

SOFC 用 新 規 空 気 極 材 料  
 $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の  
合 成 と 評 価

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

登 真 良

複写可

# SOFC 用新規空気極材料 $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ の 合成と評価



平成 20 年度

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

登 真良

# 目次

1.序論	1~10
1-1.はじめに	2
1-2.地球温暖化の現状と影響	
1-2-1.地球温暖化の原因と予測	2~3
1-2-2.地球温暖化の影響予測	3
1-3.京都議定書	
1-3-1.京都議定書とは	3
1-3-2.京都議定書の概要	3
1-4.燃料電池	
1-4-1.燃料電池の概要	4
1-4-2.燃料電池の歴史	4
1-4-3.燃料電池の種類	4~5
1-4-4.燃料電池の理論効率	6~7
1-5.固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)	
1-5-1.SOFC の概要	7
1-5-2.SOFC の特徴	8
1-5-3.固体電解質	8
1-5-4.燃料極	8
1-5-5.空気極	8
1-5-6.インターコネクト	9
1-6.本研究の目的	
1-6-1.空気極材料に求められる条件	9
1-6-2.K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> 型構造	9~10
2.実験	11~28
2-1.Sr <sub>1.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> Mn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4+δ</sub> の合成	12
2-2.同定	12~13
2-3.平均原子価数と酸素量の決定	
2-3-1.ヨードメトリー法の原理	14
2-3-2.ヨードメトリー測定	14~17
2-4.相対密度	
2-4-1.理論密度	17
2-4-2.実測密度	17~18
2-4-3.相対密度	18

2-5.熱膨張測定	19
2-6.直流 4 端子法による電子導電率測定	20
2-7.分極測定	
2-7-1.分極測定の原理	21
2-7-2.電解質との反応性	21
2-7-3.分極測定用セルの作製	22
2-7-4.測定装置と測定条件	23
2-8.発電測定	
2-8-1.発電特性	24
2-8-2.発電測定用セルの作製	24~25
2-8-3.測定装置と測定条件	26
2-8-4.理論起電力	27~28
2-9.本研究で使用了した試薬等について	28
3.結果と考察	29~44
3-1.XRD 測定結果	30
3-2.格子定数	31
3-3.平均原子価数と酸素量	
3-3-1.チオ硫酸ナトリウム標準溶液の標定	32
3-3-2.平均原子価数と酸素量の決定	32~34
3-4.相対密度	35
3-5.熱膨張測定結果	36
3-6.導電率測定結果	37
3-7.分極測定結果	
3-7-1.電解質との反応性	38~39
3-7-2.分極測定結果	39~42
3-7-3.既存材料との比較	43
3-8.発電測定結果	44
4.総括	45~46
5.参考文献	47

# 1.序論

## 1-1.はじめに

1990年代に入り、地球温暖化が人類をはじめとする生物界全体に深刻な問題をもたらすが指摘され初めている。温暖化の原因として様々な要因が考えられるが、IPCC(気候変動に関する政府間パネル)は2001年に発表した第3次評価報告書の中で、温暖化はほぼ確実に人類の活動によるものだと結論付けている。地球温暖化はすでに異常気象などにより私たちの生活にも影響をもたらしているが、今後温暖化による砂漠化の進展や氷原・氷床の減少などの直接的な影響のほか、食糧生産、海岸の浸食、生物種の減少などにも一層深刻な影響がでてくるものと予想されている。

## 1-2.地球温暖化の現状と影響

### 1-2-1.地球温暖化の原因と予測

地球温暖化の原因となるガスには様々なものがあるが、最も影響度が高いのが二酸化炭素である。産業革命以後、化石燃料の使用が増え、その結果、大気中の二酸化炭素濃度も増加してきている。この二酸化炭素濃度は、1750年の280ppmから2005年の379ppmへと実に35%も増加しており、これは過去2万年で最大の増加率である。このままでは、2100年には産業革命前の2倍から3倍以上の540~970ppmへと増加すると予測されている。

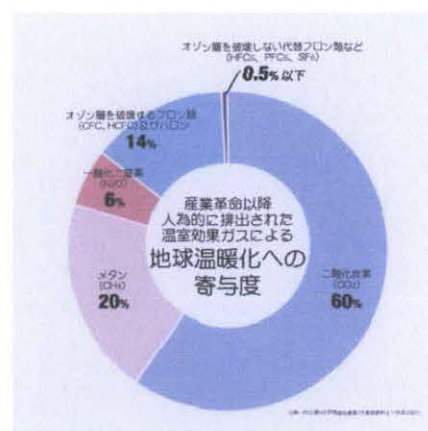


Fig.1-2-1 温室効果ガスによる地球温暖化への寄与度

一方で1906~2005年の傾向では、地球の平均気温は100年当たり0.74℃上昇したとあり、これは2001年に発表されたIPCC第3次評価報告書で示された

1901~2000年の100年当たり0.6℃の上昇傾向よりも大きくなっている。これを過去50年間の傾向で見ると、10年当たり0.13℃の上昇になっているが、これは過去100年の傾向の2倍近くになっている。特に過去50年の気温の上昇は自然の変動ではなく、人類が引き起こしたものと考えられている。今後、温室効果ガス濃度の上昇の結果、2100年の気温は1990年からさらに上昇すると予測されている。

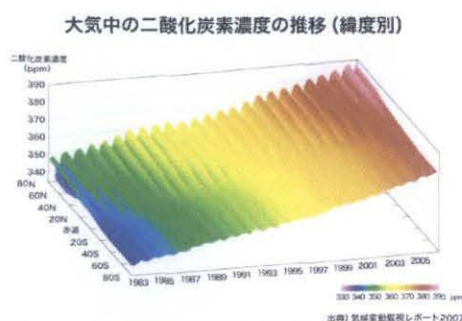


Fig.1-2-2 大気中のCO<sub>2</sub>濃度の推移

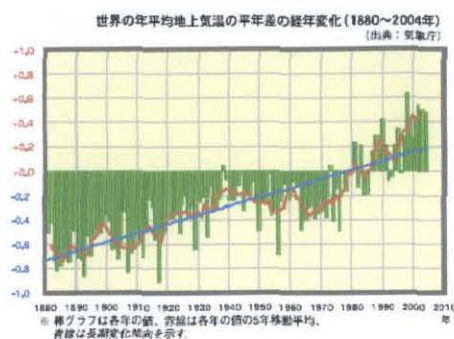


Fig.1-2-3 地球の平均気温の経年変化

### 1-2-2.地球温暖化の影響予測

IPCC の第 3 次レポートでは、このまま温暖化が進み、2100 年に地球の気温が最大 5.8℃ 上昇したときの影響が以下のように報告されている。

- ・海水の熱膨張や氷河が融けて、海面が最大 88cm 上昇し、南極の氷が融けた場合さらに海面が上昇する。
- ・現在絶滅の危機に瀕している生物は、さらに絶滅に近づく。
- ・マラリアなどの熱帯性の感染症の発生範囲が広がる。
- ・降雨パターンが大きく変わり、内陸部では乾燥化が進み、熱帯地域では台風、ハリケーン、サイクロンといった熱帯性の低気圧が頻繁に発生し、洪水や高潮などの被害が多くなる。
- ・気候の変化に加えて、病虫害の増加により穀物生産が大幅に減少し、世界的に食糧難を招く恐れがある。

### 1-3.京都議定書

#### 1-3-1.京都議定書とは

京都議定書とは世界の各国が協力して温暖化を防止するために定められた「気候変動に関する国際連合枠組条約」に基づき、1997 年 12 月、京都で採択されたもので、先進国における温室効果ガス削減のための数値目標などが定められている。この京都議定書が発効する条件として「締約国の 55 カ国以上が批准」かつ「先進国の 1990 年時点での二酸化炭素総排出量が 55%以上」を満たさなければなりません。2001 年に米国が離脱宣言をし、独自の取り組みをすることとしたため、京都議定書発効条件である二酸化炭素総排出量 55%以上を満たさなくなり、ロシアの批准が必須条件となっていた。そして 2004 年 11 月にロシアが批准し、翌年 2005 年 2 月に京都議定書が発効された。

#### 1-3-2.京都議定書の概要

対象ガス（6 ガス）	二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、HFCs、PFCs、6 フッ化硫黄
削減基準年	1990 年（HFCs、PFCs、6 フッ化硫黄については 1995 年としてもよい）
目標達成期間	2008 年から 2012 年
削減目標	先進国全体で 5.2%削減

Table1-3-2 京都議定書の概要

## **1-4.燃料電池**

### **1-4-1.燃料電池の概要**

燃料電池は、乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池とは異なり、水素などの燃料と空気を供給することにより継続的に電力と取り出すことができる発電装置である。熱機関を用いる通常発電システムと異なり、燃料の持つ化学エネルギーを熱エネルギーや運動エネルギーへと変換せずに直接電気エネルギーに変換するため発電効率が高い。ほかにも以下に示すような特徴がある。

- ・回転や燃焼を伴わないので、振動、騒音、大気汚染が少ない。
- ・発電時の排熱を給湯等に利用すれば、熱効率が80%程度になる。
- ・燃料として、水素の他に天然ガス、LPG、ナフサなどの各種の燃料が利用できる。
- ・設置場所を比較的自由に選ぶことが可能である。

以上のことをまとめると、燃料電池とは地球温暖化の原因となるCO<sub>2</sub>を発生させずに、また限られた化石燃料を有効に活用できる電池である。

### **1-4-2.燃料電池の歴史**

燃料電池の歴史は古く、約200年前に英国のデービー卿がすでに燃料電池の原理を発見していた。その後同じ英国のグローブ卿が水の電気分解の逆の化学反応によって発電ができることを実験で証明した。この当時は現在の工業技術の基礎となっている多くの法則が発見され、工業機械が発明された時代であった。燃料電池はその後あまり関心をもってもらえなかったが、1965年にジェミニ5号に燃料電池(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。

この燃料電池発電システムは、早くから宇宙ステーション用に採用されている。現在では、21世紀における深刻かつ重要な地球環境問題のクローズアップとともに、環境調和型エネルギーとして注目され、燃料電池車、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と幅広い用途に向けて実用化が期待されている。

### **1-4-3.燃料電池の種類**

燃料電池の種類は用途、使用燃料、作動温度などで分けでき、一般的にキャリアとなるイオンの媒体となる電解質で種類を分けしている。現在開発が行われている燃料電池の種類はリン酸型(PAFC)、アルカリ型(AFC)、固体高分子型(PEFC)、熔融炭酸塩型(MCFC)、固体酸化物型(SOFC)がある。それぞれの特徴をTable1-4-3にまとめた。



	リン酸型 (PAFC)	固体高分子型 (PEFC)	固体酸化物型 (SOFC)	溶解炭酸塩型 (MCFC)	アルカリ型 (AFC)
電解質	リン酸水溶液	固体高分子質 フッ素系が主流	ジルコニア系 セラミックス	炭酸塩 リチウム・ナトリウム系 リチウム・カリウム系	水酸化カリウ ム水溶液
燃料	天然ガス改質 メタノール改質 ナフサなど	水素 天然ガス改質 メタノール改質 (メタノール)	天然ガス LPG ナフサなど	天然ガス LPG ナフサなど	純水素 純酸素
作動温度	約 200 度	常温～約 100 度	約 1000 度	約 650 度	常温～約 120 度
発電効率	40～45%	40～60% (改質ガス 30～ 40%)	45～65%	45～65%	～60%
発電規模	50～200kW	250kW 以下	100kW～数十万 kW	250kW～数十万 kW	—
特徴	業務用コージェネレ ーションシステムと してすでに商用化 段階	自動車用として実証 段階、家庭用コージェ ネレーションシステ ムとしてはほぼ商用 化段階	発電用設備、船用動 力など向けに実証段 階	発電用設備など向けに 実証段階	宇宙船や潜水 艦など特殊用 途

Table1-4-3 様々な燃料電池

#### 1-4-4.燃料電池の理論効率

燃料電池の最終的な反応式は水素と酸素から水が生成する以下の反応である。



水素が燃えて水になる時の反応として、エネルギー変化 ( $\Delta H$ ) に注目すると、 $\Delta H$  の値は温度によって決まっていて、25℃の場合(生成する  $\text{H}_2\text{O}$  1mol あたりとして)  $\Delta H_{298} = 286\text{kJ/mol}$  のエネルギーとなる。すなわちこれは水素の発熱量である。

燃料電池は、このエネルギーの変化を電気と熱の形にして取出すシステムであり、そのために用いられる式が次式(1-4-4-2)で表示されるギブスの式である。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1-4-4-2)$$

$\Delta G$  は取出し得る電気エネルギーあるいはギブスの自由エネルギー変化

$\Delta H$  は反応熱あるいは燃焼熱あるいは反応のエントルピー変化

$T$  はシステムの温度 (絶対温度)

$\Delta S$  は反応によるエントロピー変化

を表す。

水素の場合、常圧で 25℃条件において、上記式の値はそれぞれ一定の値となる。

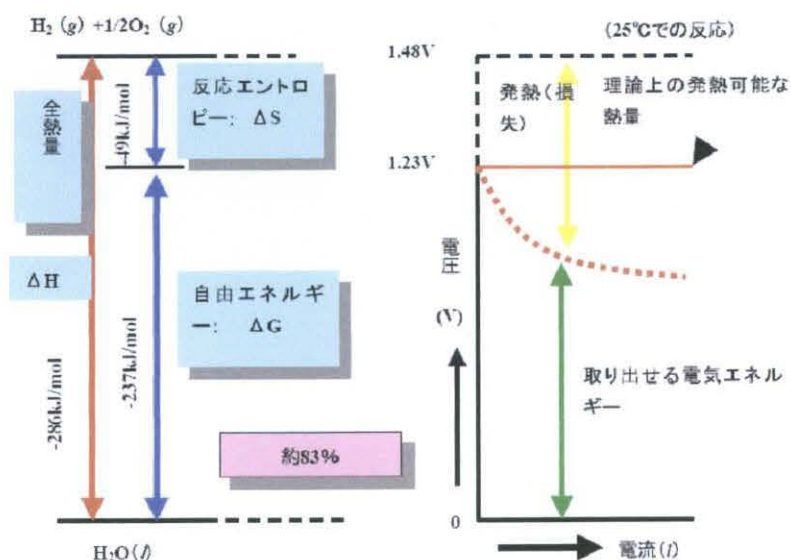
その値は、 $\Delta G_{298}$  (ギブスの自由エネルギー) は約 237kJ/mol、 $T\Delta S_{298}$  (エントロピーロス) は約 49kJ/mol である。

この時の燃料が持っている全エネルギーから取出し得る電気エネルギーの比率を理論効率といい、この場合は、

$$\Delta G / \Delta H = 83\%$$

の値となる。すなわち、電気エネルギーに 83%，残りの熱エネルギー (熱放出) が 17%ということの意味する。ただし上記の値は取出し得る理論上の最高効率を示したもので、実際の効率は電気が発生する (電流が流れる) と同時に種々の損失が発生するため同値より低くなる。

電池の起電力( $E_0$ )は、前述の電気エネルギー( $\Delta G$ )と反応する電子の数によって次式(1-4-4-3)で



表される。

$$E_0 = -\Delta G/nF \quad (1-4-4-3)$$

ここに、 $F$  はファラデー定数といわれる物理定数であり、 $F=96500(\text{C/mol})$  である。 また水素分子の場合は電子数  $n=2$  であるので上式により、

$$E_0 = 1.23(\text{V})$$

という理論的電圧（これを起電力とする。）が示される。理論的といったのは、電流が流れると理論効率の場合と同様電池内での種々のエネルギー損失が発生し電圧が低下するためである。起電力が低下する現象を分極と呼び、その現象には、次のとおり3つの種類がある。電極などが活性化のためのエネルギーを必要とするために起因する「活性化分極」、電極と電解質間等の抵抗に起因する「抵抗分極」、そして電極における反応物質の補給、生成物の除去等に起因する「拡散分極」である。

