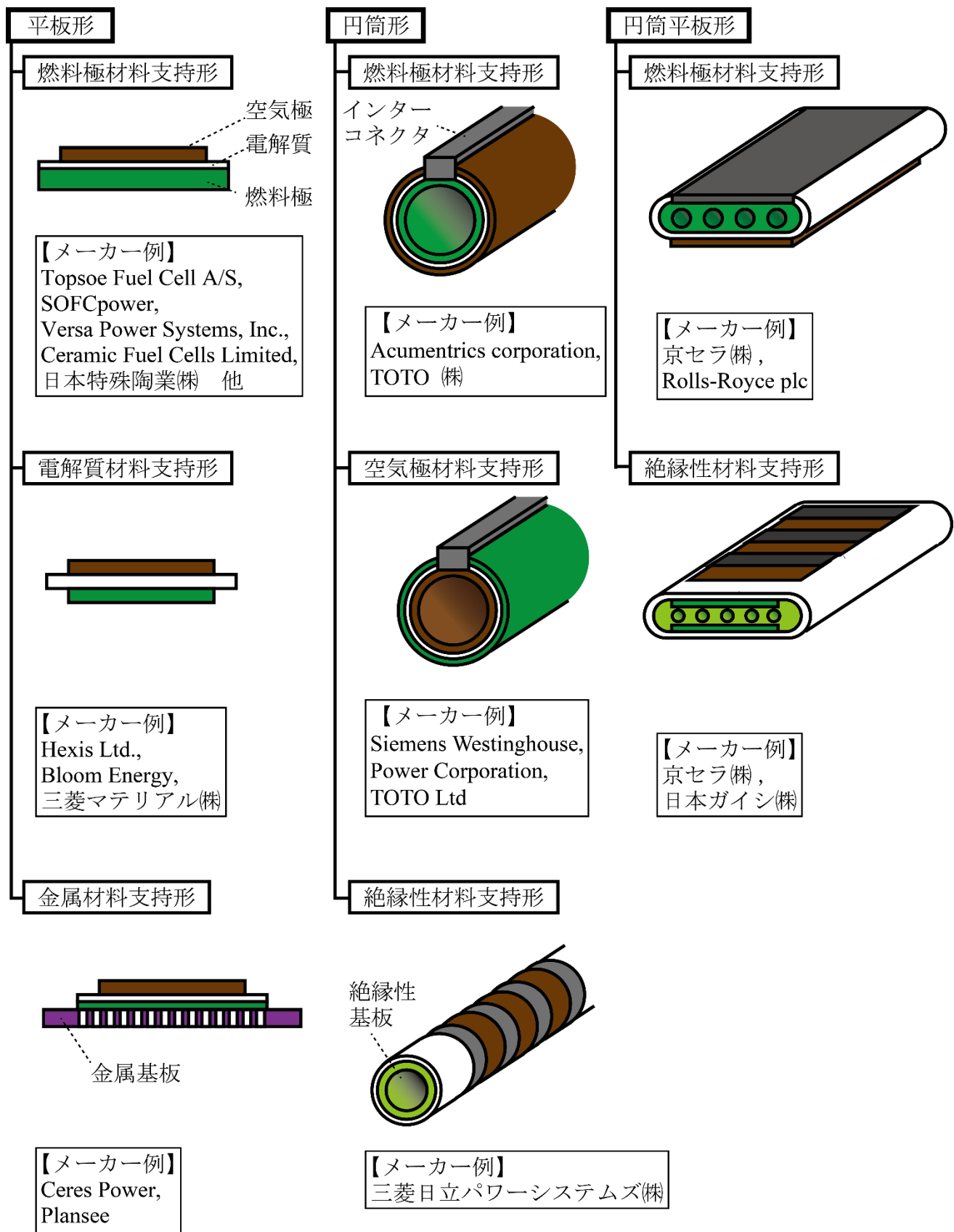


図 1-7 SOFC の種類とスタックメーカー例 ([17, 18]を参考に作成)

1.4.4 SOFC の発電効率

SOFC のシステム効率 η は一般的に次式で表現することが出来る。

$$\eta = -\frac{nF}{\Delta H} \times V \times \eta_{\text{Fuel}} \times \eta_{\text{Aux}} \times \eta_{\text{Pc}} \quad (1-9)$$

ここで、 n は1 mol の燃料の反応に寄与する電子数、 F はファラデー定数、 ΔH は燃料が有する発熱量、 V は SOFC セルの作動電圧、 η_{Fuel} は燃料利用率、 η_{Aux} は補機効率、 η_{Pc} はパワーコンディショナー効率を表す。第一項は燃料に由来する値であり、燃料を決めると自動的に決定する。第二項は、SOFC セルの性能によって左右される値であり、セル材料開発やセル・スタックの構造改良により向上が期待できるパラメータである。第三項は、燃料利用率でありセルの多孔性を上げて燃料の拡散性を向上させるといった方法や、先に述べたようなプロトン伝導電解質を使用するといったセル開発の側面から、セルへの燃料供給を多段階にすることや、発電中に発生する不活性ガスを除去する燃料再生機能を有する装置をシステムに組み込むといったシステム開発まで種々の側面からの検討が進められている[13, 14]パラメータである。第4項、第5項は、それぞれの機器の出力に合う補機や、パワーコンディショナーを選択することで、より高い効率を獲得することが出来る。

これらの他に、SOFC 単体としての発電効率向上の取り組みだけでなく、高温の排熱を利用して、ガスタービン発電機や蒸気タービン発電機を動かすといった複合発電システムを用いて、更に高い発電効率を目指す取り組みも進められている[19-22]。

1.4.5 SOFC 高効率化への課題

SOFC の最大の特長は、その発電効率の高さであり、表 1-3[23]に示すような各種の高効率 SOFC システムの開発が進められている。

表 1-3 高効率 SOFC システムの開発状況 ([23]を参考に作成)

	三浦工業	日立造船	Sunfire	Convion	三菱日立パワーシステムズ	SOLID power	Bloom Energy
外観	 出典：[24]	 出典：[25]	 出典：[26]	 出典：[27]	 出典：[28]	 出典：[29]	 出典：[30]
発電効率	48%LHV	50%LHV	50%LHV	53%LHV	55%LHV	60%LHV	65%LHV
出力	5 kW	20 kW	25 kW	58 kW	250 kW	1.5 kW	250 kW
国	日本	日本	ドイツ	フィンランド	日本	イタリア	アメリカ

更なる発電効率の向上のために、1.4.4 節で述べた通り様々な観点からのアプローチが考えられる。式 (1-9) に示されるいずれの要素についても高効率化の取組は重要であるが、中でも第二項に関係する SOFC セルは、SOFC システムの心臓部であり、SOFC セルの発電効率を向上させることで、全ての SOFC システムの発電効率の底上げにつながる極めて重要な要素である。そこで、本節では SOFC セルの発電性能の高効率化についての取組とその課題について紹介する。

1.4.5.1 酸化物イオン伝導 SOFC の課題

SOFC セルの発電性能は、直流抵抗損失、各電極における反応過電圧、濃度過電圧といった抵抗成分によって決定される。これらの抵抗成分を低減するために、SOFC セルを構成する各材料について、様々な取り組みが進められている。直流抵抗損失の低減には、構成材料の電気伝導性を向上させることや抵抗損失の要因となる電流パスの距離を短くすることが有効である。酸化物イオン伝導 SOFC では、例えば、電解質において、直流抵抗損失を低減するために、電解質材料として一般的に使用されているイットリア安定化ジルコニア (YSZ) よりも電気伝導性の高い CeO_2 系材料 [31-35] や $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ (LSGM) [36-38] などの材料開発や、電解質膜厚を薄膜化することで抵抗の低減が進められている。また、反応過電圧や濃度過電圧の低減のためには、燃料極・空気極の両電極において、電子伝導体とイオン伝導体と気相が接触する三相界面が反応場になるため、材料自身の活性を上げることや反応場を広げるために三相界面を増大させることが有効である。平板形や円筒横縞形等の SOFC セルの電圧損失の内訳について、燃料極側よりも空気極側でより大きな電圧損失が生じる傾向があることが報告されており [39-42]、発電効率向上の観点から空気極側の高い電圧損失は各構造の SOFC 共通の課題であり、その低減は非常に重要である。空気極側の材料として、YSZ と安定な界面を形成する $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) がよく知られた候補材料であるが、LSM より材料としての電気化学活性が高い $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (LSC) や $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ (LSCF) 等が使用されることが多い。しかし、これらの材料を用いた際に、電解質と空気極の界面に高い抵抗値を示す SrZrO_3 や $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成することが報告されている [43-48]。このような高抵抗層の生成を抑制するために CeO_2 系材料を用いた中間層を挿入する対策が提案されている [49-53] が、 CeO_2 系材料の挿入により、電解質と中間層の界面に新たな電圧損失の要因となる固溶層 $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ が生成することが報告されている [54-59]。 $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ の電気伝導性は、電解質材料として使用される YSZ や CeO_2 系材料に対して 1 桁程度低い値を示すため [54-56] 高効率化実現のための大きな障害要因であり解決方法の開発が望まれる。この固溶層については、生成する事実が示されているが、効率低下の要因となる電圧低下を抑制するために重要な要素である固溶層の厚さについては、これまで着目されておらず、現段階では、厚さを制御する有効な手法が見出されていないことが課題である。

1.4.5.2 プロトン伝導 SOFC の課題

SOFC のようなエネルギー機器では、10 年を超える長期間の運転と高い出力密度が求められるため、材料としては高い化学的安定性と高い電気伝導性が必要となる。また、実用性の観点から材料固有の特性に加えて焼結性などのプロセス面からの制約についても考慮する必要がある。

SOFC の作動環境においてプロトン伝導性を示す材料として、A サイト 2 価、B サイト 4 価の $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}$ 型ペロブスカイト型酸化物の B サイトにアクセプターがドーピングされた $\text{AB}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca, Sr, Ba}$, $\text{B}'=\text{Ce, Zr}$, $\text{B}''=\text{Sc, Ga, Ln}$ 等) 系材料について数多くの報告があり [60-62] 特に低温領域で高い電気伝導

性を示すことが知られている。その中で、B サイト主成分として Ce を用いたドーパ BaCeO_{3-δ}等の Ce 系化合物は、焼結性が高く高い電気伝導性を示すが、CO₂ や水蒸気との反応により分解するといった化学的安定性が課題であることが報告されている[63, 64]。また、B サイト主成分として Zr を用いたドーパ BaZrO_{3-δ}等の Zr 系化合物は、高い化学的安定性を有し原理的には高い電気伝導性を示すことが報告[65, 66]されている一方で、Ce 系化合物に比べて焼結性が低く高い電気伝導率を実現することが困難である[67, 68]。そこで、焼結性を考慮し電気伝導性と化学的安定性の両立の観点から BaCeO₃系材料と BaZrO₃系材料の固溶体であるドーパ Ba(Ce,Zr)O_{3-δ}系材料をベースとした材料の検討が進められている[69-71]。中でも、Ba(Ce,Zr)O_{3-δ}に Y と Yb を同時に添加した Ba(Zr,Ce,Y,Yb)O₃について、高い化学的安定性と高い電気伝導性を有するなどの報告[72, 73]があり SOFC の電解質材料候補の一つとして期待されている。

また一方で、プロトン伝導性材料を SOFC の電解質材料に適用することで、理論的には直流発電効率を極めて高い 85%LHV 程度まで向上させることが可能であると報告[74]がありプロトン伝導体を用いることで SOFC の高効率化が期待されるが、そのような高い発電効率を実現するためには、先述の化学的安定性と電気伝導性に加えて、高いプロトン輸率特性が必要となる。但し、これまでの検討においてプロトン伝導体の SOFC への適用は、専ら SOFC 作動温度の低温化の観点から検討が進められてきた経緯があり[75-79]、材料特性が SOFC の発電効率に与える影響についての検討が十分実施されてきたとはいえず、その評価・解析方法が確立されていないことが課題と考えられる。中でも、燃料消費の要因となり効率低下に繋がる材料特性由来の漏れ電流については、これまで着目されておらず高効率 SOFC を実現する材料を開発するために、その影響を把握することと評価方法を確立することが望まれる。

1.5 本研究の狙い

化石燃料を用いた発電装置の中で、SOFC は最も高い発電効率を期待できる装置であり、現状商用化されている SOFC 装置の発電効率 (52%LHV[12])よりも更に高いレベルの発電効率の実現が望まれている。SOFC の発電効率を更に引き上げ、実用化を進めるためには、様々な側面からのアプローチが考えられるが、前述のように SOFC システムにおいてその心臓部である SOFC セルが担う役割は非常に重要であると考え、中でもその構成材料は、性能を決定する最大の要因となるため、本研究では、発電効率向上のために SOFC セルの構成材料に着目し、酸化物イオン伝導体を用いた SOFC とプロトン伝導体を用いた二種類の SOFC のセルについて発電効率向上の早期実現のための手法を見出すことを目的として検討する。酸化物イオン伝導体を用いた SOFC においては、各構造共通の課題である空気極側の電圧損失を低減するための指針を得ることを目的とし、これまで検討されていない空気極中間層と電解質界面に生じる高抵抗固溶層 (Ce,Zr)O₂ の厚さを低減する手法の確立を目指して検討する。プロトン伝導体を用いた SOFC においては、高効率化早期実現のための課題の明確化を目的とし、発電効率低下の要因と考えられる「漏れ電流」を新たな材料の評価軸として取り上げ、その影響評価と評価方法の確立を目指して検討する。続いて、プロトン伝導電解質材料としてよく知られるドーパ Ba(Ce,Zr)O_{3-δ}系材料の高効率 SOFC の電解質材料への適用可能性を検討する。各章での記述内容を以下に記す。

第 2 章では、SOFC を構成するセラミックス材料について、材料の状態毎に、本検討で評価した特性を取り上げ、その測定原理を述べる。

第 3 章では、現在主流の酸化物イオン伝導体を用いた SOFC について、各構造共通の課題である空気極側における効率低下の一要因である YSZ 電解質と空気極側 CeO₂ 系中間層の接合界面に形成される高

抵抗固溶層 (Ce,Zr)O₂ の厚さに着目し、CeO₂ 系中間層材料のドーパ元素種が高抵抗固溶層の厚さに与える影響について検討する。ドーパ元素種の異なる CeO₂ 系材料と YSZ 電解質の積層体を作製し断面を分析することで、高抵抗固溶層の厚さを把握し、現在一般的に使用されている Gd をドーパした CeO₂ 系 (GDC) 中間層材料に対し、Y をドーパした CeO₂ 系材料 (YDC) を用いた際に、高抵抗層固溶層の厚さを低減することが可能であることを明らかにする。

第 4 章では、YDC を空気極側中間層材料に適用した際に、効率低下が最も抑制できる最適なドーパ元素濃度について検討する。YSZ 電解質とドーパ元素濃度が異なる YDC 中間層の積層体を作製し断面を分析することで、高抵抗固溶層の厚さを把握する。また、YDC 単体および YDC と YSZ の混合体の電気伝導性を把握する。高抵抗層の厚さと電気伝導率から電圧損失を算出し、最も効率低下を抑制することができるドーパ元素濃度を明らかにする。

第 5 章では、更なる効率向上を目的として、プロトン伝導体を SOFC の電解質に適用した際の材料特性が効率に与える影響を把握するために新たな評価軸として漏れ電流に着目して検討する。材料として高いプロトン伝導性を有するとの報告がある A²⁺B⁴⁺O₃ 型ペロブスカイト型酸化物である Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} (BZCYYb) を用いて電気伝導性に対する酸素分圧と温度の依存性を把握する。その結果を用いて、BZCYYb を SOFC の電解質として適用した場合に発生する電子電流による漏れ電流を算出し、SOFC の効率に与える影響を検討する。これらの取組みを通し、その評価方法及び解析方法を確立するとともに、プロトン伝導体を用いて SOFC の高効率化を実現するための課題を明らかにする。

第 6 章では、プロトン伝導体を用いた高効率 SOFC の実現可能性を検討するため、化学的安定性と電気伝導性及び漏れ電流の観点から 2 種類のドーパ元素を同時に添加した A²⁺B⁴⁺O 型ペロブスカイト型酸化物プロトン伝導電解質であるコドーパ Ba(Zr,Ce)O_{3-δ} 系材料について化学的安定性と電気伝導性及び漏れ電流を把握する。具体的には、1 種類目のドーパ元素としては、ドーパ BaZrO_{3-δ} 系において有力候補である Y を選択し、2 種類目のドーパ元素種を変化させたドーパ Ba(Zr,Ce)O_{3-δ} 系材料の CO₂ との反応性と電気伝導性の酸素分圧と温度依存性を測定する。化学的安定性についてはドーパ元素のイオン半径との相関について、電気伝導性についてはイオン伝導性とホール伝導性の相関について、漏れ電流についてはそれぞれの材料毎の漏れ電流算出結果を示す。これらの結果を基に SOFC への適用可能性を検討し、コドーパ Ba(Zr,Ce)O_{3-δ} 系材料を用いた高効率 SOFC の実現可能性を明らかにする。

参考文献

- [1] The National Science Digital Library, "Carbon Dioxide Exercise", Available from:<http://serc.carleton.edu/introgeo/interactive/examples/co2.html>, (Retrieved 3/11/2016).
- [2] 国土交通省気象庁, "二酸化炭素濃度の経年変化", Available from:http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_trend.html, (Retrieved 3/11/2016).
- [3] S. Arrhenius, *Philosophical Magazine Series 5* **41** (1896) (251) 237.
- [4] 近藤 昭彦, 建石 隆太郎, ルンツヌウ エレオノラ, 朴 鐘杰, *水文・水資源学会誌* **15** (2002) (2) 128.
- [5] Carbon Dioxide Information Analysis Center, "Historical CO2 Records from the Law Dome DE08, DE08-2, and DSS Ice Cores", Available from:<http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/lawdome-graphics.html>, (Retrieved 3/11/2016).
- [6] International Energy Agency, "World Energy Outlook", Available from:<http://www.worldenergyoutlook.org/publications/>, (Retrieved 3/11/2016).
- [7] 経済産業省資源エネルギー庁, "エネルギー白書 2016", Available from:<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016html/2-1-4.html>, (Retrieved 3/11/2016).
- [8] I. Dincer, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **4** (2000) (2) 157.
- [9] J.A. Turner, *Science* **285** (1999) (5428) 687.
- [10] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, "超高効率天然ガスエンジン・コンバインドシステム技術開発", Available from:http://www.nedo.go.jp/activities/ZZ_00337.html, (Retrieved 8/1/2017).
- [11] 芝浦工業大学大学院工学研究科君島真仁教授研究室 web ページ, "固体酸化物形燃料電池による高効率発電システム", Available from:<http://www.web.se.shibaura-it.ac.jp/kimi/study.php#article1>, (Retrieved 8/1/2017).
- [12] AISIN SEIKI Co., Ltd., "ENE-FARM typeS", Available from:<http://www.aisin.co.jp/cogene/enefarm.html>, (Retrieved 3/11/2016).
- [13] S. Elangovan, J. Hartvigsen, A. Khandkar, *Journal of The Electrochemical Society* **144** (1997) (10) 3337.
- [14] L.J. Frost, R.M. Privette, A.C. Khandkar, *Journal of Power Sources* **61** (1996) (1-2) 135.
- [15] R. Payne, J. Love, M. Kah, *Solid Oxide Fuel Cells 11 (Soft-Xi)* **25** (2009) (2) 231.
- [16] 田川 博章, "固体酸化物燃料電池と地球環境", 株式会社 承風社 (1998) pp307.
- [17] 池田 宏之助, "入門ビジュアルテクノロジー 燃料電池のすべて", 株式会社 日本実業出版社 (2001) pp219.
- [18] T. Somekawa, Y. Matsuzaki, *Journal of Power Sources* **246** (2014) 141.
- [19] P. Kuchonthara, S. Bhattacharya, A. Tsutsumi, *Journal of Power Sources* **117** (2003) (1-2) 7.
- [20] Y. Kobayashi, Y. Ando, H. Kishizawa, K. Tomida, N. Mataka, *ECS Transactions* **51** (2013) (1) 79.
- [21] A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **20** (2013) 430.

- [22] J.H. Choi, J.H. Ahn, T.S. Kim, *Applied Thermal Engineering* **71** (2014) (1) 301.
- [23] 資源エネルギー庁燃料電池推進室, "ロードマップの進捗状況", Available from:http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/pdf/004_01_00.pdf, (Retrieved 23/11/2016).
- [24] 三浦工業株式会社, "三浦工業の業務用 SOFC 開発の取り組み", Available from:http://www.pref.fukuoka.lg.jp/uploaded/life/216248_51861938_misc.pdf, (Retrieved 23/11/2016).
- [25] 日立造船株式会社, "固体酸化物形燃料電池による業務・産業用発電装置の実証機が完成", Available from:<http://www.hitachizosen.co.jp/news/2016/05/002157.html>, (Retrieved 23/11/2016).
- [26] Sunfire GmbH, "Combined heat and power generation", Available from:<http://www.sunfire.de/en/products-technology/commercial-generator>, (Retrieved 23/11/2016).
- [27] Convion Ltd., "Products", Available from:<http://convion.fi/products/>, (Retrieved 23/11/2016).
- [28] 三菱日立パワーシステムズ株式会社, "固体酸化物形燃料電池 (SOFC) とマイクロガスタービン (MGT) の複合発電システム業務・産業用の市場投入に向けた実証試験を開始", Available from:<https://www.mhps.com/news/20160921.html>, (Retrieved 23/11/2016).
- [29] SOLIDpower S.p.a., "BlueGEN", Available from:http://www.bluegen.de/fileadmin/Dokumente/Produktdokumente/SOLIDpower_BlueGEN_Brochure_DE_web.pdf, (Retrieved 23/11/2016).
- [30] Bloom Energy Corporation, "Product data sheet ES-5710", Available from:http://c0688662.cdn.cloudfiles.rackspacecloud.com/downloads_pdf/Bloomenergy_DataSheet_ES-5710.pdf, (Retrieved 23/11/2016).
- [31] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) (1–4) 63.
- [32] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Journal of the American Ceramic Society* **80** (1997) (4) 933.
- [33] C. Milliken, S. Guruswamy, A. Khandkar, *Journal of the American Ceramic Society* **85** (2002) (10) 2479.
- [34] T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics* **35** (1989) (3) 285.
- [35] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996) (1) 1.
- [36] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Solid State Ionics* **79** (1995) 147.
- [37] T. Ishihara, H. Furutani, M. Honda, T. Yamada, T. Shibayama, T. Akbay, N. Sakai, H. Yokokawa, Y. Takita, *Chemistry of Materials* **11** (1999) (8) 2081.
- [38] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Journal of the American Chemical Society* **116** (1994) (9) 3801.
- [39] T. Yamamoto, H. Morita, M. Yoshikawa, F. Yoshiba, K. Asano, K. Yasumoto, Y. Mugikura, *ECS Transactions* **25** (2009) (2) 499.
- [40] Y. Mugikura, K. Yasumoto, H. Morita, M. Yoshikawa, T. Yamamoto, *ECS Transactions* **57** (2013) (1) 649.

- [41] M. Yoshikawa, T. Yamamoto, K. Asano, K. Yasumoto, Y. Mugikura, *ECS Transactions* **68** (2015) (1) 2199.
- [42] H. Yokokawa, *ECS Transactions* **68** (2015) (1) 1827.
- [43] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics* **22** (1987) (2) 241.
- [44] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **117** (1999) (3–4) 277.
- [45] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **158** (2003) (1–2) 55.
- [46] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **100** (1997) (3) 283.
- [47] H. Yokokawa, *ECS Transactions* **35** (2011) (1) 207.
- [48] F. Wang, M. Nishi, M.E. Brito, H. Kishimoto, K. Yamaji, H. Yokokawa, T. Horita, *Journal of Power Sources* **258** (2014) 281.
- [49] A. Mai, V.A.C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics* **176** (2005) (15–16) 1341.
- [50] A. Mai, V.A.C. Haanappel, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics* **177** (2006) (19–25) 2103.
- [51] T.L. Nguyen, K. Kobayashi, T. Honda, Y. Iimura, K. Kato, A. Neghisi, K. Nozaki, F. Tappero, K. Sasaki, H. Shirahama, K. Ota, M. Dokiya, T. Kato, *Solid State Ionics* **174** (2004) (1–4) 163.
- [52] M. Shiono, K. Kobayashi, T. Lan Nguyen, K. Hosoda, T. Kato, K. Ota, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **170** (2004) (1–2) 1.
- [53] H. Uchida, S. Arisaka, M. Watanabe, *Solid State Ionics* **135** (2000) (1–4) 347.
- [54] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. Van Herle, K. Sasaki, *J. Electroceram.* **1** (1997) (2) 155.
- [55] A. Tsoga, A. Naoumidis, D. Stover, *Solid State Ionics* **135** (2000) (1-4) 403.
- [56] A. Tsoga, A. Naoumidis, W. Jungen, D. Stover, *J. European Ceram. Soc.* **19** (1999) (6-7) 907.
- [57] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Materialia* **48** (2000) (18–19) 4709.
- [58] K. Eguchi, N. Akasaka, H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, *Solid State Ionics* **135** (2000) (1–4) 589.
- [59] X.D. Zhou, B. Scarfino, H.U. Anderson, *Solid State Ionics* **175** (2004) (1-4) 19.
- [60] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **86** (1996) 9.
- [61] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **52** (1992) (1) 99.
- [62] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **3–4** (1981) 359.
- [63] S.V. Bhide, A.V. Virkar, *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999) (6) 2038.
- [64] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, *Journal of Materials Science* **36** (2001) (5) 1149.
- [65] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, *Chemistry of Materials* **21** (2009) (13) 2755.
- [66] D. Han, Y. Nose, K. Shinoda, T. Uda, *Solid State Ionics* **213** (2012) 2.
- [67] F. Iguchi, T. Tokikawa, T. Miyoshi, T. Tsurui, Y. Nagao, N. Sata, H. Yugami, *ECS Transactions* **7** (2007) (1) 2331.
- [68] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* **125** (1999) (1–4) 285.
- [69] J.-H. Kim, Y.-M. Kang, M.-S. Byun, K.-T. Hwang, *Thin Solid Films* **520** (2011) (3) 1015.
- [70] Z. Shi, W.P. Sun, W. Liu, *Journal of Power Sources* **245** (2014) 953.
- [71] H. Wang, R. Peng, X. Wu, J. Hu, C. Xia, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) (11)

2623.

- [72] L. Yang, S.Z. Wang, K. Blinn, M.F. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M.L. Liu, *Science* **326** (2009) (5949) 126.
- [73] Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, M. Liu, *Journal of Power Sources* **196** (2011) (23) 9980.
- [74] Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki, *Sci. Rep.* (2015).
- [75] K.D. Kreuer, *Annual Review of Materials Research* **33** (2003) (1) 333.
- [76] L. Yang, C. Zuo, S. Wang, Z. Cheng, M. Liu, *Advanced Materials* **20** (2008) (17) 3280.
- [77] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, *Solid State Ionics* **179** (2008) (15–16) 558.
- [78] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, *Chemical Society Reviews* **39** (2010) (11) 4355.
- [79] Y. Okuyama, K. Okuyama, Y. Mizutani, T. Sakai, Y.S. Lee, H. Matsumoto, *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (2014) (35) 20829.

第2章 実験方法

2.1 セラミックス材料の状態と特性

SOFC セルの主要構成要素である、空気極、電解質、燃料極、インターコネクターといった部位の材料はセラミックスにより構成されている。セラミックスは一般的に、無機固体粉末を原料粉として、調合、成形、焼成のプロセスを経ることで作製することが出来る。また、セラミックスは使用する原料粉の純度、粒径、比表面積や焼成プロセスによって、様々な特性を付与することが出来る。そのため、セラミックスを扱う場合は、原料粉やその焼結体等、それぞれの材料の状態毎に、種々の特性を把握することが重要となる。図 2-1 [1]に、セラミックスの特性を表現する様々な材料の状態と主要な特性を示す。

セラミックスの特性	
材料の状態	主要な特性
・粉体	・基礎物理量 粒径、比表面積、原子配列、表面形状
・焼結体	・熱的性質 熱膨張率、熱伝導率、粘度、結晶化度、拡散係数
・アモルファス体	・電気・磁氣的性質 電気伝導性(絶縁性、半導性)、誘電性、圧電性、焦電性、磁気特性
・繊維	・機械的性質 弾性率、強度、靱性、摩耗性、密着性、レオロジー
・多孔体	・光学的性質 屈折率、透過率、光散乱、光学的均質性
・複合体	・化学的性質 耐腐食性、耐水性、耐熱性、界面特性、イオン交換性、生体適合性

図 2-1 セラミックスの状態と主要な材料特性 ([1]に基づき作成)

本章では、図 2-1 に示す主要な特性の内、本研究で対象とする SOFC セルに関わる、粉体およびその焼結体についての諸特性を取り上げ、その測定方法を説明する。

2.2 SOFC セルの原料粉の評価

前述の通り、SOFC の各構成要素はセラミックスにより構成されており、無機固体粉体を出発原料として作製される。セラミックス作製の主要なプロセスである調合、成形、焼結といった工程において、粉体の粒度分布や比表面積は、影響度が大きい要素である。よって、合成した原料粉の粒度分布や比表面積を把握することは再現性良くセラミックスを作製するために重要である。

本節では、粉体を評価する手段として、粒度分布および比表面積の実験法について記載する。

2.2.1 粒度分布測定法

粉体の寸法を評価する際、粉体を構成する粒子のサイズは一定でなく一般に分布を持つのが通常である。分布の表現は図 2-2[2]に示すように、積算分布と頻度分布の 2 種類に大別できる。積算分布は、粒子の寸法がある粒子径（メディアン径： D_{50} ）に対し、その粒子径以下あるいは以上の粉体の積算量の全粉体に対する割合の分布を示すものであり、それぞれ「ふるい下分布」、「ふるい上分布」と呼ばれる。両分布の交点はメディアン径（ D_{50} ）とよばれ、メディアン径以下の粒子とメディアン径以上の粒子が同量となるように代表径が決定される。また、頻度分布は、一定幅の粒子寸法に該当する粒子数の全粒子数に対する割合の分布を示すものであり、その割合が最大になる粒子径を最頻度径（モード径）として代表径が決定される。粒子の寸法に分布を持つ粉体の代表値としては、メディアン径が用いられることが多く、本研究においてもメディアン径を粉体粒径とした。

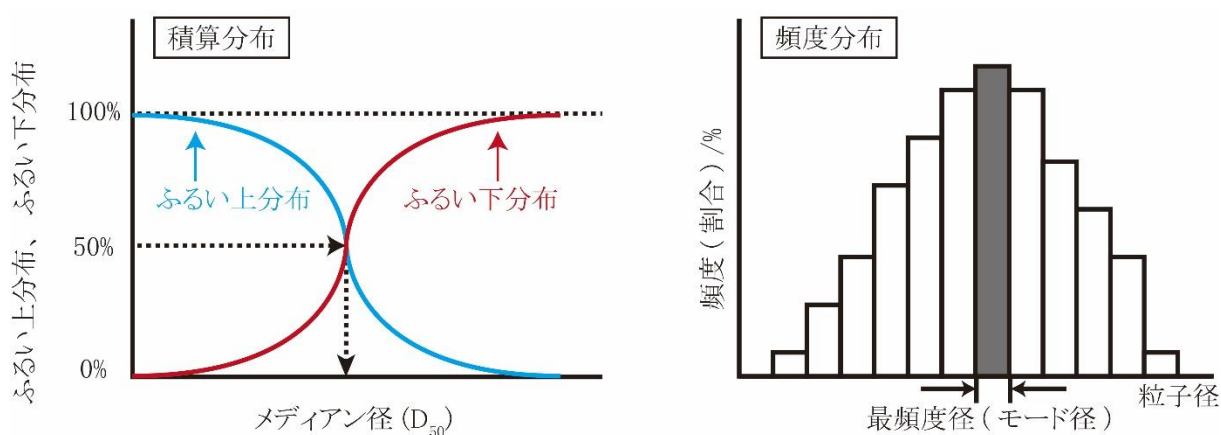


図 2-2 粒体の分布表現方法 ([2]を参考に作成)

次に、粒度分布の測定方法について述べる。表 2-1[2]に主要な粒度分布測定法を示す。表 2-1 に示す通り、粒度分布測定には種々の方法が提案されているが、光学的測定法である回折・散乱法を利用した手法は、サブ μm レベルから mm レベルまでの幅広い測定領域を有する測定方法であり、一般に選択されている粒度分布測定方法である。図 2-3[3]に、回折・散乱法の原理図を示す。図 2-3 に示すように、測定対象となる粒子を溶媒と共に分散槽に入れ所定の時間超音波等を用いて分散させた後、ポンプを用いて測定対象を光学系に循環供給する。光学系では、測定対象にレーザ光を照射し、測定対象粒子からの散乱光を検出することで粒度分布を測定する。通常、前方散乱光はレンズを用いて集光し、回折像を前方散乱光センサを用いて検出する。側方散乱光や後方散乱光は、複数のセンサを用いて検出するのが一般的である。本研究では、粒度分布測定のため、SALD2000J（島津製作所）を利用して、粒度測定法を実施した。測定にあたり溶媒は水を使用し、分散時間は 5 分とした。

表 2-1 主要な粒度分布測定法 ([2]を参考に作成)

測定法名称		具体的手法
篩分け法	篩分け法	篩を通過する粒子の質量割合を用いて粒子径分布を導出する
幾何学的測定法	画像法	電子顕微鏡等で取得した画像を用いて粒子径分布を導出する
	遮光法	粒子に光を照射し、遮光量変化や遮光時間を用いて粒子径分布を導出する
	電氣的検知帯法	体積に比例した電氣的变化を測定することで粒子径を導出する
動力学的測定法	沈降法	流体中で分散させた粒子を、重力場あるいは遠心力場で沈降させ、測定位置毎の粒子濃度あるいは沈降粒子の質量の時間変化を用いて粒子径分布を導出する
	静電分級法	一定の流れ場に直交する電場の印加により生じる、帯電粒子の移動速度の違いを用いて粒子径分布を導出する
	拡散法	粒子を平行平板群や細管群に通過させた時、拡散係数に応じて沈着する拡散沈着を用いて粒子径分布を導出する
	動的散乱法	粒子のブラウン運動を利用しレーリー散乱光の時間的な揺らぎあるいはドップラーシフトによる周波数の変化を用いて粒子径分布を導出する
光学的測定法	回折・散乱法	粒子に光を照射することで生じる散乱光が有する光エネルギー密度分布を用いて粒子径分布を導出する

