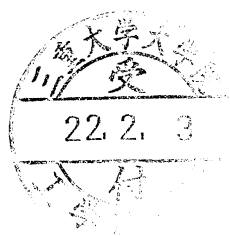


混合導電体の 酸化物イオン導電率の測定と 電極特性評価



平成 **21** 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

407M332

深谷 則之

目次

1. 序論	p.1 ~ 12
1-1 エネルギー事業について	p.1
1-2 地球温暖化とは	p.2, 3
1-3 京都議定書と二酸化炭素等温室効果ガスの推移	p.3~5
1-4 燃料電池について	p.5~9
1-4-1 燃料電池の歴史	p.5
1-4-2 燃料電池の種類	p.6
1-4-3 燃料電池の理論効率	p.6, 7
1-4-4 固体酸化物型燃料電池 (SOFC) について	p.7, 8
1-4-5 空気極に求められる材料条件	p.8, 9
1-5 ペロブスカイト (perovskite) 型構造	p.9, 10
1-6 混合導電体	p.10
1-7 本研究の目的	p.10~12
 2. 実験	 p.13 ~ 34
2-1 試料の合成	p.13, 14
2-1-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ の合成	p.13
2-1-2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ の合成 (錯体重合法)	p.14
2-2 試料の同定	p.15
2-3 TG 測定	p.16
2-4 酸素量、価数分析	p.17~19
2-4-1 ヨードメトリー法の原理	p.17
2-4-2 ヨードメトリー測定	p.18
2-5 電子導電率測定	p.20, 21
2-6 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ の試料観察	p.22
2-7 分極特性測定	p.23~25
2-7-1 分極測定用試料・セルの調製	p.23
2-7-2 分極測定の原理	p.24
2-7-3 測定条件と測定装置	p.25
2-8 相対密度	p.26
2-8-1 理論密度	p.26
2-8-2 実測密度	p.26
2-9 酸素透過能	p.27~30
2-9-1 酸素透過能測定の装置	p.27~29
2-9-2 leak 量の補正	p.29
2-9-3 酸素透過能測定の原理	p.30
2-10 発電特性測定	p.31~34

2-10-1	発電特性	p.31
2-10-2	発電測定用セルの作製	p.31, 32
2-10-3	測定装置と条件	p.33, 34
3.	結果と考察	p.35 ~ 67
3-1	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) の合成と同定	p.35~40
3-1-1	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 組成	p.35
3-1-2	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 組成と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 組成	p.35
3-2	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) の熱重量変化	p.41, 42
3-3	ペロブスカイト構造の酸素不定比性変化 (ヨードメトリー測定結果)	p.43
3-4	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) の電子導電率	p.44~46
3-5	分極特性測定	p.47~52
3-5-1	YSZ と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の反応性	p.47, 48
3-5-2	分極測定用セル作製の最適化 (SEM 観察)	p.48~50
3-5-2-1	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の焼付け条件の最適化	p.48
3-5-2-2	$\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (GDC) の焼付け条件の最適化	p.49
3-5-2-3	$\text{Pt} + \text{ZrO}_2$ (Pt ポーラス) の焼付け条件の最適化	p.50
3-5-3	分極特性測定	p.50~52
3-6	酸素透過能測定	p.53~65
3-6-1	焼結試料の密度測定と SEM 観察	p.53
3-6-2	酸素透過能測定	p.54~58
3-6-2-1	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の厚膜酸素透過能測定	p.54~57
3-6-2-2	合成法の違いによる酸素透過性	p.57, 58
3-6-2-2-1	各合成法によって作製した膜の観察	p.57
3-6-2-2-2	各合成法によって作製した膜の酸素透過能	p.58
3-6-3	酸素透過における表面反応	p.59~65
3-6-3-1	酸素透過能膜厚依存性	p.59~61
3-6-3-2	酸素透過膜の表面処理	p.62~67
3-6-3-2-1	酸素透過能測定用膜の安定性	p.62~64
3-6-3-2-2	表面処理膜の酸素透過能	p.64~67
3-7	発電特性測定	p.68, 69
3-7-1	$\text{NiO} + \text{GDC}$ の焼付け条件の最適化	p.68
3-7-2	発電特性	p.68, 69
4.	総括	p.70, 71
5.	参考文献	p.72
6.	謝辞	p.73

1. 序論

1-1 エネルギー事業について

エネルギー供給の大部分を海外に依存している日本にとって、国産のエネルギー源の開発は重要な課題である。その背景として、日本はエネルギー総供給の約5割を石油に依存し（Fig.1-1-1）、またその9割近くを政治的に不安定な中東から輸入している。

	日本	アメリカ	イギリス	ドイツ	フランス
一次エネルギー供給に占める石油の割合	51	39	36	39	34
エネルギー自給率	20	73	117	40	51

（資料）IEA 「ENERGY BALANCES OF OECD COUNTRIES 1999-2000」

Fig.1-1-1 OECD 主要国エネルギー状況(2000年)，単位：％

他の先進国に比べて石油依存度が高く、エネルギー供給構造が脆弱である日本では、従来エネルギー源の多様化や国産エネルギーの開発といったエネルギーの安定供給につながる対策が進められてきた。石油代替エネルギーとして原子力や天然ガスが導入されたことで石油依存度は第一次石油危機時の77％から2000年には51％に減少したが、一方で近年原油輸入の中東依存度の上昇、アジア地域のエネルギー需要拡大（Fig.1-1-2）による日本への供給力低下不安、国内の原子力発電施設の建設が計画どおりに進まないといった問題が発生しており、今後もエネルギー消費量が増加することが見込まれるなかで、安定したエネルギー供給源の確保が引き続き重要な課題となっているからである。

73年	98年	2020年見通し
14％	24％	32％

（資料）資源エネルギー庁「エネルギー2003」

Fig.1-1-2 世界のエネルギー需要に占めるアジア地域の需要シェア

また地球温暖化防止の観点からは、エネルギーを取り出す際のCO₂排出量が化石燃料に比べて少ない燃料への転換が求められている。これらの課題への対応策として注目されているのが、自然界に無尽蔵に存在する太陽光や風力、またこれまで未利用だった廃棄物の焼却熱による発電といった新たなエネルギー源の開発・利用である。政府は現在、新エネルギーによる一次エネルギー総供給量を2010年度に現在の約3倍に増やすことを目標に導入促進を図っている。新エネルギーの利用を促進するため、政府、事業者、国民など各主体の役割や新エネルギーを利用する事業者への支援措置などを規定した「新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法」が97年に制定され、既存のエネルギーに比べて経済性が劣る新エネルギーに対する各種の支援策が導入された。それらの支援策により技術開発も進展したため、近年、新エネルギービジネスに参入する民間企業も増えてきている。

03年4月には、電気事業者に対して毎年一定量以上の新エネルギーの利用を義務づける法律が施行開始されたこともあり、新エネルギー発電市場は確実に伸びていくと考えられる。ただ、エネルギーの種類によっては経済性や技術面の課題が未解決で自立的に発展する市場が確立したとは言えず、今後の新エネルギー発電の需給動向は、各種補助制度やインフラ整備といった温暖化対策によっても大きく変動すると考えられる。

1-2 地球温暖化とは

地球温暖化とは大気中に温室効果ガス（GHG；Greenhouse Gases）が大量に放出されることにより、太陽光の赤外線熱が地球内で吸収されやすくなり、地球全体の気温が上昇する現象のことである。温室効果ガスとは太陽熱を吸収して大気を温め、温室効果を引き起こす二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、オゾン、フロン、六フッ化硫黄、水蒸気などがあるが、その中でも温暖化の主因となっているのは二酸化炭素である。二酸化炭素の排出量は、産業革命以降の石炭の利用に伴って増加し始め、さらに20世紀後半には石油需要の急拡大に伴って急激に増加してきた（Fig.1-2-1）。地球温暖化によって起こる影響は様々多岐に渡る。世界各地で観測された例として氷河の縮小、永久凍土の融解、河川や湖の結氷の遅れやより早い解氷、中～高緯度における作物の生長期間の長期化、動物生息域の極方向・高標高への移動、一部の動植物数の減少、植物の開花・昆虫の出現・鳥の産卵時期の早期化などがある。

日本での影響としてオホーツク流氷の減少、植物開花時期の早期化、動植物の生息域の移動などの兆候が観測されている。2008年の世界の年平均気温（陸域における地表付近の気温と海面水温の平均）の年平均差は+0.20℃で、1891年の統計開始以降、10番目に高い値となった。世界の年平均気温は、長期的には100年あたり約0.67℃の割合で上昇しており、特に1990年代半ば以降、高温となる年が多くなっている（Fig.1-2-2）。

これから地球温暖化対策が目指す、または目的としていることは「気候系に対して危険な

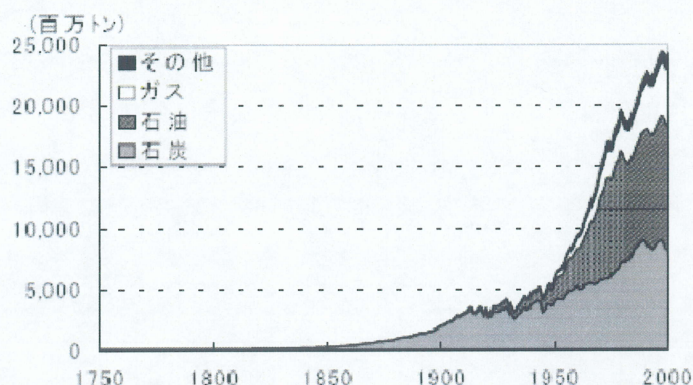


Fig. 1-2-1 燃料別に見た全世界の二酸化炭素排出量の推移

出典：オークリッジ国立研究所データ

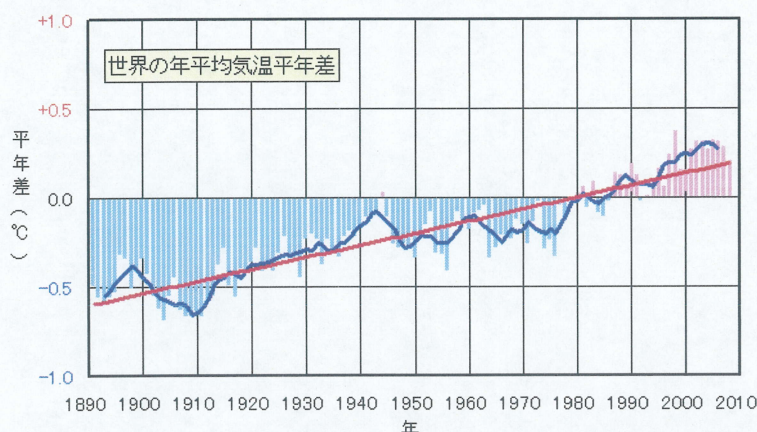


Fig. 1-2-2 世界の年平均気温の年平均差の経年変化（1891～2008年）（出典：気象庁）

期の早期化、動植物の生息域の移動などの兆候が観測されている。2008年の世界の年平均気温（陸域における地表付近の気温と海面水温の平均）の年平均差は+0.20℃で、1891年の統計開始以降、10番目に高い値となった。世界の年平均気温は、長期的には100年あたり約0.67℃の割合で上昇しており、特に1990年代半ば以降、高温となる年が多くなっている（Fig.1-2-2）。

これからの地球温暖化対策が目指す、または目的としていることは「気候系に対して危険な

安定化濃度 (ppm)	平衡に達した時の 気温上昇幅(℃) (括弧内は平均値)	2300年における世界の 温室効果ガス(GHG)排出量		安定化する時期と二酸化炭素 (CO ₂)累積排出量	
		年間排出量 (炭素換算 t)	2000年総排出量 (炭素換算 80 億 t) 比	おおむね 安定化する年	21世紀の 累積排出量 (炭素換算 t)
450	1.5～4 (2.5)	14 億	18%	2090 年	5,500 億
550	2～5 (3.5)	20 億	25%	2150 年	8,600 億
650	2.5～6 (4)	26 億	33%	2200 年	10,500 億
750	3～7 (4.5)	34 億	43%	2250 年	11,800 億
1,000	3.5～8.5 (6)	40 億	50%	2375 年	12,600 億

Fig.1-2-3 安定化状態における世界の温室効果ガス(GHG)排出量(出典:環境省)

人為的干渉を及ぼさない水準において温室効果ガスの濃度を安定させること」で、換言すれば温室効果ガスの排出量と吸収量の均衡を保つことである。IPCC（気候変動に関する政府間パネル（Intergovernmental Panel on Climate Change））が作成する温室効果ガス濃度の安定化へのシナリオのなかでどのような安定化水準（450～1000 ppm）を想定しても、温室効果ガスの大幅な削減（50～80 %）が必要となることが分かっている（Fig. 1-2-3）。

1-3 京都議定書と二酸化炭素等温室効果ガスの推移

京都議定書とは、2008 年～12 年の平均の温室効果ガス排出量を基準年（基本的に1990 年）比6 % 削減することを国際的に約束したものである。2005年4月、日本政府は、この国際約束を実行するための計画である京都議定書目標達成計画を閣議決定した。計画では、京都議定書の削減対象となっている温室効果ガス（CO₂・メタン・一酸化二窒素・代替フロン類3 ガス）の国内での排出削減に加え、森林吸収源及び排出量取引・クリーン開発メカニズム・共同実施からなる京都メカニズム（後述）を活用し、達成するとしている。この目標達成計画は2008年3月に改定され、2010年度の温室効果ガス排出の見通しを立てた。日本政府は、このような温室効果ガス排出量の削減と、森林吸収・京都メカニズムを合わせ、マイナス6 %の目標達成をする予定である。（森林吸収は基準年比3.8 %、政府による京都メカニズム活用は基準年比1.6 %を見込んでいる。）

現状では、日本の温室効果ガスの総排出量は、2007年度確定値で、二酸化炭素に換算して約13億7400万トンであり、基準年度比で9.0 %増加している（Fig.1-3-1）。2007年度から2010年度にかけ

て、目標達成計画の部門別の目安の達成のためには、2007 年度比で、エネルギー起源二酸化炭素については、産業部門（基準年における総排出量に占める割合：38 %）-9.2～-10.0 %、業務その他部門（同割合：13 %）-11.1～-12.0 %、家

庭部門（同割合：10 %）-21.5～-23.1 %、運輸部門（同割合：17 %）-2.4～-3.8 %、エネルギー転換部門（同割合：5 %）-20.1 %の削減が必要となっている。また、非エネルギー起源二酸化炭素（同割合：7 %）、メタン（同割合：3 %）及び一酸化二窒素（同割合：3 %）については、2010年度の目安を達成しているため、今後とも増加させないよう引き続き対

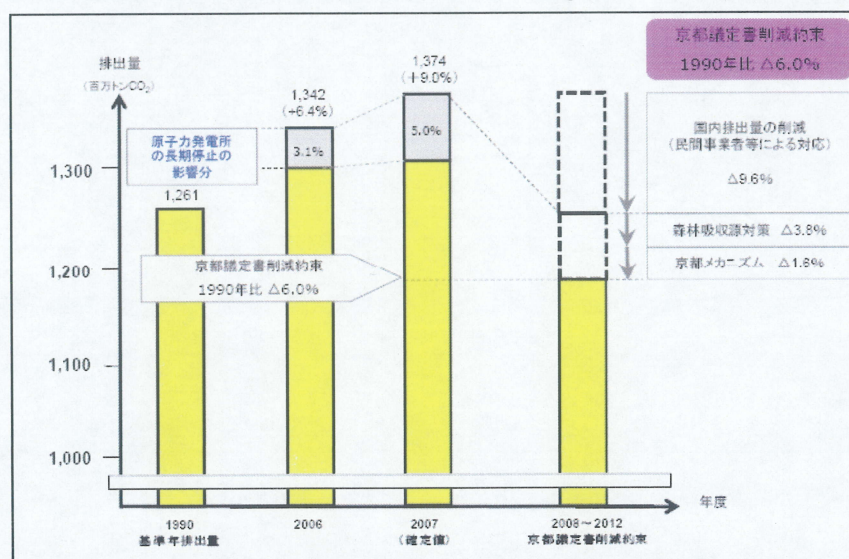


Fig.1-3-1 我が国の温室効果ガス排出量の推移及び見通し

策をとっていくことが必要である。代替フロン等3ガス（同割合：4％）については、オゾン層破壊物質からの代替が進むことによりHFCの排出量が増加することが予想される等いくつかの増加要因もあるものの、増加量を+28.7％に抑えることが必要である（Fig.1-3-2）。さらに、森林吸収源対策については、2007年度から2012年度の6年間で、毎年20万 haの追加的な森林整備が必要であり、2008年度以降は毎年78万 haの森林整備を行うこととしている。2007年度においては、75万 haの森林整備を行っており、引き続き森林整備等を推進し、基準年比で3.8％分の森林吸収量を確保することが必要である。京都メカニズムの活用については、2009年4月1日までに9510万 t-CO₂分のクレジットを取得する契約を結んだところであり、目標の約1億トンのうち大部分については目途が立った。引き続き、補足性の原則を踏まえつつクレジット取得を進める。

		基準年 (全体に占める割合)	2007年度実績 (基準年増減)	2010年度の目安 (2007年度からの必要な削減率)
エネルギー起源二酸化炭素		1059 (84 %)	1219 (+15.1 %)	1076 ~ 1089 (-10.7 ~ -11.8 %)
	産業部門	482 (38 %)	471 (-2.3 %)	424 ~ 428 (-9.2 ~ -10.0 %)
	業務その他部門	164 (13 %)	236 (+43.8 %)	208 ~ 210 (-11.1 ~ -12.0 %)
	家庭部門	127 (10 %)	180 (+41.2 %)	138 ~ 141 (-21.5 ~ -23.1 %)
	運輸部門	217 (17 %)	249 (+14.6 %)	240 ~ 243 (-2.4 ~ -3.8 %)
	エネルギー転換部門	67.9 (5 %)	83.0 (+22.2 %)	66 (-20.1 %)
非エネルギー起源二酸化炭素		85.1 (7 %)	84.5 (-0.6 %)	85 (0 %)
メタン		33.4 (3 %)	22.6 (-32.3 %)	23 (0 %)
一酸化炭素		32.6 (3 %)	23.8 (-27.1 %)	25 (+4.0 ~ +4.2 %)
代替フロン等3ガス		51.2 (4 %)	24.1 (-53.0 %)	31 (+28.7 %)
合計		1261 (100 %)	1374 (+9.0 %)	1239 ~ 1252 (-8.9 ~ -9.9 %)

Fig. 1-3-2 温室効果ガスの排出状況について（単位：百万t-CO₂）

京都メカニズム

京都メカニズムとは、京都議定書で認められたもので、議定書締約国のうち法的拘束力のある温室効果ガス削減目標を負う先進国が、目標達成のため、外国から排出枠を購入したり、外国で温室効果ガス削減を行った場合にその削減分を自国の削減量としてカウントしたりできる仕組みである。具体的には、次の3つの措置がある（Fig.1-3-3）。

現状では、京都議定書目標達成計画において、日本政府は、6％削減目標のうち1.6％の削減分を京都メカニズムから補う計画としている。そのため、日本政府は、2006年度より新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）を実施機関として、京都メカニズムのクレジット取得事業を開始した。

また、日本政府によるクレジットの取得とは別に、産業界が独自でクレジットの取得を行っている。日本経団連は、自主行動計画の目標達成を補完する手段として、CDM やJI などの京都メカニズムも活用することにしており、すでに電気事業連合会と日本鉄鋼連盟は、

2008 年度から2012年度分として合わせて約1億6,400 万t - CO₂ のクレジットを取得する見込みである。

名称	仕組み
排出量取引 (ET)	排出削減目標を定められた先進国間で、排出量の取引を行う制度。目標達成が見込めない国が、目標以上に削減を達成できると見込める他国から、排出枠を購入する
クリーン開発メカニズム (CDM)	先進国が、途上国で温室効果ガス削減プロジェクトを行い、削減分をクレジットとして、自国に持ち帰ることができる制度。
共同実施 (JI)	先進国が、別の先進国において温室効果ガス削減プロジェクトを行い、削減分をクレジットとして、自国に持ち帰ることができる制度。

Fig.1-3-3 京都メカニズムの3つの措置

1-4 燃料電池について

1-4-1 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ませんでした。1965 年にジェミニ 5 号に燃料電池(出力 1 kW)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て、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。各産業での取り組み状況を Fig.1-4-1 に示す。

			PEFC			PAFC	MCFC	SOFC
			家庭用	モバイル用	自動車用	産業用		
加工組み立て	自動車	法人、官公庁向けに納入			○			
	電気機械	PAFC で納入実績あり。モバイル用 PEFC でメタノール改質型を開発。水素ステーション (H ₂ Stn.) 実証実験。	○	○		○		
	一般機械	燃料電池機器の研究開発。H ₂ Stn. 実証実験。	○				○	○
エネルギー	電力	工場等向けの燃料電池コージェネシステムの開発。						○
	ガス	家庭用 PEFC でガス改質型を開発。H ₂ Stn. 実証実験。	○					○
	石油	灯油改質型を開発。H ₂ Stn. 実証実験。	○					
素材型	鉄鋼	燃料電池機器の研究開発。製鉄プロセスを利用し副生ガスからの水素供給を視野に。H ₂ Stn. 実証実験。						○
その他	商社	海外企業と提携水素・燃料電池プロセスを展開。H ₂ Stn. 実証実験。	○				○	○

Fig.1-4-1 各産業の燃料電池の取り組み (主な参入産業を○で表記)

1-4-2 燃料電池の種類

燃料電池は発電効率の高さばかりではなく、環境に負荷が少なく幅広い分野での適応や大小さまざまな容量に対応できるなど優れた特徴を有している。燃料電池の種類を、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と特徴を Fig.1-4-2 に示す。

	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 Li・Na 系 Li・K 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 としては商用化	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

Fig.1-4-2 現在研究されている燃料電池

1-4-3 燃料電池の理論効率 (Fig.1-4-3)

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 (ΔH) に注目すると、 ΔH の値は温度によって決まっていますが、25℃の場合(生成する H_2O 1 mol 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で表示されるギブスの式である。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG 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、 ΔH は反応熱あるいは燃焼熱あるいは反応のエンタルピー変化、 T はシステムの温度 (絶対温度)、 ΔS 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、 ΔG_{298} (ギブスの自由エネルギー) は約 237 KJ/mol、 $T\Delta S_{298}$ (エントロピーロス) は約 49 KJ/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（ ΔG ）と反応する電子の数によって次式で表される。

$$E_0 = -\Delta G/nF$$

ここに、 F はファラデー定数といわれる物理定数であり、

$F=96,500\text{ C/mol}$ 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）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。

1-4-4 固体酸化物型燃料電池（SOFC）について

固体酸化物燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell ; SOFC）（Fig.1-4-4）は、電解質として酸素イオン導電性酸化物の $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ などの金属酸化物を使用した燃料電池である。この物質は、高温（900～1000℃）で酸化物イオン（ O^{2-} ）を通す性質をもち、固体電解質とされています。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単化でき、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

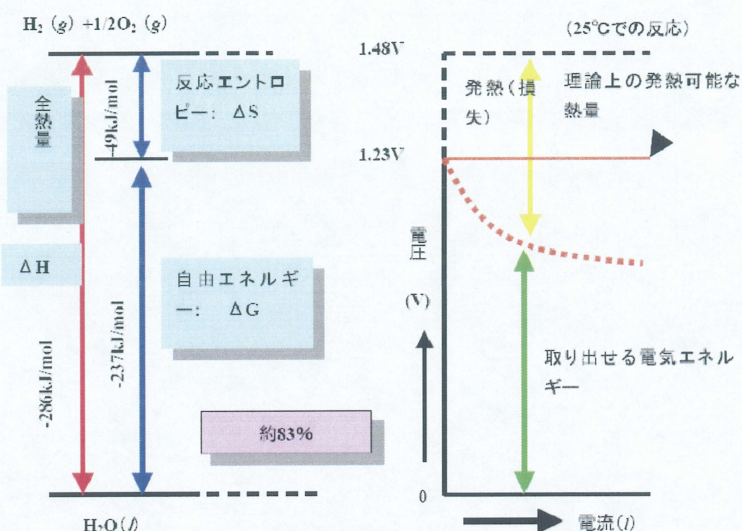


Fig.1-4-3 燃料電池の熱効率

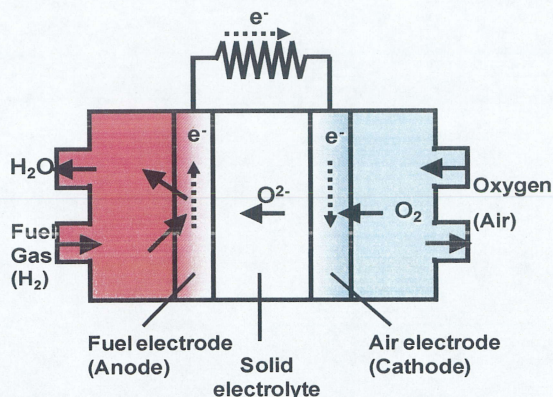
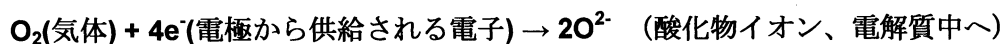


Fig.1-4-4 SOFC 簡略図

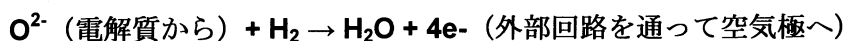
高くても高温でも安定な物質を用いる。各電極では、次のような反応が起きる。

空気極



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す。酸化物イオンは電解質中を通過して、燃料極側へ達し、次の反応が起こる。

燃料極



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、電子が放出される。この電子は外部回路を通過して、空気極側へ達し、空気極の反応に寄与することになる。燃料電池では空気極、燃料極の反応が連続的に起こることによって、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。

SOFC はまだ実用化の一手手前の段階ですが、燃料電池の中では最も高い発電効率（40～65 %）を持ち、また、水素だけでなく天然ガス（メタン）やアルコールなども直接燃料として発電できるなど、優れた特質をもっている。また作動温度が高い（800～1000 ℃）ので、ガスタービンをはじめ他の発電装置と複合化することも容易で、さらに高い総合効率を得ることができる。同じ燃料でも、高い効率でたくさん電気をつくることのできれば、CO₂ 排出量を削減することができますし、発電コストの低減にも繋がる。

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などの欠点も持つので、これらをどれだけ適応させることがこれからの課題である。

1-4-5 空気極に求められる材料条件

先にも述べたように空気極は空気中の酸素と電子の反応の場であり、外部の負荷から反応場へ電子を供給する導電路の働きもする。したがって、空気極には性質として以下のような条件が求められる。

1、製造時、作動時の条件下で熱力学的に安定であること

電極材料は製造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材料が使用される。

2、電子導電性と酸化物イオン導電性が高いこと（混合導電性）

電極反応に必要な電子を反応場に供給するための電子導電性と電極表面および内部も酸化物イオンの移動が容易な酸化物イオン導電性が必要である。

3、酸化物イオン生成の反応場になること（酸素の吸着能があること）

気相の酸素は電極表面において吸着・解離して電子と反応するため、酸素との親和性が必要とされる。

4、他の構成材料との化学反応性が低いこと（両立性が大きいこと）

電極材料は電解質・インタコネクと接合して用いられる。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。

5、 難焼結性であり、多孔質が維持できること

製造時、作動時には高温条件化に長時間曝されるので焼結が進行しやすい。焼結すると電極の表面積と気孔が減少し、電極性能が低下する。

6、 電解質との熱膨張率が近いこと

電極材料は電解質・インタコネクと接合しているので熱応力による機械的破壊を避けるために熱膨張率の合致が必要である。

1-5 ペロブスカイト (perovskite) 型構造

ペロブスカイト (Fig.1-5) 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。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

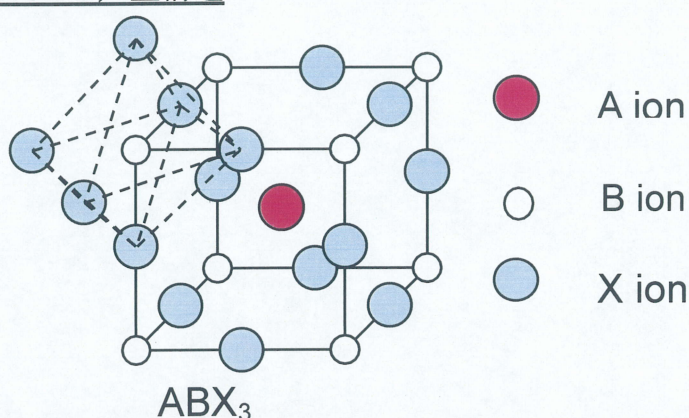


Fig.1-5 ペロブスカイト構造

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。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。

1-6 混合導電体

酸化物イオン - 電子混合導電体は選択的に酸素を透過することから酸素分離膜やメンブレンリアクター（膜型反応器：一例として挙げると、酸素イオンと電子が共に固体中を伝導できる性質を持つ混合導電性セラミックスを隔壁としたメンブレンリアクター（膜型反応器）を用いて、天然ガスの主成分であるメタンを合成ガスへと変換するシステム（Fig.1-6-1）がある。混合導電体を隔壁として、一方へメタンを、他方へ空気を導入すると、空気中の酸素だけがイオンの形で混合導電体中に取り込まれ、これが膜間に生じた酸素の電気化学的ポテンシャル差を駆動力にして、メタン側へ導電し、最終的にはメタンと酸素が触媒上で反応して合成ガスを製造するというものである。酸素イオンの導電メカニズムは固体電解質型燃料電池（SOFC）と類似のもので、大きく異なる点は酸化物イオンが自発的に固体中を導電することである。

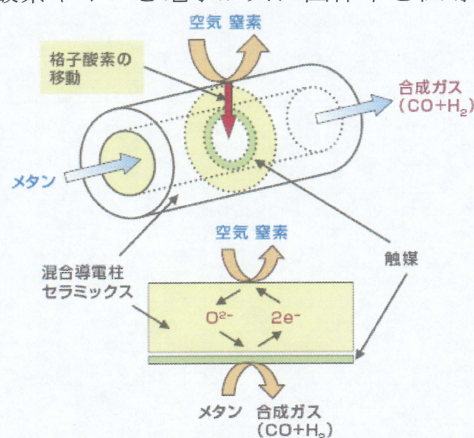


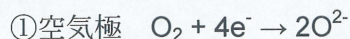
Fig.1-6-1 セラミックスメンブレンリアクターを用いた合成ガス製造

そのため、電流を流すための配線のような外部の複雑なシステムは不要である（産総研 http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/aist_today/vol08_04/special/p22.html）。このように酸素透過膜として使われる混合導電体は高温かつ酸素分圧勾配下で利用されるため、材料には高い酸素透過性に加えて高い化学的安定性も求められる。