## 1-5. 固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)

### 1-5-1. SOFC の概要

SOFC は、電解質として酸化物イオン導電性の高い安定化ジルコニアやランタンガレートなどのペロブスカイト型酸化物などのイオン導電性セラミックスを使用した燃料電池である。これらの物質は、高温(900～1000℃)で酸化物イオン( $\text{O}^{2-}$ )を通す性質をもち、固体電解質と言われている。電解質に液体でなく固体を用いることができれば、発電装置の構成が簡略化でき、保守管理も容易になる。このため、性能の良い固体電解質材料の開発を目指し研究が行われている。電極には電子導電性が高くても高温でも安定な物質を用いており、各電極では、次のような反応がおきる。

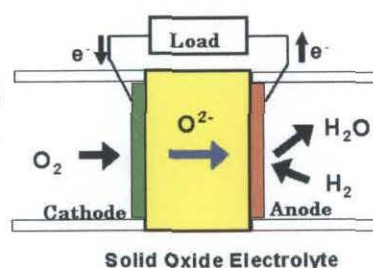
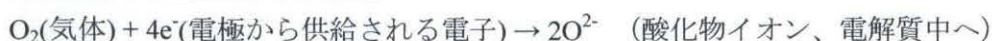


Fig.1-5-1 SOFC の概略図

#### 空気極 (カソード : Cathode)



この反応は、空気極近くにきた酸素分子（気体）が、電極から電子をとりこんで酸化物イオンとなり、電解質中へ溶け込むことを示しており、酸化物イオンは電解質中を通して、燃料極側へ達し、次の反応が起こる。

#### 燃料極 (アノード : anode)





電解質から供給される酸化物イオンと、燃料の水素分子が化合して水が生じるときに、電子が放出されます。この電子は外部回路を通過して、空気極側へ達し、空気極の反応に参与することになる。

SOFC では空気極、燃料極の反応が連続的に起こることで、外部回路に電子の流れが生じ、これを電流として取り出すことができる。

### **1-5-2. SOFC の特徴**

SOFC は作動温度が高く（800~1000℃）、そのため白金などの触媒がなくても電極反応は円滑に進み、また水素以外の様々な燃料（メタンやアルコールなど）を電池内部で直接改質して発電でき、燃料電池の中ではもっとも高い発電効率(40~65%)を有している。また、高温の排熱をガスタービンをはじめ他の発電装置と複合化することで容易に総合効率を上げることができる。

しかし一方で 800~1000℃という高温のため、材料間の熱膨張率、化学反応、相互拡散などから構成材料が著しく制限される、起動・停止時間が長いなどの欠点も持っている。

### **1-5-3. 固体電解質**

SOFC は現在固体電解質として、イオン導電性セラミックスを用いている。高温条件下で、固体電解質は空気極で生成した酸化物イオンを燃料極に運ぶ働きをする。固体電解質として求められる条件は電子伝導性がないこと、酸化・還元雰囲気において安定であること、緻密であることなどが挙げられる。現在、固体電解質としてジルコニア系酸化物やセリア系酸化物、ランタンガレートのペロブスカイト型酸化物などが用いられている。

### **1-5-4. 燃料極**

燃料極では水素と酸化物イオンが反応して水蒸気と電子を生成する。燃料極の材料として求められる条件は還元雰囲気において安定であること、水素と親和性があること、電子伝導性が大きいこと、多孔質体であること、焼結しにくいことなどが挙げられる。現在は Ni/YSZ サーマットが用いられている。

### **1-5-5. 空気極**

空気極では酸素と電子が結合して酸化物イオンになる。空気極の材料として求められる条件は酸化雰囲気において安定であること、酸素と親和性があること、酸素透過能が高いこと、電子伝導性が大きいこと、多孔質体であること、焼結しにくいことなどが挙げられる。現在は  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF)などのペロブスカイト型酸化物が用いられている。

### 1-5-6.インターコネクト

スタックにおいて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。酸化還元雰囲気化に曝されるため広い酸素圧中（ $1 \sim 10^{-30} \text{atm}$ ）にて化学的に安定であること、電気接続材料として高い電子導電率であること、イオン導電性がないことなどが要求される。酸素の物理的透過を防ぐために緻密であることも必要とされる。現在、ランタンクロマイト  $\text{LaCrO}_3$  や  $\text{Ni-Cr}$  系、 $\text{Fe-Cr}$  系合金が用いられている。

### 1-6.本研究の目的

1-5-2.でも先述したように、SOFC の作動温度が高いため構成材料の選択制限や起動停止時間が長くなるなどの欠点がある。しかし、低温でも作動できるような新たな空気極を開発することでこれらの問題点を克服することができる。空気極の材料として求められる条件をより詳しく以下に示した。

- ① 電極材料は製造時あるいは作動時に高温酸化雰囲気下に置かれるので蒸発・熱分解が起こらない熱力学的に安定な材料であり、高温下で焼結してしまうと電極の表面積と気孔が減少し、電極性能が低下するので難焼結性であり、多孔質が維持できる必要がある。
- ② 電極反応に必要な電子を反応場に供給するための電子導電性と電極表面および内部も氧化物イオンの移動が容易な氧化物イオン導電性が必要であり、電極表面は気相の酸素が吸着・解離して電子と反応し氧化物イオン生成の反応場として酸素の吸着能・親和性が必要とされる。
- ③ 電極材料は電解質・インターコネクタと接合して用いられ、そのため相互拡散や固相反応が起こると材料の性質が変化して電極性能が低下するので他の構成材料との化学反応性が低く、さらに熱応力による機械的破壊を避けるために電解質との熱膨張率の合致が必要である。

#### 1-6-1. $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造

空気極では酸素を取り込み、氧化物イオンの移動も容易であるという性質が求められる。そこで、本研究では  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造をもつ層状ペロブスカイト型氧化物に着目した。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造はペロブスカイト型構造と岩塩型構造の二次元構造から成り立っている。Fig.1-6-1 に  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造を示した。

今回用いた材料は  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造をした  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  である。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構

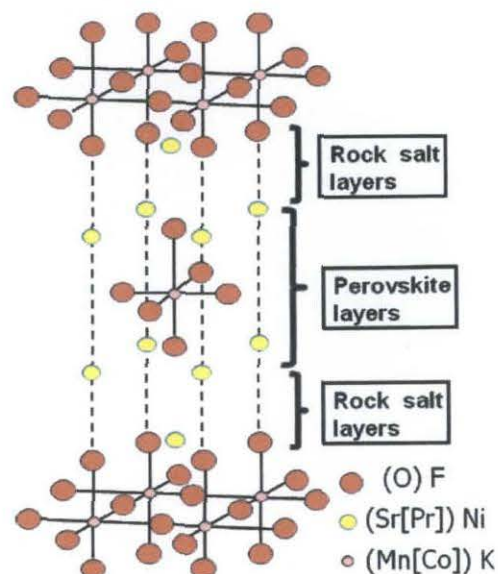


Fig.1-6-1  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造

造をもつ酸化物は、Ni サイトの原子が高酸化状態を取りやすく、電気的中性を保つために過剰に酸素を取り込む傾向がある。一般に過剰に酸素を取り込むと歪んだ構造となるが、この構造を持つ物質は安定した構造を保つことが知られている。そこで、 $K_2NiF_4$  型構造をした  $Sr_2MnO_4$  をベースに 2 価の  $Sr$  の一部を 3 価の  $Pr$  で置換することで過剰に酸素を取り込み、酸化物イオン導電性が向上すると考えられる。一方で、 $Mn$  の一部を  $Co$  で置換することで電子導電性が向上すると考えられる。以上のことから、 $Sr_{1.5}Pr_{0.5}Mn_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$  は SOFC の新規空気極材料として期待できると思われる。

# 2.実験

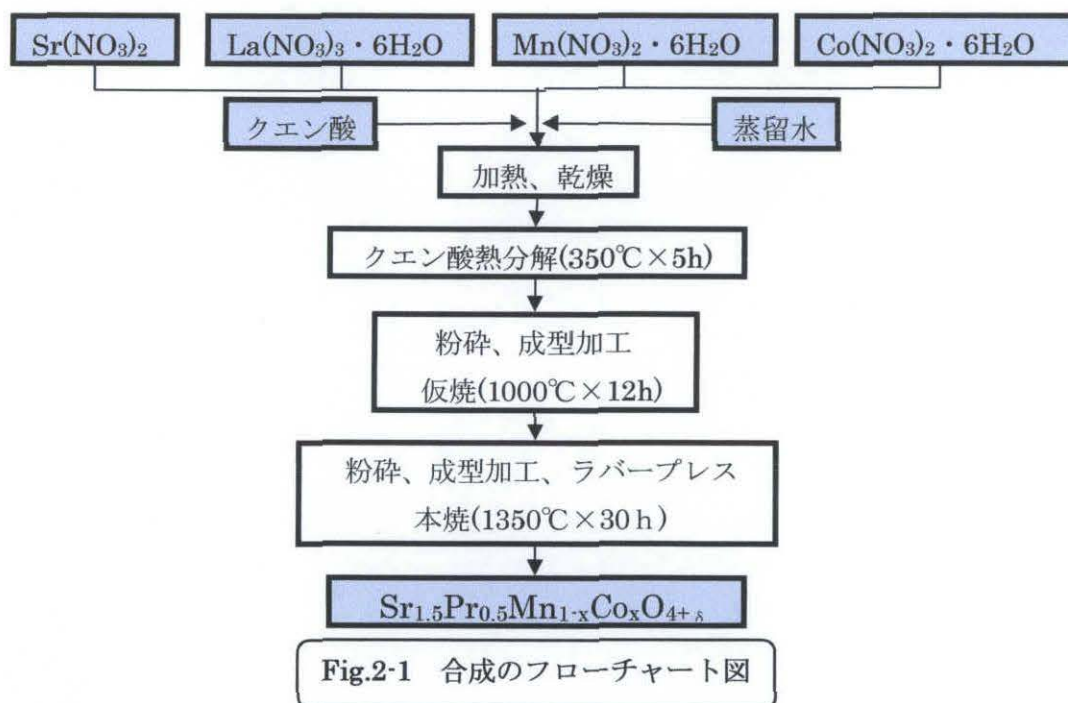
## 2-1. $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ の合成

合成はクエン酸法を用いて行った。

出発材料

- ・  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  硝酸ストロンチウム
- ・  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  硝酸プラセオジム 6 水和物
- ・  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  硝酸マンガン 6 水和物
- ・  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  硝酸コバルト 6 水和物
- ・ クエン酸

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を化学量論比に秤量し、蒸留水に溶解させ、さらにクエン酸を水溶液中に含まれる金属イオンの mol 数の 5 倍 mol 量加えた。水溶液を  $100\sim 120^\circ\text{C}$  で加熱して水分を飛ばしゲル化させ、さらに加熱して乾固させ、これを  $350^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱して完全にクエン酸を分解させた。それから乳鉢で粉砕し、ペレッターを用いて  $3\text{t}/\text{cm}^2$  の圧力でペレット状に成形加工し、 $1000^\circ\text{C}$  で 12 時間仮焼した。仮焼した試料を粉砕し、同様にペレット状に成型加工し、静水圧  $150\text{MPa}$  の圧力でラバープレスした後  $1350^\circ\text{C}$  で 30 時間本焼した。これらの過程を Fig.2-1 に示した。



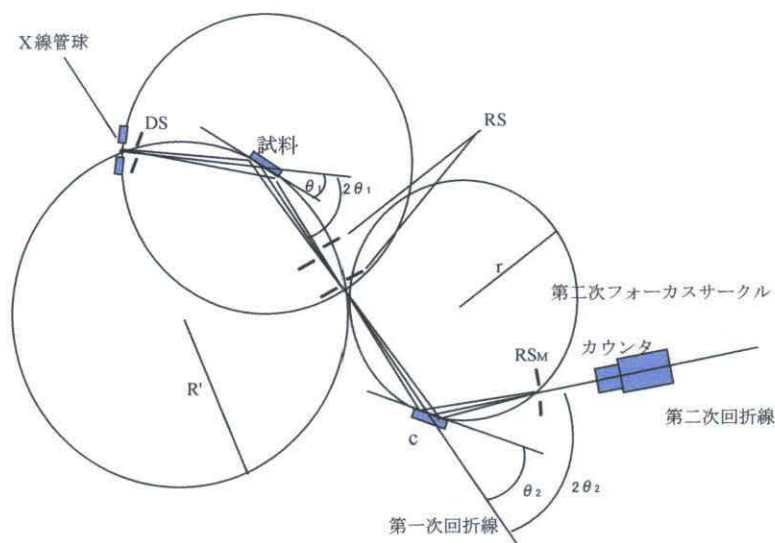
## 2-2. 同定

合成した試料の同定には粉末 X 線回折測定(XRD)を用いて行った。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。この時の測定条件を Table2-2 に示し、また、この X 線回折測定の光学系のシステムの簡単な図を Fig.2-2 に示す。

測定して得られた強度データは演算システム RINT2000 によりスムージング処理(単純移



動平均法)、バックグラウンド除去(Sonneveld-Visser 法)、 $K\alpha_2$ 除去、ピークサーチを行った。



- $\theta_1$  : 試料の回転角  
 $\theta_2$  : 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  
RSm: 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.2-2 X線回折測定システム

X線源	CuK $\alpha$
管電圧	40kV
管電流	150mA
ダイバージェントスリット(DS)	1°
レシービングスリット(RS)	0.15°
スキヤッタリングスリット(SS)	1°
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° ~ 80°
スキヤンスピード	5° /min
サンプリング幅	0.02° 連続スキヤン

Table2-2 X線回折測定の場合

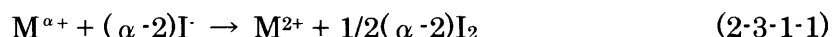
## 2-3.平均原子価数と酸素量の決定

K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造をもつ酸化物は過剰酸素を持つことが報告されている。そこでヨードメトリー法を用いて酸素量と Mn と Co の平均原子価数を測定した。

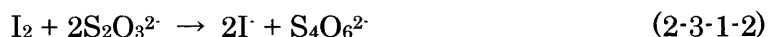
### 2-3-1.ヨードメトリー法の原理

ヨードメトリー法は酸化還元滴定であるヨウ素滴定法の一つである。滴定しようとしている酸化剤に還元剤であるヨウ化物イオンを過剰に加え、それによって遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液を用いて滴定する間接法である。

Sr<sub>1.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 中では Mn および Co の平均原子価数は 2 以上であると考えられる。しかし、これを酸に溶解させると溶液中では 2 価以外の価数をとらない。このため Mn と Co は試料中の状態に比べて還元された状態となる。このとき、あらかじめ溶液中に酸化されやすいイオン (I<sup>-</sup>等) を加えておくことによって Mn と Co が還元されて Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> になったのと等しいだけ酸化された I<sub>2</sub> が浮遊する。ここで、Mn と Co を金属 M とおき、平均原子価数を α とおくと、



反応によって生じたヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で定量する。



このときのヨウ素の mol 量は、式(2-3-1-2)より

$$[I_2 \text{ の mol 量}] = [Na_2S_2O_3 \text{ のモル濃度}] \times [Na_2S_2O_3 \text{ の滴定量}] \times 1/2 \quad (2-3-1-3)$$

となる。また Sr、Pr、O それぞれの原子価数を +2、+3、-2 と仮定し、酸素量を y (=4+δ) とおいた場合、式(2-3-1-1)より次の式でも表すことができる。

$$[I_2 \text{ の mol 量}] = 1/2 (\alpha - 2) \times (\text{試料重量}) / (\text{式量}) \quad (2-3-1-4)$$

