

# 固体酸化物形燃料電池における 銀担持空気極への酸化物ナノ粒子 添加による長期安定化



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

村田 幸亮

## 目次

1. 序論	
1-1 固体酸化物形燃料電池.....	1
1-1-1 固体酸化物形燃料電池の開発意義.....	1
1-1-2 固体酸化物形燃料電池の原理と基本構成.....	4
1-1-3 空気極の課題.....	5
1-2 空気極.....	6
1-2-1 ペロブスカイト型酸化物電極材料.....	6
1-2-2 金属電極材料.....	8
1-3 研究目的.....	10
2. 本論	
2-1 空気極材料 ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ) の合成.....	12
2-1-1 ゼル・ゲル法による合成.....	12
2-1-2 結晶構造からみる試料の同定.....	12
2-1-3 試料形態の確認.....	17
2-2 空気極作製.....	18
2-2-1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の作製.....	18
2-2-2 Ag 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の作製.....	18
2-2-3 Ag 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極中の Ag 粒子状態.....	18
2-2-4 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極.....	21
2-2-5 Ag- $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の作製 1.....	24
2-2-6 Ag- $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の作製 2.....	25
2-2-7 各電極の電極性能の確認.....	27
2-3 Ag 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の長期安定化.....	36
2-3-1 インピーダンス測定における抵抗成分の帰属.....	36
2-3-2 インピーダンス測定による長期安定性の評価.....	38
2-4 形態観察による長期安定性の評価.....	41
2-4-1 各電極の電子プローブマイクロアナライザ観察.....	41
2-4-2 各電極の走査電子顕微鏡観察結果.....	42
3. 結論.....	44
4. 付録	
4-1 走査電子顕微鏡.....	45



4-2 電子プローブマイクロアナライザ.....	46
4-3 X 線回折測定.....	47
4-4 発電測定.....	48
4-5 インピーダンス測定.....	49
参考文献.....	50

