

複写可

ペロブスカイト緻密薄膜を用いた
酸素還元反応の機構解析



平成 20 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

杉森 仁徳

目次

第1章 序論	…1
1 はじめに	…2
2 燃料電池	…3
2-1 電池の分類	…3
2-2 燃料電池の構成	…4
2-3 燃料電池の種類と特徴	…4
2-4 各種燃料電池の反応式	…7
3 固体酸化物型燃料電池(SOFC)	…9
4 空気極	…11
5 ペロブスカイト(perovskite)型構造	…12
6 本研究の目的	…13
第2章 実験	…15
1 PLD 薄膜電極の作製	…16
1-1 電極材料の合成	…16
1-2 PLD 法	…17
2 X 線回折測定による評価	…18
3 電気化学測定	…20
3-1 直流分極測定	…20
3-2 交流インピーダンス測定	…21
3-3 測定用セルの作製	…22
3-4 インピーダンスに関する基本原理	…22
3-5 Z'' vs Z' 複素平面プロットにおける半円の発生	…25
第3章 結果と考察	…30
1 PLD 薄膜電極の評価	…31
1-1 電極材料の X 線回折測定	…31
1-2 PLD 薄膜電極の X 線回折測定	…32
2 PLD 薄膜電極の電気化学測定	…33

2-1	直流分極測定	…33
2-2	交流インピーダンス測定	…33
2-2-1	酸素分圧依存性	…33
2-2-1-1	交流インピーダンス測定結果	…33
2-2-1-2	インピーダンススペクトルの詳細解析	…35
2-2-1-3	表面反応抵抗(R3)の Co-Fe 組成比依存性	…36
2-2-1-4	表面反応抵抗(R3)の酸素分圧依存性	…37
2-2-2	温度依存性	…41
2-2-2-1	交流インピーダンス測定結果	…41
2-2-2-2	アレニウスプロットと活性化エネルギー	…42
2-2-3	酸素分圧-温度依存性	…46
2-2-3-1	交流インピーダンス測定結果	…46
2-2-3-2	アレニウスプロットと活性化エネルギー	…47
 第4章 総括		 …49
参考文献		…52
おわりに		…54

第 1 章 序論

1 はじめに

産業革命以降の技術革新によって、現在の文明社会は石油・天然ガスという化石燃料に大きく依存している。この石油の寿命については様々な予想がされているが、いずれ尽きることはない。また仮に石油が無尽蔵にあらうとも、今のような利用技術に基づく大量消費が続けば、排出されるガスは地球環境と人類の健康を悪化させる一方だろう。天然ガスも石油よりは寿命が長いと予想されているが恒久的には使えない。したがって、エネルギー問題としても、地球環境問題としても、化石燃料に取って代わるエネルギーが求められている。

ここで注目されているのが、水素エネルギーである。まず水素は燃焼させた際に有害なガスを出さないという特長がある。現在、水素は大部分が化石燃料もしくはそれ由来のものを改質することにより得られている。この状態では化石燃料無しには需要を満たせないが、将来的には太陽光発電や風力発電等、さらに先ならば核融合により、海水を電気分解するなどして、クリーンに得られると予想されている。輸送には整備が進んでいる天然ガスのパイプラインをそのまま転用することもできる。この将来有望な水素エネルギーで作動するのが燃料電池である。

燃料電池は、1839年にイギリスのグローブ卿によって発明された。白金を電極、希硫酸を電解質としたものであった。その後あまり関心を持ってもらえなかったが、1965年にアメリカの有人宇宙飛行船計画において Gemini 5号に高分子形燃料電池(出力1kW)が搭載されたことによって、多くのエンジニアに注目されるようになった。その後のアポロ計画では、アルカリ形の燃料電池が搭載された。アポロ13号は3台の燃料電池が搭載されたが酸素システムの故障によって2台が運転不能となったものの、無事に地球に戻れたというエピソードは、映画でも取り上げられた。現在でもスペースシャトルにはアルカリ形の燃料電池が搭載されている。こうして、燃料電池の開発は、宇宙計画によって進展してきた。

近年になって、燃料電池は環境調和型のエネルギー獲得手段として注目され、燃料電池自動車、家庭用コージェネレーションシステム、携帯機器用小型電源など幅広い用途に向けて開発が進められてきた。その中でSOFCは、燃料電池のクリーンであること、高効率であること、騒音や振動が無いことといった特長に加えて、燃料として水素以外のものも使用できるという特長があるため、今後の普及が期待されている。

2 燃料電池

2-1 電池の分類

日常生活で用いられる電池には、主に単1あるいは単2などの小さな携帯用の電池(一次電池)や、あるいは自動車等に搭載されている蓄電池(二次電池)がある。一次電池の場合は、反応物質が電池容器内にある。電源を入れると同時に化学反応が起こり、電流が流れる。反応物質が全て消費されてしまうと電池の寿命が尽きてしまう使いきり電池である。一次電池には二酸化マンガン電池、アルカリ電池などがある。これに対して、充電と放電を繰り返し何度も使用できる電池が二次電池あるいは蓄電池である。二次電池も、反応物質は電池本体に内蔵されている。放電が進むと反応物質(活物質)が減少するが、充電によって逆反応が起こり生成物質はもとの反応物質に戻り、電池としての機能を回復する。二次電池には、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池などがある。

燃料電池は一次電池・二次電池と異なり、反応物質(燃料)と酸化剤(空気)を電池(化学発電装置)内部に供給することで電気エネルギーを発生させる変換機である。電池本体は化学反応装置であり、反応物質は内蔵されていない。発電規模は、一次電池・二次電池と比べて桁違いに大きくすることができる。現在でも数十 kW から 10MW級の電池が開発されているが、やがては火力発電に代わる 100MW級の新しい発電装置になることが期待されている。Fig.1-1 に一次電池、二次電池、燃料電池の違いを、物質移動による化学変化と作動の特徴の立場から示す。

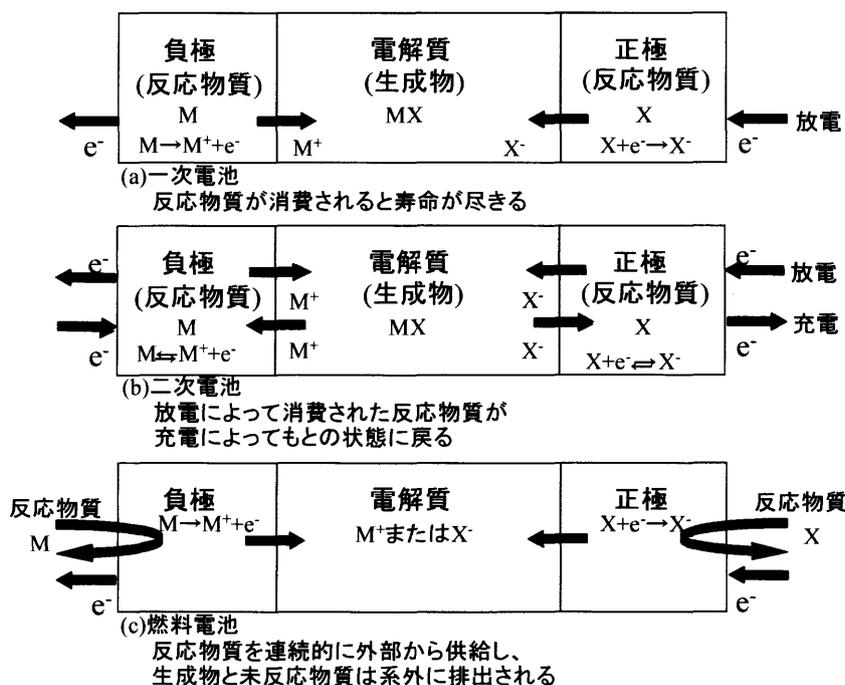


Fig.1-1 一次電池、二次電池、燃料電池の違い

2-2 燃料電池の構成

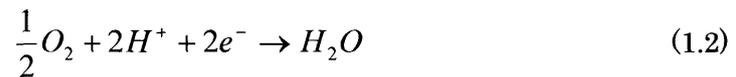
燃料電池は、水の電気分解(H_2O に直流を流すことで水素と酸素を発生させる)の逆の反応で、水素と酸素を消費して水を発生させることで同時に電流を取り出すという原理からなる。燃料電池の基本単位は単セルであり、その構造は次のようになる。

(-) 水素, 電極 | 電解質 | 電極, 空気 (+)

水素の入っている電極は、燃料極(水素極・アノード)、酸素の入っている電極は空気極(酸素極・カソード)と呼ばれる。燃料電池の反応は、燃料極では、



空気極では



全体として電池反応は、



となり、酸素の入っている電極がプラス(+極)、水素の入っている電極がマイナス(-極)となって外部に電流を取り出すことができる。電解質の種類が異なると、移動するイオンの種類、燃料電池の構成、運転条件は変わるが、単セルの基本的な構造、水素と酸素の供給の仕方の基本は変わらない。

これまでの一般的な発電方式(火力発電)では、カルノーサイクルの制約を受けるため、最新の設備でも変換効率は40%程度と低かった。一方で燃料電池では途中の熱変換や機械的変換がなく、燃料を燃焼させないで電気化学的に反応させて直接電気エネルギーに変換する他、コージェネレーションで、総合的に熱効率を向上させるため75~80%という高い変換効率が得られる。また、機械的部分や可動部分が無いので騒音、振動が少なく、反応による生成物も水と二酸化炭素、窒素等の無害な液体及び気体であり、大気汚染物質(NO_x 、 SO_x 等)の排出が無いため地球に優しい。このような特長が次世代電気供給システムとして期待される理由である。

2-3 燃料電池の種類と特徴

燃料電池は、発電効率の高さばかりでなく、環境負荷の少なさ、分配配置から集中配置までの幅広い分野への適応や大きささまざまな容量に対応できるなど、数多くの優れた特徴を有している。燃料電池の代表的な種類と特徴を Table 1-1 に示す。燃料電池の種類を、用途、使用燃料、作動温度などで区分けできるが、一般的には、反応に参与する

Table 1-1 各種燃料電池の種類と特徴の比較

型 式		アルカリ形 (AFC)	リン酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)	固体高分子形 (PEFC)
電 解 質	電解質	水酸化カリウム (KOH)	リン酸 (H ₃ PO ₄)	炭酸リチウム (Li ₂ CO ₃) 炭酸カリウム (K ₂ CO ₃)	安定化ジルコニア (ZrO ₂ +Y ₂ O ₃)	イオン交換膜 (特に好む交換膜)
	イオン導電種	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
	比抵抗	~1 Ω cm	~1 Ω cm	~1 Ω cm	~1 Ω cm	≤20 Ω cm
	作動温度	50~150℃	170℃~200℃	600~700℃	~1000℃	80~100℃
	腐食性	中程度	強	強	—	中程度
電 極	使用形態	マトリックスに含侵	同左	マトリックスに含侵、ペースト	薄膜	膜
	触媒	ニッケル・銀系	白金系	不要	不要	白金系
	燃料極	H ₂ +2OH ⁻ → 2H ₂ O+2e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ +2e ⁻	H ₂ +CO ₃ ²⁻ → H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻	H ₂ +O ²⁻ → H ₂ O+2e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ +2e ⁻
空気極	1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ → 2OH ⁻	1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ → H ₂ O	1/2O ₂ +CO ₂ +2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	1/2O ₂ +2e ⁻ → O ²⁻	1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ → H ₂ O	
燃料	純水素(CO ₂ 含有不可)	水素(CO ₂ 含有不可)	水素、一酸化炭素	水素、一酸化炭素	水素 (CO ₂ 含有不可)	
燃料源	電解工業の複製水素、 水の電気分解	天然ガス、ナフサまで の軽質油、メタノール	石油、天然ガス、メタ ノール、石炭	石油、天然ガス、メタ ノール、石炭	天然ガス、メタノール	
化石燃料による発電 システム効率	60%	40~45%	45~60%	50~60%	40~50%	
問題点および開発課題	<ul style="list-style-type: none"> 燃料、酸化剤中のCO₂による電解液劣化 水・熱収支の制御 純水素燃料利用技術の実現 	<ul style="list-style-type: none"> 安価な触媒の開発あるいは白金使用量の低減 発電システム全般にわたる長寿命化、低コスト化 	<ul style="list-style-type: none"> 構成材料の耐食、耐熱性 CO₂再循環系など要素技術の開発、熱収支、ボトミングサイクルを考慮したシステム解析 	<ul style="list-style-type: none"> セル構造 耐熱材料 電解質の薄膜化 サーマルサイクルに対する耐久性 	<ul style="list-style-type: none"> 構成材料の高性能化、長寿命化 セル構成技術と大型化 温度、水分管理 白金使用量の低減 	

キャリアイオンの通過媒体となる電解質の種類によって分類される。わが国において精力的に開発が進められた燃料電池は、リン酸形 (PAFC, phosphoric acid fuel cells)、熔融炭酸塩形 (MCFC, molten carbonate fuel cells)、固体酸化物形 (SOFC, solid oxide fuel cells)、固体高分子膜形 (PEFC, polymer electrolyte fuel cells)である。

PAFC は、工場、ビルなどの需要設備に設置するオンサイト型コージェネレーションシステムとして市場投入 (100/200kW 級パッケージ) がなされている。電解質としてリン酸(H_3PO_4)水溶液をセパレーターに含浸させて用いる。動作温度は 200°C 程度で、発電効率は、約 40%LHV である。固体高分子形燃料電池と同様に白金を触媒としているため、燃料中に一酸化炭素が存在すると触媒の白金が劣化する。従って、天然ガスなどを燃料とする場合は、予め水蒸気改質・一酸化炭素変成反応により一酸化炭素濃度が 1%程度の水素をつくり、電池本体に供給する必要がある。すでに商用機にて 4 万時間以上の運転寿命 (スタック・改質器無交換) を達成している。代表メーカーには UTC Power (ユナイテッド・テクノロジーズ子会社) や富士電機システムズなどがある。富士電機システムズ製の 100kWPAFC は、2008 年に燃料電池としては初めて日本での消防用非常電源の認定を受けた。UTC Power 製の 400kWPAFC は、ニューヨークの WTC 跡地に建設中のフリーダム・タワーに 12 台設置される予定となっている。

PEFC は水素イオンが関与する燃料電池で、現在の開発の中心となっている。電解質には水素イオンの導電性を有する固体高分子膜が用いられており、この中を水素イオンが水分を伴いながら通過する構造となっている。固体高分子膜 (電解質) は、燃料極で生成したプロトンが空気極へと移動する働きを持つ。当初はスルホン系イオン交換樹脂が Gemini 宇宙船に搭載されたが、現在では、プロトン伝導性の高さや安定性から、主にナフィオン (Nafion、アメリカのデュポン社の商標) などのスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーが用いられていることが多い。この膜中において、プロトンは水和されてスルホン酸基上を移動する。したがって、膜中の水分が燃料極から空気極へと移動することになる。このままでは燃料極側では水分が徐々に失われてしまうので、燃料には水分を含ませる必要がある。この「水を使用する」という条件から、この系は 0°C 以下、または 100°C 以上での使用が困難であるというのが欠点である。燃料効率や寿命、触媒である白金 (自動車用燃料電池で 1 台 100g 以上必要といわれる) の供給量、車 1 台 1 億円とも言われているコスト面など、改善すべき課題はきわめて多い。

MCFC は火力発電所の代替などの用途が期待されている。水素イオン(H^+)の代わりに炭酸イオン(CO_3^{2-})を用い、熔融した炭酸塩 (炭酸リチウム、炭酸カリウムなど) を電解質として、セパレーターに含浸させて用いる。そのため、水素に限らず天然ガスや石炭ガスを燃料とすることが可能である。動作温度は 600°C ~ 700°C 程度で、発電効率は約 45%LHV。常温では固体の炭酸塩も動作温度近傍では熔融するため、電解質として用いることができる。PAFC の対抗馬として、250kW 級パッケージが市場に投入されつつある。白金触媒を用いないため PEFC や PAFC と異なり一酸化炭素による被毒の

心配がなく、排熱の利用にも有利である。内部改質方式とされるが、プレリフォーミング用の改質器をシステム内に設置するのが一般的である。代表メーカーには Fuel Cell Energy (丸紅・川崎重工) や IHI などがある。なお、通常の燃焼反応では、空気中の窒素の存在により排ガス中の二酸化炭素濃度は約 20%が上限であり、更に二酸化炭素濃度を高めるには空気の代わりに酸素を用いなければならない。しかし、MCFC は炭酸イオンが電池反応に介在し、空気極側の二酸化炭素と酸素が選択的に燃料極側に移動・蓄積するため燃料極側排ガスの二酸化炭素濃度は 80%程度にも達する。この性質を利用し、MCFC で二酸化炭素の回収を行うことが試みられている。日本国内では経産省補助事業として中国電力・中部電力が共同実施している

AFC は水酸化物イオンをイオン伝導体とし、アルカリ電解液を電極間のセパレータにしみこませてセルを構成する燃料電池である。最近では、PEFC と同様、高分子膜を用いるタイプも報告されている。最も構造が簡単であり、アルカリ雰囲気での使用であることから、ニッケル酸化物等の安価な電極触媒を利用することができること、常温にて液体電解質を用いることからセル構成も単純にできるため、信頼性が高く、現在宇宙用途などに実用化されている唯一の燃料電池である。近年の燃料電池の研究開発上ではほとんど目を向けられることはないが、年少向けの教材から、アポロ計画やスペースシャトルまで広く「実用化」されており、決して過少評価されるべきものではない。アポロ 13 号における事故はこの燃料電池に供給する液体酸素供給系統において生じたトラブルに起因したものであり、燃料電池そのもののトラブルではなかった。