したがって、電気的中性条件により、

$$(+2) \times 1.5 + (+3) \times 0.5 + \alpha + (-2) \times y = 0 \quad (2-3-1-5)$$

となる。

すなわち I<sub>2</sub> を測定することによって(2-3-1-3)式から(2-3-1-5)式より、平均原子価数 α、および酸素量 y を求めることができる。ただし、ここで 1 つ注意しなければならないのは Sr、Pr、O のそれぞれの原子価数は仮定でしか過ぎないので、Mn と Co の原子価数は実効的な価数とは異なる。しかし、酸素量についてはこの仮定に関わりなく成り立つ。

### 2-3-2.ヨードメトリー測定

次にヨードメトリー測定の実験方法について以下に示した。

#### ①蒸留水の脱気

蒸留水から溶存酸素を取り除くために N<sub>2</sub> を一昼夜吹き込んだ。これは I<sub>2</sub> がかなり弱い酸化剤であるため、水中の酸素が I<sup>-</sup> を容易に酸化してしまうためである。



このため、使用する水の中に酸素が存在すると(2-3-2-1)式の反応により余分な $\text{I}_2$ が発生し、終点を遅らせる原因となる。滴定中も試料をフラスコの中に入れた時から滴定が終了するまで常に $\text{N}_2$ をマイヤーフラスコ中に吹き込み、酸素が溶液中に溶け込まないようにして実験を行った。

### ②1/60M ニクロム酸カリウム一次標準溶液の調製

1/60M ニクロム酸カリウム溶液を 250ml 作る場合に必要なニクロム酸カリウム量は以下の通りとなる。

$$\text{ニクロム酸カリウム量} = 294.18 \times 1/60 \times 250/1000 = 1.22575\text{g}$$

100ml ビーカーに蒸留水を約 60ml 入れておき、その中に採取したニクロム酸カリウムを入れて攪拌して溶解した。このとき、ニクロム酸カリウムが残らないように注意した。ロートを用いて 250ml メスフラスコにニクロム酸カリウム溶液を入れ、蒸留水でビーカー等をよくすすぎ、全てメスフラスコに入れた。メスフラスコの 8 分目程度まで蒸留水を加え、よく攪拌し、さらに蒸留水を加え、標線の少し下まで入れたら、後は駒込ピペットを用いて液面の最下部（メニスカス）が標線に重なるように蒸留水を加えた。メスフラスコに共栓をし、栓を手で押さえ、メスフラスコを逆さにして、よく混合し、溶液の濃度を均一にした。

### ③0.05M チオ硫酸ナトリウム標準溶液の標定

チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 約 12.5g を蒸留水で溶解し、1000ml とする。また保存剤として炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 約 0.1g を加えた。ビュレットにチオ硫酸ナトリウム溶液を入れ、ビュレット台にセットし、先ほど調整した 1/60M ニクロム酸カリウム一次標準溶液 10ml を、ホールピペットを用いマイヤーフラスコに正確に測りとった。これに濃塩酸を約 5ml、10%ヨウ化カリウム溶液を約 10ml 加えると、褐色の $\text{I}_2$ が遊離するため、この遊離した $\text{I}_2$ をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定を行った。滴定を進めると、ヨウ素の褐色がだんだん薄くなっていき、滴定の終点到近づいたら、終点を明確にするために約 1%のでんぷん

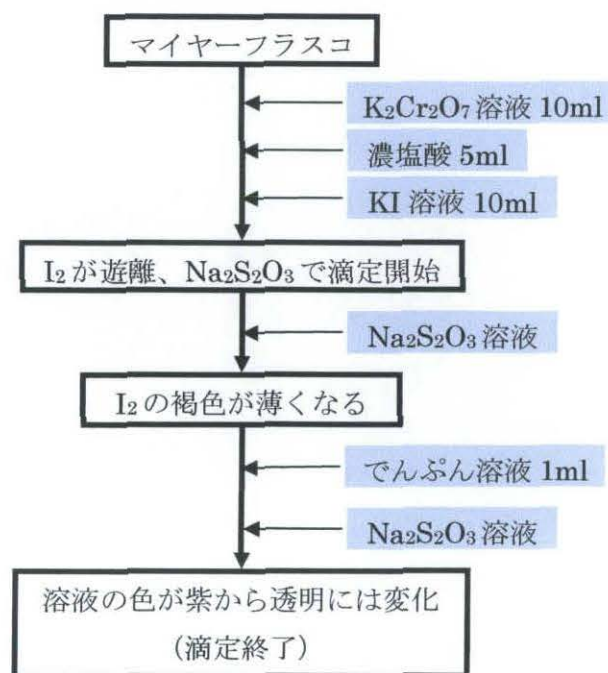


Fig.2-3-2-1  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液の標定



溶液を約 1ml 加え、溶液の色が紫色から透明になったところを終点とした。これら一連の反応について以下に詳しく示した。

二クロム酸カリウムの塩酸酸性溶液にヨウ化カリウムを加えると、ヨウ化物イオンは還元されてヨウ素となる。ここで、二クロム酸イオンは 6 価の酸化剤として、ヨウ化物イオンは 1 価の還元剤として働く。



生じたヨウ素にチオ硫酸ナトリウムを加えるとヨウ素は還元されてヨウ化物イオンとなる。ここでは、ヨウ素が 2 価の酸化剤として、チオ硫酸イオンは 1 価の還元剤として働く。



以上より、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1mol =  $\text{I}_2$  1/2mol =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1/6mol となるので、チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量を  $L_1(\text{ml})$  とすると、そのモル濃度は

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液のモル濃度}] = (1/60 \times 10 \times 6) / L_1 \quad (2-3-2-7)$$

となる。なお、 $L_1$  には下記の空実験を行い、補正した値を用いた。

#### ・空実験

二クロム酸カリウム以外の影響で生成したヨウ素により消費されるチオ硫酸ナトリウムの量を差し引くために空実験を実施した。二クロム酸カリウム溶液の代わりに蒸留水 10ml を、ホールピペットを用いて正確測り取って同様の操作を行った。

#### ④酸素量の測定

酸素量を測定する場合は各試薬を加える順序が少し異なる。まず、マイヤーフラスコに 10%ヨウ化カリウム溶液を 10ml 加え、次に濃塩酸を約 10ml 加えた。そこに測定試料 20mg を加えて溶解させ、蒸留水で 100ml 程度に希釈した。 $\text{I}_2$  が遊離するため、先ほど調製した 0.05M チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定を行った。滴定を進めると、ヨウ素の褐色がだんだん薄くなっていき、滴定の終点に近づいたら、終点を明確にするために 1% でんぷん溶液を約 1ml 加え、溶液の色が

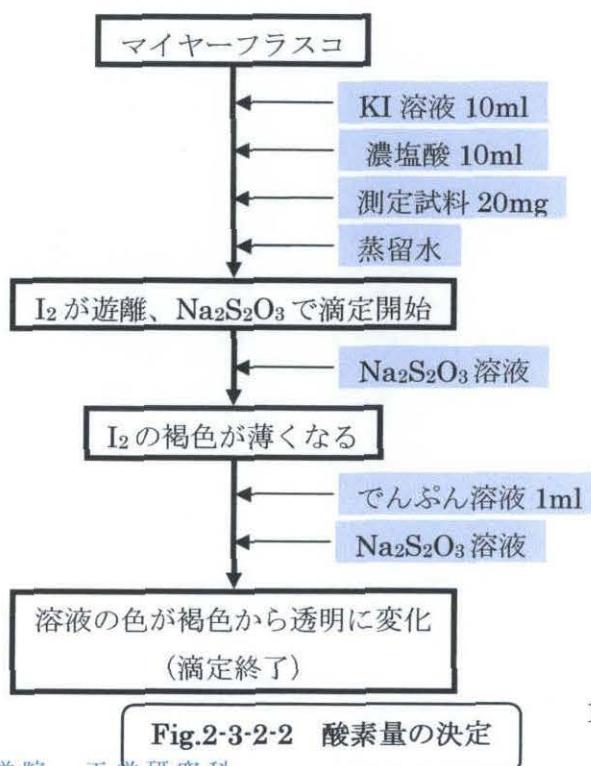


Fig.2-3-2-2 酸素量の決定

紫色から透明になったところを終点とした。滴定量を  $L_2(\text{ml})$  とすると、 $\text{I}_2$  の mol 量は式(2-3-1-3)から

$$[\text{I}_2 \text{ の mol 量}] = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液のモル濃度}] \times L_2 / 1000 \times 1/2 \quad (2-3-1-3)^{\sim}$$

で与えられ、式(2-3-1-4)と式(2-3-1-5)より酸素量  $y$ 、および平均原子価数  $\alpha$  を求めた。なお、 $L_2$  には下記の空実験を行い、補正した値を用いた。

#### ・空実験

測定試料以外の影響で生成したヨウ素により消費されるチオ硫酸ナトリウムの量を差し引くために空試験を実施した。測定試料を加えずに同様の操作を行った。

## 2-3. 相対密度

試料の焼結度は気密性ならびに酸化物イオン導電性、電子伝導性に大きな影響を与えるため、試料の焼結度を調べることは重要である。焼結度の測定には XRD 測定により得られる理論密度とアルキメデス法による密度測定との比から相対密度を求める方法と試料の表面を実際に観察できる SEM がある。今回は前者の方法を用いた。

### 2-3-1. 理論密度

理論密度  $\rho_{\text{cal}}(\text{g/cm}^3)$  は XRD 測定から得られた格子定数をもとに知ることができ、式(2-3-1)により求めた。

$$\rho_{\text{cal}} = \frac{MZ}{VN_A} \quad (2-3-1)$$

$M$	: 式量
$Z$	: 単位格子中の分子数
$V$	: 単位格子中の体積
$N_A$	: アボガドロ数( $6.0221367 \times 10^{23}$ )

### 2-3-2. 実測密度

実測密度  $\rho_{\text{obs}}(\text{g/cm}^3)$  として電子天秤((株)ザルトリウス製 MC210S)を用い、アルキメデス法により求めた。

アルキメデス法には乾燥した試料の空気中にお

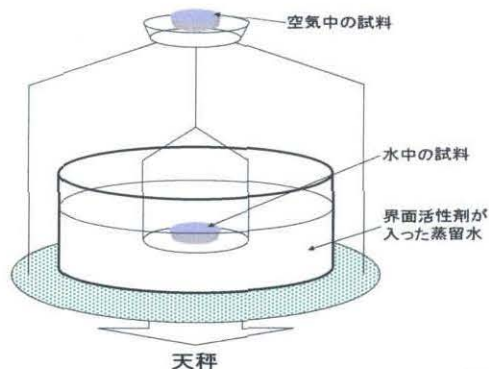


Fig.2-3-2 実測密度測定図

ける重量を測定した後、水中での重量を測定した。この測定の概略図を Fig.2-3-2 に示す。  
蒸留水には表面張力を減らすために合成洗剤を 2、3 滴入れてある。なお、今回用いた測定  
試料は粉末試料をペレットにて成型加工し、1350℃で 8 時間焼結させたものである。

測定により得られる結果を基に式(2-3-2)により実測密度  $\rho_{\text{obs}}(\text{g/cm}^3)$  が求められる。

$$\rho_{\text{obs}} = \frac{W_a}{(W_a - W_{\text{fl}}) \times \text{Corr}} \times \rho_{\text{fl}} + \text{LA} \quad (2-3-2)$$

$W_a$	: 空気中でのサンプルの重量
$\rho_{\text{fl}}$	: 液体の比重
LA	: 空気浮力=0.0012g/cm <sup>3</sup>
$W_{\text{fl}}$	: 液体中でのサンプルの重量
Corr	: ワイヤの浮力の補正=0.99983

### 2-3-3. 相対密度

これら二つの密度より相対密度が式(2-3-3)により決定される。

$$\text{相対密度}(\%) = \frac{\rho_{\text{obs}}}{\rho_{\text{cal}}} \times 100 \quad (2-3-3)$$

相対密度が 100%に近いほど焼結性が高く、密に詰まっていることを示す。

## 2-4.熱膨張測定

熱膨張は高温材料にとって極めて重要な性質である。電極と電解質など異なる材料を接合させたセラミックスでは、両者の熱膨張率が異なると加熱と冷却の繰り返し(ヒートサイクル)によって剥離したり亀裂が入ったりする。これは加熱あるいは冷却の際に構成材料の熱膨張の違いにより機械的応力が働き、ひずみが生じてしまうからである。

試料の熱膨張を表す場合、通常、線熱膨張率(%)と線熱膨張係数が用いられる。線熱膨張率(%)は室温  $t_r$ ℃における試料の長さ  $l_r$ 、ある温度  $t$ ℃における試料の長さを  $l_t$  とすると、

$$\text{線熱膨張率(\%)} = \frac{l_t - l_r}{l_r} \times 100 \quad (2-4-1)$$

で表され、これを室温から  $t$ ℃までの平均線熱膨張率という。今回測定を行う際に基準温度( $t_r$ )を 50℃に固定して解析を行った。

一方、線熱膨張係数は 0℃から  $t$ ℃までの平均線熱膨張係数が用いられるが、特別な場合を除いては 0℃における試料の長さ  $l_0$  の代わりに室温  $t_r$ ℃の試料の長さ  $l_r$  を用いて計算される。

$$\text{平均線熱膨張係数} = \frac{\frac{l_t - l_r}{l_r}}{t - t_r} \quad (2-4-2)$$

試料ペレット (1350℃で 8 時間焼結したもの) をダイヤモンドカッターにて直方体に切断し、それを用いて測定を行った。合成した試料の熱膨張係数は空気中で室温から 800℃までの温度範囲で測定を行った。測定は PC によって制御された(株)理学電気製 TAS-200 CN8223C2A 熱応力歪測定装置 SS-TMA を使い、昇降温速度 5℃/min の条件で行った。

Fig.2-4 に熱応力歪測定装置の原理を示す。試料と標準試料は電気炉の中に置かれ、試料ホルダー(支持管・検出棒)によって支えられている。検出棒の下端は天秤機構によりそれぞれ試料に押し付けられており、またそれぞれの天秤には作動トランスが取り付けられている。熱を加えて試料が膨張するとそれぞれの検出棒を押し上げ作動トランスが移動する。その変化を検出し、SS-TMA 回路により電気信号として取り出したものを計測するようになっている。また、データの解析は TAS-200 に付属している解析プログラムを用いて線熱膨張率、平均線熱膨張係数について解析を行った。

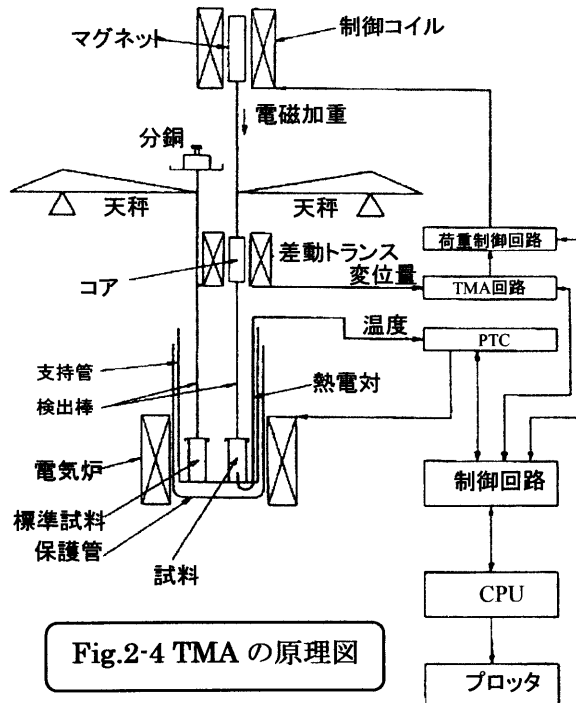


Fig.2-4 TMA の原理図



## 2-5.直流 4 端子法による電子導電率測定

電極材料として電子導電率が高いという性質はなくてはならない性質である。そこで合成した試料について直流 4 端子法を用いて導電率測定を行った。一般に電気伝導にかかわる測定については二端子法、四端子法が用いられる。二端子法は導電率測定には最も簡単な方法であるが、測定によって求められる抵抗値に試料と端子の接触抵抗など電極と試料との界面の影響が入ってくる(この抵抗を試料固有の抵抗値から分離することは不可能)ため、精度の高い測定は不可能である。二端子法が用いられるのは有機結晶や高分子などの抵抗率の高いものに対してであり、これらの試料に対しては接触抵抗の影響が少ないため簡単であるこの方法が用いられる。