これまで混合導電体酸素透過材料には単一相の混合導電体物質と酸化物イオン導電相と電子導電相から構成される複合材料物質が報告されており、複合材料は大別して（1）酸化物イオン導電体 - 貴金属から構成される系と（2）酸化物イオン導電体 - 酸化物電子導電体から構成される系がある。

1-7 本研究の目的

燃料電池の起電力は燃料電池セル全体の式③から導き出せる ΔG から決まる。



つまり空気極と燃料極でおこる化学反応が重要である。その起電力に対し、各電極においてどれだけ電流がとれるかが問題である。SOFC の電荷は酸化物イオン (O^{2-}) であり、これのセル系内での循環しやすさが SOFC の性能を決めるといえる。そこで本研究では、電

極である空気極の酸化物イオン導電性と SOFC の性能つまりは発電特性との相関性を調べることにした。

酸化物イオン導電性がよいことは、塗布電極における三相界面のみの反応だけでなく二相界面においても反応に関わることが期待できることを示唆している (Fig. 1-7-1)。一方、酸化物イオン導電性がない物質は酸化物イオン導電体と混合される。酸化物イオン導電には三相界面のみで酸素が電子をもらい酸化物イオンになって電解質に入ることによって酸素を透過していく (Fig. 1-7-2)。そのため電荷移動がどうしても電極反応の律速段階になってしまい、セルのパフォーマンスの低下を誘発する。酸化物イオン導電性（酸素透過性）はセル特性に影響を与える重要な要素と言える。

酸化物イオン導電性を知るためにはまず混合導電体である試料の酸素透過能を調べる必要がある。しかし現在のところ混合導電体の酸化物イオン導電率測定は大変困難である。というのも測定ガスが酸素であるため高い密閉性を保

たなければ結果に再現性を持つことができないためである。そこで密閉を保てる実験系の確立、材料の緻密性向上等のアプローチしたのち酸素透過能を測定することとした。

酸素の透過（酸素の還元）には次の条件を満たす必要がある。

- 1) 酸化物イオン導電性に優れる
- 2) 電子導電性に優れる
- 3) 高温かつ酸素雰囲気下で安定である
- 4) 気体を通さない気密性を有する

酸素を透過させる条件は 700～900℃ と高温であり、セラミックのような耐高温性を有する必要があるため気体分離膜は酸化物が適材である。また酸化物電極は構成成分の一つであるため電極内での酸化物イオン拡散には適していると考えられる。

酸化物の中で混合導電性を示す物質はいくつか存在するがその中で既知の混合導電体材料として知られている $\text{SrCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の A サイトに Ba を置換したペロブスカイト型化合物 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (BSCF) に着目した。ペロブスカイト構造をとる酸化物は高温、酸素

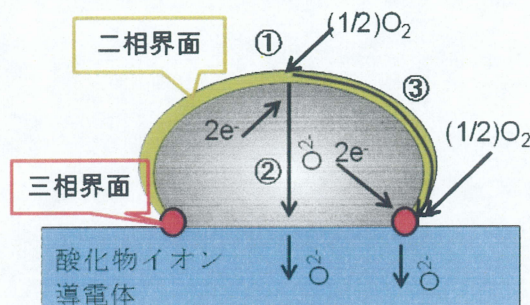


Fig.1-7-1 二相反応界面と三相反応界面のイメージ

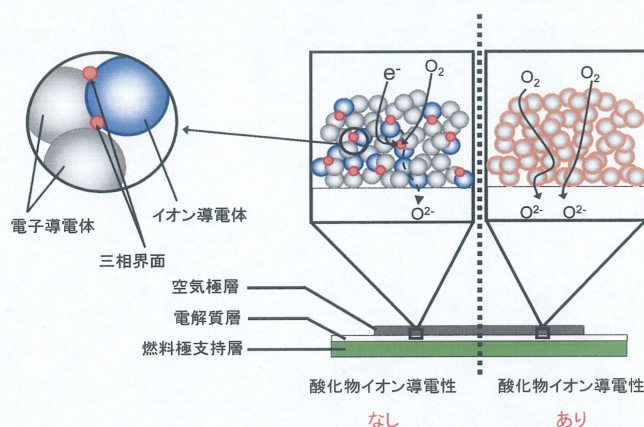


Fig.1-7-2 酸化物イオン導電性のある電極とない電極の違い

分圧下において安定であり、**A,B** サイトへの部分置換や酸素欠損によって電子導電性、酸化物イオン導電性の制御ができると知られている。さらに **Ba** は **Sr** より一周期大きい元素なので、格子間距離の伸長が期待できるので、酸化物イオンの導電性を向上させる働きがあるのではないかとと思われる。また **B** サイトに **Co** を含むペロブスカイト型酸化物は一般的に高い電子導電性があり、酸化物欠損を生じさせ酸化物イオン導電性の向上させうる働きがあるため酸素透過能の向上は十分期待できるとと思われる。

以上のように **BSCF** の酸化物イオン導電性を評価し、その結果が電子導電性、酸素を酸化物イオンに分解する触媒作用の観点から中低温域での使用が可能かどうかを検討する。

2. 実験

2-1 試料の合成

2-1-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の合成

試料の合成には固相反応法を用いて行った。

出発材料	BaCO_3	nacalai tesque Guaranteed Reagent
	SrCO_3	nacalai tesque Guaranteed Reagent
	Fe_2O_3	nacalai tesque Guaranteed Reagent
	Co_3O_4	高純度化学研究所

これらの出発材料を化学量論比に秤量し、メノウ乳鉢にて混合する。混合したものを 900°C 、12 時間の条件で空気中にて仮焼を行った。仮焼後アルミナ乳鉢にて試料の粉碎を行い、その後ジルコニア製ボールミルポットに試料とエタノールとジルコニア製の直径 10 mm、5 mm のボールを 1 : 2 の比を加えて湿式ボールミル粉碎を 400 rpm、2 時間の条件で行いさらに粒子の細粉化を行った。ボールミル粉碎後試料を乾燥させ、直径 15 mm のペレッターを用いて 5000 kg/cm^2 の圧力でコイン状に加圧成形し、静水圧 150 kg/cm^2 にてラバープレスしたものを空気雰囲気下で 1100°C 、20 時間の条件で本焼した。Ba 無しの組成 $\text{SrCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ 系材料は酸素雰囲気下で焼成を行った。これらのフローチャートを Fig.2-1-1 に示す。

2-1-2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の合成 (錯体重合法)

同様に測定にもちいた試料 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ については「錯体重合法(クエン酸法)」でも調整した。クエン酸法は原料の硝酸化合物を溶液として混合するため混合不十分による不純物の生成を抑えられる他、固相反応法に比べて構成粒子が小さく、緻密な焼結体を合成することが可能とされている。

出発材料	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	nacalai tesque Guaranteed Reagent
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	nacalai tesque Guaranteed Reagent
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	nacalai tesque Guaranteed Reagent
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	nacalai tesque Guaranteed Reagent

これらを所定量ビーカーに秤取り、水を加えて完全に溶解させた後、含まれる金属量に対する 5 倍モル量のクエン酸を加えてこれを完全に溶解させた。この溶液をホットスターラ上で約 250°C で加熱して水分を完全に蒸発させ乾固させた。さらに電気炉で 350°C 、6 時間加熱してクエン酸を熱分解させた。このようにして得られた物質をボールミルで粉碎混合した後、 850°C にて 10 時間仮焼した。仮焼した試料をさらにボールミル粉碎混合し、直径 15 mm のペレッターを用いて 5000 kg/cm^2 の圧力でコイン状に加圧成形し、静水圧 150 kg/cm^2 にてラバープレスしたものを空気雰囲気下で 1100°C 、20 時間の条件で本焼した。これらのフローチャートを Fig.2-1-2 に示す。

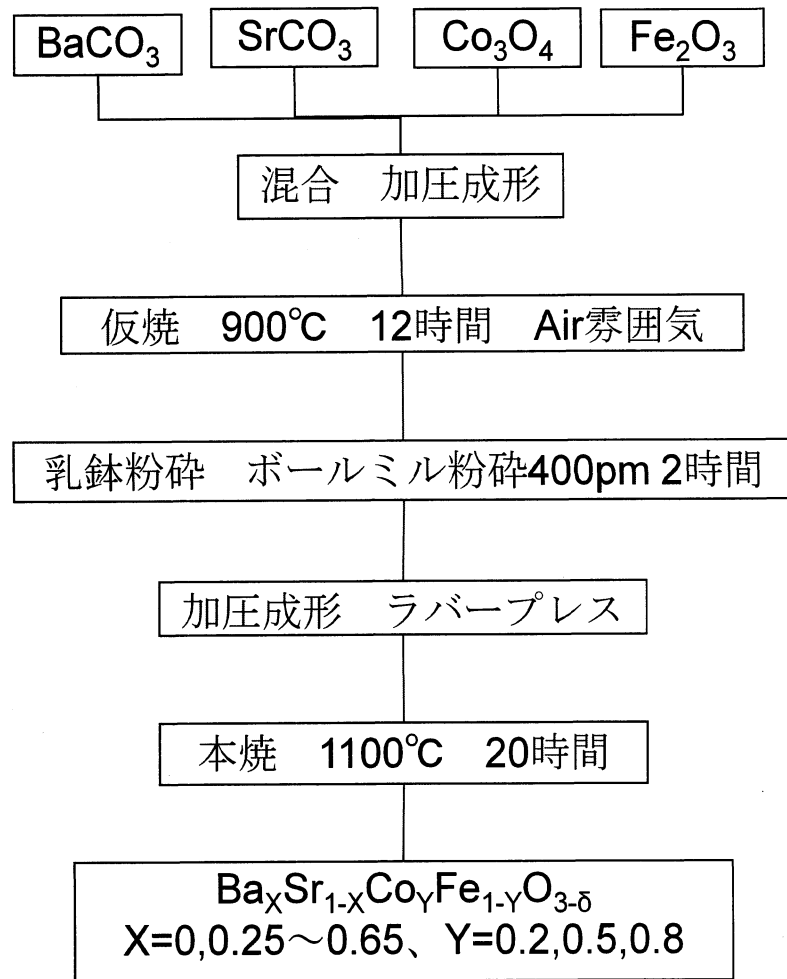


Fig.2-1-1 Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O₃ の

合成（固相法）フローチャート

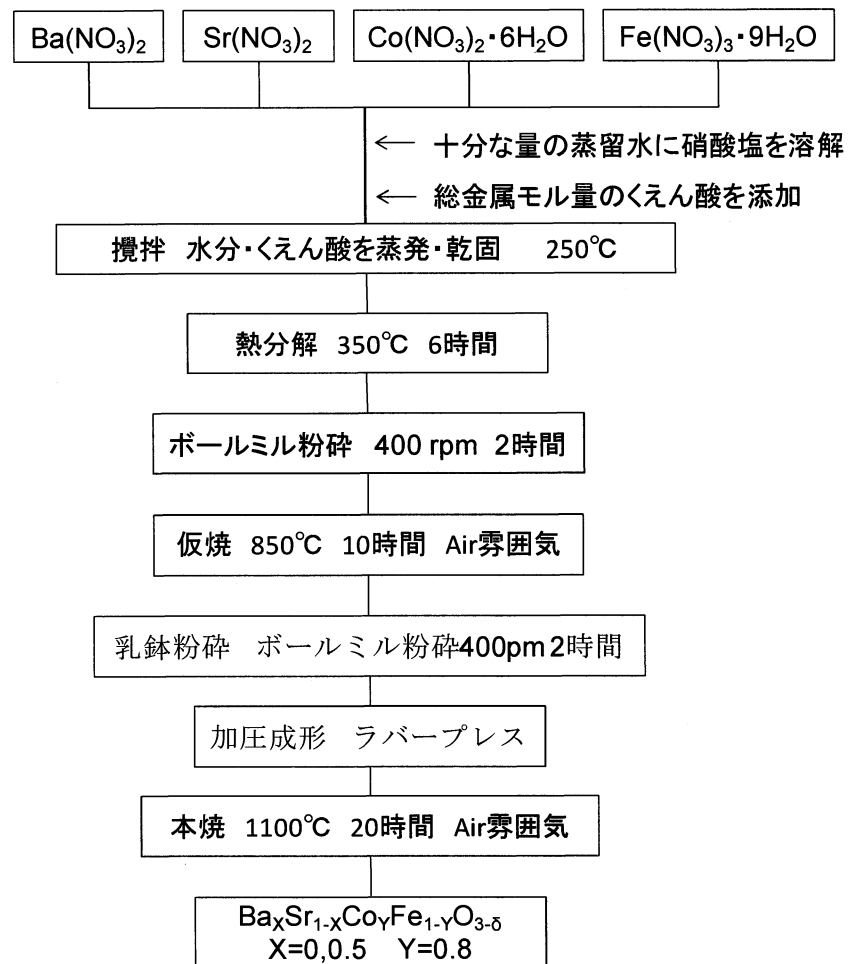


Fig.2-1-2 Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O₃ の

合成（錯体重合法）フローチャート

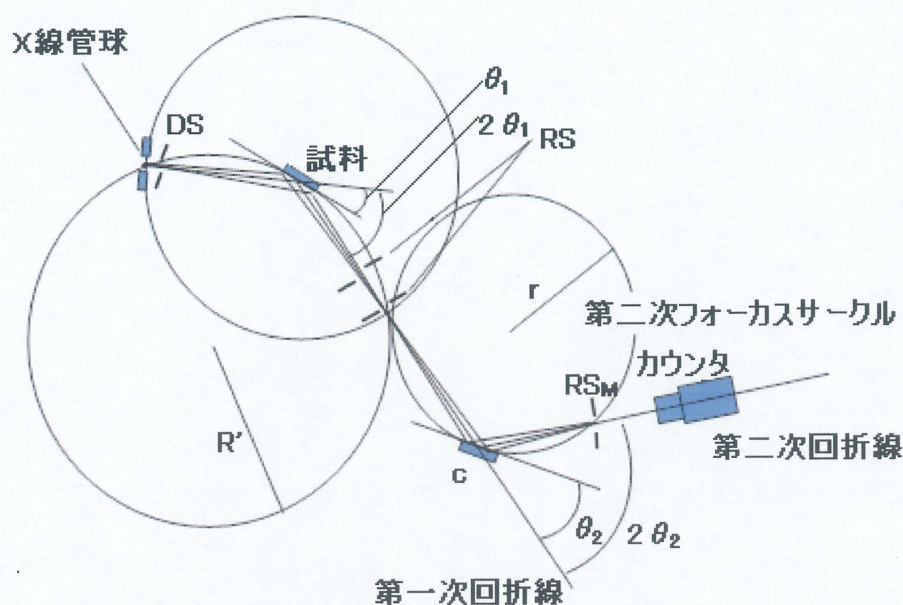
2-2 試料の同定

合成した試料 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の同定には粉末 X 線回折測定を用いた。測定には理学電気（株）RINT2000 シリーズ横型ローターフレックス回転陰極型強力 X 線装置を用いた。この測定時の各条件を Table2-2-1 に示す。またこの簡単な光学系のシステム構成を Fig.2-2-1 に示す。

測定した強度データは、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）、 $\text{K}\alpha_2$ 除去、ピークサーチを行った。

X線源	Cu管球
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)	0.15mm
スキヤタリングスリット(SS)	1°
単色化	単結晶湾曲モノクロメーター (グラファイト「0002」224R)
測定角	10-90°
スキャンスピード	5° /min
サンプリング幅	0.02

Table 2-2-1 X 線回折測定の条件



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
RS_M	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.2-2-1 X 線回折測定システム

2-3 TG 測定

TG は試料を一定速度で加熱しながらその重量を連続的に測定する。これによって得られる重量変化と温度の曲線（TGA 曲線）から以下の情報が得られる。

- ①脱水、結晶水の測定
- ②試料ならびに分解段階における化合物の解析
- ③それらの化合物の安定範囲
- ④重量分析の秤量系としての適、不適
- ⑤融点、沸点の決定
- ⑥混合物の定量

本研究では Fig. 2-3 に示すような(株)理学製の差動形示差熱天秤を用いて測定を行った。この装置の原理を以下に示す。

天秤系はそれぞれをトーションバンドで中央支点を支えられたサンプル側天秤ビームとリファレンス側ビームより構成される。各々の天秤ビームに固定された試料ホルダを、同一電気炉内に設置し加熱すると双方に同じ大きさの浮力・対流などの力が働く。この力は駆動コイル (R) と駆動コイル (S1) により互いに相殺され、重量変化として検出されない。この動作により TG のベースラインは安定する。

測定中に測定試料が重量変化を起こすと、サンプル側天秤ビームのみが傾き、これに取り付けられたシャッタが移動する。このシャッタの移動を位置センサにより検出し、駆動コイル (S2) の電流を変化させ、シャッタが元の位置へ戻るように制御する。この制御電流変化を重量変化として計測する。また、サンプル側およびリファレンス側の試料ホルダには、それぞれ熱電対が組み込まれており、これらの信号は試料温度として計測される。サンプル側とリファレンス側の温度差は DTA 回路により計測される。

試料ホルダには白金ホルダを使用し、基準試料には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いた。測定は還元雰囲気中、不活性雰囲気中、空気中で行い、昇温速度 5 K/min で室温から 900 °C まで行った。

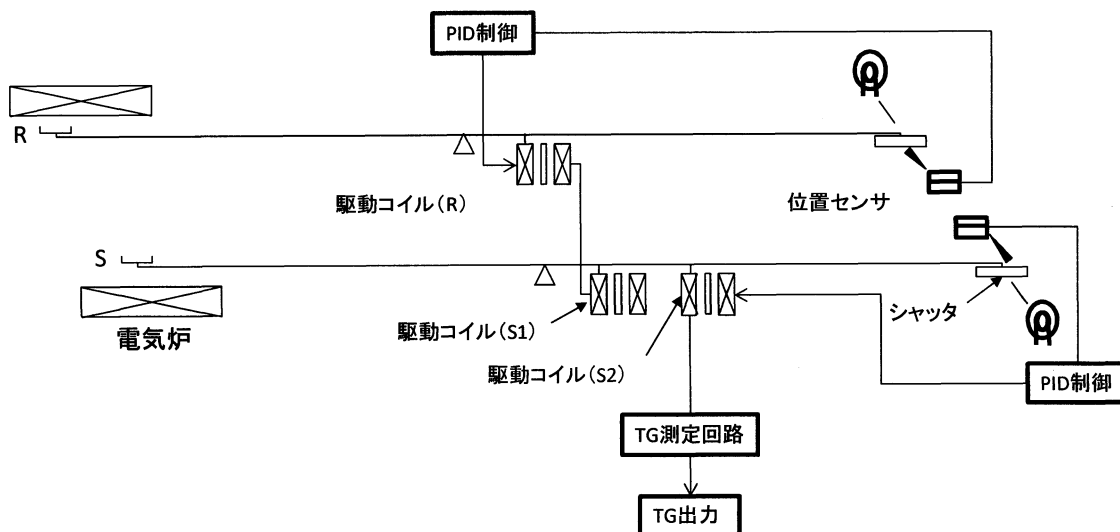


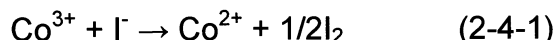
Fig.2-3 TG-DTA 装置原理

2-4 酸素量、価数分析

ペロブスカイト型構造をもつ酸化物は酸素欠損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欠損量と Co と Fe の平均原子価数を測定した。

2-4-1 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液を用いて滴定する間接法である。 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ 中では Co および Fe の平均原子価は 3 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 Co と Fe 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^- 等) を加えておくことによって Co と Fe が還元されて Co^{2+} 、 Fe^{2+} になったのと等しいだけ酸化された I_2 が浮遊する。



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を用いた酸化還元滴定により定量した。



このときのヨウ素の当量モル量は

$$[\text{I}_2 \text{ の当量モル}] = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ の濃度}] \times [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ の滴定量}] \quad (2-4-3)$$

となる。

ここで $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の滴定は Ba, Sr をすべて +2、O を -2 と仮定すると、生じた I_2 の量は Co と Fe の平均価数を α 、酸素量を y とおいた場合、次の式で表すことができる。

$$[\text{I}_2 \text{ 当量モル量}] = (\alpha - 2) \times (\text{試料重量}) / (\text{式量}) \quad (2-4-4)$$

また、電気的中性条件により、式 2-4-5 となる。

$$\{(+2) + \alpha + (-2) \times y\} = 0 \quad (2-4-5)$$

従って I_2 を測定することによって (2-4-3) 式から (2-4-5) 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 Ba, Sr, O の価数は仮定でしか過ぎないので、Co と Fe 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。

2-4-2 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す。先にも述べたように、生成した I_2 の定量は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を用いた酸化還元滴定を行った。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液は以下のようにして調整した。十分に煮沸し CO_2 等のガスを追い出した蒸留水 1000 ml に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 12.5 g 溶解させ、その後保存剤として Na_2CO_3 を 0.1 g 加え、約 0.05 N のチオ硫酸ナトリウム溶液を作製した。

このようにして調整した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液は二次標準溶液であるため、一次標準溶液に対し

て標定する必要がある。一次標準溶液である第一酸化銅を用いて濃度を以下のようにして標定を行った。まず、高純度の CuO、約 20 mg を 200 ml マイヤーフラスコに入れ、塩酸約 10 ml に溶解させた後、十分に脱気した蒸留水で 100 ml 程度に希釈した。これにできるだけ少量の水に溶かしたヨウ化カリウム (KI) 約 1 g を加えると、CuI の白色沈殿を生じ、褐色の I₂ を遊離するので、この遊離した I₂ を Na₂S₂O₃ 溶液で滴定した。この際終点を明確にするために約 1% のでんぷん溶液を 5,6 滴加え、溶液の色が紫色から白色になったところを終点とした。Na₂S₂O₃ 溶液の濃度は次の式を用いた。

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液の濃度}] = 1000 \times W / (L \times 79.54) \quad (2-4-6)$$

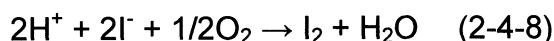
ここで W は CuO の重量、L は滴定に要した Na₂S₂O₃ 溶液の量 (ml) である。

試料中の酸素量を決定する場合にも、CuO による Na₂S₂O₃ 溶液の滴定を行った手順と同様に行うが順番が異なる。先に KI を加え次に塩酸を入れ試料を溶解させた後、蒸留水で希釈する。滴定量を L (ml) とすると I₂ の当量モルは

$$[\text{I}_2 \text{ の当量モル}] = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液の濃度}] \times L / 1000 \quad (2-4-7)$$

で与えられ、(2-4-3) 式から (2-4-7) 式より酸素量 y、および平均 Co, Fe 価数を決定できる。なお、計算に当たっては Ba, Sr の価数は +2, O は -2 とした。

本実験を行うにあたって、使用する蒸留水は 48 時間以上 N₂ でバブリングし、十分に脱気したものを使用した。これは I₂ がかなり弱い酸化剤であるため、水中の酸素が I⁻ 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 (2-4-8) 式の反応により余分な I₂ 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 N₂ 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。また、いずれの場合に対しても、試料が完全に溶解した後に滴定を行った。Na₂S₂O₃ 溶液の標定および酸素量の決定は、各試料に対して 5 回ずつ滴定を行い、その平均を測定値とした。Fig.2-4-1 から Fig.2-4-3 にフローチャートを示す。

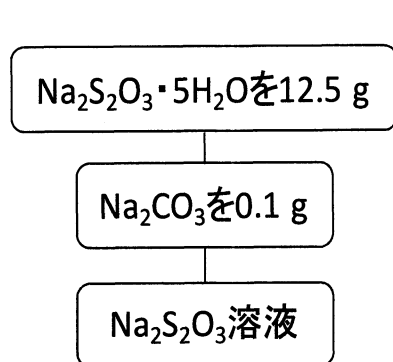


Fig.2-4-1 Na₂S₂O₃ 溶液の調整

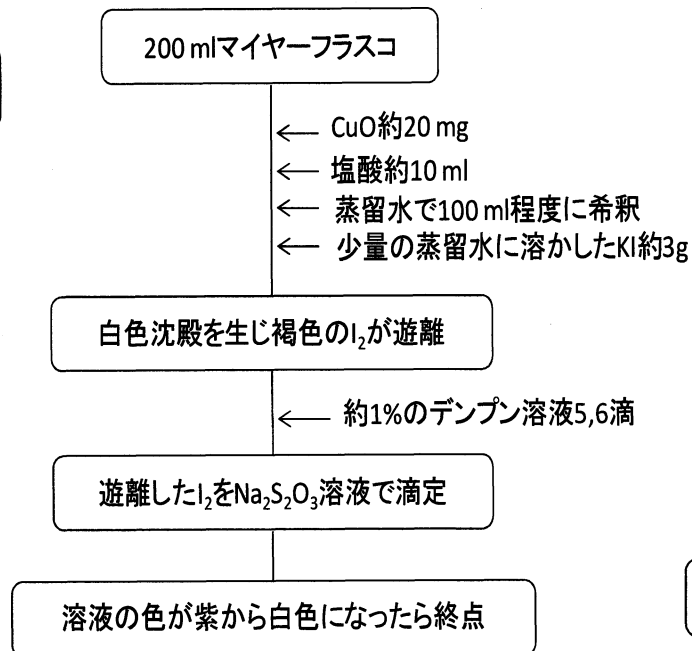


Fig.2-4-2 Na₂S₂O₃ 溶液の標定

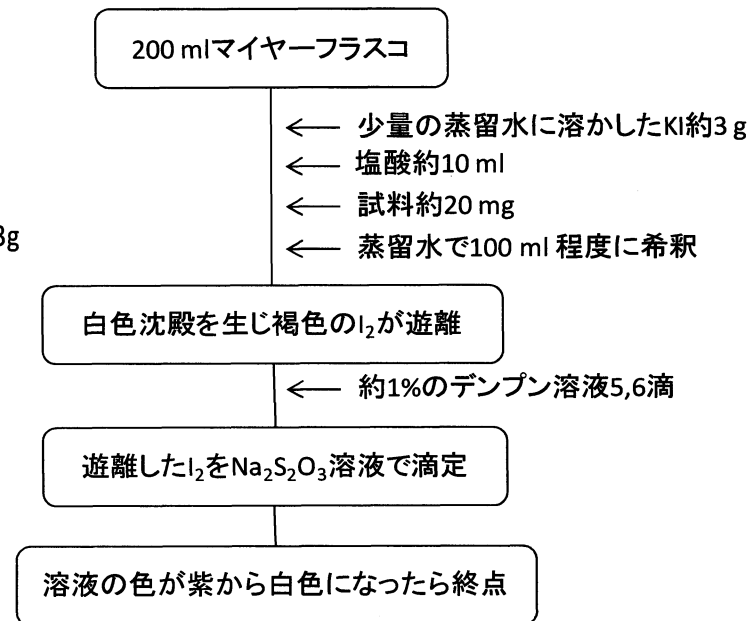


Fig.2-4-3 酸素量の決定

2-5 電子導電率測定

電極材料は触媒活性が高いだけでなく、電子導電率が高いという性質も無くてはならない性質である。そこで、合成した試料 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ について直流四端子法を用いて高温導電率測定を行った。一般に電気導電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できない）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。一方、今回用いた四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.2-5-1, 2-5-2 に示す。電流導入端子と電圧測定端子を分けるため四端子を用いていることがこの測定法の特徴である。

Fig.2-5-1 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。この断面積を ΔS 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、

$$\sigma = \frac{I \times d}{E \times \Delta S} \quad (2.5.1)$$

E : II-III間の電位差(mV)

I : 定電流(mA)

d : II-III間の距離(cm)

ΔS : 試料の断面積

という関係が成立し、 σ 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 σ 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。測定は空気中で行い定電流 10 mA を流しながら 5 °C/min の昇温スピードで 50 °C ~ 900 °C、900 °C ~ 100 °C までを測定した。また、長時間試料に定電流をかけることで起こる熱勾配はリレー回路を用い測定毎に電流の向きを反転させることで解決されている。

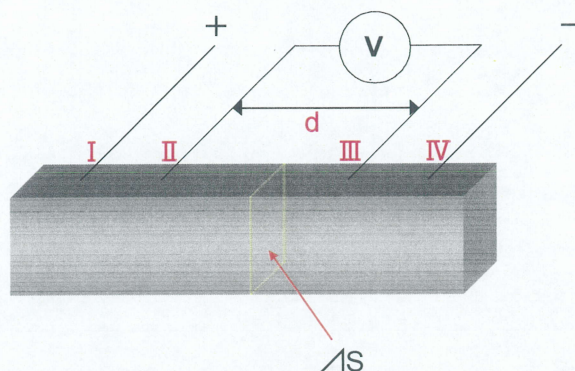


Fig.2-5-1 直流四端子法

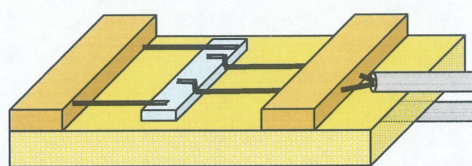


Fig.2-5-2 測定用装置簡略図

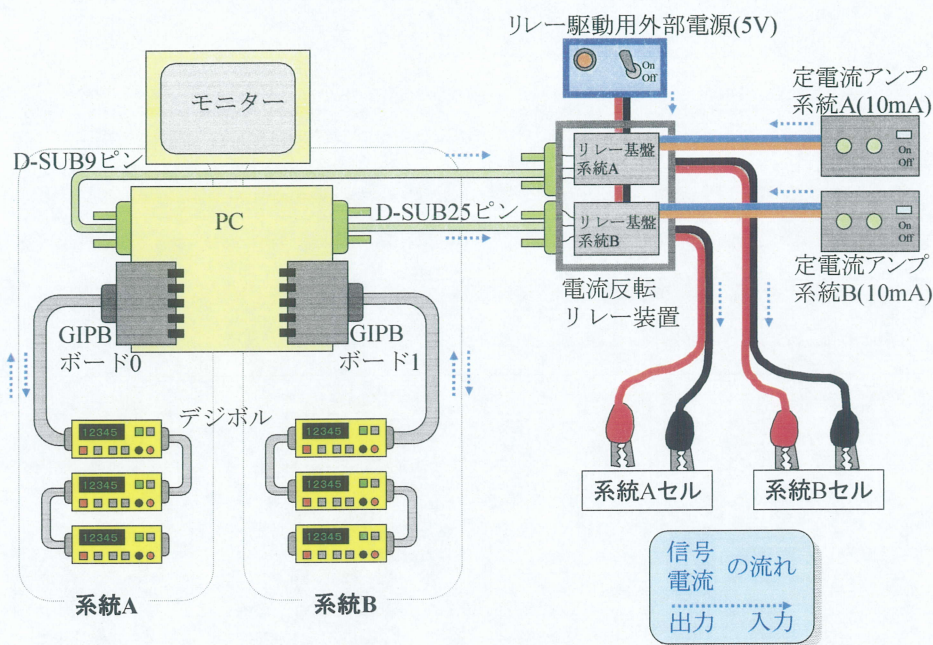


Fig.2-5-3 リレー回路図

ソフトの開発は Microsoft Visual Basic 6.0 で行った。簡単な流れは、デジボに表示される数値を GPIB カードを介して PC に読み込み、毎測定ごとに上書き保存している。電流反転装置の制御アルゴリズムも組み込まれており、測定毎に電流を反転している。その制御は RS-232C で行っている。系統 A は D-SUB9 ピン、系統 B は D-SUB25 ピンで制御している。Fig.2-5-3 にリレー回路図と Fig.2-5-4 にリレーによる電流反転の原理を示す。