謝辞

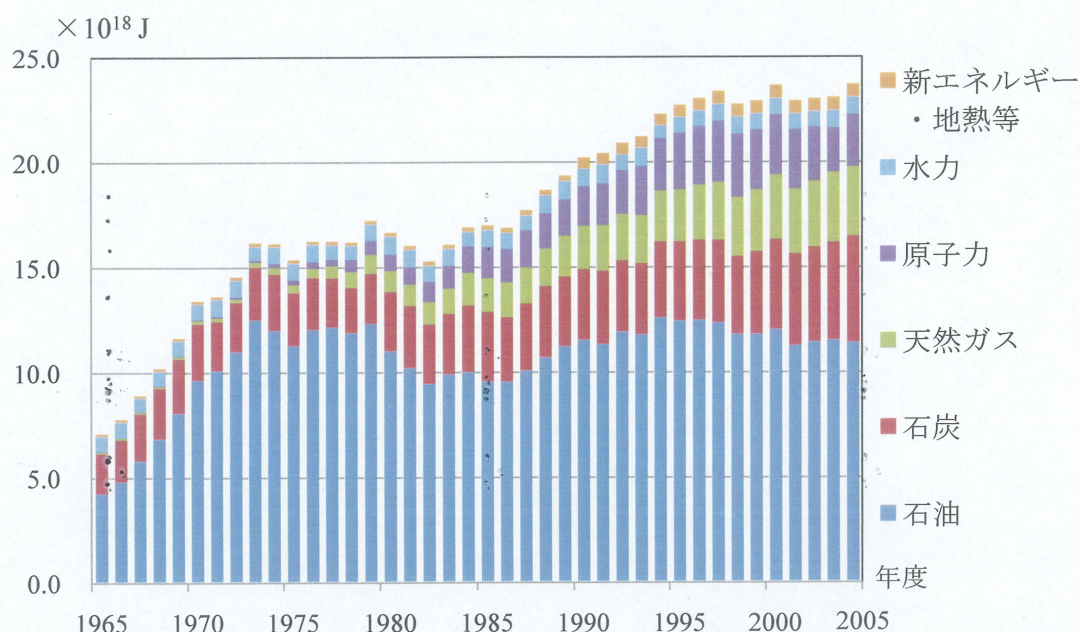
# 1.序論

## 1-1 固体酸化物形燃料電池

### 1-1-1 固体酸化物形燃料電池の開発意義

固体酸化物形燃料電池は名前に電池と付いているが発電機という扱いで商業用・家庭用等の新エネルギーとして利用が注目され、研究・開発が世界中で進められている。

現在、日本において主力なエネルギー源は Fig. 1-1-1-1 に示した通り石油・石炭による火力発電による電力である。この傾向は世界中の多くの国にあてはまる。火力発電は化石燃料の使用により二酸化炭素・SOx・NOx を排出し、地球温暖化・酸性雨等を促進



資料：資源エネルギー庁「総合エネルギー統計」

(注)「総合エネルギー統計」は、1990 年度以降の数値について算出方法が変更されている。

Fig. 1-1-1-1. 一次エネルギー供給の推移

する。その為、原子力発電や天然ガスによる火力発電の割合が近年増加している。しかし、発電効率の面から火力発電の代替として有力な原子力発電はチェルノブイリ原発事故に代表される様に安全面について危惧されている。

また、自然エネルギー（太陽光・熱エネルギー・風力）による発電は新エネルギー源としての可能性があるが、発電量が自然条件に左右される為発電と消費のバランスが取れないという欠点がある。よって、これらの発電方式は火力発電の代替にするには難しい。

そのため、発電時に水しか排出せず、発電量を調節できる燃料電池は今後の環境問題を解決していく上でのキーテクノロジーとして位置づけるに相応しい。

火力発電の代替として成り立たせる為には

- ① 火力発電と同等以上の発電効率
  - ② エネルギー需要に対応可能な大規模エネルギー生産能力
  - ③ 火力発電と同等以下の発電コスト
- という要素が挙げられる。

①に関して燃料電池は優れていると言える。火力発電の発電性能は熱効率として表され、この数値は投入した熱エネルギーが電力として変換される割合を意味しており、現在トップクラスの熱効率で 46.08 %（中部電力株式会社、2008 年度火力総合熱効率[1]）である。しかし、発電所から各エネルギー需要地に送り届けるまでに総発電量の約 5% もの送電ロスがある。したがって、総合エネルギー効率はその分下がる。そもそも火力発電は化石燃料をボイラー内にて燃焼するエンタルピーを高温高压の水蒸気のエンタルピーに変える為、カルノー効率（式 1）の制約を受けることになる。一方、燃料電池は水の生成ギブスエネルギーを直接電気エネルギーに変える為、発電効率はカルノー効率の制約は受けない。カルノー効率と燃料電池の理論発電効率（式 2）を比べると、700℃ 以下において燃料電池の方が有利である。それ以上の温度帯でも、カルノー効率通りの性能を出す熱機関は存在しないため、燃料電池の優位性は変わらない。

$$\text{カルノー効率} = (T_1 - T_2) / T_1 \dots\dots\dots \text{式 1}$$

$T_1$  : 高温熱源、 $T_2$  : 低温熱源

$$\text{燃料電池の理論発電効率} = \Delta G_f(\text{H}_2\text{O}) / \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) \dots\dots\dots \text{式 2}$$

$\Delta G_f(\text{H}_2\text{O})$  : 水の生成ギブスエネルギー、 $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})$  : 水の生成エンタルピー

②について、燃料電池単セルを直列・並列に接続することで大規模化が可能である。さらに、燃料電池は火力発電と違い各エネルギー需要地（工場・家庭等）へ分散配置が可能であることから送電ロスが存在しないという利点がある。