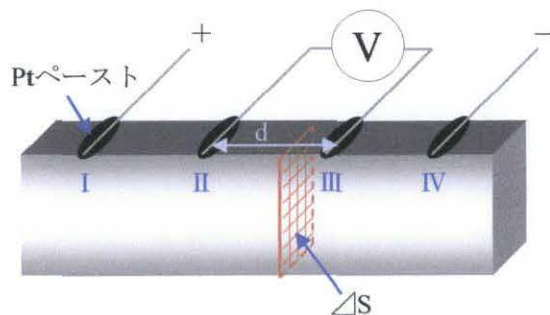


Fig.2-5 直流 4 端子法

一方、今回用いた 4 端子法は抵抗率測定の標準的な測定法として用いられている。上記の二端子法で避けることの出来ない接触抵抗などの電極接合界面の影響を取り除いて正確な測定を行うことが出来る。まず用いたペレットとその原理図を Fig.2-5 に示す。電流導入端子と電圧測定端子を分けるため 4 端子を用いていることがこの測定法の大きな特徴である。

Fig.2-5 に示すように測定セルに一定電流  $I$  を流すとき、ある長さ  $d$  を持つ II・III 間に電圧  $V$  がかかっているとすると、この断面積を  $\Delta S$  とすると素片が一様で電場の強さがあまり大きくないとき、

$$\sigma = \frac{I \times d}{V \times \Delta S} \quad (2-5)$$

という関係が成立し、 $\sigma$  は電流密度( $I/S$ )や電場の強さによらない定数となる。この  $\sigma$  は電子導電率とよばれ、素片に使った材料の種類と状態(温度、圧力など)によって定まってくる。

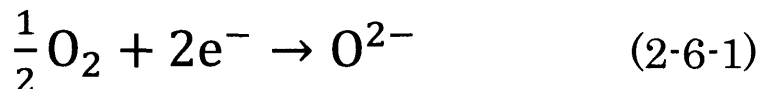
なお、端子と測定セルは白金ペーストを用いて 900℃、1 時間で焼付した。測定は空気中で行い定電流  $I$  を流しながら 5℃/min の昇降温スピードで 50℃～900℃、900℃～100℃までを測定した。



## 2-6.分極測定

### 2-6-1.分極測定の原理

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。



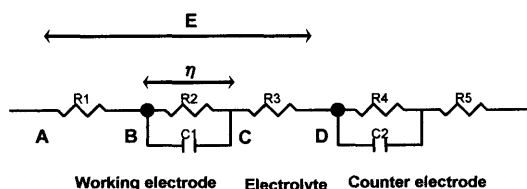
この反応が起こるためには酸素分子が空気極に吸着・解離し電子と結びつくために必要なエネルギーの壁を乗り越えなければならない。このエネルギーの壁の高さを活性化エネルギーといい、活性化エネルギーが高いほど反応が起きにくくなっている。過電圧は活性化エネルギーの壁を乗り越える為に必要な電気化学ポテンシャルであり、過電圧の値が小さいほど反応は起きやすいことを示している。

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ディックに分極させれば式(2-6-1)の反応は再現できる。

Fig.2-6-1 に示すような電極反応を支配する

電位差とはB・C間の電位差 $\eta$ であり、実測できるA・D間の電位差Eとは多少ずれている。電極のオーム抵抗(A・B間)と電解質のオーム抵抗(C・D間)の和をRとすると電流iが流れているとき*i*Rがこのズレに相当し、これが目的としているB・C間の電位差 $\eta$ を測定するときに正確さを欠く要因となる。そのためこの電位差について対策が必要となる。

しかし、今回の測定では電極材料の相対的評価を行っているため電解質材料、電極面積、電解質基板上の電極の位置の条件を統一すれば、測定結果はおのずと電極反応抵抗と電極抵抗のみの差となる。よって、相対的な評価は可能なのである。



R1 : 電極抵抗  
R2 : 電極反応抵抗  
R3 : 電解質抵抗  
R4 : 電極反応抵抗  
R5 : 電極抵抗  
C1, C2 : 電気二重層容量

Fig.2-6-1 電極反応の等価回路

### 2-6-2.電解質との反応性

合成した試料と電解質の反応性をまず調べた。電解質として 8YSZ (8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) と GDC (Gd doped Ce : Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>x</sub>) を用いた。試料と電解質を質量比 50 : 50 とし、乳鉢で混合し、ペレット状に成形加工したものを焼成した。その後、焼成したペレットを粉碎して粉末 XRD 測定を行った。なお、焼成条件は 8YSZ の場合 900℃で 12 時間とし、GDC の場合 1000℃で 12 時間とした。

### 2-6-3.分極測定用セルの作製

はじめに、分極測定用セルを Fig.2-6-3-1 に示した。図に示すように、分極測定用セルは基板上に電極物質を焼き付けるという方法で作製した。

電解質基板として厚さ  $500\mu\text{m}$ 、直径  $25\text{mm}$  の GDC 基板を、電解質には GDC を用いた。分極測定には 3 極式セルを用いるため、分極測定セルの土台となる GDC 基板の両面には作用極、対極、参照極が必要となる。まず作用極には、測定試料と電解質 GDC を重量比 1:1 となるように秤量し、ボールミル混合 (湿式、 $500\text{rpm} \times 30\text{min}$ ) してポリエチレングリコール (PEG) を加えて攪拌・脱泡してスラリー化したものをスクリーン印刷 ( $1\text{cm} \times 1\text{cm} = 1\text{cm}^2$ ) し、対極には、Pt ペーストを用いてスクリーン印刷し、またこのとき参照極を取り付けるために基板の縁に希釈剤で薄めた Pt ペーストを塗布し、焼き付けした。最後に、集電体として作用極と対極に Pt メッシュを取り付けるために各極のスラリーとペーストを用いて、その上から塗布し、また参照極として白金箔を純 Pt ペーストで接着して焼き付けした。なお、焼き付けは  $1000^\circ\text{C}$  で 4 時間行った。測定用セル作製の一連の作業を Fig.2-6-3-2 にまとめた。

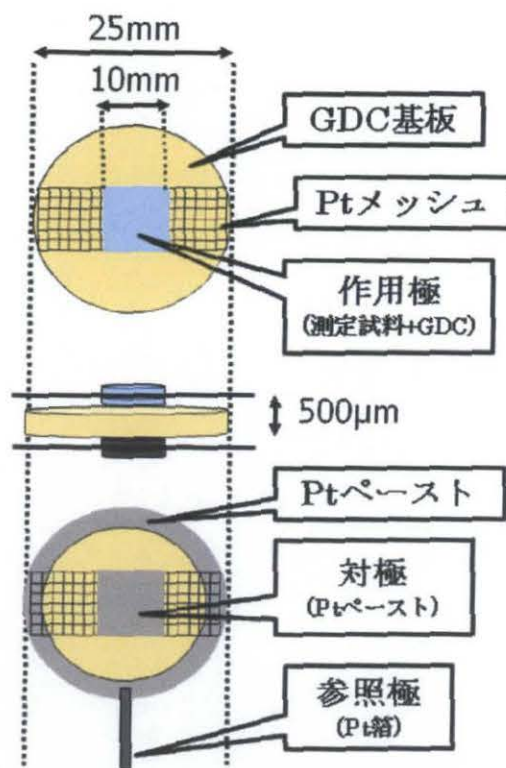


Fig.2-6-3-1 分極測定用セル構成図

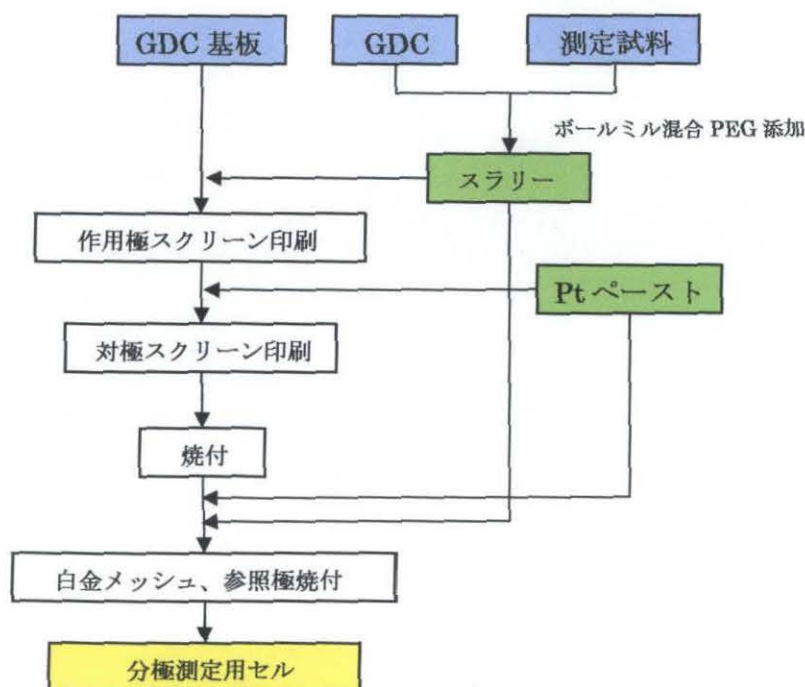


Fig.2-6-3-2 分極測定用セル作製フローチャート図

#### 2-6-4.測定条件と測定装置

Fig.2-6-4 に示す測定用装置を作製し、作用極と対極に取り付けた集電体である Pt メッシュと Pt 線 (各電極二本) をスポット溶接し接続する。参照極に取り付けた Pt 箔にも Pt 線をスポット溶接する。これらの Pt 線をリード線とし、作用極の 1 本と参照極の Pt 線を ADVANTEST 社 R6551 デジタルマルチメーターに接続する。もう一本の作用極 Pt 線と対極の Pt 線を北斗電工 (株) ポテンショスタット/ガルバノスタット HA-151 に接続し、測定を行った。試料の温度は、試料近くにとりつけたアルメルクロメル熱電対により表示される温度とした。

測定は 600℃、700℃、800℃の各温度で行った。定電流は  $10^{-5}$ ~ $10^0$ A の範囲で作用極と対極間に分極状態の小さい低電流値から流した。電流を流し始めてから 2~3min 後の定常状態になったときの作用極と参照極間の電位差を測定した。

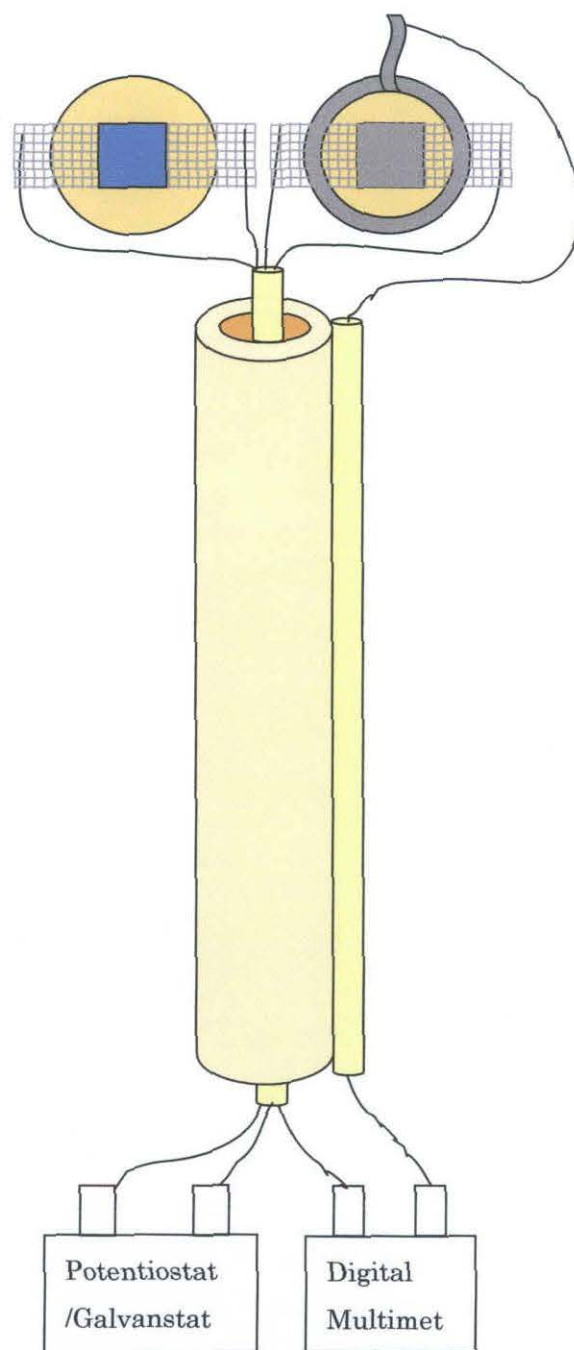


Fig.2-6-4 分極測定用装置図

## 2-7. 発電測定

### 2-7-1. 発電特性

発電特性はセルに起電力値から 0.1V まで 0.03V ずつ電圧を下げていき下げた時に 9 ポイント電流値をプロットしていき測定を行った。このとき電圧変化に対して電流変化の小さいものほど性能が高いセルとなる。一般的に単セルには起電力(Open Circuit Voltage : OCV)900mV 以上、端子電圧 700mV で電流密度 300mA/cm<sup>2</sup>(出力密度 0.21W/cm<sup>2</sup>)という出力の要求目安がある。セルから電流を取り出すと、電池自体の内部抵抗によって理論値より小さくなる。内部抵抗は電池材料のオーム抵抗と両電極の反応抵抗(過電圧)の和である。端子電圧  $V$  は、

$$V = E - i \times (R_a + R_e + R_c) - (\eta_a + \eta_c) \quad (2-7-1)$$

となる。ここで、 $E$  は起電力、 $R_a$ ,  $R_e$ ,  $R_c$  はアノード、電解質、カソードのオーム抵抗であり、 $\eta_a$ ,  $\eta_c$  はアノードとカソードの反応過電圧である。この内、最も大きなウエイトを占めているのが電解質抵抗  $R_e$  である。電解質の導電率を  $\sigma_e$ 、厚さを  $d$ 、電流密度を  $J$  とすると電圧降下  $V_R$  は、

$$V_R = \left( \frac{1}{\sigma_e} \right) \times d \times J \quad (2-7-2)$$

となる。よって、電池の性能を向上させるためには電解質の抵抗率を小さくするか、電解質の厚さを薄くすればよい。

今回は空気極側の性能の比較・検討を行いたいため、アノード (NiO-YSZ) の厚さが 490  $\mu\text{m}$ 、その上に 10  $\mu\text{m}$  の電解質 (8YSZ) がコーティングしてあるアノード支持型セルを用いて測定を行った。アノード支持型セルを用いることで電解質と燃料極は常に同じ材料を同じ条件で使用するので理論的にはセル性能の違いを空気極の性能の違いにすることが出来る。つまり、内部抵抗のうち  $R_a$ ,  $R_e$ ,  $\eta_a$  を常に一定にすることが比較評価の絶対条件である。

### 2-7-2. 発電測定用セルの作製

はじめに、発電測定用セルを Fig.2-7-2-1 に示した。図に示すように、発電測定用セルは分極測定用セル同様に基板上に電極物質を焼き付けるという方法で作製した。