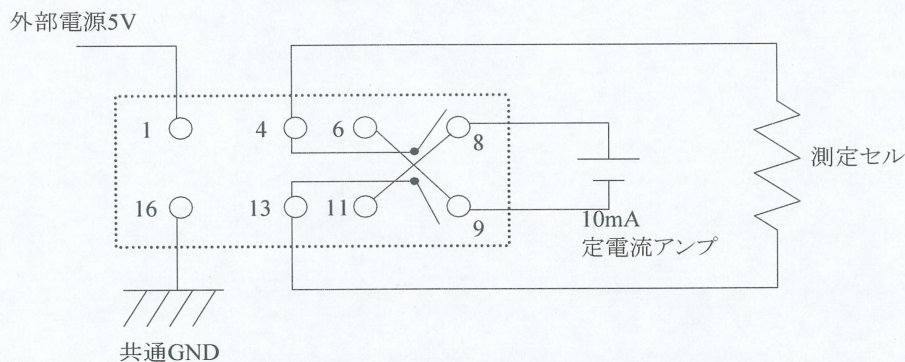


Fig.2-5-4 リレーによる電流反転の原理

プログラムから電流反転の命令が RS-232C を伝わりリレー装置内のトランジスタのベース (B) - エミッタ (E) 間に電圧がかかると、コレクタ (C) - エミッタ (E) 間に外部電源から電流が流れリレーが駆動する。

データの保存方法は電流反転前後の平均値をとる方法と、電流反転したときにマイナスをかけて保存する方法が考えられるが、前者には電圧安定のためのタイムスパンが存在し、その間に温度が変化することが考えられ、後者には試料の両極性を測定できるメリットがあるため後者を採用した。

2-6 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{O}_3$ の試料観察

分極率測定用セルの試料と電解質の接合性の観察を SEM (Scanning Electron Microscope; (株) 日立製作所製 S-4800 型電界放出形走査電子顕微鏡) を用いて行った。SEM の基本構造を Fig.2-6 に示す。電子銃から放出された電子線はレンズにより絞られ走査コイルによって試料表面上を操作する。走査によって生成した反射電子を電子検出器で受け電子信号によって CRT 上に像を映し出す。

SEM 観察の試料の作成は試料を両面テープと銀ペーストにて試料台に固定し、試料表面の電子伝導性を良くするために表面に Quick coater (サンヨー電子 (株): SC-701 型) を用いて金を蒸着 (スパッタ条件: 5~10 mA, 3 min) した。これは、20 kV 程度の加速電圧を加え試料を観察する

とき試料表面に導電性が必要であり、絶縁体をそ

のまま観察すると試料表面上に電荷が蓄積され異常なコントラストを示す現象(チャージアップ)を避けるためである。そのため、試料表面へのコーティング材料として主に金が用いられる。金は蒸着しやすく二次電子の放電効率がよい為像がきれいに見えるからである。

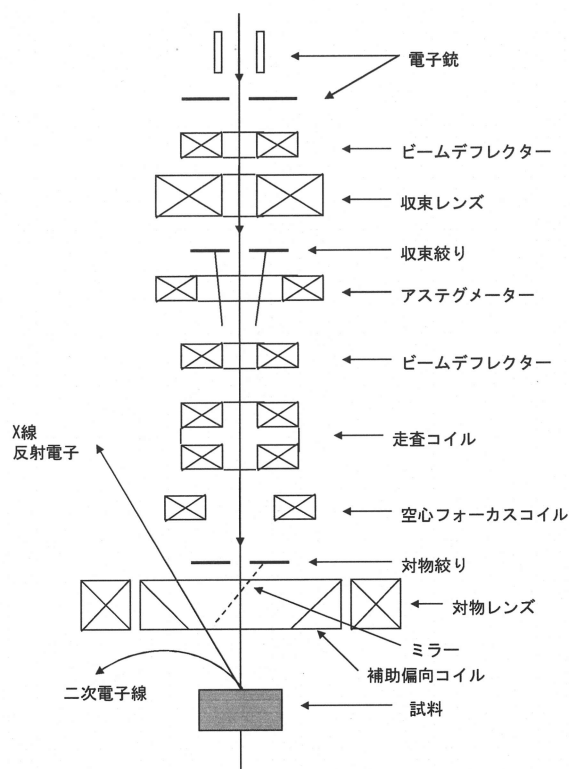


Fig.2-6 SEM の原理

2-7 分極特性

2-7-1 分極測定用試料・セルの作製

分極測定では電極の粒子状態が大きく電極特性に影響を与えることが分かっている。一般的に高性能な電極は主に以下の3つが兼ね備わっている。

- ① 多い三相反応界面
- ② 電子-イオンパスの最適化
- ③ ガス拡散の促進

それを踏まえて電極、反応制御層の焼付けを行った。

はじめに、分極測定用セルの作製方法を示す。電解質物質には最も一般的な $8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8YSZ) を用いた。電解質基板は日本ファインセラミックス株式会社製の 8YSZ (500 μm 厚) 円板を用いた。分極測定には3極式セルを用いるため、Fig.2-7-1-1 に示すように分極測定用セルの土台となる 8YSZ の両面には、作用極（測定極；試料の塗布）の他に、参照極、対極が必要となる。そこでこの測定セルには、参照極として Pt（ペースト状）、対極として Pt ポーラスを用いた。測定用セルの作製法は、まず電解質 8YSZ の片面に GDC (Gd doped $\text{Ce;Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_x$) をボールミル粉碎で細かく砕いて PEG (Polyethylene Glycol) を加えてペースト状にしたものをスクリーン印刷法で塗布し 1300 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温 7 時間、維持 4 時間、降温 7 時間で焼き付けた。次に本焼後の試料をアルミナ乳鉢で粉碎後、ボールミル粉碎でさらに細かくしたものに GDC 粉末を 10 : 2 で加えたものに PEG 加えてペースト状にしたものをスクリーン印刷法で GDC 上に塗布し 900 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温 6 時間、維持 4 時間、降温 6 時間で焼き付けた。次に Pt ポーラスペーストをスクリーン印刷法で塗布し、参照極を手塗りし Reference をつけ 900 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温 3 時間、維持 4 時間、降温 3 時間で焼き付けた。最後に Pt mesh を各極のペーストを用いて接着させ 900 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温 6 時間、維持 4 時間、降

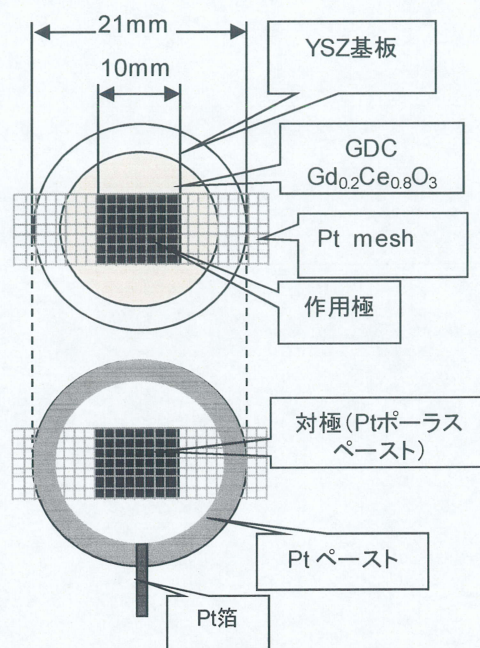


Fig.2-7-1-1 分極測定用セル

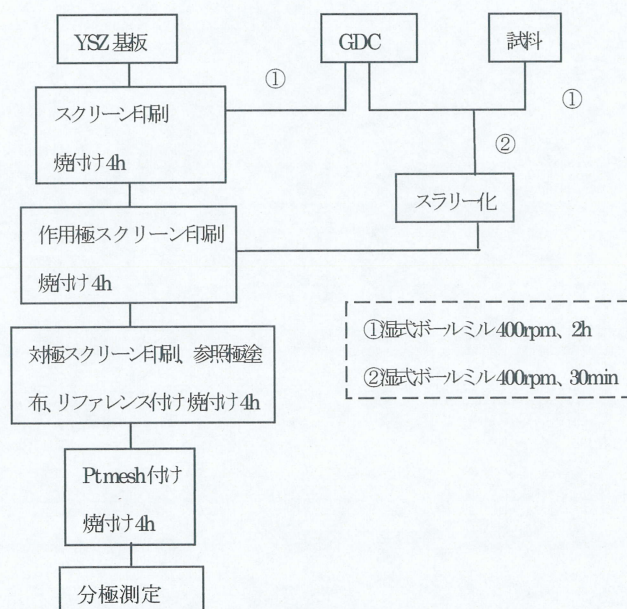


Fig.2-7-1-2 分極測定用セル作製法

たものをスクリーン印刷法で GDC 上に塗布し 900 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温 6 時間、維持 4 時間、降温 6 時間で焼き付けた。次に Pt ポーラスペーストをスクリーン印刷法で塗布し、参照極を手塗りし Reference をつけ 900 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温 3 時間、維持 4 時間、降温 3 時間で焼き付けた。最後に Pt mesh を各極のペーストを用いて接着させ 900 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温 6 時間、維持 4 時間、降

温 6 時間で焼き付けた。

GDC を作用極の下地としてスクリーン印刷する理由としては基板となる 8YSZ と Sr が反応することにより SrZrO_3 が生成するのを防ぐためである。

測定用セルの一連の作業をフローチャートで Fig.2-7-1-2 にまとめた。

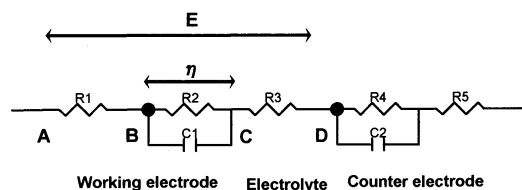
2-7-2 分極測定の実理

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きている。



この反応が起く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



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.2-7-2 電極反応の等価回路

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、作用極をカソードのように分極させれば (2.7.2) 式の反応は再現できる。Fig.2-7-2 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 η 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 iR 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 η 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といえる。

2-7-3 測定条件と測定装置

分極測定に際して、作用極と対極には Pt 線につながった Pt メッシュを集電体として接触させてあり、参照極には Pt 線につながった Pt 箔を焼き付けてある。これらの Pt 線は分極測定用の装置の各端子につながっている。試料の温度は試料の近くに取り付けたアルメルクロメル熱電対によって表示される温度とし、測定は 600~900 °C の 50 °C 刻みで行った。定電流は 10^{-5} ~1.0 A 間での範囲で流し、流し始めてから 5 min 後の定常状態になったときの電位差を測定した。Fig.2-7-3 に測定装置の概略図を示す。

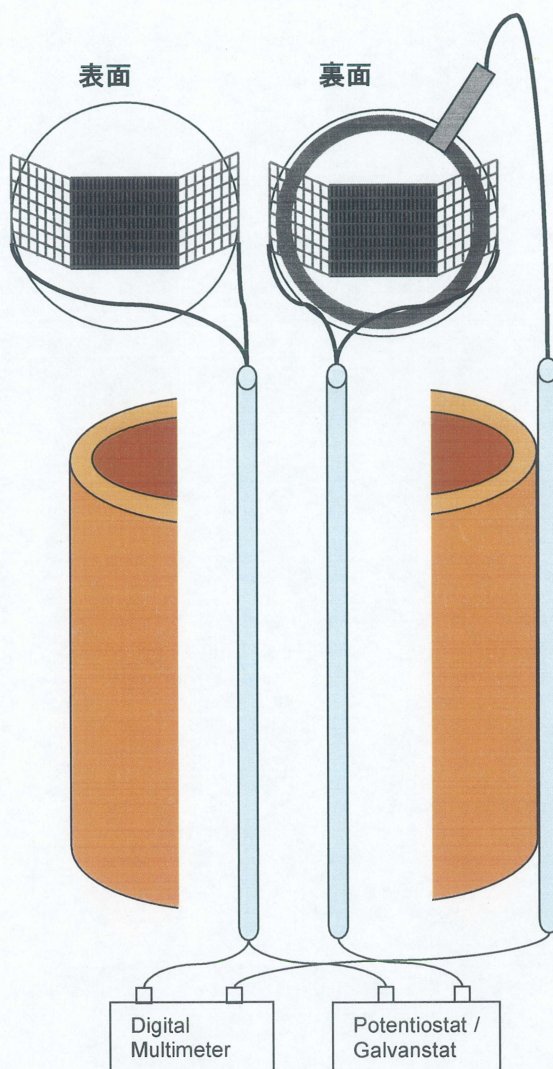


Fig.2-7-3 分極測定システム

2-8 相対密度

気体分離膜として利用するにあたり、試料の焼結度は気密性ならびに酸化物イオン導電性、電子導電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。

2-8-1 理論密度

理論密度 d_{cal} (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 2-8-1 により求めた。

$$d_{cal} = \frac{MZ}{VN_A} \quad (2-8-1)$$

- M : 分子量
Z : 単位格子中の原子数
V : 単位格子中の体積
 N_A : アボガドロ数 (6.02×10^{23})

2-8-2 実測密度

実測密度 d_{obs} (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行った。

アルキメデス法には乾燥した試料の重量を測定した後、水中での重量を測定した。この測定の概略図を Fig.2-8-2 に示す。蒸留水には表面張力を減らすために合成洗剤を数滴入れてある。

測定により得られる結果は式 2-8-2-1 により実測密度 d_{obs} が求められる。

$$d_{obs} = \frac{W_a \times (Rho_{fl} - LA)}{(W_a - W_{fl}) \times Corr} + LA \quad (2-8-2-1)$$

- W_a : 空気中でのサンプルの重量
 Rho_{fl} : 液体の比重
LA : 空気浮力 = 0.0012 g/cm^3
 W_{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

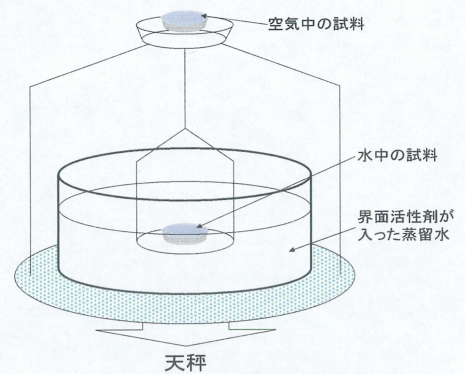


Fig.2-8-2 実測密度測定図

これら二つの密度より相対密度が式 2-8-2-2 により決定される。

$$\text{相対密度 } (\%) = \frac{d_{obs}}{d_{cal}} \times 100 \quad (2-8-2-2)$$

相対密度が 100 に近いほど焼結性が高く、密であることを示す。

2-9 酸素透過能

2-9-1 酸素透過能測定装置

酸素透過能測定装置を Fig.2-9-1-1 に示す。

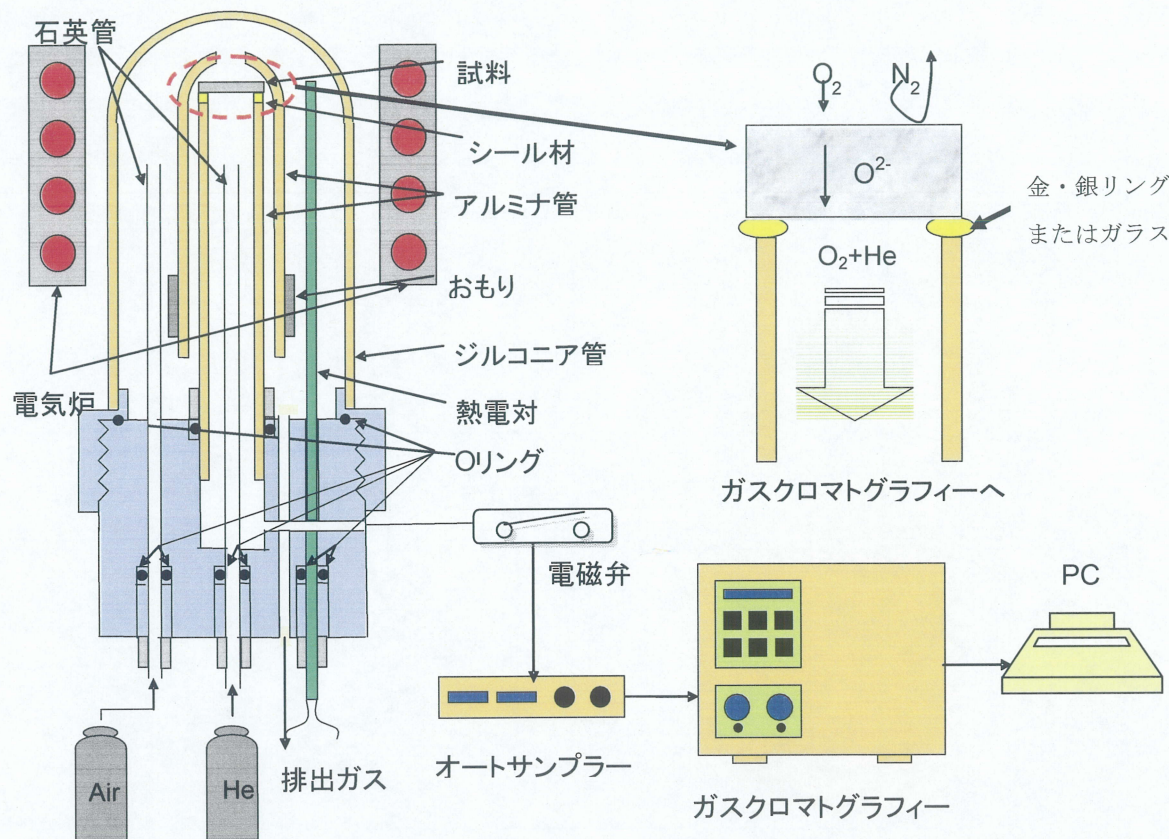


Fig.2-9-1 酸素透過能装置概略図

試料は前述の合成条件で作製した直径 15 mm のコイン状のペレットの表面を #800 の耐水サンドペーパー（三共理化学（株）製耐水研磨紙）で研磨し、さらに μm オーダーまで膜厚を下げる時には、研磨機（wingo 製）を用い、試料の薄膜にしたものを使用した。試料は台座として内径 9 mm、外径 13 mm のアルミナ管の上にシール材として内径 11 mm、外径 13 mm のパイレックスガラスまたは金・銀リングを挟んで固定し、試料上部に先がドーム状になっているアルミナ管（（株）ニッカトー製 HB 保護管）をのせ、重さ約 190 g のおもりをのせて試料に圧力をかけた。この状態でジルコニア管を用いて外気との接触を遮断した。管状シリコニット（SiC）を発熱体とし、調温機（CHINO 社製 Model KP）を用いて作成した電気炉に入れて加熱させた。シール材としてパイレックスガラスを用いた場合、800 °C 以上で溶けシール材として働く。金または銀リングを用いた場合、900 °C で軟化し試料と接着し、アルミナ管（HB）と重りの圧力でシール材により試料と台座との隙間を遮断する。この状態でアルミナ管（（株）ニッカトー製 SSA-S 保護管）の内側に酸素分圧 5×10^{-8}

の高純度 He を 35 ml/min で導入し、アルミナ管 (SSA-S) の外側に乾燥空気を 50 ml/min 導入した。なお乾燥空気の導入分圧を He ガスのそれより高くすることで、シール性を高めた。

酸素分圧差により透過した酸素を含む He ガスはガスクロマトグラフィー (日立製作所製ガスクロマトグラフ G3000) を用い含有ガスの定性、定量を行った。測定ガスは一定量になるようにガスクロマトグラフィーに供給しなければならない。そこで、オートサンプラー ((株)ジーエルサイエンス製 GS5000A : Fig.2-9-1-2) を用いて、測定ガス 1ml をガスクロマトグラフィーにて導入した。分離カラムに Molecular Sieve 13XS ((株)ジーエルサイエンス社製) を用い分離後、TCD にて検出し、その信号を分析機 (ジーエルサイエンス (株) 製 EZCHROM ELITE) により記録し、酸素透過量を評価した。ガスクロマトグラフ用のキャリアーガスには He を用い、Source pressure 2.0 kg/cm²、TCD Injection pressure 1.0 kg/cm² で流した。TCD 検出器の設定はカラム温度 50 °C、インジェクション温度 150 °C、ディテクター温度 150 °C とした。測定温度範囲は 700 °C~900 °C の間で 50 °C 毎に温度を一定に保ち、乾燥空気・He ガスを流し、試料温度が一定になったところで 3 回測定を行い、その平均値を酸素透過量とした。なお、μm オーダーまで膜厚を下げた試料の測定には、乾燥空気・He ガスを流しながら昇温させた。これにより得られた透過酸素量を Wagner の式から導かれた酸素透過速度式 2-9-1-1 から 2-9-1-3 に当てはめ酸化物イオン導電性を求めた。

$$V = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln P(O_2)'}^{\ln P(O_2)''} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln P(O_2) \quad (2-9-1-1)$$

簡略化をすると、

$$V = \frac{1.15 \times 10^{-5}}{n^2} \times \frac{T \sigma_i \sigma_e}{(\sigma_i + \sigma_e) d} \log \frac{P_1}{P_2} \quad (2-9-1-2)$$

ただし、 $\sigma_i \ll \sigma_e$ ならば

$$V = \frac{1.15 \times 10^{-5}}{n^2} \times \frac{T \sigma_i}{d} \log \frac{P_1}{P_2} \quad (2-9-1-3)$$

V : 透過速度 (cm³(STP)/sec・cm²)

σ_i : イオン導電率 (Scm⁻¹)

σ_e : 電子導電率 (Scm⁻¹)

N : イオン価数
 D : 試料の厚さ(cm)
 T : 温度 (K)
 P_1, P_2 : ガス分圧 ($P_2 < P_1$)

(Henny J.M. Bouwmeester and Anthonie J.Burggraaf / The CRC Handbook of Solid State

Electrochemistry 481)

このうち、透過速度 V はガスクロマトグラフから得られた酸素濃度とガス流速 35 ml/min、試料の有効表面積をもとに測定ガス中に含まれる窒素の含有量から leak 量の補正を行い算出した。

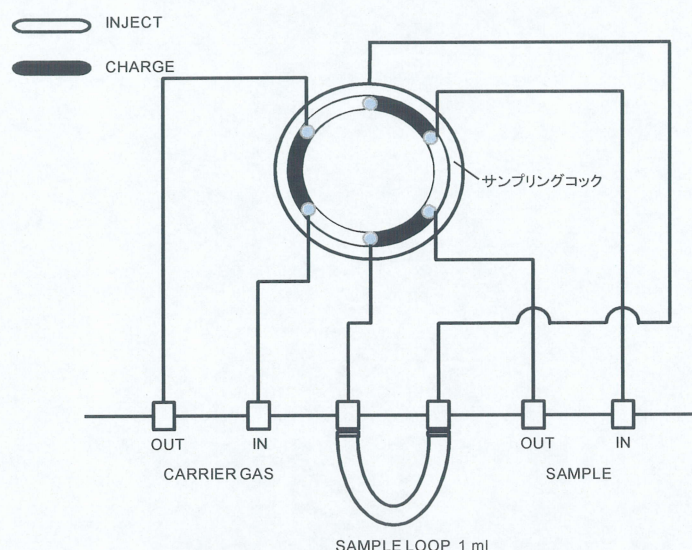


Fig.2-9-1-2 オートサンプラー原理図

・ TCD 原理について

TCD (Thermal conductivity detector : 熱伝導度検出器) は加熱した金属の細い線に電流を流したものを検出器とする。測定ガスをその検出器に流すと加熱電線の熱は気体の熱伝導作用により失われ、金属線の温度が下がり、電気抵抗が減少する。この温度変化は気体の熱伝導度により変化するため、キャリアーガス (一般に熱伝導度の大きいヘリウムを使用) による電気抵抗の比から測定を行うことができる。

2-9-2 leak 量の補正

ガスクロで得られるデータは Fig.2-7-2 に示すようなピーク面積として現れる。理論的に言って、酸素のみしか検出されないはずだが、しかしどうしても何らかの原因で窒素ピークが発現する。つまり空気がリークまたは置換されずに残っている可能性がある。そのため

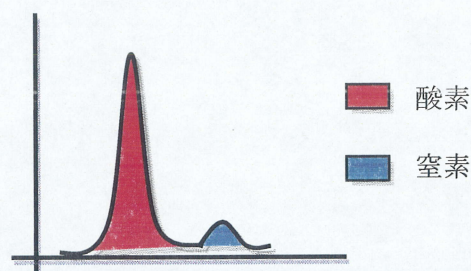


Fig.2-9-2 ガスクロ検出ピーク例

leak 補正として以下のことを行った。

- ① 空気中は窒素 78.084 %、酸素 20.946 %という体積比で分散している。ここから、式 2-9-2-1 および 2-9-2-2 を用いて leak 空気中の leak 酸素を算出した。

$$\frac{O_2}{N_2} = \frac{20.946}{78.084} = 0.268275 \quad (2-9-2-1)$$

$$\text{leak 酸素} = \text{leak 窒素} \times 0.268275 \quad (2-9-2-2)$$

- ② 酸化物イオン導電性は、式 2-9-1-3 から求められるため、サンプル上面(空気側)と下面(He 側)の酸素分圧がイオン導電性を左右してくる。本来なら P_1 は空気中の酸素の分圧 0.209 atm で、 P_2 は He ボンベ中の酸素の分圧 5×10^{-8} atm であるが、leak があるため、先ほど①で算出した leak 酸素量を P_2 に加える。Leak 酸素は He ボンベ中の酸素量よりかなり多いため、近似的に P_2 は leak 酸素量となる。以上まとめると式 2-7-2-3 となる。Leak 酸素量を α ppm とすると、

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{0.209}{5 \times 10^{-8} + \alpha \times 10^{-6}} \cong \frac{0.209}{\alpha \times 10^{-6}} \quad (2-9-2-3)$$

以上、①、②を考慮して酸化物イオン導電率を算出した。

2-9-3 酸素透過能測定の原理

混合導電体を隔壁にして一方に空気(酸素分圧 0.21)、他方に He(酸素分圧 10^{-7}) を充填させ低酸素分圧にすると混合導電体を介して酸素濃淡電池が形成される。空気中の酸素は混合導電体より電子を受け取って解離反応を起こし、酸化物イオンを発生させる。ここで混合導電体表面に生じた酸化物イオンは酸素分圧差を駆動力として混合導電体内の酸素欠損を転々として拡散し低酸素分圧側に透過する。低酸素分圧側に透過した酸化物イオンは電子を放出して酸素二原子が結合し、酸素ガスとして生じる。低酸素分圧側に生じた電子は

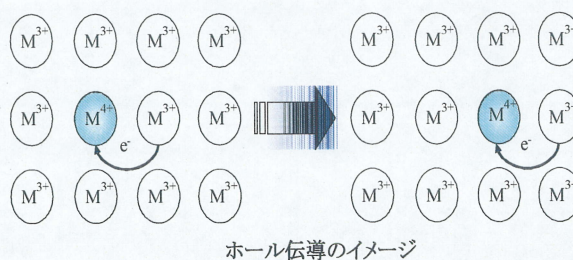
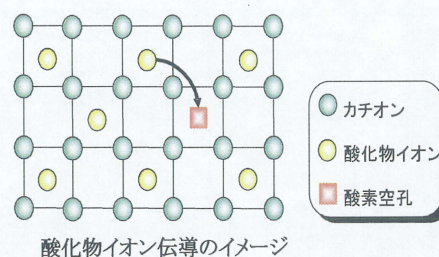


Fig.2-9-3 イオン導電のイメージ

混合導電体内に生じた電位差と混合導電体の電子伝導(ホール伝導)により空気側に移動する (Fig.2-9-3: 導電のイメージ)。結果として分解した酸素は混合導電体を介して酸化物イオンを発生させ、低酸素分圧側に酸素を透過させる。

2-10 発電特性測定

2-10-1 発電特性

発電特性はセルに定電流を流し、電圧変化を見るものである。このとき電流変化に対して電圧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）900 mV 以上、端子電圧 700 mV で電流密度 300 mA/cm²（出力密度 0.21 W/cm²）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

$$V = E - i(R_a + R_e + R_c) (\eta_a + \eta_c) \quad (2-10-1)$$

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、 η_a , η_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 σ_i 、厚さを d 、電流密度を J とすると電圧降下 V_R は

$$V_R = (1/\sigma_i) \times d \times J \quad (2-10-2)$$

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、電解質を薄膜化すればよい。そのため、実験には 8YSZ よりイオン導電性の良い GDC を用いて、ペレットを作製・焼成し、約 450 μm まで研磨することで発電特性測定用 GDC 基板を作製した。本来、高出力の発電をしていくのならアノード支持型セル（分厚い燃料極の上に薄く電解質が塗られたセル）が測定には向いているが、今回は空気極材料を変えて発電特性を比較するのみなので電解質支持型で発電測定を行った。測定用セルを作製するにあたって、内部抵抗の中の R_a , R_e , η_a を常に一定にすることが比較評価の絶対条件である。そのため電解質とその厚さ、燃料極は極力同じ材料を同じ条件で使用した。したがって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といえます。