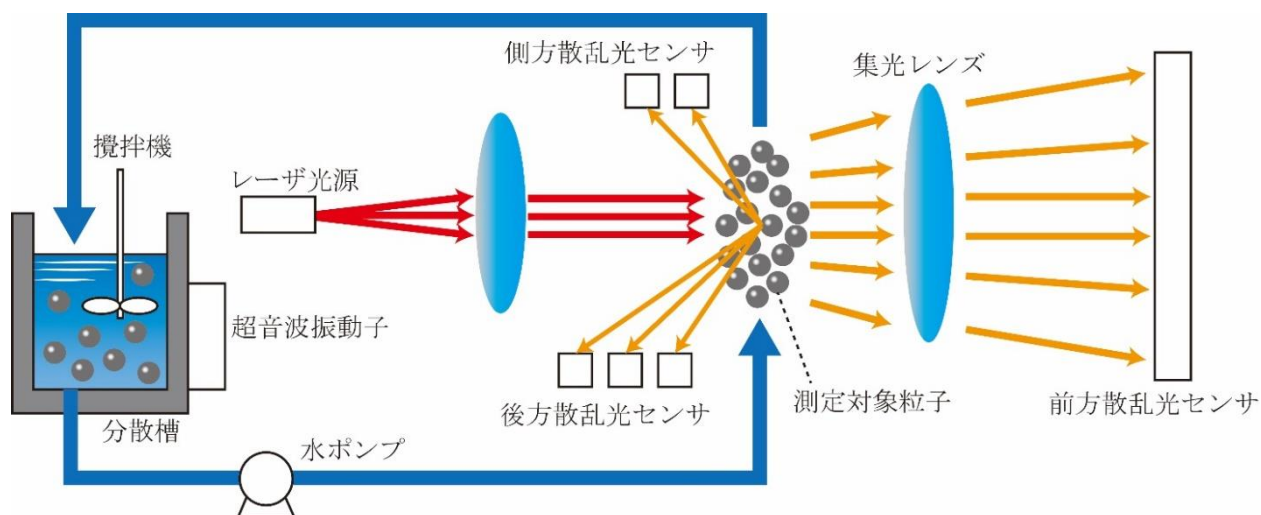


図 2-3 回折・散乱光を用いた粒度分布測定法 ([3]を参考に作成)

2.2.2 比表面積測定法

粉体の反応性やハンドリング性は、粉体表面の影響を強く受けるため、粉体の単位質量当たりの表面積である比表面積は出発原料粉の特徴を把握する上で重要な指標となる。表 2-2[2]に主要な比表面積の測定法を示す。

表 2-2 比表面積の測定方法 ([2]を参考に作成)

測定法名称	具体的手法
吸着法	測定対象となる粉体よりも粒子径が小さい気体などを粉体の表面に隙間なく被覆するように吸着させた場合の吸着量から表面積を導出する
透過法	容器に粉体を充填させた粉体層に流体を通過させるときに生じる圧力低下と流速から、Kozeny-Carman の式を用いて、表面積を導出する
浸漬熱法	粉体を水などの液体に接触させた際に発生する熱量から表面積を導出する。

表 2-2 に示す通り、比表面積の導出方法には大きく 3 種類あるが、透過法では、粒子に含まれる亀裂や空孔を測定することが困難であることや、浸漬熱は一般に小さく特殊用途であることから、吸着法が一般的である。吸着法では、比表面積 S は、

$$S = n_m \sigma N_A \quad (2-1)$$

により、導出することができる。ここで、 n_m は単位質量固体表面を 1 層の吸着分子が完全に固体表面を被覆するために必要な物質質量である単分子吸着容量、 σ は吸着分子の専有面積、 N_A はアボガドロ数を表す。 n_m の導出には、Brunauer、Emett、Teller による、Langmuir の局在性単分子吸着理論[4]を拡張した多分子層吸着理論である BET 理論で説明される次式を用いることが可能である[5, 6]。

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n_m C} \quad (2-2)$$

ここで、 p は圧力、 p_0 は飽和蒸気圧、 n は圧力 p における吸着気体の物質質量、 C は吸着質、吸着媒および温度等に依存する定数を示す。 p/p_0 に対する $p/n(p_0 - p)$ をプロットすることで、 n_m を求めることが出来る。次に、吸着法の原理を図 2-4[7]に示す。

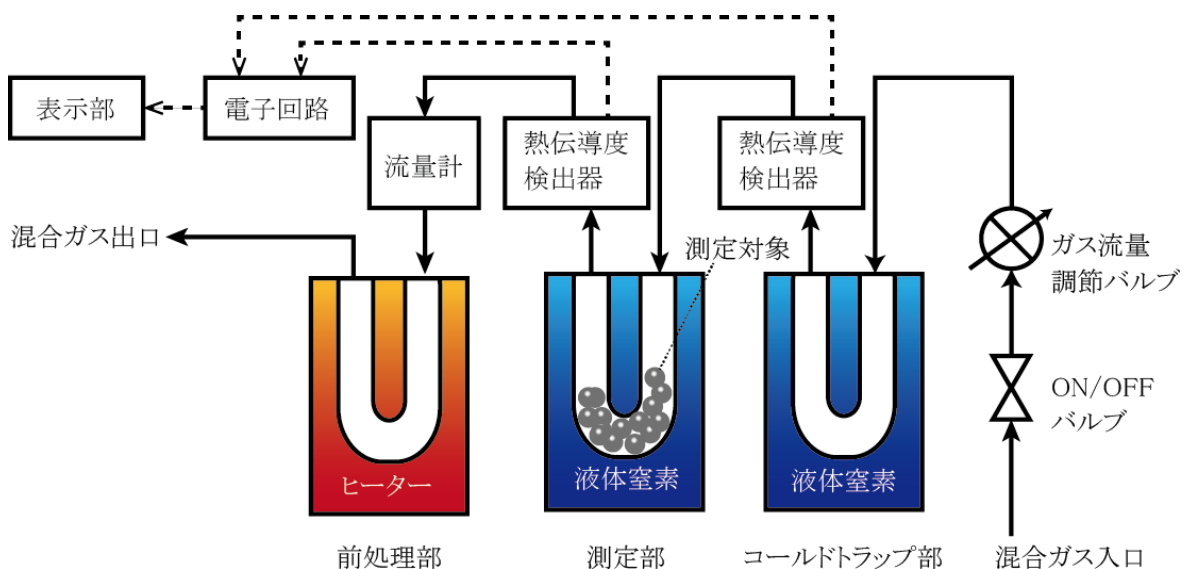


図 2-4 吸着法による比表面積測定法 ([7]を参考に作成)

分析には一般に He 等のキャリアガスと、N₂ 等の吸着質ガスの混合気体を用いられる。混合ガス中の不純物をコールドトラップ部にて除去した後、まず、熱伝導度検出器を通過させ、次に測定対象である試料が入った U 字管、そして再度、熱伝導度検出器を通過させる。測定部では、液体窒素を用いて冷却させることで、試料の表面に N₂ 分子のみ吸着が生じる。また、冷却を停止すると吸着した N₂ 分子の脱着が生じる。これらの変化を熱伝導度検出器で検出し、比表面積の値を導出する。本研究において、粉末の比表面積の測定には、上記原理を利用するフローソープ II 2300 (島津製作所) を用いて測定を実施した。測定に用いた試料の量は 1.0 g で混合ガスとして、70%He-30%N₂ を用いて分析を実施した。式 (2-2) における σ 値は吸着ガスである N₂ において、液体窒素の温度である -195.8°C の値である、0.162 nm²[8, 9] を用いて、比表面積を導出した。

2.3 セラミックス焼結体の物性評価

SOFC セルの構成材料において、1.4.2 節で述べたように燃料極や空気極では、気体の拡散性が要求されるため多孔性が必要である。一方、電解質では、燃料と空気を隔離する必要があるため緻密性が必要である。このように、部位によって要求される特性が異なるため、それぞれの構成要素毎に焼成プロセス後に目的の多孔性あるいは緻密性などの特性を有するか否かを確認することが重要となる。また、SOFC セルの各構成要素における電気的な損失は、高効率な SOFC セル実現のための阻害要因となるため、各構成要素の電気的伝導性を把握することも重要である。

本節では焼結体の物性を評価する手段として、密度、気孔率や電気伝導性の測定方法について述べる。

2.3.1 密度

セラミックスなどの固体の密度として、固体内部に空隙を含まない真容積と固体内の空隙の種類によって、真密度 (理論密度)、見掛密度、嵩密度の 3 種類が考えられる。真密度は、物質固有の物性値であり、物質の相状態や結晶構造に深く関係し、物質の推定等の際に重要な情報となる。一方で、見掛密度や嵩密度は、物質固有の物性値ではなく、その物質中の空隙の割合によって同じ物質であっても異なる値を示すことがある。空隙の形態として、密閉空隙と開口空隙の 2 種類が存在する。見掛密度は、実質部の容積と密閉空隙を考慮した見掛容積を用いて算出する密度である。また、嵩密度は、実質部の容積と密閉空隙及び開口空隙を考慮した外形容積を用いて算出する密度である。見掛密度や嵩密度は、焼結度や微構造と深く関係する値であり、焼結体の特性を知る重要な情報となる。以下に計算式を示す[10]。

$$\text{真密度} = \frac{\text{重量}}{\text{真容積}} \quad (2-3)$$

$$\text{見掛密度} = \frac{\text{重量}}{\text{見掛容積}} \quad (2-4)$$

$$\text{嵩密度} = \frac{\text{重量}}{\text{外形容積}} \quad (2-5)$$

また、外形容積に対する真容積の割合を百分率で表現したものが、相対密度であり次の式で算出可能である[10]。

$$\text{相対密度} = \frac{\text{真容積}}{\text{外形容積}} \times 100 = \frac{\text{嵩密度}}{\text{真密度}} \times 100 \quad [\%] \quad (2-6)$$

2.3.2 気孔率

次に、空隙に着目し、外形容積に対する空隙部の容積の割合を表したものが気孔率であり、密度と同様空隙の種類毎の気孔率が考えられ、それぞれの気孔率は次に示す式で導出することができる[10]。

$$\text{開気孔率} = \frac{\text{開口空隙容積}}{\text{外形容積}} \times 100 \quad [\%] \quad (2-7)$$

$$\text{密封気孔率} = \frac{\text{密封空隙容積}}{\text{外形容積}} \times 100 \quad [\%] \quad (2-8)$$

$$\text{真気孔率} = \frac{\text{全空隙容積}}{\text{外形容積}} \times 100 \quad [\%] \quad (2-9)$$

また、真気孔率は相対密度に相当する特性であり次のように記載することが出来る。

$$\text{相対密度} = 100 - \text{真気孔率} \quad [\%] \quad (2-10)$$

上記に示される通り、密度と気孔率は物質部と空隙部のいずれに着目するかによる違いであり本質的には同等の特性を示すものである。

本研究においては、セラミックスの焼結性を確認するために、相対密度を指標として評価を実施した。

2.3.3 電気伝導性

SOFC に使用されているセラミックス材料は、金属酸化物であり、金属酸化物は周囲の環境と平衡状態にあるため一般に不定比性を有し、わずかな組成の相違が電気伝導性に大きく影響することが知られている[11-13]。金属酸化物において、その不定比性は主に雰囲気中の酸素と金属酸化物中の酸素との相互作用により生じるものである。従って、電気伝導性の測定では、雰囲気中の酸素分圧や温度を適切に制御した環境で実施することが重要となる。また、電気伝導とは、電荷担体の運動といえることから、電気伝導性の測定時には電荷担体の種類にも注意する必要がある。電荷担体としては、電子と正孔による電子的な電荷担体と、陽イオンと陰イオンによるイオンの電荷担体がある。電子や正孔はイオンに比べて質量が小さく移動度が大きいため多くの金属酸化物は電子伝導性を示す。しかし、酸化物の中には、特定の温度と酸素分圧環境下で、電子伝導性とイオン伝導性の両方を示すもの、あるいは、純粋なイオン伝導性を示すものも存在する。このように、電気伝導性を測定するにあたり、電荷キャリアが複数あることを認識して測定する必要がある。電気伝導性測定には、図 2-5 に示すような、直流二端子法と直流四端子法がよく知られている。

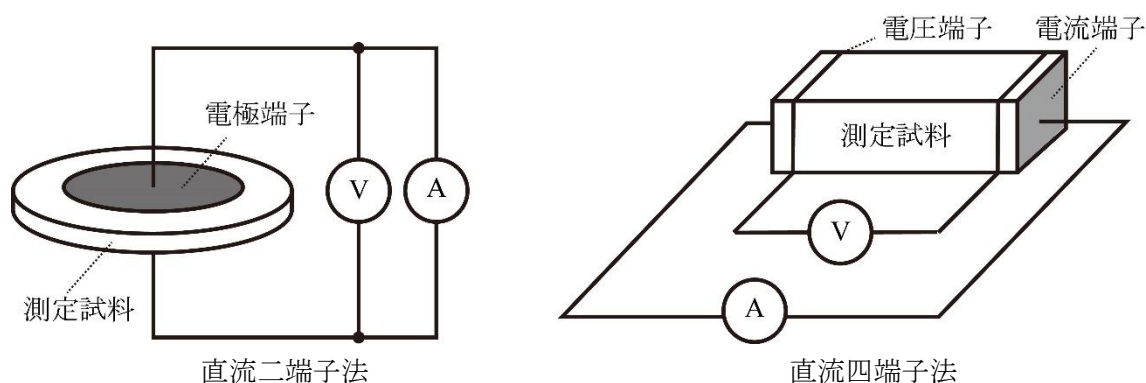


図 2-5 直流二端子法および直流四端子法の概念図

直流二端子法では測定試料の二個所に電極端子を取り付け、その電極端子が電流端子と電圧端子の両方を担うため、測定する電位差は電流端子における分極抵抗を含んだ値となる。一方、直流四端子法では、測定試料の両端に電流端子を取り付け電流を印加し、試料の内部に電圧端子を取り付け、電位差を読み取るため電流端子における分極抵抗を含まない抵抗値を算出することが出来る。なお、測定に当たっては電流端子での分極が電圧端子に与える影響を出来るだけ小さくする必要があり、直流 2 端子法を用いる場合は一般に円形のサンプルを、直流四端子法を用いる場合は直方体の形状のサンプルを使用することが多い。電気伝導性は次の式により導出することが出来る[14, 15]。

$$\sigma_t = \frac{l \cdot I}{S \cdot V} \quad (2-11)$$

ここで、 σ_t は全電気伝導率、 l は電圧端子間の距離、 I は電流、 S は試料断面積、 V は電圧端子間の電位差である。また、全電気伝導率 σ_t は、電子的伝導率 σ_{el} とイオンの伝導率 σ_{ion} の和により次のように表現できる。

$$\sigma_t = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (2-12)$$

本研究において、電気伝導性測定には四端子法を用いて測定を実施した。試料は、粉末を一軸プレス機により作製したプレス機を用いた。電流、電圧線としては $\phi 0.3 \text{ mm}$ のPt線を用いて、試料とPtの接合箇所には、Ptペースト No.8103 (株式会社徳力本店)を塗布することで接合を担保した。

2.4 セラミックス焼結体の状態分析

SOFCの電極材料には、化学的、電氣的、機械的に様々な特性が要求される。使用される材料の組成、材料表面や各材料間の接合界面の構造等は、このような諸特性に対し、様々な影響を与える。SOFCの高効率化のためには、材料の状態を適切に把握し、プロセスや運転により生じた現象のメカニズムを理解した上で必要なパラメータを制御することが重要である。材料の状態を分析するために、材料表面にプローブを照射し、プローブと材料の相互作用により生じる信号を解析する表面分析法として分類される手法が種々提案されている。分析手法は多岐にわたりそれぞれ異なる特徴があるため、適切な分析方法を組み合わせ材料の状態を解析することが必要である。プローブは大別すると、電子線、X線、イオン、光が用いられている。表 2-3[16]に主要な分析手法を示す。

本節では、本研究においてSOFCセルの状態を分析する手段として活用した、X線解析、X線分光解析、顕微鏡観察について記載する。

表 2-3 セラミックスの主要な状態分析測定法 ([16]を参考に作成)

測定法名称	具体的手法
低速電子線回折法 (LEED) Low Energy Electron Diffraction	プローブとして電子線を用い、反射電子を検出して主に結晶構造を分析する手法。
反射高速電子回折法 (REHEED) Reflection High Energy Electron Diffraction	プローブとして電子線を用い、反射電子を検出して主に結晶構造を分析する手法。
走査電子顕微鏡 (SEM) Scanning Electron Microscope	プローブとして電子線を用い、二次電子を検出して主に試料表面の外観形状を分析する。
透過電子顕微鏡 (TEM) Transmission Electron Microscope	プローブとして電子線を用い、透過電子を検出して主に結晶構造や構成元素の組成を分析する。
電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA) Electron Probe Micro Analysis	プローブとして電子線を用い、特性 X 線を検出して主に構成元素の組成を分析する。
オージェ電子分光法 (AES) Auger Electron Spectroscopy	プローブとして電子線を用い、オージェ電子を検出して主に構成元素の組成を分析する。
X 線光電子分光法 (XPS) X-ray Photo-Electron Spectroscopy	プローブとして X 線を用い、光電子を検出して主に化学結合や構成元素の組成を分析する。
X 線回折法 (XRD) X-ray Diffraction	プローブとして X 線を用い、反射 X 線を検出して主に結晶構造を分析する。
二次イオン質量分析法 (SIMS) Secondary Ion Mass Spectroscopy	プローブとしてイオンを用い、二次イオンを検出して主に深さ方向の組成を分析する。
ラマン分光法 (Raman) Raman Spectroscopy	プローブとして光を用い、ラマン散乱光を検出して主に化学結合を分析する。
フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) Fourier Transform Infrared Spectroscopy	プローブとして光を用い、赤外光を検出して主に化学結合を分析する。

2.4.1 X 線解析

X 線を物質に照射すると、図 2-6[17]に示すように、透過、光電効果、散乱といった様々な現象が生じる。

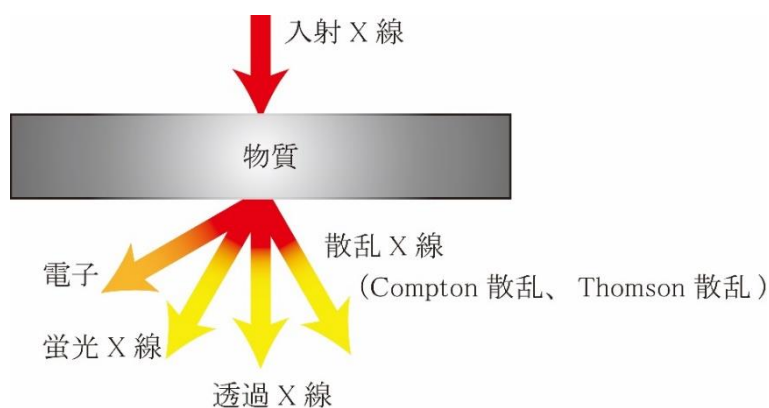


図 2-6 物質に X 線を照射した際に生じる現象 ([17]を参考に作成)

X線が物質からの干渉を受けず物質中を通過する現象が透過である。透過を用いることで、物質の厚さや、内部に含まれる亀裂などを分析することが出来る。X線が物質に吸収され、内殻電子がたたき出される現象が光電効果である。内殻電子を放出した原子は不安定な励起状態にあり、安定化する時に蛍光 X 線やオージェ電子を放出する。この蛍光 X 線を用いることで、物質が含有する元素を同定することができる。また、物質に照射された X 線の散乱には 2 種類ある。X 線と物質との非弾性散乱がコンプトン散乱であり、コンプトン散乱は回折現象を起こさずバックグラウンドになる。一方、X 線と物質との弾性散乱がトムソン散乱であり、照射した X 線と同波長のトムソン散乱は回折現象を起こす。この回折現象を用いて、物質の結晶構造を分析することが出来る。この他に、X 線の吸収現象を利用することで、電子状態を分析することが出来る。このように、X 線を物質に照射することで様々な分析が可能であることが知られている。

本研究では、X 線を用いた分析として、蛍光 X 線を用いた元素分析と回折現象を用いた結晶構造を実施した。

2.4.1.1 X 線回折 (XRD)

XRD は、前述の通りトムソン散乱を利用して物質の結晶構造を分析する手法である。図 2-7[17]に示すように結晶性を有する物質に入射した X 線は次式 (2-13) のブラッグ反射の条件式[18]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-13)$$

に従って回折現象を生じる。この回折パターンから結晶構造を分析することができる。

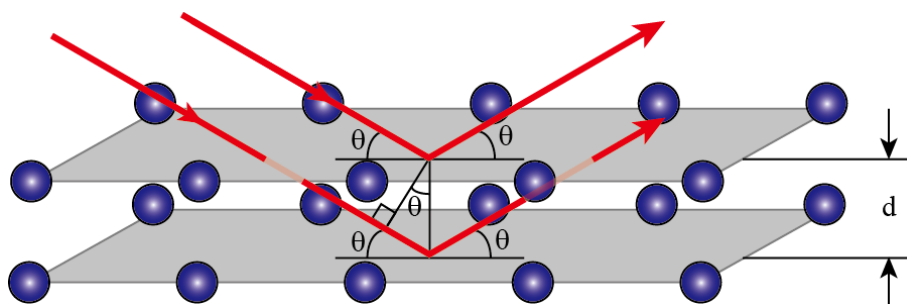


図 2-7 ブラッグ反射の図 ([17]を参考に作成)

図 2-8 [19]に XRD 測定装置を示す。図 2-8 に示すように、XRD 測定装置は、X 線発生を制御する X 線発生部、光学系を制御する光学系制御部、反射 X 線を検出し記録する検出部の 3 つの要素に大別可能である。

X 線発生部では、フィラメントとターゲット間に高電圧を印加し、高速の電子をターゲットに衝突させることで X 線を発生させる。高速の電子が保有するエネルギーの大部分は熱に変換されるため、ターゲットの冷却機構が必要となる。光学系制御部では、発散スリット、散乱スリット、受光スリットを用いて X 線の強度と分解能を調整する。また、解析に必要な波長の X 線以外を除去するために、Kβ フィルター法あるいはモノクロメーターと波高分析器等を用いて単色化を実施する。検出部には通常、比例計数管あるいはシンチレーション計数管が使用される。比例計数管では、Ar や Xe 等の不活性ガスとメタンやアルコールのような多原子分子の混合ガスを用いて、シンチレーション計数管では NaI や ZnS や CdS

等の発光体を用いて、X線信号を光に変換した後光電子増倍管を用いて電気信号に変換することで反射X線を検出する。

本研究ではXRD測定装置として、RINT-TTR II（株式会社リガク）を用いて測定を実施した。測定条件は次表2-4に示す通りである。

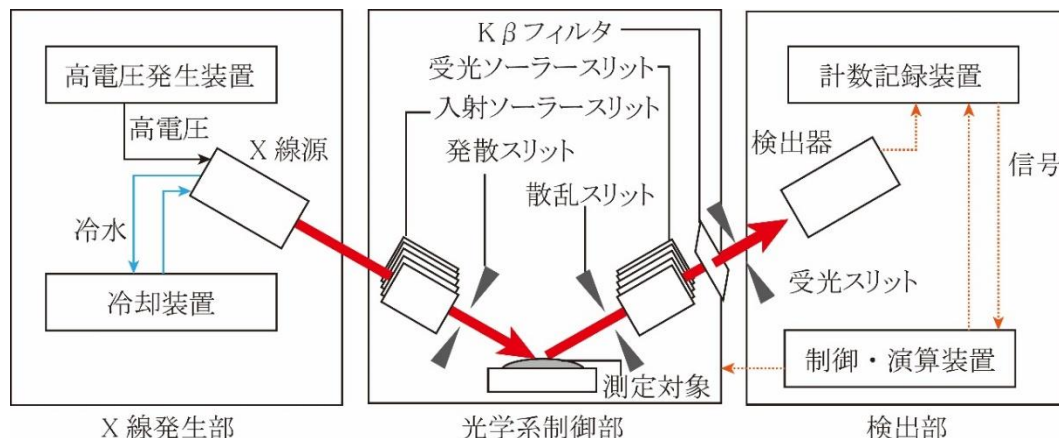


図 2-8 XRD 測定装置図 ([19]を参考に作成)

表 2-4 XRD 測定条件詳細

ターゲット		Cu
出力	管電圧	40 kV
	管電流	40 mA
スリット	発散スリット	1°
	散乱スリット	1°
	受光スリット	0.15 mm
	モノクロ受光スリット	なし
走査モード		2θ/θ
走査方法		0.02
走査速度		2°/min
測定角度範囲		10°~80°

2.4.1.2 X線分光解析

物質にX線を照射した際に発生する蛍光X線に対し、分光器と検出器を用いることで、物質に含有する元素の分析が可能である。分光方式の種類として、波長分散型X線分光分析(WDX)とエネルギー分散型X線分光分析(EDS)との2種類がある。WDXはX線を波長により分光する方式で、得られるスペクトルを精度高く分解することが可能である。EDSはX線のエネルギーにより分光する方式で、より高倍率までの同時分析が可能である。本研究においては、EDSとSEMを組み合わせて分析を行った。図2-9[20]にEDS装置図を示す。

試料から放出される蛍光X線がSiやGe等の半導体で構成される検出器に入射することで、電子と正孔対を生成する。検出器に高電圧を印加することで生成した電子と正孔を分離し、電気パルスとして、電気信号に変換する。この時X線のエネルギーの大きさが電気パルスの大きさに相当する。このように、

生成する電子と正孔対の発生量により X 線を持つエネルギーを分光して測定対象に含まれる元素を分析する。本研究において、EDS 装置を取り付けた後述する電子顕微鏡 JSM-7001F (日本電子株式会社) を用いて EDS 分析を実施した。

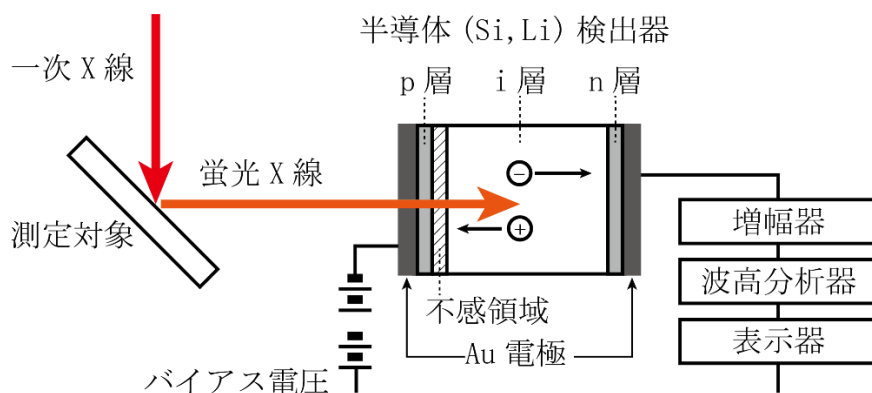


図 2-9 EDS 装置原理図 ([20]を参考に作成)

2.4.2 顕微鏡観察

電子顕微鏡には透過型電子顕微鏡 (TEM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) の 2 種類がある。いずれの装置も電子線を利用して試料を拡大観察することが出来る。TEM は、試料に電子線を照射し、試料を透過する電子線や散乱する電子を検出することで試料の内部構造に関する情報を取得出来る。SEM は、試料表面から発生する反射電子や二次電子を電氣的に増幅することで、試料表面の情報を取得出来る。本研究においては、試料表面の情報を得るために EDS 分析装置を装備した SEM を用いて、試料の観察を実施した。図 2-10[16, 17]に SEM の装置図を示す。

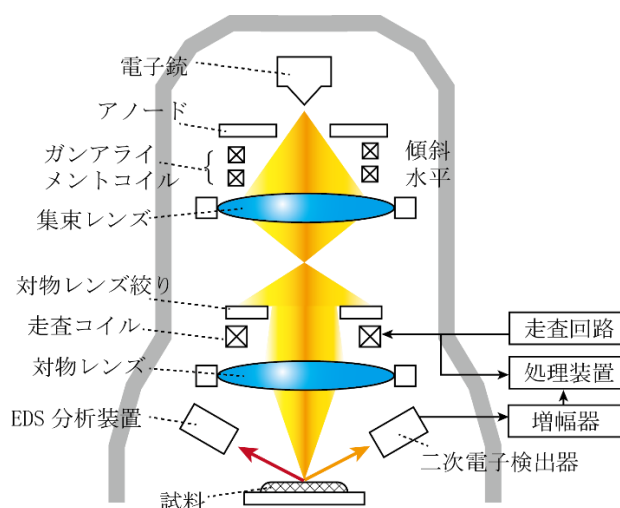


図 2-10 SEM 装置の概略図 ([16, 17]を参考に作成)

測定にあたり、試料は直径 25 mm の試料ホルダにセットし、エポフィックス冷間埋込樹脂と硬化剤 (丸本ストルアス株式会社) を重量比で 25 : 3 の割合で注ぎ込み、試料を樹脂で満たした後 1 分程度攪拌

した。その後、樹脂中に含まれる気泡を取り除くため、試料ホルダをチャンバーに入れ、真空ポンプを用いて 0.08 MPa 以下まで脱気した。脱気したサンプルをおよそ 24 時間放置し、樹脂を硬化させた後、研磨紙を用いて測定面を研磨した。試料の電気伝導性が低い場合は、分析時に試料表面に電子が蓄積し、明瞭な分析が出来なくなることがしばしばあるため研磨後のサンプルについて、表面にカーボン蒸着させた後、SEM を用いて分析を実施した。

2.5 熱分析

SOFC セルの作製プロセスにおいては、しばしば 1000°C を超える高温での処理が必要である。高温で処理中の材料間の反応の進行や、収縮挙動を把握することは、複数の材料の積層体である SOFC セルにおいて、良好な界面を形成しロバスト性の高い SOFC セルを作製するために重要である。また、高温の作動環境下における材料の安定性も考慮する必要がある。このような高温環境下での材料の挙動を把握するために、熱分析を利用することが出来る。これまでに数多くの熱分析手法が考えられている[21, 22]が、ここでは、本研究で用いた熱重量解析 (Thermogravimetry :TG) について述べる。

2.5.1 熱重量解析 (TG)

TG は、測定対象となる試料と標準物質を炉内に設置し、両物質を同時に温度あるいは雰囲気制御した際の温度に対する質量の変化を測定する分析方法である。標準物質として、測定温度範囲内で熱的あるいは化学的に変化が生じない安定な物質を選択する必要がある、 α -アルミナを用いることが多い。TG は上皿型、吊り下げ型、水平型の 3 種類に分類可能であるがここでは、図 2-11[23]に示すように、本研究で用いた水平型の熱重量測定装置について述べる。測定時に測定対象側で化学反応などにより重量変化が生じた場合、標準物質側は重量変化がないため標準物質との重量差が生じて天秤ビームに傾きが生じ、検出部がこの変化を検出する。この時、天秤ビームの水平が維持されるようにフィードバックコイルに重量変化に応じた電流を流し電磁力を生じさせることでビームが常に水平になるように制御する。このようにして流した電流値を重量変化として解析することで試料の重量変化を測定することが可能となる。一般に TG 装置では、試料と標準物質の温度差を同時に測定することで示差熱分析が可能である装置構成となったものがよく使用される。本研究では、Thermo plus EVO2 TG8121 (株式会社リガク)を用いて TG を実施した。

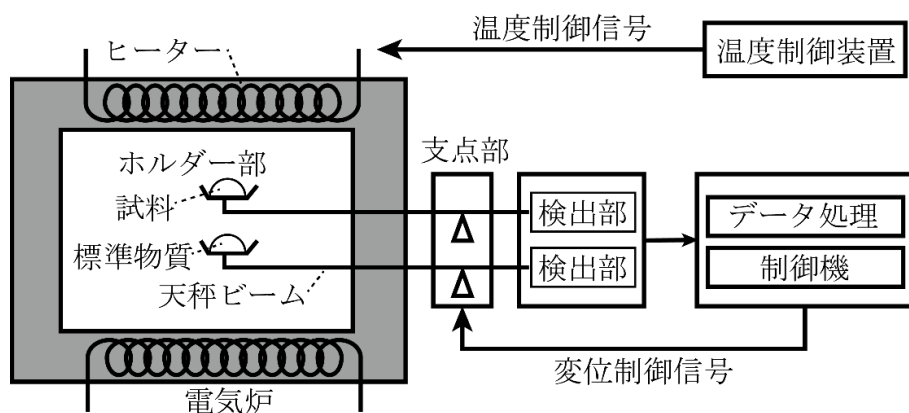


図 2-11 水平型熱重量測定装置の概略図 ([23]を参考に作成)

参考文献

- [1] 日本セラミックス協会編集委員会基礎工学講座小委員会, "セラミックスの評価法", 日本セラミックス協会 (1993) pp424.
- [2] 内藤 牧男, 牧野 尚夫, "初歩から学ぶ粉体技術", 森北出版 (2011) pp272.
- [3] 鷲尾 一裕, "材料科学の基礎 ナノ粒子 (粒度分布、比表面積) 測定法", Available from: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/SAJ/Brochure/1/saj1346_mmb5.pdf, (Retrieved 7/1/2017).
- [4] J.F. Pankow, *Atmospheric Environment* (1967) **21** (1987) (11) 2275.
- [5] H.K. Livingston, *Journal of Colloid Science* **4** (1949) (5) 447.
- [6] S. Lowell, J. Shields, G. Charalambous, J. Manzione, *Journal of Colloid and Interface Science* **86** (1982) (1) 191.
- [7] イビデンエンジニアリング株式会社, "比表面積測定の原理", Available from: <http://www.ibieng.co.jp/analysis-solution/x0026/>, (Retrieved 7/1/2017).
- [8] I.M.K. Ismail, M.M. Rose, M.A. Mahowald, *Carbon* **29** (1991) (4) 575.
- [9] B.M. Reddy, K.V.R. Chary, B.R. Rao, V.S. Subrahmanyam, C.S. Sunandana, N.K. Nag, *Polyhedron* **5** (1986) (1) 191.
- [10] 京都工芸繊維大学無機材料工学科, "セラミックス実験マニュアル", 日刊工業新聞社 (1989) pp257.
- [11] J.-H. Lee, S.M. Yoon, B.-K. Kim, H.-W. Lee, H.S. Song, *Journal of Materials Science* **37** (2002) (6) 1165.
- [12] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ion.* **129** (2000) (1-4) 63.
- [13] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Applied Electrochemistry* **18** (1988) (4) 527.
- [14] 斎藤 安俊, 齋藤 一弥, "金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導", 内田老鶴圃 (1987) pp154.
- [15] 湯田 昌子, 内野 研二, "セラミストのための電気物性入門", 内田老鶴圃 (1990) pp141.
- [16] 吉原 一紘, "入門 表面分析", 内田老鶴圃 (2003) pp213.
- [17] 津村 ゆかり, "図解入門よくわかる最新分析化学の基本と仕組み [第2版]", 秀和システム (2016) pp280.
- [18] B.D.カリティ, 松村 源太郎, "X線回折要論", アグネ承風社 (1999) pp516.
- [19] 株式会社リガク, "X線回折ハンドブック", 株式会社リガク (1998) pp157.
- [20] 高井 章治, 高田 昇治, 永田 陽子, 日影 達夫, 鳥居 実恵, 山本 悠太, 荒井 重勇, 名古屋大学工学研究科・工学部 「技法」 **12** (2012) 20.
- [21] T. Ozawa, *Thermochimica Acta* **355** (2000) (1-2) 35.
- [22] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E.L. Charsley, P. Van Eckeren, D.J. Burlett, *Pure Appl. Chem.* **86** (2014) (4) 545.
- [23] 株式会社日立ハイテクサイエンス, "熱重量測定(TG または TGA)/示差熱・熱重量同時測定(TG-DTA)の定義と解説", Available from: <http://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/ana/thermal/descriptions/tg.html>, (Retrieved 7/1/2017).