基板として、上述したようにアノード支持型セルを用いた。空気極側にまず GDC スラリー (GDC 粉末に PEG を加えてスラリー化したもの) をスクリーン印刷 (スクリーン面積 1cm $\times$ 1cm=1cm<sup>2</sup>) し、1200 $^{\circ}\text{C}$ 、4 時間焼き付けし、その上に分極測定で用いた測定試料のスラリーをスクリーン印刷 (直径 8cm、スクリーン面積=約 0.5cm<sup>2</sup>) し、アノード側には何も塗布せず 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、4 時間で焼付した。測定用セル作製の一連の作業を Fig.2-7-2-2 にまとめた。

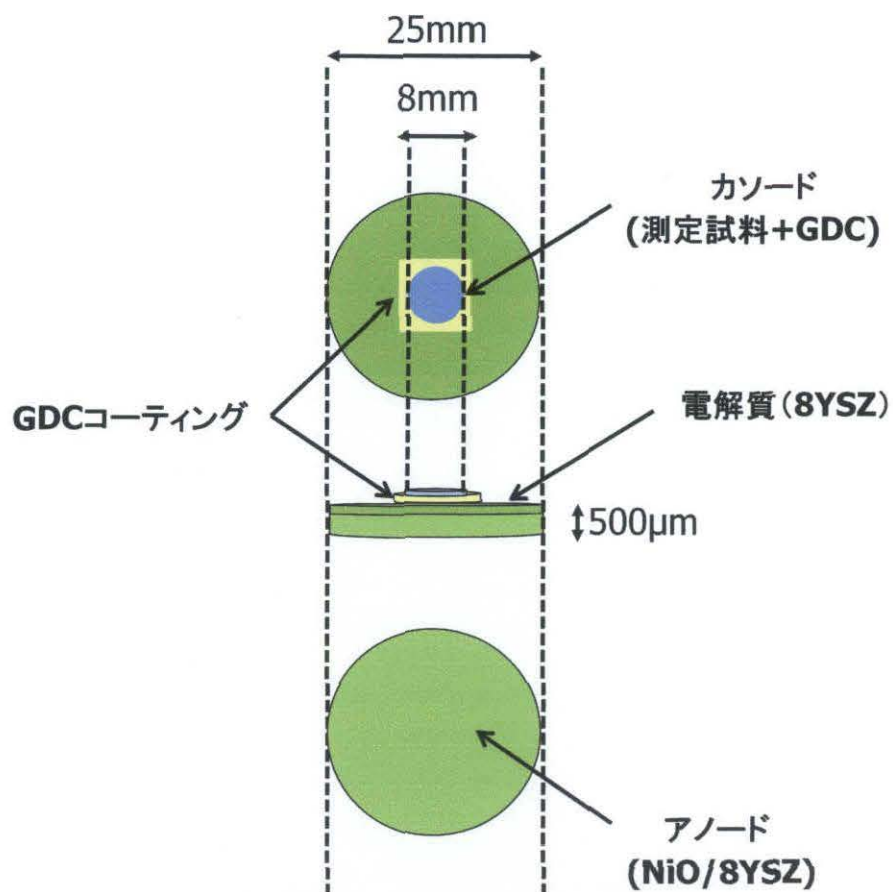


Fig.2-7-2-1 発電測定用セルの構成

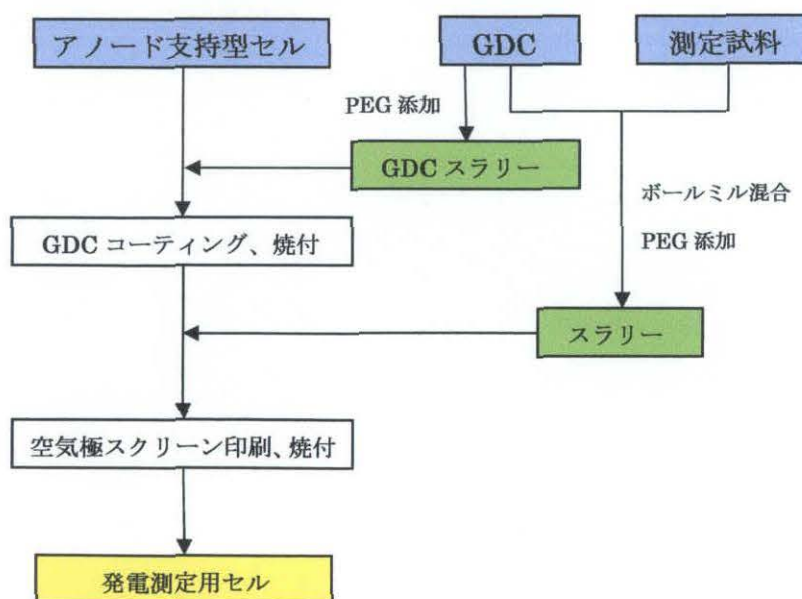
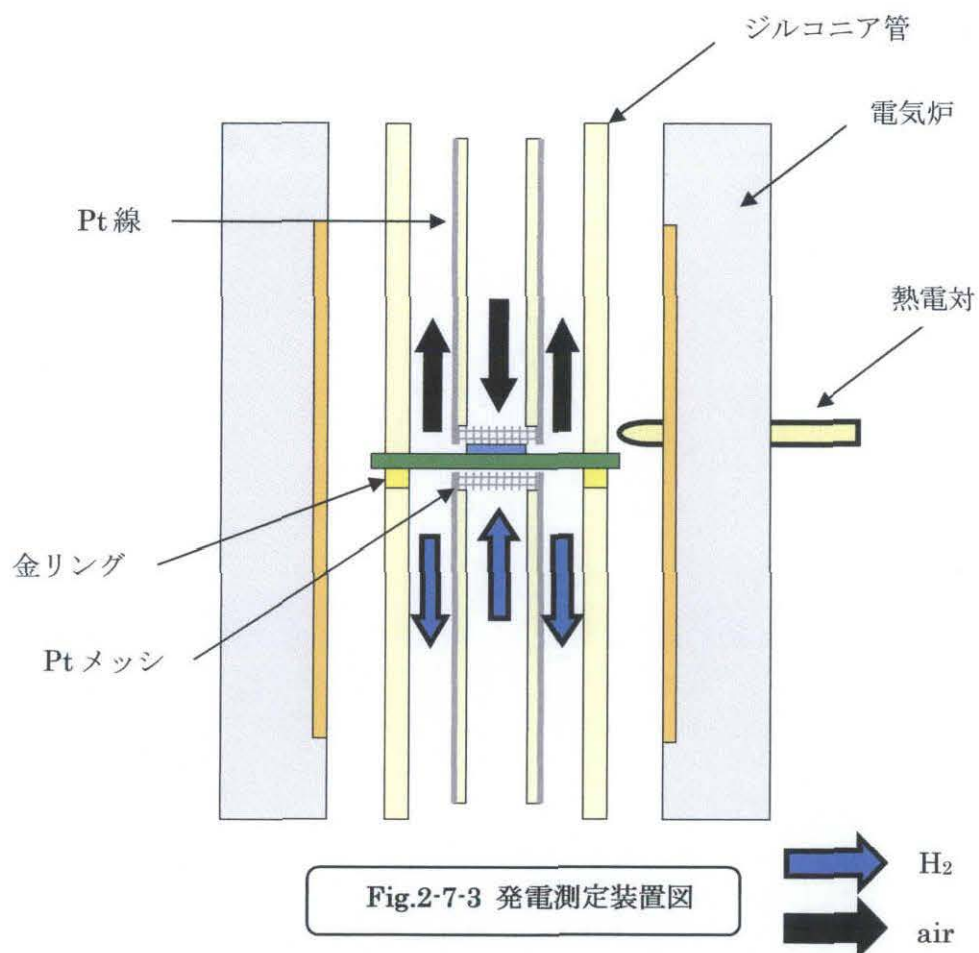


Fig.2-7-2-2 発電測定用セル作製フローチャート図



### 2-7-3.測定条件と測定装置

作製した発電測定用セルを Fig.2-7-3 のように設置し、測定を行った。測定温度は 800℃ とし、燃料ガスはエアレーション容器内で 5℃の飽和水蒸気で加湿された 100% $\text{H}_2$  ガスを利用した。アノード側への  $\text{H}_2$  の流量は 160ml/min で行い、カソード側への空気の流量は 300ml/min とした。測定には東陽テクニカ製 solartron1260、solartron1287 を使用し、水素発生装置には株式会社エステック製水素発生装置 OPGU-7200 を使用した。



#### 2-7-4.理論起電力

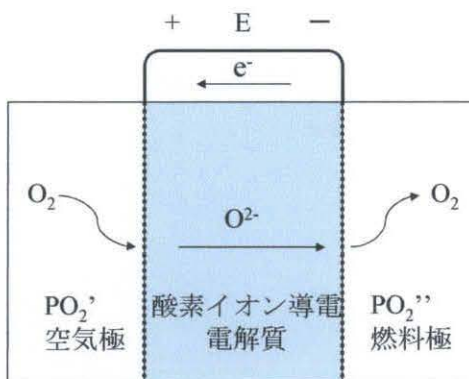
酸化物イオン導電性固体電解質は結晶構造中に酸化物イオン空格子を有する酸化物イオン導電体である。燃料電池における酸化物イオン導電駆動力は酸素の濃度勾配である。酸素イオン導電体を用いて酸素濃淡電池を構成すると、酸素分圧差に応じた起電力が生じる。両極の酸素分圧が分かれば、次式によって起電力が求められる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2'}}{P_{O_2''}} \quad (2-7-4-1)$$

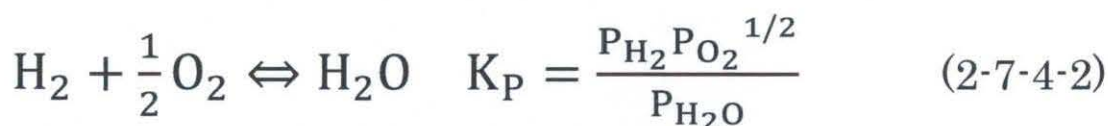
E . . . 起電力	T . . . 絶対温度
F . . . ファラデー定数	$P_{O_2'}$ . . . カソード側酸素分圧
R . . . 気体定数	$P_{O_2''}$ . . . アノード側酸素分圧

$P_{O_2'}$ はカソードに供給される酸素分圧である。空気による自然拡散を利用する場合、分圧は0.21atmになる。 $P_{O_2''}$ はアノード側の酸素分圧であり、燃料に含まれる水蒸気の量から計算できる。

Fig.2-7-4-1 起電力発生原理 (右図)



アノードに含まれる水蒸気は高温の測定温度で以下のように平衡状態に達する。



$P_{H_2O}$  はエアレーションにより供給される水蒸気量で、5℃でエアレーションした場合水蒸気圧は  $8.6078 \times 10^{-3}$  atm になる。 $P_{H_2}$  は燃料ガスに含まれる水素分圧である。 $K_P$  は測定温度における水の平衡定数であり、この三つの変数からアノードに含まれる酸素分圧が求まる。

カソードとアノードの酸素分圧より式(2-7-4-1)から理論起電力が求まる。測定時にはこの理論起電力に近づき安定するまで待ってから測定を行った。注意しなければならないのは、エアレーションで燃料ガスを加湿する時、室温より高い温度で加湿すると測定装置に入る前の配管内で結露が起こってしまい結果的に室温の水蒸気量になってしまう。そのため必ず室温より低い温度で加湿する必要がある。

	600℃	700℃	800℃	900℃
燃料水素濃度 3%	1.066556V	1.032732V	1.008285V	0.976212V
燃料水素濃度 4%	1.077377V	1.044792V	1.021585V	0.990752V
燃料水素濃度 100%	1.198454V	1.179738V	<b>1.170400V</b>	1.153436V

Table2-7-4 理論起電力の温度・燃料濃度依存性

## 2-7.本研究にて使用した試薬等について

- ・  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ・・・硝酸ストロンチウム、2N5 関東化学株式会社
- ・  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ・・・硝酸プラセオジウム(III)、含水 99.9% 高純度化学研究所株式会社
- ・  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ・・・硝酸マンガン(II)六水和物 >98.0% ナカライテスク株式会社
- ・  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ・・・硝酸コバルト(II)六水和物 >98.0% ナカライテスク株式会社
- ・ クエン酸・・・くえん酸（無水） ナカライテスク株式会社
  
- ・  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ・・・チオ硫酸ナトリウム五水和物 >99.0% ナカライテスク株式会社
- ・  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ・・・炭酸ナトリウム（無水） >99.7% ナカライテスク株式会社
- ・  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ・・・二クロム酸カリウム 99.5% ナカライテスク株式会社
- ・ KI・・・よう化カリウム >99.5% ナカライテスク株式会社
- ・ デンプン・・・可溶性デンプン 半井化学薬品株式会社
- ・ 濃塩酸・・・塩酸（無鉄） ナカライテスク株式会社
  
- ・ PEG200・・・ポリエチレングリコール#200 ナカライテスク株式会社
- ・ 8YSZ（粉末）・・・TOSOH-ZIRCONIA TZ-8Y 東ソー株式会社
- ・ GDC（粉末）・・・ $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_x$  セイミケミカル株式会社
- ・ Pt ペースト・・・田中貴金属工業株式会社
- ・ Pt ペースト用希釈剤・・・田中貴金属工業株式会社
- ・ Pt 線、Pt メッシュ・・・(株)ニラコ
- ・ GDC 基板・・・GDC-10 基板  $\phi 25 \times 0.5\text{mm}$  日本ファインセラミックス株式会社
- ・ アノード支持型セル・・・アノードサポートハーフセル  $\phi 25 \times 0.5\text{mm}$  日本ファインセラミックス株式会社



# 3.結果と考察

### 3-1.XRD 測定結果

合成した  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0\sim 0.6$ ) の XRD 測定結果を Fig.3-1-1 に示した。合成した試料に不純物ピークは確認されず、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造の単一相ピークしか確認できないことから合成できていると考えられる。また、B サイトの Mn を Co で置換していくと、ピーク位置がシフトしていることが確認できるが、これは Mn をよりイオン半径の小さい Co で置換させたことによる構造の変化が現れたためだと考えられる。65° ~75° 付近の拡大図を Fig.3-1-2 に示した。