③に関しては現状 1kWh 当たり数十円（火力発電(LNG、石油) : 6.2～10.7 円/kWh[2]）であり、燃料電池の開発課題の一つとされている。

以上の事項から、低コスト化に成功した燃料電池は火力発電の代替手法としての候補と言える。



燃料電池には大きく分けて4種類存在し、それらの特徴を Table.1-1-1-1 に示した。

Table.1-1-1-1 燃料電池の種類とその特徴

タイプ	固体高分子形	リン酸形	熔融炭酸塩形	固体酸化物形
作動温度	70～90 ℃	200 ℃	650～700 ℃	800～1000 ℃
発電効率	30～40 %	35～42 %	40～60 %	40～65 %
燃料	純水素	純水素	純水素	純水素、天然ガス

固体高分子形燃料電池は燃料電池自動車として、また、各ガス会社から家庭用燃料電池として販売されている。市場に普及しつつある固体高分子形燃料電池は作動温度が低い為、短時間で電池を起動できるという利点があるので自動車やモバイル機器などの小型発電機としての用途が見込まれている。固体酸化物形燃料電池の場合は電池の内部抵抗が小さいので発電効率が4つのタイプの中で最も高く、さらに高い作動温度である為、その排熱利用が可能でありコージェネレーションシステムとしての特徴がある。コージェネレーションシステムは固体酸化物形燃料電池の総合エネルギー効率を理論発電効率に追加してさらに向上できる。また、もう一つのメリットとして、使用する燃料に関しても純水素以外に天然ガスを使用する事も可能である。これは作動温度が高い為、改質器を通さなくても天然ガスを水素と二酸化炭素へ改質できるからである。ここで生じた二酸化炭素は固体酸化物形燃料電池スタックの構造を工夫することで一か所に集められる。近年、例えば、三井化学株式会社は二酸化炭素と水素を原料としてメタノールを合成する技術を研究しているように、二酸化炭素固定化技術の研究が盛んに行われている。その為、電池のスタック内に集められた二酸化炭素は将来的に資源として利用できる可能性がある。したがって、固体酸化物形燃料電池は発電装置の中では環境負荷が非常に小さいと言える。

4種類の燃料電池の中で総合エネルギー効率が最も高い固体酸化物形燃料電池は以上の理由から家庭用・工場用への発電機としての期待が大きい。実用化を果たす為には製造コストを引き下げが重要である。従来通り 1000℃で発電を行うには全ての電池材料を熱的に安定なセラミックスにする必要があるが、700℃付近での作動であれば鉄系合金インタコネクタの使用が可能となり、低コスト化が図れる。また、作動温度が高いと材料同士の反応が起こり電池の寿命を短くしてしまう。よって、作動温度を 700℃に下げる為の電池構成や各材料開発を行う必要がある。