第3章

YSZ系電解質を用いたSOFCにおける空気極/中間層界面の高抵抗層の厚さに与える中間層材料のドーピング元素種の影響

3.1 概要

SOFCの高効率化実現に向けて、SOFCの主要な電解質材料であるYSZ電解質と空気極側CeO₂系中間層の接合界面に形成される高抵抗固溶層(Ce,Zr)O₂の厚さに着目した。中間層材料の主成分であるCeO₂へのドーピング元素種が高抵抗固溶層の厚さに与える影響について、Gd、Y、Laをドーピング元素種としたGDC、YDC、LDCを用いて分析した結果、一般的に中間層材料として使用されているGDCを用いた場合よりもYDCあるいはLDCを用いた場合に、高抵抗固溶層の厚さを低減可能であることを明らかにした。また、SOFCセルの中間層材料としてGDCとYDCを適用したボタンセルを用いて性能試験を実施した結果、YDCを用いたセルにおいて有意な性能向上を確認した。

3.2 序論

高効率なSOFCセルを作製するためには、第1章で述べたように、各構成要素において要求される特性を高いレベルで満足する材料を選択する必要がある。酸化物イオン伝導性電解質を用いたSOFCセルにおいては、空気極の過電圧が高いことが課題として挙げられるため[1, 2]、空気極において、イオン伝導率が高く、空気極の電極反応活性が高い材料を選択する必要がある。一方で、空気極反応性活性が高い材料を用いた場合に、プロセスの途中で、相互に接触する材料と反応生成物を形成することがある。例えば、酸化物イオン伝導SOFCの電解質材料として一般的によく用いられるYSZと、空気極電極反応活性が高い(La,Sr)CoO₃(LSC)系材料や(La,Sr)(Co,Fe)O₃(LSCF)系材料を空気極電極材料として用いた場合に、電解質と空気極の界面近傍に高抵抗なSrZrO₃が生成する課題が報告されている[3]。この課題に対し、緻密なCeO₂系材料を中間層に使用することで、SrZrO₃の生成を抑制できることが知られている[4-7]。一方で、CeO₂系材料を中間層材料として用いることで、CeO₂系材料とYSZとの界面において、固溶体が形成され[8-10]、この固溶体の電気伝導率は非常に低い値を示すことが報告[11, 12]されており、効率低下の要因となる。この課題に対して、高効率なSOFCセルの実現のためには、出来るだけイオン伝導性の高い中間層材料を選択することと、高抵抗な固溶層を薄膜化することが考えられる。

これまでの研究において、CeO₂系材料の電気伝導性に関しては、異なる酸素雰囲気化における電子伝導性や[13, 14]、カチオン種がイオン伝導性に与える影響[15, 16]などについて報告されている。しかし、CeO₂系材料とYSZとの固溶に関しては、Ce側からのZr側への拡散現象[17]が報告されているが、効率低下の要因となる高抵抗な固溶層の厚みについては十分な検討が実施されておらず、現段階では有効な抑制方法が見出されていない。

本研究ではCeO₂系材料のドーピング元素の種類が、電解質材料YSZとCeO₂系材料の界面に生成する高抵抗な固溶層の厚みに与える影響に着目した。CeO₂系材料としてLn(=La,Y,Gd)をドーピングしたLnDCを、電解質材料としてYSZを用いて作製した電解質ディスクの上に印刷し、それぞれ1300°C、1400°Cおよび1500°Cにおいて10時間焼成させたサンプルの断面を分析することでCeの拡散挙動を明確化することを試みた。また、中間層材料を変更したSOFCセルを作製しその性能を確認した。

3.3 実験方法

3.3.1 サンプル準備

本試験において使用した中間層材料 LnDC (共立マテリアル株式会社) は、標準的な固相法により作製された粉末を使用した。各粉末の省略名称と平均粒径としてメディアン径および比表面積を表 3-1 に示す。

表 3-1 中間層に用いた材料詳細

種類	省略名称	平均粒径 D_{50} [μm]	比表面積 [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
$(\text{Ce}_{0.8}, \text{La}_{0.2})\text{O}_{1.9}$	LDC	0.50	8.14
$(\text{Ce}_{0.8}, \text{Gd}_{0.2})\text{O}_{1.9}$	GDC	0.49	4.24
$(\text{Ce}_{0.8}, \text{Y}_{0.2})\text{O}_{1.9}$	YDC	0.49	8.17

3.3.2 相互拡散試験

電解質材料としてイットリア安定化ジルコニア (YSZ: $8 \text{ molY}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) TZ-8Y (東ソー株式会社) と、YSZ 原料粉に対し 15mass%の量のポリビニルブチラール (積水化学工業株式会社) を十分に攪拌・混合して作製したペーストを用いて、0.3 mm の厚さに塗工したシートを作製した。作製したシートから、直径 28 mm の大きさの円形状で電解質シートを打ち抜き、1500°Cで2時間焼成することでYSZ 電解質の基板を用意した。中間層材料として、LnDC (Ln=Y, La, Gd) の原料粉を 200 Pa·s 程度の粘度に調整したペースト (京都エレクトクス株式会社) を準備し、電解質ディスク上に直径 16 mmのサイズで 10 μm の厚さでスクリーン印刷した。その後、電気炉により 1300°C、1400°C、1500°Cでそれぞれ10時間焼成し、電解質と中間層の積層サンプルを作製した。焼成後のサンプルを樹脂埋めし、断面を JSM-7001F (日本電子株式会社) を用いて SEM-EDS 分析することで、LnDC と YSZ それぞれの元素の拡散挙動を分析した。また、この時の加速電圧は 15.0 kV とした。

3.3.3 ボタンセル発電試験

燃料極支持形 SOFC セルの燃料極支持体として、NiO (関東化学株式会社) と YSZ を重量比で 60 : 40 の割合で混合した原料粉を準備した。燃料極支持体は燃料極に燃料ガスを供給する機能を有するために、高い気孔率が求められるため、原料粉に対して造孔剤として 10mass%のカーボン (昭和電工株式会社) と分散剤を混合した混合粉作製した。作製した混合粉を 24 時間ボールミルすることで十分攪拌した粉末を用いて、一軸プレス機により 6 MPa で 120 秒プレスすることで、直径 24 mm の燃料極支持体を作製した。また、電解質と中間層は、3.2.2 節の相互拡散試験用サンプルと同様に、粘度 200 Pa·s に調整したペーストを準備した。作製したプレス体を 1000°Cで2時間仮焼きした燃料極支持体サンプルに、厚さ 20 μm の電解質と厚さ 10 μm の中間層を印刷した後、1350°Cで2時間焼成した。次にカソード材料として、LSCF (Praxair) を印刷し 950°Cで2時間焼成し SOFC ボタンセルを作製した。カソードの面積は 0.64 cm^2 であった。また、カソード表面には Pt メッシュを押し当てることで集電に用いた。図 3-1 にボタンセル発電実験装置の概要を示す。昇温は空気雰囲気中で、900°Cまで昇温した後、燃料極側には、30°Cに設定したバブラにより加湿した水素 100 $\text{cc} \cdot \text{min}^{-1}$ 、空気極側に空気 150 $\text{cc} \cdot \text{min}^{-1}$ のガスをそれぞれ供給し 24 時間還元を実施した後に、 I - V 測定を実施し SOFC セルの性能を把握した。

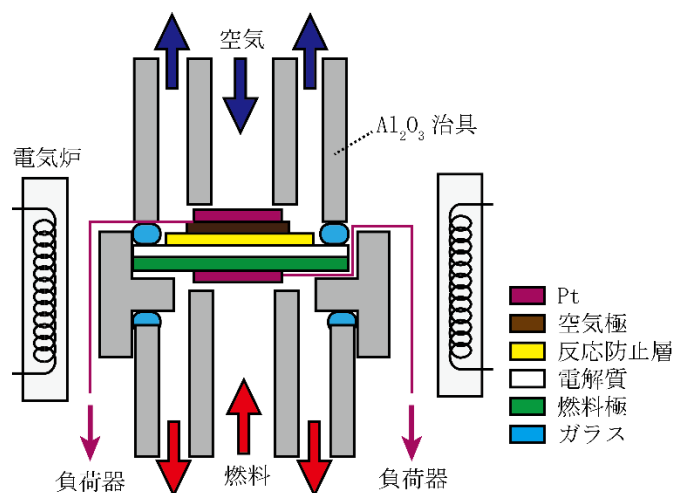


図 3-1 ボタンセルを用いた発電試験装置図

3.4 実験結果

3.4.1 相互拡散試験

図 3-2 に、1500°C で 10 時間焼成した YSZ/GDC サンプルの SEM-EDS を用いた断面観察結果を示す。図より、中間層材料 GDC 側から電解質材料 YSZ 側に向かって Ce のスペクトル強度が減少していることが確認された。また、逆に電解質材料 YSZ 側から中間層材料 GDC 側に向かって Zr のスペクトル強度が減少しているのが確認された。この結果は、既報の結果と類似した傾向を示している[9]。同様に図 3-3、図 3-4 にそれぞれ 1500°C で 10 時間焼成した YSZ/YDC サンプルと YSZ/LDC サンプルの断面観察結果を示す。YSZ/YDC サンプルにおいても、図 3-2 の YSZ/GDC サンプルと同様に、中間層材料 YDC 側から電解質材料 YSZ 側に向かって Ce のスペクトル強度が減少し、逆に電解質材料 YSZ 側から中間層材料 YDC 側に向かって Zr のスペクトル強度が減少する結果が得られた。また、SEM-EDS の結果から、電解質材料 YSZ 側においてドーパ元素のピーク強度が強い領域があることを確認した。この傾向は既報の結果と一致している[18]。図 3-5 は、YSZ/GDC と YSZ/YDC の Ce と各中間層のドーパ元素である Gd と Y の EDX マッピングを示したものであり、表 3-2 に、図 3-5 中に示されるポイントにおける各元素の原子濃度を示す。これらの定量分析からも、電解質と中間層の界面近傍にドーパ元素濃度が高くなるドーパ元素が局在する領域があることが分かる。Arachi 等は ZrO_2 - Y_2O_3 の混合体の電気伝導性が ZrO_2 - Gd_2O_3 の混合体の電気伝導性よりも高いことを報告しており[19]、これらのドーパ元素濃度が高い領域の存在は YDC を中間層にもつ SOFC セルにとって利点に働くと考えられる。しかし、高抵抗固溶体である $(Ce,Zr)O_2$ の生成による電気伝導性の低下は、ドーパ元素局在による影響に比べて大きいいため、SOFC の性能に与える影響は小さいと考えられる。ドーパ元素が局在する領域が生成する理由についてはまだ、明らかになっておらず今後の検討が必要である。

YSZ/LDC サンプルの SEM-EDS の結果では、Ce と Zr のスペクトル強度は同じ傾向を示したが、他の 2 つのサンプルに比べてより顕著に、電解質材料 YSZ 側において、LnDC のドーパ元素である La の濃集が確認された。この La の濃集は、中間層と電解質間に $La_2Zr_2O_7$ [3, 20] が生成したためと考えられる。 $La_2Zr_2O_7$ の電気伝導性は 750°C の大気中で、 $4.66 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり[21]、YSZ の $1.8 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [22] や GDC の $7.9 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [22] に比べて、非常に小さい。従って、 $La_2Zr_2O_7$ を生成するリスクを有する LDC は中間層材料に適さないと考えられる。

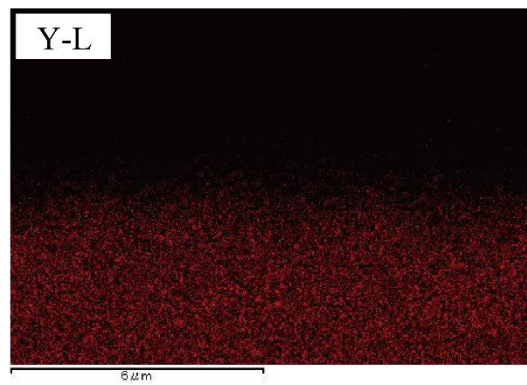
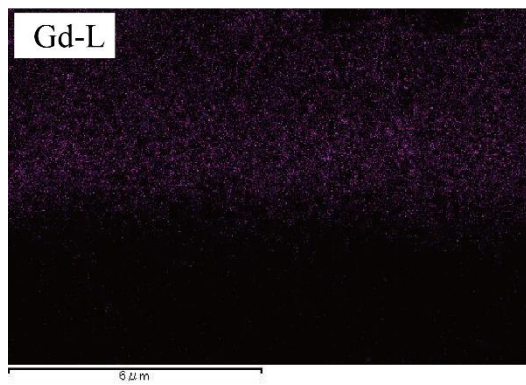
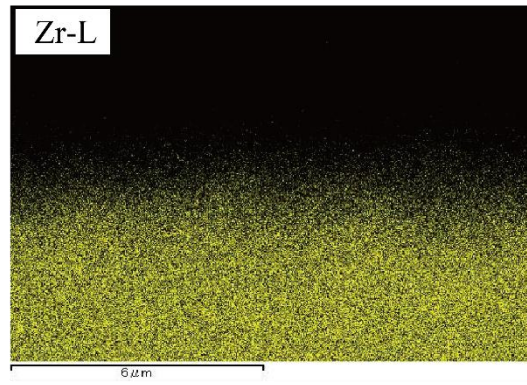
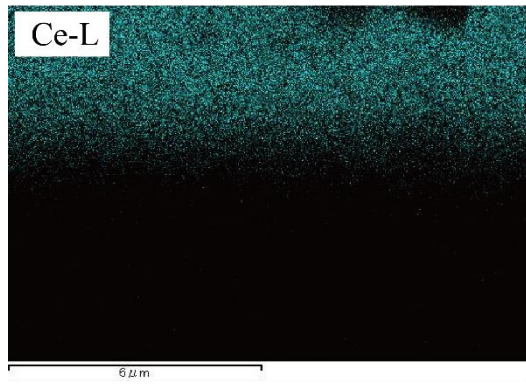
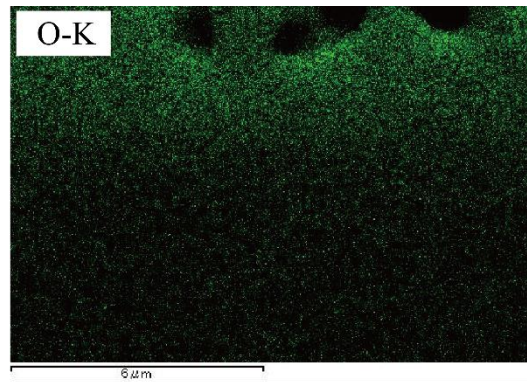
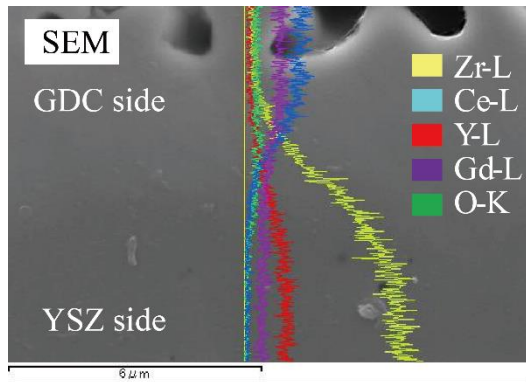


図 3-2 YSZ/GDC 積層体断面の SEM-EDS 分析結果

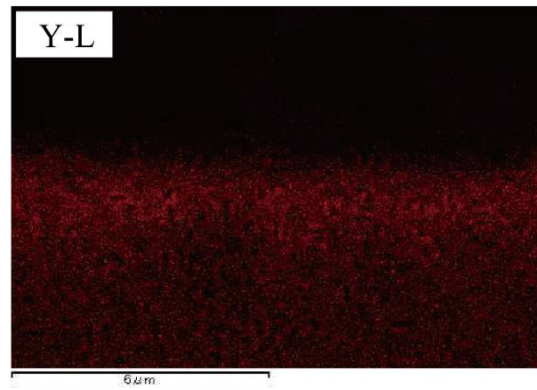
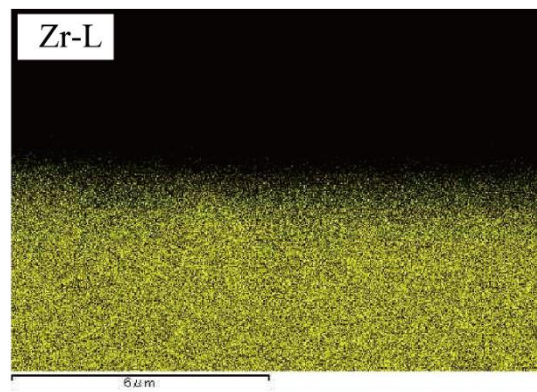
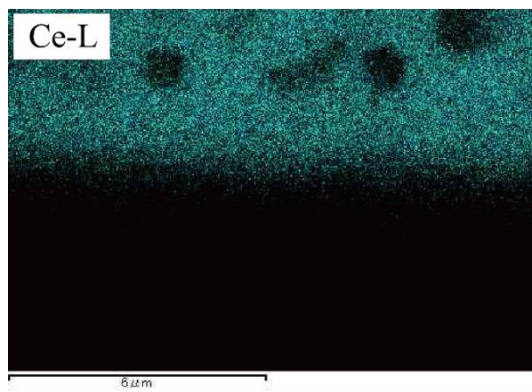
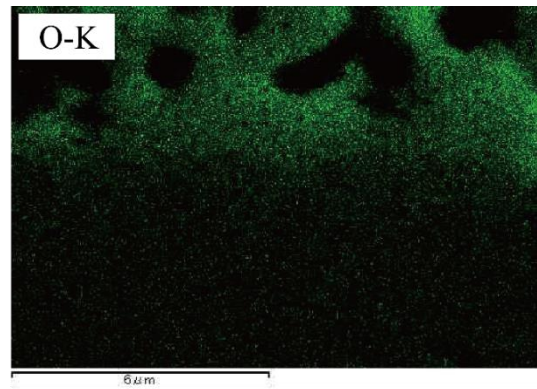
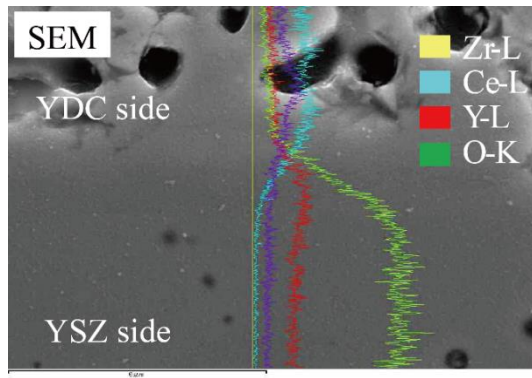


図 3-3 YSZ/YDC 積層体断面の SEM-EDS 分析結果

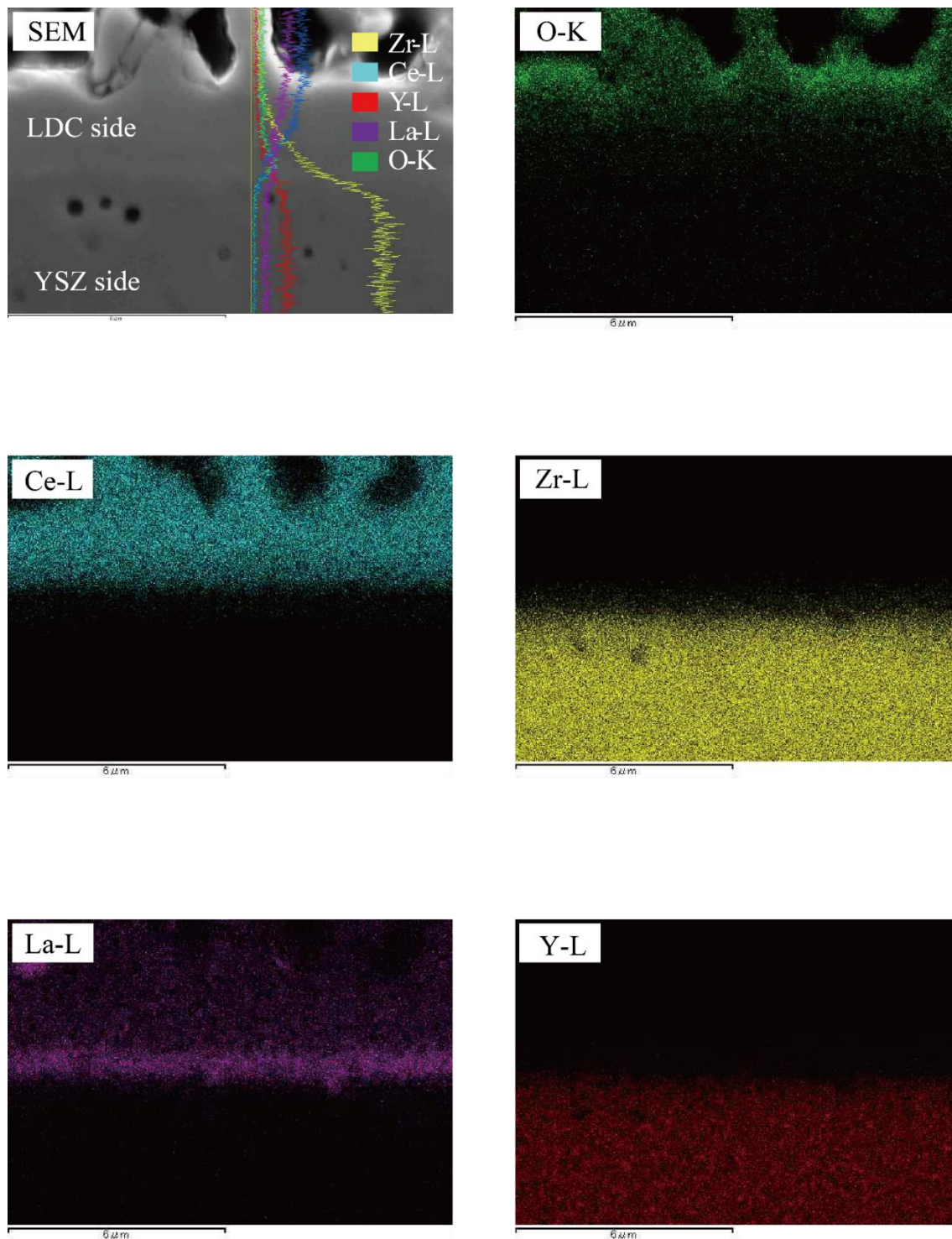


図 3-4 YSZ/LDC 積層体断面の SEM-EDS 分析結果

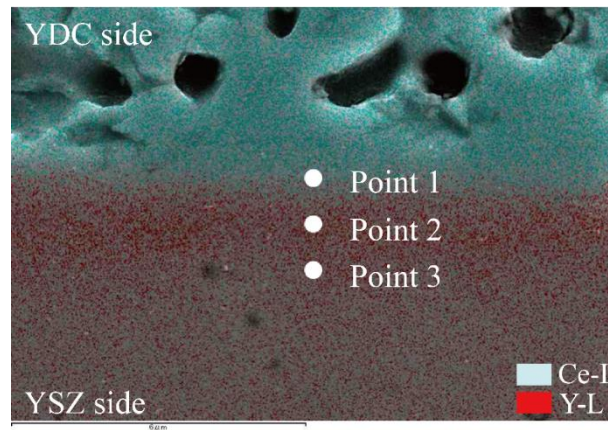
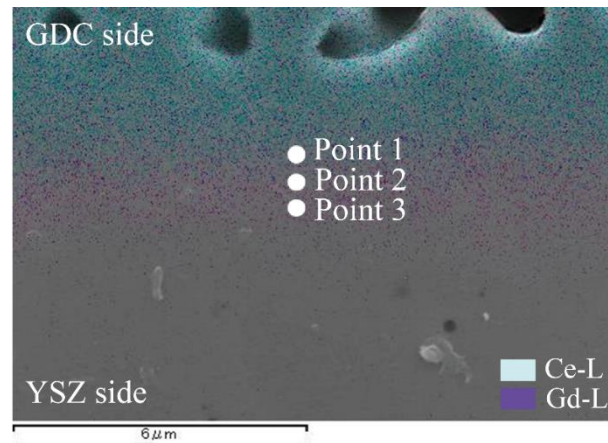


図 3-5 YSZ/GDC と YSZ/YDC サンプルにおける Ce と各ドーパ元素 Gd および Y の EDS 分布図

表 3-2 図 3-5 における YSZ/GDC および YSZ/YDC サンプルにおける Ce とドーパ元素の原子濃度

サンプル名称	測定位置	原子濃度 [%]	
		Gd	Y
YSZ/GDC	1	5.46	---
YSZ/GDC	2	6.64	---
YSZ/GDC	3	5.28	---
YSZ/YDC	1	---	8.61
YSZ/YDC	2	---	11.70
YSZ/YDC	3	---	7.40

Mitsuyasu 等の報告にあるように、YSZ/YDC の相互拡散対を用いた場合に Ce は Zr よりも早く拡散することが報告[23]されており、SOFC セル作製プロセスにおいて CeO₂ 系中間層と YSZ 電解質の界面では、図 3-6 の模式図で示すような界面移動を伴う拡散が生じていると考えられる。ここで、固溶層 (Ce,Zr)O₂ を考えた場合その厚みは図に示す Ce 強度が高いレベルから低いレベルに至るまでの長さ (L_d) に相当すると考えられる。よって、Ce のスペクトル強度に着目し、CeO₂ へのドーパ元素種が固溶層の厚

みに与える影響を比較するために、図 3-7 に、1500°C で 10 時間焼成した YSZ/LnDC (Ln=Y,Gd,La) サンプルにおける、Ce のスペクトル強度を抜き出した結果を示す。各ラインは中間層側のライン分析開始点から電解質側に向かって 1 μm 内側までの Ce の平均スペクトル強度によって規格化された値である。図 3-7 より、GDC/YSZ サンプルにおいて Ce スペクトル強度が高いレベルから Ce スペクトル強度が低いレベルに至るまでの固溶層の厚さに相当する距離が他の 2 サンプルに比べて長いことがわかる。

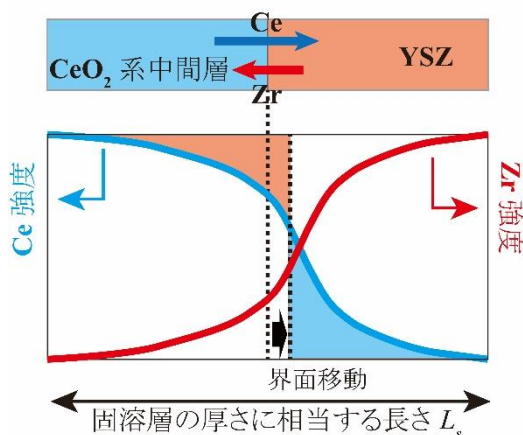


図 3-6 YSZ/LnDC 界面の模式図

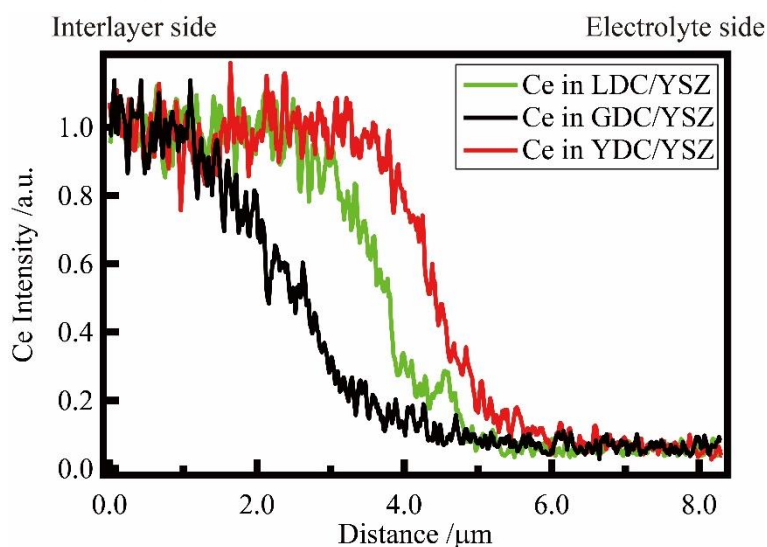


図 3-7 1500°Cにおいて焼成した YSZ/LnDC (Ln=La, Gd, Y) における Ce の拡散挙動の比較

次に、図 3-6 で示した固溶層の厚さに相当する長さ (L_s) の定量化について検討した。CeO₂系中間層と YSZ 電解質の界面では Ce と Zr の相互拡散が生じていると考えられるが、ここでは、 L_s を定量化するために、単純化し便宜的に見掛けの拡散係数 (D_a) を定義し、式 (3-1) に示す拡散方程式に

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3-1)$$

境界条件として次の

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{x=0} = 0, t > 0 \quad (3-2)$$

とした場合の、式 (3-1) の解である式 (3-3)

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (3-3)$$

を用いてフィッティングすることで、見掛けの拡散係数 D_a を導出した。ここで、 M は全溶質量、 t は時間を意味する。図 3-8 に YSZ/YDC の 1300°C から 1500°C のサンプルの Ce 強度について、規格化後バックグラウンドを差し引いた測定結果とフィッティング結果を示す。図より、いずれの温度においても良いフィッティングが得ることが出来たため、YSZ/YDC と YSZ/GDC の見掛けの拡散係数 D_a を算出した。図 3-9 に、上記の手法により導出した YSZ/GDC 中の Ce の見掛けの拡散挙動と YSZ/YDC における YSZ 中への Ce の見掛けの拡散係数の温度依存性を示す。

図 3-10 に図 3-9 で示した温度依存性結果から導出した 1350°C の見掛けの拡散係数を用いて、1350°C で 2 時間の焼成を考慮した際の YSZ/GDC および YSZ/YDC の界面における Ce の強度曲線の計算値を示す。図 3-10 において、水平方向の点線は中間層部の Ce の強度に対し、 $1/e$ の Ce 強度を示しており、Ce の強度曲線との交点は、YSZ/GDC において $0.49 \mu\text{m}$ 、YSZ/YDC において $0.33 \mu\text{m}$ となる。これらの値は固溶層の厚み L_s に相当すると考えられるため、中間層材料の選択によって、固溶層の厚みに差が生じることがわかる。この結果は、YDC を中間層材料として用いることで、GDC を中間層として使用した場合と比較して、高抵抗な固溶層 $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ の厚みは低減され、SOFC のセル性能が向上することを示唆する結果であると考えられる。