2-10-2 発電測定用セルの作製

発電測定では、分極特性測定の 2-7-1 でも言及したとおり、電極の粒子状態が大きく電極特性に影響を与えることが分かっている。それを踏まえて電極の焼付けを行った。

はじめに、分極測定用セルの作製方法を示す。電解質物質には 8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8YSZ) より酸化物導電率の良い $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (GDC) を用いた。電解質基板作製には直径 25 mm Φ のペレッタを用いてペレットを作製し、1450 $^{\circ}\text{C}$, 15 時間で焼結させ、直径 21 mm Φ にした。その後研磨機（wingo）製を用い、基板を約 450 μm まで薄膜化した。

発電測定には 2 極式セルを用いるため、Fig.2-10-2-1 に示すように発電測定用セルの土台となる GDC には、空気極材料として $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ($X=0,0.5$)、燃料極材料として NiO を用いた。この発電測定用セルは燃料極の面積が空気極よりも十分広くなっており、発

電時の電極反応律速が空気極となるようにした。

セルの作製法は、まず燃料極となる NiO と GDC を 6 : 4 の重量比で秤量し、ボールミルで 30 分混合した。その混合粉末に PEG を加えてペースト状にしたものをスクリーン印刷法で塗布し 1200 °C、昇温 8 時間、維持 4 時間、降温 8 時間で焼き付けた。次に本焼後の試料をアルミナ乳鉢で粉碎後、ボールミル粉碎でさらに細かくしたものに GDC 粉末を 10 : 2 で加えたものに PEG 加えてペースト状にしたものをスクリーン印刷法で GDC 基板のもう片面に塗布し 900 °C、昇温 6 時間、維持 4 時間、降温 6 時間で焼き付けた。

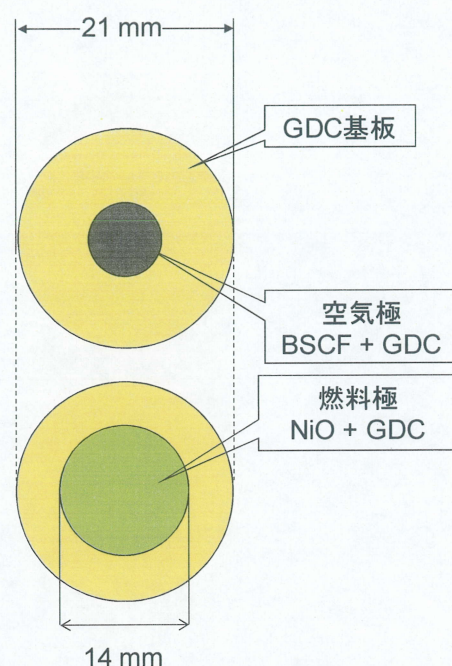


Fig.2-10-2-1 発電測定用セル構成

測定用セルの一連の作業をフローチャートで Fig.2-10-2-2 にまとめた。

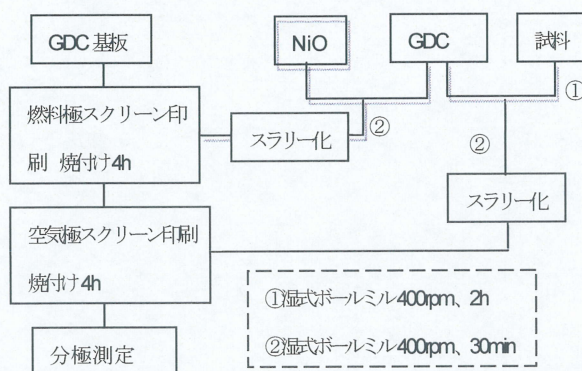


Fig.2-10-2-2 発電測定用セル作製法

2-10-3 測定装置と条件

作製したセルは Fig.2-10-3 のような NorCEs (ノーレックス) 社製プロボスタットを使用し、測定装置に接続して測定を行った。電極と集電体となる Pt メッシュはばねとテフロンチューブによる物理接触により密着性を取った。装置の下部より H_2 ガスの供給を行っている。測定時には発電測定用セルとジルコニア管の間に挟んであるパイレックスガラスで燃料ガスが外部に漏れないようにシールしている。パイレックスガラスは 700 °C 程度からガスをシールする。念のため 720 °C まで上げ、すぐに 700 °C に下げることでシール性を上げている。 H_2 ガスの注入のタイミングだが、室温から H_2 ガスを流すと完全にシールされるまでガスがリークすることになる。このリーク H_2 ガスによって空気極が還元されてしまい電極性能の低下が引き起こされる可能性があるので、測定温度までの昇温および降温時は N_2 ガスを使用した。ガスの流量はレギュレーターによって制御されており、ガスの加湿は室温で外部のエアレーション容器内で行った。空気極側はエアーコンプレッサーによって酸素を得るのとした。

測定はまず、室温から N_2 ガスを流し、5 °C/min で 700 °C に昇温した。700 °C になったら N_2 ガスを H_2 ガスに切り替え、1 h 還元後、測定を行った。 H_2 ガスはエアレーション容器内で 25 °C の飽和水蒸気で加湿された H_2 ガスを利用した。装置内への H_2 ガスの流量は 120 ml/min で行い、空気極の空気は流量 300 ml/min で酸素分圧 0.21 atm (空気中の酸素分圧) で供給した。測定には電位差測定に ADVANTEST 社製 R6551 DIGITAL MULTIMETER、定電流装置として北斗電工 (株) ポテンショスタット/ガルバノスタット HA-151、水素発生装置には株式会社堀場エステック製水素発生装置 OPGU-7200 を使用した。

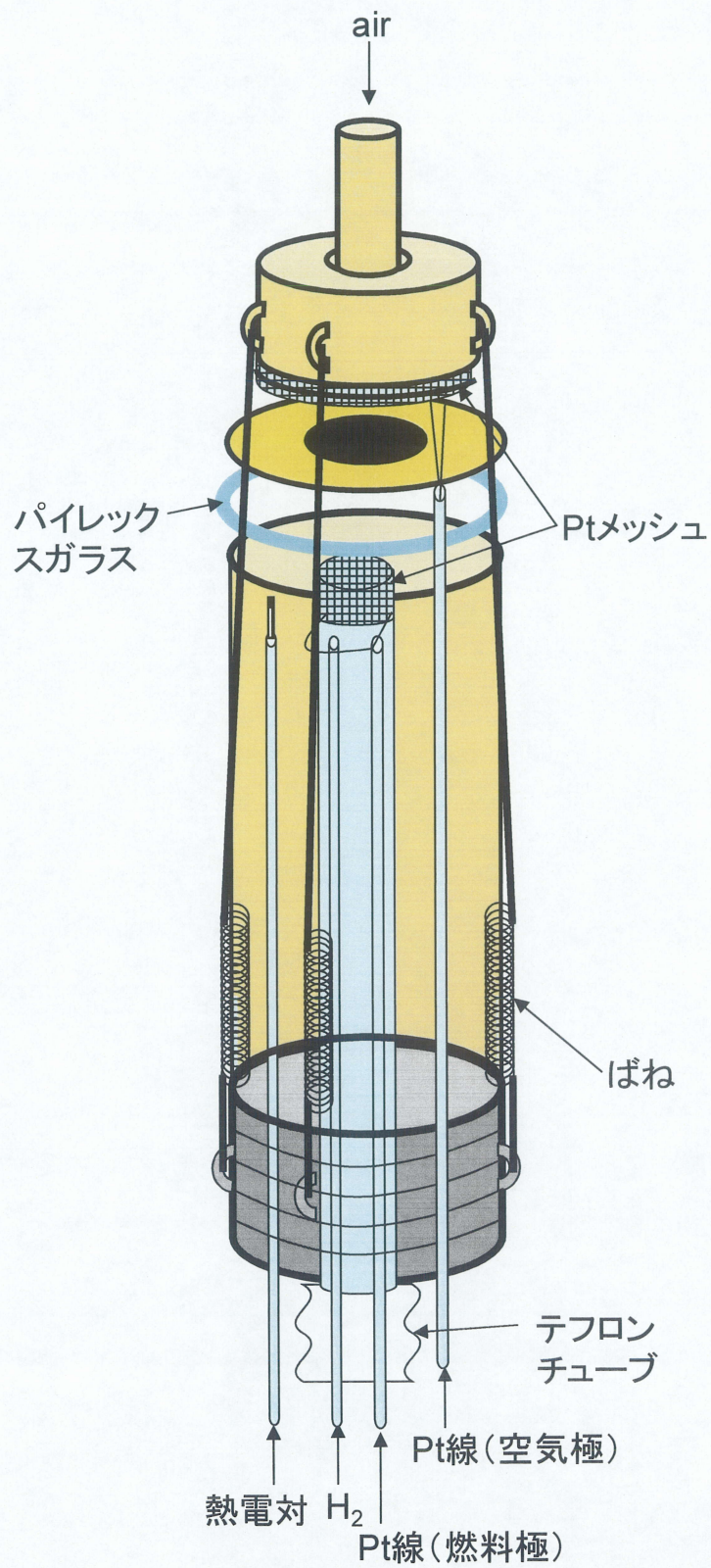


Fig.2-10-3 発電測定装置図

3. 結果・考察

3-1 Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O₃ (BSCF) の合成と同定

合成した Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O₃ の XRD 結果を Fig.3-1-1 から 3-1-5 に示す。

3-1-1 Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ 組成

最初に固相法で作製にかかった Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ 組成では、Ba の置換量を 0.1 刻みで増やしていった結果、X=0.1,0.2,0.7,0.8 には不純物ピークが多くみられた。X=0.2 に Sr₂Fe₂O₅ のピークが一部あり、X=0.7,0.8 には BaCoO₃ と BaFe₂O₄ のピークがあった。しかしその他の不純物ピークの同定はできなかったが、それらが出発物質ではないことは確認した。よって焼成段階で BSCF の構成物質である Ba,Sr,Co,Fe の酸化物ができていると考えられる。X=0.25~0.65 では不純物ピークのないきれいな単一ペロブスカイトの XRD パターンを得ることができた (Fig.3-1-1-1)。しかし SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ に関しては、酸素雰囲気下で焼成することで単一ペロブスカイトの XRD パターンを得ることができたが、再度空気雰囲気下で加熱を行うと不明なピークが現れることが分かった。本来、SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ のペロブスカイト相は高温・高酸素圧下 (>0.1 atm) では安定であるが、低酸素圧下 (<0.1 atm) ・790℃でペロブスカイト-ブラウンミラライトの二相領域が存在することが報告されている。そのため、試料の焼成時に空気の循環が間に合わず二相領域が出現したと考えられる (Fig.3-1-1-2)。しかしこの空気雰囲気下で焼成させた SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ の XRD パターンについてだが、すべての測定は空気雰囲気下で行うことが前提なため、不明なピークのある状態を SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ の正常な XRD パターンとして測定を行っていく。

Ba 置換量を増やしたことによる規則的な変化だが、Ba 置換量を増やすにつれピークが低角度側にシフトしており、格子定数が増加している (イオン半径 : Ba²⁺=1.34 Å, Sr²⁺=1.12 Å) ことから、Ba が確実にペロブスカイトの A サイトに固溶していることが分かる。

同様に作製した錯体重合法 (クエン酸法) での Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (X=0,0.5) は固相法同様、不純物ピークのないきれいな単一ペロブスカイトの XRD パターンを得ることができた (Fig.3-1-1-3)。

3-1-2 Ba_xSr_{1-x}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 組成と Ba_xSr_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 組成

続いて Ba_xSr_{1-x}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 組成と Ba_xSr_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 組成についても作製した。Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ をもとに、X の値の幅を X=0,0.25~0.65 に固定し作製したところ、きれいな単一ペロブスカイトの XRD パターンを得ることができた (Fig.3-1-2-1, Fig.3-1-2-2)。これらの組成も Ba 置換量を増やすにつれピークが低角度側にシフトしており、格子定数も増加していることから、Ba がペロブスカイトの A サイトに固溶していることが確認できた。

また Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O₃ 全体の B サイトにおける Co 置換による格子伸長の変化を Fig.3-1-2-3 に示す。結果、格子の伸長はあまり見られなかった。これは Co も Fe も Co³⁺, Co⁴⁺, Fe³⁺, Fe⁴⁺ の混合状態を有しており、それに付随する酸素欠損出現等が不規則であるため、規則的な変化が見られなかったのだと考えられる。

Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃系

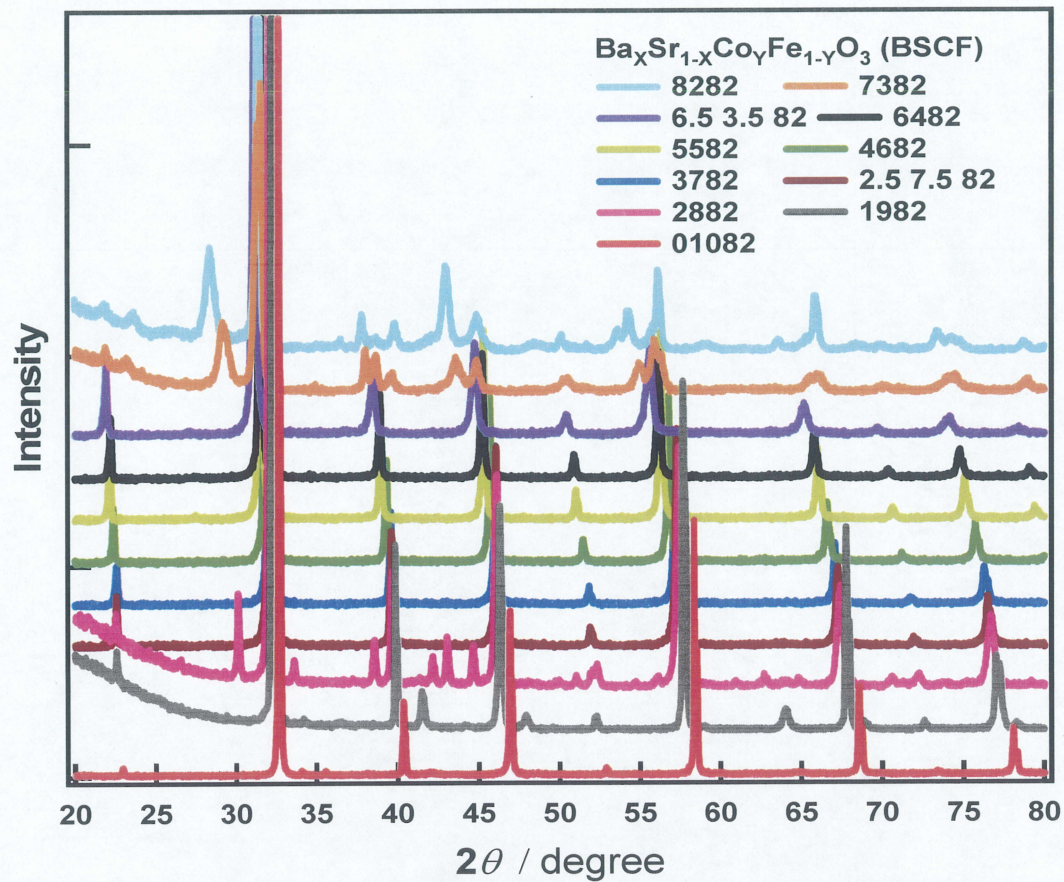


Fig.3-1-1-1 Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ の XRD パターン

	晶系	格子定数	理論密度
SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Cubic	3.872	5.552
Ba _{0.25} Sr _{0.75} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Cubic	3.937	5.617
Ba _{0.3} Sr _{0.7} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Cubic	3.944	5.648
Ba _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Cubic	3.978	5.644
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Cubic	3.998	5.685
Ba _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Cubic	4.009	5.760
Ba _{0.65} Sr _{0.35} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Cubic	4.043	5.683

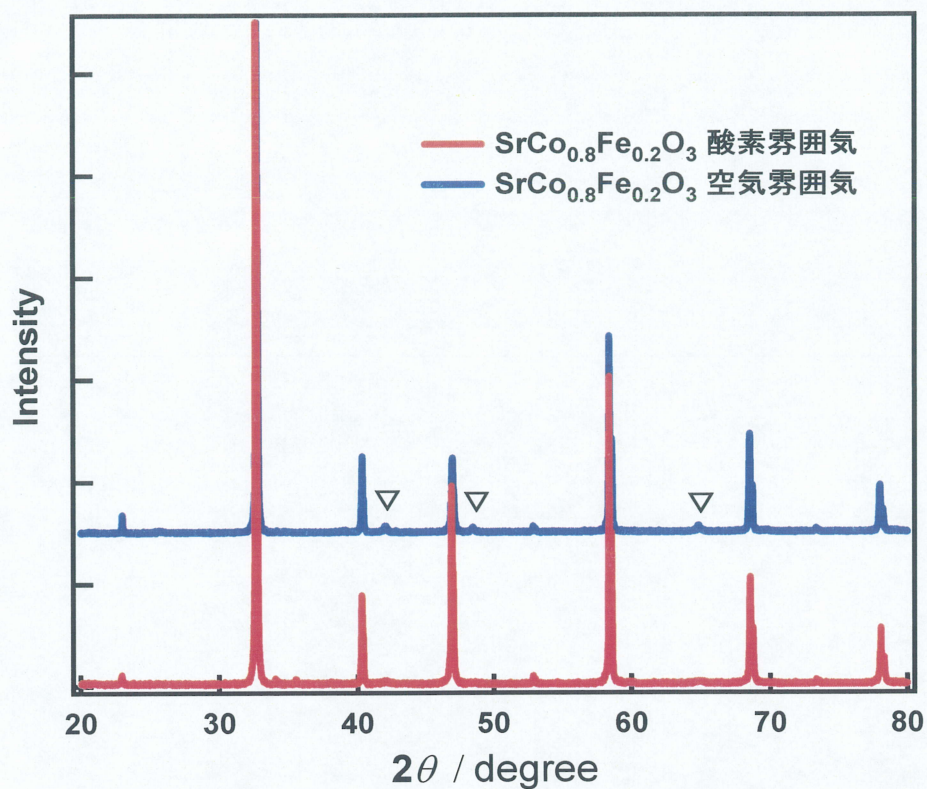


Fig.3-1-1-2 雰囲気の違いによる $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の XRD パターン

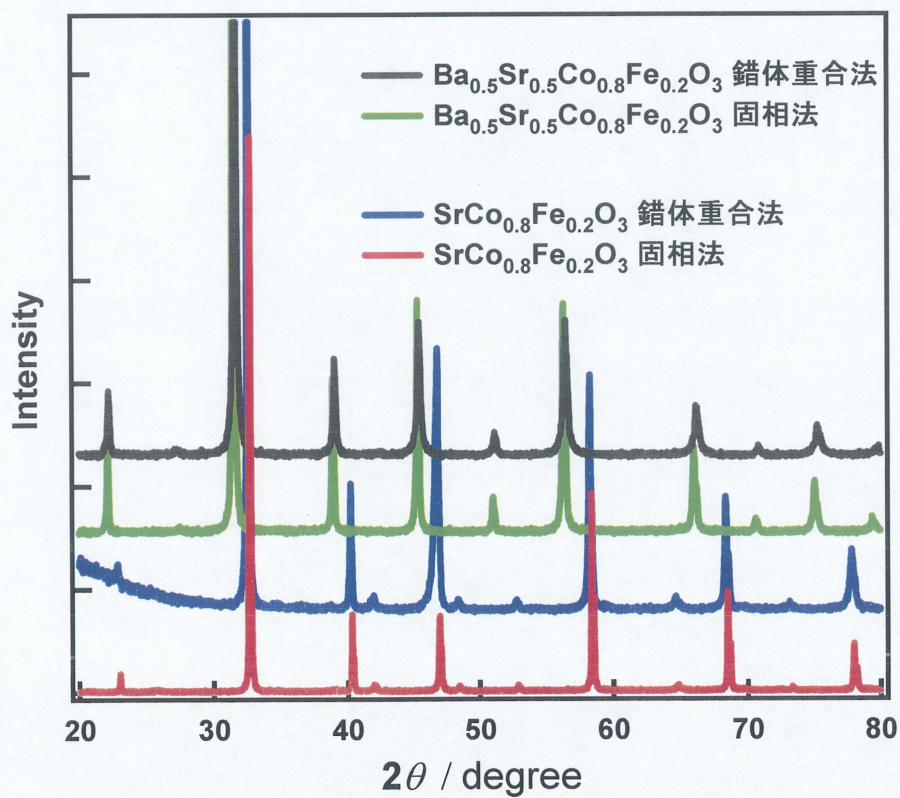


Fig.3-1-1-3 錯体重合法(クエン酸法)で作製した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0,0.5$)

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 系

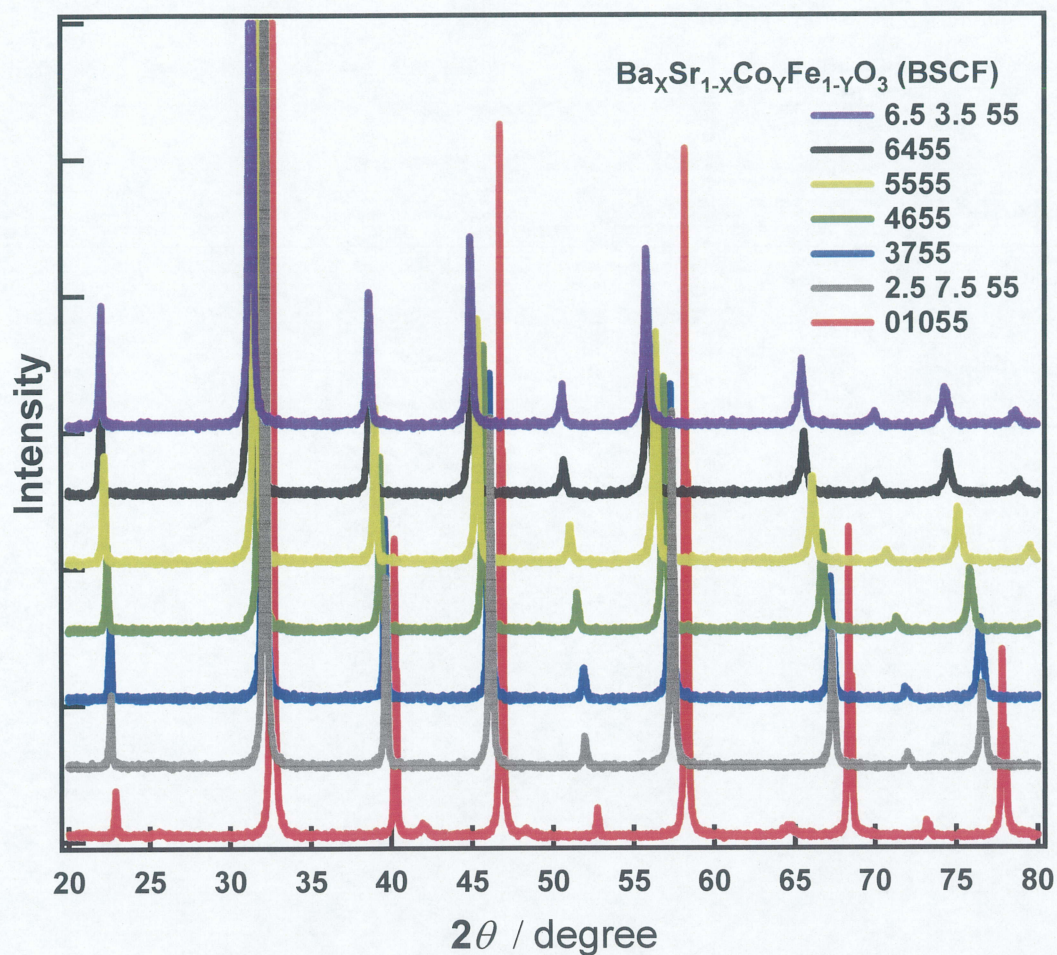


Fig.3-1-2-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ の XRD パターン

	晶系	格子定数	理論密度
$\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Cubic	3.870	5.525
$\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Cubic	3.931	5.610
$\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Cubic	3.937	5.660
$\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Cubic	3.965	5.674
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Cubic	3.997	5.670
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Cubic	4.024	5.684
$\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Cubic	4.031	5.712

Ba_xSr_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 系

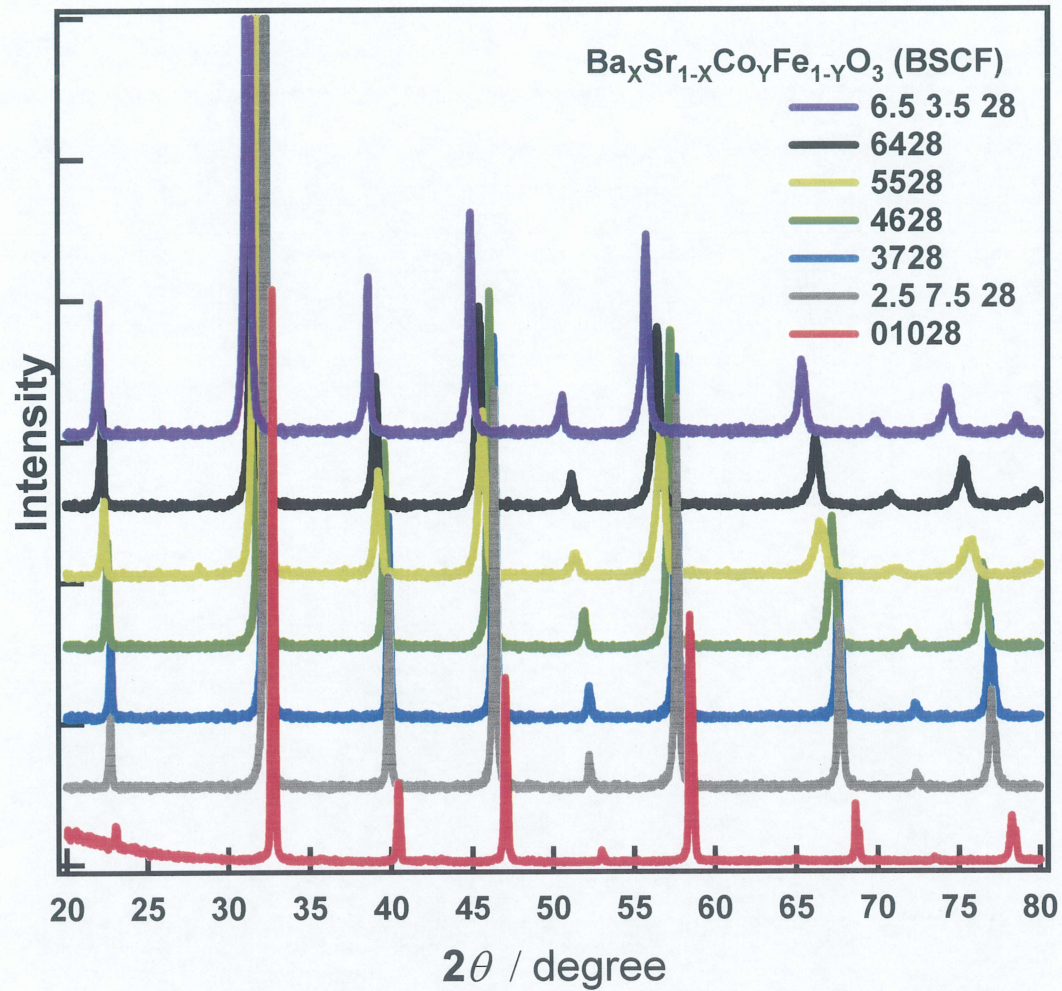


Fig.3-1-2-2 Ba_xSr_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ の XRD パターン

	晶系	格子定数	理論密度
SrCo _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Cubic	3.862	5.537
Ba _{0.25} Sr _{0.75} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Cubic	3.914	5.660
Ba _{0.3} Sr _{0.7} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Cubic	3.918	5.719
Ba _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Cubic	3.937	5.770
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Cubic	3.976	5.736
Ba _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Cubic	3.989	5.803
Ba _{0.65} Sr _{0.35} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Cubic	4.035	5.671

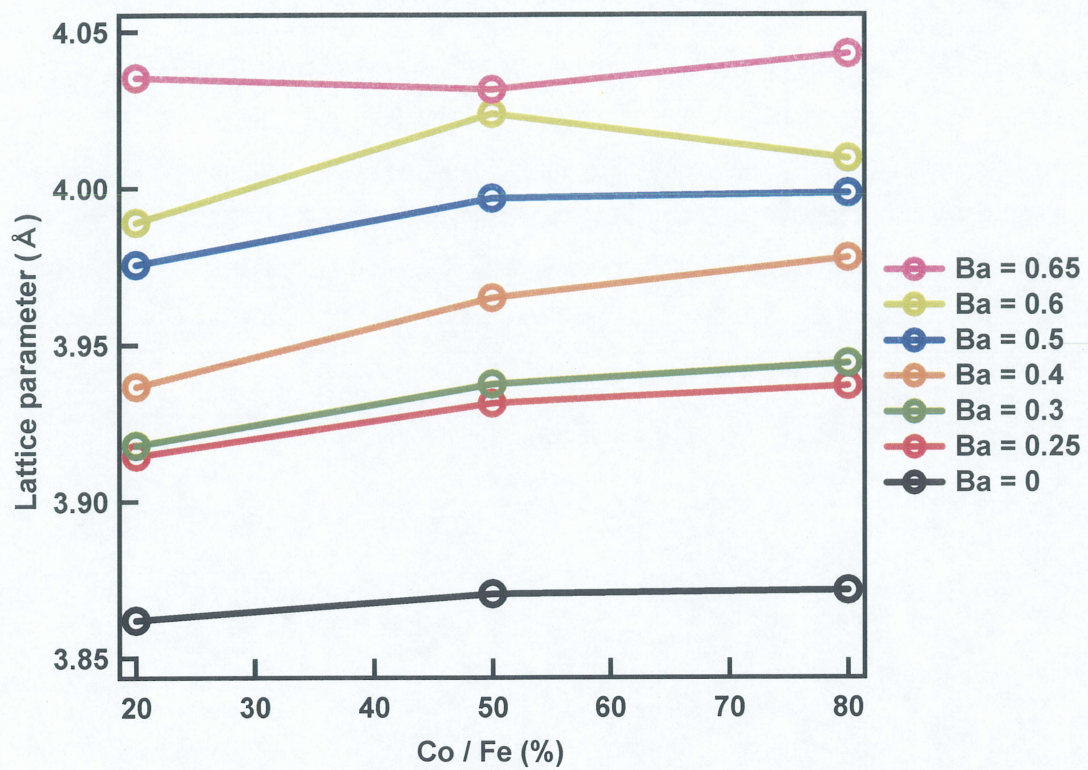


Fig.3-1-2-3 組成変化による格子定数の変動

3-2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) の熱重量変化

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の各組成における熱重量変化の結果を Fig.3-2-1 から 3-2-3 に示す。どの組成にも言えることだが、約 400 °C 付近から重量減少が始まっている。これはおそらくペロブスカイトの格子から酸素が放出することによって起こると考えられる。