SOFC は酸素イオン(O^{2-})を利用する燃料電池である。火力発電所の代替などの用途が期待されている。動作温度は 700~1000°C程度で MCFC よりも高く排熱の利用は更に有利であるが、高耐熱の材料が必要となる。また、起動停止時間も長くなりがちである。電解質として酸化物イオンの透過性が高い安定化ジルコニアやランタン・ガリウムのペロブスカイト酸化物などのイオン伝導性セラミックスを用いている。水素だけではなく天然ガスや石炭ガスなども燃料として用いることが可能である。家庭・業務用 1~10kW 級としても開発されており、その発電効率は 56.1%LHV を達成している (PEFC の最高値は公称 37.5%LHV)。内部改質方式であり、改質器は不要とされる。触媒も特に必要ない。

2-4 各種燃料電池の反応式

それぞれの燃料電池の反応に関するキャリアイオンは異なるため、反応式も変わってくる。これらの代表的な燃料電池の動作原理を Fig.1-2 に、反応式を Table 1-2 にまとめた。

PAFC の反応は、水素イオンがシリコンカーバイドなどの微粒子とリン酸電解質液で構成された電解質層を移動し、電子(e^-)は外部回路を流れる。電流と起電力の積が直流出力となる。この電池反応によって得られる理論的な起電力は 190°C のとき 1.14V であ

るが、電流を取り出す時に分極抵抗を生じるため実際に運転する場合は単セル当たりのセル電圧は0.6~0.8V程度となる。

PEFCの電解質材料には、イオン交換基としてスルホン酸基をもつイオン交換膜(樹脂)を用いる。燃料極の反応によって生成した水素イオンは、イオン交換膜中のイオン交換基を介して水分とともに空気極側へ移動し、酸素と反応して水を生成する。

MCFCは空気極に空気と二酸化炭素との混合ガスを供給し、燃料電極には水素を供給する。空気極では空気中の酸素と二酸化炭素が外部回路から電子を受け取って炭酸イオンとなる。炭酸イオンは電解質を構成するイオンであり、これが電解質中を燃料極側へ移動し、燃料極で燃料ガスとして供給された水素と一酸化炭素と反応して二酸化炭素と水蒸気を生成するとともに、電子を外部回路へ放出する。

SOFCは、電解質としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)などの酸化物イオン導電性固体電解質を用い、その両面に多孔性電極を取り付け、一方の側に燃料ガス(水素・一酸化炭素など)、他方の側に酸化剤ガス(空気・酸素)を供給し、約800°Cで動作する燃料電池である。反応における標準起電力の理論値は0.912V(1027°C)であるが、実際の単セルの電圧は、各成分ガスの分圧の影響を受けるため0.8~1.0Vの値である。

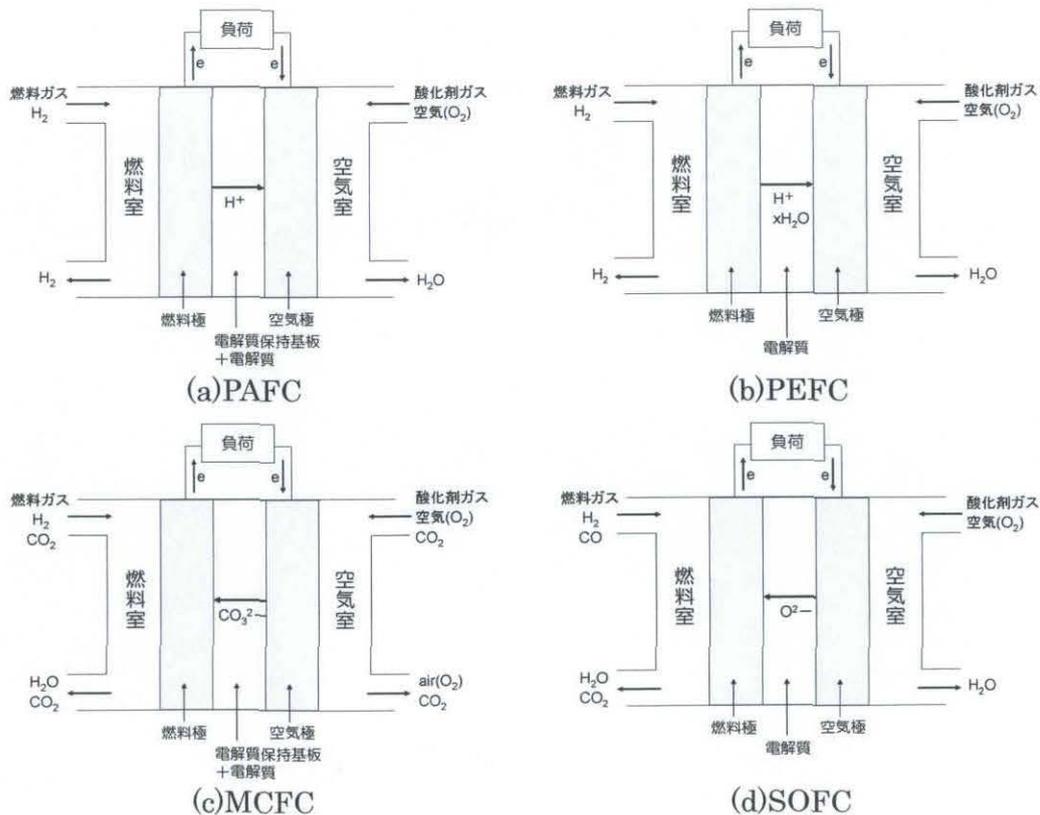


Fig.1-2 各種燃料電池の動作原理

Table 1-2 各種燃料電池の反応式

	燃料極	空気極	全反応式
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
PEFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$ COはシフト反応 $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ によりH ₂ として生成され	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}CO_3^{2-}$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ または $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$

3 固体酸化物形燃料電池(SOFC)

固体酸化物形燃料電池(solid oxide fuel cells, SOFC)は電解質に固体酸化物を使う燃料電池である。固体酸化物形燃料電池の基本的な要素は、空気極、電解質、燃料極であり、この3つの要素の接合体が単セルになる。単セルの構造は次のようになる。

(一) 燃料(H₂), 燃料極 | 固体酸化物(電解質) | 空気極, 空気(O₂) (+)

電解質中を移動するイオンは、SOFC では酸素イオンである。単セルの作動原理は Fig.1-2 で既に示した。

電解質は空気極から燃料極へ酸素イオン O²⁻を運ぶ働きをする。空気極において生成する酸素イオンは電解質に移動し、電解質の酸素空孔と位置を交換しながら燃料極側に移動する。

$$V_o^{\cdot\cdot} + O_o^{\times} = O_o^{\times} + V_o^{\cdot\cdot} \quad (1.4)$$

電解質の材料は酸素イオン導電性酸化物であって、電子導電性はない。電解質は気相の水素と酸素を物理的に隔離するので、酸化/還元雰囲気中において安定であり、緻密であることも必要となる。また電池の製作時、運転時に他の材料と反応しにくいこと、熱膨張率が他の構成要素と合致することが要求される。これらの条件を満たす材料としては、イットリア安定化ジルコニアが注目される。安定化ジルコニアは SOFC の作動条件(1000°C, 1~10⁻²⁵atmO₂)において酸素イオン導電体(輸率 ti>0.99)である。また、SOFC の作動温度を 1000°Cより下げて、合金インタコネクタを使用することを目的として、YSZ 以外の電解質の研究探索も行われており、セリア系固溶体はその 1 つである。CeO₂系固溶体は同じ温度において安定化ジルコニアよりイオン導電率が大きいことが注目される点である。

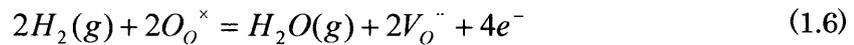
空気極は、気相の酸素が電子と反応して酸素イオンになる場である。酸素は電極上に吸着解離し、電子と反応場(電極あるいは電極/電解質界面)において結合し、酸素イオン

O^{2-} になる。



空気極では酸素が吸着しやすく、酸素イオンの移動も容易であり、電子導電性は大きいほどよい。また酸化雰囲気中にて熱力学的に安定であることが必要とされる。

燃料極は水素が酸素イオンと反応して水蒸気と電子を生成する反応場である。燃料極に入った水素は電極上に吸着解離して水素原子になり、さらに、電解質の酸素イオン O^{2-} と反応して水になる。



水素は多孔体電極層内で水蒸気になり電極外へ排出される。燃料極は、高温、還元雰囲気中に置かれるので、安定な材料として金属ニッケルが用いられている。電極は水素との親和性があること、電子導電性が大きいこと、多孔状態を維持するために焼結しにくいことなどが必要となる。

インターコネクトは単セルを電氣的に直列に接続し、燃料と空気を物理的に隔離する機能を持つ。酸化/還元雰囲気に曝されるために、広い酸素圧中($1 \sim 10^{-30} \text{atm}$)にて化学的に安定であること、電氣的接続材料として高い電子導電性であること、イオン導電性がないことが必要になる。酸素の物理的透過を防ぐために緻密体にする。材料には、金属酸化物 $LaCrO_3$ あるいは $Ni-Cr$ 系、 $Fe-Cr$ 系合金が使われる。

固体酸化物形燃料電池の実用化、普及には、高性能化、稼働温度の低温化、低コスト、長寿命等の問題があり、特に運転温度の低温化が大きな課題である。固体酸化物形燃料電池は、燃料電池の種類の中で最も運転温度が高く、その温度は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ と非常に高い。これは電解質である安定化ジルコニアが 1000°C 付近で酸素イオンのイオン導電率が最大になり、また空気極における分極反応の反応性が高温ほど高いからである。このため、材料の選択の幅が狭く主な構成材料としてセラミックスしか用いる事ができない。また、高温による材料の劣化、膨張率の違いによるセルの破損、起動停止に長時間を有するという、 1000°C で稼働する固体酸化物形燃料電池には多くの欠点がある。運転温度が 550°C 近辺まで下がればこれらの問題が解決でき、セルの長寿命化にもつながる他、金属材料の適用が可能になり、高価であるランタンに代えて安価な金属を使う事で材料の低コスト化にもつながる。その他金属インターコネクト材を用いる事で耐衝撃性向上も図る事ができる。この事から、現在では運転温度の低温化への研究が活発に進められている。

しかし、運転温度を下げることによって材料の導電率と電池性能(反応速度)の低下が起こるため、低い稼働温度でも同程度以上の性能を確保するためには、触媒能の高い新

規材料の開発、新規イオン伝導体の開発、電解質の薄膜化、およびこれらの材料の能力を最大限に引き出せる電極構造の最適化等、いくつかの克服すべき点がある。また、酸化物と酸素との相互作用（表面反応と表面拡散）に於いては、表面反応の活性化エネルギーの方が表面拡散のエネルギーより大きい為、低温になるほど、表面反応の活性化エネルギーの大小がイオンの移動速度や反応速度に大きく関係する。この為、電極特性の向上には電極・気相相互作用が大変重要であり、電荷移動反応機構などの電極反応機構を解明する事が必要である。特に、強固な二重結合を含む酸素分子の還元には大きなエネルギーを要するため、燃料電池の中で最も大きなエネルギー損失=抵抗が発生する。そこで本研究では、空気極における電極反応に注目することにした。

4 空気極

空気極には、気相の酸素分子が電極上に吸着し、解離した酸素原子が電子と反応して酸素イオンに変える機能がある。そのため、界面部分をいかに多く作れるかによって発電効率が異なってくるので、反応する表面積が大きくなるように多孔性の物質が電極に使われる。一般的に電極は触媒粉末を電解質表面に直接塗布し、焼き固めて作製される。このような酸化物電極/固体電解質界面における電極反応で、酸素 (O_2) が酸化物イオン (O^{2-}) になるまでの反応経路には、以下のような二相界面で行われる反応、三相界面で行われる反応経路があると推測される[Fig.1-3]。

1. 酸素分子が電極触媒表面の二相界面に吸着して酸素原子に解離①、酸素原子が酸化物電極から電子を受け取りイオン化②、酸素イオンが電極の結晶格子に取り込まれる③、酸素イオンが酸化物電極内を拡散④、酸素イオンが固相/固相界面を介して電解質の結晶格子に取り込まれる⑤、酸素イオンが電解質内を拡散する⑥。
2. 酸素分子が三相界面に吸着して酸素原子に解離⑦、酸素原子が酸化物電極から電子を受け取りイオン化②、酸素イオンが三相界面を介して電解質の結晶格子に取り込まれる⑧、酸素イオンが電解質内を拡散する⑥。
3. 酸素分子が電極触媒表面の二相界面に吸着して酸素原子に解離①、酸素原子が電極触媒表面に沿って三相界面に移動（表面拡散）⑨、酸素原子が酸化物電極から電子を受け取りイオン化②、酸素イオンが三相界面を介して電解質の結晶格子に取り込まれる⑧、酸素イオンが電解質内を拡散する⑥。

電極に白金を用いた場合、白金はバルク内ではほとんど酸素原子の拡散が認められないため、その反応は三相界面を介して行われる。一方、酸化物電極の場合では、電極自体が酸化物イオンと電子の混合体であるため、三相界面が無くても電極表面上で酸素原子がイオン化し、生じた酸化物イオンが電極中に拡散していく事が考えられる (3.の反応)。

しかし、実際には反応がどの経路を取り、各反応経路をどの様な反応式に従って進み、律速過程になるのかは明らかにされていない。

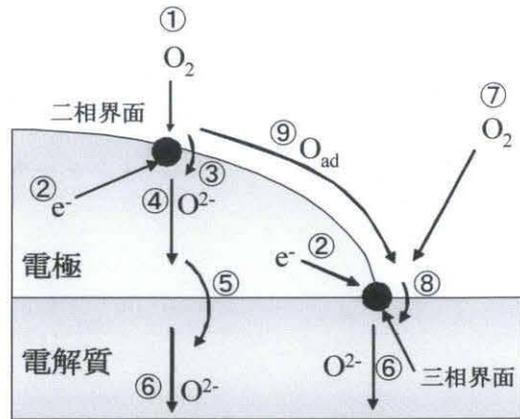


Fig.1-3 空気極における反応経路

5 ペロブスカイト型 (perovskite) 構造

ペロブスカイトとは天然鉱物の灰チタン (CaTiO_3) の名称であり、これに類似している化学組成比と結晶構造を持つ化合物をペロブスカイト化合物と言っている。Fig.1-4 にペロブスカイト型構造を示す。

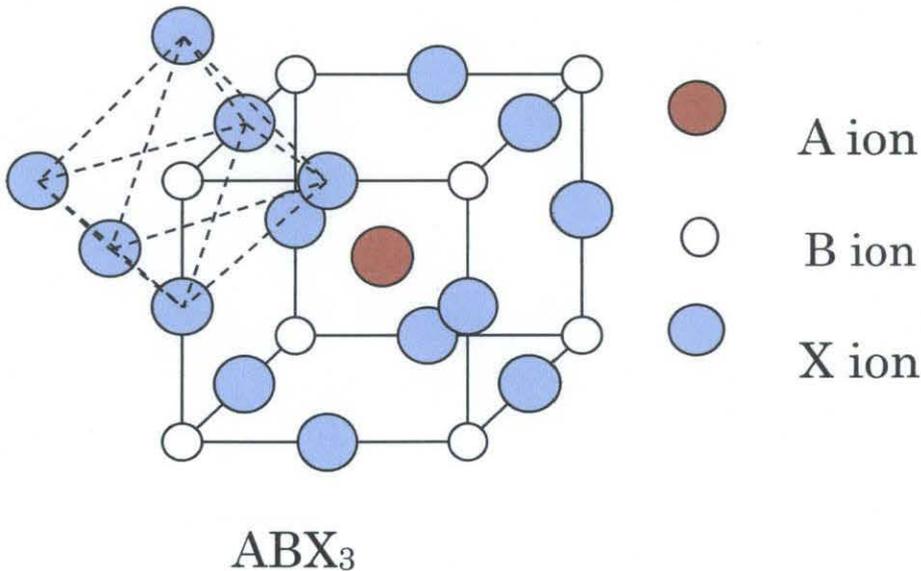


Fig.1-4 ペロブスカイト型構造

ペロブスカイト型化合物は ABX_3 で示され、カチオン A には希土類、アルカリ金属、アルカリ土類金属といったイオン半径の大きい元素、カチオン B には 3d 遷移元素といったイオン半径の小さい元素、アニオン X には酸素やハロゲンが用いられ構成されている。

る。BX₆八面体は互いに頂点共有により副格子を形成し、その隙間に A イオンが入り 12 個の X に対して配位している。この構造は幾何学的条件や電気的中性条件を満たせば安定なので、多数の A イオンと B イオンの組み合わせや部分的な置換が可能であり、ほとんどすべての金属イオンを格子中に取り込むことができる。このような性質からカチオン B である遷移金属イオンの異常原子価や混合原子価が比較的容易に安定化されるため、酸化物では非化学量論的な酸素量を生じ、酸素欠損・過剰の形成が可能となる。ペロブスカイトの幾何学的条件は Goldschmidt 則により満たされる。イオン結晶の構造はイオン半径によって規定されているため、A、B および X イオンの半径をそれぞれ r_A 、 r_B 、 r_X とし、構造の歪みを考慮するため tolerance factor (寛容性要因) として t を用いると次式のように表される。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