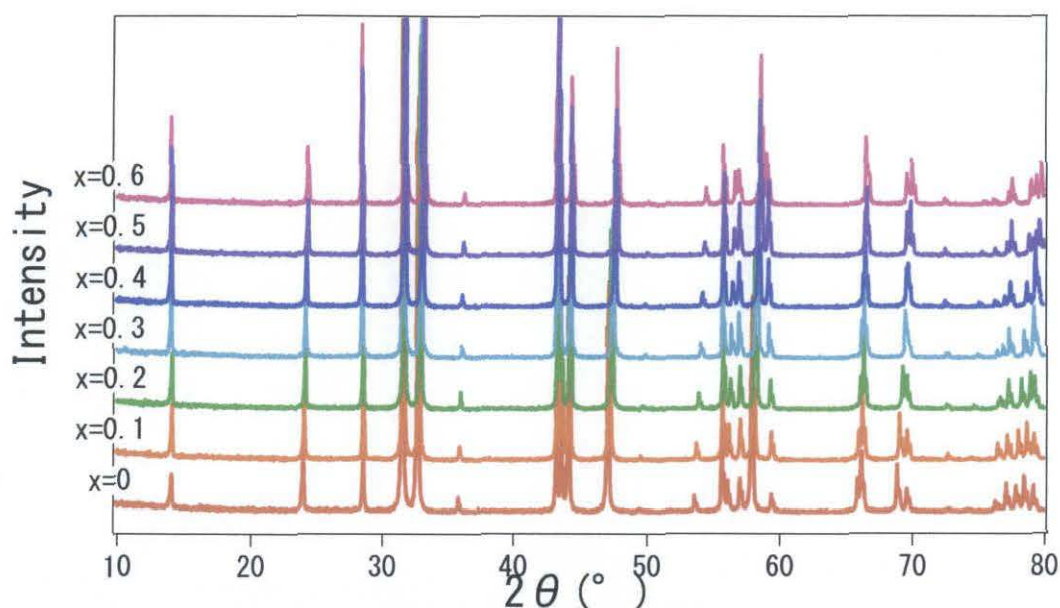


Fig.3-1-1  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の XRD 測定結果

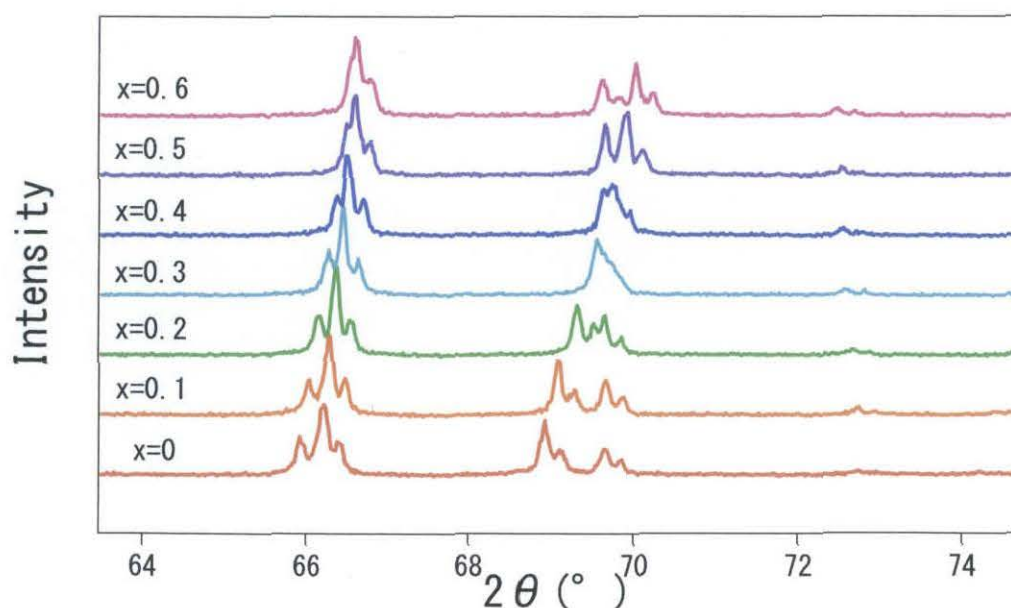


Fig.3-1-2 65° ~75° 付近の拡大図

### 3-2.格子定数

解析ソフト JADE を用いて合成した試料の格子定数を計算した。その結果を Table3-2-2 にまとめた。また、それをグラフ化したものを Fig.3-2-1 に示した。グラフを見ると Co の固溶量が増えるにつれ、a 軸の格子定数は減少していき、c 軸の格子定数は  $x=0.4\sim 0.6$  の間で不規則な変化があるが平均的に見ると増加傾向であることが確認された。

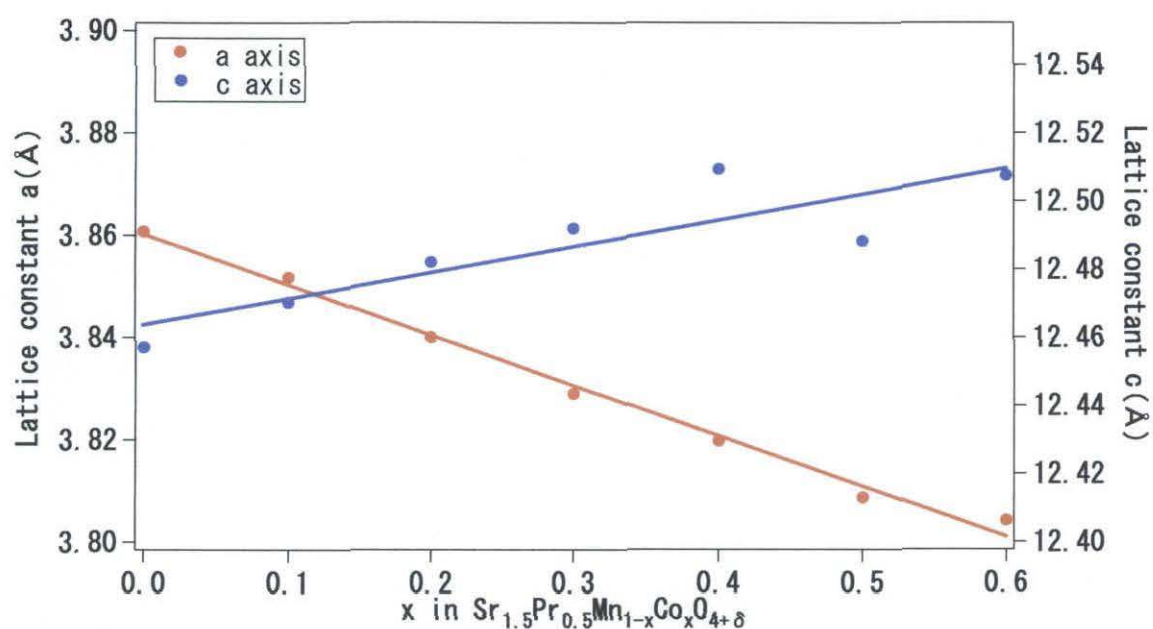


Fig.3-2-1  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の格子定数の変化

組成比	a-axis(Å)	c-axis(Å)	Crystal Structure
x=0	3.8608	12.4572	tetragonal
x=0.1	3.8518	12.4703	tetragonal
x=0.2	3.8401	12.4822	tetragonal
x=0.3	3.8290	12.4921	tetragonal
x=0.4	3.8198	12.5094	tetragonal
x=0.5	3.8087	12.4883	tetragonal
x=0.6	3.8042	12.5075	tetragonal

Table3-2-2  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の格子定数と結晶構造

### 3-3.平均原子価数と酸素量

#### 3-3-1.チオ硫酸ナトリウム標準溶液の標定

滴定を3回行った結果をTable3-3-1に示した。

	1回目	2回目	3回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	20.34	20.37	20.36	20.36

Table3-3-1-1 チオ硫酸ナトリウム標準溶液の標定

次に空試験の結果をTable3-3-1-2に示した。

	1回目	2回目	3回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	0.14	0.18	0.16	0.16

Table3-3-1-2 空試験①

以上の結果からを式(2-3-2-7)の  $L_1$  に  $20.36-0.16=20.20(\text{ml})$  の値を代入すると、チオ硫酸ナトリウム溶液のモル濃度は 0.0495M となった。

#### 3-3-2.平均原子価数と酸素量の決定

各組成比 ( $x=0\sim0.6$ ) の試料に対して滴定を3回行った結果をTable3-3-2に示した。

$x=0$	1回目	2回目	3回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	2.20	2.18	2.21	2.20

$x=0.1$	1回目	2回目	3回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	2.13	2.15	2.16	2.15

$x=0.2$	1回目	2回目	3回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	2.11	2.09	2.09	2.10

$x=0.3$	1 回目	2 回目	3 回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	2.06	2.06	2.03	2.05

$x=0.4$	1 回目	2 回目	3 回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	1.98	1.97	2.00	1.98

$x=0.5$	1 回目	2 回目	3 回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	1.92	1.91	1.96	1.93

$x=0.6$	1 回目	2 回目	3 回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	1.84	1.81	1.86	1.84

Table3-3-2-1 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液の滴定量

次に空試験の結果を Table3-3-2-2 に示した。

	1 回目	2 回目	3 回目	平均
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶液の 滴定量(ml)	0.14	0.17	0.15	0.15

Table3-3-2-2 空試験②

各組成比の滴定量から空試験の滴定量を差し引いた値を式(2-3-1-3)の  $L_2$  に代入し、また式(2-3-1-4)と式(2-3-1-5)より、平均原子価数  $\alpha$  と酸素量  $y$  を求めた結果を以下の Table3-3-2-3 と Fig.3-3-2-1 に示した。Co の置換量が増加するとともに平均原子価数  $\alpha$  と酸素量  $y$  は減少することが確認された。また、Sr<sub>1.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4+ $\delta$</sub>  は  $0 \leq x \leq 0.3$  では酸素過剰状態となり、 $0.4 \leq x \leq 0.6$  では酸素欠損状態を取ることが確認された。Table3-3-2-4 に平均原子価数を基に求めた組成式を示したが、Mn と Co は  $0 \leq x \leq 0.3$  では原子価数 4 の方がより多く存在し、 $0.4 \leq x \leq 0.6$  では逆に原子価数 3 の方がより多く存在することが確認された。

組成比	平均原子価数 $\alpha$	酸素量 $y(=4+\delta)$
x=0	3.63	4.07
x=0.1	3.59	4.05
x=0.2	3.56	4.03
x=0.3	3.51	4.01
x=0.4	3.46	3.98
x=0.5	3.42	3.96
x=0.6	3.35	3.93

Table3-3-2-3 各組成比の平均原子価数  $\alpha$  と酸素量  $y$

組成比	組成式
x=0	$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{Mn}^{3+})_{0.370}(\text{Mn}^{4+})_{0.630}\text{O}_{4.07}$
x=0.1	$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{Mn}^{3+})_{0.369}(\text{Mn}^{4+})_{0.531}(\text{Co}^{3+})_{0.041}(\text{Co}^{4+})_{0.059}\text{O}_{4.05}$
x=0.2	$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{Mn}^{3+})_{0.352}(\text{Mn}^{4+})_{0.448}(\text{Co}^{3+})_{0.088}(\text{Co}^{4+})_{0.112}\text{O}_{4.03}$
x=0.3	$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{Mn}^{3+})_{0.343}(\text{Mn}^{4+})_{0.357}(\text{Co}^{3+})_{0.147}(\text{Co}^{4+})_{0.153}\text{O}_{4.01}$
x=0.4	$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{Mn}^{3+})_{0.324}(\text{Mn}^{4+})_{0.276}(\text{Co}^{3+})_{0.216}(\text{Co}^{4+})_{0.184}\text{O}_{3.98}$
x=0.5	$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{Mn}^{3+})_{0.290}(\text{Mn}^{4+})_{0.210}(\text{Co}^{3+})_{0.290}(\text{Co}^{4+})_{0.210}\text{O}_{3.96}$
x=0.6	$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{Mn}^{3+})_{0.260}(\text{Mn}^{4+})_{0.140}(\text{Co}^{3+})_{0.390}(\text{Co}^{4+})_{0.210}\text{O}_{3.93}$

Table3-3-2-4 原子価数と酸素量を考慮した組成式

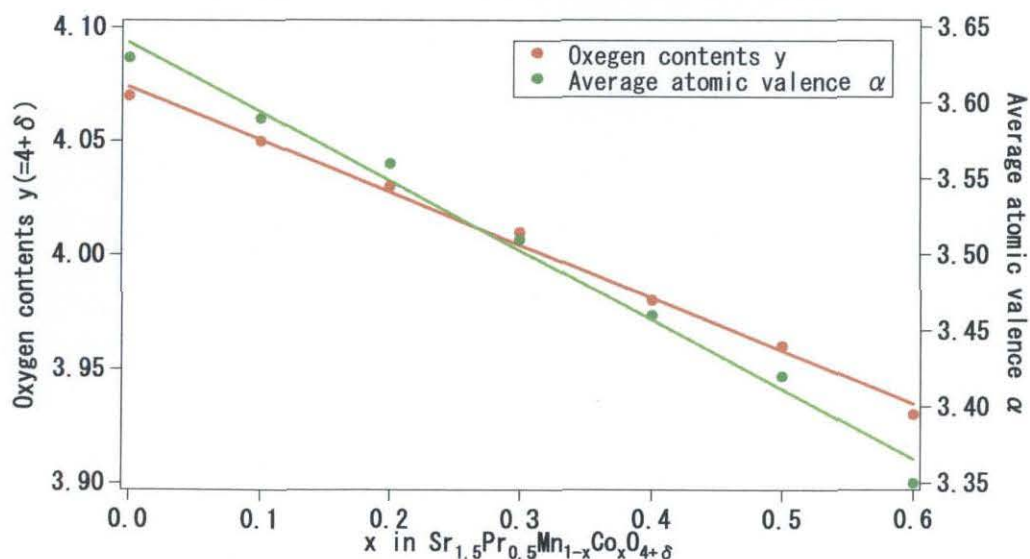


Fig.3-3-2-1 平均原子価数  $\alpha$  と酸素量  $y$  の変化



### 3-4. 相対密度

解析ソフト JADE を基に求めた理論密度  $\rho_{\text{cal}}$  とアルキメデス法で求めた実測密度  $\rho_{\text{obs}}$ 、そして相対密度を Table3-4-2 にまとめた。また、組成比と相対密度に関するグラフを Fig.3-4-1 に示した。なお、理論密度  $\rho_{\text{cal}}$  を求めるときに使用した公式(2-4-1)で、単位格子の体積  $V$  は  $a^2 \times c$  とし、単位格子中の分子数  $Z$  は 2 とした。

どの組成比においても相対密度は 95%以上を示し、十分な緻密性を有していることが確認された。

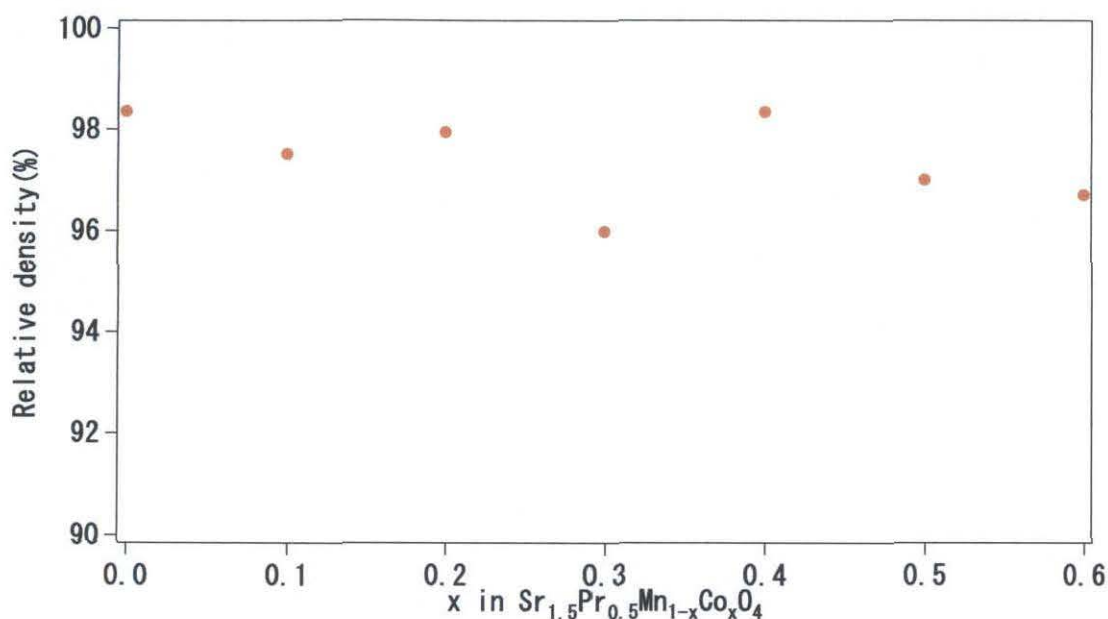


Fig.3-4-1  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の相対密度

組成比	理論密度 $\rho_{\text{cal}}(\text{g}/\text{cm}^3)$	実測密度 $\rho_{\text{obs}}(\text{g}/\text{cm}^3)$	相対密度(%)
x=0	5.738	5.644	98.36
x=0.1	5.766	5.623	97.52
x=0.2	5.803	5.684	97.95
x=0.3	5.837	5.603	95.99
x=0.4	5.866	5.769	98.35
x=0.5	5.918	5.741	97.01
x=0.6	5.930	5.735	96.71