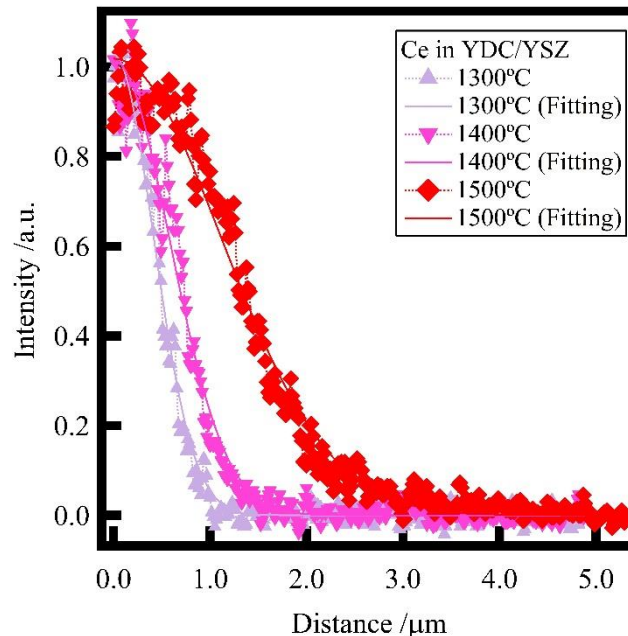


図 3-8 1300°C、1400°C、1500°Cにおいて焼成した YSZ/YDC サンプルにおける Ce スペクトル強度およびそのフィッティング結果

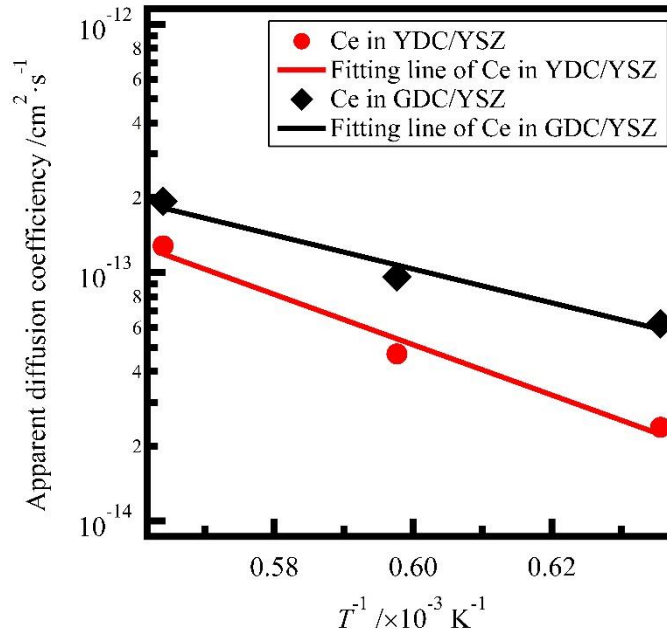


図 3-9 YSZ/GDC と YSZ/YDC サンプルにおける YSZ 中の Ce の見掛けの拡散係数の温度依存性

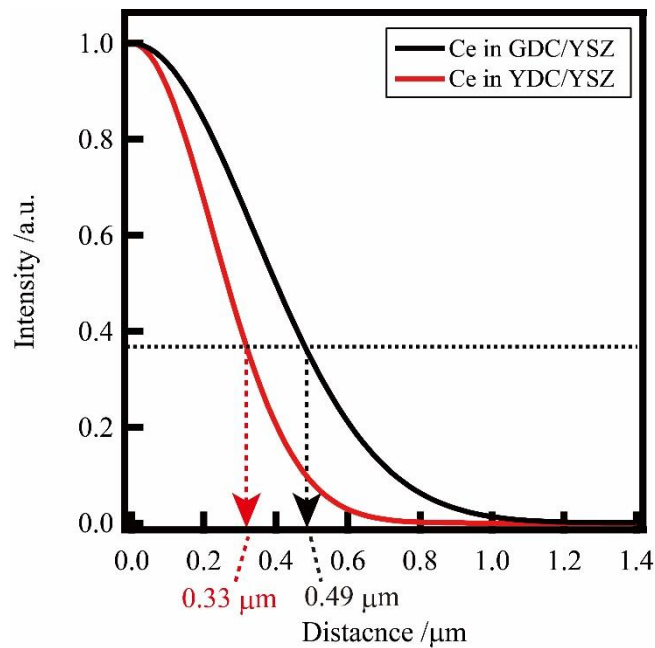


図 3-10 1350°C2 時間焼成を仮定した場合の、YSZ/GDC と YSZ/YDC サンプルにおける YSZ 中の Ce 強度曲線計算結果

3.4.2 ボタンセル発電試験

図 3-11 に、SOFC セルの中間層に GDC および YDC を用いた場合の 800°C における発電試験結果を示す。ボタンセルを用いた発電試験では、空気極側中間層として YDC を用いたセルの I - V 特性は、GDC を中間層として用いたセルの I - V 特性に比べて良好な結果を示し、有意な性能差を確認した。表 3-3 に、中間層に YDC を用いたセルと、GDC を用いたセルにおいて、800°C で $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の条件で電流遮断法に

より導出したオーム損と過電圧の測定結果を示す。表 3-3 より YDC を中間層に用いた場合に、オーム損および過電圧の両方共に GDC を中間層に用いた場合よりも小さいことを確認した。Uchida 等は、オーム抵抗と分極抵抗の関係について、オーム抵抗の減少に伴い分極抵抗も減少すると報告しており [24]、今回の結果も同じ傾向であると考えられる。

表 3-3 中間層に YDC と GDC を用いた SOFC セルの発電試験におけるオーム損と過電圧測定結果

中間層材料	オーム損 [mV]	分極過電圧 [mV]
YDC	122	73
GDC	168	129

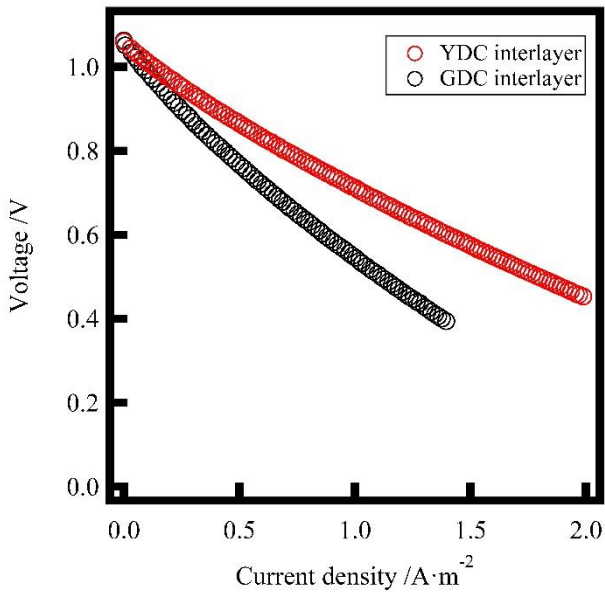


図 3-11 YDC および GDC を中間層として用いたボタンセルの発電試験結果

3.5 考察

3.5.1 ドープ元素種による Ce の拡散挙動の相違

図 3-7 に示したように、YSZ/GDC に比べて YSZ/YDC あるいは YSZ/LDC では、CeO₂ 系中間層と YSZ 電解質の界面に生成する固溶層の厚みが薄くなる傾向を得た。本節ではその要因について考察する。

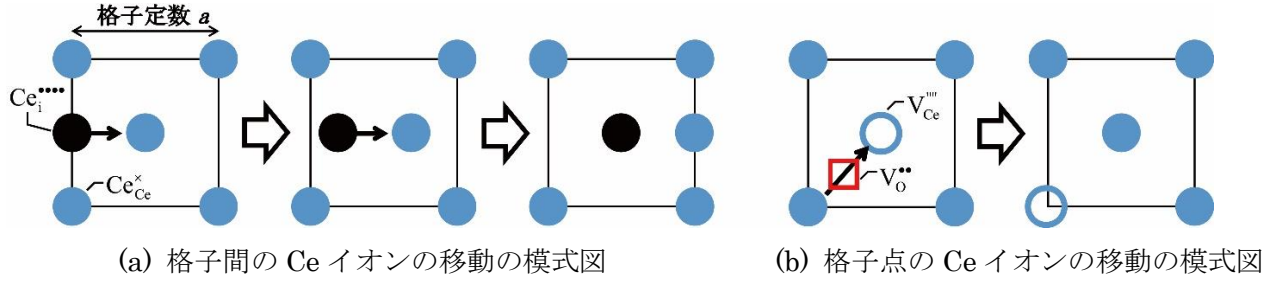


図 3-12 CeO₂ 中の Ce イオンの移動の模式図 [25]

CeO₂ 中のカチオンの移動について、Beschnitt 等は図 3-12 に示すような Ce イオンの移動において、

移動障壁エネルギーが小さいことを示している[25]。図 3-12 (a)は、格子間に存在する Ce イオンの移動に関する模式図である。また、CeO₂に価数の異なるカチオンを加えた場合の格子定数の経験式は、式 (3-4) で表すことが出来ることが知られている[26, 27]。

$$d_{\text{Ce}} = 0.5413 + \sum_k (0.0220\Delta r_k + 0.00015\Delta z_k)m_k \quad (3-4)$$

ここで、 d_{Ce} は室温におけるドーパ元素を有する CeO₂の格子定数、 Δr_k は Shanon 等のイオン半径表による配位数が 8 である k 番目のドーパ元素のイオン半径 r_k とホストカチオン r_h のイオン半径の差 ($r_k - r_h$)、 Δz_k は価数差 ($z_k - z_h$)、 m_k は MO_xの表記で表現した際の k 番目のドーパ元素のモル濃度を意味する[28]。式 (3-4)において、第 2 項以降をゼロとした場合に、ドーパ元素を有する CeO₂の格子定数が CeO₂の格子定数である 0.5413 nm から変化しないドーパ元素半径を算出することが出来、このイオン半径を臨界イオン半径 r_c とする。式 (3-4)より、3 価のカチオンが CeO₂に加えられた場合の臨界イオン半径は次式 (3-5) により与えられる。

$$r_c = r_{\text{Ce}} + \frac{0.00015}{0.022} \quad (3-5)$$

本検討では、ホストカチオンである配位数 8 の Ce⁴⁺のイオン半径は、0.097 nm[28]であり、臨界イオン半径は、0.1038 nm と計算される。3 価のドーパ元素である Gd のイオン半径は、0.1053 nm[28] であり、Y の 0.1019 nm[28]や La の 0.1160 nm[28]に比べて、臨界イオン半径に近い。本検討で用いた GDC、YDC および LDC において、その結晶構造は立方晶構造を維持していると考えられるが、格子定数はドーパ元素種に依存した異なる値をとる。この格子定数の変化は、結晶構造中に導入される局所歪に影響を与えると考えられ、局所歪の影響を受けた場合図 3-12 (a)に示すような結晶格子間の Ce イオンの移動が阻害されると考えられる。GDC において、ドーパ元素である Gd のイオン半径は臨界イオン半径に近いいため、局所歪の影響が小さいと考えられる。また、歪の観点から、Nicholas 等により歪エネルギーとドーパ元素サイズと電荷の関係について、Vegard 則を用いることで、その相関を表現することが出来ることが報告されており[29]、式 (3-6)~式 (3-8) によりその相関を表現することが出来る。

$$X = 0.0220\Delta r_i + 0.00015\Delta z_i \quad (3-6)$$

$$W = 6Ga_0(\Delta a)^2 \quad (3-7)$$

$$\Delta a = Xm_i \quad (3-8)$$

ここで、 Δr_i はドーパ元素イオンとホストカチオンである Ce⁴⁺のイオン半径の差、 Δz_i はドーパ元素イオンと Ce⁴⁺の価数の差、 W は歪エネルギー、 G は剛性率、 a_0 は初期の格子定数、 Δa は格子定数の変化、 m_i はドーパ元素濃度をそれぞれ表す。式 (3-6) から式 (3-8) より、歪エネルギーは、ドーパ元素イオンとホストカチオン間のイオン半径と価数の差により算出される X に依存することが分かる。LnDC (Ln=Gd、Y、La) において、 X_k (k =Gd、Y、La) を比較することで、GDC の歪エネルギーが最も小さく、今回用いた 3 種の間増材料では、YDC および LDC に比べて GDC への局所歪の影響が最も小さいことを示唆する結果となった。Deguchi 等は、X 線吸収微細構造解析により YDC や LDC 中に局所歪が多く含んでいることを報告しており[30, 31]、このような局所歪が中間層材料中の Ce イオンの移動を制限

することで、中間層材料と YSZ 電解質の界面への Ce イオンの移動を阻害していると考えられる。

また、Beschnitt 等は、図 3-12 (b)に示すような CeO₂中の格子点の Ce イオンについて、その移動障壁エネルギーが酸素空孔の存在により低減する可能性があることを報告している[25]。一方で、酸素空孔について、Martin 等によりドーパ元素種のイオン半径が小さい程ドーパ元素と酸素空孔の会合エネルギーが大きく、逆に酸素イオンの移動障壁が小さくなるといったドーパ元素のイオン半径との関係が報告[32-34]されている。これらの影響を受け、Eguchi 等の報告にあるように、ドーパ元素として Sm や Gd を用いた時にイオン伝導性が大きくなることが知られている[16]。本検討で用いた、中間層材料候補の YDC や LDC は GDC に比べて、イオン伝導性が小さい、すなわち酸素空孔の移動が GDC 中よりも抑制されていると考えられる。これらを鑑みて、図 3-12 (b)に示すような格子点の Ce イオンの移動に対して、YDC や LDC では、イオン伝導性が GDC よりも低いことから分かるようにドーパ元素の影響を受けて酸素空孔の移動が抑制されることに伴い移動障壁エネルギー低減効果が弱まることで CeO₂中の Ce イオンの拡散が抑制され、結果として中間層と電解質の界面への Ce イオンの供給が制限されたと考えられる。

以上の考察より、CeO₂中へのドーパ元素の影響を受け、YDC を用いた場合に、中間層中の Ce イオンの中間層と電解質界面へ移動が制限されたことで固溶層の厚みが低減したと考えられる。

3.6 結論：ドーパ元素種による高抵抗層 (Ce,Zr)O₂の厚み低減

SOFC の高効率化実現のために、SOFC セル作製プロセスにおいて生成される YSZ 電解質と CeO₂系中間層の接合界面における高抵抗固溶層 (Ce,Zr)O₂の厚みに着目した。

- ・中間層材料の CeO₂へのドーパ元素種が、固溶層の厚みに与える影響について、GDC、YDC、LDC を用いた場合、GDC よりも YDC あるいは LDC を用いた場合に、固溶層の厚みを薄く出来ることを明らかにした。

- ・SOFC セルの作製プロセスにおいて、中間層の焼成を 1350℃で 2 時間と仮定すると、YDC を用いた場合に GDC を用いた場合に比べて、固溶層の厚みをおよそ 0.16 μm 程度低減可能と予測される結果を得た。このような高抵抗層の厚さ低減は、電池性能の高性能化を示唆している。

- ・SOFC セルの中間層材料として、GDC と YDC を適用してボタンセルを用いた性能試験を実施した結果、GDC を用いた場合に比べ、YDC を用いた場合に有意な性能向上を確認した。

以上より、酸化物イオン伝導 SOFC の課題である空気極側の大きな電圧損失の解決法として、空気極側に生成する高抵抗層の厚さ低減化手法を見出した。

参考文献

- [1] Y. Mugikura, K. Yasumoto, H. Morita, M. Yoshikawa, T. Yamamoto, *ECS Transactions* **57** (2013) (1) 649.
- [2] M. Yoshikawa, T. Yamamoto, K. Asano, K. Yasumoto, Y. Mugikura, *ECS Transactions* **68** (2015) (1) 2199.
- [3] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, I. Anzai, *Solid State Ionics* **50** (1992) (3–4) 189.
- [4] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Mater.* **48** (2000) (18-19) 4709.
- [5] S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson, *Journal of Power Sources* **113** (2003) (1) 1.
- [6] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V.A.C. Haanappel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, W. Mader, *Solid State Ionics* **179** (2008) (21–26) 919.
- [7] A. Mai, V.A.C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics* **176** (2005) (15–16) 1341.
- [8] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, D. Skarmoutsos, P. Nikolopoulos, *Ionics* **4** (1998) (3-4) 234.
- [9] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. Van Herle, K. Sasaki, *J. Electroceram.* **1** (1997) (2) 155.
- [10] G.A. Tompsett, N.M. Sammes, O. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) (12) 3181.
- [11] A. Tsoga, A. Naoumidis, W. Jungen, D. Stover, *J. European Ceram. Soc.* **19** (1999) (6-7) 907.
- [12] A. Tsoga, A. Naoumidis, D. Stover, *Solid State Ionics* **135** (2000) (1-4) 403.
- [13] Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, M.E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) (12) B1300.
- [14] Y.P. Xiong, K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) (3) A407.
- [15] G.B. Balazs, R.S. Glass, *Solid State Ionics* **76** (1995) (1–2) 155.
- [16] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, *Solid State Ionics* **52** (1992) (1-3) 165.
- [17] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi, H. Arai, *J. Solid State Chem.* **129** (1997) (1) 74.
- [18] K. Eguchi, N. Akasaka, H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, *Solid State Ionics* **135** (2000) (1–4) 589.
- [19] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, *Solid State Ionics* **121** (1999) (1–4) 133.
- [20] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, M. Dokiya, T. Kawada, *Solid State Ionics* **86–88, Part 2** (1996) (0) 1161.
- [21] Q.A. Islam, S. Nag, R.N. Basu, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) (9) 3103.
- [22] E. Perry Murray, S.A. Barnett, *Solid State Ionics* **143** (2001) (3–4) 265.
- [23] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi, *Solid State Ionics* **113** (1998) 279.
- [24] H. Uchida, M. Yoshida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) (1) 1.
- [25] S. Beschnitt, T. Zacherle, R.A. De Souza, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) (49) 27307.
- [26] D.J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) (8) 1415.

- [27] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) (1-4) 63.
- [28] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) (SEP1) 751.
- [29] J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe, *Solid State Ionics* **178** (2007) (19–20) 1187.
- [30] H. Yoshida, H. Deguchi, K. Miura, M. Horiuchi, T. Inagaki, *Solid State Ionics* **140** (2001) (3-4) 191.
- [31] H. Deguchi, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Horiuchi, *Solid State Ionics* **176** (2005) (23-24) 1817.
- [32] M. Nakayama, M. Martin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (2009) (17) 3241.
- [33] M. Martin, *Diffusion Fundamentals* **6** (2007) 39.1
- [34] M. Martin, *J. Electroceram.* **17** (2006) (2) 765.

第4章

YSZ系電解質を用いたSOFC材料における空気極/YDC中間層界面の高抵抗層に与えるドーパ元素濃度の影響

4.1 概要

SOFCの高効率化実現にむけて、SOFCの主要な電解質材料であるYSZ電解質と空気極側CeO₂系中間層の接合界面において生成する高抵抗固溶層(Ce,Zr)O₂の厚みに着目した。中間層材料のベースとして用いられるCeO₂へのドーパ元素濃度が、電解質と中間層の界面において生成する高抵抗固溶層の厚みに与える影響について検討した。第3章では、CeO₂系中間層のドーパ元素種が高抵抗固溶層に与える影響を検討し、ドーパ元素としてYを用いた場合に、固溶層の厚みを低減できることを明らかにした。本章では、CeO₂系中間層材料のドーパ元素としてYを使用し、ドーパ元素濃度が固溶層の厚さに与える影響について検討した。ドーパ元素濃度としては5mol%から40mol%の濃度範囲について検討した。ドーパ元素濃度が20mol%程度までは、濃度上昇とともに固溶層の厚みは減少し、20mol%以上の領域において厚みの減少が飽和することを明らかにした。また、YDC中間層をSOFCに適用した際の電圧損失を評価するためにYDC単体およびYDCとYSZとの固溶体の電気伝導性を測定した。電気伝導性測定の結果、ドーパ元素濃度が20mol%の時に最も電気伝導性が高くなることを確認した。以上の結果より、SOFCセルの高効率化のためにはYDCのドーパ元素濃度として20mol%とすることが好ましいことを明らかにした。

4.2 序論

第3章で述べた通り、酸化物イオン伝導電解質を用いたSOFCセルにおける主要な課題は、空気極において大きな電圧損失が存在することである。そのため、空気極材料には、LSCなどの空気極電極反応活性の高い材料がしばしば選択される。しかし、このLSCを空気極として用いた場合、電解質材料であるYSZとの界面において抵抗が高いSrZrO₃が生成する課題がある[1-6]。この課題に対し、CeO₂系材料を中間層としてYSZ電解質とLSC空気極の間に挿入することでSrZrO₃の生成を抑制できることが報告されている[1-4]。この手法は、SrZrO₃の生成抑制という観点からは有効な対策であるが、YSZ電解質とCeO₂系中間層の界面において高抵抗な固溶層である(Ce,Zr)O₂を生成するという別の課題を生じることが報告されている[7-9]。

そこで、第3章において、高抵抗固溶層(Ce,Zr)O₂の影響を低減するために、CeO₂中間層材料に着目して検討を実施した。その結果、CeO₂系中間層におけるドーパ元素種と、作製プロセスにおいて生成される高抵抗固溶層(Ce,Zr)O₂の厚さに相関があることを明らかにした。具体的には、現在多くのSOFCで使用されているGDCを中間層材料として使用するよりも、YDCを使用することで、高抵抗層の厚さを低減することが可能となり電圧損失を抑制することが出来ることを明らかにした。

CeO₂系中間層材料を決定するには、ドーパ元素に加えドーパ元素濃度についても重要な論点であることから、本章では中間層材料として、第3章で良好な特性を示したYDCを用いて、そのドーパ元素濃度が、電解質材料YSZと中間層YDCの界面に生成する高抵抗固溶層(Ce,Zr)O₂の厚さに与える影響に着目して検討した。YDCのドーパ元素濃度として5mol%から40mol%のYDCペーストを準備し、YSZ電解質基板上に印刷した後、1300℃から1500℃において10時間焼成させたサンプルの断面を分析するこ

とで CeO₂ 系中間層と YSZ 電解質界面における Ce の拡散挙動を明確化することを試みた。また、ドーブ元素の濃度は電気伝導特性に影響を与えることから、YDC を SOFC の中間層材料として適用した際の電圧損失を評価するため、YDC 単体及び YDC と YSZ を混合した材料の電気伝導率を大気雰囲気下で測定した。これらの評価を通し、ドーブ元素の最適濃度について検討した。

4.3 実験方法

4.3.1. サンプル準備

本試験において使用した中間層材料 YDC (共立マテリアル株式会社) は、標準的な固相法により作製された粉末を使用した。各粉末の省略名称と平均粒径としてメディアン径および比表面積を表 4-1 に示す。

表 4-1 中間層に用いた材料詳細

サンプル名称	省略名称	平均粒径 D ₅₀ [μm]	比表面積 [m ² g ⁻¹]
(Ce _{0.95} Y _{0.05})O _{1.975}	YDC0595	0.42	5.45
(Ce _{0.90} Y _{0.10})O _{1.95}	YDC1090	0.43	5.79
(Ce _{0.85} Y _{0.15})O _{1.925}	YDC1585	0.51	5.90
(Ce _{0.825} Y _{0.175})O _{1.9125}	YDC1783	0.51	6.24
(Ce _{0.80} Y _{0.20})O _{1.9}	YDC2080	0.49	8.17
(Ce _{0.725} Y _{0.225})O _{1.8625}	YDC2377	0.49	8.05
(Ce _{0.75} Y _{0.25})O _{1.875}	YDC2575	0.47	8.21
(Ce _{0.70} Y _{0.30})O _{1.85}	YDC3070	0.49	10.40
(Ce _{0.65} Y _{0.35})O _{1.825}	YDC3575	0.48	10.60
(Ce _{0.60} Y _{0.40})O _{1.8}	YDC4060	0.51	11.05

4.3.2 YSZ/YDC 相互拡散試験

相互拡散実験に利用した YSZ 電解質基板の作製方法は 3.3.2 節で述べた通りである。中間層材料は、ドーブ元素として Y を 5mol% から 40mol% の濃度でそれぞれ CeO₂ にドーブした YDC を用いた。各ドーブ元素濃度の YDC 原料粉を 200 Pa·s 程度の粘度に調整したペースト (京都エレクトクス株式会社) を準備し、円形の電解質ディスク上に直径 16 mm のサイズで 10 μm の厚さでスクリーン印刷した。その後、電気炉により 1300°C、1400°C、1500°C でそれぞれ 10 時間焼成し、電解質と中間層の積層サンプルを作製し SEM-EDS 分析した。測定の詳細は 3.3.2 節に述べた通りである。

4.3.3 電気伝導率測定

中間層部と固溶層部の電気伝導性を把握するために、YDC 単体と YDC と YSZ の混合粉末を準備した。混合粉として、電解質材料である YSZ 粉末と中間層材料である YDC 粉末の混合し、{(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{1.93}}_{1-x} - {(Ce_{1-y}Y_y)O_{2-y/2}}_x (x=0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9, 1.0, y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) の混合粉を作製した。それぞれの混合粉を 0.5 g 計量し、20 mm × 3 mm (長さ × 幅) の治具を用いて 0.5 t で 30 秒間一軸プレス機を用いて加圧することでプレス体を作製した。このプレス体を 1500°C で 10 時間焼成することで、電気伝導

率測定用の焼結体を用意した。作製した焼結体を箱型の電気炉 SUPER 200T (城田電気炉材株式会社) に設置し、700°C~1000°Cに制御した。電気伝導率の測定は、ガルバノ/ポテンシostat HAL-3001 (北斗電工株式会社) を使用し、大気雰囲気下において一般的な直流四端子法を用いて電気伝導率測定を実施した。測定では、定電流をサンプルの端子間に印加し、サンプル両端に設置した電圧モニタ用の Pt 端子間の電圧を測定した。また、測定時は Pt 端子間の電圧が 0.1 V から 0.5 V の範囲に収まるように電流を制御した。電気伝導率の算出には、下記の式

$$\sigma = \frac{I}{\Delta E} \cdot \frac{L}{S} \quad (4-1)$$

を用いて導出した。ここで、 L は電圧端子間の距離を、 S は測定サンプルの断面積を表す。 I は印加した電流を、 ΔE はサンプルの両端に設置した電圧モニタ用の Pt 端子間の電圧を表す。

4.3.4 収縮率および相対密度測定

サンプルの焼結性を把握するために、 $(\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_{2-y/2}$ ($y=0.05\sim 0.40$)の収縮率および相対密度を測定した。収縮率は、1500°Cにおいて 10 時間焼成した直方体の焼成前後の測長結果を用いて算出した。また、相対密度 (RD) については、次式を用いて算出した。

$$RD = \frac{\rho_{BD}}{\rho_{TD}} \times 100 \quad (4-2)$$

ここで、 ρ_{BD} はバルク密度、 ρ_{TD} は理論密度を示す。理論密度について、各組成の焼結体について XRD 測定装置 RINT-TTR II (株式会社リガク) を用いて測定した回折 X 線データから導出した格子定数を用いた。また、バルク密度は直方体サンプルの長さ重量を測定することで導出した。

4.4 実験結果

4.4.1 YSZ/YDC 相互拡散試験

図 4-1 に、1500°Cで 10 時間焼成した $\text{YSZ}/(\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_{2-y/2}$ ($y=0.05, 0.15, 0.25$) サンプルの断面の SEM-EDS 分析結果を示す。YSZ および YDC の界面において、気孔は確認されておらず界面は十分緻密に焼成していると考えられる。図 4-1 中のそれぞれのラインの説明は図中に示す通りである。図 4-1 より、いずれのドーパ元素濃度の中間層材料においても、中間層 YDC 側から電解質 YSZ 側に向かって Ce のスペクトル強度が減少していることが確認された。また、逆に電解質材料 YSZ 側から中間層材料 YDC 側に向かって Zr のスペクトル強度が減少していることが確認された。この結果は、既報の結果と同じ傾向を示している [7, 10]。

次に、固溶層の厚みの観点から 3.4.1 節にて述べた通り Ce のスペクトル強度に着目し、YDC 中のドーパ元素濃度が固溶層の厚みに与える影響を比較するために、図 4-2 に、1500°Cで 10 時間焼成した $\text{YSZ}/(\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_{2-y/2}$ ($y=0.05\sim 0.25$) サンプルの Ce のスペクトル強度を抽出した結果を示す。それぞれの Ce 強度は、観察した表面から界面側に向かって 1 μm の深さまでの平均強度で規格化し、バックグラウンド強度を差し引いた値である。破線はフィッティング曲線である。図 4-2 より、ドーパ元素の濃度が 5mol%から 20mol%の領域ではドーパ元素濃度が増加するに従い、固溶層の厚さに相当する長さが減少傾向にあり、20mol%を超えると増加に転じることが確認できる。フィッティングは、3.4.1 節で述べた通り、固溶層の厚さの定量化のために見掛けの拡散係数 (D_a) を定義し、式 (3-3) を用いてフィッティン

グしたものである。図 4-3 にフィッティングを実施した際の模式図を示す。Ce のスペクトル強度が高い領域は、YDC 中間層領域とし、Ce スペクトル強度が高い領域からゼロ点と想定される候補点を選択した後、式 (3-3) を用いてフィッティングし、適切にフィッティングが成功するまで繰り返すことで、ゼロ点と見掛けの拡散係数を同時に導出した。図 4-2 で示したとおりいずれの濃度の YDC においても良いフィッティングが得られたことがわかる。図 4-4 に 1500°C において焼成した YSZ/YDC サンプルの Ce のスペクトル強度から導出した見掛けの拡散係数とドーパ元素濃度の関係を示す。図よりドーパ元素濃度の増加に従い見掛けの拡散係数は単調に減少し、ドーパ元素濃度がおよそ 20mol% あたりで見掛けの拡散係数は飽和する傾向を示した。各ドーパ元素濃度の YDC と電解質 YSZ 材料を用いて、1300°C から 1500°C において焼成した拡散対について、同様にして導出した見掛けの拡散係数の温度依存性を図 4-5 に示す。1300°C から 1500°C いずれの温度においても 1500°C と同じ傾向を示し、また、いずれのドーパ元素濃度においても、見掛けの拡散係数の対数と $1/T$ は直線関係を示した。この温度依存性の結果を用いて、1350°C で 2 時間の焼成を考慮した際の YSZ/YDC の界面における Ce の拡散挙動の計算結果を図 4-6 に示す。図 4-6 において、各ドーパ元素濃度の YDC を用いた場合に YSZ/YDC の界面において、Ce の強度が $1/e$ になる距離はドーパ元素濃度が、5mol%、10mol%、15mol%、20mol%、25mol% の時に、それぞれ、0.63 μm 、0.57 μm 、0.56 μm 、0.35 μm 、0.47 μm となり生成する固溶層の厚みに差が生じることがわかる。これより、中間層材料としてドーパ元素濃度が異なる YDC を用いた場合に、高抵抗な固溶層 $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ の厚みが、中間層のドーパ元素濃度により影響を受け、異なる厚みになることが分かる。この結果は、中間層材料として YDC を用いた場合に適切なドーパ元素濃度の YDC を選択することで、SOFC のセル性能が向上することを示唆する結果である。YDC の場合には高抵抗層の厚さを低減させるという観点においてドーパ元素濃度を 20mol% とすることで高抵抗層の厚さの低減の効果を得ることが出来ると考えられる。

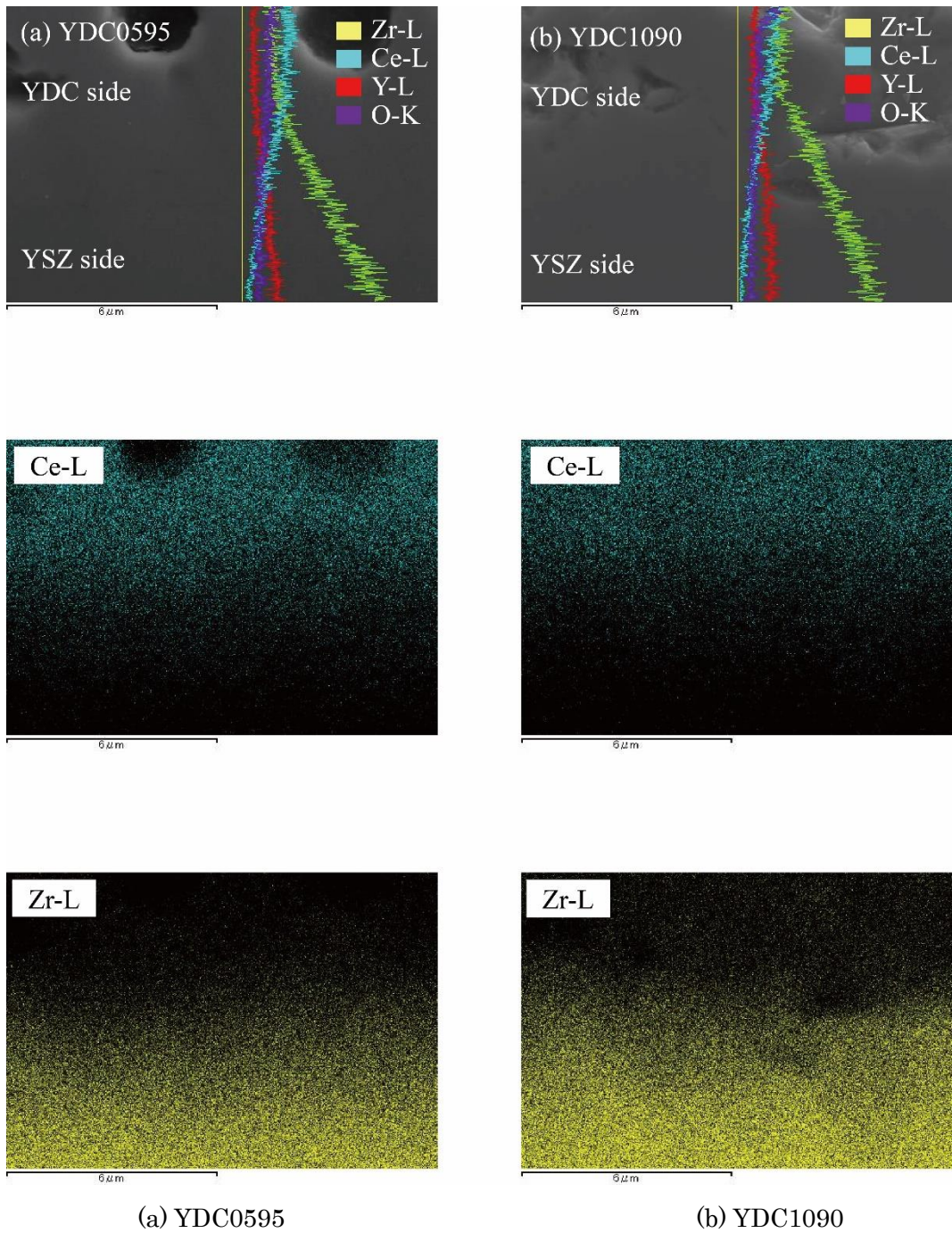
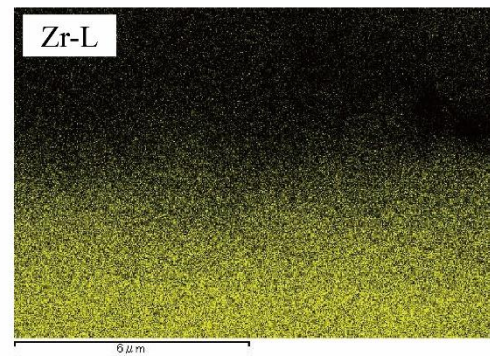
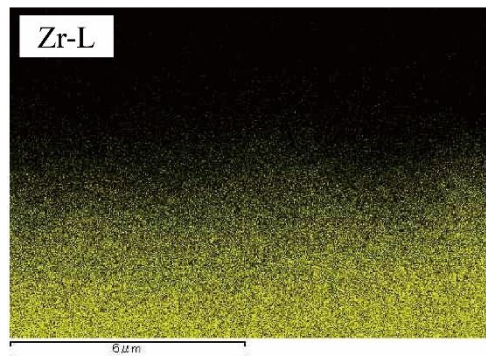
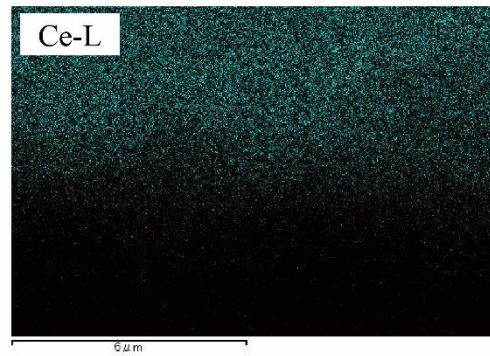
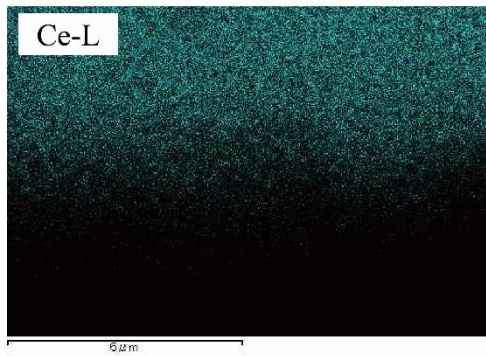
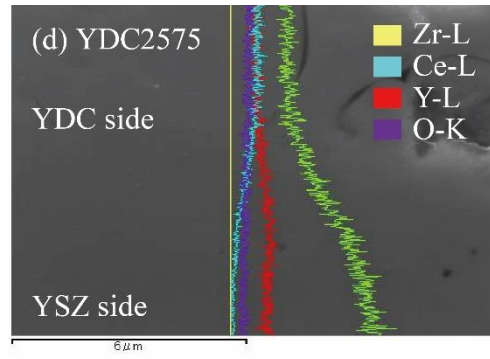
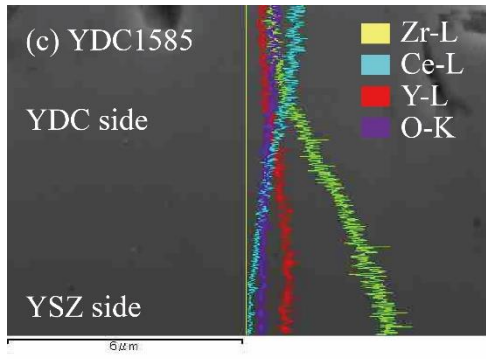