理想的なペロブスカイト構造の t 値は $t=1$ で立方晶である。多くの場合は少し歪んで菱面体晶であるが、ペロブスカイト型酸化物では $0.80 < t < 1.00$ の範囲で安定であり、 t の条件の下限に近いときは斜方晶に歪むことが多い。また X イオン多面体の隙間を埋める必要から、A と B にはある程度以上の大きさが必要とされる。

このようなペロブスカイト型酸化物は高い導電性、酸素雰囲気下で安定、酸素還元触媒能が高く、SOFC の空気極の条件を比較的満たしている。しかし、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系では導電率は大きいが YSZ と熱膨張係数に大きな差があり、整合性が悪い。熱膨張係数の整合性のみでは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系が優れている。この系では Sr の添加量が増大するにつれて導電率、熱膨張係数はともに増大する。作動温度を $700\sim 800^\circ\text{C}$ に下げると、Mn 系ペロブスカイトの酸素還元触媒能は低下し高出力は得られない。Co 系は低温でも触媒能が得られるが、整合性に問題がある。さらに高い触媒能を持つ材料として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ がある。この系は Co 系よりも整合性が良く、Mn 系よりも高い導電率を示す。

6 本研究の目的

本研究では空気極の反応機構解析を試みる。現在、固体酸化物形燃料電池(SOFC)は作動温度の低温化が求められている。しかし、温度を下げるということはイオンの移動速度や反応速度の低速化につながる。これを抑制するためには、触媒能の高い材料の開発とその能力を最大限引き出すことのできる電極構造の選択が必要である。この場合、電極反応機構の正確な理解が研究上必要となる。

さて、空気極は本来、多孔質になっている。この場合、反応経路が2つ存在することがわかっている。それは〈1章 4〉で示したように二相界面と三相界面の両方で電荷移動反応がおきるということである。電極が多孔質であることは、表面積や反応速度が速

いとされる三相界面を増やせるため実用としては好ましいが、複雑な反応経路を有しており、電極反応機構を知るうえでの解析は難しくすることになる。そこで本研究では Fig.1-5 に示すように、電極/電解質系の単純化が期待できる PLD 法により、緻密で均一な薄膜電極を作製し、電気化学測定により評価を行うことにした。電極/気相の二相界面のみからなる薄膜電極が作製できるため、二相界面でのみ電荷移動反応が起きる。したがってこの系では個々の素反応への帰属が容易になる。

本研究では空気極の電極材料として、ペロブスカイト型構造である LaCoFeO_3 系のもので使用した。それは〈1章 5〉で述べたようなペロブスカイトの A サイトや B サイトの元素や組成比を変えて評価を行う研究が盛んに行われており、特に LaSrCoFeO_3 系や BaSrCoFeO_3 系など、B サイトに Co と Fe を用いた材料の研究が盛んであるため、組成比の違いが反応機構にどのような影響を与えるのかを明らかにしたいと考えたからである。よって Co と Fe の組成比を変化させて焼結体を作製し、それをターゲットに用いて薄膜電極を作製し、種々の条件下で抵抗を正確に見積もり、評価を行った。このデータをもとに空気極反応機構と電極の最適化に必要な知見の獲得を目指した。

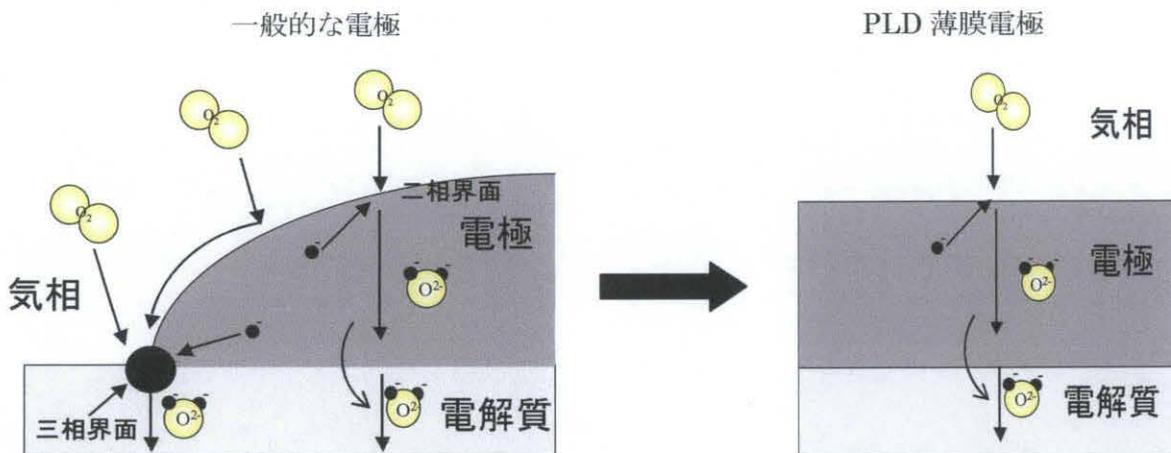


Fig.1-5 電極/電解質系の単純化

第2章 実験

1 PLD 薄膜電極の作製

1-1 電極材料の合成

電極材料には固相法により合成した $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ を用いた。出発物質には La_2O_3 (ナカライテスク株式会社)、 Co_3O_4 (高純度化学研究所)、 Fe_2O_3 (ナカライテスク株式会社) を使用した。 La_2O_3 は空气中で水分を吸収するために一部 $\text{La}(\text{OH})_3$ となっているので、 1000°C で 1 時間乾燥し、デシケーター中で冷却したものを使用した。任意組成に混合した試薬をペレット状に加圧成形し、 1000°C で 12 時間仮焼した。その後これを粉砕、混合、加圧成形し、 1300°C で 24 時間本焼し、目的のペロブスカイト酸化物を得た。そのフローチャートを Fig.2-1 に示す。

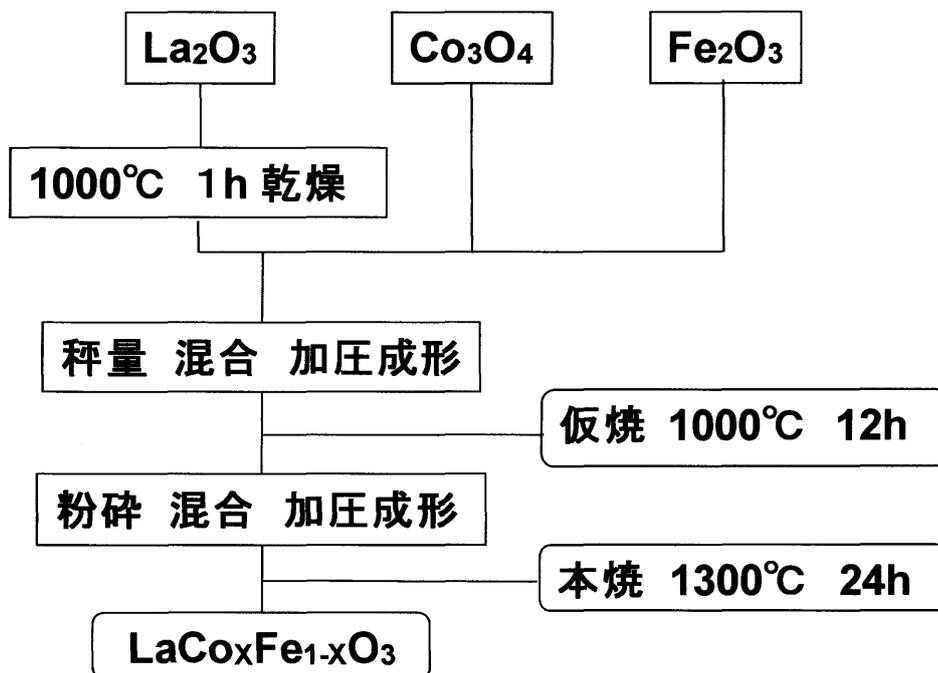


Fig.2-1 $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ターゲット合成法のフローチャート

1-2 PLD 法

PLD 法はレーザーアブレーション法により薄膜を作製する手法である。強力なレーザー光を固体表面に照射すると、レーザー光を固体原料の分解気化エネルギーとして固体構成物質そのものが爆発的に放出される。レーザーアブレーションによる薄膜作製とは、レーザー光を真空装置内のターゲットに入射させてその物質をとばし、基板上に堆積させて膜をつくる方法であり、物理的気相蒸着 (PVD) 法の一つである [Fig.2-2,2-3]。PLD 法は、ターゲットからの組成のずれが少ないことや、結晶性の良い膜を低温成長できるなどの特徴を持つ。今回の実験で PLD 法により作用極であるペロブスカイト薄膜の作製を行った。〈2章 1-1〉で作製した $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ をターゲットにして、単結晶 YSZ 基板 (111) (有限会社クリスタルベース) に、薄膜を作製した。PLD を行った諸条件を Table 2-1 に示す。また、レーザーの種類は NdYAG レーザーで、波長は 266 nm のものを使用した。

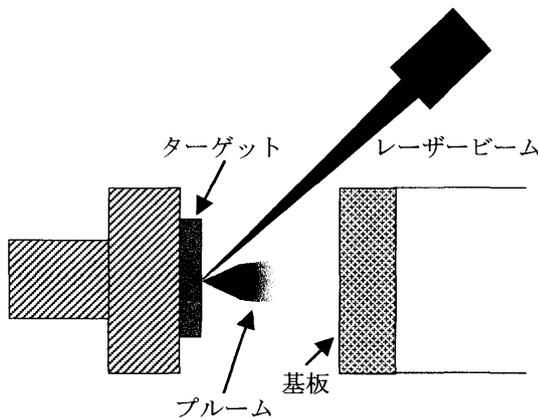


Fig.2-2 PLD 法による薄膜作製の原理

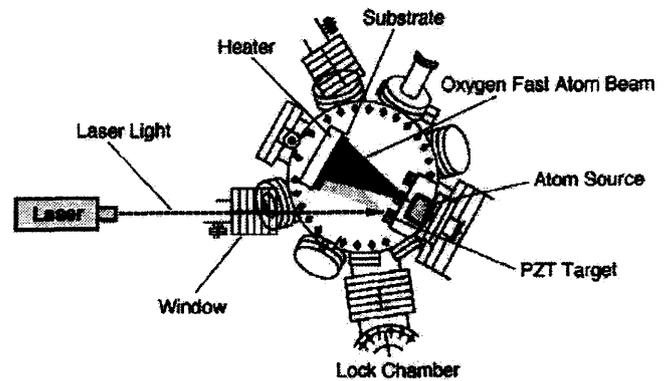


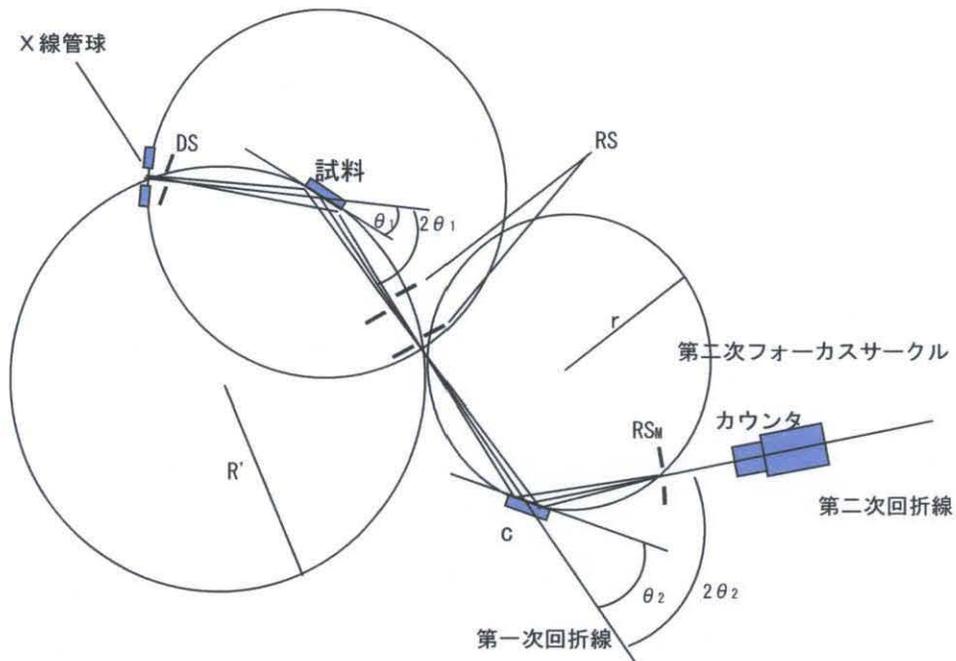
Fig.2-3 レーザーアブレーション装置概要

Table 2-1 レーザーアブレーションの諸条件

Target	Energy	Pulse Frequency	Substrate temperature	Atmosphere	Duration
$\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$	55mJ	5Hz	600°C	30Pa Oxygen	3h

2 X線回折測定による評価

合成したターゲット及び PLD 膜の同定・比較は粉末 X 線回折測定により行った。原理を Fig.2-4 に示す。測定には、株式会社リガク製の回転陰極型強力 X 線装置(ultraX 18, 最大出力 18kW ; 60kV・300mA)を用いた。測定時の諸条件を Table 2-2 に示す。そして、測定した強度データから、粉末 X 線回折パターン総合解析ソフト JADE 7 により、試料の同定を行った。



- θ_1 : 試料の回転角
- θ_2 : 結晶の回転角
- R' : 第一次フォーカスサークルの半径
- r : 第二次フォーカスサークルの半径
- DS : ゴニオメータ ダイバージェント スリット
- RS : ゴニオメータ レシービング スリット
- R_{SM} : モノクロメータ レシービング スリット
- C : 湾曲単結晶 (単結晶グラファイト)

Fig.2-4 XRD 原理図

Table 2-2 X線回折測定の場合

	ターゲット	PLD膜
X線源	CuK α	
管電圧	40kV	50kV
管電流	150mA	200mA
ダイバージェントスリット(DS)	1/2deg	
レシービングスリット(RS)	0.15mm	
スキヤッタリングスリット(SS)	1/2deg	
単色化	単結晶湾曲モノクロメーター	
計数管	NaI 単結晶	
測定角	10° ~ 90°	
スキヤンスピード	4° /min	1/2° /min
サンプリング幅	0.02°	
走査軸	2 θ / θ	2 θ , 入射角 : 1.5°
測定方法	連続	F T

3 電気化学測定

3-1 直流分極測定

酸化物イオン導電体を用いた燃料電池の空気極では以下の反応が起こっている。



この反応が起こるためには酸素分子が空気極に吸着・解離し電子と結びつくために必要なエネルギーの壁を乗り越えなければならない。このエネルギーの壁の高さを活性化エネルギーといい、活性化エネルギーが高いほど反応が起きにくくなっている。過電圧は活性化エネルギーの壁を乗り越える為に必要な電気化学ポテンシャルであり、過電圧の値が小さいほど反応は起きやすいことを示している。

電極間に電流が流れている場合、電極間の電位差は電流の大きさによって変化する。この変化は電極と電解質のオーム抵抗による電位差と電流が流れることによって両極間が分極することによって生ずる電位差の合成で説明できる。しかし、電極反応を行うためには実際に燃料電池のセルを組まなくても作用極をカソードディスクに分極させれば(2.1)式の反応は再現できる。測定用3極式セルの装置図を Fig.2-5 に示す。測定条件は温度 700°C、空气中とした。

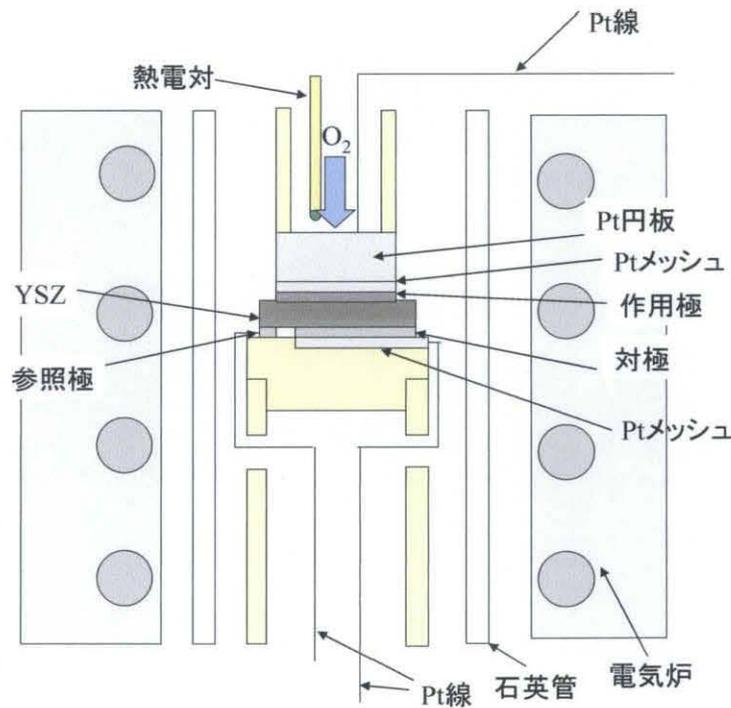


Fig. 2-5 3極式セル

3-2 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定法では、三端子電極の作用極と参照極の間の E (R-W) に僅かな電圧の交流成分 ($\leq 10\text{mV}$) を乗せ、周波数を 100kHz 程度から $\sim 1\text{mHz}$ 程度まで変えて電流とその位相差を測定する。反応気体中の三端子電極に交流を加えると、電極反応による電圧と電流の位相のずれを信号として読み取る。