Table3-4-2 各組成比の理論密度、実測密度、相対密度

### 3-5.熱膨張率測定結果

各組成比( $x=0, 0.2\sim 0.6$ )の線熱膨率を Fig.3-5 に、平均線熱膨張係数を Table3-5 に示した。全組成比において直線的な挙動を示し、変則的に膨張、収縮を起こすような異常熱膨張は確認されなかった。

Co の置換量が増加するにつれ、熱膨張は大きくなることが確認された。現在一般的に使われている電解質 8YSZ (線熱膨張係数=10.5ppm/K) や GDC (線熱膨張係数=9.25ppm/K) と比較すると、 $x=0$  の線熱膨張係数はある程度一致しているが、組成比が増加していくとずれも大きくなることが確認された。

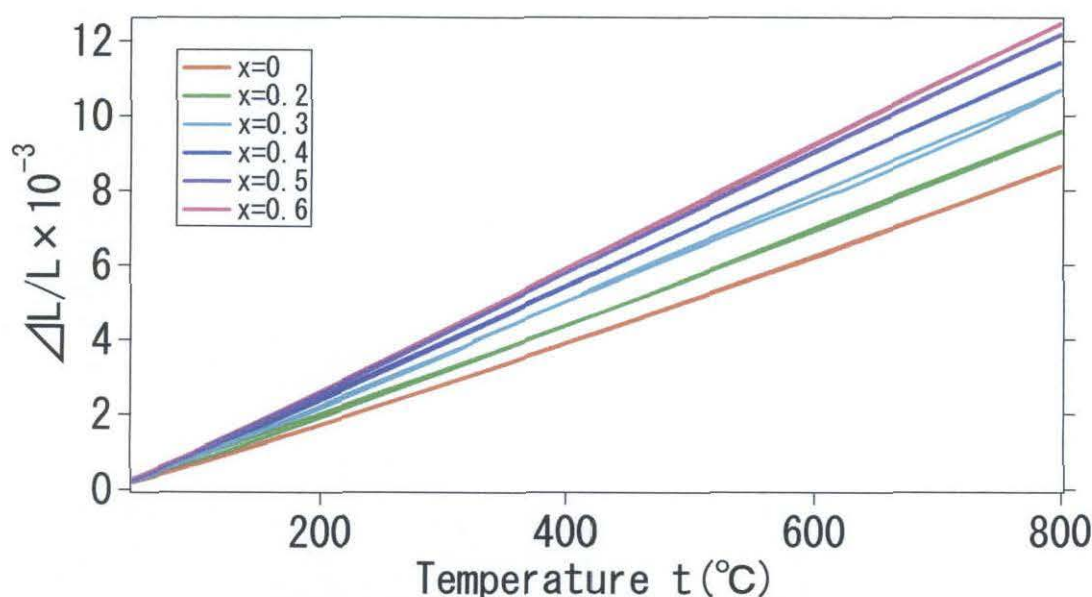


Fig.3-5-1  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の熱膨張率

組成比	線熱膨張係数(ppm/K)
$x=0$	11.3
$x=0.2$	12.5
$x=0.3$	14.0
$x=0.4$	14.9
$x=0.5$	15.9
$x=0.6$	16.2

Table3-5 各組成比の線熱膨張係数

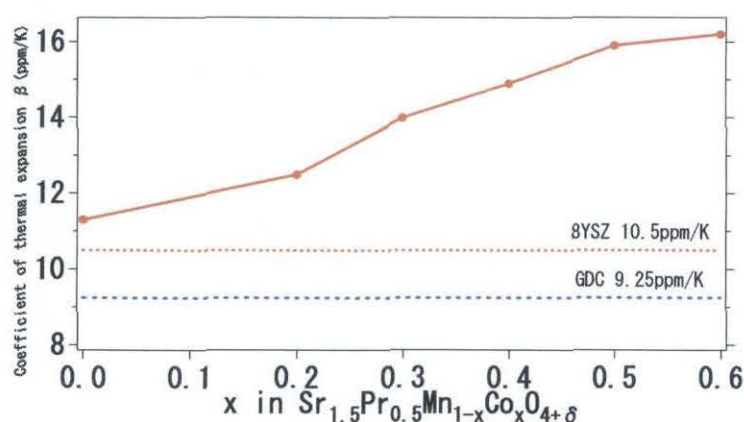


Fig.3-5-2 線熱膨張係数の比較



### 3-6. 電子導電率測定結果

各組成比( $x=0$ 、 $0.2\sim 0.6$ )の電子導電率のアレニウスプロット図を Fig.3-6 に示した。どの組成比の試料も温度が上がると電子導電率が増加することから半導体的挙動を示すことが確認された。また、B サイトの Mn を Co で置換すると電子導電率が増加することも確認された。これは、ペロブスカイト型酸化物の電子伝導はポッピング伝導によるものと考えられており、 $\text{Mn}^{3+}$ から  $\text{Mn}^{4+}$ への電子パスの速度に比べ、 $\text{Co}^{3+}$ から  $\text{Co}^{4+}$ のそれの方が早いからだと考えられる。

組成比  $x=0.6$  の試料が最も高い電子導電率を示し、 $800^{\circ}\text{C}$ において約  $23\text{S/cm}$  の値を示した。既存材料として知られる  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (=LSM)や  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (=LSCF)、そして電子の良導体として知られる  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (=LSC)などは  $10^2\sim 10^3\text{S/cm}$  レベルの電子導電率であるが、それらと比較すると今回用いた材料  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の電子導電率はかなり低いことが確認された。 $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  は  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造をしており、層状ペロブスカイトである。層状ペロブスカイトはペロブスカイト層と岩塩層が交互に積層した構造をしており、この岩塩層が絶縁層のため、電子伝導を阻害していると考えられる。

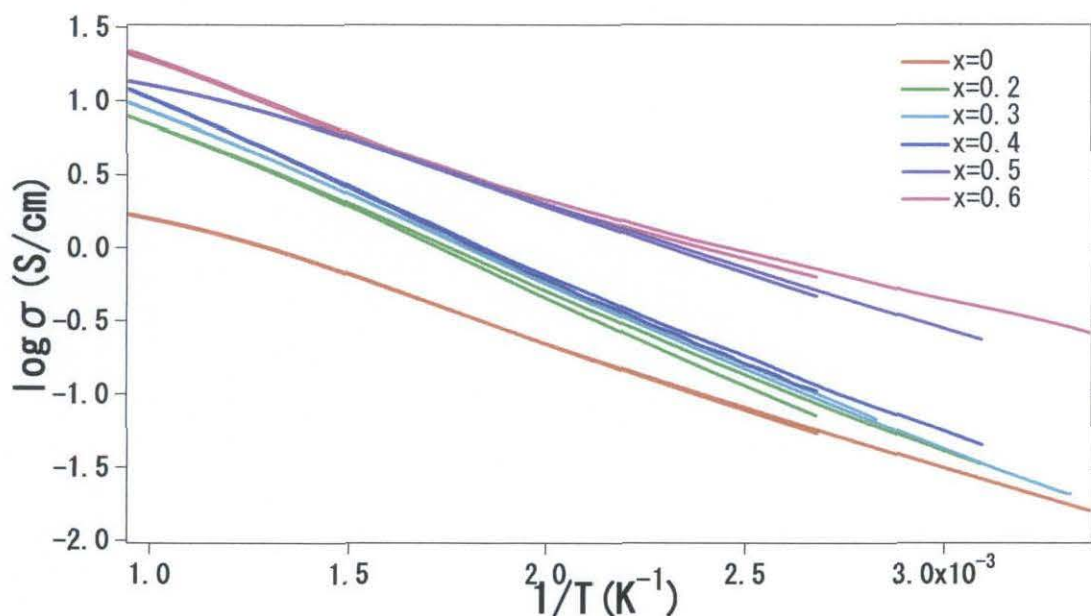


Fig.3-6  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の電子導電率

### 3-7.分極測定結果

#### 3-7-1.電解質との反応性

YSZ は以前から 1000℃付近における他の試料との反応性があると言われてきた。これによって空気極材料の電子導電率の低下を引き起こすと考えられている。そこで、まず電解質 8YSZ に対する組成比  $x=0.6$  の試料との 900℃における反応性を調べた。その結果を Fig.3-7-1-1 に示した。

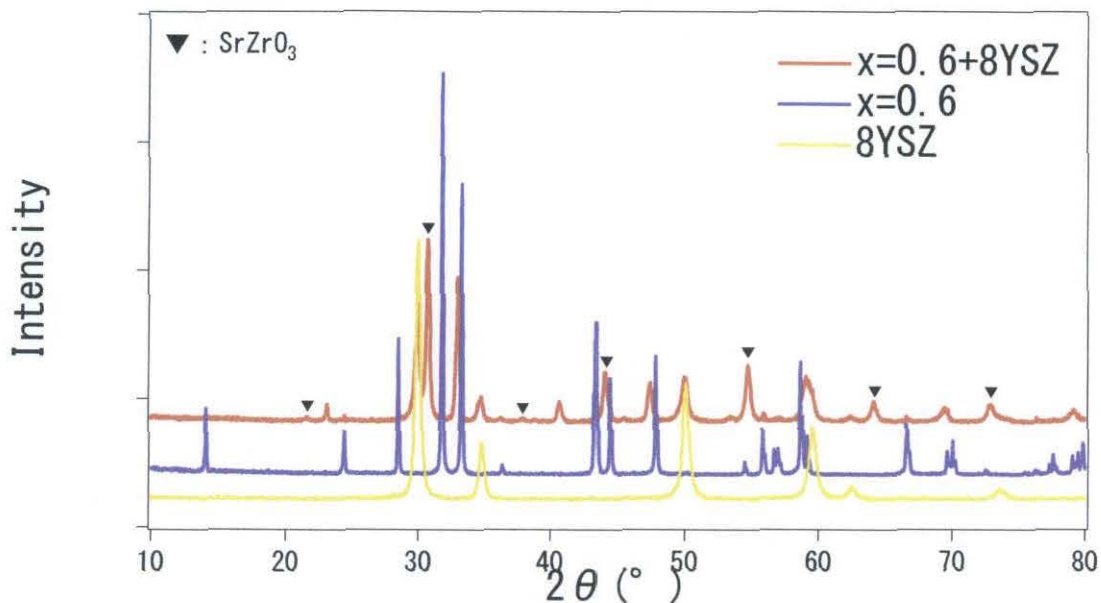


Fig.3-7-1-1 電解質 8YSZ との反応性

XRD 測定の結果、 $x=0.6$  と 8YSZ の焼結物にはそれら以外のピークが確認された。すべてのピークを帰属することはできなかったが、記号▼で示した位置のピークは  $\text{SrZrO}_3$  であると確認された。これは 8YSZ に含まれる Zr と試料に含まれる Sr が反応したためと考えられる。

そこで、8YSZ に代わる電解質として GDC を用いて、組成比  $x=0.6$  の試料との 1000℃における反応性を調べた。その結果を Fig.3-7-1-2 に示した。XRD 測定の結果、 $x=0.6$  と GDC の焼結物にはそれら以外のピークは確認されなかった。すなわち、GDC とは反応しないことが確認された。

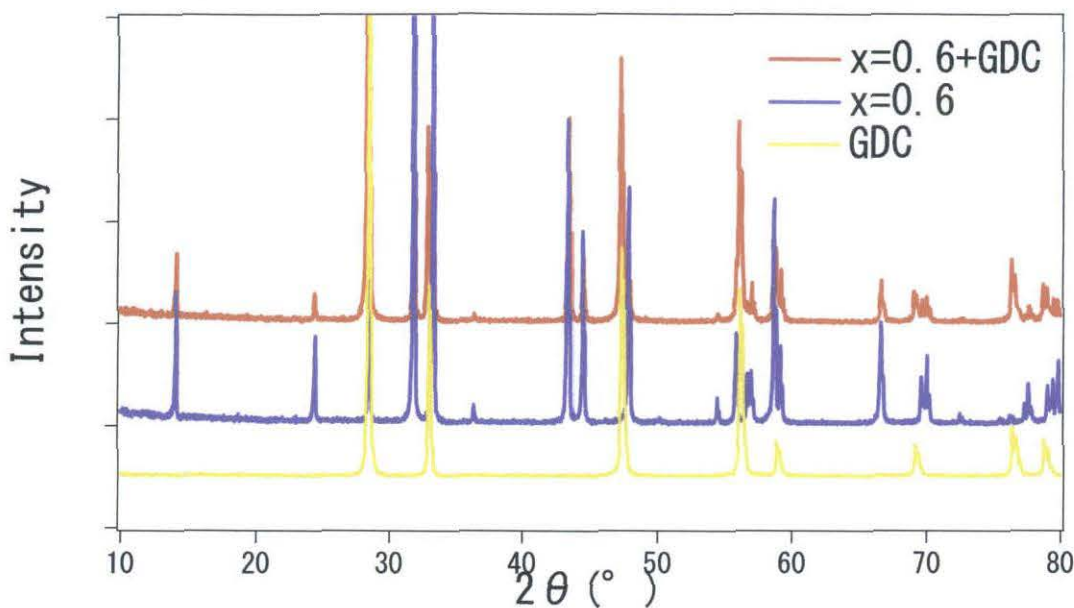


Fig.3-7-1-2 電解質 GDC との反応性

### 3-7-2.分極測定結果

作用極では酸素に電子を供与し表面において吸着解離して酸化物イオンが導電していく。酸化物イオン導電性が良いということは作用極において  $O^{2-}$  の拡散速度が速いことを表している。そのため酸化物イオン導電性の良いものは分極特性が良いと考えられる。

そこで各組成比( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ )の  $600^{\circ}\text{C}$ 、 $700^{\circ}\text{C}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ における分極測定の結果を Fig.3-7-2 に示した。測定温度の上昇に伴い、分極特性は向上した。 $x=0.2, 0.4, 0.6$  と Co の置換量が増加するにつれ、分極特性は向上し、組成比  $x=0.6$  の試料が最も良い分極特性を示した。しかし、Co を置換していない  $x=0$  の分極特性が Co を置換した  $x=0.2$  と  $x=0.4$  の分極特性より優れるという不規則な挙動を示した。これはおそらく試料中に含まれる酸素量が影響していると考えられる。Co の置換量が増加するにつれ、酸素量が減少することを 3-3.平均原子価数と酸素量で述べたが、酸素量が減少することで酸化物イオン導電性が低くなり、その結果 Co を置換していくと分極特性は悪くなると考えられる。しかし、Co の置換量を増加していくと今度は酸素欠損が生じ、その結果酸化物イオン導電性が向上し、分極特性も同様に向上したと考えられる。また、Co は触媒活性の高い材料として知られているのでそれも分極特性の向上に繋がったと考えられる。以上のことを踏まえると先に述べた分極特性の不規則な挙動はうまく説明することができる。