### 1-1-2 固体酸化物形燃料電池の原理と基本構成

固体酸化物形燃料電池の基本構成を Fig.1-1-2-1 に示す。

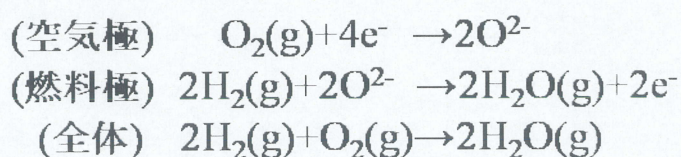
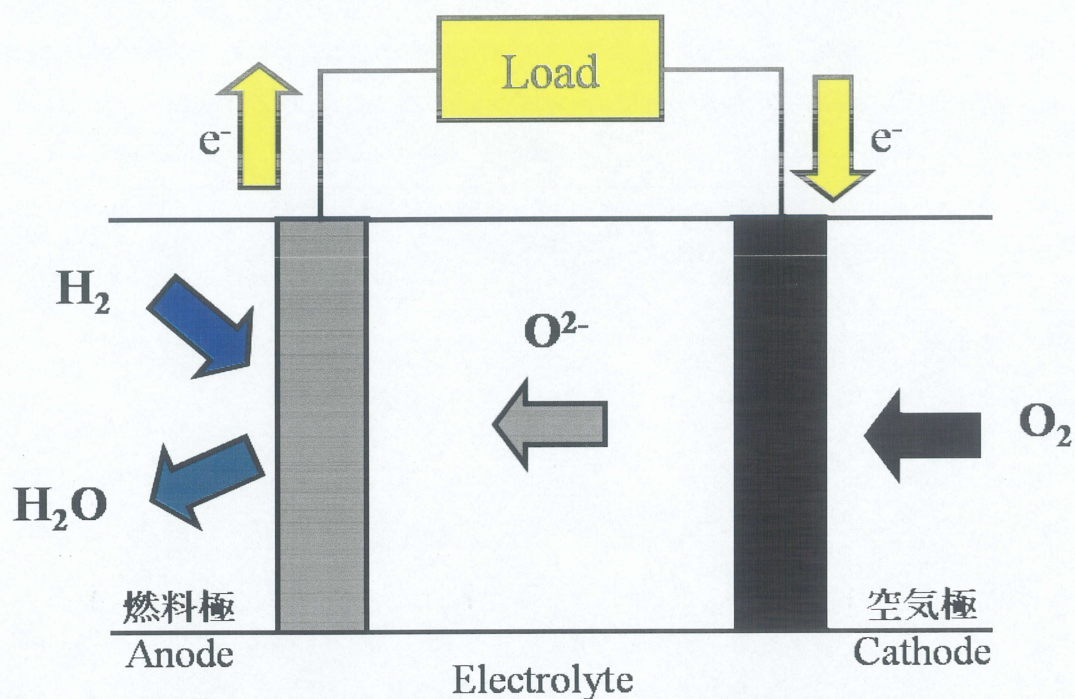


Fig. 1-1-2-1. 固体酸化物形燃料電池の基本構成

空気極は供給された酸素を酸化物イオンへと還元する役目を担っている。供給された酸素ガスを効率的に還元する為には、気体の吸着表面積を大きく出来る多孔体電極が有効である。

固体酸化物形燃料電池では電解質も固体である。酸化物イオン導電はその電解質材料を構成している結晶中の格子点位置のイオンと、そのイオンが隣接する格子欠陥との位置交換によって生じる。電解質として必要な性能は高い酸化物イオン導電性、酸化・還元雰囲気における化学的、熱的安定性である。代表的な材料にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)や  $Gd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  (GDC) があげられる。



Fig. 1-1-2-1 に示した通り、燃料極には水素が供給される為、燃料極材料は還元雰囲気中で化学的に安定でなければならない。代表的な材料に Ni-YSZ サーメットがあげられる。

燃料電池の起電力は燃料極と空気極間の酸素分圧差で決まる。言い換えると、燃料極と空気極の酸素の化学ポテンシャル差が起電力を決定する。この起電力は電解質中をイオンが移動する駆動力となる。以下に起電力の式を示す。

$$E = -\Delta G_f / 4F - (RT/2F) \ln [p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2)_{\text{anode}}] + (RT / 4F) \ln p(\text{O}_2, \text{cathode})$$

第 1 項：水の標準生成ギブスエネルギー、第 2 項：燃料の酸素ポテンシャル、

第 3 項：空気の酸素ポテンシャル

### 1-1-3 空気極の課題

各部材にはそれぞれ課題があるが、Table.1-1-1-1 で述べた通り従来の固体酸化物形燃料電池は作動温度が 800 °C 以上と高い為材料コストが高く、また短寿命である。しかし、作動温度の引き下げはセルの内部抵抗を増大させる。したがって、実用化を果たすには作動温度を下げても従来の高温作動と同じ発電性能を得られる空気極材料の開発が課題である。

空気極の材料開発にどのような要素が必要になるのかを Fig.1-1-3-1 にて説明する。空気極では気相中の O<sub>2</sub> が電極粒子表面に吸着することから反応が始まる。その後、酸