交流インピーダンス測定では、等価回路との対応によって抵抗成分と容量成分がわかるので、その結果を電気化学的に解釈する。等価回路は、電極/電解質の界面抵抗と反応抵抗を電気回路に置き換えたものであって、抵抗成分と容量成分を並列においた回路として解析する。等価回路の例を Fig.2-6 に示す。この解析から、電解質のオーム抵抗と電極反応に基づく抵抗が得られる。オーム抵抗には、電解質自体の抵抗の他、電解質の粒界抵抗、電極抵抗などが含まれる。電極反応の抵抗には、反応体がイオンになる反応、あるいはその逆反応の過程、反応体が電極に到達する拡散などが含まれる。この他、電解質、電極、電気化学反応の容量成分も得られる。

交流インピーダンス測定の結果を図示する方法として Cole-Cole プロットによる複素平面表示法がある。その例を Fig.2-7 に示す。インピーダンス $Z(=Z' + jZ'')$ の実数成分 Z' を横軸に、虚数部分 Z'' を縦軸にとると、1 つあるいはいくつかの円弧が得られる。円弧の原点に最も近い側の周波数が高く、周波数が小さくなると原点から遠ざかる。電解質のオーム抵抗、反応、拡散などの情報は、虚数軸(電流成分)と実数軸(抵抗成分)の直交座標を使うと、円弧あるいは直線になる。円弧が実数軸を切る二つの交点の距離(直径)が電解質のオーム抵抗あるいは反応抵抗 R_E であり、縦軸の頂点からは容量成分 C_E が得られる。

この交流インピーダンス測定には英国 Solartron 社製インピーダンス/ゲイン-フェーズアナライザ Solatron1260 とポテンシオスタット Solatron1287 を組み合わせて使用し、測定制御・データ解析用ソフトウェアとして Scribner-Associates, Inc. CorrWare for Windows を使用した。測定時の諸条件を Table 2-3 に示す。

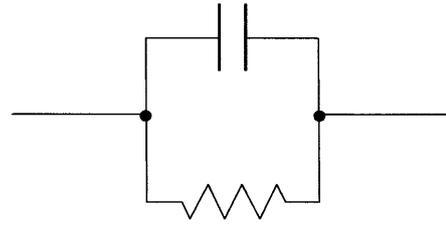


Fig.2-6 等価回路 R:電極反応抵抗, C:電解質/電極間の二重層容量

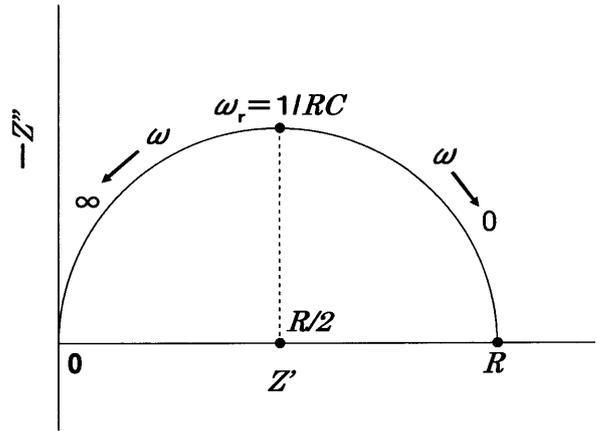


Fig.2-7 複素平面表示 (Cole-cole プロット):縦軸は虚数、横軸は実数(抵抗値)。周波数が大きくなるに従って円弧の測定点は右から左に移動。弦の長さは反応抵抗 R 、円弧の頂点の高さは容量 C を示す。

Table 2-3 交流インピーダンス測定の際の諸条件

調査対象	周波数	振幅	測定温度	酸素分圧
酸素分圧依存性	10 ⁶ ~0.05Hz	10mV	700℃	0.2~0.005atm
活性化エネルギー	10 ⁶ ~0.05Hz	10mV	600~700℃	0.2atm(空气中)

3-3 測定用セルの作製

測定用セルは3極式セルを用いるため Fig.2-8 に示すように、作用極の他に対極と参照極が必要である。作用極は〈2章 1-2〉で述べた PLD 法により作用極を作製した。また、この薄膜の反対側に対極と参照極をつけた。Pt ペースト(田中貴金属工業株式会社)を希釈剤(田中貴金属工業株式会社)少量により溶かしたものを塗布し、500℃で2時間焼付けを行ない対極とした。また、参照極としては Pt 箔(株式会社ニラコ,0.2μm)を薄く線状にしたものを先ほどの Pt ペーストにより同じく 500℃2 時間焼付け作製した。これを測定用セルとして用いた。

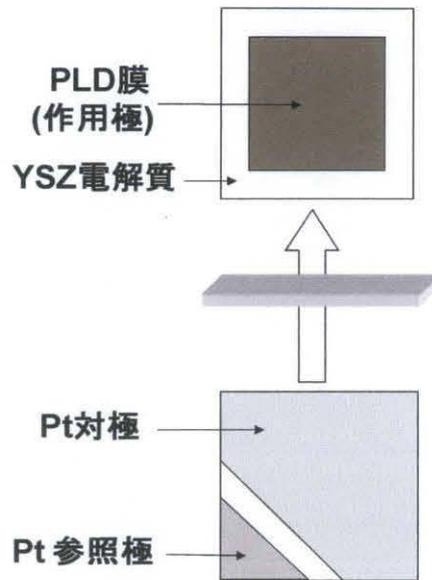


Fig.2-8 測定用セル

3-4 インピーダンスに関する基本原理

正弦波の交流電圧は時間により $V(t)$ の大きさが異なり、次のように表せる。ここで V_0 は交流電圧信号の(最大)振幅である。

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \tag{2.2}$$

$\omega t = \pi/2$ の時に $V(t) \equiv V_0$ となる。式中の正弦関数は、図で図示されているように V_0 の大きさを持つ回転ベクトルの成分に対応する。 ω は $2\pi f \text{ rads}^{-1}$ であり f は周波数で単位はヘルツ、すなわちサイクル/秒である。

$V(t)$ が抵抗(R)に印加されると、電流応答は、

$$I = \frac{V(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \sin \omega t \tag{2.3}$$

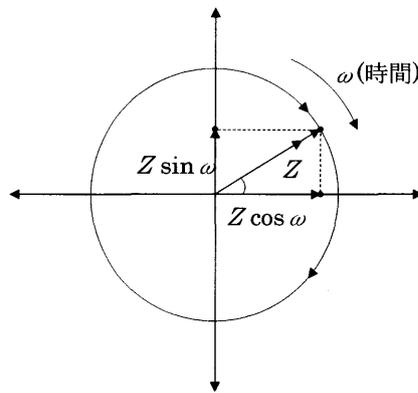


Fig.2-9 周波数 $f \text{ rads}^{-1} = \omega / 2\pi \text{ Hz}$ の交流電圧の時間依存性についての回転ベクトル(Z)

応答電流の最大値あるいは電流の振幅は、

$$I_0 = V_0 / R \quad (2.4)$$

となり、次式を得る。

$$I(t) = I_0 \sin \omega t \quad (2.5)$$

この結果、 $I(t)$ は $V(t)$ と同じ位相になる。すなわち I と V は直流回路における場合と同様な関係にある。

図に I と t の関数 $V(t)$ の関係を示す。抵抗に関する回転ベクトルを図に示す。 $V(t)$ と I が ωt で同じベクトル上にあることに注意する。

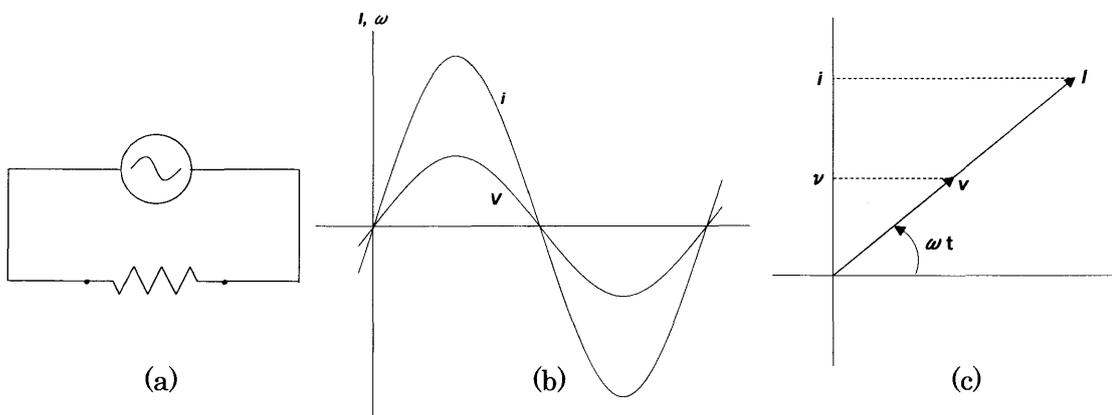


Fig.2-10 抵抗 R にかかる交流電圧における I と V の時間との関係。(a)回路,(b)信号,(c)回転ベクトル図

理想分極性を示す電気二重層キャパシタの容量 C の場合、キャパシタに瞬時に蓄積される電荷 q は、

$$q = CV(t) = CV_0 \sin \omega t \quad (2.6)$$

となる。その時の充電電流、つまり t に対する電荷 q の通過速度は次のようになる。

$$I = dq/dt = \omega CV_0 \cos \omega t \quad (2.7)$$

また、

$$I(t) = CdV(t)/dt \quad (2.8)$$

$$= \omega CV_0 \cos \omega t \quad (2.9)$$

この時、最大電流 I_{\max} (電流振幅)は、

$$I_{\max} = \omega CV_0 (\cos \omega t = 1) \quad (2.10)$$

となる。したがって交流電圧が $\sin \omega t$ の関数ならば、対応する応答電流は $\cos \omega t$ の関数となる。 $\cos \omega t$ は $\sin(\omega t + \pi/2)$ に等しいため、電流 $I(t)$ は電圧 $V(t) = -90^\circ$ の位相差を持つことがわかる。この回転ベクトルを図に示す。同時に図に時間に対する $I(t)$ と $V(t)$ の変化を示す。交流電圧をインダクタンス L に印加したときには、 $I(t)$ と $V(t)$ は逆方向に 90° 位相がずれる。 R と C の組み合わせでは、電流と電圧のベクトル間で周波数に依存した位相差が存在する。

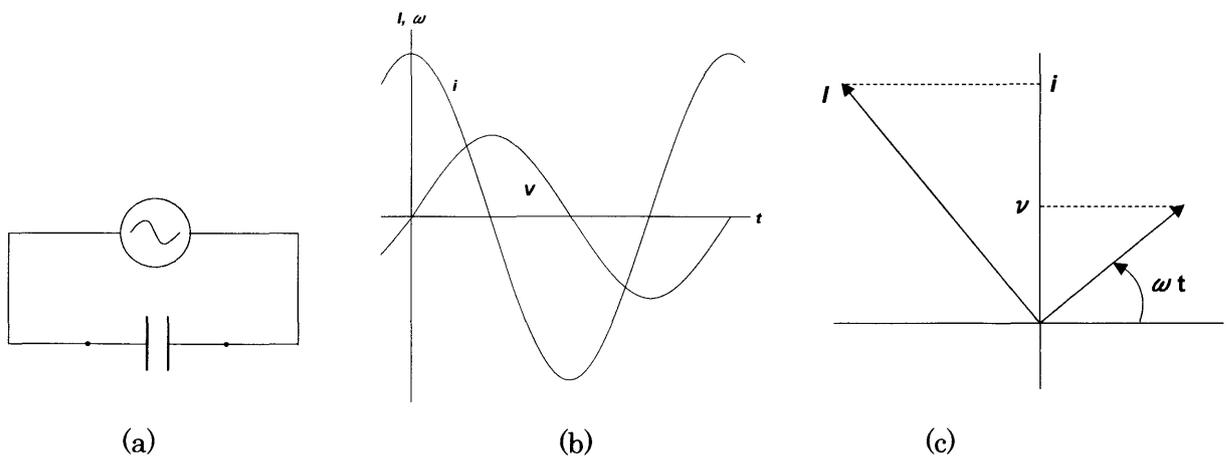


Fig.2-11 容量 C にかかる交流電圧における I と V の時間との関係。(a) 回路,(b)信号,(c)回転ベクトル図(I は V と -90° だけ位相がずれる。)

キャパシタのインピーダンスはその等価抵抗、つまり電圧÷電流で表すことができる。ここで $I_{\max} = \omega CV_0$ であるので、次式が導かれる。

$$I_{\max} = V_0 / (1/\omega C) \quad (2.11)$$

上式よりインピーダンス Z_C は $1/\omega C$ と定義される。電流 I は電圧 V と位相がずれているため、 $j = \sqrt{-1}$ の時は $1/j\omega C$ 、または、

$$Z_C = -j/\omega C \quad (2.12)$$

と書ける。これは虚数量である。抵抗 R のインピーダンスは単に $Z_R = R$ となり実数量となる。

C と R あるいは L 成分から構成される、より複雑な等価回路の分析には、 Z の実数成分(Z')と虚数成分(Z'')の数学的な分離が必要である。一般に、 ω を関数とするインピーダンスの式では有理化を行わなければならない。

3-5 Z'' vs Z' 複素平面プロットにおける半円の発生

電気化学系におけるインピーダンス Z の複素平面表示では、対象となる周波数領域において、 Z の虚数(通常容量性を示す)成分 Z'' を実数(オーミックな)成分に対してプロットする。 C と R 成分を組み合わせた単純な系では、そのようなプロットは通常複素平面上で1つあるいはそれ以上の半円になる。

全体のインピーダンス Z は周波数 ω の関数である。各成分のインピーダンスの関係を以下に示す。

$$Z(C) = 1/j\omega C \equiv -j/\omega C (= Z'') \quad (2.13)$$

$$Z(R) = R (= Z') \quad (2.14)$$

回路の並列にある2つの Z 成分を組み合わせる、つまり逆数の和は次式で表される。

$$\frac{1}{Z} = j\omega C + \frac{1}{R} \quad (2.15)$$

$$= (j\omega RC + 1)/R \quad (2.16)$$

Z^{-1} の虚数成分(j に関わる成分)から実数成分を分けるために、この式の分子と分母に有理化の $j\omega RC - 1$ をかけると次式が得られる。

$$\frac{1}{Z} = \frac{(j\omega RC + 1)(j\omega RC - 1)}{R(j\omega RC - 1)} \quad (2.17)$$

$$= -\frac{\omega^2 R^2 C^2 + 1}{R(j\omega RC - 1)} \quad (2.18)$$

よって、次式となる。

$$Z = \frac{-j\omega R^2 C + R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} = \frac{-j\omega R^2 C}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} + \frac{R}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} \quad (2.19)$$

式の右辺の最初の項は、 j を含むため Z の虚数成分(Z'' で示される)であり、2番目の項は実数成分(Z' で示される)となる。色々な ω の値に対して複素平面図上でプロットされるのは、 Z の実数成分と虚数成分を表す2つの項 Z' と Z'' である。次に Z' の ω について次のように書ける。

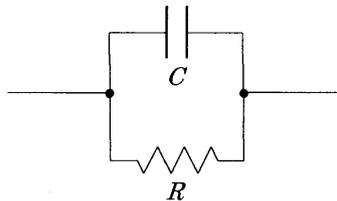


Fig.2-12 回路1

$$Z' \omega^2 R^2 C^2 + Z' = R \quad (2.20)$$

$$\omega^2 = \frac{R - Z'}{Z' R^2 C^2} \quad (2.21)$$

となる。同様にして、

$$(Z'')^2 = \frac{\omega^2 R^4 C^2}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)^2} \quad (2.22)$$

$$= \frac{R - Z'}{Z'} \cdot R^2 \cdot (R/Z')^{-2} \quad (2.23)$$

$$= (R - Z')Z' \quad (2.24)$$

それゆえ、

$$(Z'')^2 - RZ' + (Z')^2 = 0 \quad (2.25)$$

となり、次の形で表すことができる。

$$(Z'')^2 + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2 \quad (2.26)$$

交流インピーダンス表示法では Z' と Z'' の関係は半円になる。つまり中心座標は $(R/2, 0)$ 、半径 $R/2$ の円となる。すなわち抵抗値 R は円の直径として求められる。

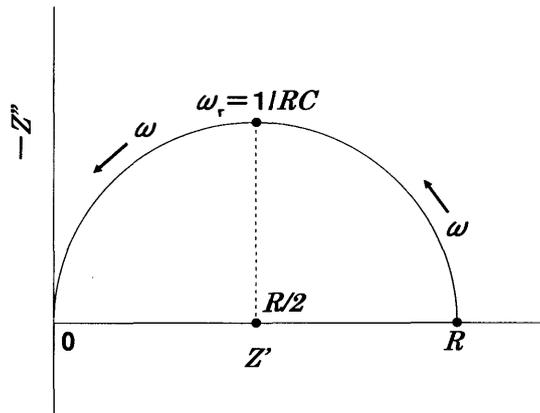


Fig.2-13 単純な RC 並列回路 1 についての複素平面インピーダンスプロット。頂点には特性周波数 $\omega_r = 1/RC$ を示す。

次に示すように、回路が抵抗 R_s (接触抵抗(esr)など)を含む場合、

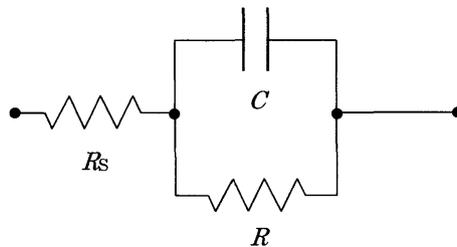


Fig.2-14 回路 2

$$Z = R_s + \frac{R(1 - j\omega RC)}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (2.27)$$