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 組成においては、Ba の置換量を変化しても顕著な重量変化の差は見られなかった。この重量減少が完全に酸素放出によるものに起因するものと仮定すると、Ba 置換による格子伸長から予測される酸素の放出しやすさは Ba 置換量に依存しないといえる。

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 組成でも Ba の置換量を変化しても顕著な重量変化の差は見られなかった。このことから、先ほど述べた Ba 置換による酸素放出の容易化には Ba 置換量に依存しないことがいえる。

なお、すべての組成は、900 °C において約 0.010 % 程度の重量減少である。このことから Co, Fe の組成比の変化に合わせた規則的な酸素放出による重量変化は見られないと考えられる。

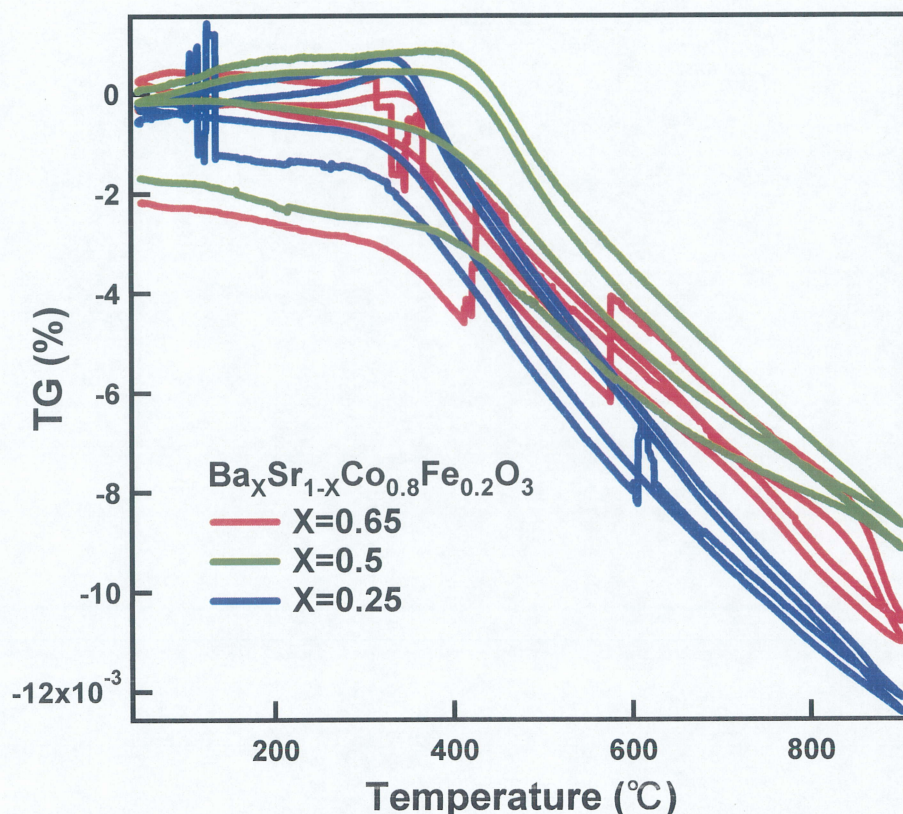


Fig.3-2-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の熱重量変化グラフ

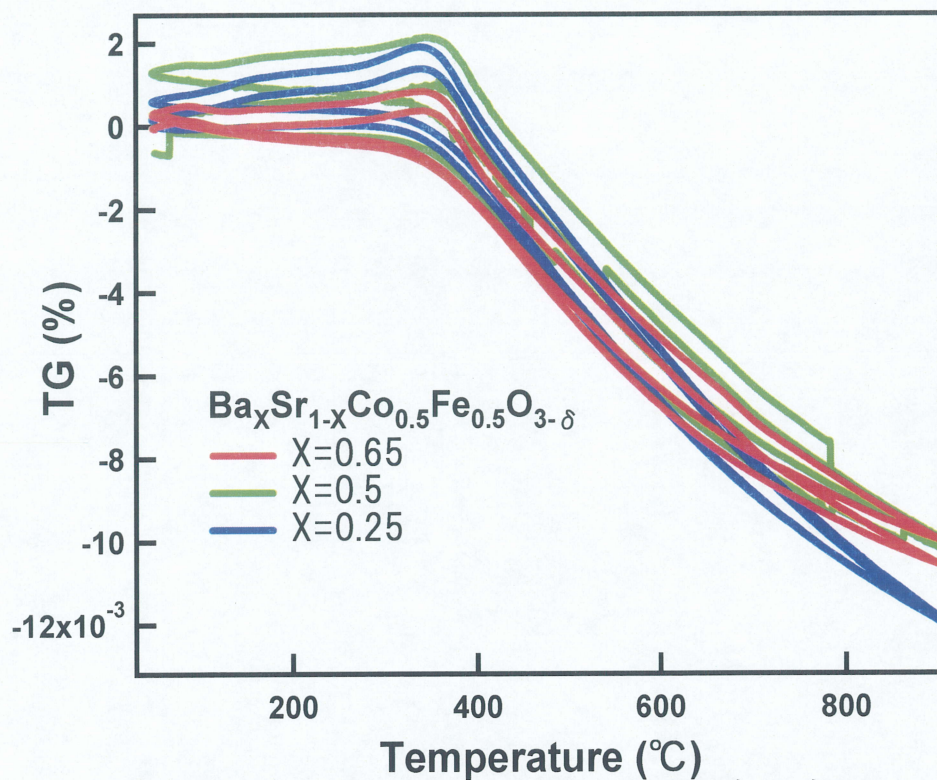


Fig.3-2-2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ の熱重量変化グラフ

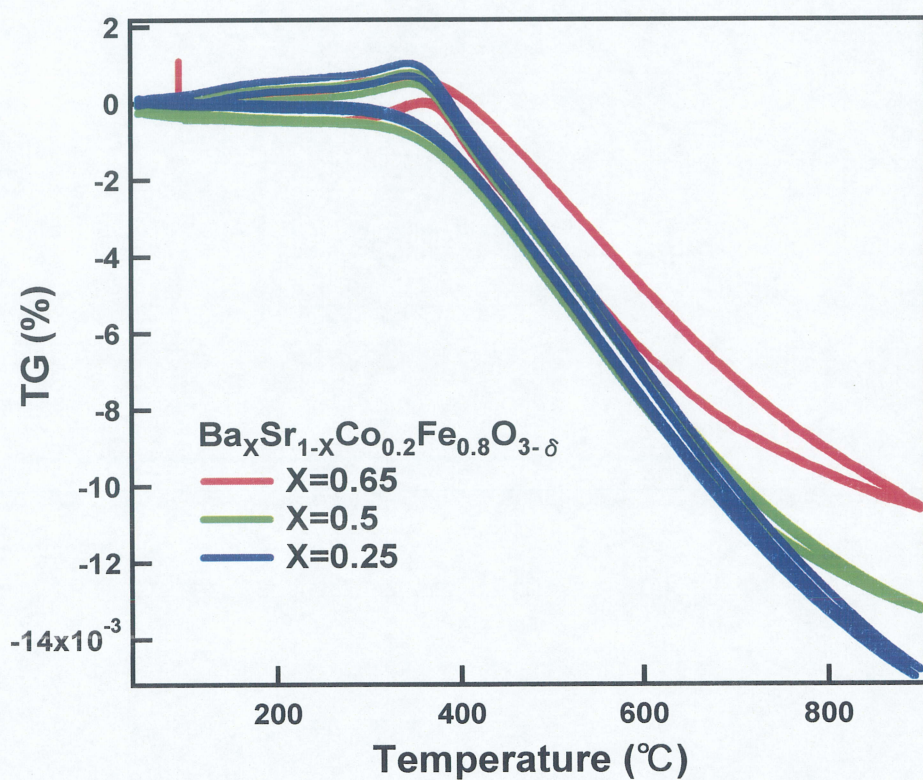


Fig.3-2-3 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の熱重量変化グラフ

3-3 ペロブスカイト構造の酸素不定比性変化（ヨードメトリー測定結果）

ペロブスカイト構造の一般的に知られた特徴である酸素不定比性をヨードメトリー測定で測定した。 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 組成 ($x=0.25, 0.5, 0.65, 0.5$ (急冷)) についての測定結果を Fig.3-3 に示す。

ペロブスカイト構造中の酸素欠損量は、Ba 置換量を増やすにつれ微量であるが増えることがわかった。先ほど TG グラフで「Ba 置換による酸素放出の容易化には Ba 置換量に依存しない」と考察したが、ヨードメトリー測定では「Ba 置換による酸素欠損量は Ba 置換量に依存する」という結果になった。一般的に酸素欠損量が増えるつれ酸素放出または導入が容易であるといわれるが、そのようなことを裏付ける熱重量変化と酸素欠損の相関性が見られなかった。このことから酸素欠損量が酸素導入・放出の容易化に大きく影響していないといえる。また他に相関性が見られなかった理由として、測定試料の降温スピードの違いが考えられる。早く降温させた試料は比較的酸素欠損ができやすく、遅く降温させた試料は比較的酸素欠損が少ないといわれる。材料焼成は基本的に同じ条件で行っているが、昇降温における細かな温度コントロールの面で問題があったのではないかと推測される。

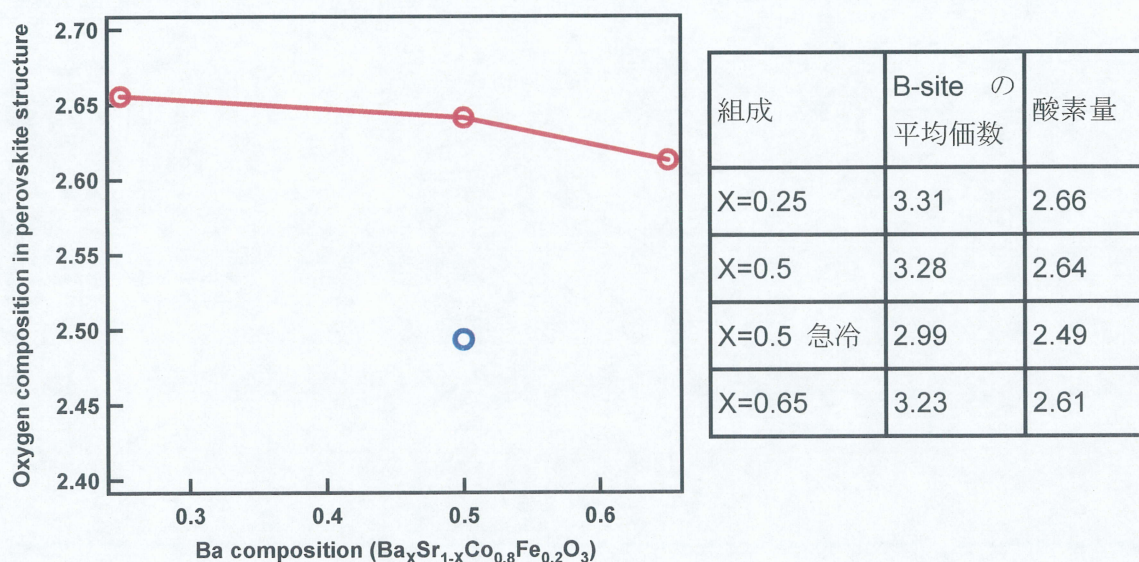


Fig.3-3 酸素不定比変化グラフ

3-4 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) の電子導電率

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の各組成における電子導電率測定の結果を Fig.3-4-1 から 3-4-3 に示す。

どの組成にも見られることとして、Ba の置換量が増えるにつれて電子導電性が下がっていることが見て分かる。また、Co の置換量を変化させた場合、900 °C においては Co の置換量が多くなるに従い電子導電率の向上が見られた (Fig.3-4-4) が、しかし 560 °C における最大電子導電率は Co の置換量に規則性はなかった (Fig.3-4-5)。このことから低温になるに伴い Co による良電子導電性が失われると考えられる。

さらにどの組成にも見えることとして、 $1000/T$ が 0.9~1.2 (900 °C~560 °C) の間は金属的性質 (温度が下がると電子導電性が上がる) で、それより低温域では半導体的性質 (温度が上がると電子導電性が上がる) を示す。つまり性質が変わる点、560°C が一番高い電子導電性を示す。このことから低温域での高い電気化学的パフォーマンスが得られると考えられる。

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (BSCF) の中で $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ は最も優れた電子導電性を示し、900 °C で 57 S/cm、700 °C で 96 S/cm、560 °C で 140 S/cm であった。比較として既存材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) では、900 °C で 250 S/cm、700 °C で 381 S/cm、560°C で 351 S/cm であった。LSCF に比べ BSCF は電子導電率の面では劣っていることが分かった。

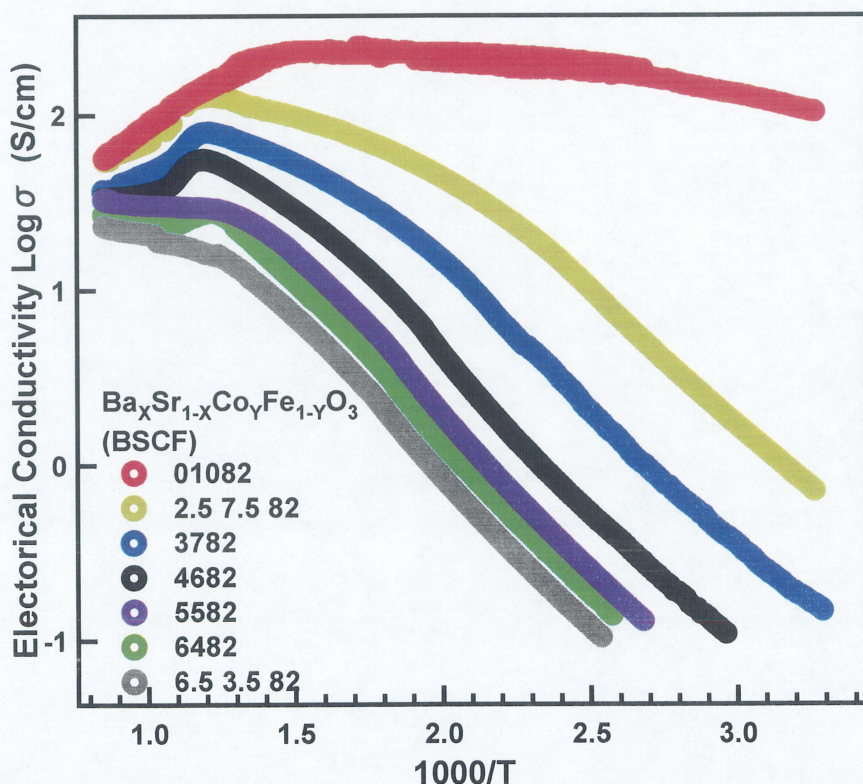


Fig.3-4-1 温度変化による $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の電子導電率

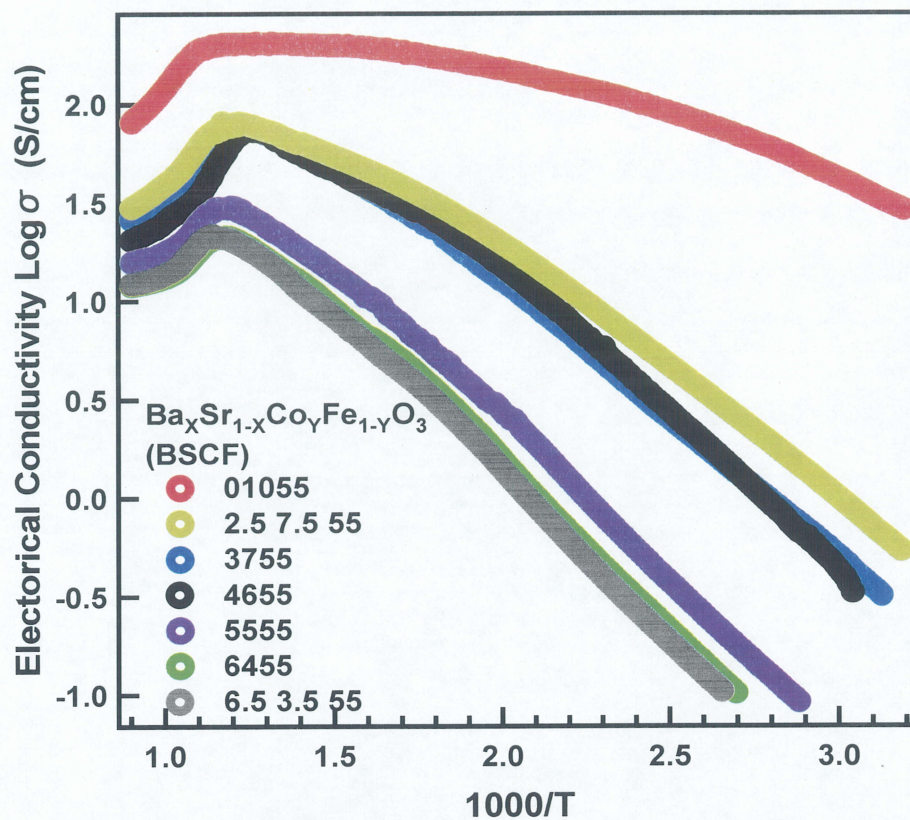


Fig.3-4-2 温度変化による $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ の電子導電率

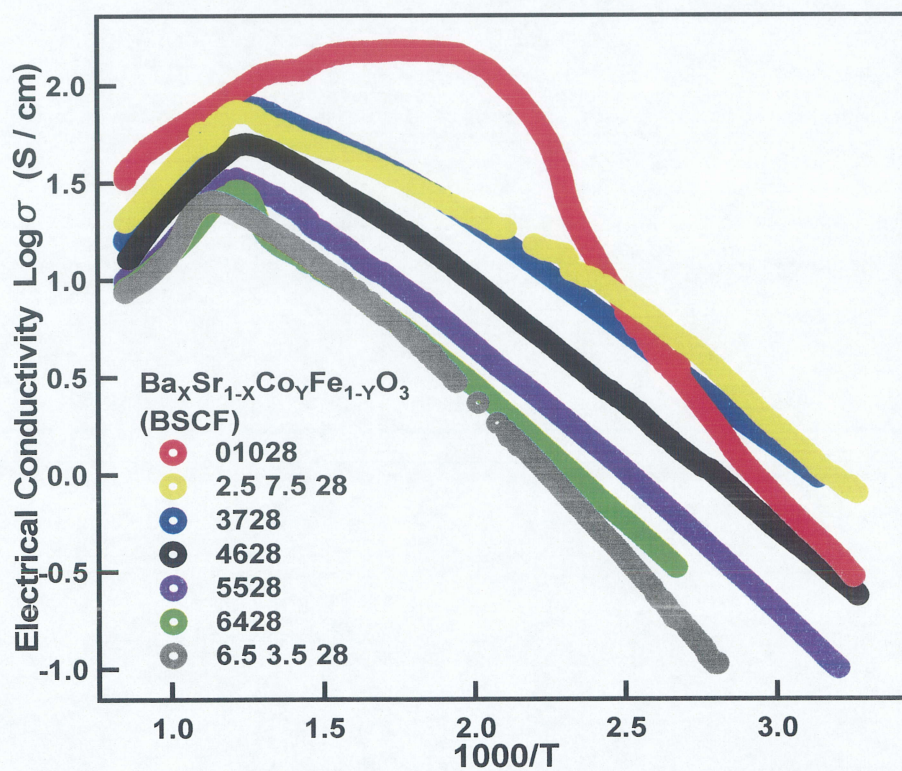


Fig.3-4-3 温度変化による $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の電子導電率

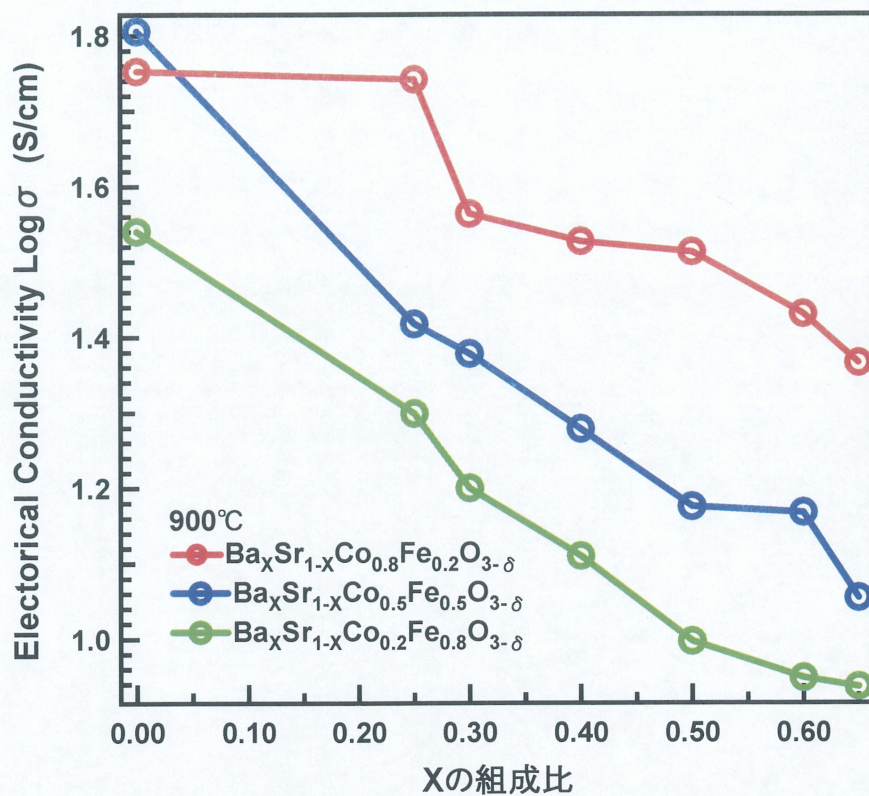


Fig.3-4-4 900°Cにおける BSCF の電子導電率比較

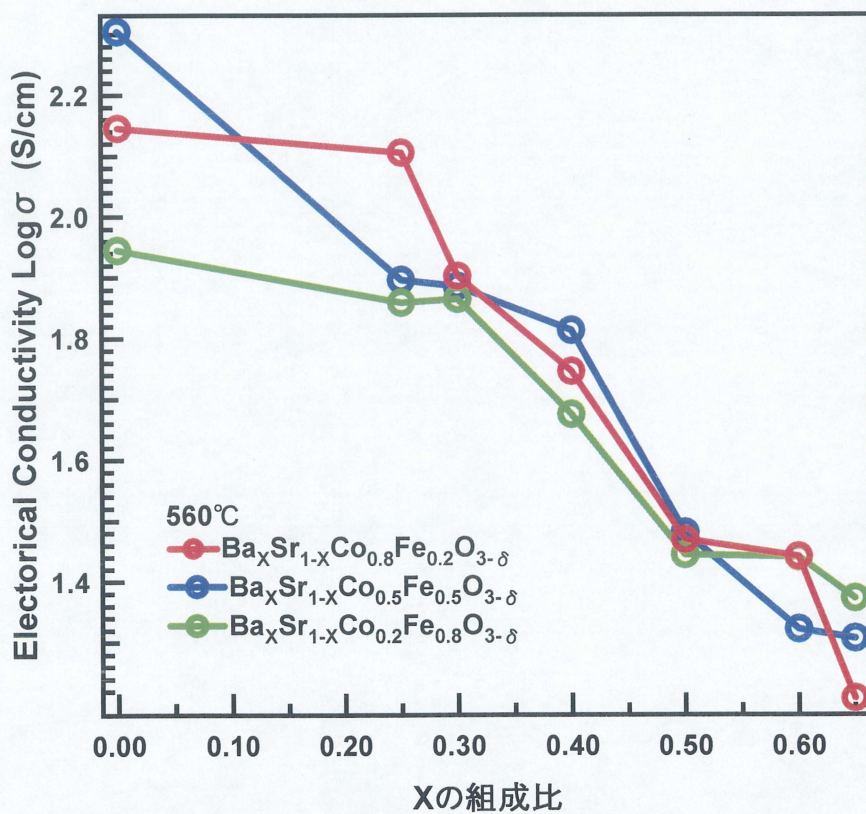


Fig.3-4-5 560°Cにおける BSCF の電子導電率比較

3-5 分極特性測定

分極特性測定を行うにあたって、電解質基板となる YSZ との測定温度での反応性を調べ、電極粒子の焼付け条件の最適化を行ったのち分極特性測定を行った。

3-5-1 YSZ と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の反応性

先行研究から YSZ は 800 °C 以上で他の試料との反応性が分かっている。これによって空気極材料の混合導電率の低下を引き起こすと考えられている。そこで電解質基板となる YSZ 粉末と $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 粉末を用いて、双方の反応の有無を XRD 測定で観察した。今回は YSZ 粉末と $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 粉末の混合物をペーストにし、それを YSZ 基板に 900 °C で焼付けたものを測定試料とした。その結果を Fig.3-5-1-1 に示す。

XRD 測定の結果、YSZ と $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の他に新たなピークが出現した。このことから YSZ は BSCF と反応しているといえる。反応生成物はピークサーチの結果 SrZrO_3 のピークであることが明らかとなった。 SrZrO_3 の出現の背景には、Co による試料の不安定性から Sr と Zr が反応したものと考えられる。

反応生成物である SrZrO_3 は電気抵抗が大きいので、電極性能を低下させることが分かっている。そのため YSZ 基板上に反応制御相として固体電解質材料として広く知られている GDC ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) を導入し、 SrZrO_3 の出現を抑えた。今回は GDC 粉末と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 粉末の混合物をペーストにし、それを YSZ 基板に 900 °C で焼付けたものを測定試料とした。その結果を Fig.3-5-1-2 に示す。

XRD 測定の結果、GDC と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の間に反応生成物と思われる不明なピークが出現することが確認された。しかし、GDC を挟む前と後では BSCF が保護されているため、分極測定用セル作製には YSZ 基板と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の間に GDC を挟むこととした。

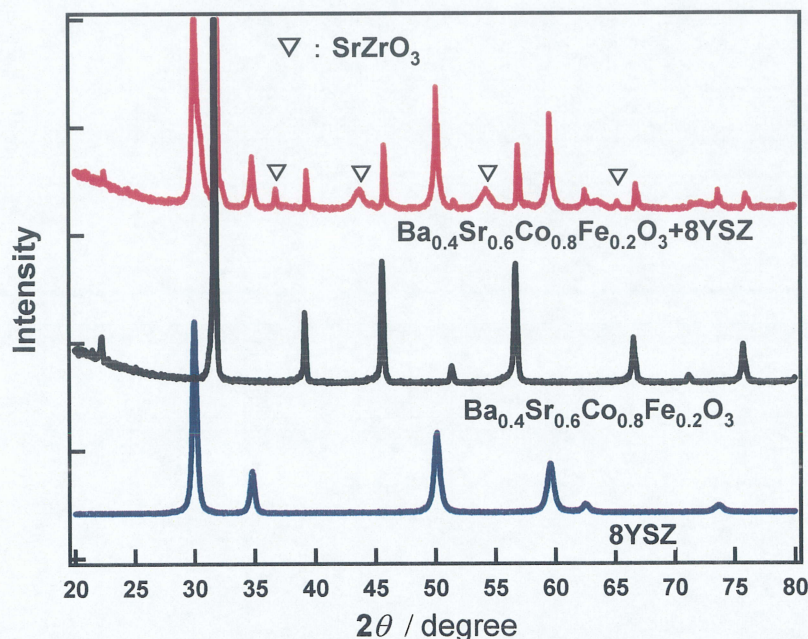


Fig.3-5-1-1 焼付け温度 900°Cにおける BSCF と YSZ の反応性

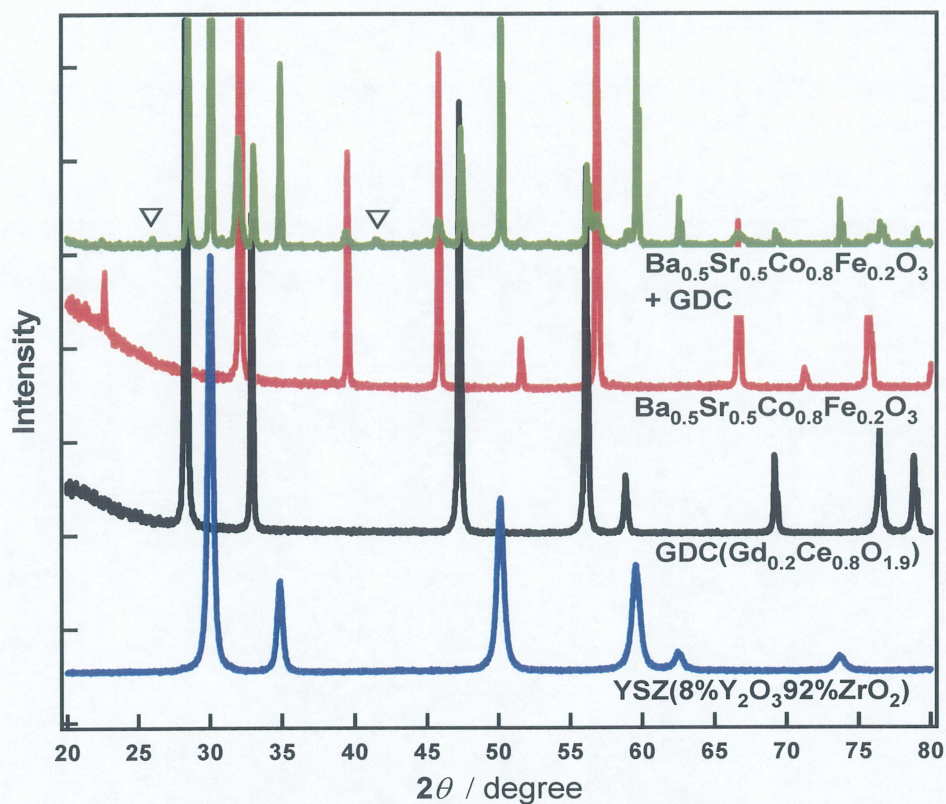


Fig.3-5-1-2 GDC の反応抑制効果

3-5-2 分極測定用セル作製の最適化 (SEM 観察)