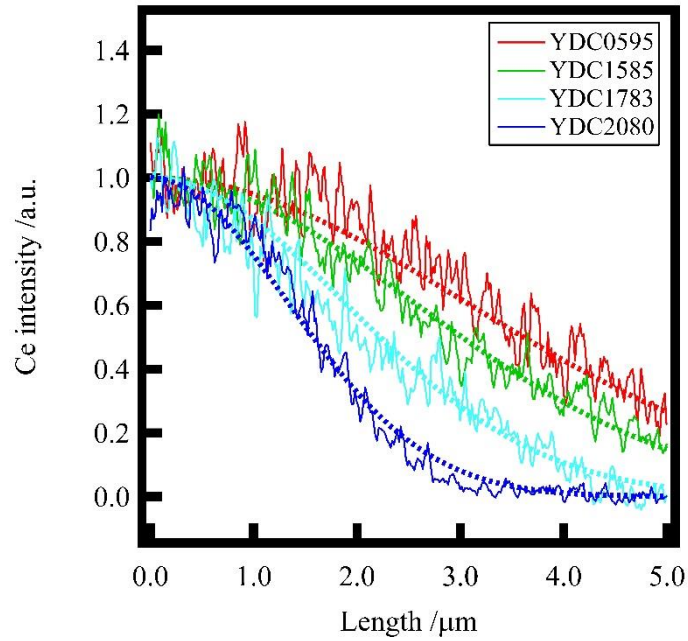
図 4-1 1500°Cにおいて焼成した $\text{YSZ}/\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($y=(a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.15, (d) 0.25$) サンプルの断面の SEM-EDS 分析結果



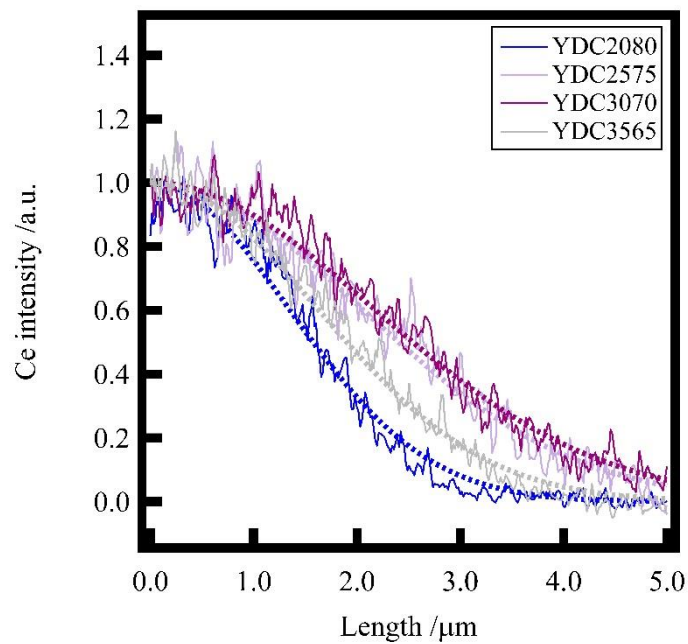
(c) YDC1585

(d) YDC2575

図 4-1 1500°Cにおいて焼成した $\text{YSZ}/\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($y=(a) 0.05, (b) 0.10, (c) 0.15, (d) 0.25$) サンプルの断面の SEM-EDS 分析結果



(a) YSZ と $(\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_{2-y/2}$ ($y=0.05\sim 0.20$) の界面における Ce の拡散挙動



(b) YSZ と $(\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_{2-y/2}$ ($y=0.20\sim 0.35$) の界面における Ce の拡散挙動

図 4-2 ドープ元素濃度が異なる中間層材 YDC を用いて 1500°C で焼成した YSZ/YDC 中の Ce の拡散挙動の比較結果 (サンプル中の省略表示は表 2-1 に示した YDC 中の Y と Ce の濃度を意味する (以降も同様))

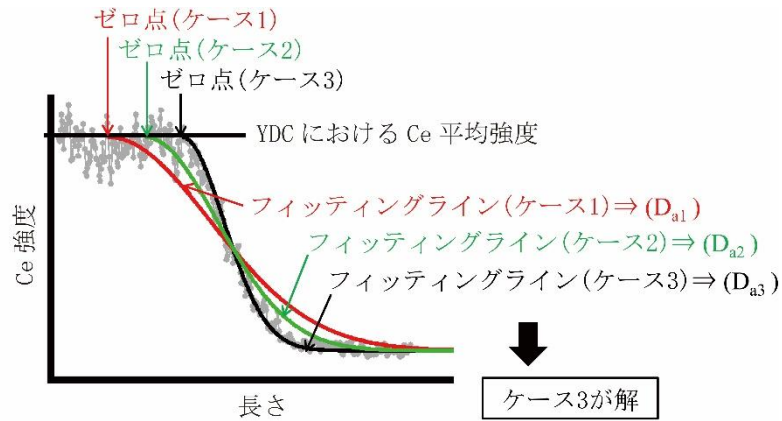


図 4-3 フィッティング分析手法の模式図

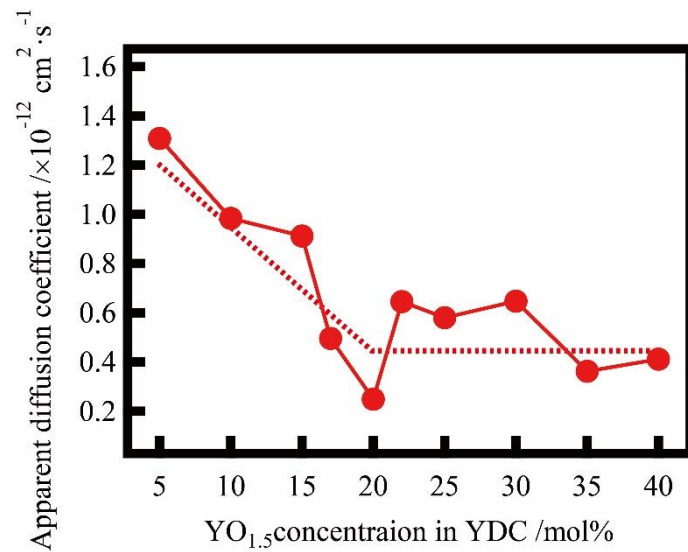


図 4-4 1500℃にて焼成した YSZ/YDC における、YSZ 中の Ce の見掛けの拡散係数のドーピング元素濃度依存性

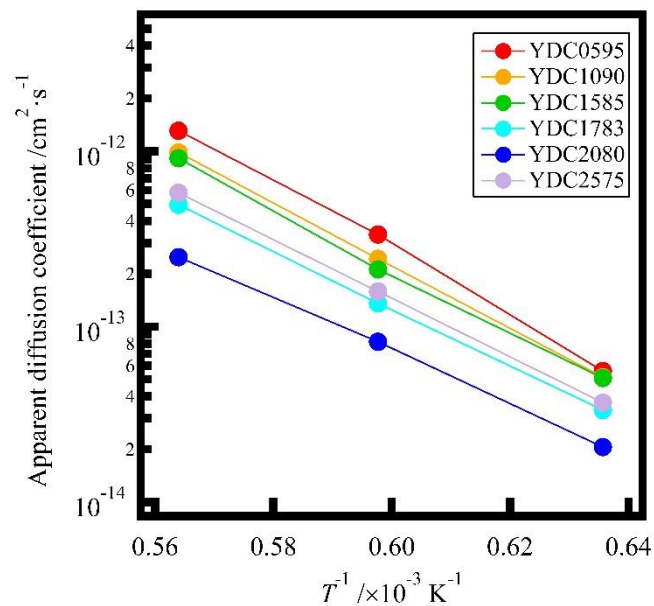


図 4-5 各ドーピング元素濃度 YDC 中の Ce の YSZ 中への見掛けの拡散係数の温度依存性

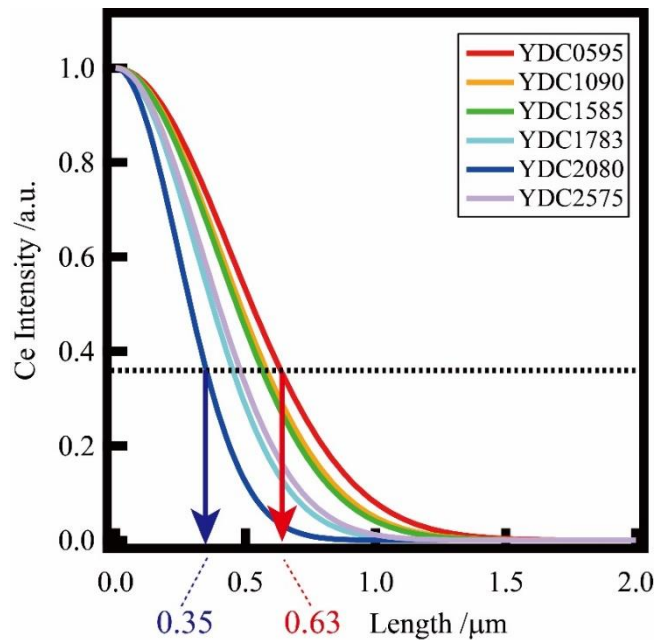


図 4-6 1350°C2 時間の焼成を仮定した場合の YSZ/YDC 界面における Ce の強度曲線計算結果（水平方向の破線は、YDC 中 Ce 濃度の 1/e の濃度を表している。X 軸上の 0.35 μm 、0.63 μm は、それぞれ YSZ/YDC 界面から Ce 濃度が 1/e になるまでの距離を示したものである。）

4.4.2 電気伝導率測定

SOFC の高効率化の観点から、電圧損失の評価は重要である。高抵抗層における電圧損失を見積もるためには、高抵抗層の厚みと共に、電気伝導率の情報が必要であるため、YDC 単体および高抵抗固溶層を構成すると考えられる YDC と YSZ の混合体の電気伝導率を測定した。図 4-7 に各ドーパ元素濃度の YDC 単体の 700°C から 1000°C の空気中の電気伝導率測定結果を示す。図よりドーパ元素濃度の上昇に伴い、電気伝導率が単調に増加し、ドーパ元素濃度が 20mol% 付近において極大値を示した後、電気伝導率が低下する傾向を示した。これは、過去に報告されている GDC の結果とよく似た結果である[11-15]。

次に、図 4-8 に電解質材料 YSZ と中間層材料 YDC の混合体の電気伝導率測定結果を示す。図よりいずれのドーパ元素濃度の YDC においても、YSZ に対して YDC の混合量が増加するに従い一旦電気伝導性が低下し極小値を示した後、電気伝導率が上昇する傾向を示した。また、いずれの濃度の YDC においても、電気伝導率の最小値は概ね同じオーダーの値であることが分かる。これらの結果により、電解質材料 YSZ と中間層材料 YDC の混合体における電気伝導性の低下度合いについては、YDC のドーパ元素濃度の影響は限定的であり、電気伝導性の観点からは、中間層自体の電気伝導性が高い材料を選択することが効果的であると考えられる。従って、電気伝導性の観点から、YDC 単体の電気伝導率が極大値を示すドーパ元素濃度である 20mol% 程度のドーパ元素濃度が中間層材料として適していると考えられる。

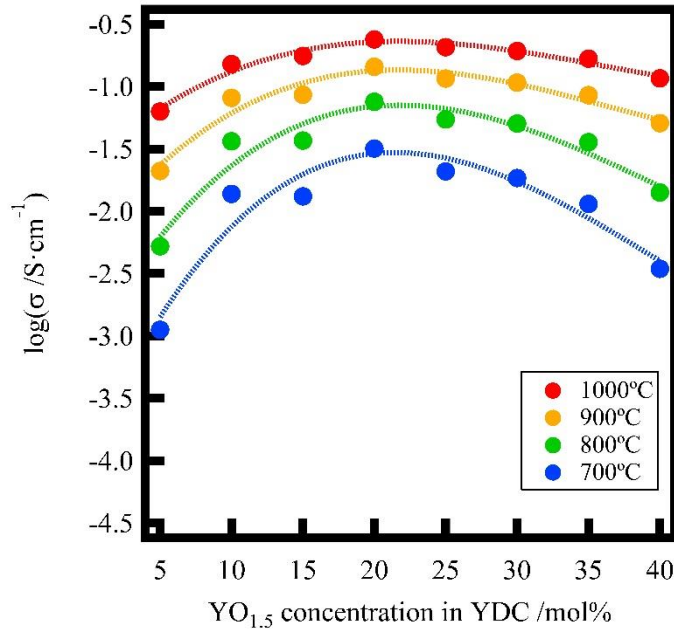


図 4-7 1500°Cで焼成した $Ce_{1-y}Y_yO_{2-8}$ ($0.05 \leq y \leq 0.40$) の空気中における全電気伝導率のドーパ元素濃度依存性

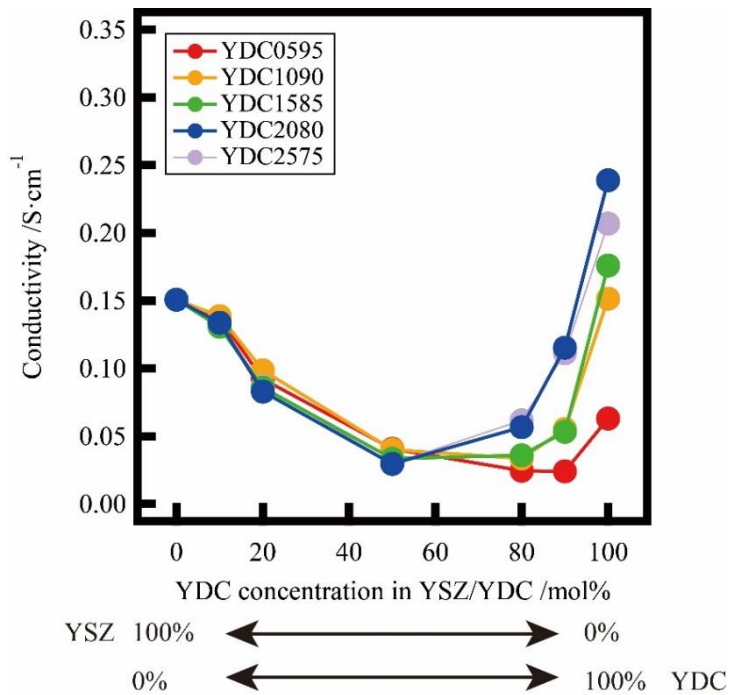


図 4-8 1500°Cで焼成した YSZ/YDC 混合体の空気中における全電気伝導率測定結果

4.4.3 収縮率および相対密度測定

図 4-9 に、各ドーパ元素濃度の YDC のプレス体を 1500°C で 10 時間焼成した際の収縮率と相対密度を示す。図よりドーパ元素濃度が高い領域において、収縮率の低下を確認できる。図より、20mol%程度以上のドーパ元素濃度の時に、収縮率および相対密度の両方が低下する傾向を示した。

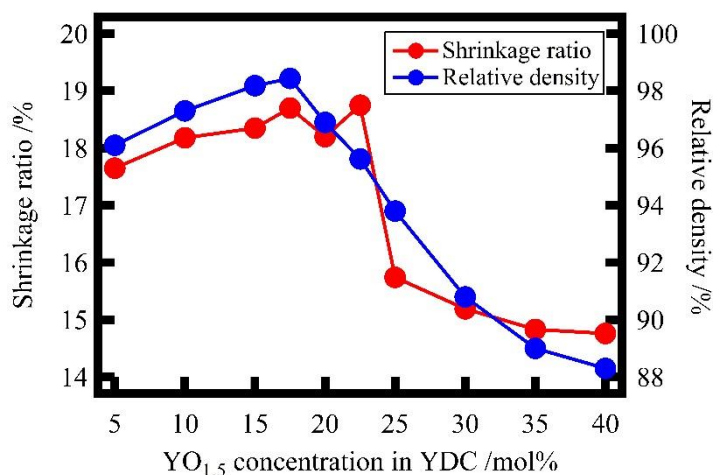


図 4-9 1500℃にて焼成した YDC 焼結体の収縮率および相対密度のドーパ元素濃度依存性

4.5 考察

4.5.1 ドープ元素濃度と固溶層の厚さの相関

図 4-6 に示したとおり、ドーパ元素濃度の増加に伴い固溶層の厚みが減少し、ドーパ元素濃度がおよそ 20mol% 付近で極小値をもつ傾向を示した。これらの要因について考察する。まず一つの要因として、ドーパ元素の濃度が高くなると、YDC 中の Ce の濃度が減少するために、YDC 中間層と YSZ 電解質界面への拡散に寄与する Ce の量が減少すると考えられる。また、3.5.1 節で示したように、ひずみエネルギーとドーパ元素イオンサイズや添加量の関係について、式 (3-6) から式 (3-8) により表現できることが報告されている[16]。

これらより、ドーパ元素である Y の濃度が高くなると YDC 中における歪エネルギーが大きくなるため、ドーパ元素濃度が高くなる程、YDC における局所歪の影響が大きくなることが予想でき Ce の移動が阻害されると考えられる。局所歪について吉田等は、X 線吸収微細構造測定を用いて YDC 中においてその存在を示している[17]。よって、ドーパ元素である Y 濃度が高くなると、中間層と YSZ 電解質の界面への Ce の拡散性が減少し固溶層の厚みが低減する傾向を示すと考えられる。しかし、図 4-2 に示すように、ドーパ元素濃度が 20mol% 程度までは固溶層の厚みは低減する傾向を示すが、ドーパ元素濃度 20mol% よりも高い領域では減少傾向を示さず 20mol% の時より厚くなる傾向を示した。この要因については完全に特定できていないが、その一要因として図 4-9 に示したように、ドーパ元素濃度が高い領域において収縮率および相対密度の低下がみられることから高濃度のドーパ元素添加時に焼結性の低下が原因となり、粒界の密度が高くなったため粒界に沿った Ce の拡散量が増加し、ドーパ元素濃度が高い領域で固溶層の厚みの増加につながったことが考えられる。

4.5.2 YDC 中間層導入による電圧損失解析

YDC を中間層として SOFC に適応した際には、電流は通常の電流パスである燃料極・電解質・空気極に加えて中間層部と電解質と中間層の界面に生成する高抵抗層部を通過する。したがって、中間層の挿入による電圧損失の増加分は、中間層部の電圧損失 (ΔV_i) と界面の高抵抗層部の電圧損失 (ΔV_s) の和となる。それぞれの電圧損失は、式 (4-3)、式 (4-4) により導出することができる。

$$\Delta V_i = L_i \frac{j}{\sigma_i} \quad (4-3)$$

$$\Delta V_s = \sum_{k=1}^n \frac{L_s}{n} \times \frac{j}{\sigma_{sk}} \quad (4-4)$$

ここで、 L_i は中間層部の厚さ、 L_s は固溶層の厚さ、 j は電流密度、 σ_i は中間層の電気伝導率、 σ_s は固溶層の電気伝導率を意味する。表 4-2 に、中間層の厚さと電流密度をそれぞれ $5 \mu\text{m}$ と $0.25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ とした時の ΔV_i と ΔV_s の計算値を示す。表 4-2 により、YDC2080 を用いた場合に ΔV_i と ΔV_s の両方が最小となることが分かる。したがって、YDC を中間層として用い、ドーパ元素濃度として 20mol%を用いた場合に電圧損失を最も小さくし SOFC の高効率化につながると考えられる。

表 4-2 中間層 $(\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y)\text{O}_{2-y/2}$ ($y = 0.05 \sim 0.25$) を導入した際の電圧損失計算結果

サンプル名称	中間層		固溶層	
	厚さ L_i [μm]	電圧損失 ΔV_i [mV]	厚さ L_s [μm]	電圧損失 ΔV_s [mV]
YDC0595	5	1.98	0.63	0.39
YDC1090	5	0.83	0.57	0.26
YDC1585	5	0.71	0.56	0.27
YDC2080	5	0.52	0.35	0.14
YDC2575	5	0.60	0.47	0.18

4.6 結論：高抵抗層 $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ における電圧損失最小化のためのドーパ元素濃度

SOFC の高効率化実現のために、SOFC セル作製プロセスにおいて生成される YSZ 電解質と CeO_2 系中間層の接合界面における高抵抗固溶層 $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ の厚みに着目した。本章では CeO_2 系中間層材料として YDC を用い、ドーパ元素濃度が高抵抗固溶層に与える影響について検討した。

- ・ドーパ元素濃度を 5mol% から 40mol% まで変化させた結果、ドーパ元素濃度 20mol% までは濃度上昇とともに高抵抗固溶層の厚さが減少し、ドーパ元素濃度 20mol% 以上で高抵抗固溶層の厚みの減少が飽和する傾向を確認した。

- ・1500℃にて焼成した各ドーパ元素濃度の YDC 単体の全電気伝導率を測定した結果、ドーパ元素濃度が 20mol% の時に極大値を示すことを確認した。

- ・1500℃にて焼成した YDC と YSZ の混合体の全電気伝導率を測定した結果、いずれのドーパ元素濃度においても全電気伝導率の低下を確認した。またその低下の度合いはいずれのドーパ元素濃度に対しても同程度であることを確認した。

- ・高抵抗固溶層の厚さと全電気伝導性の結果を用いて YDC を空気極側の中間層として適用した際の電圧損失を計算し、YDC を中間層として使用した場合、ドーパ元素濃度は 20mol% が好ましいことを明らかにした。

以上により、ドーパ元素濃度が高抵抗層に与える影響を高抵抗層の厚さと電気伝導性の両側面から検討し、高抵抗層における電圧損失を最小化するドーパ元素濃度を見出した。

参考文献

- [1] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V.A.C. Haanappel, H.P. Buchkremer, D. Stöver, W. Mader, *Solid State Ionics* **179** (2008) (21–26) 919.
- [2] A. Mai, V.A.C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics* **176** (2005) (15–16) 1341.
- [3] S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson, *Journal of Power Sources* **113** (2003) (1) 1.
- [4] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Mater.* **48** (2000) (18-19) 4709.
- [5] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **117** (1999) (3–4) 277.
- [6] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics* **22** (1987) (2–3) 241.
- [7] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. Van Herle, K. Sasaki, *J. Electroceram.* **1** (1997) (2) 155.
- [8] G.A. Tompsett, N.M. Sammes, O. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) (12) 3181.
- [9] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, D. Skarmoutsos, P. Nikolopoulos, *Ionics* **4** (1998) (3-4) 234.
- [10] K. Eguchi, N. Akasaka, H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, *Solid State Ionics* **135** (2000) (1–4) 589.
- [11] D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowick, *Solid State Ionics* **2** (1981) (2) 95.
- [12] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996) (1–2) 1.
- [13] J. Van herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Journal of the European Ceramic Society* **16** (1996) (9) 961.
- [14] T.S. Zhang, J. Ma, H.T. Huang, P. Hing, Z.T. Xia, S.H. Chan, J.A. Kilner, *Solid State Sciences* **5** (2003) (11–12) 1505.
- [15] D.R. Ou, T. Mori, F. Ye, M. Takahashi, J. Zou, J. Drennan, *Acta Mater.* **54** (2006) (14) 3737.
- [16] J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe, *Solid State Ionics* **178** (2007) (19–20) 1187.
- [17] H. Yoshida, H. Deguchi, K. Miura, M. Horiuchi, T. Inagaki, *Solid State Ionics* **140** (2001) (3-4) 191.

第5章

A²⁺B⁴⁺O₃ペロブスカイト型酸化物プロトン伝導体 Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ}を SOFC 電解質に適用した際の発電効率に与える影響

5.1 概要

第3章、第4章では、酸化物イオン伝導体を用いた SOFC について検討した。本章においては、プロトン伝導体を用いた SOFC について検討した。従来プロトン伝導電解質を SOFC に適用する場合、専ら SOFC 作動温度の低温化の目的で検討が進められてきた。本研究ではこれまでの低温化ではなく、新たにプロトン伝導体を用いて SOFC を高効率化するという観点から A²⁺B⁴⁺O 型ペロブスカイト型酸化物の電気伝導特性について研究した。特に本章では、評価および解析手法に着目し、材料としてはプロトン伝導電解質材料の中でも電気伝導性が高いと報告されている BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb) を用いて検討した。まず、加湿雰囲気 (水蒸気分圧 $P(\text{H}_2\text{O})=0.023$ bar) とドライ雰囲気 ($P(\text{H}_2\text{O})=1.2 \times 10^{-6}$ bar) 雰囲気下において、全電気伝導率の酸素分圧依存性及び温度依存性を測定した。全電気伝導性試験の結果、550°C から 900°C の温度域の高酸素分圧領域において、アクセプタドープのペロブスカイト型のプロトン伝導性酸化物と同様、酸素分圧の 1/4 乗に比例する結果を得た。得られた結果を基に、550°C から 900°C におけるキャリア毎の電気伝導性を導出し、電子電流とイオン電流の内訳を明らかにした。次に、BZCYYb を SOFC の電解質として適用した場合の、電解質内の酸素ポテンシャル分布を計算し、比面積抵抗 (Area Specific Resistance: ASR) を $0.383 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と仮定した場合の電子電流による漏れ電流量を算出した結果、取出し電流 $0.25 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ とすると、550°C において 5.6%、600°C において 8.6% の漏れ電流が生じる結果を得た。また、この解析から低温、高電流密度条件において漏れ電流を抑制できることを明らかにした。これらの結果からプロトン伝導体を SOFC の電解質に適用した際の漏れ電流の評価・解析手法を確立することが出来たと考えられる。

5.2 序論

既に述べた通り、有限な化石燃料を有効利用するためには、高効率なエネルギー変換デバイスが必要である。燃料電池は、化学的エネルギーを直接電気エネルギーに変換できるため、化石燃料を利用する装置の中で最も高い発電効率を期待できる装置である。中でも、SOFC は、燃料電池の中で最高の発電効率を実現できる装置であり、本格的な普及に向けて、活発な研究開発が進められている。既に市場導入された SOFC システムにおいては、酸化物イオンを通す YSZ 系電解質が用いられているが、高効率な SOFC 実現の一つの手法として、プロトン伝導電解質を用いることで、直流発電効率 85% という非常に高い発電効率が実現できる可能性が示された[1]。但し、この発電効率を実現するためには、高いプロトン伝導性を有する材料を見つけることが最大の課題である。

ペロブスカイト型酸化物は、SOFC の作動温度域においてプロトン伝導性を発現することが知られており、これまでに数多くのプロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物が検討されてきた[2-8]。中でも、ドープ BaCeO_{3-δ}系酸化物とドープ BaZrO_{3-δ}系酸化物はよく知られている材料である。ドープ BaCeO_{3-δ}は、焼結性が高く多結晶のペレット形状で高いイオン伝導性を有することが報告されているが[9-13]、SOFC 作動環境下で発生する CO₂ や H₂O と反応し、BaCO₃ や Ba(OH)₂ に分解しやすいため、化学的安定性が課題となることが報告されている[14-16]。この課題に対し、ドープ BaCeO_{3-δ}系の化学的

安定性向上に向けて、さまざまな検討が進められているが、現状では、十分な解決法は見出されていない。一方で、ドーパ BaZrO_{3-δ}は CO₂ や H₂O に対する耐性が高く、原理的には高い電気伝導性を示すことが報告されている[14, 15, 17]が、Ce 系材料と比較して難焼結性であり特に粒界における抵抗が課題となることが報告されている[18-21]。ドーパ BaZrO_{3-δ}系についても、焼結性向上のために様々な取り組みが進められているがこちらも現段階では十分に解決されているとはいえない。

そこで、焼結性を加味し、化学的安定性と電気伝導性の両立のためにはドーパ BaZrO_{3-δ}とドーパ BaCeO_{3-δ}の固溶体の使用が一つの有効な解決策として検討が進められている。[16, 18, 22-28]。中でも、Yang 等は、Ba(Zr,Ce,Y,Yb)O₃を用いて SOFC セルを作製し、実験室レベルで、化学的安定性と高い電気伝導性を示すことを報告している[29, 30]。但し、現状 BaCeO₃-BaZrO₃の固溶体の電気伝導特性について、その挙動は十分には解明されておらず、実用レベルの使用を実現するためには、その詳細な電気伝導特性の把握が重要である。また、これまでの検討では、プロトン伝導電解質は SOFC 低温化の目的で検討が進められており、SOFC の効率向上という観点から評価した結果や評価方法については、筆者の知る限り、十分に実施されていない。

本研究においては、SOFC の高効率化を目的としてプロトン伝導電解質に着目し、化学的安定性と高い電気伝導性の両立させるポテンシャルを有するドーパ BaCeO_{3-δ}とドーパ BaZrO_{3-δ}の固溶体である Ba(Ce,Zr)O_{3-δ}に Y と Yb の 2 元素をドーパさせた Ba(Zr,Ce,Y,Yb)O_{3-δ} (BZCYYb) を用いて SOFC の効率向上の観点からの材料評価を実施した。BZCYYb を用いて SOFC 作動環境における特性を把握するために、電気伝導特性の温度依存性と酸素分圧依存性を測定した。また、その測定結果を基に、BZCYYb を SOFC の電解質材料として利用した際に、効率低下の要因になると考えられる漏れ電流量を見積もった。

5.3 実験方法

5.3.1 サンプル準備

本検討では、原料粉を有機酸錯体合成法により合成したドーパ BaZrO_{3-δ}とドーパ BaCeO_{3-δ}の固溶体である Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} (BZCYYb) (有限会社日下レアメタル研究所) (粒径 : D₅₀=0.63 μm、 BET = 8.7 m²·g⁻¹) 粉末を使用した。電気伝導率測定用のサンプルとして、粉末 1.8 g を秤量し、一軸プレス機を用いて、0.5 t で 30 秒プレスすることで 45 mm×5 mm×3 mm の直方体サンプルを作製した。作製したプレス体を、電気炉を用いて大気中 1500°C で 10 時間焼成することで緻密な焼結体サンプルを作製した。焼成時には、Al₂O₃ の敷板との反応を抑制するために図 5-1 で示すように、Al₂O₃ の敷板の上に BZCYYb 粉末を一層挿入した上に、プレス体を置いた後焼成した。

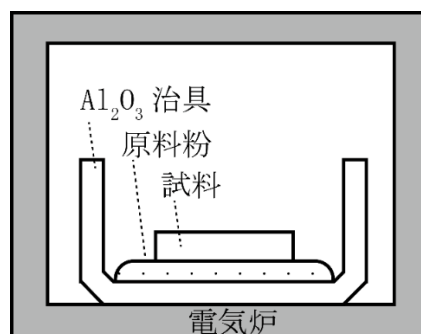


図 5-1 電気伝導率測定サンプル焼成時の模式図

焼成時における Ba 等の成分の揮発の影響を除外するために、焼成したサンプルの表面を研磨紙を用いて鏡面研磨した後、試料両端に電流端子として、直径 0.3 mm の Pt 線を巻き付けた。また、電圧端子としては電流端子から 5 mm 離れた位置に、同じく $\phi 0.3$ mm の Pt 線を巻き付けた後 Pt ペースト No.8103 (株式会社徳力本店) を塗布した後、 900°C 0.5 時間でアニールすることで、Pt 端子付きの電気伝導率測定用のサンプルを作製した。

5.3.2 全電気伝導率測定

図 5-2 に、直流四端子法による全電気伝導率測定装置を示す。雰囲気ガスを制御するために、ガス濃度を調整した Ar-O₂ と Ar-H₂ の混合ガスを準備し、酸素分圧を制御した。電気炉に酸素センサーを設置し、全電気伝導率測定中の酸素分圧を監視することで、測定中のガス濃度に変化がないことを確認しながら測定した。また、水蒸気分圧については、加湿雰囲気 0.023 bar とドライ雰囲気 1.2×10^{-6} bar の 2 条件で測定を実施した。前者は、 20°C に設定したバブラーを通過させることで、後者は乾燥剤 DC-A4 (日化精工株式会社) を通過させ露点 -80°C にすることで水蒸気分圧を制御した。電気伝導率測定サンプルは、直径 50 mm のアルミナチューブの中に設置し、電気炉を用いて 550°C から 900°C の温度になるように、雰囲気温度を制御した。電気伝導率は、ガルバノ/ポテンショスタット HAL-3001 (北斗電工株式会社) を使用し、前述の通り、直流四端子法を用いて測定を実施した。直流四端子法の詳細は、4.3.3 で述べた通りであり式 (4-1) を用いて全電気伝導率を導出した。