となる。この場合、 Z'' と Z' の半円状のプロットはその形状を保つが、 Z' 軸に沿って半円が切片 R_s 分だけずれる。このとき半円の式は、

$$(Z' - R_s - R/2)^2 + (Z'')^2 = (R/2)^2 \quad (2.28)$$

となる。

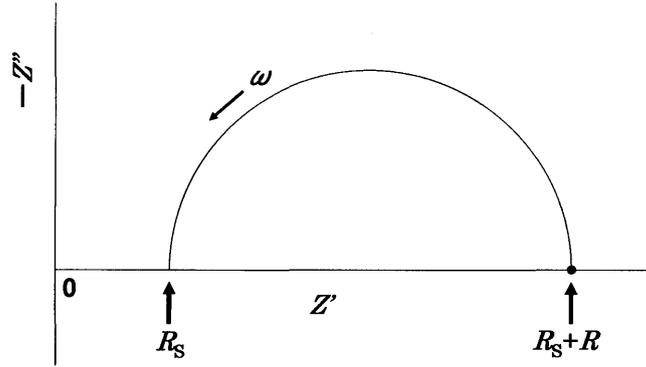


Fig. 2-15 R_s を含むRC回路2の複素平面インピーダンスプロット

2つのRC回路が直列につながり、さらに R_s が直列につながる場合には、高周波数側の Z' 切片が R_s となる2つの半円が発生する(Fig.2-17)。その場合の等価回路はFig.2-16のようになる。

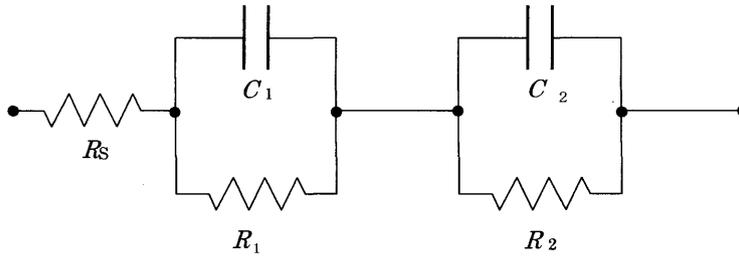


Fig.2-16 回路3

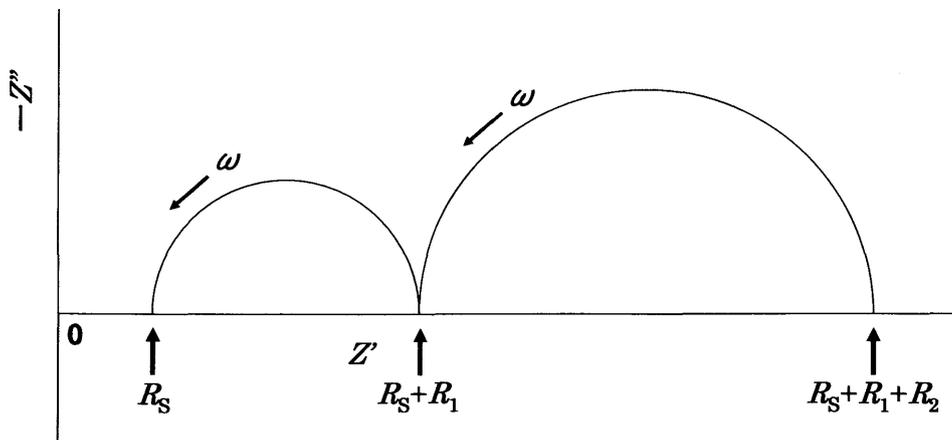


Fig. 2-17 RC直列回路3(R_s を含む)の複素平面インピーダンスプロット

第2章 実験

理想的につくられた電極/電解質を含む反応系では、電解質の抵抗、電極内の抵抗、界面の抵抗などがそれぞれ分離した円弧になる。

第3章 結果と考察

1 PLD 薄膜電極の評価

1-1 電極材料の X 線回折測定

薄膜電極を PLD 法で作製する際に、ターゲットとして用いた $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ の結晶構造を調べるため、X 線回折測定を行った。その結果を Fig.3-1 に示す。指数付けを行った結果、Co リッチの場合は菱面体晶系(Rhombohedral)、Fe リッチの場合は斜方晶系(Orthorhombic)で、全てのピークに対して指数付け可能であった。結晶構造が双方で異なるものの、Co と Fe の比を変えることによって、ピークのシフトや分裂が確認できた。そして、不純物や出発物質に関するピークが見られないため、目的の電極材料が得られたと判断できる。

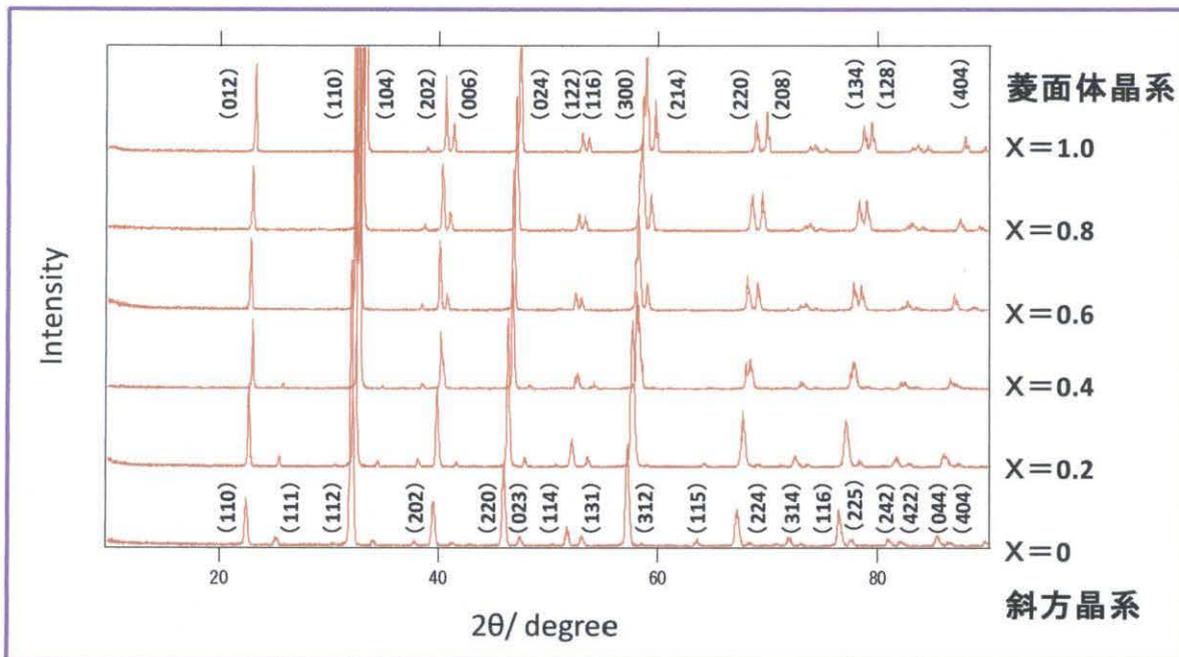


Fig.3-1 $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ の XRD パターン

1-2 PLD 薄膜電極の X 線回折測定

PLD 法により作製した $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜電極の結晶構造を調べるため、X 線回折測定を行った。しかし、ピークが現われず評価ができなかった。XRD 測定で結果を得るには少なくとも 20nm の厚さが必要であるとされており、以前に行っていた別物質 (LaSrMnO_3 系) を使用した実験の際に約 40nm の薄膜を作製し、問題なく測定できていたことから、 $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜の厚さが薄すぎたからであると考えられる。

よって XRD 用膜として時間を増やして作製し(3h→12h)、再度測定を行うことにした。その測定結果を Fig.3-2 に示す。時間を増やしたが、やはり薄膜なので、ターゲットの場合に見られた明らかなピークの分裂は確認できなかった。しかし、ピークのシフトは確認できた。そして、各ピークの位置や強度比はターゲットの結果と一致していた。30° 付近に見られるピークは YSZ(111)基板のものであり、不純物に関するピークは確認できなかった。したがって、各組成において、ターゲットと同じ結晶構造を持つ薄膜電極が得られていると判断できる。この測定に用いた膜は、電気化学測定に用いた膜とは製膜時間が異なるため膜厚や表面積に違いがあるが、構造には差異は無いと考えられる。

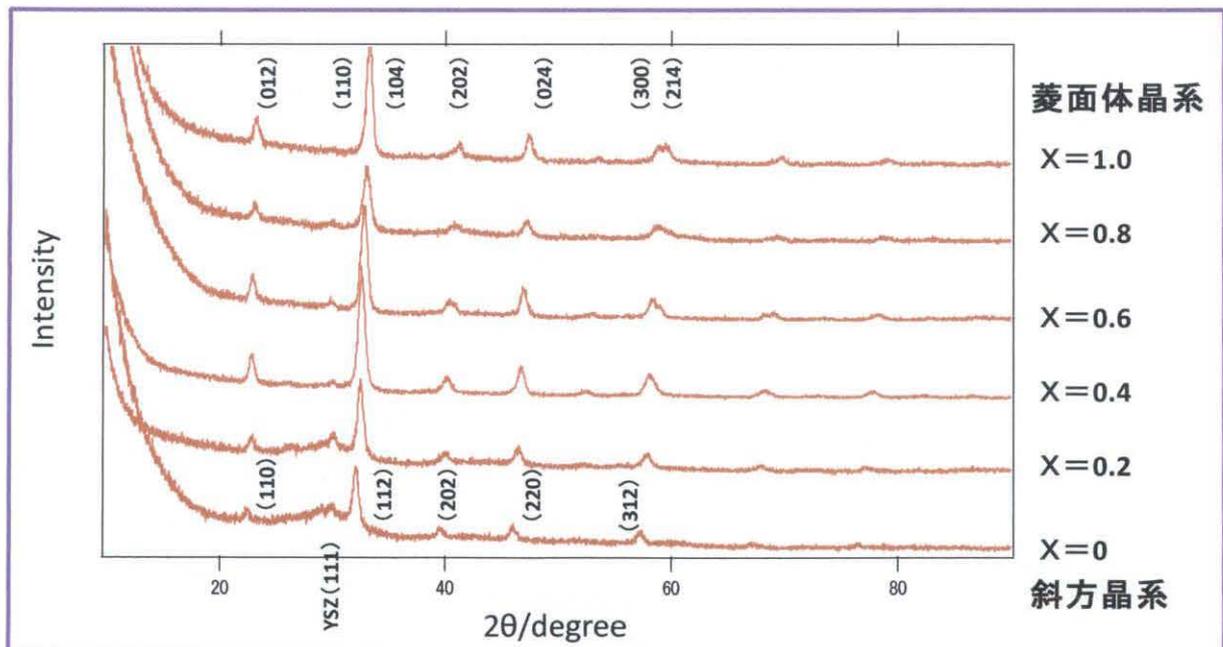


Fig.3-2 $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜の XRD パターン

2 PLD 薄膜電極の電気化学測定

2-1 直流分極測定

LaCo_xFe_{1-x}O₃ 薄膜電極の電極反応抵抗(過電圧)を測定するために直流分極測定を行った。測定用セルの作製手順は〈2章 3-2〉で示した通りである。測定温度は700°C、空気中で行った。その結果を Fig.3-3 に示す。Co の比が大きいくほど過電圧が小さく、反応速度が大きい電極であると示していた。これは Co が Fe よりも電気化学的特性が良いということと、組成(厳密には融点)の違いによる膜成長速度の違いから膜厚や表面積に差が表われた、などが考えられる。

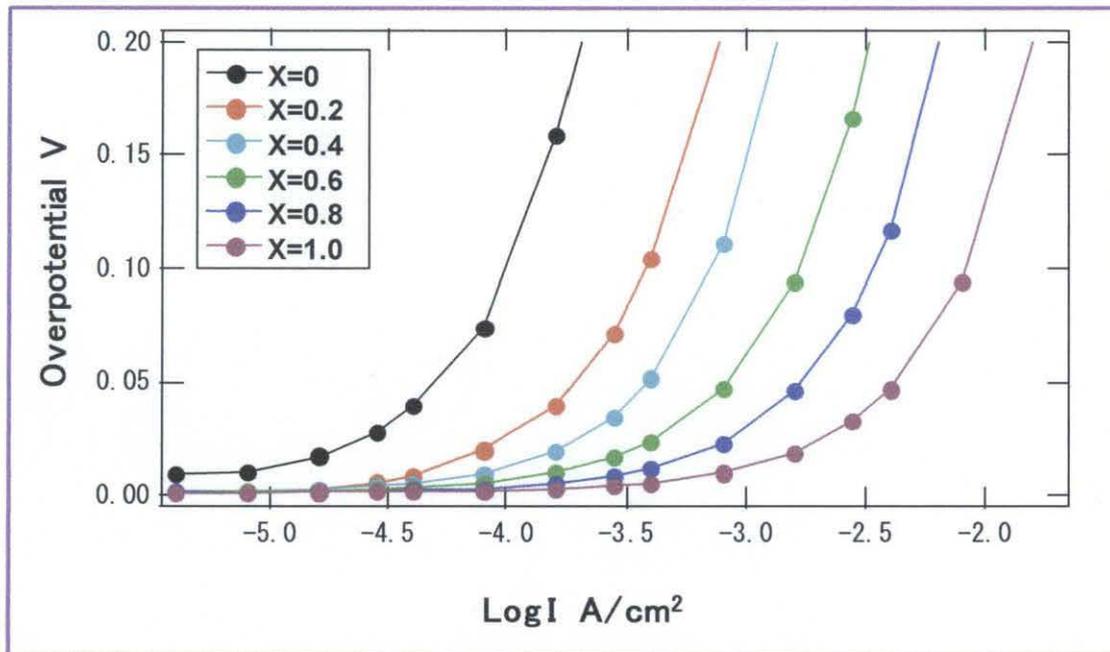


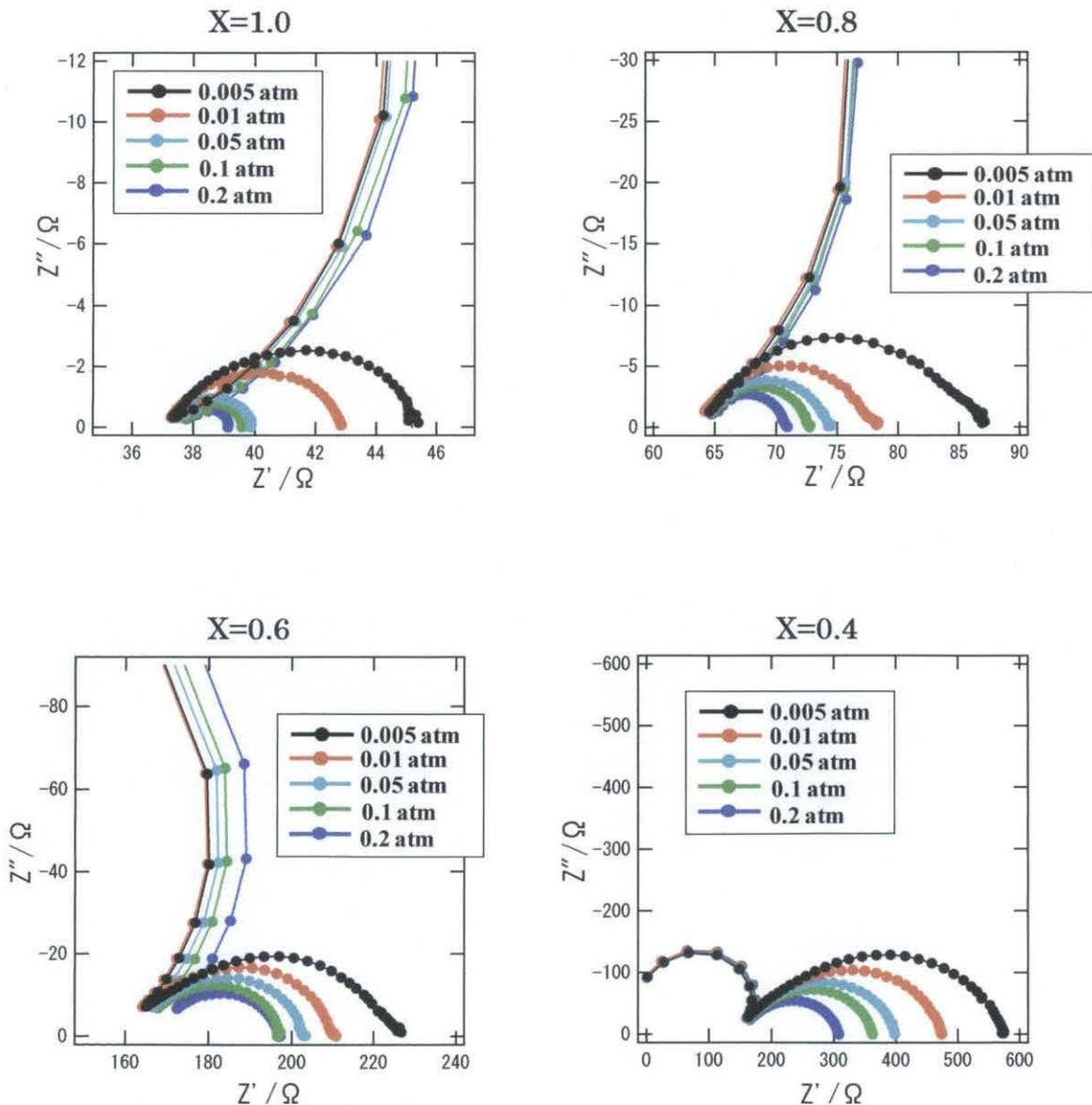
Fig.3-3 LaCo_xFe_{1-x}O₃ 薄膜電極の直流分極測定結果

2-2 交流インピーダンス測定

2-2-1 酸素分圧依存性

2-2-1-1 交流インピーダンス測定結果

LaCo_xFe_{1-x}O₃ 薄膜に対する、測定時の酸素分圧変化による影響を調べた。測定温度は700°C、酸素分圧を0.2~0.005atmと変化させた。流量は酸素分圧0.2~0.01atmの場合に150ml/minとし、0.005atmの場合はガスブレンダーの都合により300ml/minとした。その結果をFig.3-4に示す。Coの比が増加するほど抵抗値が減少する傾向が見られ、直流分極測定の結果と一致していた。また、全ての組成において酸素分圧が小さいほど低周波数側の抵抗成分が著しく増加していることが確認できた。これは、この抵抗成分が膜表面での酸素のイオン化に相当していることを示している。