3-5-2-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の焼付け条件の最適化

まず、作用極となる $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の 900 °C と 1000 °C の焼付け条件の違いによる粒子状態を Fig.3-5-2-1-1, 3-5-2-1-2 に示す。900 °C で焼付けた電極は粒子が隣り合った粒子と焼結をしているが、多孔性を保っている。しかし 1000 °C で焼付けた電極は完全に粒子同士が焼結し粒子成長していることから多孔性が失われており、三相反応界面面積やガス拡散の面で優位性がないと考え、900 °C を最適な焼付け温度とした。

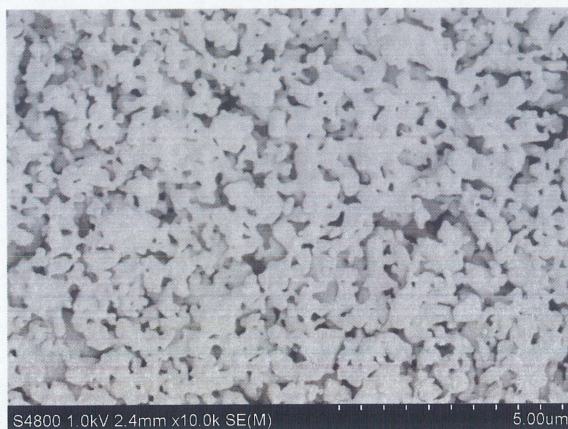


Fig.3-5-2-1-1 BSCF5582 900°C

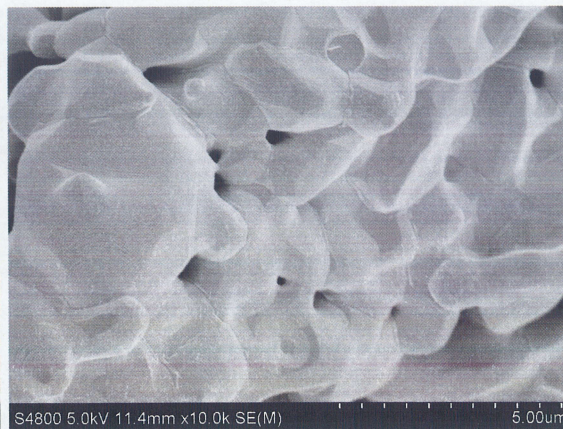


Fig.3-5-2-1-2 BSCF5582 1000°C

3-5-2-2 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (GDC) の焼付け条件の最適化

GDC ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) の焼付け条件の違いによる粒子状態を Fig.3-5-2-2-1 から 3-5-2-2-3 に示す。焼付け温度が上昇するに従って、徐々に焼結が進行していることが分かる。今回、焼結具合（多孔性）、接着性の観点から各温度で焼結した GDC を評価した。1100 °C で焼付けをした GDC は、電解質との接着性は堅くはがれにくいですが、粒子同士が焼結しておらず、反応制御膜として働きにくいと考えられる。1200 °C で焼付けをした GDC は一部粒子同士が焼結して粒子成長しており、かなり多孔性が失われている。また電解質との接着もよく、はがれにくいことが確認できた。1300 °C で焼付けをした GDC は、全体的な焼結の進行により多孔性が完全に無くなり、反応制御膜として最もよいであろう焼結具合であった。しかし YSZ 基板との接着性に問題があり、スクリーン印刷の際に容易に剥離し、もろいことが確認できた。以上より、GDC の焼付けは 1200 °C を最適な焼付け温度とした。

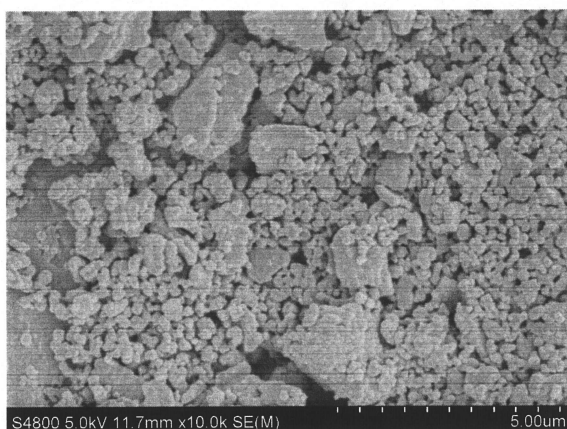


Fig.3-5-2-1 GDC 1100 °C

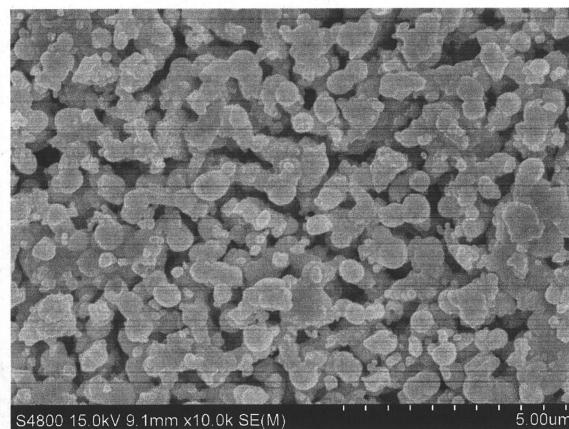


Fig.3-5-2-2 GDC 1200 °C

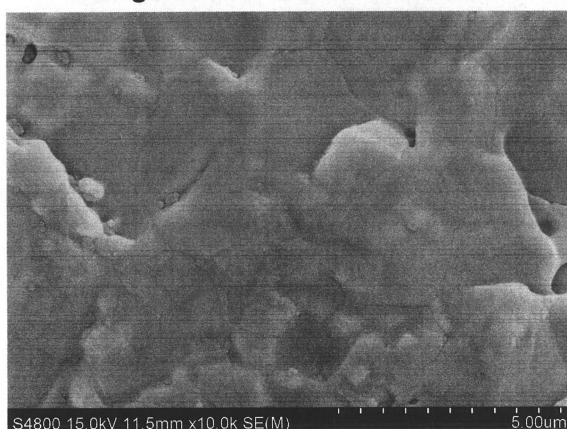


Fig.3-5-2-2-3 GDC 1300 °C

GDC 焼付け温度	焼結具合（多孔性）	接着性
1100 °C	×（粒子が焼結していない）	○（堅い）
1200 °C	△（一部の粒子同士が焼結している）	○（堅い）
1300 °C	○（全体的に焼結が進んでいる）	×（もろい）

3-5-2-3 Pt + ZrO₂ (Pt ポーラス) の焼付け条件の最適化

対極となる Pt + ZrO₂ (Pt ポーラス) の 900 °C と 1000 °C の焼付け条件の違いによる粒子状態を Fig.3-5-2-3-1, 3-5-2-3-2 に示す。900 °C で焼付けた電極は非常に多孔であり、なおかつ粒子間の導電パスが得られているのが分かる。しかし 1000 °C で焼付けた電極は完全に粒子同士が焼結し、多孔性が失われていることから、ガス拡散の面で優位性がないと考え、900 °C を最適な焼付け温度とした。

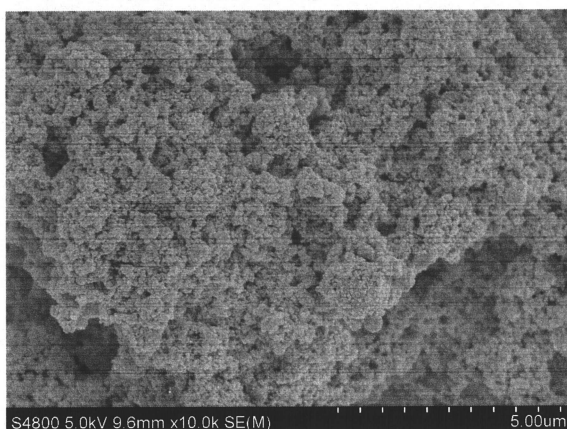


Fig.3-5-2-3-1 Pt ポーラス 900 °C

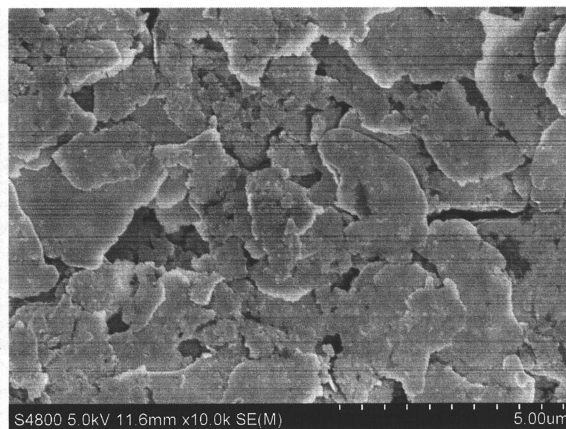


Fig.3-5-2-3-2 Pt ポーラス 1000 °C

3-5-3 分極特性測定

Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O₃ (BSCF) の 700 °C における分極特性測定の結果を Fig.3-5-3-1 から 3-5-3-3 に示す。Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ と Ba_xSr_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 組成は Ba 置換量を増加させるに従い過電圧が増加することが分かった。つまり、分極は格子長さや酸素欠損量とはリンクしないといえる。また Ba_xSr_{1-x}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 組成はあまり Ba 置換量による分極変化は見られず Ba 置換量による影響が少ないと思われる。Ba_xSr_{1-x}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 組成と Ba_xSr_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 組成では、同じ Ba 置換量の場合 Ba_xSr_{1-x}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 組成の方が過電圧は低く、Ba_xSr_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 組成の Sr のみと同じ程度に分極である。

また Fig.3-5-3-1 に既存材料として広く知られている La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) をトレースに加え Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ と比較した。LSCF は Ba_{0.25}Sr_{0.75}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ と同程度の過電圧を示しており、Ba 無しの SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ は LSCF より微妙であるが低い過電圧を示した。加えて Fig.3-5-3-4 (a),(b),(c) で、低温域での LSCF と SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ を比較させ、SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ の低温での優位性を見た。500 °C から 700 °C に温度が上昇するに従い、高電流密度領域における LSCF と SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ の過電圧の差が小さくなっている。このことから言えることとして、SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ は LSCF に比べ低温域での使用が向いていると考えられる。電子導電性の面において SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ は LSCF に比べ劣っているという結果(《3-4 Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-δ} (BSCF) の電子導電率》より)であったが、分極特性の面ではその逆の結果となった。おそらく作用極における酸素透過性が、大きくこの挙動に影響を与えていると考えられる。

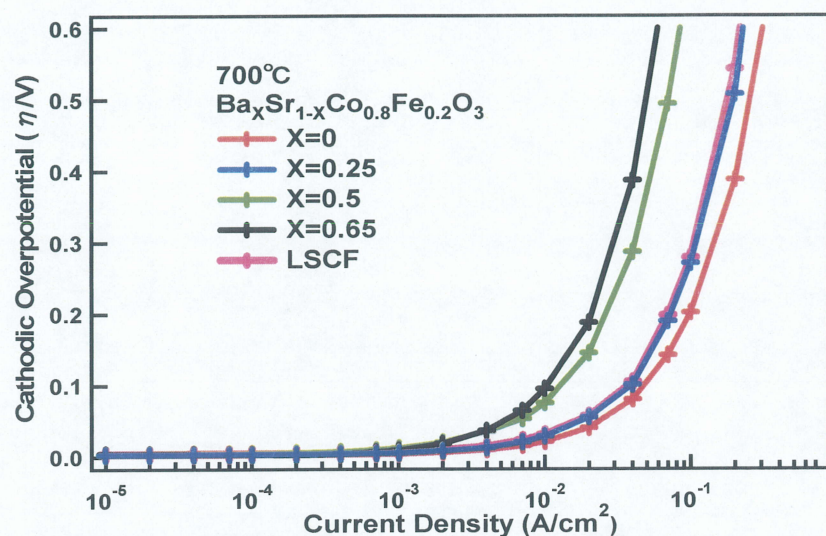


Fig.3-5-3-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の分極特性カーブ

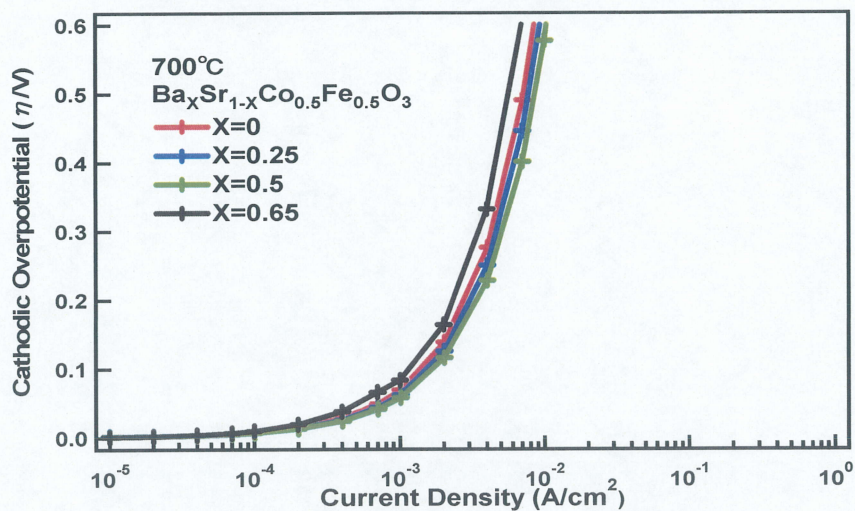


Fig.3-5-3-2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ の分極特性カーブ

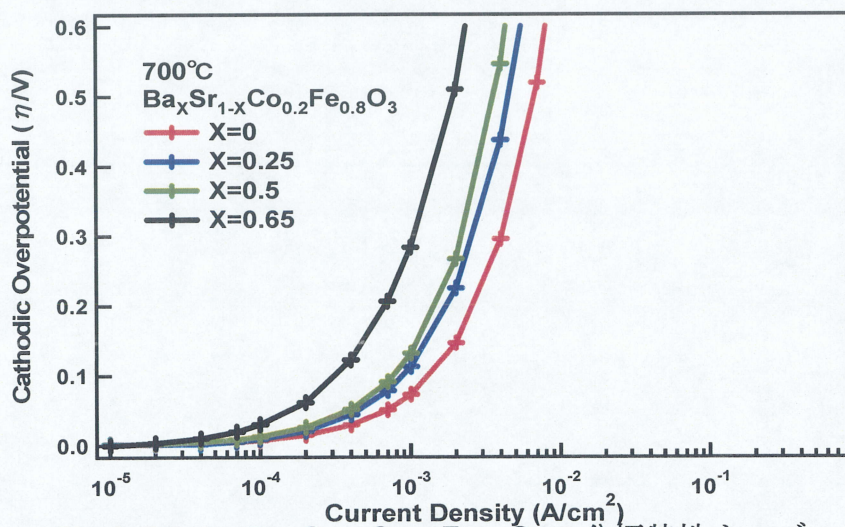


Fig.3-5-3-3 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の分極特性カーブ

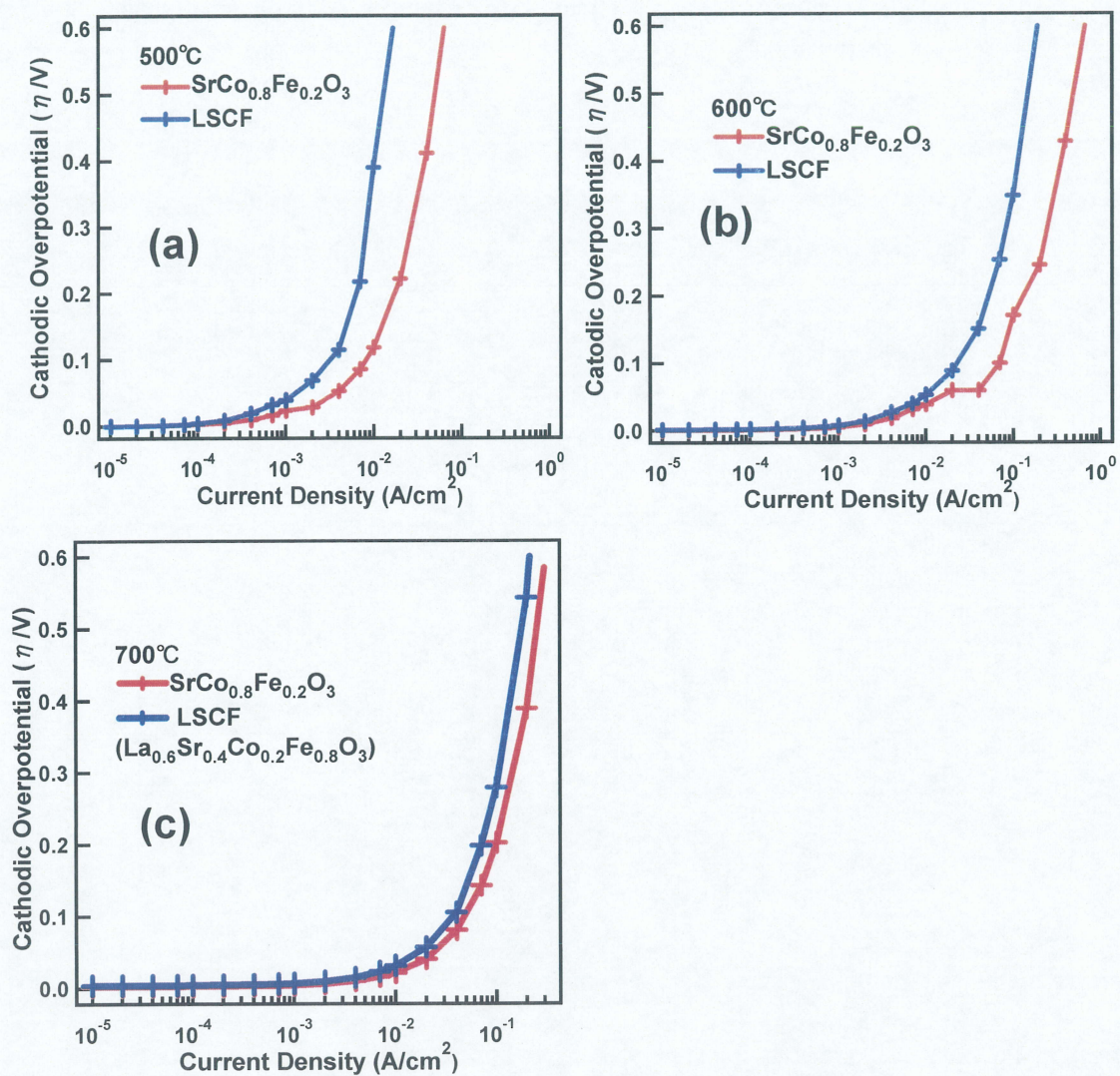


Fig.3-5-3-4 LSCF と $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ の分極特性カーブ比較
 (a) 500 °C、(b)600 °C、(c)700 °C

3-6 酸素透過能測定

酸素透過能測定を行うにあたって、測定試料となる圧粉体の焼結試料（気体分離膜）の密度を調べ、SEM 観察をしたのち酸素透過能測定を行った。

3-6-1 焼結試料の密度測定と SEM 観察

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (BSCF) の圧粉体の焼結条件の決定に $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 系を用いて密度測定を行った。その結果を Fig.3-6-1 に示す。

相対密度はすべての組成で 90 %以上の緻密性を確認することができた。しかし 90 %で気体分離膜に利用できるかを評価するために、SEM で焼成後のペレット（膜）表面・断面を観察し、評価をした。なお焼成後のペレット表面は非常に荒れており、緻密性を観察するには難しかったので、表面をサンドペーパーで削った。その結果を Fig.3-6-1-2 に示す。ペレット表面においては滑らかな部分と粗い部分があるが、全体として粒界はほとんど観察できず、気体分離には十分な緻密性であることが確認できた。また断面においても小さな孔が確認できるが、膜断面全体から見てもほとんど見当たらない。また粒界も全く確認できないことから、十分気体分離できる膜であると評価できる。

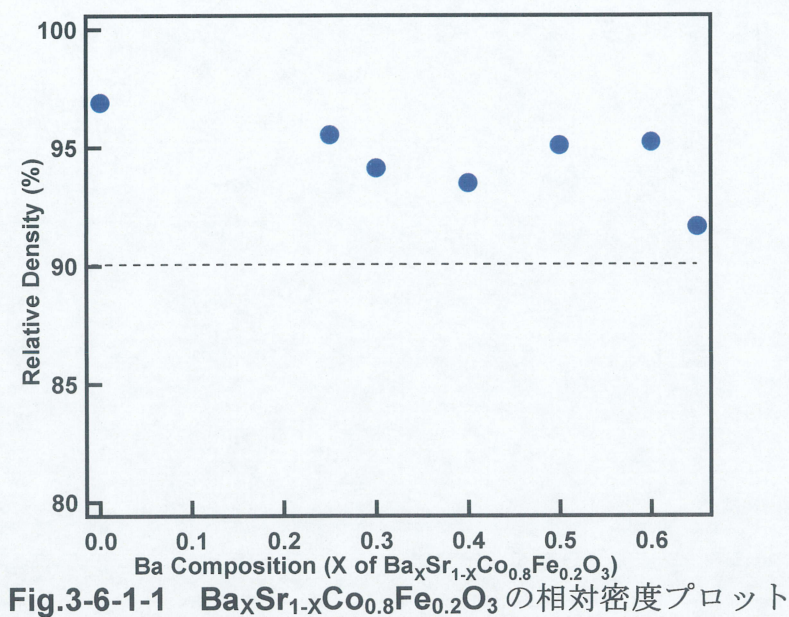


Fig.3-6-1-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の相対密度プロット

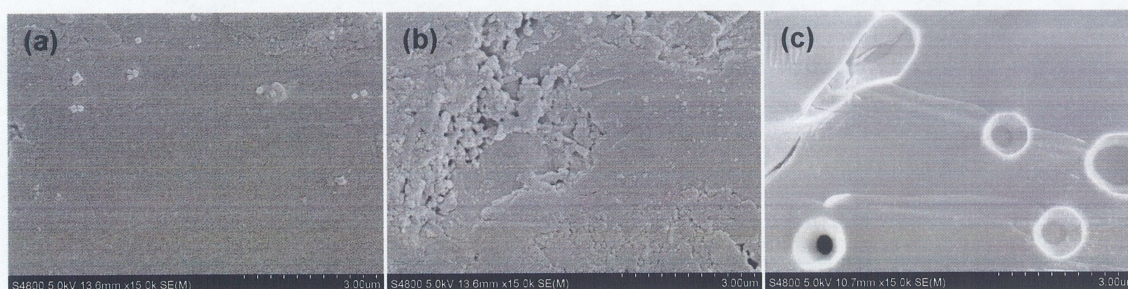


Fig.3-6-1-2 固相法で作製したペレット膜の SEM イメージ
(a) 表面（滑らかな部分）、(b) 表面（粗い部分）、(c) 断面

3-6-2 酸素透過能測定

3-6-2-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の酸素透過能測定

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ の酸素透過能測定の結果を Fig.3-6-2-1-1 から 3-6-2-1-5 に示す。この測定には膜厚 1 mm から 2.5 mm の膜（ペレット）を用い、900 °C から 600 °C までの範囲で測定を行った。

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率の温度依存性の結果を Fig.3-6-2-1-1, 3-6-2-1-3 に示す。結果より温度の増加に従い酸化物イオン導電率が増加していることが分かる。このことから電子伝導の活発化や酸素欠損の増加が酸化物イオン導電率の増加に関連していることが分かる。さらに、900 °C においてはどの組成もあまりイオン導電率の違いが見られない。加えて細かく酸化物イオン導電率の低下の仕方を見てみると、弧を描くように低下している。高温域（900 °C から 750 °C）ではイオン導電率の変動は小さく、700 °C 以下ではイオン導電率の低下率が大きい。よって BSCF の組成比変化による酸化物イオン導電率を比較する場合、700 °C 以下におけるイオン導電率の値、800 °C から 700 °C へのイオン導電率の低下率がこの測定での重要ポイントといえる。

以上を踏まえて、Fig.3-6-2-1-1, 3-6-2-1-3 を組成比依存性のグラフに作り替え、Fig.3-6-2-1-2, 3-6-2-1-4 に示す。その結果 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 系では $X=0.5$ で、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 系では $X=0.3$ で最大値をとることが分かった。一般的に酸素の還元反応は、電極の微細構造や酸素不定比性によってもたらされる反応機構の違いから最大値をもつ曲線に変わることがあることが報告されている。そのため組成比を振る幅を細かくすることで、さらなる最適化ができると思われる。また BSCF の最適組成を決定するため、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 系と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 系の酸化物イオン導電率の比較を Fig.3-6-2-1-5 に示す。その結果、800 °C また 700 °C において、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 系のイオン導電率のほうが $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 系のそれより高いことが分かった。これはおそらく、電子導電率の違いによって電子の伝導しやすさが異なることによると考えられる。電子が伝導しやすいと、酸素の吸着・解離過程で多くの酸素と反応でき、酸化物イオンを拡散過程に持ち込むことができる。よって $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 系は $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 系より高いイオン導電性を持つといえる。