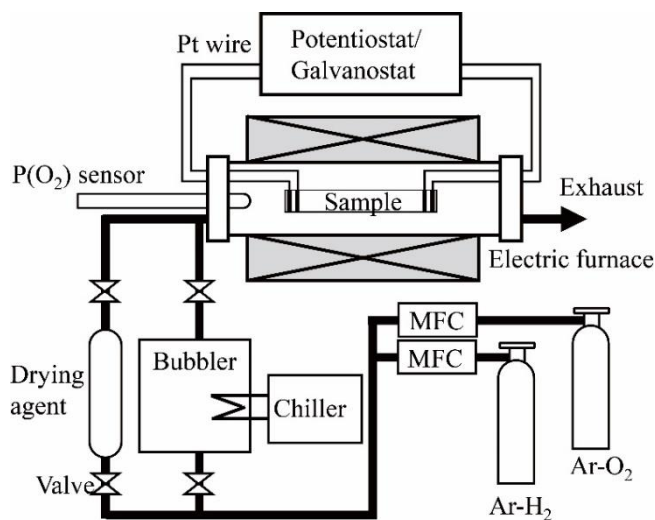


図 5-2 全電気伝導率測定装置の模式図

5.4 実験結果

5.4.1 全電気伝導率測定

図 5-3 に BZCYYb の電気伝導率の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ と温度依存性を示す。シンボルは測定点を表し、実線はフィッティング曲線を表す。フィッティングの方法については、次節で述べる。今回測定した 550°C から 900°C の温度域では、高酸素分圧領域において、酸素分圧の 1/4 乗に比例し、アクセプタドープのペロブスカイト型のプロトン伝導性酸化物[31-36]と同様の傾向を示した。一方で、酸素分圧が低い領域において、電気伝導率は酸素分圧に依らずほぼ一定の値を示した。図 5-4 に加湿及びドライ両雰囲気下における、高酸素分圧側 ($P(\text{O}_2)=10^{-6} \sim 10^{-1}$ bar) の全電気伝導率の測定結果を示す。いずれの温度におい

でも、ドライ環境下の全電気伝導率よりも加湿環境下の全電気伝導率の方が高い傾向を示した。また、加湿雰囲気とドライ雰囲気における電気伝導率の差は低温程大きく、高温あるいは高酸素分圧程、その差が小さくなる結果を得た。高酸素分圧になるほど、ドライ雰囲気の電気伝導率が高くなるのは、式(5-1)に示すように、高酸素分圧程、正孔濃度が高くなり、正孔が全電気伝導性に寄与したためと考えられる。



また、高温においては、下式 (5-2) に示すように、



正孔の電気伝導性の寄与が大きくなったためと考えられる。

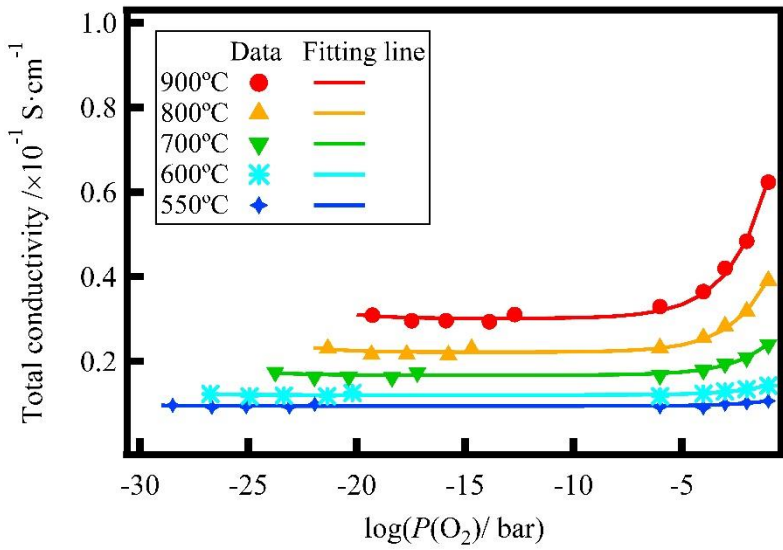


図 5-3 BZCYYb の電気伝導性の $P(O_2)$ 依存性 ($P(H_2O)=0.023$ bar)

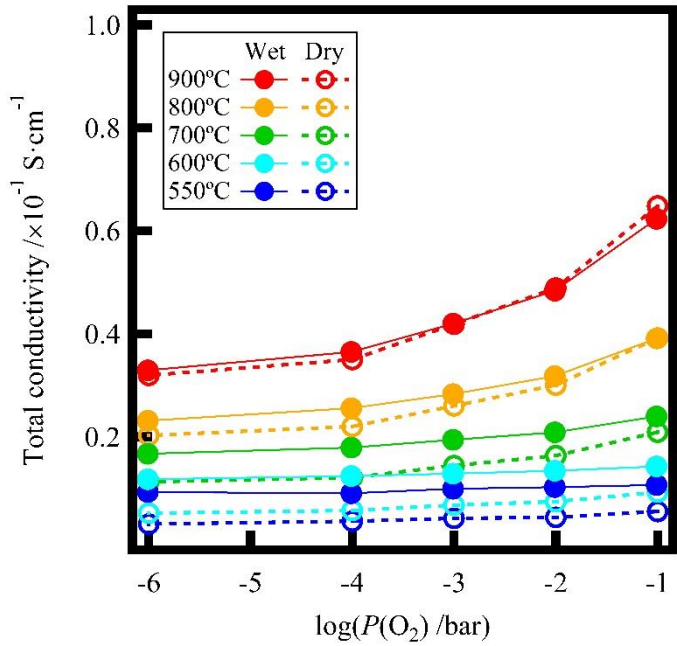
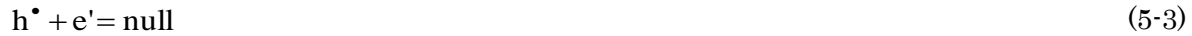


図 5-4 加湿及びドライ雰囲気下における高酸素分圧側 ($P(O_2)=10^{-6} \sim 10^{-1}$ bar) の全電気伝導率

5.5 考察

5.5.1 全電気伝導性に対するイオン伝導性の割合

ペロブスカイト型酸化物について、加湿雰囲気下におけるプロトン伝導性についての欠陥化学的観点からの説明は数多く報告されている[5, 37]ため、ここでは簡単に、フィッティング時に使用した式の導出について述べる。今回の測定において、電気伝導キャリアの主要な反応は、前述の式 (5-1)、式 (5-2)に加え、次の式 (5-3)を加えた3式と仮定する[38]。



式 (5-1)～式 (5-3)のそれぞれの平衡定数は、次の式 (5-4)～式 (5-6)によって記載することが出来る。

$$K_h = \frac{[O_o^{\times}][h^{\bullet}]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}](P_{O_2} / P_{O_2}^0)^{1/2}} \quad (5-4)$$

$$K_{OH} = \frac{[OH_o^{\bullet}]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}][O_o^{\times}](P_{H_2O} / P_{H_2O}^0)} \quad (5-5)$$

$$K_{eh} = [h^{\bullet}][e'] \quad (5-6)$$

次に、4 価の Ce サイトへの、3 価のドーパ元素 X (X = Y あるいは Yb) のドーパは、下記のように記載することができる。



ドーパ元素濃度を $[X'_{Ce}]$ と記載すると、全体の電荷は中性に保たれるため次式が成立する。

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^{\bullet}] - [X'_{Ce}] + [h^{\bullet}] - [e'] = 0 \quad (5-8)$$

今回の測定における酸素分圧の領域では、電子やホールの濃度は、十分に小さいと仮定できるため、式 (5-8)は

$$2[V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^{\bullet}] - [X'_{Ce}] = 0 \quad (5-9)$$

と記載できる。また、BZCYYb における酸素サイトの数は 3 に維持されるため、酸素に関する濃度は、以下のように記載できる。

$$[O_o^{\times}] + [V_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^{\bullet}] = 3 \quad (5-10)$$

式 (5-8)及び式 (5-9)を式 (5-5)に代入することで、以下のように $[OH_o^{\bullet}]$ についての 2 次方程式を得る。

$$\left(\frac{4 - K_{OH} P(H_2O)}{K_{OH} P(H_2O)} \right) [OH_o^{\bullet}]^2 + 6[OH_o^{\bullet}] - [X'_{Ce}](6 - [X'_{Ce}]) = 0 \quad (5-11)$$

上式において、

$$A = \frac{4 - K_{OH} P(H_2O)}{K_{OH} P(H_2O)} \quad (5-12)$$

と表記すると、 $[OH_0^{\bullet}]$ は次のように表現することが出来る。

$$[OH_0^{\bullet}] = \frac{-3 + \sqrt{9 + A[X'_{Ce}](6 - [X'_{Ce}])}}{A} \quad (5-13)$$

また、式 (5-4)、式 (5-9)、式 (5-10)、式 (5-13) より

$$[h^{\bullet}] = K_h^{1/2} \left(\frac{[X'_{Ce}] - [OH_0^{\bullet}]}{6 - [X'_{Ce}] - [OH_0^{\bullet}]} \right)^{1/2} P(O_2)^{1/4} \quad (5-14)$$

と表現できる。本研究においては、 ABO_3 型の4価のBのサイトに3価のYおよびYbをそれぞれ10%ずつドーピングしているため、 $[X'_{Ce}] = 0.2$ となる。これらにより、温度と水蒸気分圧が一定の環境下では、ホール濃度は、酸素の1/4乗に比例することが分かる。また、いずれの電荷キャリアの移動度においても移動度が酸素分圧依存性を持たないと仮定すると、全電気伝導率は次式で表すことが出来る。

$$\sigma_{Total} = \sigma_{h^{\bullet}} + \sigma_{ion} + \sigma_{e'} = \sigma_{h^{\bullet}}^0 P_{O_2}^{1/4} + \sigma_{ion} + \sigma_{e'}^0 P_{O_2}^{-1/4} \quad (5-15)$$

ここで、 $\sigma_{h^{\bullet}}^0$ と $\sigma_{e'}^0$ は、 $P(O_2) = 1 \text{ bar}$ の時のホールと電子の伝導率 $\sigma_{h^{\bullet}}^0$ と $\sigma_{e'}^0$ を意味する[38]。上式を用いてフィッティングを実施し、導出した各温度における $\sigma_{h^{\bullet}}^0$ と $\sigma_{e'}^0$ は表 5-1 の通りである。図 5-5 に、550°Cから900°Cにおける、ホール伝導、イオン伝導、電子伝導それぞれの酸素分圧依存性を示す。また、表 5-1 の値を用いることで、各温度、酸素分圧における電子伝導とイオン伝導の占める割合を導出可能であり、図 5-6 に全伝導性に対しイオン伝導性が占める割合の計算結果を示す。図より、低温においてイオン伝導性の割合が大きくなることが分かる。

表 5-1 550°C から 900°C における σ_{ion} 、 $\sigma_{h^{\bullet}}^0$ 、 $\sigma_{e'}^0$ の計算結果

温度	550°C	600°C	700°C	800°C	900°C
σ_{ion}	9.41×10^{-3}	1.20×10^{-2}	1.67×10^{-2}	2.21×10^{-2}	3.01×10^{-2}
$\sigma_{h^{\bullet}}^0$	2.15×10^{-3}	4.05×10^{-3}	1.31×10^{-2}	3.08×10^{-2}	5.86×10^{-2}
$\sigma_{e'}^0$	9.50×10^{-12}	3.60×10^{-11}	6.50×10^{-10}	3.40×10^{-9}	9.10×10^{-9}

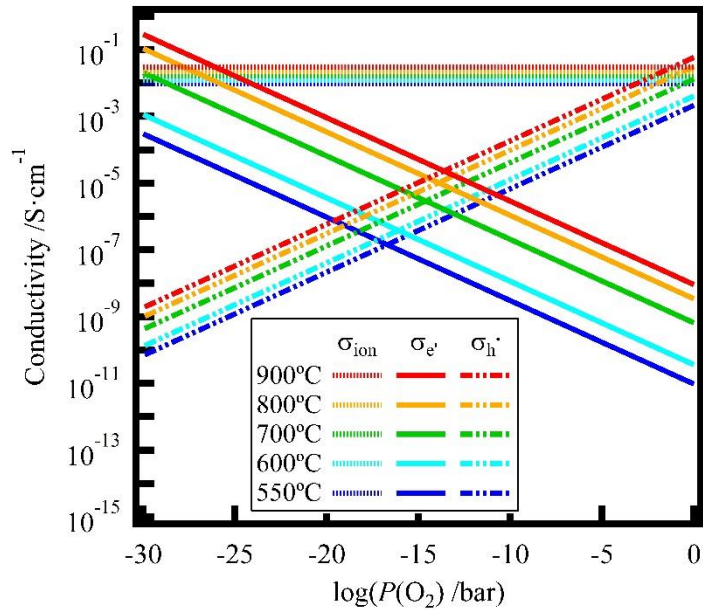


図 5-5 550°Cから 900°Cにおける、イオン伝導、正孔伝導、電子伝導の酸素分圧依存性

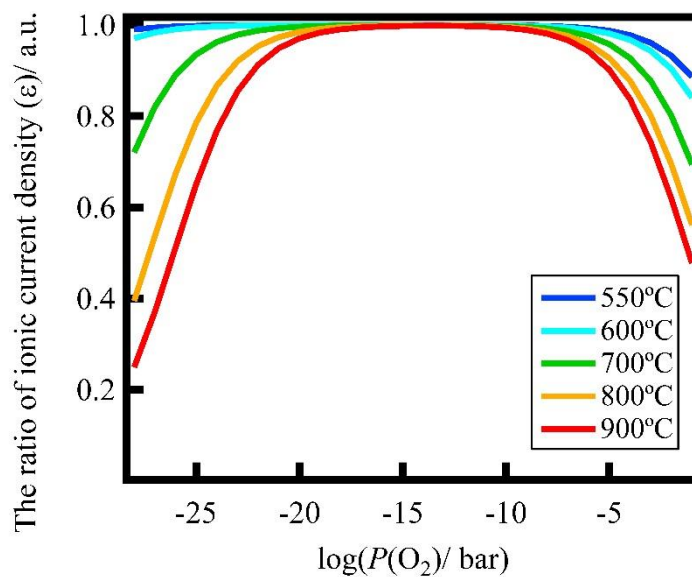


図 5-6 全伝導性に対するイオン伝導性の割合の酸素分圧及び温度依存性

5.5.2 SOFC 適用時の漏れ電流量解析

電解質における電荷輸送について、Wagner 理論に基づいて考察する。図 5-7 に示すように、1 次元の挙動について考察する。 $x=0$ のポイントを実アノードと電解質の境界とし、電解質の厚みを L とする。酸素ポテンシャルや電荷担体は x 方向のみ変化すると仮定し、アノード側からカソード側に流れる方向をプラスと定義する。以下に、電荷担体としてプロトンと正孔に着目した場合の挙動について述べる。プロトンと正孔による電流密度 J_{H^+} と J_{h^+} は、それぞれの電気化学的ポテンシャル勾配に比例し以下のように示すことができる。

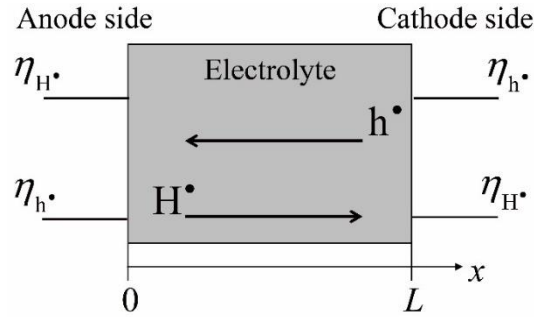


図 5-7 電解質内におけるプロトンおよび正孔の移動模式図

$$J_{H\cdot} = -\frac{\sigma_{H\cdot}}{F} \frac{d\eta_{H\cdot}}{dx} \quad (5-16)$$

$$J_{h\cdot} = -\frac{\sigma_{h\cdot}}{F} \frac{d\eta_{h\cdot}}{dx} \quad (5-17)$$

ここで、 $\sigma_{H\cdot}$ 、 $\sigma_{h\cdot}$ はそれぞれ、プロトンと正孔の伝導率を示す。また、 $\eta_{H\cdot}$ 、 $\eta_{h\cdot}$ はそれぞれ、プロトンと正孔の電気化学ポテンシャルを示す。また、 F はファラデー定数を示す。次に、それぞれの電気化学ポテンシャルは、以下のように示すことができる。

$$\eta_{H\cdot} = \mu_{H\cdot} + F\phi \quad (5-18)$$

$$\eta_{h\cdot} = \mu_{h\cdot} + F\phi \quad (5-19)$$

ここで、 $\mu_{H\cdot}$ 、 $\mu_{h\cdot}$ はそれぞれプロトンと正孔の化学ポテンシャルを、 ϕ は内部静電ポテンシャルを示す。次に、定常状態においては、下記の化学平衡が電解質内の全ての位置において成立するという局所平衡を仮定した。



平衡状態では、式 (5-20)、式 (5-21) における自由エネルギーの変化はゼロであるので、化学ポテンシャルについて以下の式が成立する。

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} + \mu_{h\cdot} = \mu_{H\cdot} \quad (5-22)$$

$$\mu_{e^-} + \mu_{h\cdot} = 0 \quad (5-23)$$

式 (5-18)、式 (5-19)、式 (5-22) を用いて、 $\eta_{H\cdot}$ は

$$\eta_{H\cdot} = \frac{1}{2}\mu_{H_2} + \eta_{h\cdot} \quad (5-24)$$

と変形できる。

ここで、式 (5-16) はプロトンが寄与する電流密度を意味し、式 (5-24) を式 (5-16) に代入することで、

$$J_{H^{\bullet}} = -\frac{\sigma_{H^{\bullet}}}{F} \left(\frac{1}{2} \frac{d\mu_{H_2}}{dx} + \frac{d\eta_{h^{\bullet}}}{dx} \right) \quad (5-25)$$

と表現することが出来る。次に、 $J_{H^{\bullet}}$ と $J_{h^{\bullet}}$ の比を次式のように r と定義すると

$$r = \frac{J_{H^{\bullet}}}{J_{h^{\bullet}}} \quad (5-26)$$

となる。式 (5-26) より、

$$J_{h^{\bullet}} = \frac{1}{r} J_{H^{\bullet}} \quad (5-27)$$

と表現することが出来る。

式 (5-17)、式 (5-25)、式 (5-27) を用いて、 $\frac{d\eta_{h^{\bullet}}}{dx}$ について式変形することで、

$$\frac{d\eta_{h^{\bullet}}}{dx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{H^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \right) \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \quad (5-28)$$

と表現することが出来る。式 (5-25)、式 (5-28)より、 $J_{H^{\bullet}}$ は次式のように変形できる。

$$J_{H^{\bullet}} = -\frac{1}{2F} \frac{r\sigma_{h^{\bullet}}\sigma_{H^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \quad (5-29)$$

トータルの電流密度は次式のように記載できる。

$$J_{\text{total}} = J_{H^{\bullet}} + J_{h^{\bullet}} = \left(1 + \frac{1}{r} \right) J_{H^{\bullet}} = -\frac{1}{2F} \frac{(1+r)\sigma_{h^{\bullet}}\sigma_{H^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \quad (5-30)$$

ここで、水素の化学ポテンシャルは下記のように記述可能であり

$$\mu_{H_2} = RT \ln P_{H_2} \quad (5-31)$$

式 (5-31) を x について微分することで、

$$\frac{d\mu_{H_2}}{dx} = RT \frac{d \ln P_{H_2}}{dx} \quad (5-32)$$

となる。これより、電流密度はそれぞれ、次のように記載可能である。

$$J_{H^{\bullet}} = -\frac{RT}{2F} \frac{r\sigma_{h^{\bullet}}\sigma_{H^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \frac{d \ln P_{H_2}}{dx} \quad (5-33)$$

$$J_{\text{total}} = -\frac{RT}{2F} \frac{(1+r)\sigma_{h^{\bullet}}\sigma_{H^{\bullet}}}{r\sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{H^{\bullet}}} \frac{d \ln P_{H_2}}{dx} \quad (5-34)$$

ここで、 H_2O の平衡を考えると、



より、平衡定数 K は、

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5-36)$$

となる。式 (5-36) より、

$$P_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5-37)$$

となる。ここで、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が x に依存しないと仮定すると、式 (5-37) から

$$\frac{d \ln P_{\text{H}_2}}{dx} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln P_{\text{O}_2}}{dx} \quad (5-38)$$

とすることが出来る。式 (5-33) と式 (5-34) および式 (5-38) を用いることで、プロトンとトータルの電流密度は次のように表現できる。

$$J_{\text{H}^+} = \frac{RT}{4F} \frac{r\sigma_{\text{h}^+} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{r\sigma_{\text{h}^+} - \sigma_{\text{H}^+}} \frac{d \ln P_{\text{O}_2}}{dx} \quad (5-39)$$

$$J_{\text{total}} = \frac{RT}{4F} \frac{(1+r)\sigma_{\text{h}^+} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{r\sigma_{\text{h}^+} - \sigma_{\text{H}^+}} \frac{d \ln P_{\text{O}_2}}{dx} \quad (5-40)$$

定常状態においては、プロトンのフラックスは電解質中のいずれの場所においても一定であるので、電流密度は x 軸方向の積分を実施することで、電解質の厚みを L とした場合、次のように計算することが出来る。

$$J_{\text{H}^+} L = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{\text{O}_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{\text{O}_2}^{\text{Cathode}}} \frac{r\sigma_{\text{h}^+} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{r\sigma_{\text{h}^+} - \sigma_{\text{H}^+}} d \ln P_{\text{O}_2} \quad (5-41)$$

$$J_{\text{Total}} L = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{\text{O}_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{\text{O}_2}^{\text{Cathode}}} \frac{(1+r)\sigma_{\text{h}^+} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{r\sigma_{\text{h}^+} - \sigma_{\text{H}^+}} d \ln P_{\text{O}_2} \quad (5-42)$$

また、電解質内の酸素ポテンシャルの分布は下記で表現できる。

$$\frac{x}{L} = \int_{\ln P_{\text{O}_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{\text{O}_2}} \frac{r\sigma_{\text{h}^+} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{r\sigma_{\text{h}^+} - \sigma_{\text{H}^+}} d \ln P_{\text{O}_2} \bigg/ \int_{\ln P_{\text{O}_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{\text{O}_2}^{\text{Cathode}}} \frac{r\sigma_{\text{h}^+} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{r\sigma_{\text{h}^+} - \sigma_{\text{H}^+}} d \ln P_{\text{O}_2} \quad (5-43)$$

次に、電荷担体として酸化物イオンと正孔に着目した場合の、漏れ電流、酸化物イオンによる電流、取出し電流それぞれの電流密度について、プロトンと正孔の場合と同様の計算を実施することで、式 (5-44) ~ 式 (5-46) のように表現することが出来る。

$$J_{h^{\bullet}} = \frac{1}{r} J_{O^{\bullet}} \quad (5-44)$$

$$J_{O^{\bullet}} L = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{O_2}^{\text{Cathode}}} \frac{r \sigma_{h^{\bullet}} \cdot \sigma_{O^{\bullet}}}{r \sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{O^{\bullet}}} d \ln P_{O_2} \quad (5-45)$$

$$J_{\text{Total}} L = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{O_2}^{\text{Cathode}}} \frac{(1+r) \sigma_{h^{\bullet}} \cdot \sigma_{O^{\bullet}}}{r \sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{O^{\bullet}}} d \ln P_{O_2} \quad (5-46)$$

ここで、 $\sigma_{O^{\bullet}}$ は、酸化物イオンの伝導性を示す。式 (5-44)～式 (5-46) は、プロトンと正孔に着目して導出した漏れ電流、プロトンによる電流、取出し電流それぞれの電流密度である式 (5-27)、式 (5-41)、式 (5-42)と類似した形状である。従って、漏れ電流の算出には、イオン種によらず、 $\sigma_{H^{\bullet}}$ と $\sigma_{O^{\bullet}}$ を σ_{ion} に置き換えることで、以下の式 (5-47)～式 (5-49) のように表現することが出来る。

$$J_{h^{\bullet}} = \frac{1}{r} J_{\text{ion}} \quad (5-47)$$

$$J_{\text{ion}} L = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{O_2}^{\text{Cathode}}} \frac{r \sigma_{h^{\bullet}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{r \sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{\text{ion}}} d \ln P_{O_2} \quad (5-48)$$

$$J_{\text{Total}} L = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}^{\text{Anode}}}^{\ln P_{O_2}^{\text{Cathode}}} \frac{(1+r) \sigma_{h^{\bullet}} \cdot \sigma_{\text{ion}}}{r \sigma_{h^{\bullet}} - \sigma_{\text{ion}}} d \ln P_{O_2} \quad (5-49)$$

ここで、

$$\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{H^{\bullet}} + \sigma_{O^{\bullet}} \quad (5-50)$$

である。

図 5-8 に、20%加湿 H₂ 環境下における、550℃から 900℃までの燃料極側から空気極側への酸素ポテンシャル分布および、水素ポテンシャル分布を示す。図 5-9 に、ASR を YSZ 系電解質において一般的な値である 0.383 Ω・cm² と仮定した場合の、550℃から 900℃における電子電流が寄与する漏れ電流量と取出し電流量の関係を示す。図 5-10 に取出し電流量に対する漏れ電流の割合を示す。これらの解析により、低温及び高電流密度条件により漏れ電流を低減することが分かる。また、図 5-10 より、取出し電流 0.25 A・cm² とした場合に、550℃において取出し電流の 5.6%、600℃において 8.6%の漏れ電流となることが分かる。

漏れ電流の存在は燃料の消費につながるため、可能な限り漏れ電流量を減少させることが望まれる。高い発電効率の実現には、90%程度の燃料利用率下における運転が必要とされる[39]。燃料利用率が 90%の条件で SOFC を運転した場合、漏れ電流は 10%以下に抑制される必要がある。SOFC システムのロバスト性を考慮した場合漏れ電流は 5%以下程度に、また、更なる高効率運転の実現を考慮した場合には、漏れ電流は 1-2%以下程度に抑制することが望まれる。

本検討において、BZCYYb を SOFC の電解質材料に適用した場合、漏れ電流は前述のとおり 550℃において 5.6%、600℃において 8.6%となり、プロトン伝導体を SOFC の電解質として適用して高い発電

効率を実現するためには、漏れ電流を抑制する対策あるいは漏れ電流を低減可能な新規材料開発が望まれる。また、このように漏れ電流の観点からの材料評価が重要であると考えられる。

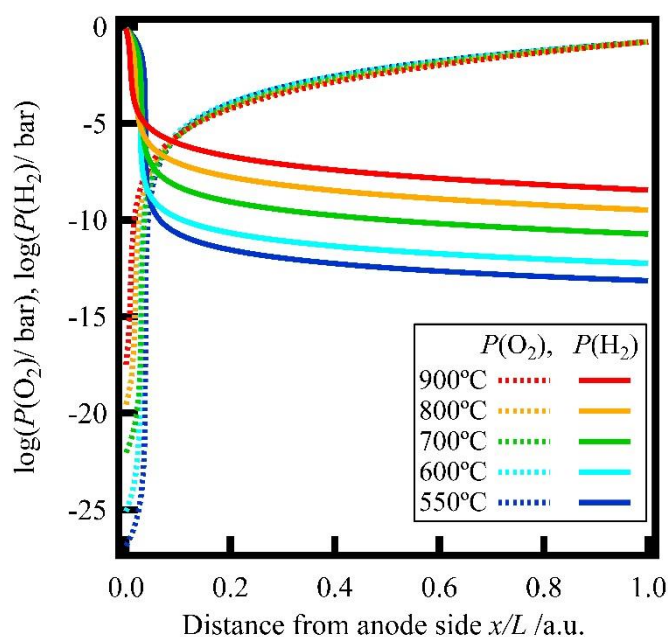


図 5-8 550°Cから 900°Cにおける、酸素ポテンシャル分布および水素ポテンシャル分布

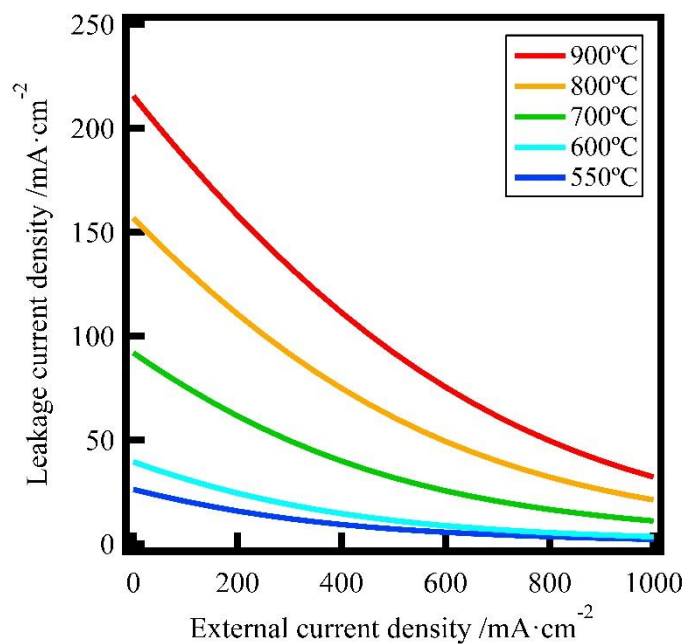


図 5-9 550°Cから 900°Cにおける ASR を $0.383 \Omega \cdot \text{cm}^2$ とした時の取出し電流に対する漏れ電流量

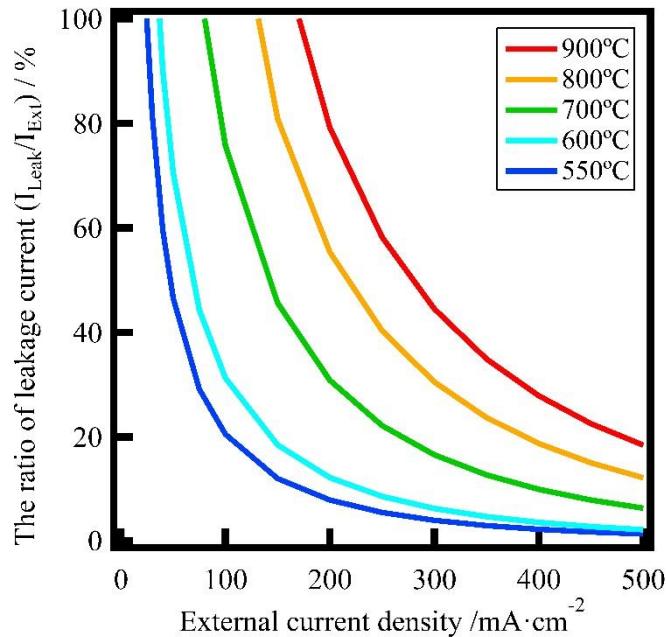


図 5-10 550°Cから 900°Cにおける、取出し電流に対する漏れ電流の占める割合

5.6 結論：新たな材料評価軸「漏れ電流」の必要性

SOFC 高効率化の観点から、ドーパ BaCeO_{3-δ}とドーパ BaZrO_{3-δ}の固溶体である、BZCYYb について、ドライ環境と加湿環境における全電気伝導率の酸素分圧依存性及び温度依存性を測定し、以下の結果を得た。

- ・全電気伝導性の測定では、高酸素分圧側でアクセプタドーパのペロブスカイト型のプロトン伝導性酸化物と同様の挙動を示し酸素分圧の 1/4 乗に比例する結果を得た。一方、低酸素分圧側では、酸素分圧に依らずほぼ一定の値を示した。
- ・いずれの温度においても、全電気伝導率は加湿環境の方がドライ環境よりも高くなる傾向を得た。
- ・上記結果を用いて、各温度における電子電流とイオン電流の内訳を明らかにした。
- ・BZCYYb を SOFC の電解質として適用し、ASR を 0.383 Ω·cm² と仮定した場合、電子電流による漏れ電流量は、取出し電流 0.25 A·cm⁻² の時に、550°C で 5.6%、600°C で、8.6% 程度となる結果を得た。この結果より BZCYYb を用いた場合、高効率 SOFC 実現のためには漏れ電流が課題であることを明らかにした。
- ・また、漏れ電流の解析により、低温および高電流密度条件で漏れ電流を低減できることを明らかにした。

以上の結果より、プロトン伝導体を用いて SOFC の高効率化を実現するためには、新たな材料評価の軸として漏れ電流の観点の評価が必須であることを示し、その評価方法および解析方法を明らかにした。

参考文献

- [1] Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki, *Sci. Rep.* (2015).
- [2] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **3–4** (1981) 359.
- [3] M.K. Paria, H.S. Maiti, *Solid State Ionics* **13** (1984) (4) 285.
- [4] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *Journal of the Electrochemical Society* **135** (1988) (2) 529.
- [5] H. Uchida, H. Yoshikawa, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **35** (1989) (3–4) 229.
- [6] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, *Solid State Ionics* **44** (1991) (3–4) 305.
- [7] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* **97** (1997) (1–4) 1.
- [8] Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, S.M. Haile, *Nat Mater* **12** (2013) (7) 647.
- [9] H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida, *Solid State Ionics* **70–71, Part 1** (1994) (0) 267.
- [10] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Solid State Ionics* **79** (1995) 161.
- [11] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **110** (1998) (1–2) 103.
- [12] H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *Journal of Alloys and Compounds* **408–412** (2006) 456.
- [13] C. Zhang, H. Zhao, S. Zhai, *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011) (5) 3649.
- [14] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara, *Electrochemical and Solid State Letters* **10** (2007) (4) B77.
- [15] K.H. Ryu, S.M. Haile, *Solid State Ionics* **125** (1999) (1–4) 355.
- [16] X. Ma, J. Dai, H. Zhang, D.E. Reisner, *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) (5–6) 1252.
- [17] Y. Yamazaki, P. Babilo, S.M. Haile, *Chemistry of Materials* **20** (2008) (20) 6352.
- [18] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, *Journal of Materials Science* **36** (2001) (5) 1149.
- [19] H.G. Bohn, T. Schober, *Journal of the American Ceramic Society* **83** (2000) (4) 768.
- [20] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, *Solid State Ionics* **177** (2006) (26–32) 2381.
- [21] S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, K. Kishida, S. Harada, H. Inui, Y. Awakura, *Journal of the Electrochemical Society* **155** (2008) (6) B581.
- [22] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **138** (2000) (1–2) 91.
- [23] C.D. Zuo, S.W. Zha, M.L. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama, *Advanced Materials* **18** (2006) (24) 3318.
- [24] A.K. Azad, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* **178** (2007) (7–10) 635.
- [25] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, *Solid State Ionics* **179** (2008) (15–16) 558.
- [26] M.A. Azimova, S. McIntosh, *Solid State Ionics* **180** (2009) (2–3) 160.
- [27] M.F. Liu, W.P. Sun, X.X. Li, S. Peng, D. Ding, D.C. Chen, M.L. Liu, H.C. Park, *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) (34) 14743.
- [28] Z. Shi, W.P. Sun, W. Liu, *J. Power Sources* **245** (2014) 953.