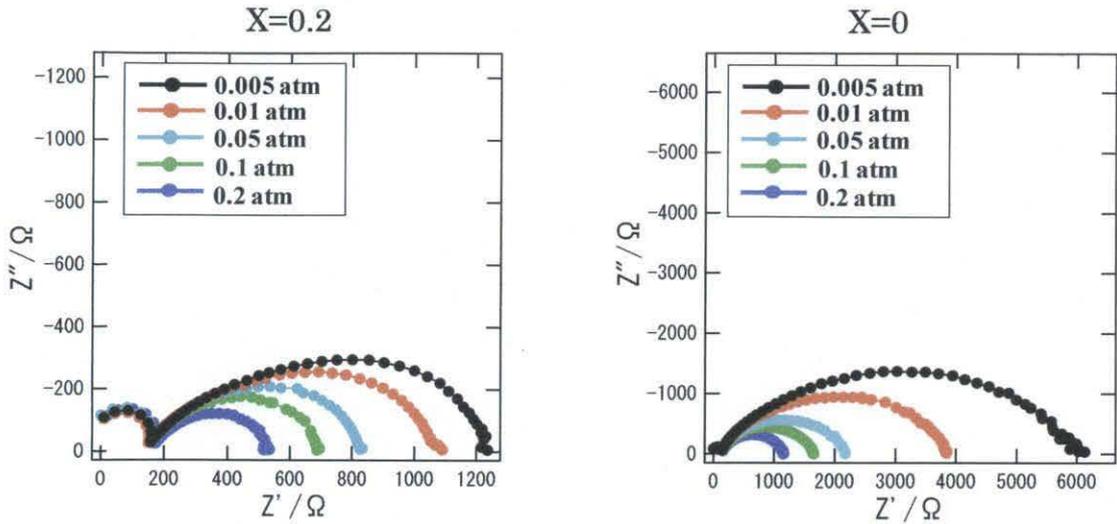


Fig.3-4 交流インピーダンス測定結果, 酸素分圧依存性

2-2-1-2 インピーダンススペクトルの詳細解析

インピーダンスの応答は理論的には〈2章 3-5〉で示すような半円を描くが、実際の系では歪んだ半円を描くことが多い。これは測定対象がいくつかの抵抗成分や容量成分が複雑に絡みあった等価回路をとることに起因する。前項で得られたインピーダンススペクトルは基本的に2つの半円に分離できると考えられる。そのモデル図を Fig.3-5 に示す。R1はオーム損であり、電解質抵抗などが含まれる。R2は酸素分圧による影響が小さいので、酸素イオンの電極/電解質界面移動に相当していると考えられる。R3は酸素分圧の影響が大きいので酸素のイオン化に相当していると考えられる。酸素分子の反応ルート(Fig.3-6)から考えると、電極内拡散抵抗も存在しているように思うが、薄膜なので無視できる。

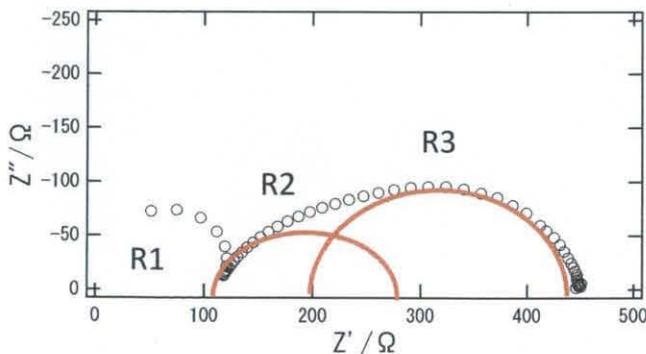


Fig.3-5 インピーダンススペクトルのモデル図

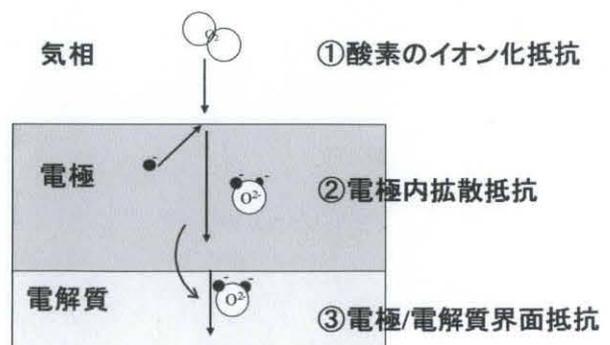


Fig.3-6 酸素分子の反応ルート

よって、得られたインピーダンススペクトルを Fig.3-7 に示すような等価回路を用いてフィッティング解析を行うことで、等価回路のそれぞれの値を求めた【Table 3-1】。

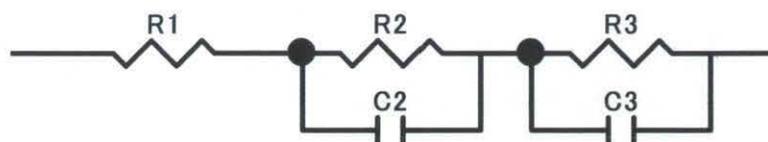


Fig.3-7 等価回路

2-2-1-3 表面反応抵抗(R3)の Co-Fe 組成比依存性

インピーダンス測定結果より、全ての組成において表面反応抵抗(R3)の値が他のものと比較して最も大きく、律速段階であることが確認できた。したがって、SOFCの作動温度を下げるため、電極反応をより速くするためには、表面反応について詳しく知る必要がある。まず、酸素分圧が 0.2 atm のとき R3 が組成比によってどのように変化しているのかを調べ、グラフ化した。ここで、各組成で 2 回の測定を行い評価した。Fig.3-8 に示す。

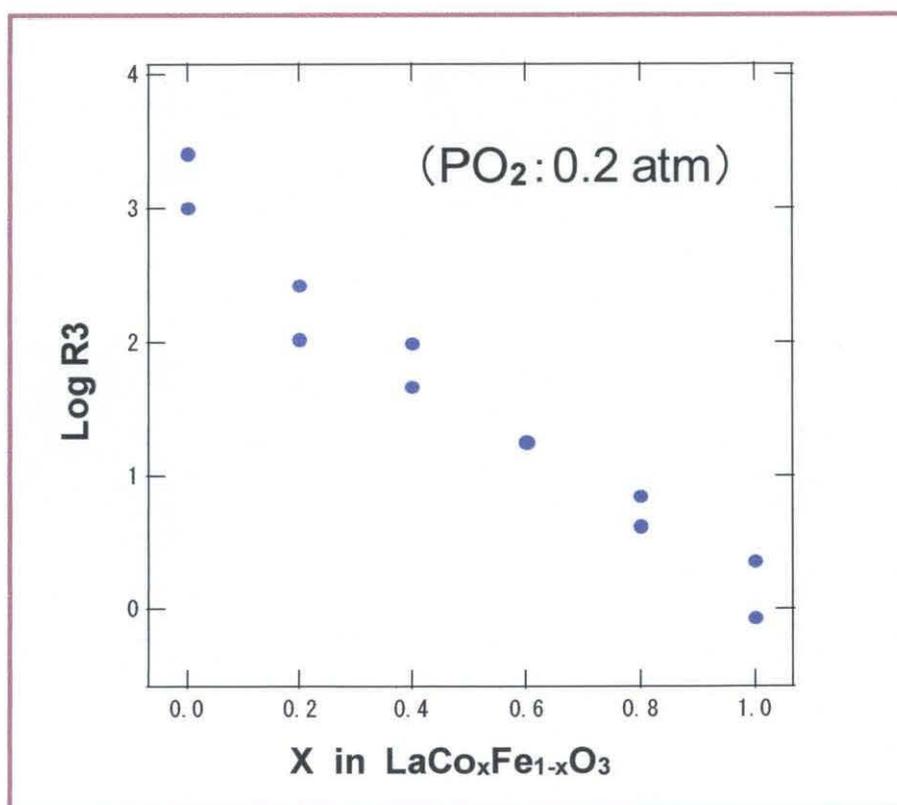


Fig.3-8 R3 の Co-Fe 組成比依存性

グラフより、Coの比が大きいほど、抵抗値が桁で変わるくらいに減少していることが確認できた。Coが活性点になっているからであり、電極表面のCoの増加に従い抵抗値が減少したと考えられる。CoがFeよりも酸素を吸着させやすい、その酸素に電荷移動が進みやすいといった理由が挙げられる。しかし、〈3章2-1 直流分極測定〉で触れたように、表面積そのものに少なからず差があるということも要因の1つであると考えられる。そこで、表面積の差を無視して議論するために、活性化エネルギーを指標に加えることにした。

2-2-1-4 表面反応抵抗(R3)の酸素分圧依存性

表面反応である酸素のイオン化は、酸素分子が電極表面に吸着する過程と、吸着した酸素が電子を受け取りイオン化する過程(電荷移動)の2つから成る。そしてどちらが律速段階であるのかが、表面反応抵抗(R3)の酸素分圧依存性から判断できると知られている。(参照：【8】【9】【10】【11】)

動力学的、電気化学的に(3.1),(3.2)のような関係が認められている。

酸素の吸着が律速段階の場合

$$R3 \propto (pO_2)^{-1/2} \quad (3.1)$$

このようになるのは、酸素分子1個が酸素原子(後にイオン)2個に解離し、それが伝導度に比例するからである。

電荷移動過程が律速段階の場合

$$R3 \propto (pO_2)^{-1/4} \quad (3.2)$$

このようになるのは、酸素分子1個をイオン化するには4個の電子が必要であるため、交換電流密度が酸素分圧の1/4乗に比例し、その交換電流密度の逆数が抵抗値と比例するからである。これは、高温や低酸素分圧のときになりやすい。

つまり、R3と酸素分圧の両対数プロットの傾きを求めることにより、どちらが律速段階であるのかが判断できる。そのグラフをFig.3-9に示す。ここで、酸素分圧0.005atmの場合、ガスの流量が他のものと異なるので、グラフから除いた。

傾きを求めた結果、全ての組成で傾きは-1/4に近い値を示していた。全ての組成において電荷移動過程が律速段階であること示唆していた。ここで、複数回の測定を行ったところCoの比が大きい場合に-1/2に近い値を示したときや-0.35程度の中途半端

な値を示したときがあった。CoはFeより電荷移動が速いため酸素の吸着が律速段階になったのではないかと考えた時期もあったが、繰り返し測定を行ったところ $-1/4$ になるときの方が多かったため、電荷移動過程こそが律速段階であると判断した。一部で $-1/2$ になったのは、抵抗値が大変小さいので、経時変化の影響が強くなってしまったからであると考えた。また、 $X=0$ のとき、つまり LaFeO_3 はもともと電気を通さない物質であるので、この種の測定と解析は難しいのではないかと考えていたのだが、妥当な結果が得られたと言える。

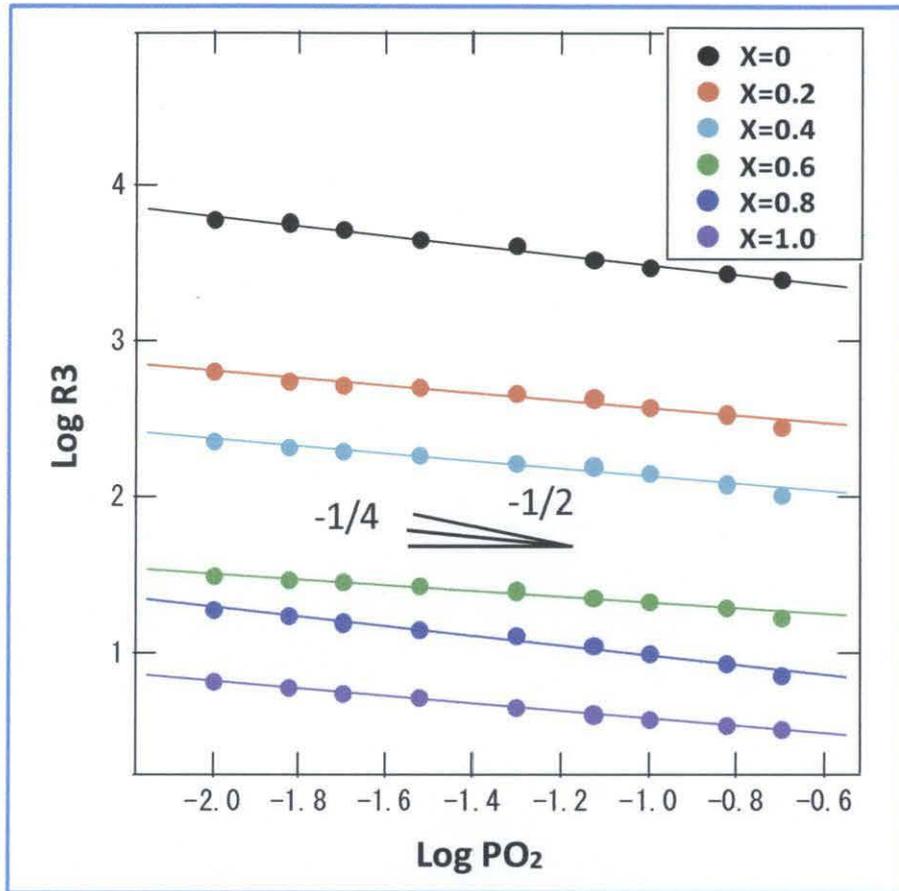


Fig.3-9 R3の酸素分圧組成依存性

“吉村 健、三重大学博士前期課程論文、平成 17 年度”では、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 薄膜電極の場合、傾きが $-1/2$ になったため酸素の吸着拡散が律速段階である、という報告がされている。Sr 量によって酸素欠損量や遷移元素の平均価数が異なるため、導電率等の性質が変わるのだが、表面反応にも大きく影響を及ぼしたため、本研究での“傾き $-1/4$ ”という結果になったと考えられる。また、“榊 嘉範、三重大学博士後期課程論文、平成 10 年度”では、PLD 膜ではないものの、電極の厚さによって傾きが変化したという報告がされている。 $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 膜も表面積次第で酸素の吸着が律速段階になる可能性がある。

Table 3-1 フィッティング解析結果, 酸素分圧依存性

X=1.0

pO ₂ (atm)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
0.2	0.55995	4.86E-05	0.97977	0.00012265	0.000079302
0.15	0.78024	4.91E-05	1.03	0.00016385	0.000088874
0.1	0.88255	5.09E-05	1.114	0.00019688	0.00013797
0.075	1.001	5.12E-05	1.24	0.00022486	0.00011636
0.05	1.163	5.10E-05	1.424	0.00026061	0.0013857
0.03	1.464	5.06E-05	1.998	0.00029192	0.00024719
0.02	1.721	5.37E-05	2.23	0.00037187	0.00036603
0.015	1.961	6.26E-05	2.572	0.00043482	0.000414
0.01	2.187	6.61E-05	3.278	0.00043793	0.00051952
0.005	2.834	7.69E-05	4.934	0.00050329	0.00097273

X=0.8

pO ₂ (atm)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
0.2	2.097	1.37E-05	4.397	3.24E-05	0.00057101
0.15	2.572	1.42E-05	5	3.50E-05	0.00050611
0.1	2.824	1.41E-05	5.367	3.72E-05	0.00058633
0.075	3.192	1.37E-05	5.668	4.12E-05	0.0010712
0.05	3.782	1.41E-05	6.036	4.87E-05	0.0011164
0.03	4.341	1.46E-05	6.29	5.80E-05	0.0013999
0.02	4.693	1.50E-05	6.92	6.17E-05	0.0015876
0.015	5.14	1.53E-05	7.337	6.74E-05	0.0017323
0.01	6.012	1.63E-05	7.638	8.21E-05	0.001984
0.005	11.39	2.09E-05	10.14	0.00019506	0.0029637

X=0.6

pO ₂ (atm)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
0.2	10.18	8.58E-07	17.1	3.25E-06	0.00041156
0.15	10.16	8.69E-07	19.73	3.14E-06	0.00050783
0.1	10.59	8.86E-07	21.51	3.20E-06	0.00051183
0.075	11.14	9.63E-07	22.98	3.41E-06	0.00054481
0.05	12.49	1.01E-06	25.3	3.70E-06	0.0004819
0.03	13.55	9.60E-07	27.64	4.04E-06	0.0011761
0.02	14.57	9.56E-07	29.26	4.41E-06	0.0025423
0.015	15.74	1.09E-06	29.54	5.08E-06	0.0027468
0.01	15.86	1.06E-06	31.45	5.10E-06	0.0028999
0.005	22.89	1.54E-06	35.89	1.03E-05	0.0051829