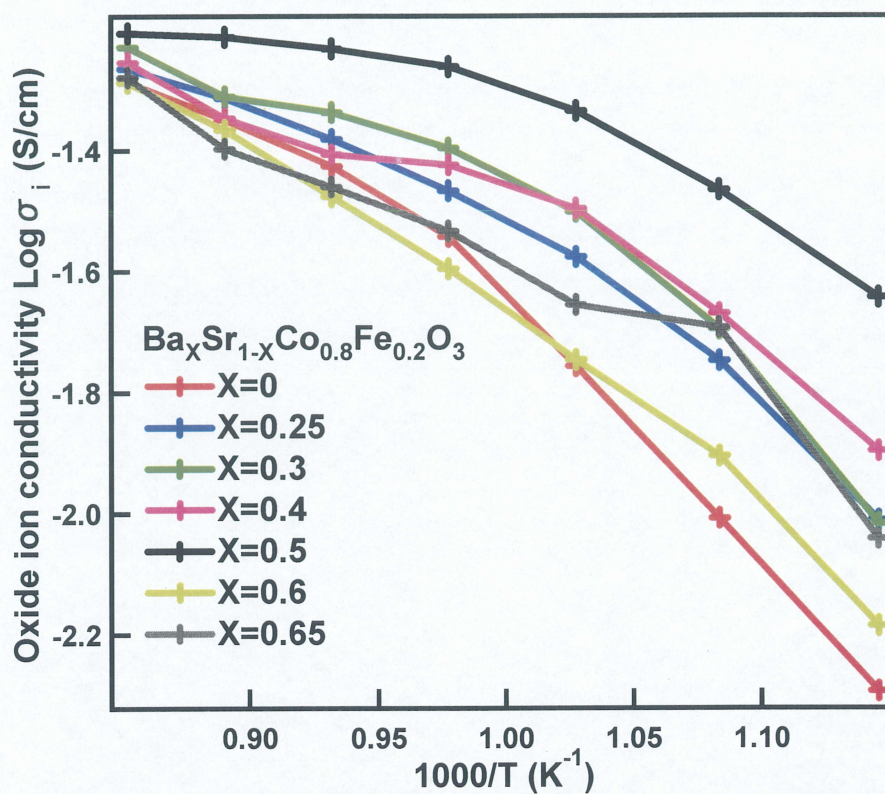


Fig.3-6-2-1-1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率の温度依存性

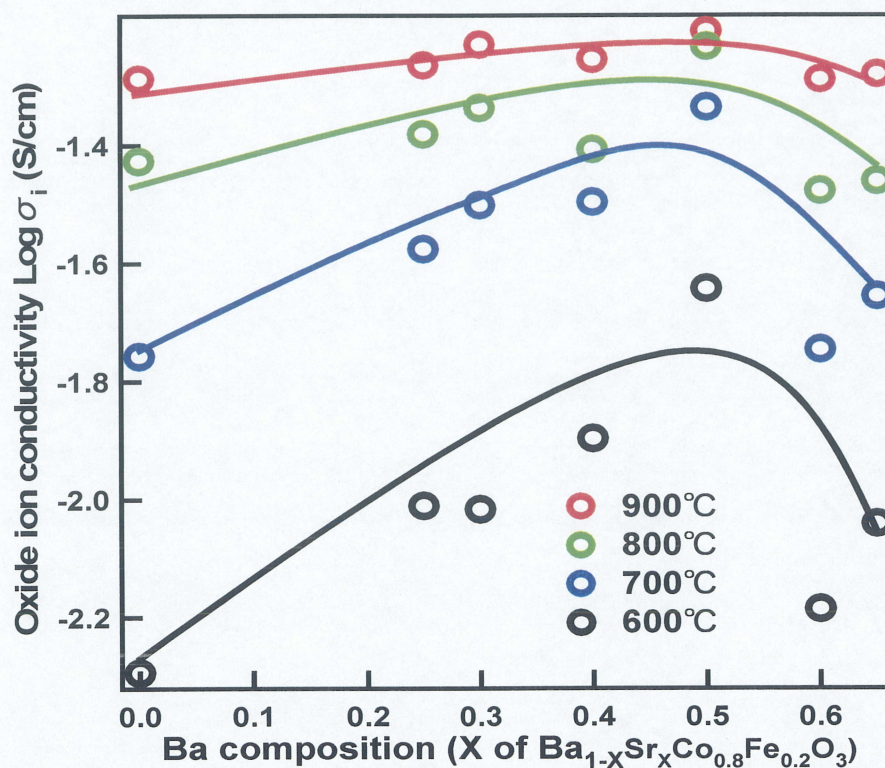


Fig.3-6-2-1-2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率の組成比依存性

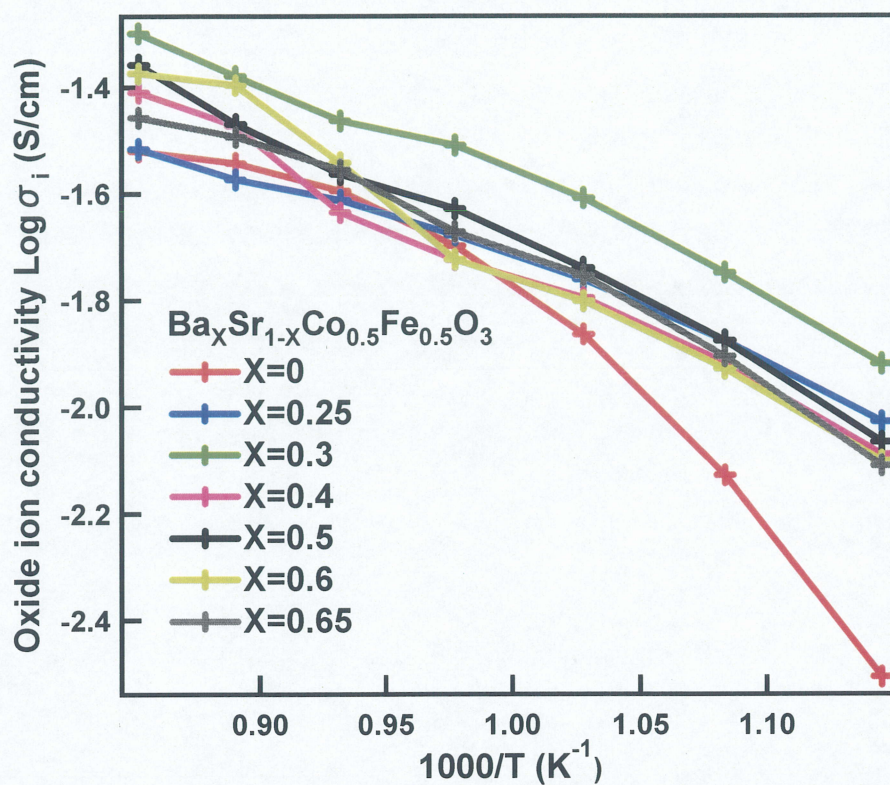


Fig.3-6-2-1-3 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率の温度依存性

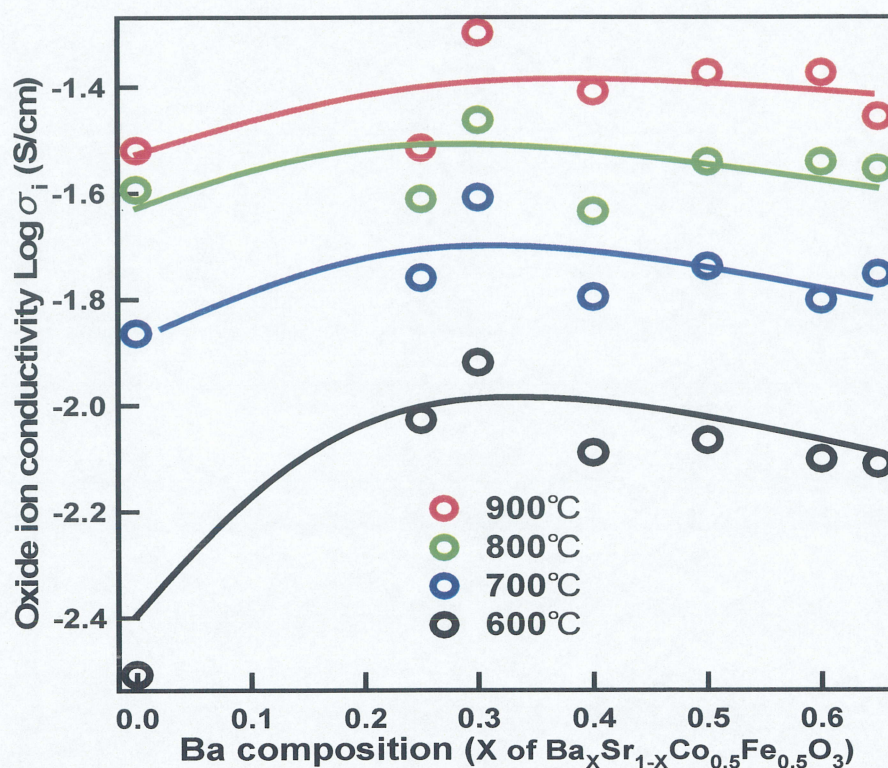


Fig.3-6-2-1-4 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率の組成比依存性

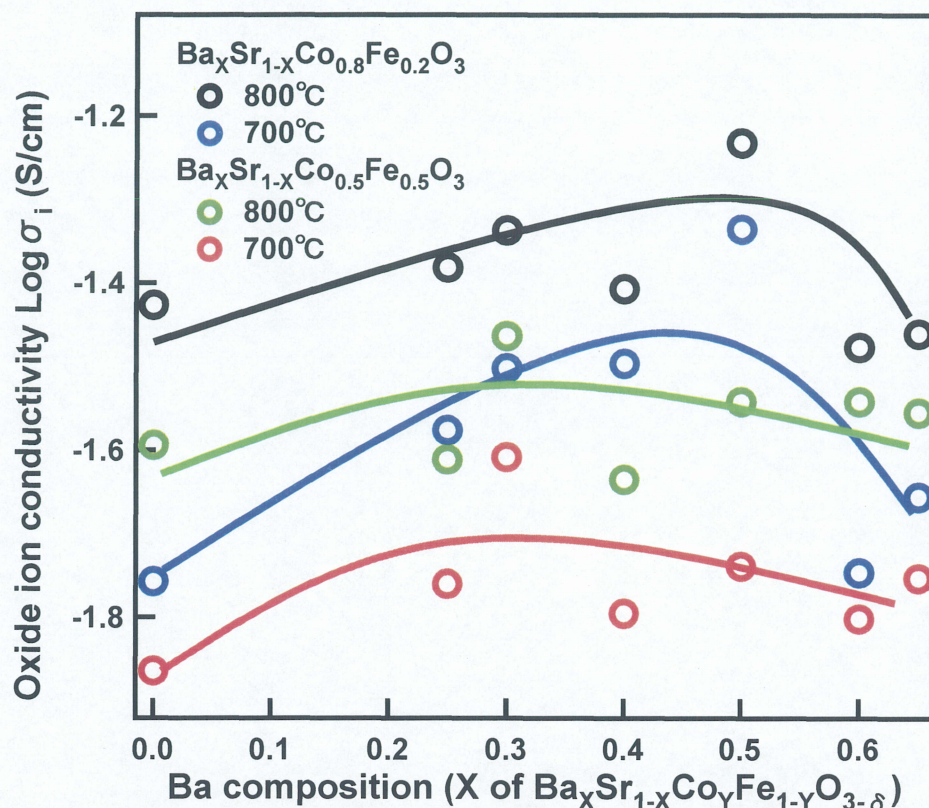


Fig.3-6-2-1-5 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の 800 °C, 700 °C における酸化物イオン導電率の比較

3-6-2-2 合成法の違いによる酸素透過性

3-6-2-2-1 各合成法によって作製した膜の観察

酸素透過能を測定する前に、錯体重合法によって作製した膜の表面・断面を SEM で観察することで緻密性を評価した。その結果を Fig.3-6-2-3-1 に示す。

固相法同様、膜表面には滑らかな部分と粗い部分があり、あまり固相法で作製した膜 (Fig.3-6-1-2) と違いは見られなかった。しかし断面は固相法で作製した膜に比べて孔も小さく、少ないことが確認できた。また相対密度の面では、固相法で作製した膜の相対密度 (Fig.3-6-1-1) より高い 97.10 % であり、より緻密性の良い膜であることが確認できた。

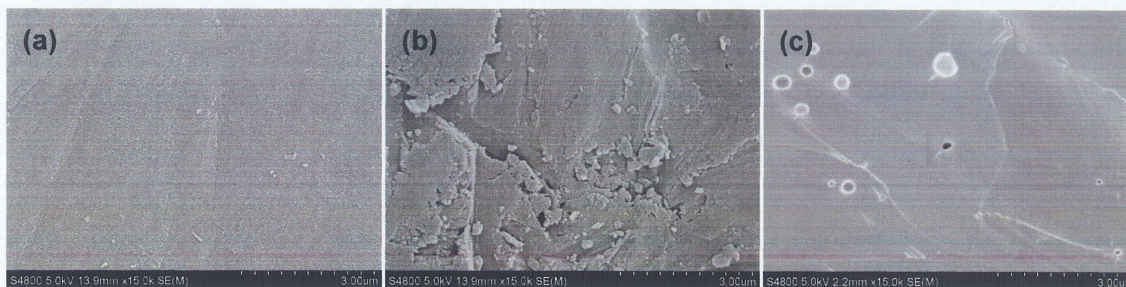


Fig.3-6-2-2-1 錯体重合法で作製した膜の SEM イメージ
(a) 表面 (滑らかな部分)、(b) 表面 (粗い部分)、(c) 断面

3-6-2-2-2 各合成法によって作製した膜の酸素透過能

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の合成法の違いによる酸素透過量の違いを Fig.3-6-2-2-2 に示す。測定には膜厚がほぼ同程度のものを使い測定を行ったが、錯体重合法で作製した膜のほうが高温域で高い酸素透過性を示した。しかし、低温域では固相法で作製した膜のほうが高い酸素透過性を示した。この挙動に対してさまざまな原因が考えられるが、酸素透過量を向上させた原因と低下させた原因についてそれぞれ一つ挙げた。

まずは酸素透過量を向上させた原因として、試料の分散性の向上が挙げられる。錯体重合法は試料作製において、原子イオン単位で構成原子が接触し、反応するので、酸化物同士の接触で反応する固相法と比べて原子の分散がよくなる。このことにより、障害（不純物等）の少ないペロブスカイト構造内を容易に酸素が透過できたと考えられる。

一方、酸素透過量を低下させた原因として、測定時における空気リークが挙げられる。錯体重合法で作製した膜では約 2 %程度の空気リークであるのに対して固相法で作製した膜では約 4～10 %程度の空気リークが確認される。おそらく膜の緻密性の違いが 750℃以下（酸素透過量が少ない領域）で大きく効いてきたため酸素透過量に違いがでたと考えられる。

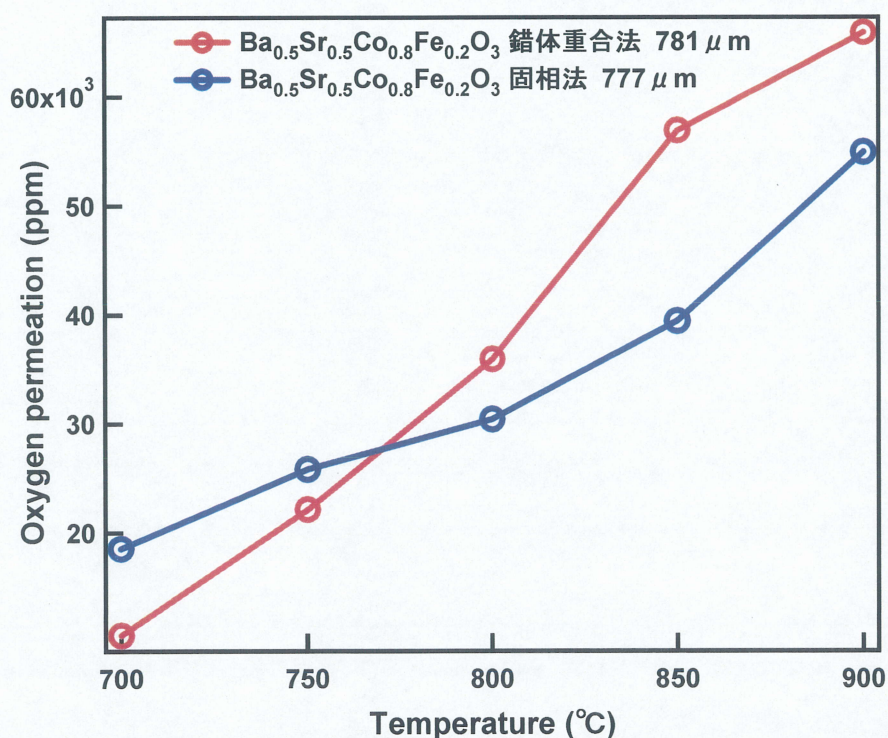


Fig.3-6-2-2-2 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の合成法の違いによる酸素透過量の違い

合成法	900℃における空気リーク量の割合
固相法	4～10 %程度
錯体重合法	2 %程度

3-6-3 酸素透過における表面反応

酸素透過能の表面反応を評価するにあたり、膜厚を振りわけた時の酸素透過量変化と表面処理した時の酸素透過量変化に注目した。

3-6-3-1 酸素透過能膜厚依存性

酸素透過の過程は一般に 3 つに分けられる。

- ① 酸素の吸着解離
- ② 酸化物イオンの拡散
- ③ 酸素の放出

の 3 つの過程で透過する。しかしながらどの過程が反応律速となるかはよく分かっていないのが現状である。そこで電極材料を塗布するなど反応性を改善できるのであれば、表面での反応性の向上につながり、高い酸素透過性を得られると考えられる。そこで膜厚を変えたときの酸素透過量、酸化物イオン導電率の変化を調べ、律速段階を特定した。

厚膜 (0.8~1.9 mm) での酸素透過量、酸化物イオン導電率の変化を Fig.3-6-3-1-1, 3-6-3-1-2、薄膜 (0.8~1.9 mm) での酸素透過量、酸化物イオン導電率の変化を Fig.3-6-3-1-3, 3-6-3-1-4 に示す。

厚膜の酸素透過量のグラフより、酸素透過量は膜厚が薄くなるにつれ透過量が増加していることが分かる。またイオン導電性のグラフからほとんどグラフに傾きがないことから内部での律速になっていると考えられる。しかし、800 μm 位から挙動に変化が見られる。おそらく律速段階が変わったことに起因すると考えられる。

薄膜の酸素透過量のグラフでは、500 μm 以下の領域では大きく透過量にばらつきが見えているが、近似的に見ると膜厚が薄くなるにつれ透過量が増加しているのが分かる。しかし、かなり変化は微少であることから、酸素透過は「膜表面の酸素-酸化物イオンの吸着解離段階」が透過律速であると考えられる。

その他膜厚変化による透過量依存性が出ない理由として考えられるものは、①膜内部から酸素が抜けるため、②毎回空気リーク量が異なるための 2 つがある。①について、TG のグラフ (3-2) で言及したように、高温域で酸素放出による重量変化が起きている。厚膜であればあるほど内部から多くの酸素が放出されるので、厚膜であっても透過量の低下が見られなかったのではないと思われる。②について、相対密度のグラフ (3-6-1) が関連していると考えられる。膜の相対密度は各膜で異なっており、加えて高相対密度であっても膜内部に存在する孔の数を制御することができない。そのため、毎回空気リーク量が異なってくると思われる。以上①,②は仮説であるが、膜厚依存性変化を述べる上で切り捨てることができない要素であることは確かである。

また、膜厚を変えても酸化物イオン導電率の変化があまり見られなかったので、先ほど述べた「膜表面の酸素-酸化物イオンの吸着解離段階が律速」を裏付ける結果といえる。

しかし、実際には酸素の吸着解離が完全に律速段階であるという断言はできない。なぜなら膜厚 100 μm 以下での測定を行っていないためである。極端に言えば、もし 100 μm 以

下で急激に酸素透過量が増えたら、100 μm 以上では透過律速は内部拡散になるためである。そのため、まだ律速段階を断言することはできない。律速段階の完全な特定には薄膜用の実験系の確立が必須といえる。

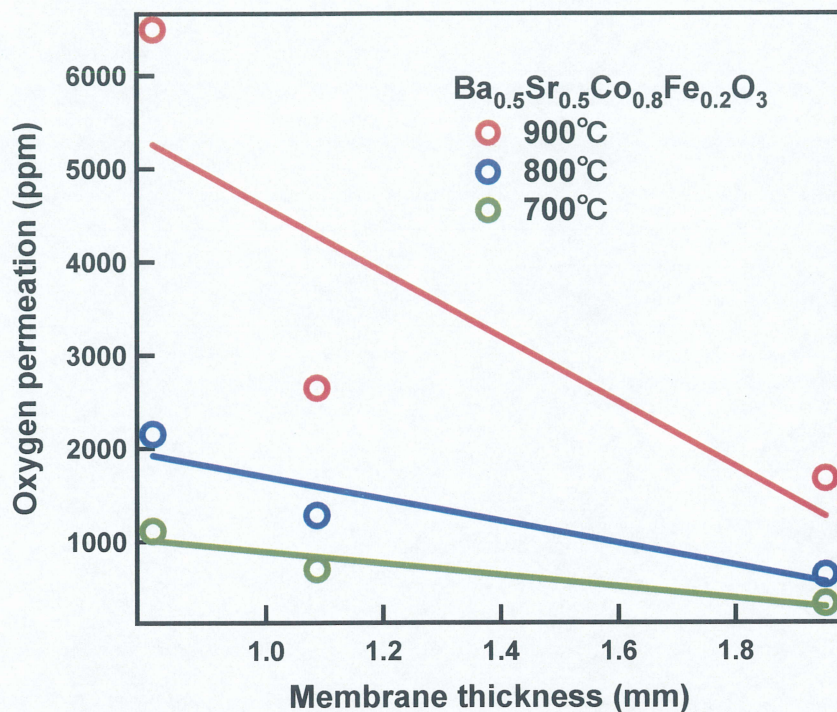


Fig.3-6-3-1-1 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸素透過量膜厚依存性 (厚膜)

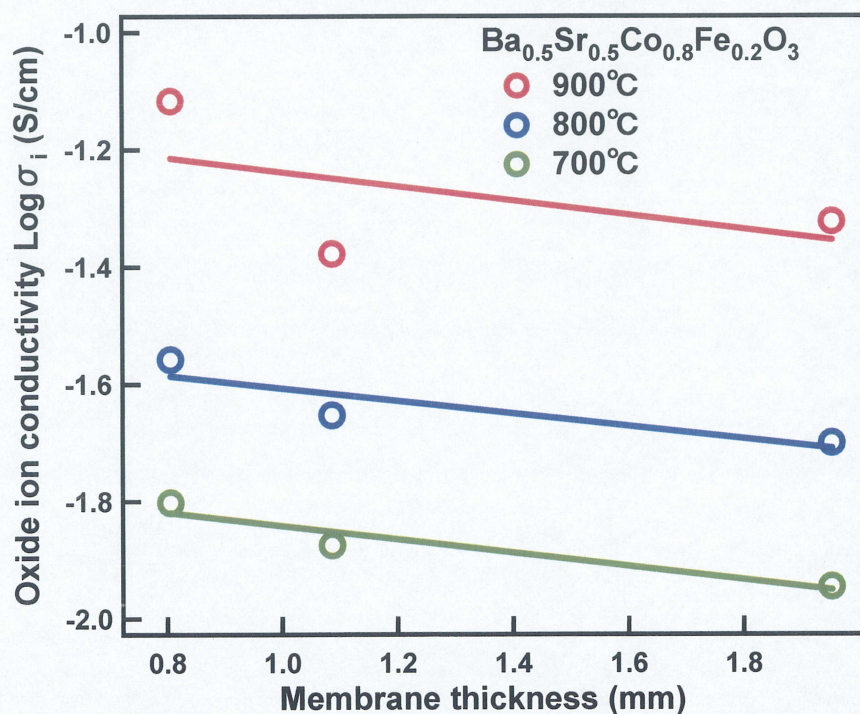


Fig.3-6-3-1-2 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率膜厚依存性 (厚膜)

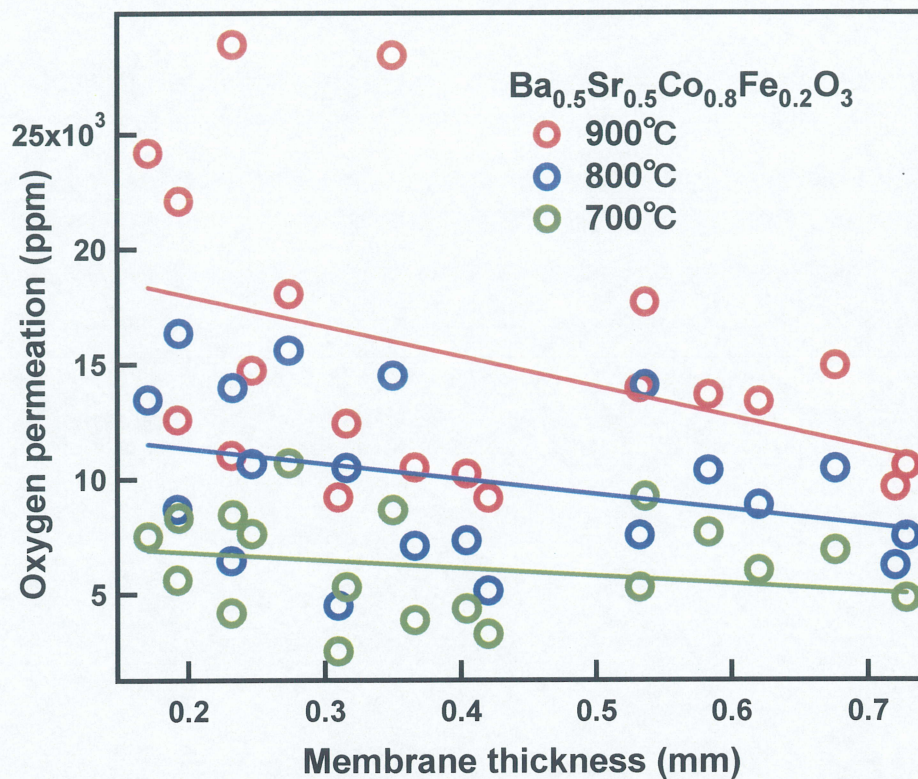


Fig.3-6-3-1-3 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸素透過量膜厚依存性 (薄膜)

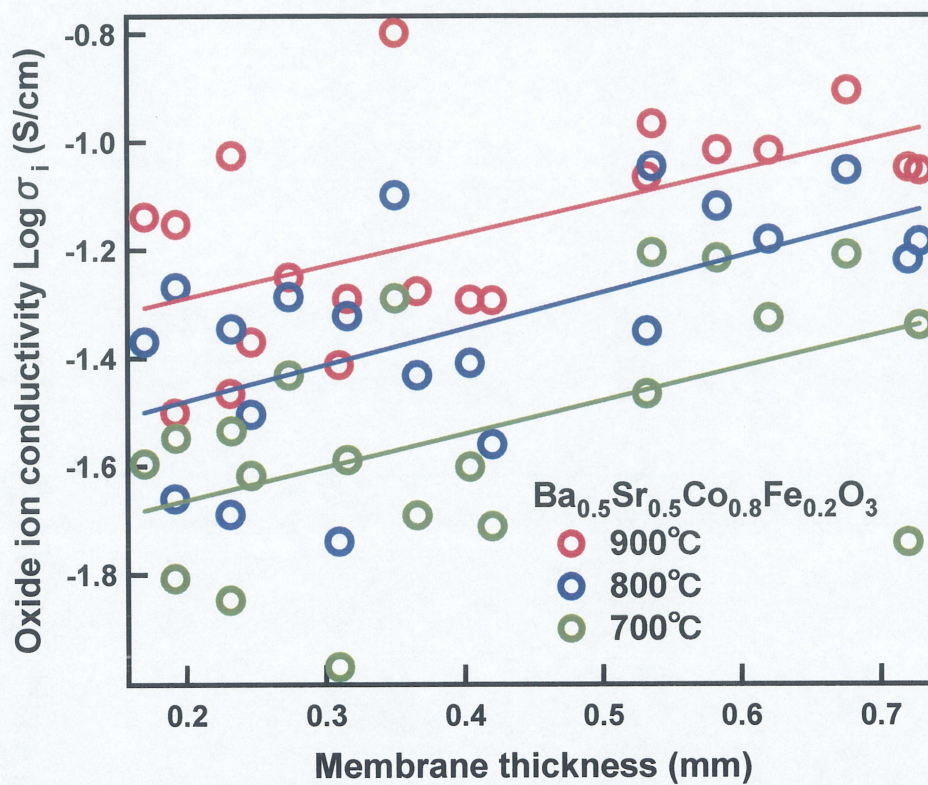


Fig.3-6-3-1-4 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率膜厚依存性 (薄膜)

3-6-3-2 酸素透過膜の表面処理

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (BSCF) は焼成時の雰囲気によって酸素欠損量を変化させる (3-3 ヨードメトリー測定より) など、気体雰囲気の違いによって構造が変化しやすい。酸素透過能測定は空気雰囲気下で行っているが、透過酸素のスweepに He を使っているため He 供給側表面は不活性雰囲気になっている。そこで He 供給側表面の安定性を XRD による構造解析、SEM 観察、電子導電率の面で評価することとした。その結果次第で膜表面への表面改質をすべきかを考察した。

3-6-3-2-1 酸素透過能測定用膜の安定性

酸素透過能装置を用いて、酸素透過能測定同様に測定膜の上面に空気を流し、下面から He を流し、900 °C、30 分間加熱した。この安定性測定の膜には、GDC を焼付けた YSZ 基板上に $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ をスクリーン印刷して焼付けたものを使った。この安定性の結果を Fig.3-6-3-2-1-1 から 3-6-3-2-1-3 に示す。

Fig.3-6-3-2-1 より、30 分間 He 雰囲気下で加熱した $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ には不純物ピークとして CoO がはっきりと現れた。また他にも不明なピークが現れており、ピークサーチでは一致するものが見つからなかったが、おそらく構成物質である Ba, Sr, Co, Fe 系の酸化物であると考えられる。さらに、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ のオリジナルのピークも各所で消え、結晶性も低下している。このことから、不活性雰囲気において BSCF は酸化物に分解するといえる。

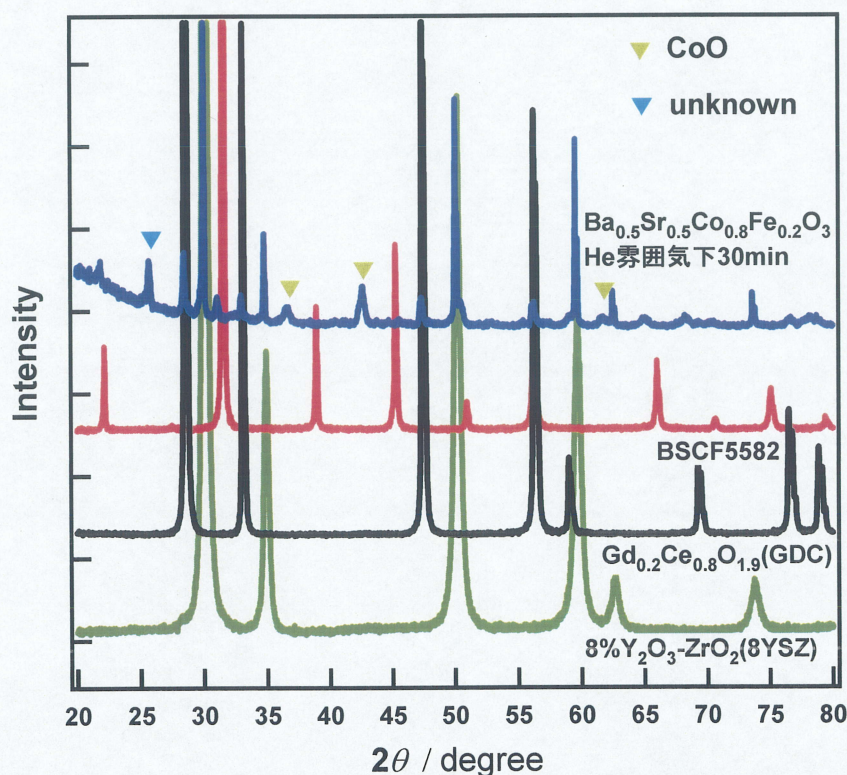


Fig.3-6-3-2-1-1 酸素透過能測定用膜の He (不活性ガス) 雰囲気下安定

続いて、酸素透過能測定後の膜表面の様子を SEM にて観察した。なぜなら、酸素透過測定後の膜の He 供給側表面の中心部分 (He ガスの噴射口に一番近い部分) が若干白く変色していることが目視で確認できたためである。その観察結果を Fig.3-6-3-2-1-2 に示す。

(a) は測定後膜の全体イメージである。赤い丸の部分 (b) は He ガスの噴射口に一番近い部分であり、青い丸の部分 (c) は He ガスの噴射口から比較的遠い部分を表している。

(b) を見ると、全く緻密ではなく粒界が見られる。また各粒子内に無数のクラックが入っている。このことから、BSCF は不活性雰囲気中でガス (主に O_2) を多量に放出し、それに起因して多くのクラックが生じ、緻密性が失われると考えられる。(c) も同様に緻密性が失われているが、(b) に比べると比較的緻密であり、または粒子内にクラックが入っていない。したがって、He による分解作用は局所的で He 供給側表面全体に及んでいるわけではないが、緻密性は失われるといえる。