- [29] L. Yang, S.Z. Wang, K. Blinn, M.F. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M.L. Liu, *Science* **326** (2009) (5949) 126.
- [30] Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, M. Liu, *J. Power Sources* **196** (2011) (23) 9980.
- [31] N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood, *Solid State Ionics* **35** (1989) (1–2) 179.
- [32] N. Bonanos, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **54** (1993) (7) 867.
- [33] I. Kosacki, H.L. Tuller, *Solid State Ionics* **80** (1995) (3–4) 223.
- [34] T. He, K.D. Kreuer, Y.M. Baikov, J. Maier, *Solid State Ionics* **95** (1997) (3–4) 301.
- [35] R.J. Phillips, N. Bonanos, F.W. Poulsen, E.O. Ahlgren, *Solid State Ionics* **125** (1999) (1–4) 389.
- [36] N. Bonanos, *Solid State Ionics* **145** (2001) (1–4) 265.
- [37] D.Y. Wang, *Solid State Ionics* **40–41, Part 2** (1990) 849.
- [38] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, *Solid State Ionics* **179** (2008) (39) 2240.
- [39] R. Payne, J. Love, M. Kah, *Solid Oxide Fuel Cells 11 (Soft-Xi)* **25** (2009) (2) 231.

第 6 章 コドープ $A^{2+}B^{4+}O_3$ ペロブスカイト型酸化物プロトン伝導体 $Ba(Zr,Ce)O_{3-\delta}$ 系材料の SOFC 作動環境における化学的安定性と電気伝導性及び漏れ電流の評価

6.1 概要

本章では、プロトン伝導体を用いた高効率 SOFC の実現可能性を検討した。材料としては、焼結性が高く、高い化学的安定性と高い電気伝導性の両立の可能性を有する SOFC 電解質の候補材料であるドーパ $BaZrO_{3-\delta}$ 系とドーパ $BaCeO_{3-\delta}$ 系の固溶体材料 $Ba(Zr,Ce)O_{3-\delta}$ に着目し、化学的安定性と電気伝導性及び漏れ電流について評価した。使用した材料は $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}X_{0.1}O_{3-\delta}$ ($X=Ga, Sc, In, Yb, Gd$) (BZCYX) である。化学的安定性については、 CO_2 雰囲気下で $1200^\circ C$ から $500^\circ C$ に降温した際の重量変化を熱天秤を用いて測定した。化学的安定性評価により、ドーパ元素のイオン半径が小さい程、高い化学的安定性を有する結果を得た。電気伝導性については、 $550^\circ C$ から $900^\circ C$ の温度域における全電気伝導率の酸素分圧依存性を測定した。いずれの組成においても、高酸素分圧領域において、アクセプタドーパのペロブスカイト型のプロトン伝導性酸化物と同様、酸素分圧の $1/4$ 乗に比例する傾向を示した。また、電荷キャリア毎に伝導度を分離することで、イオン伝導性の上昇と共にホール伝導性も同時に上昇する結果を得た。これらの測定結果を用いて、各材料を SOFC の電解質として適用し比面積抵抗 (ASR) を $0.383 \Omega \cdot cm^2$ と仮定した際の漏れ電流を算出した結果、BZCYSce を用いた場合に最も漏れ電流が抑制できることを明らかにした。以上の結果から、ドーパ元素の選択により漏れ電流を抑制することが出来、SOFC 電解質材料として BZCYSce が好ましい材料であることを明らかにした。ただし、より長期間にわたる化学的安定性の確保のためには保護層等の対応が必要である。

6.2 序論

プロトン伝導体材料を SOFC の電解質として適用した場合に、理論的には直流発電効率 85% 程度の極めて高い発電効率の実現が可能であることが報告されている[1]。但し、そのような高い発電効率を実現するためには、プロトン伝導について高い輸率を持つ材料が必要であり、かつエネルギー機器に適用するためには高い化学的安定性が必要である。第 5 章において、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ ペロブスカイト型酸化物プロトン伝導体の中で高い電気伝導性を有すると報告がある BZCYYb を用いて、SOFC への適用性について検討した結果、漏れ電流の観点から課題があることを明らかにした。

本章では、プロトン伝導体材料を用いた高効率 SOFC の実現可能性を検討した。第 5 章で述べたように、SOFC の作動環境下のような高い温度域で使用される高温プロトン伝導電解質については、これまで色々と調べられている。例えば、A サイト 2 価、B サイト 4 価のペロブスカイト型酸化物である ABO 型の、B サイトにアクセプターをドーパされた $AB'_{1-x}B''_xO_{3-\delta}$ ($A=Ca, Sr, Ba, B'=Ce, Zr, B''=Sc, Ga, Ln$ 等) は、一定の温度域かつ加湿雰囲気においてプロトン伝導性を示すことが報告されている[2-12]。ドーパ $BaCeO_{3-\delta}$ 系材料は焼結しやすく YSZ よりも高い電気伝導性を示すことが報告されているが、SOFC 作動環境下において CO_2 や水蒸気と反応し、炭酸塩や水酸化物に分解してしまうため化学的には不安定であるという課題を有する[13-15]。一方、化学的安定性の観点からドーパ $BaZrO_{3-\delta}$ 系の材料は、SOFC 作動温度域において高い化学的安定性を有しかつ原理的に高い電気伝導性を示すが[16-19]、ドーパ $BaCeO_{3-\delta}$ 系材料に比べて焼結性が低く、粒界における電気伝導率が課題であることが知られている[20]。よって、ドーパ $BaCeO_{3-\delta}$ 系材料とドーパ $BaZrO_{3-\delta}$ 系材料を固溶させた材料を用いることで化学的安定性

と電気伝導性を両立させることが可能であることが報告されている[14, 21-27]。そこで、本研究では化学的安定性と電気伝導性の両立が可能な候補材料として、ドーパ BaCeO_{3-δ}系材料とドーパ BaZrO_{3-δ}系材料の固溶体に着目した。

プロトン伝導性ペロブスカイト系酸化物において、ドーパ元素の添加によって、格子定数や電気陰性度などの特性が変化するため、化学的安定性や電気伝導性の観点から、添加ドーパ元素種の選択は重要な要素である。これまでに、BaZrO₃系材料において、そのドーパ元素として Y が有力候補であるといった報告がある[28-30]。また、BaCeO₃系材料においては、輸率の観点から、ドーパ元素のイオン半径が小さい元素を添加した場合にプロトンの輸率が高くなること[31]や、ドーパ元素として Gd を添加した場合に高い電気伝導率を示すといったことが報告されている[2, 32]。また、複数のドーパ元素を添加した場合について、例えば、Y をドーパした BaZrO_{3-δ}に対し、Sc[33, 34]あるいは In[35]や Ga[35]などのイオン半径の小さいドーパ元素を加えた際に焼結性が向上するといったことが報告されている。BaCeO₃では、Y と In のコドーパの影響について、Y の増加により電気伝導性が上がることが報告されている[36]。また、BaZrO₃系と BaCeO₃系の固溶体については、第 5 章でも述べた通り Y と Yb をコドーパさせた材料について、高い電気伝導性と化学的安定性を有するとの報告[37-39]がある。このように、複数のドーパ元素の添加は、様々な効果を生み出す可能性を持つと考えられる。

そこで、本章では、ドーパ BaCeO_{3-δ}系材料とドーパ BaZrO_{3-δ}系材料の固溶体に着目し、ドーパ元素として BaZrO₃系のドーパ元素として有力候補である Y と、BaCeO₃系のドーパ元素として電気伝導率の観点から Gd、Yb をイオン半径の観点から Ga、Sc、In を選択し、これらのドーパ元素を Ba(Zr,Ce)O₃にそれぞれ 10mol%ドーパした固溶体 Ba(Ce_{0.7}Zr_{0.1})Y_{0.1}X_{0.1}O_{3-δ} (X=Ga, Sc, In, Yb, Gd) を作製し、化学的安定性及び電気伝導率及び漏れ電流を把握測定し、高効率 SOFC への適用性を検討した。

6.3 実験方法

6.3.1 サンプル準備

本研究にて使用した、プロトン伝導体材料であるペロブスカイト型酸化物粉末の詳細を下表 6-1 に示す。粉末はいずれも有機酸錯体合成法を用いて作製した (有限会社日下レアメタル研究所)。

表 6-1 粉末詳細

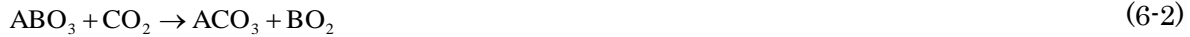
サンプル名称	省略名称	平均粒径 D ₅₀ [μm]	比表面積 [m ² g ⁻¹]
Ba(Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Ga _{0.1})O _{3-δ}	BZCYGa	0.65	6.3
Ba(Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Sc _{0.1})O _{3-δ}	BZCYSc	0.57	8.6
Ba(Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} In _{0.1})O _{3-δ}	BZCYIn	0.63	8.0
Ba(Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1})O _{3-δ}	BZCYYb	0.63	8.7
Ba(Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Gd _{0.1})O _{3-δ}	BZCYGd	0.59	7.0

6.3.2 化学的安定性評価

SOFC において、燃料極側に供給される CH₄ 燃料は一般的に下式に示す水蒸気改質の後、燃料極側に供給される。



この時発生する CO₂ と BaCeO₃ のような A²⁺B⁴⁺O₃ 型ペロブスカイト型酸化物の一部の材料との間で、特定の温度域で下記の反応式に記述されるような分解反応が生じることが知られている[18]。



式 (6-2) の反応の結果として、全体の重量変化が生じる[18]。熱天秤を用いてこの重量変化を検出することで、SOFC 作動温度域における CO₂ との反応性を評価することが出来る。図 6-1 に、熱天秤を用いた化学的安定性評価の実験装置 Thermo plus EVO2 TG8121 (株式会社リガク) の模式図を示す。熱天秤の測定では測定温度・環境において重量変化を伴う反応を生じない基準物質と、試料サンプルを用いて測定を実施する。試料サンプル側に重量変化を伴う反応が生じた場合の天秤の傾きから基準物質と試料サンプルとの重量差を連続的に検知することで試料サンプルの反応性が確認できる。本検討では基準物質として Al₂O₃ を選択し、試料サンプルと共にそれぞれ約 10 mg の粉末を Al₂O₃ 製の皿に入れ測定を実施した。試料サンプルには、表 6-1 で示す BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}X_{0.1}O_{3-δ} (X=Ga, Sc, In, Yb, Gd) (BZCYX) を用いた。図 6-2 に測定時の温度・ガスプログラムを示す。N₂ ガス 50 cc·min⁻¹ を供給しながら 20 °C·min⁻¹ で 1200°C まで昇温し、0.5 時間保持した後、供給ガスを N₂ から CO₂ に切り替え N₂ と同様 CO₂ を 50 cc·min⁻¹ で供給し、1200°C において 0.5 時間保持した後 0.5 °C·min⁻¹ の降温速度で 500°C まで降温した。500°C において、雰囲気ガスを CO₂ から N₂ に切り替えて、室温まで降温した。

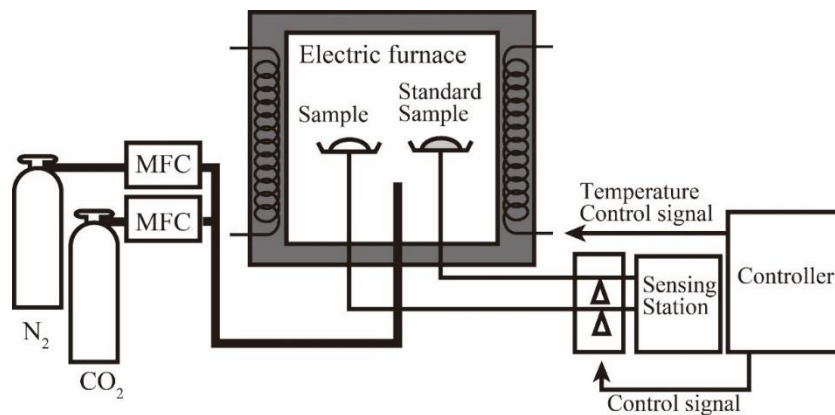


図 6-1 化学的安定性評価装置の模式図

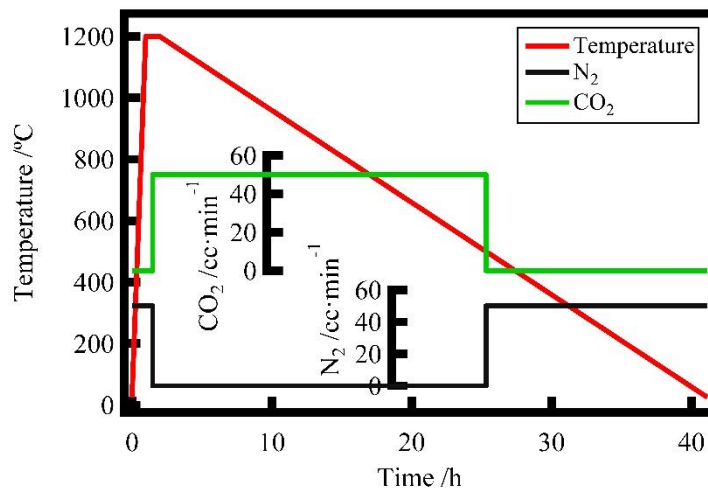


図 6-2 化学的安定性評価時の温度とガスプログラム

6.3.3 全電気伝導率測定

全電気伝導率測定サンプル用の粉末として、表 6-1 に示す、BZCYX を用いて全電気伝導率測定用のサンプルを作製した。サンプル作製法の詳細については、5.3.1 節で述べた通りである。測定サンプルの相対密度はいずれも 96%以上であることを確認した。

次に、図 6-3 に本検討で用いた直流四端子法を用いた電気伝導率測定装置を示す。評価方法の詳細については、5.3.2 節で述べた通りであり、全電気伝導率は式 (4-1) を用いて導出した。

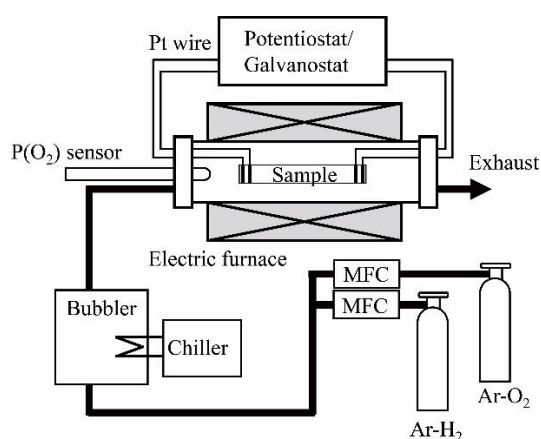


図 6-3 全電気伝導率測定装置

6.4 実験結果

6.4.1 化学的安定性評価

図 6-4 に、BZCYX について CO_2 雰囲気下で 1200°C から 500°C に降温した際の重量変化を示す。いずれのサンプルにおいても、式 (6-2) に示す反応により炭酸塩の生成が生じた。反応が生じた温度域としては、 BaZrO_3 が CO_2 と反応する温度 550°C [24, 40] と BaCeO_3 が CO_2 と反応する 1050°C [18, 24] の間の温度域で CO_2 との反応が生じる結果を得た。また、図 6-5 にドーパ元素 X (= Ga, Sc, In, Yb, Gd) のイオン半径と、 CO_2 との反応温度の関係を示す。ここで、図 6-5 の縦軸に示す CO_2 と BZCYX の反応温度は、反応が飽和するまでの半分の反応が終了した温度とした。ドーパ元素の半径は、Y と X (=Ga, Sc, In, Yb, Gd) を 1:1 の割合で添加していることから、Y と X の平均値として図 6-5 に示した。これより、ドーパ元素イオンの平均半径の増加と共に CO_2 との反応の開始温度が高温化する傾向を得た。これは、Matsumoto 等がドーパ元素種を変えた BaCeO_3 を用いて評価した結果と類似する傾向である [18]。このような傾向を示す理由として、今回用いたドーパ元素のイオン半径が小さい程、電気陰性度が大きく A サイトの Ba との結びつきが強くなり式 (6-2) の反応の進行を抑制することが一つの要因として考えられる。しかし、よりイオン半径が大きい側で飽和する傾向も確認できることから、別の要因を考える必要がありメカニズムの解明が課題として残る。また、SOFC の電解質材料への適用という観点からいずれの組成においても十分な化学的安定性を有しているとはいえ保護層などの対策が必要と考えられる。

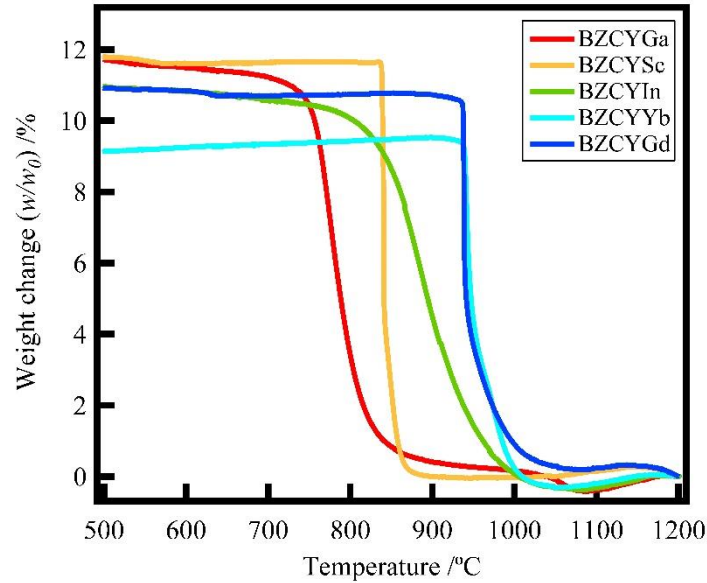


図 6-4 BZCYX を用いた場合の、CO₂ 暴露時の 500°C から 1200°C の温度域における重量変化

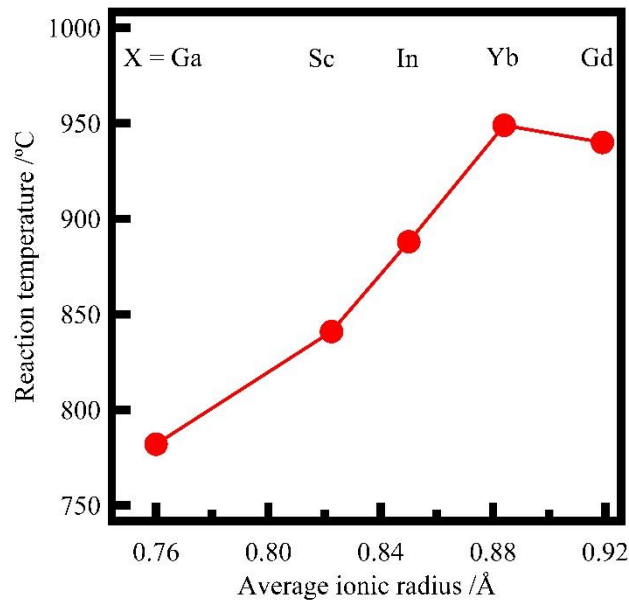


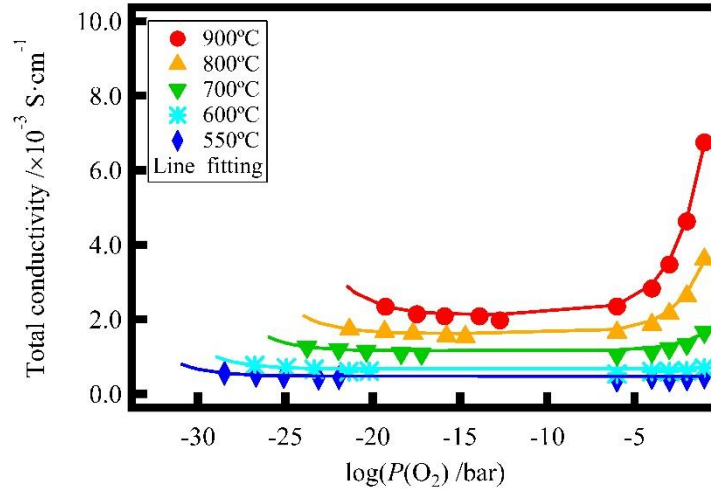
図 6-5 炭酸塩生成反応温度（飽和量に対し 50% の反応が終了する温度）とドーパ元素の平均イオン半径の関係

6.4.2 全電気伝導率測定

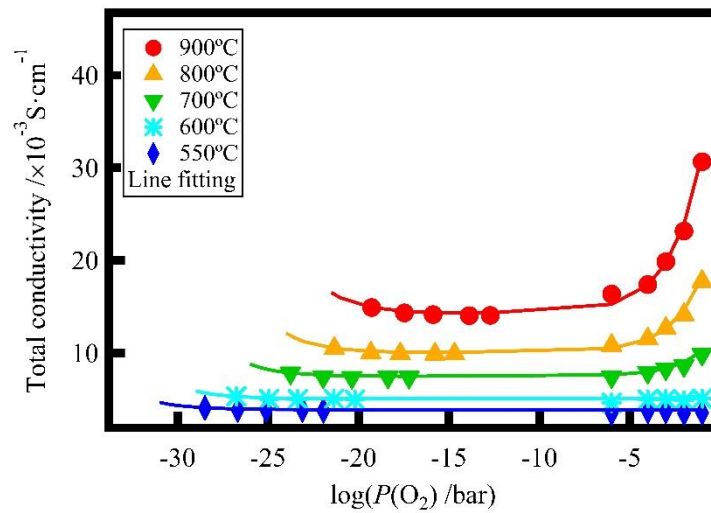
550°C から 900°C の温度域における BZCYX の全電気伝導率の酸素分圧依存性の測定結果を図 6-6 (a) ~ (e) に示す。実線は各温度におけるフィッティング曲線を示す。フィッティング方法は 5.5.1 節で述べたとおり式 (5-16) を用いた。図 6-6 (a) ~ (e) より、いずれのサンプルにおいても、低酸素分圧領域では、全電気伝導率は酸素分圧に依存せずほぼ一定の値を示した。一方で、高酸素分圧領域では、酸素分圧に応じて全電気伝導率が上昇し、酸素分圧の 1/4 乗に比例する傾向を示した。これは、アクセプタドープのペロブスカイト型のプロトン伝導性酸化物と同様の挙動である。高酸素分圧において、全電気伝導率が上昇するのは、次式 (6-3)



に示すように、高酸素分圧程、正孔濃度が高くなったためと考えられる。

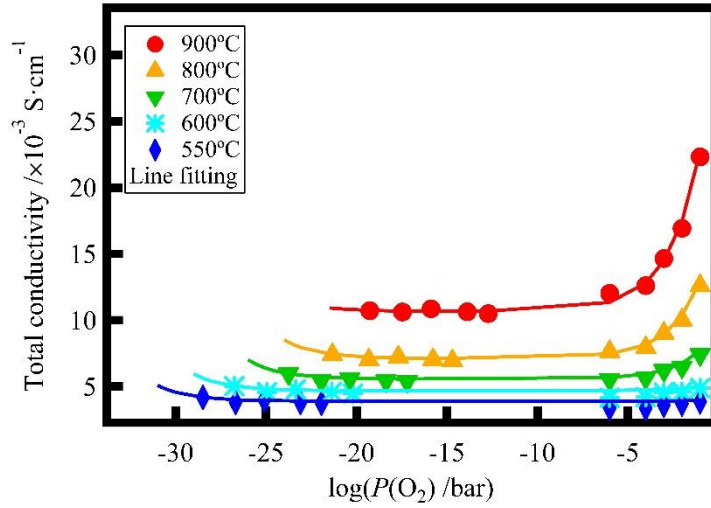


(a) BZCYGa

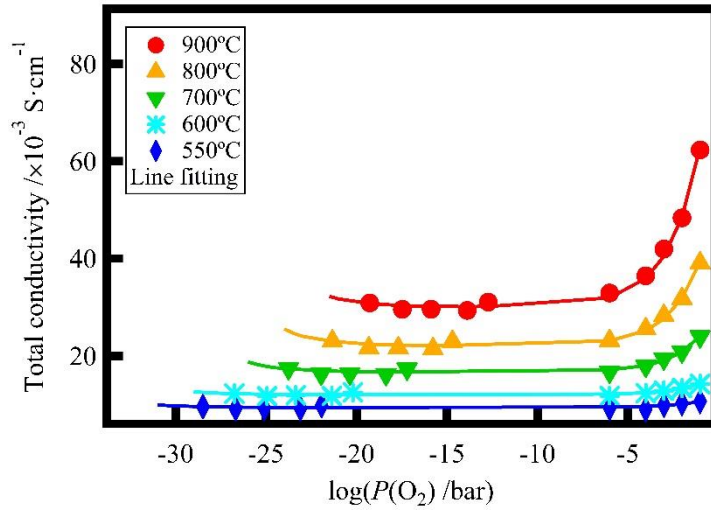


(b) BZCYSc

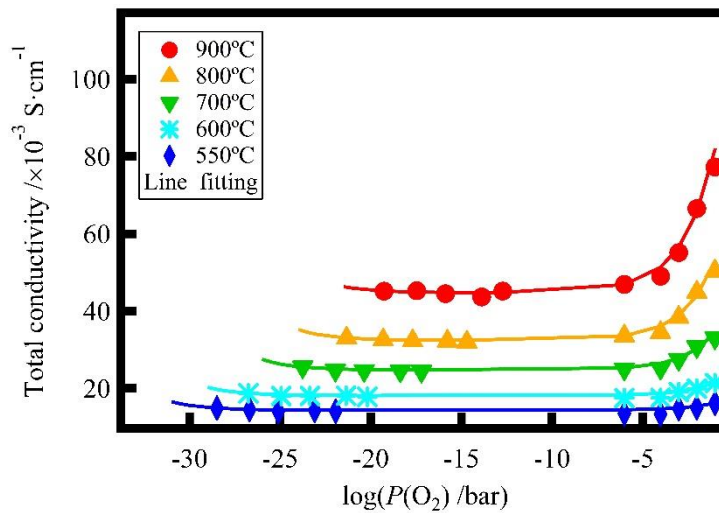
図 6-6 550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX の電気伝導率の酸素分圧依存性 ((a)BZCYGa, (b)BZCYSc, (c)BZCYIn, (d)BZCYYb, (e)BZCYGd)



(c) BZCYIn



(d) BZCYYb



(e) BZCYGd

図 6-6 550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX の電気伝導率の酸素分圧依存性 ((a)BZCYGa, (b)BZCYSc, (c)BZCYIn, (d)BZCYYb, (e)BZCYGd)

6.5 考察

6.5.1 各キャリアの伝導性解析

B サイトドーパの Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}系ペロブスカイト型プロトン伝導体材料における電荷担体はイオンと電子と正孔であることが知られており[41, 42]、全電気伝導率は次式で表現することができる。

$$\sigma_{\text{Total}} = \sigma_{\text{h}\cdot} + \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{e}\cdot} \quad (6-4)$$

ここで、 $\sigma_{\text{h}\cdot}$ 、 σ_{ion} 、 $\sigma_{\text{e}\cdot}$ はそれぞれ、正孔とイオンと電子の伝導率を示す。5.5.1 節で示したとおり式 (6-4) は酸素分圧を用いて

$$\sigma_{\text{Total}} = \sigma_{\text{h}\cdot}^0 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{e}\cdot}^0 \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (6-5)$$

と表すことができる。式 (6-5) を用いて、電気伝導率の測定結果をフィッティングした。フィッティングにより導出した BZCYX それぞれの σ_{ion} 、 $\sigma_{\text{h}\cdot}^0$ 、 $\sigma_{\text{e}\cdot}^0$ を表 6-2 に、図 6-7 に σ_{ion} と $\sigma_{\text{h}\cdot}^0$ の相関を示す。図よりイオン伝導性が増大するに伴いホール伝導性も増大することが分かる。次に、図 6-8 に希土類元素 (Sc, Yb, Gd) と土類金属元素 (第 13 族元素) (Ga, In) 毎の σ_{ion} と $\sigma_{\text{h}\cdot}^0$ の相関を示す。これより、各類似元素系においては、イオン半径が大きい程、イオン伝導とホール伝導が共に大きくなることが分かる。この原因として、より大きなドーパ元素を添加した場合に、格子が広げられ、正孔については式 (6-3) に示す反応が生じやすくなり正孔濃度が増加し、またプロトンについては、次式 (6-6) の反応が生じやすくなりプロトン濃度が増加することが要因として考えられる。



表 6-2 BZCYX の 550°C から 900°C における $\sigma_{\text{h}\cdot}^0$ 、 σ_{ion} および $\sigma_{\text{e}\cdot}^0$

材料	電荷キャリアの種類	550°C	600°C	700°C	800°C	900°C
BZCYGa	$\sigma_{\text{h}\cdot}^0$	4.73×10^{-4}	6.65×10^{-4}	1.15×10^{-3}	1.62×10^{-3}	2.12×10^{-3}
	σ_{ion}	1.90×10^{-8}	6.17×10^{-5}	8.59×10^{-4}	3.48×10^{-3}	8.19×10^{-3}
	$\sigma_{\text{e}\cdot}^0$	5.90×10^{-12}	1.90×10^{-11}	1.20×10^{-10}	4.90×10^{-10}	3.30×10^{-9}
BZCYSc	$\sigma_{\text{h}\cdot}^0$	3.87×10^{-3}	5.05×10^{-3}	7.46×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.43×10^{-2}
	σ_{ion}	1.09×10^{-6}	4.19×10^{-4}	4.88×10^{-3}	1.46×10^{-2}	3.05×10^{-2}
	$\sigma_{\text{e}\cdot}^0$	1.40×10^{-11}	4.70×10^{-11}	4.20×10^{-10}	2.10×10^{-9}	9.40×10^{-9}
BZCYIn	$\sigma_{\text{h}\cdot}^0$	3.91×10^{-3}	4.69×10^{-3}	5.56×10^{-3}	7.12×10^{-3}	1.07×10^{-2}
	σ_{ion}	6.69×10^{-5}	5.33×10^{-4}	3.81×10^{-3}	1.03×10^{-2}	2.16×10^{-2}
	$\sigma_{\text{e}\cdot}^0$	2.10×10^{-11}	7.10×10^{-11}	4.60×10^{-10}	1.40×10^{-9}	1.10×10^{-9}
BZCYYb	$\sigma_{\text{h}\cdot}^0$	9.41×10^{-3}	1.20×10^{-2}	1.67×10^{-2}	2.21×10^{-2}	3.01×10^{-2}
	σ_{ion}	2.15×10^{-3}	4.05×10^{-3}	1.31×10^{-2}	3.08×10^{-2}	5.86×10^{-2}
	$\sigma_{\text{e}\cdot}^0$	9.50×10^{-12}	3.60×10^{-11}	6.50×10^{-10}	3.40×10^{-9}	9.10×10^{-9}
BZCYGd	$\sigma_{\text{h}\cdot}^0$	1.44×10^{-2}	1.81×10^{-2}	2.47×10^{-2}	3.24×10^{-2}	4.48×10^{-2}
	σ_{ion}	3.25×10^{-3}	5.97×10^{-3}	1.73×10^{-2}	3.68×10^{-2}	6.63×10^{-2}
	$\sigma_{\text{e}\cdot}^0$	3.90×10^{-11}	1.20×10^{-10}	8.80×10^{-10}	2.80×10^{-9}	6.60×10^{-9}

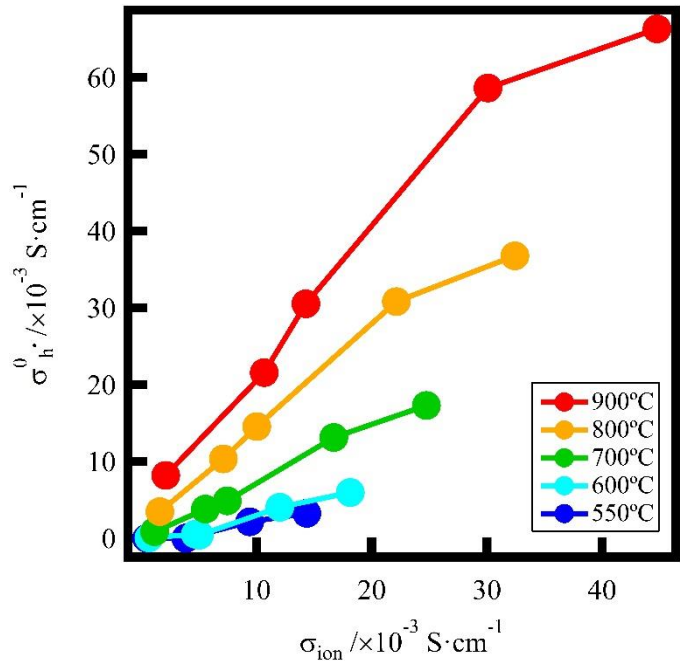
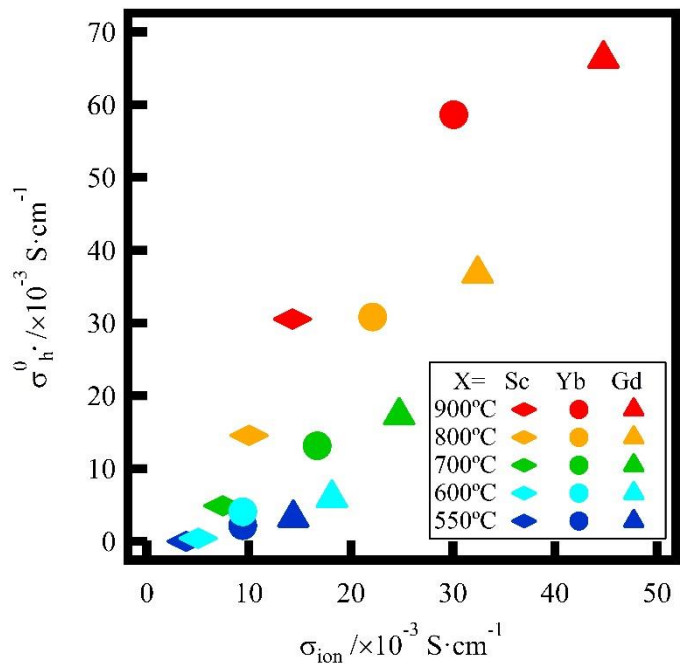
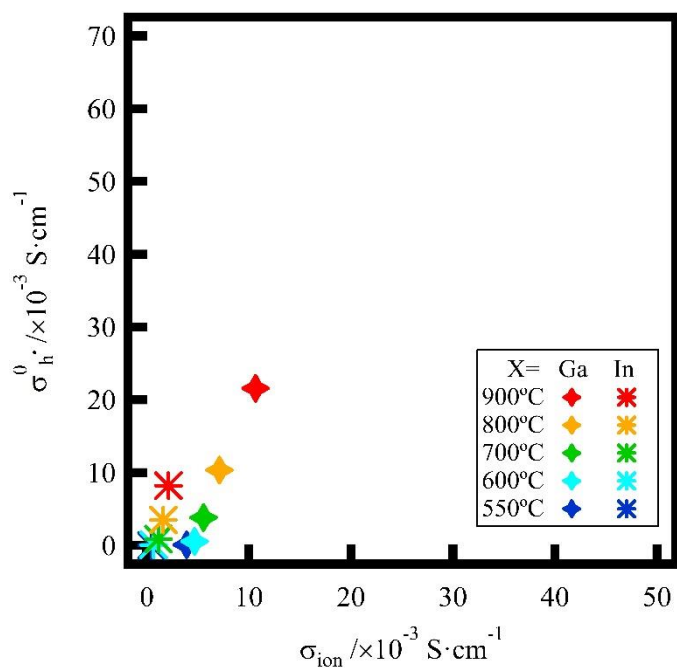