X=0.4

pO ₂ (atm)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
0.2	50.82	1.69E-07	96.26	6.52E-07	0.0062845
0.15	57.89	1.62E-07	121.6	6.26E-07	0.0080793
0.1	61.66	1.48E-07	142.6	6.06E-07	0.0090968
0.075	68.98	1.54E-07	158.2	6.41E-07	0.0090627
0.05	74.9	1.63E-07	165.2	7.13E-07	0.009423
0.03	77.82	1.48E-07	184.6	7.05E-07	0.010472
0.02	83.06	1.44E-07	199.1	7.27E-07	0.0118
0.015	83.24	1.31E-07	212.3	6.90E-07	0.01346
0.01	86.49	1.24E-07	228.2	6.80E-07	0.016509
0.005	113.4	1.88E-07	282.4	1.11E-06	0.015541

X=0.2

pO ₂ (atm)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
0.2	53.51	1.22E-07	103.8	4.75E-07	0.0085064
0.15	64.13	1.27E-07	124	4.89E-07	0.0064972
0.1	72.02	1.26E-07	152.6	4.78E-07	0.0063419
0.075	82.14	1.21E-07	184.6	4.73E-07	0.012758
0.05	93.93	1.22E-07	217.8	4.87E-07	0.012935
0.03	104.3	1.21E-07	248.7	5.06E-07	0.010315
0.02	110.3	1.20E-07	266.3	5.23E-07	0.010965
0.015	115.4	1.19E-07	282.2	5.30E-07	0.011195
0.01	123.9	1.21E-07	299.6	5.59E-07	0.015107
0.005	154.3	1.31E-07	420.9	6.82E-07	0.015213

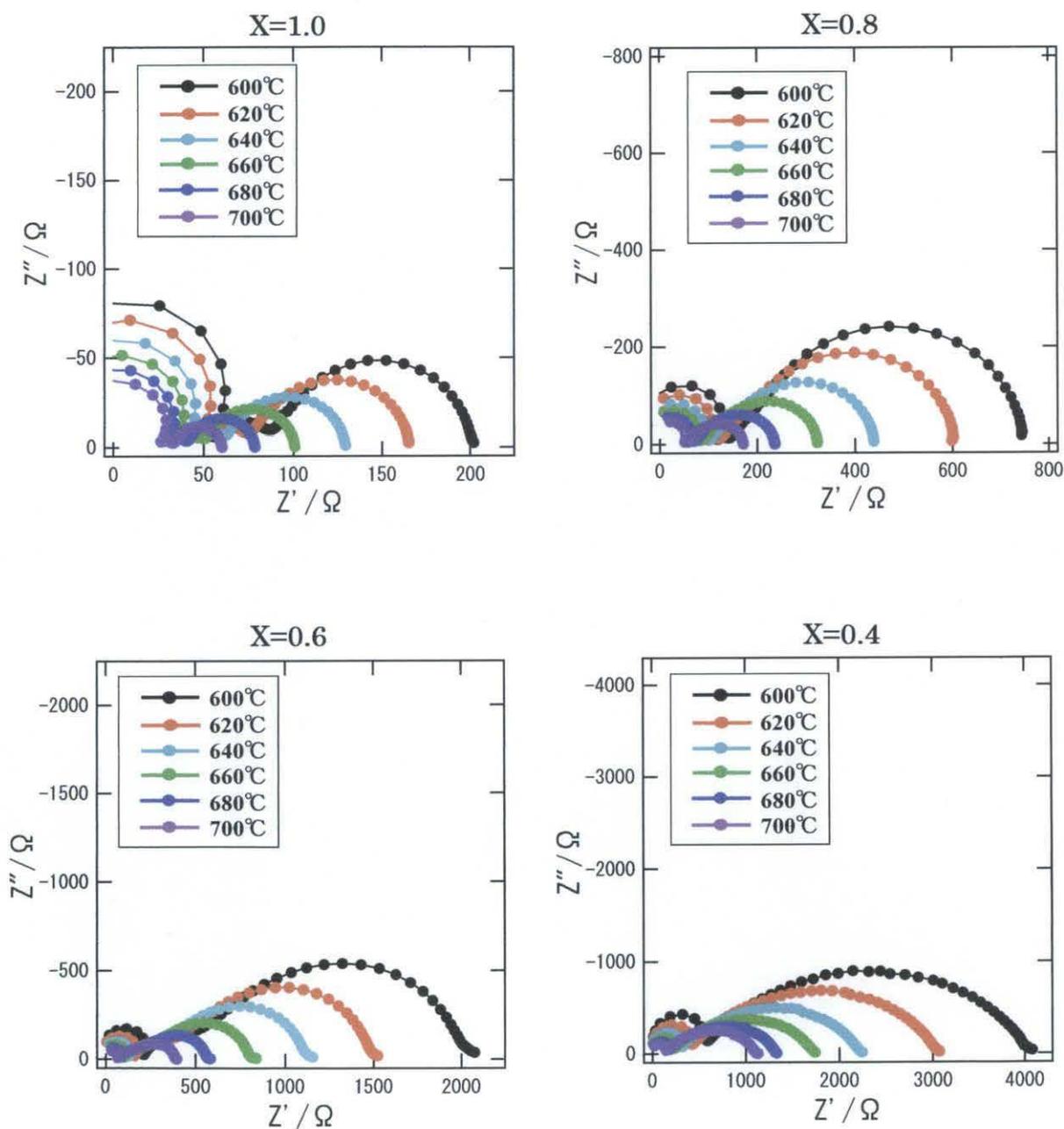
X=0

pO ₂ (atm)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
0.2	297.2	6.50E-08	672.7	2.78E-07	0.02571
0.15	359.1	6.30E-08	800.5	3.06E-07	0.028247
0.1	430.9	6.03E-08	990.5	3.19E-07	0.031864
0.075	507.4	5.79E-08	1198	3.37E-07	0.035487
0.05	545.8	5.68E-08	1349	3.46E-07	0.038371
0.03	652	5.46E-08	1683	3.71E-07	0.044658
0.02	701.2	5.32E-08	1953	3.66E-07	0.044763
0.015	778.7	5.28E-08	2277	3.74E-07	0.04636
0.01	857.4	5.16E-08	2514	4.09E-07	0.072616
0.005	1086	5.17E-08	4014	4.74E-07	0.10497

2-2-2 温度依存性

2-2-2-1 交流インピーダンス測定結果

LaCo_xFe_{1-x}O₃ 薄膜の表面における反応の活性化エネルギーを求めるために、温度を600℃-700℃として空気中にて交流インピーダンス測定を行った。電気炉の都合により Pt ペーストの焼き付け温度が500℃と低く、経時変化の影響が大きかったので、あらかじめ750℃で30分間保った後、測定を行った。20℃毎の結果を Fig.3-10 に示す。



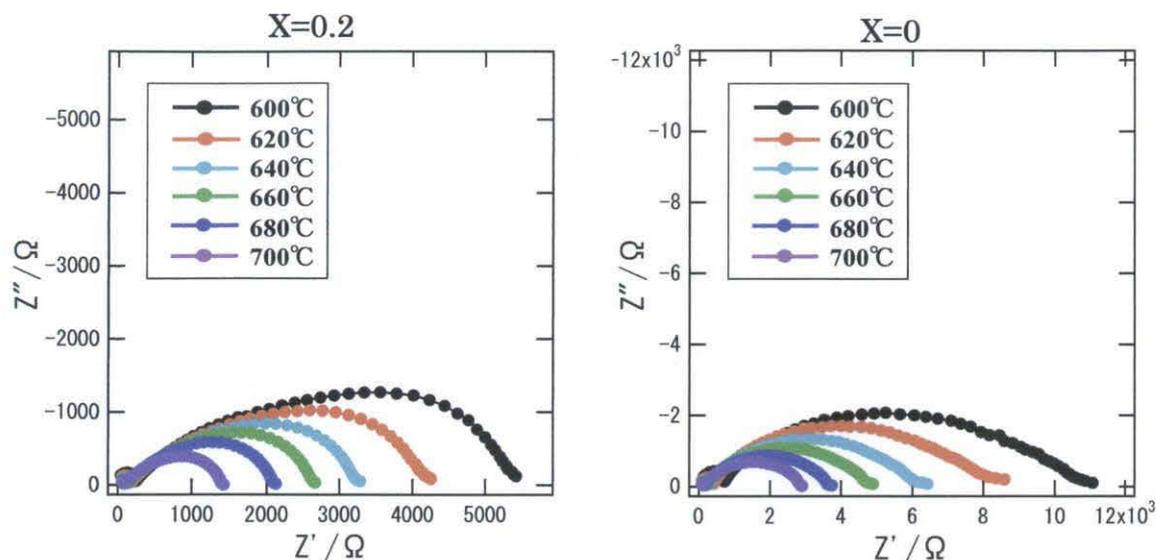


Fig.3-10 交流インピーダンス測定結果, 温度依存性

2-2-2-2 アレニウスプロットと活性化エネルギー

〈3章 2-2-1〉と同様にフィッティング解析を行った【Table 3-2】。そして、R3成分の値を使用してアレニウスプロットを作成し、傾きから活性化エネルギーを求めた。そのアレニウスプロットを Fig.3-11 に示す。

X=0.4 と X=0.6 のときを境にして、活性化エネルギーが大きく異なっていた。組成比によって反応機構に差が生じているといえる。〈3章 2-1〉から分かるように、Co リッチな場合と Fe リッチな場合で、結晶構造に違いがあることに起因していると考えられる。

一般に、Co を含んだ電極の活性は良いため、Co の比が大きいほど低い活性化エネルギーとなると予想していたが、それに沿わない結果であった。組成比を変えることは、結晶構造の変化に伴う遷移元素/酸素欠陥の距離の変化や、磁性の変化をもたらすので、酸素の吸着・電荷移動にも大きな影響を与え、このような結果を得たと考えられる。

X=0 から X=0.4 まで、Co の比を増加させても活性化エネルギーにほとんど変化がないことが確認できた。しかし、活性サイト数に相当している y 軸切片は増加していた。

これらより、Co と Fe に電荷移動ではあまり差はないものの、Co の方が酸素吸着の頻度因子が高いとうかがえる。

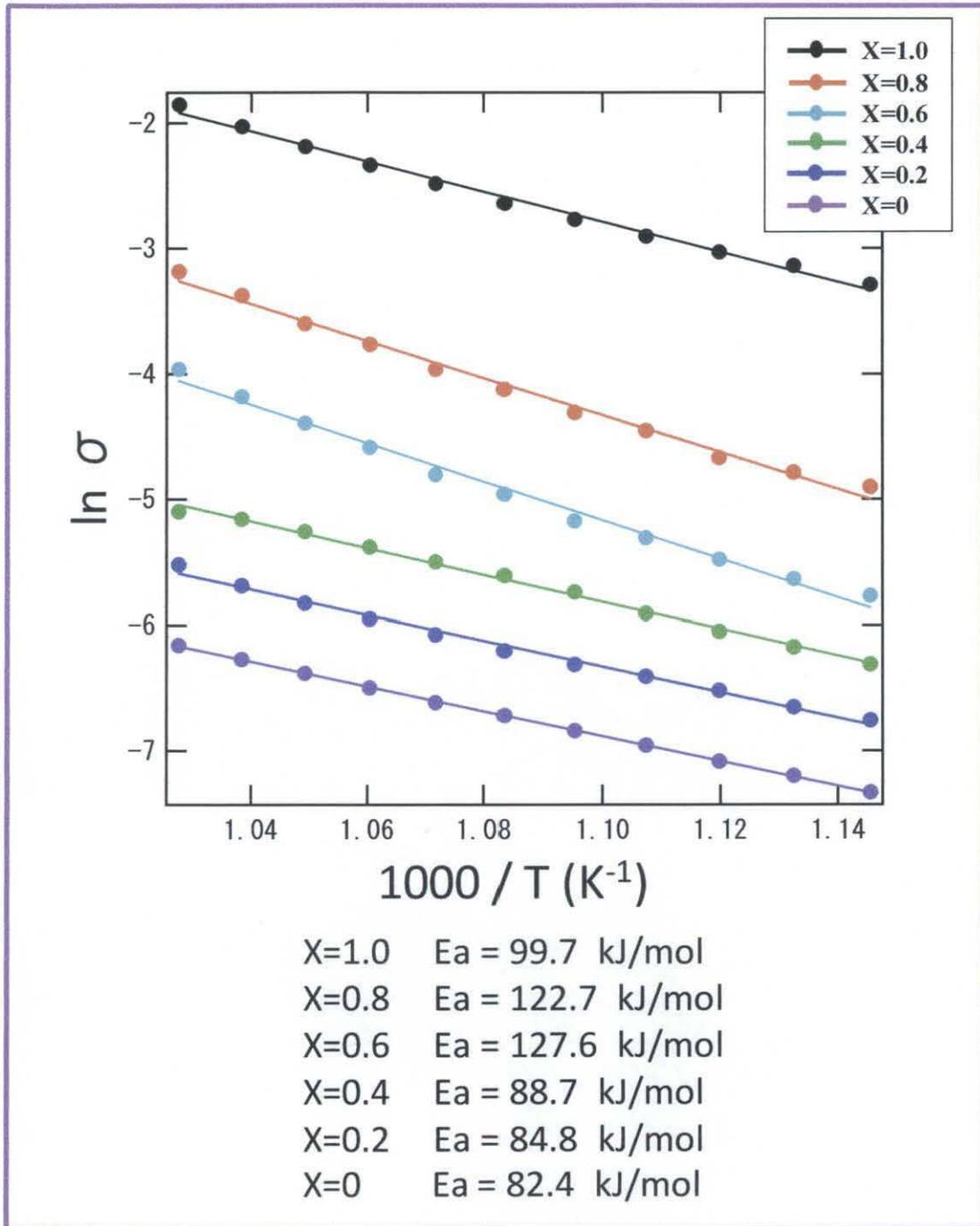


Fig.3-11 アレニウスプロットと活性化エネルギー, $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜電極

Table 3-2 フィッティング解析結果, 温度依存性

X=1.0

温度 (K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	33.73	1.75E-06	107.3	0.0001794	0.0079229
883	30.85	1.62E-06	92.15	0.00016301	0.0078624
893	28.9	1.51E-06	82.61	0.00014824	0.0075276
903	25.41	1.42E-06	72.93	0.00012987	0.0071859
913	22.63	1.30E-06	63.77	0.00011495	0.0071513
923	19.99	1.21E-06	55.93	0.00010242	0.0070556
933	16.94	1.17E-06	47.8	9.15E-05	0.006507
943	14.45	1.15E-06	41.27	8.36E-05	0.0057624
953	12.13	1.09E-06	35.64	7.73E-05	0.058966
963	10.09	1.07E-06	30.35	7.30E-05	0.0051629
973	8.303	1.06E-06	25.5	6.98E-05	0.0046091

X=0.8

温度 (K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	58.2	4.16E-07	538.2	5.36E-05	0.042237
883	48.54	4.99E-07	478.6	5.02E-05	0.042157
893	47.44	5.72E-06	426.8	4.65E-05	0.040697
903	42.39	3.76E-07	343	4.14E-05	0.042919
913	38.53	3.63E-07	297.3	3.76E-05	0.045048
923	35.94	3.33E-07	246.8	3.42E-05	0.040769
933	32.95	3.16E-07	210.2	3.14E-05	0.040885
943	31.51	2.89E-07	172.6	2.94E-05	0.035772
953	28.91	2.89E-07	146.1	2.80E-05	0.044723
963	30.02	1.97E-07	116.8	2.82E-05	0.0473
973	29.62	1.51E-07	96.57	2.73E-05	0.054803

X=0.6

温度 (K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	346.3	4.12E-07	1279	1.04E-05	0.024021
883	301.7	4.05E-07	1119	1.03E-05	0.023934
893	254.1	4.02E-07	957.2	1.01E-05	0.02443
903	221	4.06E-07	805.4	1.01E-05	0.024256
913	193.6	4.12E-07	705.3	9.73E-06	0.023509
923	170	4.03E-07	569.3	9.76E-06	0.023085
933	152.8	4.13E-07	487.5	9.58E-06	0.022887
943	131.3	4.42E-07	391	9.47E-06	0.023557
953	119.6	4.09E-07	322.4	8.86E-06	0.027776
963	100.8	4.58E-07	261	8.50E-06	0.02697
973	88.01	4.69E-07	210.3	7.71E-06	0.026163

X=0.4

温度(K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	892.1	6.15E-08	2198	5.15E-07	0.030148
883	776.7	6.37E-08	1916	5.43E-07	0.029335
893	670.2	6.33E-08	1692	5.50E-07	0.031048
903	573.9	6.43E-08	1469	5.58E-07	0.03206
913	490.8	6.87E-08	1240	6.08E-07	0.031752
923	433.2	7.23E-08	1088	6.60E-07	0.031909
933	380.8	7.39E-08	974.4	7.01E-07	0.034362
943	318	7.08E-08	866	6.51E-07	0.03611
953	271.3	7.26E-08	765.7	6.55E-07	0.03604
963	240	7.56E-08	694.9	6.81E-07	0.032005
973	216.3	7.68E-08	654.4	6.99E-07	0.034783

X=0.2

温度(K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	846.8	1.09E-07	3431	1.43E-06	0.091269
883	703.4	1.08E-07	3088	1.29E-06	0.087169
893	601.2	1.09E-07	2709	1.21E-06	0.073849
903	537.3	1.08E-07	2421	1.20E-06	0.078498
913	459.3	1.11E-07	2196	1.17E-06	0.068663
923	414.4	1.12E-07	1971	1.12E-06	0.064806
933	355.4	1.11E-07	1740	1.05E-06	0.059151
943	310.9	1.12E-07	1532	1.04E-06	0.059299
953	276.6	1.13E-07	1354	1.01E-06	0.056293
963	244.6	1.15E-07	1179	1.02E-06	0.054494
973	193.1	1.19E-07	999.6	1.03E-06	0.050989