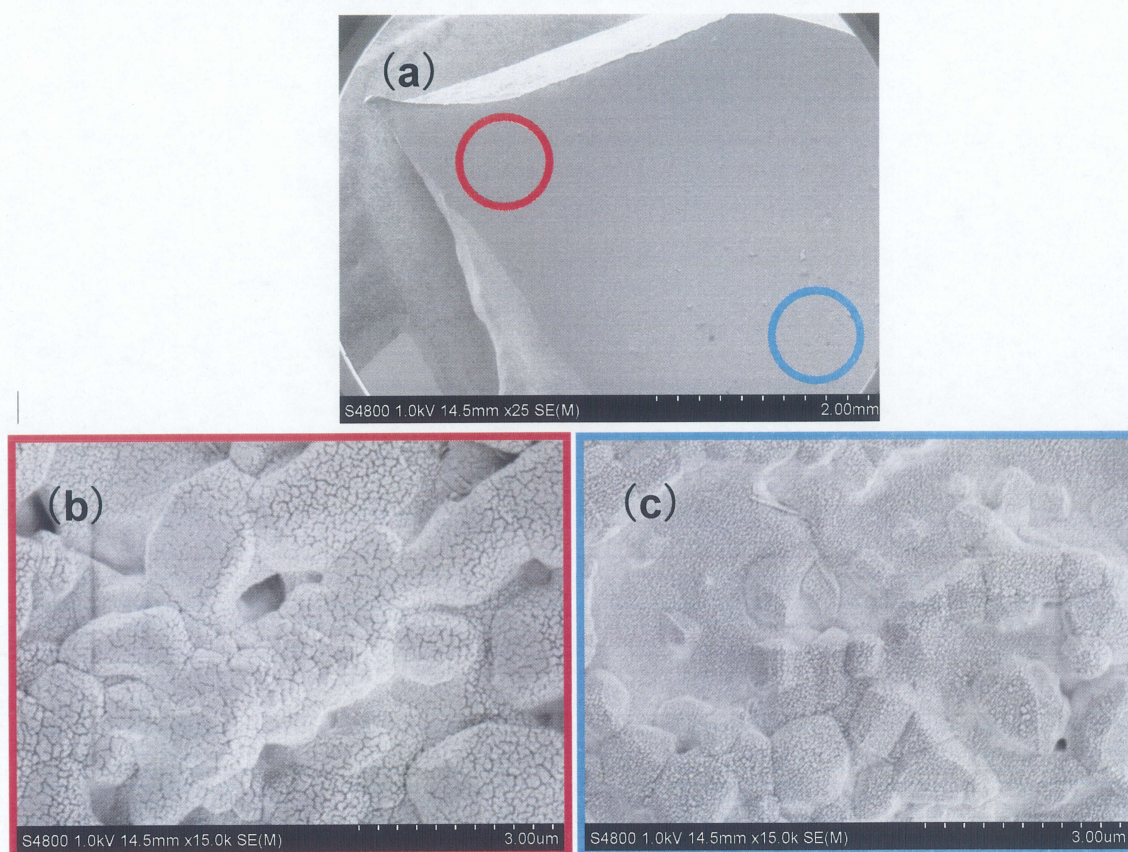


Fig.3-6-3-2-1-2 酸素透過能測定後の He 供給側表面の SEM イメージ
(a) 全体イメージ、(b) 中心部分、(c) 中心から外れた部分

SEM で確認した通り、He 供給側表面は分解が起こっているため、緻密性だけではなく他の特性も変化している可能性が考えられる。そこで、He 供給側表面の電子導電性を測定することにした。測定は実験の 2-5 に示した方法に従い、He 雰囲気中で測定を行った。測定試料には $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ を用いた。その結果を Fig.3-6-3-2-1-3 に示す。

He 雰囲気下で昇温中に測定した $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ は、400 °C 付近 ($1000/T = 1.5$) まで空気雰囲気の電子導電率とほぼ変化がなかったが、400 °C 以上になると急激に低下する。一度高温域で上昇するが、1.2 S/cm までであった。また降温中に電子導電率は常に右下がりであり、電子導電率が元に戻ることはなかった。よって He 雰囲気下における電子導電率の変化には可逆性はないといえる。

これの電子導電率の低下には、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ が電子導電率の低い酸化物に分解されたためと考えられる。このことから推移されることの一つとして、酸素透過能測定における He 供給側表面が酸素透過の律速になるということである。その理由として、He 供給側表面の緻密性や電子導電率の低下が酸素透過膜中の電子の可動性（空気供給側表面に小さく分極していると考えられる）を下げると思われるためである。

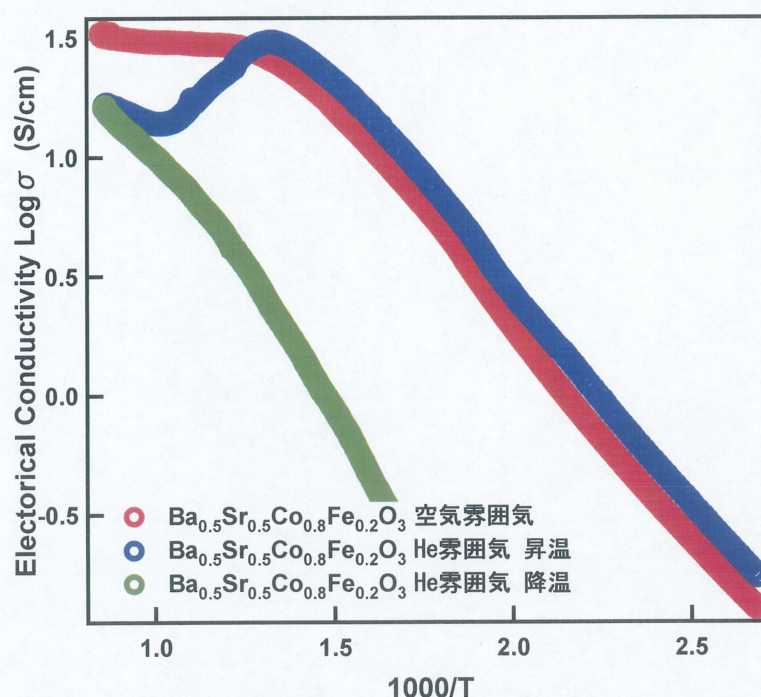


Fig.3-6-3-2-1-3 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の気体雰囲気の違いによる導電率

3-6-3-2-2 表面処理膜の酸素透過能

3-6-3-2-1 で He 供給側表面の特性を評価してきた。その結果 He 供給側表面の状態（安定性）が酸素透過性に大きく影響を与えていると考えられる。3-6-3-1 の膜厚依存性の章では「膜表面の酸素-酸化物イオンの吸着解離段階が透過律速である」と仮定したが、He 供給側表面の BSCF ペロブスカイトの分解や電子導電率の低下が見られたことから、酸素透過膜の表面改質が必要であると考えられる。そのため表面改質法の一つとして電極材料を塗布し、そのことで反応性を改善できるのであれば、表面での反応性の向上につながり、高い酸素透過性を得られると考えた。そこで今回空気供給側に Pt を手塗りし、He 供給側に NiO をスクリーン印刷して焼付け（900 °C 4 時間）、表面の反応性変化による酸素透過の影響を

検討した。NiO 塗布の SEM イメージを Fig.3-6-3-2-2-1、両面塗布した膜の酸素透過能測定の結果を Fig.3-6-3-2-2-2 に示す。

NiO の粒子状態は焼結が進んでおらず膜表面の完全な被覆はできていなかった。しかし NiO はイオン導電体ではないので完全な被覆ではなく保護という形で使用しているため焼付け条件は 900 ℃、4 時間で行うこととした。

酸素透過能測定の結果は、表面改質した $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の透過量は何も表面改質していないものとあまり目立った違いは見られなかった。若干高温域において、違いは見られるがさほど大きな違いではなかった。

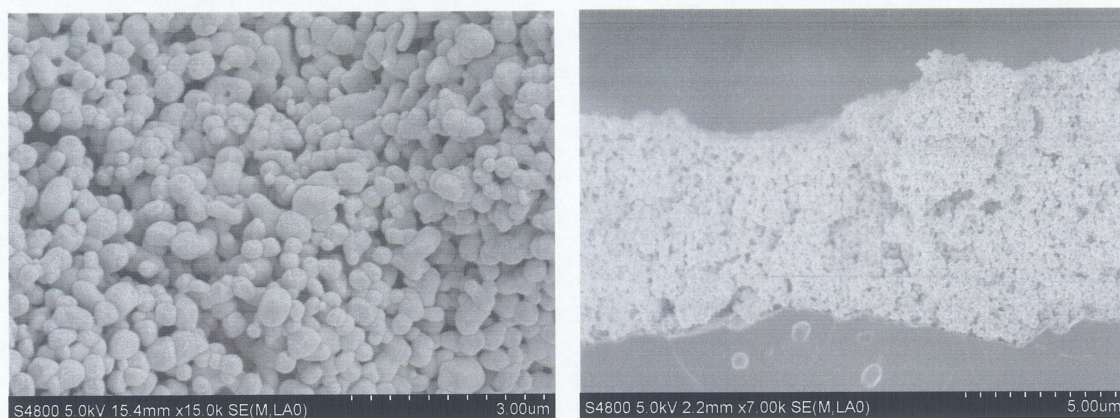


Fig.3-6-3-2-2-1 NiO 塗布表面・断面の SEM イメージ

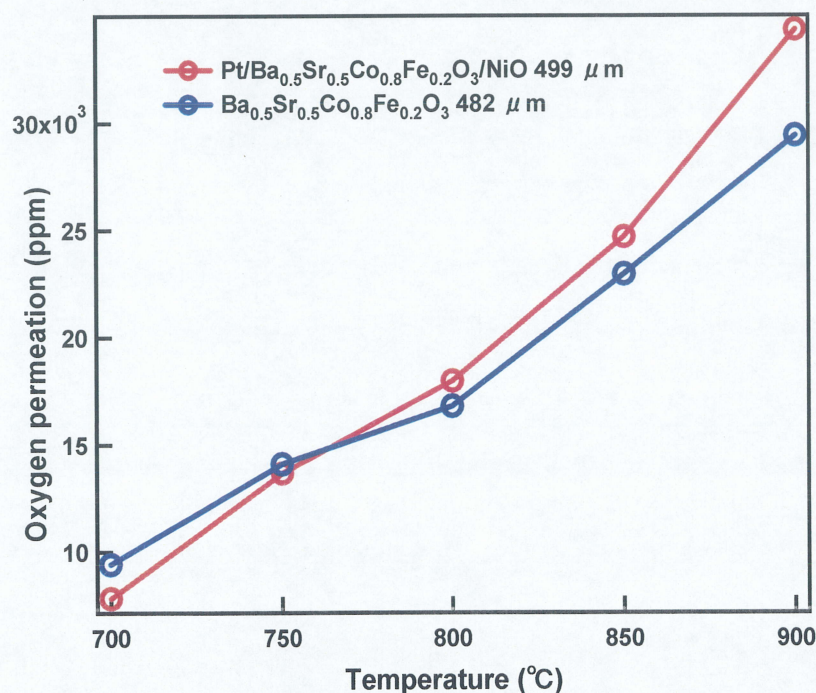


Fig.3-6-3-2-2-2 Pt を空気供給側表面に、NiO を He 供給側に塗布した試料の酸素透過量グラフ

しかしながら、Fig.3-6-3-2-2-2 の結果からでは、①酸素の吸着解離、③酸素の放出のそれぞれを評価することができないため、Pt を空気供給側表面のみに塗布した膜と NiO を He 供給側表面に塗布した膜を用意し、それぞれの酸素透過量を評価した。その結果を Fig.3-6-3-2-2-3、3-6-3-2-2-4 に示す。

Pt を空気供給側表面のみに塗布した膜では、同程度の膜厚のものとは比べて酸素透過性が向上せず、むしろ低下するという結果となった。Pt の高触媒能と高電子導電性を狙ったのだが、空気供給側ではそれが働かない、つまりは界面を増えただけで、酸素透過の障害膜となっていることが分かった。NiO を He 供給側表面に塗布した膜では、同程度の膜厚のものとは比べて明らかに酸素透過性が向上することが分かった。その理由として、He 供給側表面が NiO によって保護されたためと考えられる。3-6-3-2-1 で示した通り、He 供給側表面は酸化物の析出、緻密性の低下、電子導電性の低下が起きている。しかし NiO を He 供給側表面に塗布したことで、表面を部分的に保護でき、表面の電子導電性の低下が抑えられたと考えられる。それにより電子の循環が容易になり酸素の放出過程が容易に進むようになったと考えられる。したがって、酸素透過能測定における律速段階は「③酸素の放出過程」であると考えられる。

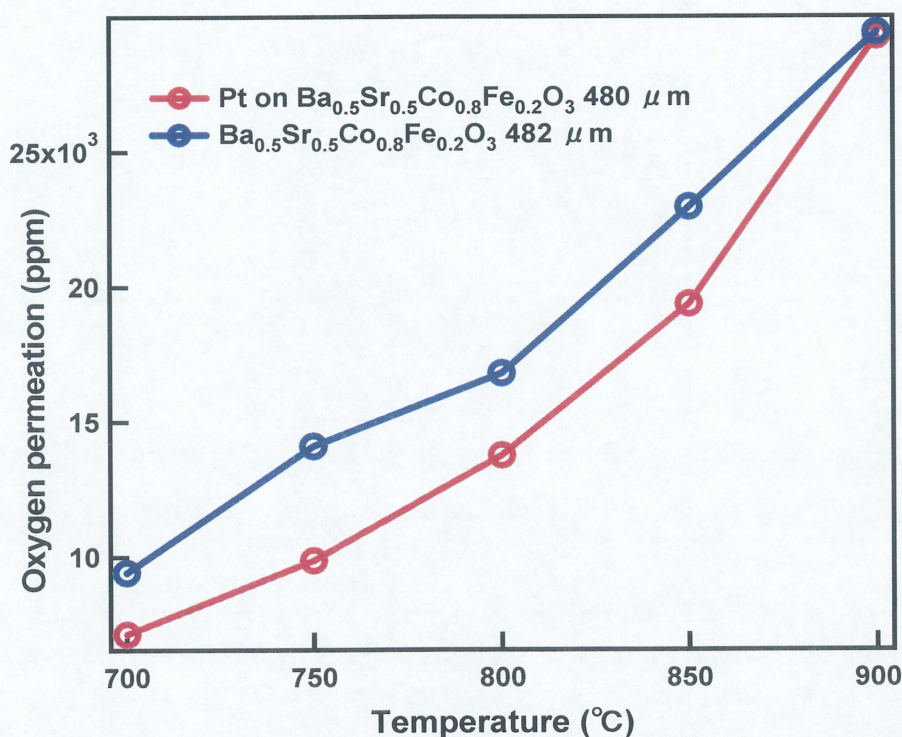


Fig.3-6-3-2-2-3 Pt を空気供給側表面に塗布した試料の酸素透過量グラ

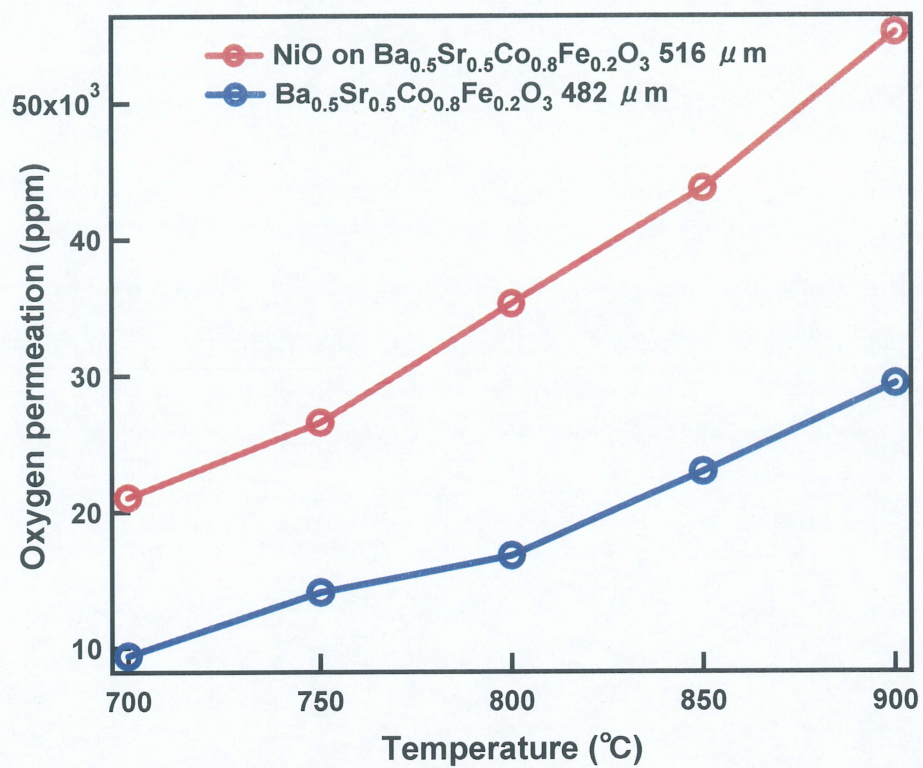


Fig.3-6-3-2-2-4 NiO を He 供給側表面に塗布した試料の酸素透過量グラフ

3-7 発電特性測定

3-7-1 NiO + GDC の焼付け条件の最適化

燃料極となる NiO + GDC の 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C の焼付け条件の違いによる粒子状態を Fig.3-7-1-1 から 3-7-1-3 に示す。1100 °C で焼付けた電極は粒子の形がきれいに残っており多孔であるが、粒子間が焼結しておらず接触しているだけのように見える。1200 °C で焼付けた電極は粒子が隣り合った粒子と焼結をしているが、粒子成長しておらず、多孔性も保っている。1300 °C で焼付けた電極は粒子同士が適度に焼結しているが、粒子成長しており、多孔性も失われている。三相反応界面面積とガス拡散の面から、1200 °C における粒子状態が最適であると考え、1200 °C を最適な焼付け温度とした。

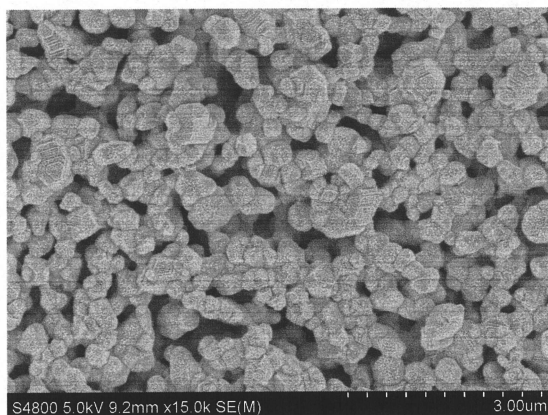


Fig.3-7-1-1 NiO + GDC 1100 °C

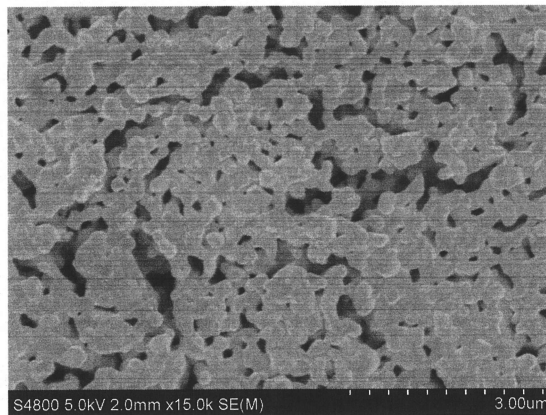


Fig.3-7-1-2 NiO + GDC 1200 °C

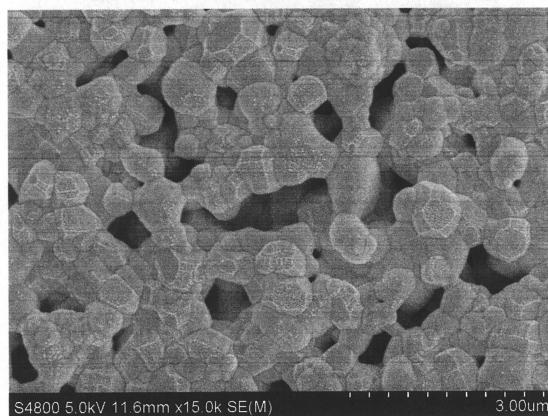


Fig.3-7-1-3 NiO + GDC 1300 °C

3-7-2 発電特性

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (BSCF) の 700°C における発電特性測定の結果を Fig.3-7-2-1 に示す。またインピーダンスの結果を Fig.3-7-2-2 に示す。測定用の電解質基板 GDC は 450 μm に統一して行った。

発電特性の結果、最大出力密度の面からみると、 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ は 0.181 W/cm^2 で $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ は 0.117 W/cm^2 であった。またインピーダンスの結果、明らかに $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ のほうが IR 損、円弧の大きさともに大きいことが確認できた。円弧の大きさは、電極の電荷移動反応の抵抗に由来するとされているが、実際発電セルは十分

燃料極側を大きくしているため、燃料極側は十分に電荷移動抵抗が低くほぼ検出されていないと仮定している。そのためこの円弧の電荷移動抵抗は空気極由来のものになっていると思われる。

$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ が $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ より高出力密度を示した理由として、まずは電子導電性の違いが大きいと考えられる。電子導電性は酸化物イオン導電性に比べ約 3 オーダー ($\times 10^3$) ほど大きく、いくら酸化物イオン導電性が高くても電子導電性の違いから見れば酸化物イオン導電性の違いは微量である。よって電子導電性の良い $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ が高出力となったと考えられる。またもう 1 つ考えられる理由として、焼付けた電極の粒子状態がある。すでに報告したように電極の焼付けの最適化を行ったが、その SEM 画像から見ると非常に多孔であり三相反応界面面積がかなり広い。三相反応界面は二相反応界面に比べて一般的に反応速度が速いといわれている。3-6-2-1 で示した酸化物イオン導電率の比較は内部拡散性の比較であるため、反応速度の遅い過程で優位性があっても二相界面で反応が進みにくいのではその優位性が活かされない。また 3-6-3-1 で述べたように膜表面での吸着解離はかなり遅い過程であるため、三相界面への酸素の移行・拡散が起きやすいと考えられる。そのため、三相界面への酸素の移行・拡散が反応全体を支配するようになったのではないかと考えられる。

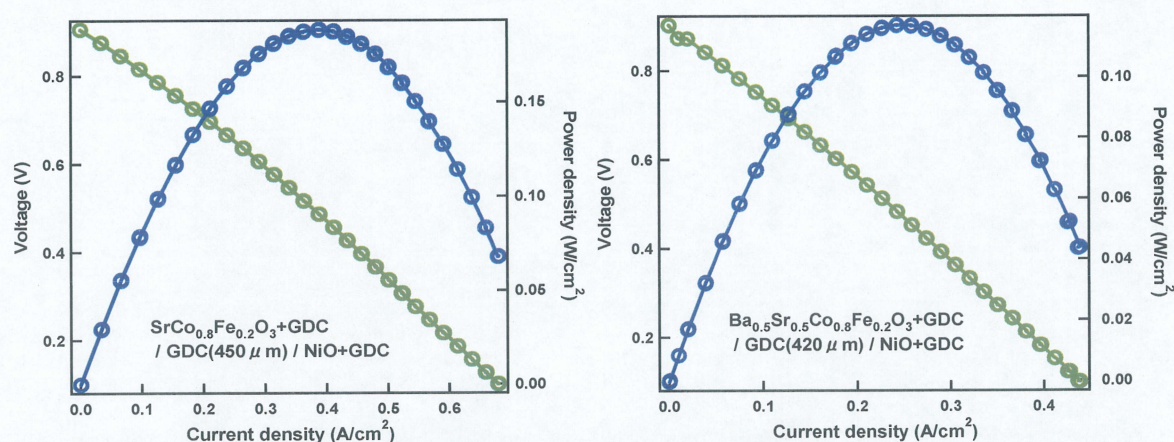


Fig.3-7-2-1 発電特性 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

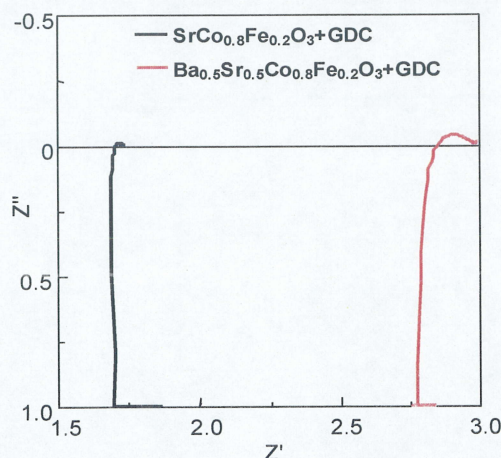


Fig.3-7-2-2 発電時におけるインピーダンス

4. 総括

構造解析 (3-1)

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($X=0.25\sim0.65$, $Y=0.2,0.5,0.8$) の全組成において、固相法により不純物なく試料を合成することに成功した。 $X=0$ の組成は酸素雰囲気中で焼成することのできないペロブスカイト構造をとり、再度空気雰囲気中で加熱すると不純物ピークが出現する。結晶構造は全組成 Cubic であり、Ba 置換量を増加させるにつれ格子が伸長する。Co 置換量による規則的な格子伸長は見られない。

熱的性質 (3-2, 3-3)

全組成において、約 400 °C 付近から酸素放出から引き起こされるであろう重量減少をする。また全組成において、900 °C で約 0.010 % 程度の重量減少をする。このことから Ba 置換による格子伸長は酸素放出に関連していないといえる。しかし微量であるが Ba 置換量の増加にしたがい酸素欠損が多くなる。

電氣的性質 (3-4)

全組成において、Ba 置換によって電子導電性が低下する。それに対し、Co 置換量を増やすと電子導電性が向上した。また室温～560 °C までは半導体的に電子導電性は向上するが 560 °C 以上では金属的に電子導電性が低下する。Co 置換量による規則的な電子導電性向上は 900 °C のみで見られ 560 °C では見られない。Ba 置換による電子導電性低下は 900 °C 560 °C どちらでも見られる。

分極特性 (3-5)

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 組成は Ba 置換量を増加させるに従い過電圧が増加する。このことは、格子長さや酸素欠損量は分極に与える影響が小さいといえる。 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 組成はあまり Ba 置換量による分極変化は見られず Ba 置換量による影響が少ない。また Co 置換量を増やすにつれ分極は低く抑えられる。

最も分極の小さい $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) に比べ、分極がより小さい。さらに中温域 (500 °C～700 °C) における分極は、700 °C から 500 °C に温度が低下するに従い、 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の LSCF との過電圧の差が大きくなる。つまり $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ は LSCF に比べ低温使用向きといえる。

酸素透過性 (3-6)

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の酸化物イオン導電率は Ba 置換量による規則的な変化でなく、極大値をとる。 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 組成では $X=0.3$ 、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 組成では $X=0.5$ が極大値となった。また $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 系は $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 系より高いイオン導電性を持つ。

全組成にいえることとして、800 °C から 700 °C の間では大きく酸化物イオン導電率に変

化が現れる。

合成法の違いによる酸素透過性は、錯体重合法で作製した膜のほうが高酸素透過性膜であった。

酸素透過量の膜厚依存性は膜厚約 200 μm ～700 μm 間では顕著な変化はなかった。膜厚 700 μm ～1900 μm では膜厚増加するに従って酸素透過量が減少した。

酸素透過膜の表面改質として空気供給側表面に Pt を塗布した膜では透過量に増加は見られなかったが、NiO を He 供給側表面に塗布した膜では透過量の増加が見られた。

発電特性 (3-7)

$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ と $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の発電特性はそれぞれ 0.181 W/cm^2 と 0.117 W/cm^2 であり、 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ のほうが混合導電体として良いパフォーマンスであった。インピーダンスでも IR 損、円弧両方の面で $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ のほうが小さいことから、電荷移動抵抗が小さいと考えられる。

したがって発電性能には電子導電性が支配的に働いていると考えられる。

参考文献

- 1) 石田 潤 三重大学博士前期課程論文 (平成 11 年度)
- 2) 石田 潤 三重大学論文 (平成 9 年度)
- 3) 木戸 啓人 三重大学博士前期課程論文 (平成 16 年度)
- 4) 西尾 賢彦 三重大学論文 (平成 17 年度)
- 5) 高田 登志夫 三重大学博士前期課程論文 (昭和 59 年度)
- 6) 日本政策投資銀行 HP (<http://www.dbj.jp/>)
- 7) 環境省 HP (<http://www.env.go.jp/index.html>)
- 8) 気象庁 HP (<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>)
- 9) 通商白書 (2003 年)
- 10) 燃料電池発電システム編集委員会 編 OHM10 月別冊 燃料電池発電システム
- 11) 田川 博章 著 アグネ承風社 固体酸化物燃料電池と地球環境
- 12) Henny J.M. Bouwmeester and Anthonie J.Burggraaf/The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry 481
- 13) Q. L. Liu, K. A. Khor, S. H. Chan / Journal of Power Sources 161 (2006) 123-128
- 14) J. Ishida, K. Murata, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto / Solid State Ionics 180 (2009) 1045-1049
- 15) Zongping Shao & Sossina M. Haile / Nature|Vol.431|9 September 2004
- 16) Zongping Shao, Weishen Yang, You Cong, Hui Dong, JianhuaTong, Guoxing Xiong / Journal of Membrane Science 172 (2000) 177-188
- 17) Yasutake Teraoka, Hua-Min Zhang, Shoichi Furukawa, Noboru Yamazoe / Chemistry Letter, pp. 1743-1746, 1985
- 18) Hailei Zhao, Wei Shen, Zhiming Zhu, Xue Li, Zhifeng Wang / Journal of Power Sources 182 (2008) 503-509
- 19) Wei Zhou, Ran Ran, Zongping Shao / Journal of Power Sources 192 (2009) 231-246

謝辞

3年間（在籍は4年間）の研究室生活も無事終わり、振り返ると「早かった」と感じます。もちろん自分自身頑張ってきた3年間でしたが、このように安全にかつ順調に研究が進められてきたのも多くの方からの支えがあったからです。

武田先生にはセラミックスの基礎知識の享受、貴重な助言、ご指導を賜りました。また1年間海外留学という時間を与えていただきました。ありがとうございました。

今西先生には報告会の際に、電気化学的な面で貴重な助言を賜りました。ありがとうございました。

平野先生には研究を進める方針を決める際に、相談にのっていただきました。ありがとうございました。

市川先生には酸素透過能装置のメンテナンス、修理、装置改善のためにいろんなご指導を賜りました。ありがとうございました。

近藤さんには研究室の消耗品等の相談や個人的な相談にのっていただきました。ありがとうございました。

花井さん、小林さん、上野さんには研究面だけでなく様々なことの相談にのっていただきました。ありがとうございました。

同輩ならびに後輩たちにはいろいろなところで迷惑をかけたと思います。でもお陰で楽しい研究室生活が送れました。本当にありがとうございました。

最後にこれから社会人として社会に出ていく私にいろいろな障害が待ち構えていると思います。しかし、この研究室で培った知識・根気強さを最大限に使って乗り切っていこうと思います。