図 6-7 550°Cから 900°Cにおけるイオン伝導とホール伝導性の関係



(a) 希土類 (X=Sc, Yb, Gd)

図 6-8 550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX のイオン伝導性とホール伝導性の相関の酸素分圧依存性 ((a)希土類、(b)土類)



(b) 土類 (X=Ga, In)

図 6-8 550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX のイオン伝導性とホール伝導性の相関の酸素分圧依存性 ((a)希土類、(b)土類)

6.5.2 SOFC に適用時の漏れ電流解析

ここでは BZCYX を SOFC の電解質として適用した場合に、マイナーな電荷キャリアである正孔や電子によって生じる漏れ電流について考察する。漏れ電流が生じると、燃料ガスが有する化学エネルギーが電気エネルギーに変換されることなく無駄に消費されてしまうため、漏れ電流量をできるだけ抑制することが求められる。図 6-9 に表 6-2 で分離した各キャリア毎の伝導性を用いて 550°C から 900°C における、全電気伝導率に対するイオン伝導率の占める割合の酸素分圧依存性を示す。図 6-9 において、イオン輸率が高い程、マイナーな電荷キャリアの影響が抑えられるため、イオン輸率が高い方が好ましい。

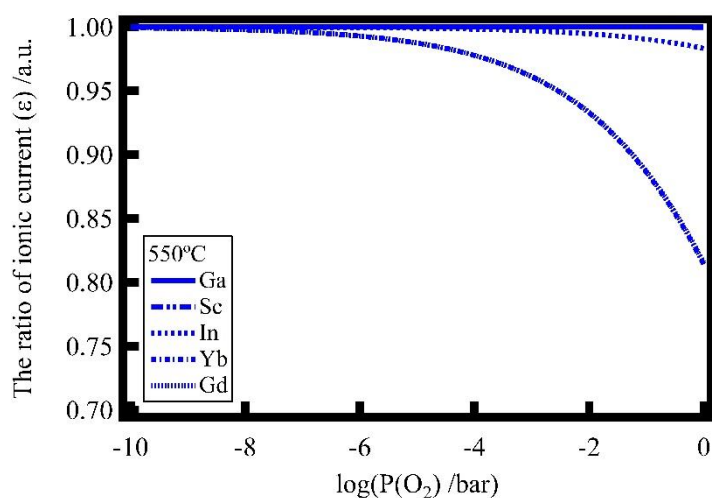
図 6-9 より、800°C 以上では、 σ_{ion} の大きさが比較的に大きいため σ_{ion} の大きさの順番と、イオン輸率の順番が同じ傾向を示した。700°C 以下では、明確な規則性を示さなかった。また、低温程イオン輸率が高い結果を得た。

次に、各材料を SOFC の電解質として適用した際の漏れ電流を算出する。漏れ電流の算出方法の詳細については、5.5.2 節で述べたとおりである。式 (5-48)~式 (5-50) を用いて全電流と漏れ電流を導出した [43]。

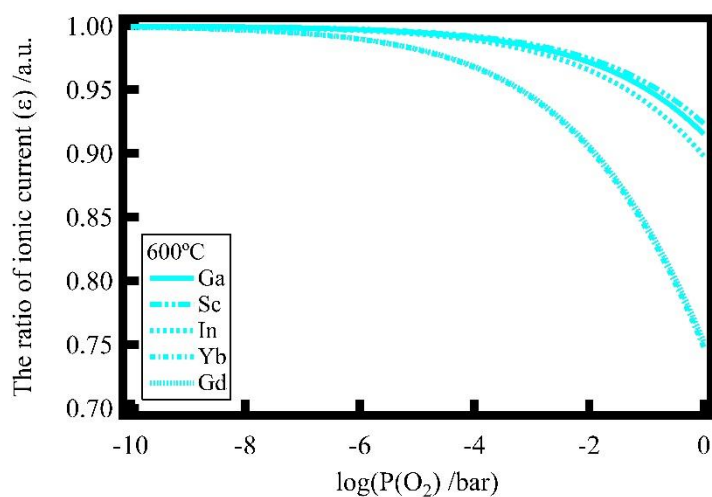
図 6-10 に、550°C と 600°C において BZCYX を SOFC の電解質として適用した際の全電流に対する漏れ電流の割合を計算した結果を示す。計算時には、電解質の ASR を YSZ を電解質として使用した時の典型的な値と同等の $0.383 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ [1, 44] として計算を実施した。表 6-3 に、電解質膜厚とイオン電流を $0.25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ とした時の電解質膜厚と漏れ電流および漏れ電流の取出し電流に対する割合を示す。以上より、BZCYSc を用いた時に、漏れ電流を最も抑制でき、550°C において 0.7%、600°C において 3.7% となった。このことから、ドーパ元素の選択により漏れ電流を効果的に抑制可能であると考えられる。

表 6-3 電流密度 $0.25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ における電解質膜厚と漏れ電流の取出し電流に対する割合

サンプル 名称	550°C			600°C		
	電解質膜厚 [μm]	漏れ電流量 [mA]	漏れ電流割 合 [%]	電解質膜厚 [μm]	漏れ電流量 [mA]	漏れ電流割 合 [%]
BZCYSc	15	1.7	0.7	19	9.1	3.7
BZCYIn	15	4.8	1.9	18	13.3	5.3
BZCYGa	2	5.6	2.2	3	15.5	6.2
BZCYYb	36	13.9	5.6	46	21.5	8.6
BZCYGd	55	16.1	6.4	69	23.0	9.2

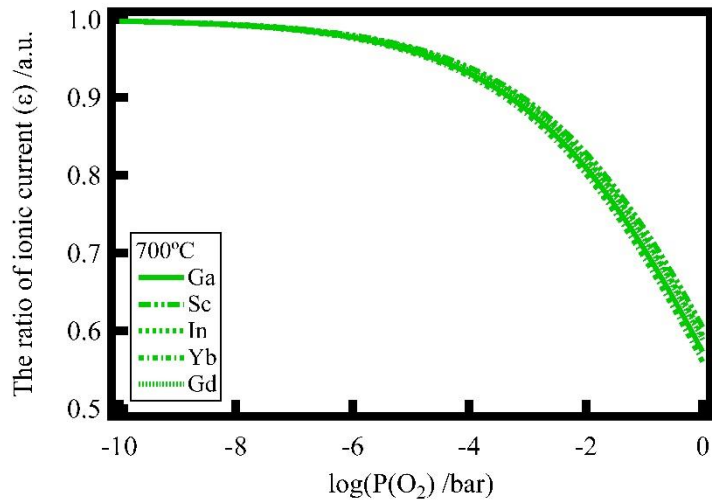


(a) 550°C

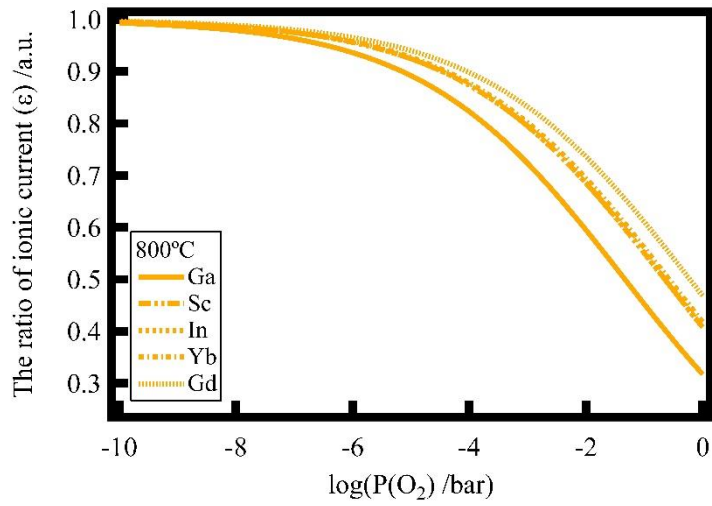


(b) 600°C

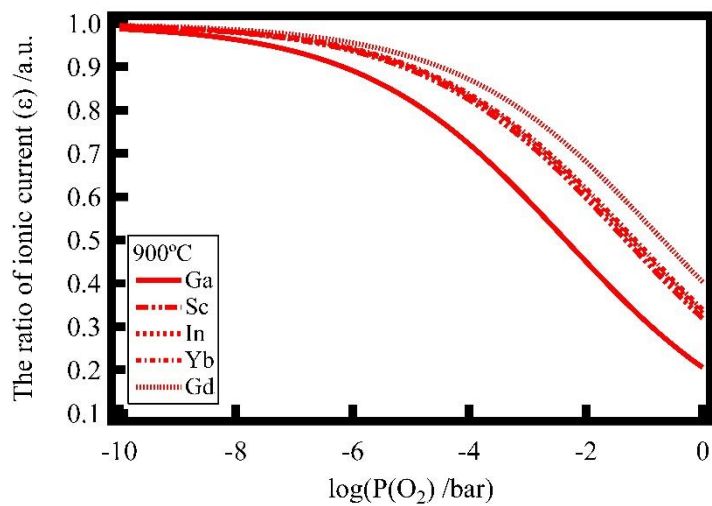
図 6-9 550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX の全電気伝導率に対するイオン伝導性の占める割合の酸素分圧依存性 ((a)550°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C)



(c) 700°C

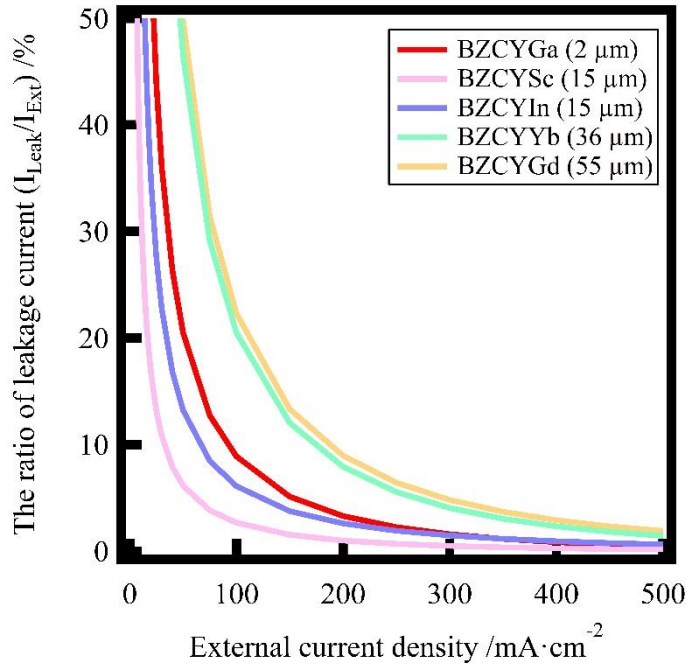


(d) 800°C

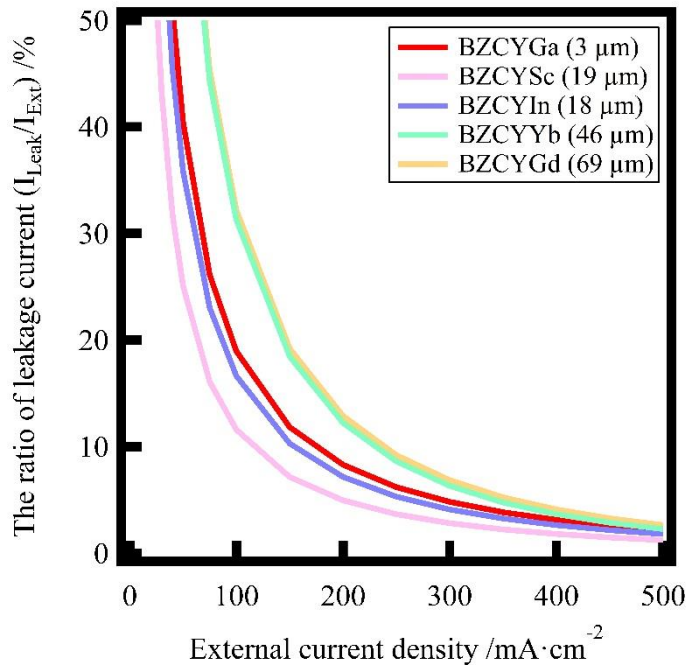


(e) 900°C

図 6-9 550°Cから 900°Cの温度域における、BZCYX の全電気伝導率に対するイオン伝導性の占める割合の酸素分圧依存性 ((a)550°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C)



(a) 550°Cにおける漏れ電流解析結果



(b) 600°Cにおける漏れ電流解析結果

図 6-10 550°Cと 600°Cにおける、BZCYX を SOFC 電解質として適用した際の全電流に対する漏れ電流の割合 ((a) 550°Cにおける漏れ電流解析結果、(b) 600°Cにおける漏れ電流解析結果)

6.6 結論：コドープ Ba(Ce,Zr)O_{3-δ}系材料の SOFC 電解質材料への適用可能性

本章では、プロトン伝導体を用いた高効率 SOFC の実現可能性を検討した。材料として SOFC 電解質の候補材料である BaZrO₃ と BaCeO₃ の固溶体について 2 種類のドープ元素をコドープした BZCYX (X=Ga, Sc, In, Yb, Gd) を用いて、化学的安定性と電気伝導率と漏れ電流を把握することで、SOFC への適用可能性を検討した。

- ・熱天秤を用いた化学的安定性評価により、ドープ元素の平均イオン半径が小さい程、化学的安定性が向上する結果を得た。ただし、本研究で用いたいずれの組成においても、SOFC 作動温度域で炭酸塩を生じるため、燃料極側に保護膜などの対策が必要と考えられる。

- ・全電気伝導率測定により、いずれの組成においても、高酸素分圧側において酸素分圧の 1/4 乗に比例しアクセプタドープのペロブスカイト型のプロトン伝導性酸化物と同様の傾向を得た。

- ・電荷キャリア毎に伝導性を分離することで、イオン伝導性の上昇に伴いホール伝導性も上昇することを明らかにした。

- ・漏れ電流の観点から、BZCYSc を用いた際に、漏れ電流を最も抑制可能でありその際の、漏れ電流は 550℃でイオン電流に対して 0.7%、600℃において 3.7%となることを明らかにした。

以上の結果からドープ Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}系材料を SOFC 電解質材料として適用した際に、ドープ元素の選択によって漏れ電流の影響を低減可能であるが、化学的安定性について課題が残ることを明らかにした。

参考文献

- [1] Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki, *Sci. Rep.* (2015).
- [2] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, *Solid State Ionics* **44** (1991) (3–4) 305.
- [3] T. He, K.D. Kreuer, Y.M. Baikov, J. Maier, *Solid State Ionics* **95** (1997) (3–4) 301.
- [4] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **52** (1992) (1) 99.
- [5] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, *Solid State Ionics* **168** (2004) (3–4) 299.
- [6] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **3** (1981) 359.
- [7] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *Journal of The Electrochemical Society* **135** (1988) (2) 529.
- [8] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, *Solid State Ionics* **9** (1983) 1021.
- [9] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, *Solid State Ionics* **61** (1993) (1) 65.
- [10] M.K. Paria, H.S. Maiti, *Solid State Ionics* **13** (1984) (4) 285.
- [11] H. Uchida, H. Yoshikawa, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **35** (1989) (3–4) 229.
- [12] Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, S.M. Haile, *Nat Mater* **12** (2013) (7) 647.
- [13] S.V. Bhide, A.V. Virkar, *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999) (6) 2038.
- [14] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, *Journal of Materials Science* **36** (2001) (5) 1149.
- [15] C.W. Tanner, A.V. Virkar, *Journal of The Electrochemical Society* **143** (1996) (4) 1386.
- [16] F. Iguchi, T. Tokikawa, T. Miyoshi, T. Tsurui, Y. Nagao, N. Sata, H. Yugami, *ECS Transactions* **7** (2007) (1) 2331.
- [17] F. Iguchi, T. Tsurui, N. Sata, Y. Nagao, H. Yugami, *Solid State Ionics* **180** (2009) (6–8) 563.
- [18] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara, *Electrochemical and Solid State Letters* **10** (2007) (4) B77.
- [19] Y. Yamazaki, P. Babilo, S.M. Haile, *Chemistry of Materials* **20** (2008) (20) 6352.
- [20] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* **125** (1999) (1–4) 285.
- [21] S. Wienströer, H.D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **101** (1997) 1113.
- [22] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **138** (2000) (1–2) 91.
- [23] X. Ma, J. Dai, H. Zhang, D.E. Reisner, *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) (5–6) 1252.
- [24] J. LÜ, L. Wang, L. Fan, Y. Li, L. Dai, H. Guo, *Journal of Rare Earths* **26** (2008) (4) 505.
- [25] H. Wang, R. Peng, X. Wu, J. Hu, C. Xia, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) (11) 2623.
- [26] J.-H. Kim, Y.-M. Kang, M.-S. Byun, K.-T. Hwang, *Thin Solid Films* **520** (2011) (3) 1015.
- [27] Z. Shi, W.P. Sun, W. Liu, *J. Power Sources* **245** (2014) 953.
- [28] K.D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics* **145** (2001) (1–4) 295.
- [29] K.D. Kreuer, *Ann. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 333.
- [30] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, *Chemistry of Materials* **21** (2009) (13) 2755.

- [31] H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida, *Solid State Ionics* **70–71, Part 1** (1994) (0) 267.
- [32] K.H. Ryu, S.M. Haile, *Solid State Ionics* **125** (1999) (1–4) 355.
- [33] A.K. Azad, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* **178** (2007) (7–10) 635.
- [34] S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, K. Kishida, S. Harada, H. Inui, Y. Awakura, *Journal of The Electrochemical Society* **155** (2008) (6) B581.
- [35] N. Ito, H. Matsumoto, Y. Kawasaki, S. Okada, T. Ishihara, *Solid State Ionics* **179** (2008) (9–10) 324.
- [36] F. Zhao, Q. Liu, S. Wang, K. Brinkman, F. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) (9) 4258.
- [37] L. Yang, S.Z. Wang, K. Blinn, M.F. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M.L. Liu, *Science* **326** (2009) (5949) 126.
- [38] Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, M. Liu, *J. Power Sources* **196** (2011) (23) 9980.
- [39] M.F. Liu, W.P. Sun, X.X. Li, S. Peng, D. Ding, D.C. Chen, M.L. Liu, H.C. Park, *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) (34) 14743.
- [40] D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* **273** (2015) 716.
- [41] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, *Solid State Ionics* **179** (2008) (39) 2240.
- [42] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, *Solid State Ionics* **180** (2009) (2–3) 127.
- [43] T. Somekawa, Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki, *International Journal of Hydrogen Energy* **41** (2016) (39) 17539.
- [44] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (2008) (20) 5375.

第7章 総括

7.1 本研究のまとめ

本研究では、SOFCの高効率化の観点から、酸化物イオン伝導 SOFC において共通の課題である空気極側の大きな電圧損失に着目し、これまで検討されて来なかった空気極側中間層と電解質界面に発生する高抵抗な固溶層 (Ce,Zr)O₂ について、その厚さを低減する手法を見出すと共にその機構を考察した。本検討により、現在主に用いられている GDC に対し、YDC や LDC を用いた場合に高抵抗固溶層の厚さを低減出来ることを明らかにした。固溶層厚さ低減機構として、中間層側のドーパ元素により CeO₂ 系材料中に導入される局所歪みと酸素空孔の移動の制限が CeO₂ 中の Ce の拡散を阻害し高抵抗層の生成が抑制される機構を推論した。さらに、ドーパ元素濃度の影響について検討し、ドーパ元素濃度に対し生成する高抵抗層の厚さは極小値を有することを明らかにした。これらの成果により、中間層のドーパ元素種と濃度を制御することで酸化物イオン伝導 SOFC において共通の課題である空気極側の大きな電圧損失を抑制し、SOFC の効率向上に貢献することが出来る。

また、プロトン伝導 SOFC において、SOFC の高効率化の観点から漏れ電流に着目し新たな材料の評価軸として取り上げ、プロトン伝導体を SOFC の電解質材料として適用した際の発電効率低下に与える影響を明らかにするとともに、その評価方法および解析方法を開発した。この解析により、低温条件、高電流密度条件において漏れ電流を抑制できることを明らかにした。さらに、その漏れ電流の観点を評価軸に加えて、有力候補材料であるドーパ Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}系材料について、これまで詳細に検討されていない 2 種類のドーパ元素の同時添加が化学的安定性、電気伝導性と漏れ電流に与える影響を評価し、高効率 SOFC への適用可能性を検討した。この検討により、ドーパ元素の平均イオン半径が小さくなるほど化学的安定性が向上することと、同一元素群のドーパ元素を添加した場合に、ドーパ元素のイオン半径の増大と共にイオン伝導性と正孔伝導性の双方が増大することを明らかにした。漏れ電流について、ドーパ元素として Y と Sc を用いた場合に最小化できることを明らかにした。これらの成果により、ドーパ Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}系材料の課題と共に開発の方向性を明らかにし、高効率プロトン伝導 SOFC の早期実現に貢献することが出来る。

第 2 章では、本研究で使用した実験方法の概略を説明した。SOFC のセル・スタックはセラミックスから構成されており、セラミックスはその材料状態毎に特有の特性を有するため、再現性良く SOFC セルを作製するためには、材料状態毎に特性を管理する必要がある。そこで、SOFC セル作製プロセスにおいて重要な材料状態である粉体と焼結体に着目し、本研究で扱う特性についての測定装置と測定原理を述べた。

第 3 章、第 4 章では、酸化物イオン伝導体を用いた SOFC の高効率化のために空気極側中間層について検討を実施した。酸化物イオン伝導電解質材料として広く使用されている YSZ を用いた SOFC において、電解質と空気極の間に中間層として CeO₂ 系材料が挿入されている。この中間層と電解質との接合界面では、高抵抗固溶層 (Ce,Zr)O₂ が形成され、効率低下の要因となる。第 3 章では、この高抵抗固溶層の厚さに対し、中間層材料である CeO₂ 系材料のドーパ元素種が与える影響について検討した。高抵抗固溶層の厚さについて、ドーパ元素種が異なる CeO₂ 系材料と YSZ 電解質の積層体の断面を観察し、CeO₂ 系中間層と YSZ 電解質の界面の Ce の拡散挙動を分析することで、界面における Ce の見掛けの拡散係

数の温度依存性を導出し、ドーパ元素種により高抵抗固溶層の厚みが異なることを明らかにした。現在一般的に使用されている CeO_2 系中間層材料である GDC に対し、YDC を用いた際に、高抵抗固溶層の厚さを低減することが可能であることを明らかにした。また、この機構として、中間層材料である CeO_2 系材料のドーパ元素による CeO_2 系材料中の Ce 拡散への影響を考察した。以上より、酸化物イオン伝導 SOFC の課題である空気極側の大きな電圧損失の解決法として、空気極側に生成する高抵抗層の厚さ低減化手法を見出した。

続いて、第 4 章では、ドーパ元素濃度が高抵抗固溶層の厚さに与える影響を把握するために、YDC のドーパ元素濃度を 5mol% から 40mol% まで変化させた時の、高抵抗固溶層の厚さを把握した。高抵抗固溶層の厚さについて、YDC 中間層と YSZ 電解質の積層体の断面を分析し、YDC 中間層と YSZ 電解質界面の Ce の拡散挙動を分析した。分析を実施した温度域において、ドーパ元素濃度が 20mol% まではドーパ元素濃度の上昇と共に、高抵抗固溶層の厚みが減少し、ドーパ元素濃度が 20mol% を超過すると、高抵抗固溶層の厚さの減少が飽和傾向を示した。また、YDC 中間層を酸化物イオン伝導 SOFC に適用した際の電圧低下量を見積もるために、各ドーパ元素濃度の YDC 単体と YDC と YSZ の混合体の電気伝導率を測定した。YSZ 単体の電気伝導率は、ドーパ元素濃度 20mol% の時に極大値を示した。混合体の電気伝導率は、いずれのドーパ元素濃度の YDC を用いた場合も YDC 濃度の増加と共に減少し極小値を示した後、再び上昇する傾向を示し、その低下度合いはいずれのドーパ元素濃度においても同レベルである結果を得た。これらの結果を基に、電圧低下量を算出し、ドーパ元素濃度を 20mol% とした時に、最も電圧低下を抑制し高効率化できることを明らかにした。以上により、ドーパ元素濃度が高抵抗層に与える影響を厚さと電気伝導性の両側面から明らかにし、高抵抗層における電圧損失を最小化する最適ドーパ元素濃度を見出した。

第 5 章、第 6 章では、更なる高効率化を目的として、プロトン伝導体を用いた SOFC について検討した結果を述べた。プロトン伝導電解質はこれまでも数多くの材料が報告されているが、従来、プロトン伝導体材料は、専ら SOFC の低温化の目的で研究が進められてきた背景もあり SOFC の高効率化の観点からの検討例は少く、第 5 章では、新たな材料の評価軸として漏れ電流に着目しプロトン伝導体を SOFC の電解質に適用した際に、材料特性による漏れ電流が効率に与える影響を明らかにした。材料として、ドーパ $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})\text{O}_{3-\delta}$ 系材料の中でも高い電気伝導性を示すと報告がある $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) を用いて材料評価方法および解析方法を検討した。緻密な BZCYYb の直方体試料を作製し、温度と酸素分圧を制御した電気炉に試料を設置しその電気伝導率を測定した。電気伝導率測定結果を、イオン、正孔、電子の電荷キャリア毎の電気伝導率に分離することで、電子電流とイオン電流の内訳を明らかにし、プロトン伝導体を SOFC の電解質として適用した際の電子電流による漏れ電流を算出した。漏れ電流は、燃料の持つ化学エネルギーを電力として使用すること無く無駄に消費するため、可能な限り低減することが必要であるが、BZCYYb を用いた場合に、550°C で 5.6%、600°C で、8.6% 程度存在すること示し、BZCYYb の課題を明らかにした。また一方で、本解析により低温、高電流密度条件では漏れ電流量を抑制できることを明らかにした。以上の結果より、プロトン伝導体を用いて SOFC の高効率化を実現するためには、漏れ電流の観点の評価が必須であることを示し、その評価方法および解析方法を明らかにした。

次に第 6 章では、高効率 SOFC の実現可能性を検討するために、2 種類のドーパ元素をコドーパした $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})\text{O}_{3-\delta}$ 系材料について、化学的安定性と電気伝導性及び漏れ電流を把握した。化学的安定性につ

いて CO₂ 環境下において、1200℃から 500℃に降温させた時の重量変化を熱天秤を用いて測定し、ドーパ元素の平均イオン半径が小さい程化学的安定性が高い傾向を示すことを明らかにした。電気伝導率について電気伝導率の酸素分圧依存性と温度依存性を測定した後、キャリア毎の電気伝導率に分離した。いずれの測定温度においても、イオン伝導性が增大すると共に正孔伝導性が增大する結果を得た。これらの結果を用いて SOFC に適用した場合の漏れ電流を算出し、BZCYS_cにおいて漏れ電流が最小となり、550℃において 0.7%、600℃において 3.7%の漏れ電流となることを明らかにした。以上の結果からコードープ Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}系材料を SOFC 電解質材料として適用した際に、ドーパ元素の選択によって漏れ電流の影響を低減可能であるが、化学的安定性について課題が残ることを明らかにした。

以上のように、SOFC セルの構成材料に着目し、酸化物イオン伝導 SOFC およびプロトン伝導 SOFC それぞれについて発電効率向上に資する材料開発の方針を示した。

7.2 将来展望

7.2.1 本研究の成果の波及効果

・カチオン拡散制御技術の応用

本研究では、酸化物イオン伝導 SOFC において空気極側の共通の課題である高抵抗固溶層 (Ce,Zr)O₂ の厚さに着目し、その制御方法を明らかにした。この方法は、SOFC セル・スタック構造に依存せず活用可能な方法であり、酸化物イオン伝導 SOFC の発電効率の底上げに広く貢献することが出来る。また、本研究において得られたカチオンの移動機構に関する知見を SOFC 電極材料に適用することで、電気伝導性や電極反応活性の観点から最適な界面構造の実現を期待することが出来る。さらに、SOFC のみにとどまらず、セラミックス材料への様々なカチオン種の添加に応用することで、新規特性および新規材料開発の実現への貢献を期待することが出来る。

・プロトン伝導 SOFC 開発の加速

本研究で開発した漏れ電流の評価・解析手法を用いることで、セル化開発の前段階で材料の適用可能性を判断することが出来るため、プロトン伝導 SOFC の開発を加速することが出来る。また、今回明らかにしたプロトン伝導性と正孔伝導性に関する知見は、ポテンシャル分布解析等の数値解析への展開を期待できる。さらに、SOFC 分野だけでなく、水素分離膜や、水蒸気分解等のプロトン伝導性材料を扱う分野のそれぞれの用途に適した材料開発への貢献を期待出来る。

7.2.2 今後の研究開発課題

・エネルギー機器に求められる超長期の現象理解及び耐久性とコストの両立

本検討では、SOFC 作製プロセス時に生じるカチオンの移動現象を扱ったが、SOFC のようなエネルギー機器は 10 年という超長期に渡る耐久性が求められるため、より長い時間スケールにおいて SOFC 運転環境下のカチオン移動現象についての理解を深める必要がある。加えて、今後更なる発電効率の向上のためには、空気極反応活性が高くかつ電解質との両立性が高い新しい空気極材料の開発が望まれる。また、反応活性場の増大のために、三相界面を拡大するためのナノレベルで制御された材料開発が望まれる。一方で、ナノレベルにおける材料開発は高いプロセスコストが課題であり、特に耐久性とコストの両面からの取組が必要である。

・化学的安定性向上の機構解明及び粒界におけるプロトン伝導機構の解明

本研究では、プロトン伝導 SOFC を用いた高効率 SOFC の実現のための課題を明らかにするために、特に漏れ電流に着目して検討し、その影響と評価方法を明らかにした。漏れ電流の他にも、プロトン伝導体を用いて SOFC の高効率化を実現するためには、化学的安定性確保は必須要件である。化学安定性についてドーパ元素が与える影響について現象論的には明らかになったが、その機構については十分な理解が進んでおらず機構解明が課題である。また、プロトン伝導体の伝導機構についても、現段階ではバルク体を前提とした検討が主に進められており、粒界におけるプロトン伝導機構については十分な理解が進んでいるとはいえその機構解明が課題である。更に、高効率 SOFC の実現の観点から、電解質材料の開発に加えて、活性が高く電解質材料との両立性を有する空気極材料の開発が望まれる。また、SOFC セルを作製するセル化プロセスの開発や、耐久性の確認のために長期間の運転実績を積み上げることが望まれる。

謝辞

本論文は、九州大学副学長 佐々木一成主幹教授のご指導の下 2014 年から実施いたしました固体酸化物形燃料電池の高効率化に関する研究の成果であります。本研究は、佐々木一成主幹教授のご指導、ご鞭撻頂いて初めて到達できた成果であり深く感謝の意を表すとともに、厚くお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、副査として多くのご助言を賜りました九州大学稲盛フロンティア研究センター 山崎仁丈教授、九州大学水素エネルギー国際研究センター 林灯教授、谷口俊輔教授、九州大学大学院工学研究院 白鳥祐介准教授に、心から感謝申し上げます。

研究の遂行、投稿論文等あらゆる面で多大なるご指導いただきました九州大学客員教授 松崎良雄氏に深く感謝を申し上げます。

実験結果について種々のご助言を賜りました九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所 松本広重教授に感謝申し上げます。本研究を共に取り組んでまいりました九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター 立川雄也助教、九州大学共進化社会システム創成拠点 菅原万里子氏に心からお礼申し上げます。

また、本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構の研究成果展開事業センター・オブ・イノベーション (COI) プログラムにより、助成を受けたものであります。関係各位に感謝申し上げます。

本研究は東京ガス株式会社基盤技術部エネルギーシステム研究所における固体酸化物形燃料電池開発の一環として遂行されたものであります。企業の研究部門において、基礎的な研究開発の重要性に深いご理解を賜り、研究を遂行できる最高の機会と環境を与えて頂きました前エネルギーシステム研究所長 矢加部久孝博士、現エネルギーシステム研究所長 藤田頭二郎博士に心から御礼申し上げます。業務と研究を両立する上で、ご協力ご支援を賜りました SOFC 技術チームリーダー 天羽伸二氏に深くお礼申し上げます。また、固体酸化物形燃料電池の研究開発業務を共に進める中で、共に困難を乗り越え、貴重なご意見を頂いたチームの同僚に御礼申し上げます。

長年にわたり研究を応援してくれた両親と兄に感謝いたします。最後に、研究活動を常に支え続けてくれた妻 久子に特別な感謝を捧げます。