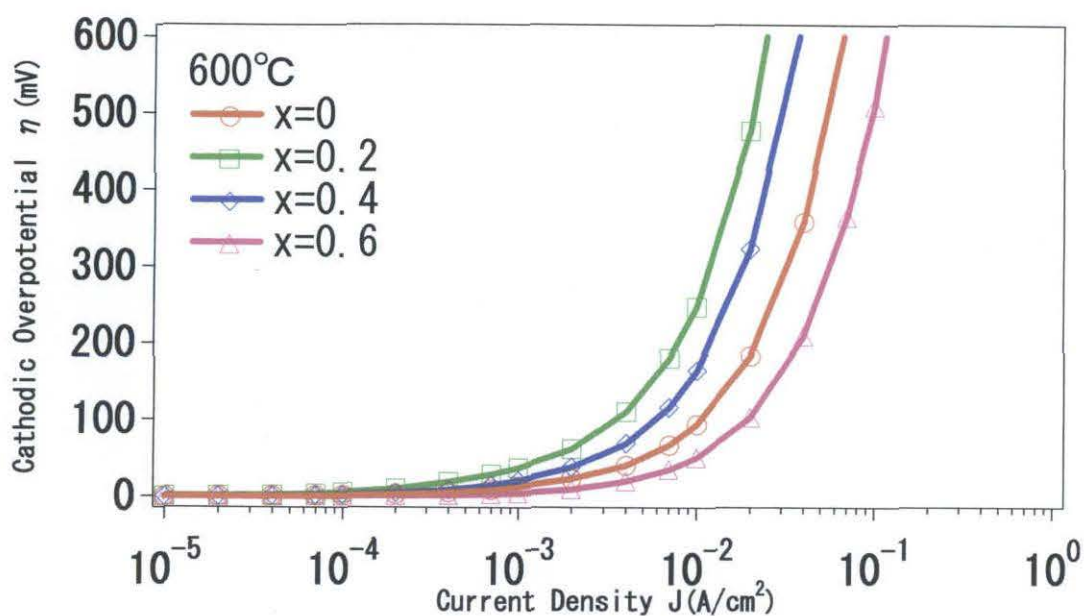


Fig.3-7-2-1 600°Cにおける分極特性

	Cathodic Overpotential $\eta$ (mV)
$x=0$	93.8
$x=0.2$	246.94
$x=0.4$	164.02
$x=0.6$	50.35

Table3-7-2-1 600°Cにおける 0.01A/cm<sup>2</sup> の電流を流したときの過電圧値

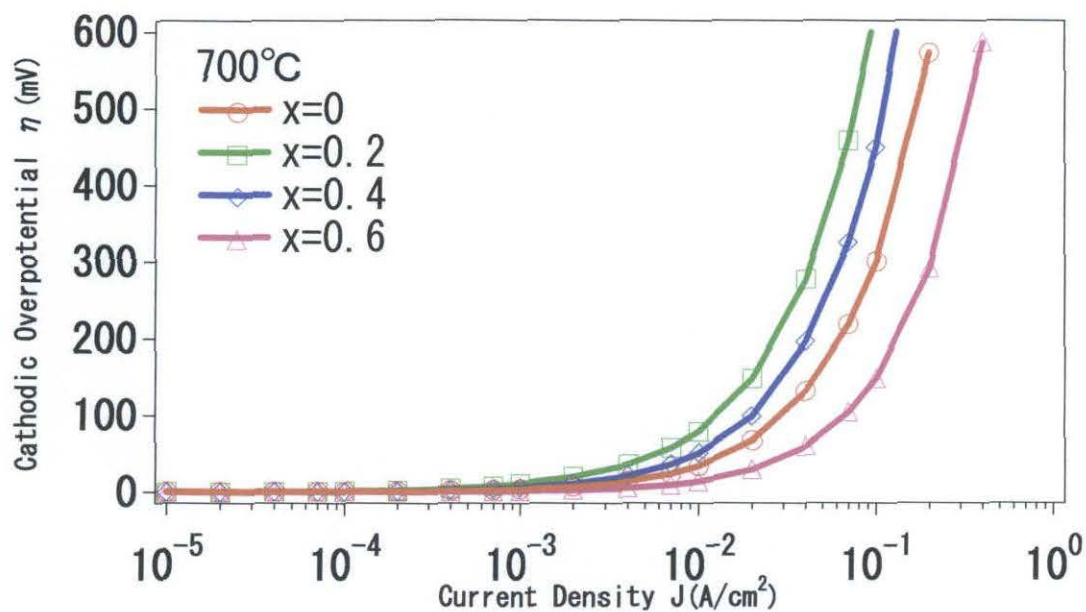


Fig.3-7-2-2 700°Cにおける分極特性

	Cathodic Overpotential $\eta$ (mV)
$x=0$	34.26
$x=0.2$	78.89
$x=0.4$	51.15
$x=0.6$	13.71

Table3-7-2-2 700°Cにおける 0.01A/cm² の電流を流したときの過電圧値



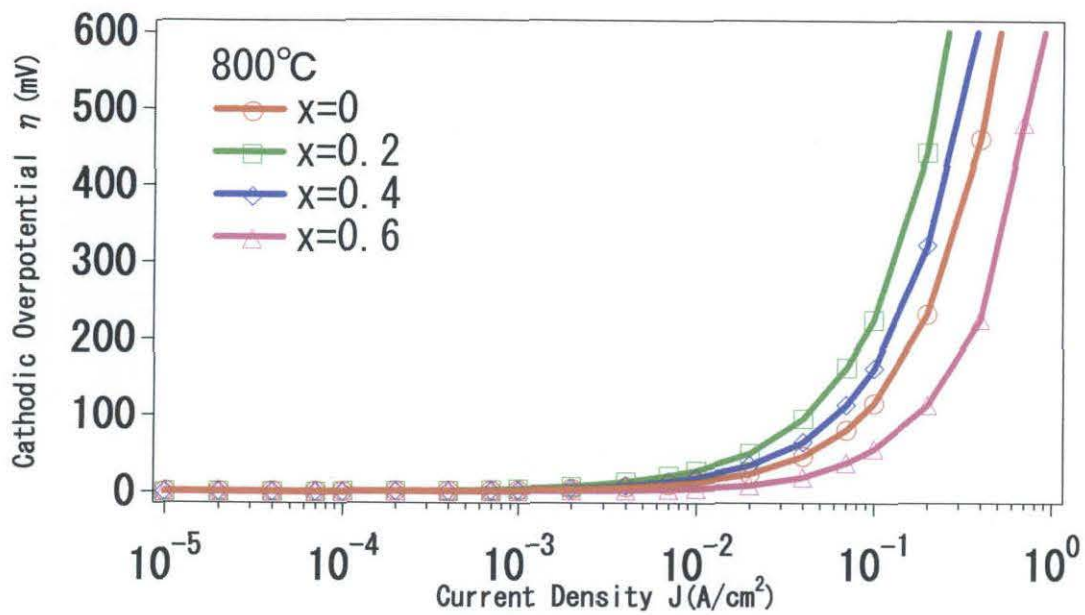


Fig.3-7-2-3 800°Cにおける分極特性

	Cathodic Overpotential $\eta$ (mV)
$x=0$	12.69
$x=0.2$	27.91
$x=0.4$	18.54
$x=0.6$	4.20

Table3-7-2-3 800°Cにおける 0.01A/cm<sup>2</sup> の電流を流したときの過電圧値

### 3-7-3. 既存材料 LSCF との比較

空気極材料として知られる LSCF(=La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>) の分極特性と組成比  $x=0$ 、 $x=0.6$  のそれぞれの分極特性の比較を Fig.3-7-3 に示した。LSCF は高い酸化物イオン導電性を示すことが報告されているが、 $x=0$  と  $x=0.6$  どちらの試料も LSCF とほぼ同等の分極特性を示していることから、高い酸化物イオン導電性を持つことが確認された。

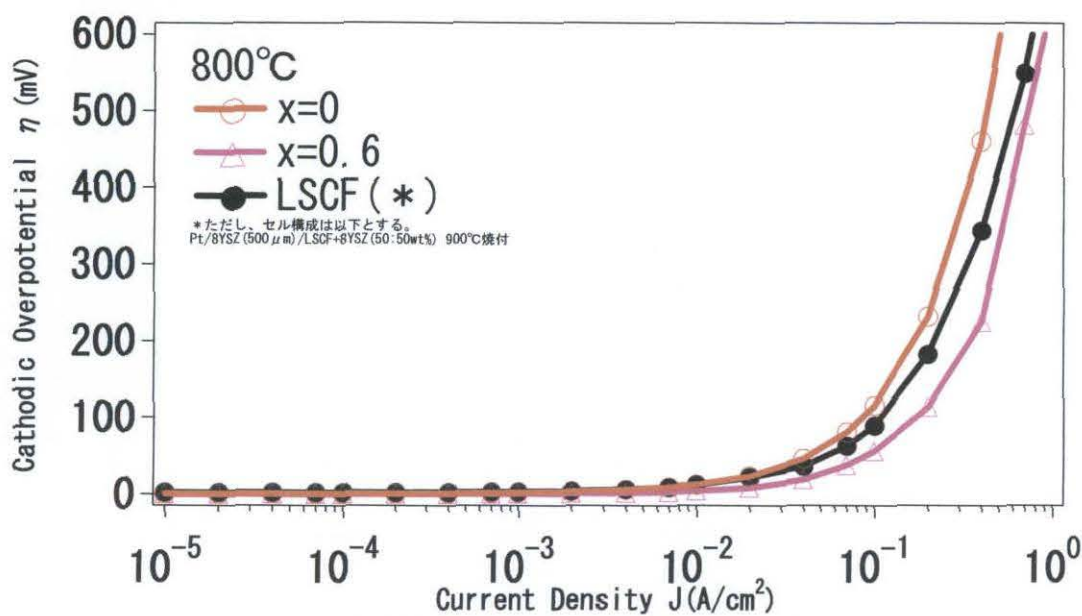


Fig.3-7-3 既存材料との比較

### 3-8. 発電測定結果

各組成比の中で電子導電率と分極特性が最も良い性能を示した  $x=0.6$  の試料の  $800^{\circ}\text{C}$  における発電測定結果を Fig.3-8 に示した。最大出力密度は  $61\text{mW}/\text{cm}^2$  になることが確認された。これは実用化するにはかなり低い出力密度である。この低い出力密度の原因として考えられるのが、まず集電がうまくできていないことが挙げられる。集電はバネを用いた物理接触で行っているため、それがうまく接触していなかったと考えられる。次に材料の電子導電率である。高い酸化物イオン電導性を持つにもかかわらず、出力が上がらないのは電子導電率が低いため、抵抗損が増加し、その結果出力損失も大きくなったと考えられる。

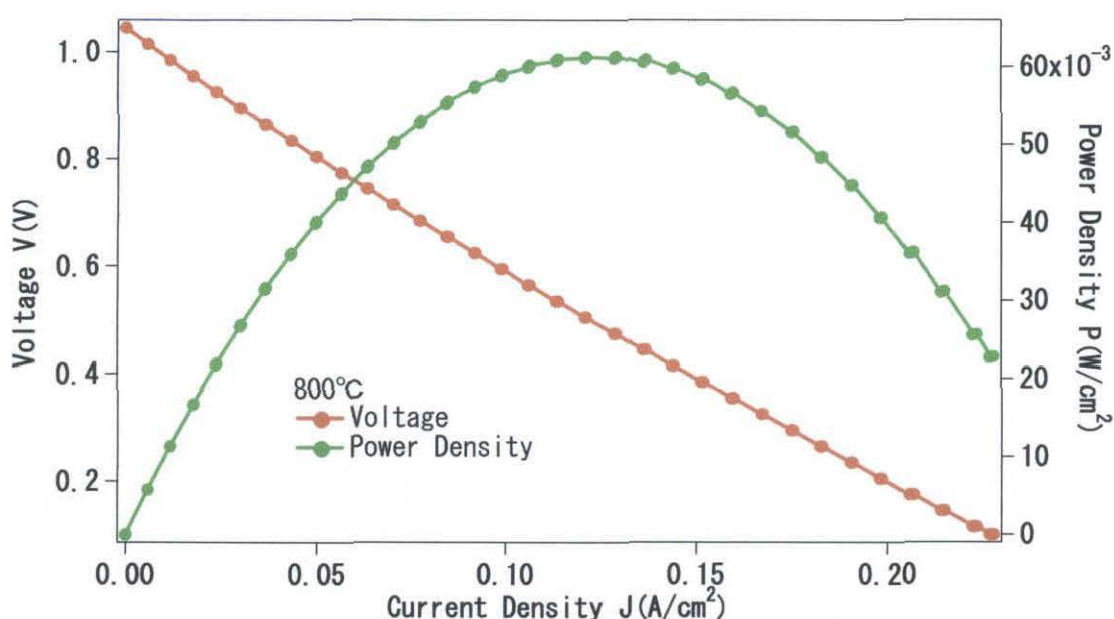


Fig.3-8 組成比  $x=0.6$  の  $800^{\circ}\text{C}$  における発電特性

起電力(V)	最大出力密度( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )
1.04503	61.3025

Table3-8 起電力と最大出力密度

# 4.総括

・ $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  の組成比  $x=0\sim0.6$  の範囲において合成は可能であった。晶系は tetragonal であった。

・ $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  において Co 置換量が増加すると、B サイトの平均原子価数と共に酸素量は減少し、酸素過剰状態から酸素欠損状態になることが確認された。

・ $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  において Co 置換量が増加すると、格子定数  $a$  は減少、格子定数  $c$  は増加する傾向があると確認された。

・すべての組成比において、相対密度は 95%以上を示し、十分な緻密性を有することが確認された。

・ $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  において Co 置換量が増加すると、熱膨張係数は増加し、代表的な電解質 8YSZ や GDC の熱膨張係数とのずれが増加することから実用化には電極構造の最適化が必要である。

・すべての組成比において、温度上昇とともに電子導電性が増加するという半導体的挙動を示した。Co 置換量が増加すると、電子導電性が増加すること確認された。組成比  $x=0.6$  は  $800^\circ\text{C}$  で約  $23\text{S/cm}$  の値を示した。

・ $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  と 8YSZ を  $900^\circ\text{C}$  で焼成した場合、反応し  $\text{SrZrO}_3$  が生成することが確認された。 $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  と GDC を  $1000^\circ\text{C}$  で焼成した場合、反応は確認されなかった。そのため、電解質は GDC が最適であり、8YSZ を用いる場合は、 $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$  と反応しない電解質を上からコーティングする必要がある。

・組成比が  $x=0.2$ 、 $x=0.4$ 、 $x=0$ 、 $x=0.6$  の順に分極特性が向上することから、Co 置換による触媒活性と構造中に含まれる酸素量が分極特性の結果に大きく影響すると考えられる。組成比  $x=0$  と  $x=0.6$  は、分極特性が既存材料 LSCF のものとはほぼ同等の性能を示したことから高い酸化物イオン導電性を持つことが確認された

・組成比  $x=0.6$  の発電測定の結果、 $800^\circ\text{C}$  において最大出力は約  $61\text{mW/cm}^2$  と非常に悪い値を示した。これは試料の電子導電率が低く、それにより抵抗損が増加し、結果として発電出力が減少したためと考えられる。



## 5.参考文献

- 1) 田中 良彦 三重大学博士前期課程論文 平成 17 年度
- 2) 上垣 裕則 三重大学博士前期課程論文 平成 17 年度
- 3) 花本 侑佳 三重大学卒業論文 平成 16 年度
- 4) 深谷 則之 三重大学卒業論文 平成 18 年度
- 5) *Journal of Power Sources, Volume 179, Issue 1, 15 April 2008, Pages 96-100*  
Sun Liping, Huo Lihua, Zhao Hui, Li Qiang, Christophe Pijolat
- 6) *Solid State Ionics, Volume 177, Issues 19-25, 15 October 2006, Pages 1929-1932*  
H.W. Nie, T.-L. Wen, S.R. Wang, Y.S. Wang, U. Guth, V. Vashook
- 7) *Materials Letters, Volume 60, Issues 9-10, May 2006, Pages 1174-1178*  
Yuansong Wang, Huaiwen Nie, Shaorong Wang, Ting-Lian Wen, Ulrich Guth, Vladimir Valshook
- 8) *Solid State Sciences, Volume 7, Issue 8, August 2005, Pages 905-911*  
A. Castro-Couceiro, M. Sánchez-Andújar, B. Rivas-Murias, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez
- 9) 田口 博章 固体酸化物燃料電池と地球環境 アグネ承風社