X=0

温度(K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	2221	4.10E-08	6109	5.16E-07	0.073345
883	1591	5.04E-08	5340	5.04E-08	0.058103
893	1439	5.11E-08	4770	4.16E-07	0.058848
903	1227	5.42E-08	4185	4.46E-07	0.057715
913	1098	5.32E-08	3726	4.31E-07	0.059946
923	955	5.46E-08	3307	4.41E-07	0.059316
933	865.9	5.50E-08	2981	4.33E-07	0.055395
943	741.7	5.47E-08	2645	4.14E-07	0.0532
953	651.2	5.30E-08	2359	3.90E-07	0.05572
963	566.9	5.43E-08	2109	3.99E-07	0.052834
973	501.1	5.56E-08	1890	4.07E-07	0.052861

2-2-3 酸素分圧-温度依存性

2-2-3-1 交流インピーダンス測定結果

LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 薄膜電極に対して、酸素分圧：0.2atm, 0.05atm, 0.01atm の3点を選択し、温度依存性を調査し比較を行った。20℃毎の結果を Fig.3-12 に示す。

〈3章 2-2-1 酸素分圧依存性〉の結果と同様で、酸素分圧を下げたときに抵抗値が増加しているが、その変化が小さくなっていることが確認できた。温度を変える実験で時間がかかってしまい、長時間高温に曝したことが原因だと考えられる。しかし、比較を行うには十分であると判断し、フィッティング解析等を行うことにした。

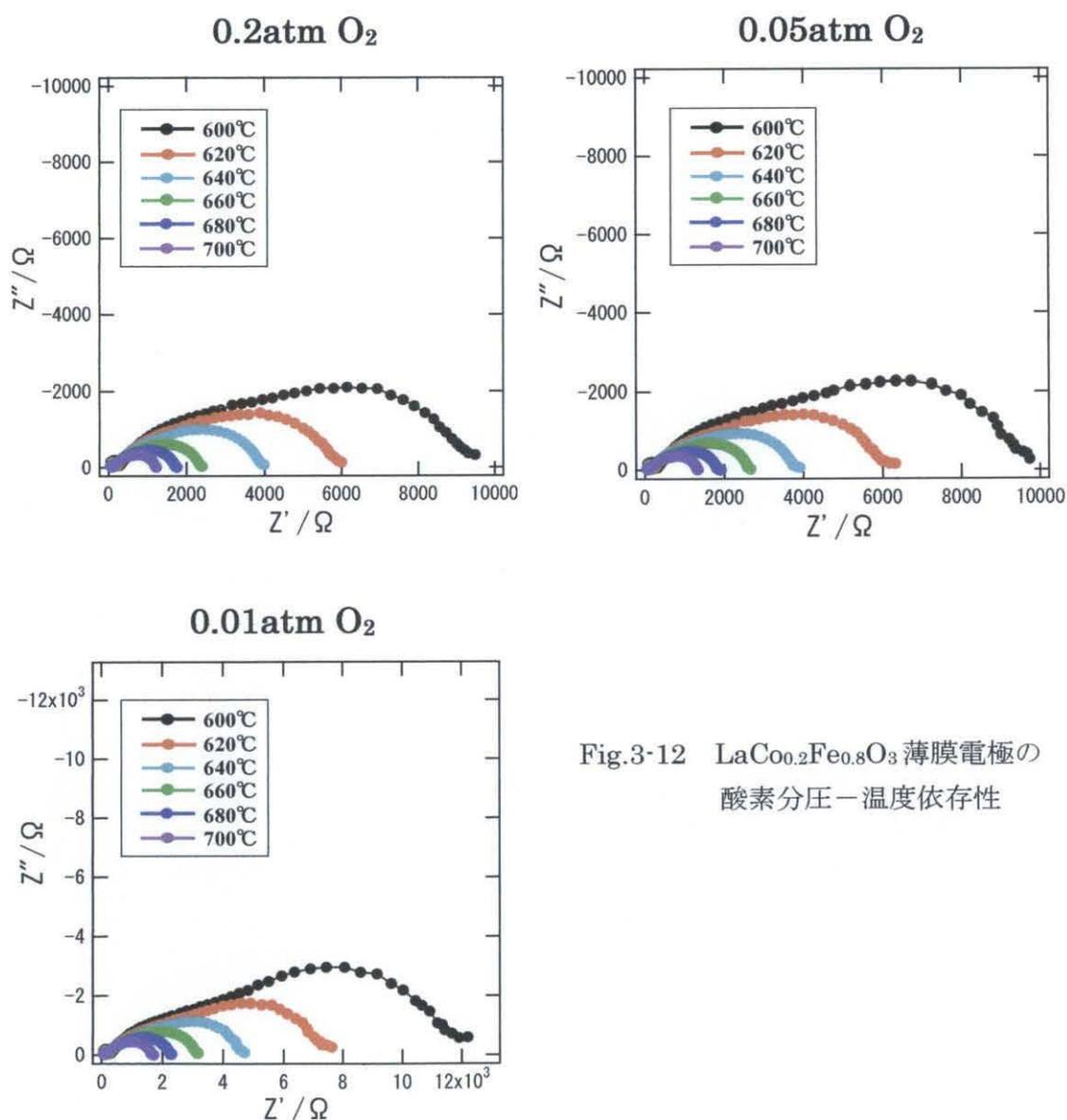


Fig.3-12 LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 薄膜電極の酸素分圧-温度依存性

2-2-3-2 アレニウスプロットと活性化エネルギー

LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 薄膜電極のインピーダンス測定結果について、〈3章 2-2-1〉と同様にフィッティング解析を行った【Table 3-3】。そして R3 成分を使用してアレニウスプロットを作成し、傾きから活性化エネルギーを求めた。それを Fig.3-13 に示す。酸素分圧を変化させても活性化エネルギーには変化がないと判断できる。よって、反応機構にも変化が無いといえる。しかし、〈3章 2-2-2〉では、LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 薄膜電極の場合の活性化エネルギーは 84.8 KJ/mol であり、この実験での 0.2atm の場合の測定結果と大きく異なっていた。2つの実験においての違いはガスが流れているかどうかであるが、それが酸素の吸着に影響を与えたと考えられる。

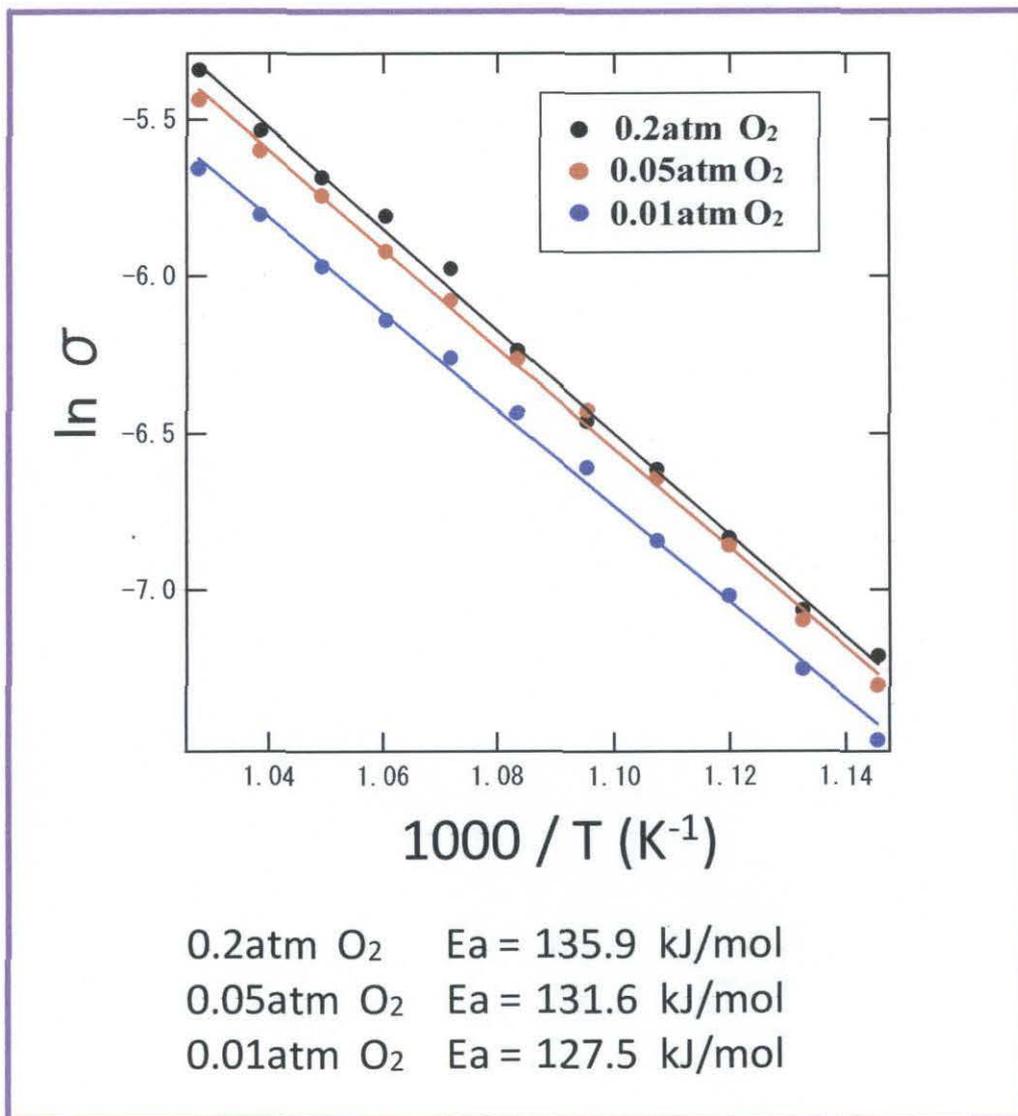


Fig.3-13 アレニウスプロットと活性化エネルギー，
LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 薄膜電極の酸素分圧依存性

Table 3-3 フィッティング解析結果

LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 薄膜電極の酸素分圧-温度依存性

0.2atm O₂

温度(K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	1846	1.10E-07	5424	1.60E-06	0.075113
883	1383	1.16E-07	4693	1.24E-06	0.070703
893	1089	1.20E-07	3748	1.19E-06	0.064227
903	880.3	1.24E-07	3030	1.16E-06	0.055911
913	684.4	1.28E-07	2598	1.08E-06	0.053871
923	545.3	1.39E-07	2074	1.12E-06	0.051225
933	413.1	1.54E-07	1596	1.17E-06	0.046875
943	339.2	1.63E-07	1339	1.24E-06	0.042728
953	285.3	1.68E-07	1184	1.24E-06	0.040343
963	234.5	1.69E-07	1016	1.21E-06	0.037703
973	198.5	1.66E-07	838.6	1.17E-06	0.035221

0.05atm O₂

温度(K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	2038	1.19E-07	5949	1.87E-06	0.078587
883	1569	1.20E-07	4731	1.53E-06	0.05947
893	1105	1.25E-07	3763	1.36E-06	0.057207
903	867.1	1.37E-07	2978	1.42E-06	0.052483
913	699	1.37E-07	2430	1.34E-06	0.055329
923	551.4	1.48E-07	2102	1.36E-06	0.050985
933	455.6	1.53E-07	1744	1.35E-06	0.04749
943	377.4	1.61E-07	1491	1.40E-06	0.048102
953	302	1.70E-07	1248	1.44E-06	0.043603
963	251.9	1.68E-07	1081	1.35E-06	0.04611
973	208.5	1.76E-07	918.3	1.47E-06	0.043486

0.01atm O₂

温度(K)	R2(Ω)	C2(F)	R3(Ω)	C3(F)	Chi-Squared
873	2213	1.24E-07	7090	2.88E-06	0.089758
883	1761	1.24E-07	5650	2.46E-06	0.081929
893	1415	1.29E-07	4473	2.44E-06	0.081802
903	1060	1.36E-07	3747	2.05E-06	0.078225
913	801.6	1.42E-07	2967	1.94E-06	0.07693
923	637.8	1.51E-07	2491	1.88E-06	0.070108
933	513.5	1.56E-07	2095	1.87E-06	0.074747
943	421.6	1.66E-07	1857	1.84E-06	0.072699
953	345.1	1.77E-07	1564	1.86E-06	0.070714
963	273.3	1.88E-07	1326	1.85E-06	0.056406
973	227	2.00E-07	1145	1.88E-06	0.052198

第4章 総括

本研究では、PLD法によりYSZ電解質基板上に $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜電極を作製し、種々の条件下で直流分極測定と交流インピーダンス測定を行い、Co-Fe組成依存性を調査した。次にインピーダンススペクトルの波形解析を行い、各抵抗成分の値を見積もった。そして表面反応抵抗値(R_3)を使用して、酸素分圧依存性・活性化エネルギーを調査し、反応機構について考察した。

- 1、固相法により合成した $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ターゲットの構造をX線回折測定により調べた。指数付けを行ったところ、Coリッチな場合は菱面体晶系、Feリッチな場合は斜方晶系で全てのピークに対して指数付け可能であった。
- 2、PLD法で作製した $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜電極の構造をX線回折測定により調べ、ターゲットとの比較を試みたのだが、膜が薄すぎたためピークが現れなかった。よって、X線回折測定用として、製膜時間を増加させたものを作製し代用とした。その結果、ターゲットと同じ構造の薄膜と確認できた。
- 3、直流分極測定を行った結果、 $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜電極はCoの比が大きいほど過電圧が小さく、反応の速度が大きい電極であると示していた。CoがFeよりも電気化学的特性が良いからである。また、表面積に差があることも理由の一つであると考えられる。
- 4、交流インピーダンス測定を行った結果、 $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜電極はCoの比が大きいほど抵抗値が小さく、直流分極測定の結果と同等であるといえる。CoがFeよりも酸素を吸着させやすい、電荷移動が進みやすいといった理由が挙げられる。酸素分圧依存性を調べた結果、表面反応が律速段階であると確認できた。
- 5、フィッティング解析により求めた R_3 と酸素分圧の両対数プロットを作成した。そのグラフの傾きは全ての組成で $-1/4$ に近い値を示しており、電荷移動過程が律速段階であると示唆していた。
- 6、表面反応の活性化エネルギーを求めたところ、Coの比が大きい場合と小さい場合とで差が生じた。結晶構造の違いに因るものと考えられる。Coの比を増加させても小さな活性化エネルギーにはなっておらず、格子定数(Coと酸素欠陥の距離)や磁性などによって変化したと考えられる。また、 $X=0$ から $X=0.4$ まで、Coの比を増加させても活性化エネルギーの変化が小さく、CoとFeでは電荷移動の速度に大差が無いとかがえる。よって、Coの比が大きい場合、CoがFeよりも酸素吸着の頻度因子が高いために、優れた電極特性を示したと考えられる。

- 7、 $\text{LaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜電極を用いて、酸素分圧を変化させて活性化エネルギーを求めたところ、明確な差は表れなかった。酸素分圧を変化させても、反応機構に影響を与えていないといえる。しかし、ガスを流さず空気中で行った場合とでは大きな差があったため、酸素吸着のしやすさ等に変化があったと思われる。今後、詳しく検討する必要がある。

参考文献

- [1] 固体酸化物燃料電池と地球環境、田川 博章、アグネ承風社
- [2] 燃料電池の技術、電気化学会、オーム社
- [3] 燃料電池のおはなし、広瀬 研吉、日本規格協会
- [4] 電気化学キャパシタ、Brian E. Conway, 直井 勝彦, 西野 敦, 森本 剛、NTS
- [5] ペロブスカイト関連化合物機能の宝庫、山田 猛、学会出版センター
- [6] 吉村 健、三重大学博士前期課程論文、平成 17 年度
- [7] 榊 嘉範、三重大学博士後期課程論文、平成 10 年度
- [8] T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Journal of the Electrochemical Society*, 118, 1890(1971)
- [9] S. Pizzini, in “Fast Ion Transport in Solids”, W. van. Gool, Editor, p.461, North-Holland/American Elsevier, Amsterdam (1973)
- [10] Da. Yu. Wang and A. S. Nowick, *Journal of the Electrochemical Society*, 126, 1155 (1979)
- [11] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida and O. Yamamoto, *Journal of the Electrochemical Society*, 134, 2656 (1987)
- [12] Hiroyuki Kamata, Akio Hosaka, Junichiro Mizusaki, Hiroaki Tagawa, *Solid State Ionics*, 106, 237(1998)
- [13] Frank S. Baumann, Jürgen Fleig, Hanns-Ulrich Habermeier, Joachim Maier, *Solid State Ionics*, 177, 1071 (2006)
- [14] F.S. Baumann, J. Fleig, H.-U. Habermeier, J. Maier, *Solid State Ionics*, 179, 3187 (2006)

[15] Erik Koep, Chunming Jin, Michael Haluska, Rupak Das, Roger Narayan, Ken Sandhage, Robert Snyder, Meilin Liu, *Journal of Power Sources*, 161,250 (2006)

おわりに

頑張ったつもりですが、論文が書けるようないい成果を挙げることはできませんでした。しかし、今までにない知見が得られました。今後の発展に期待しています。

最後に、皆さんありがとうございました。これにて謝辞とさせていただきます。社会人になった後、最大限に努力し、活躍し、社会に貢献することが報いになると考えています。精一杯頑張ります。

平成21年3月

杉森 仁徳