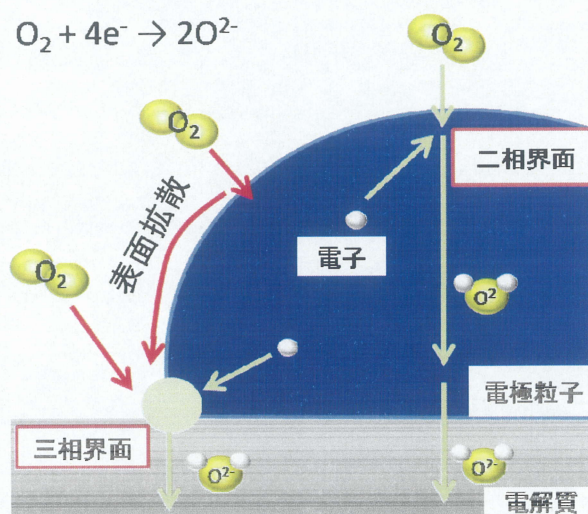


Fig. 1-1-3-1. 空気極反応の模式図



素原子へと解離した吸着酸素は表面拡散により三相界面に到達し電子を受け取ること  
で  $O^{2-}$  へと還元され電解質へ運ばれる。また、混合導電体（酸化物イオン導電性、電子  
導電性）物質は二相界面でも酸素還元反応が進行する。この場合は気相に接している電  
極粒子表面全てが反応場であり、吸着した  $O_2$  がその場で還元され、電極粒子中を  $O^{2-}$   
として通過し電解質へ受け渡される。

反応場が大きい方が低温作動化には有利であるので、混合導電体物質を開発すべきで  
ある。

## 1-2 空気極

### 1-2-1 ペロブスカイト型酸化物電極材料

固体酸化物形燃料電池の空気極既存材料として遷移金属ペロブスカイト型酸化物が  
挙げられる。一般式は  $ABX_3$  で、カチオン A には希土類、アルカリ金属、アルカリ土類  
金属というイオン半径の大きい元素、カチオン B にはイオン半径の小さい 3d 遷移元素、  
アニオン X は酸素である。理想的な構造は単純立方晶であるが、A や B 金属の価数の  
違いによって菱面体晶、六方晶、斜方晶が生成する。Fig. 1-2-1-1 に立方晶のペロブスカ  
イト型構造を示す。

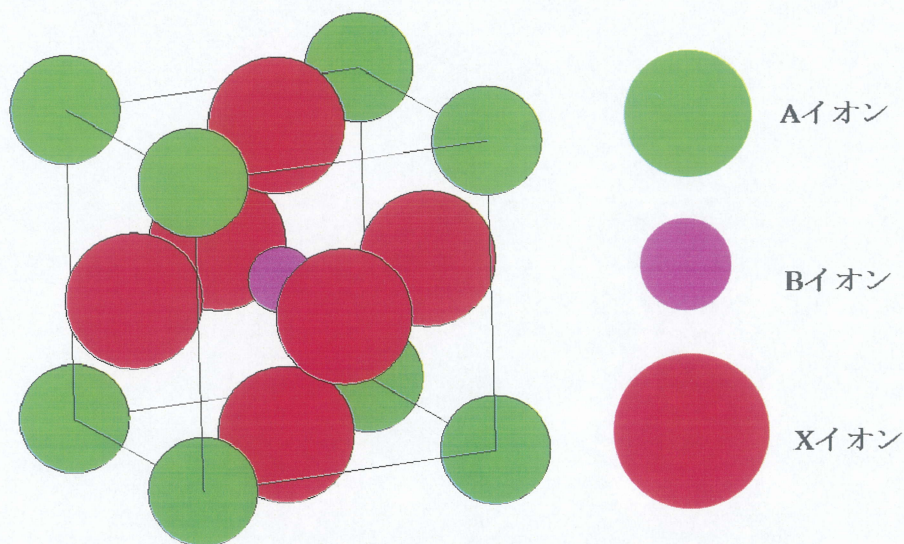


Fig. 1-2-1-1. 立方晶のペロブスカイト構造

幾何学的にペロブスカイト型構造は、[111]方向から見ると、二つの層の積み重ねに  
よってつくられている。つまり、一つの層は A 金属と酸素原子からなる A+O 層であり、  
もう一つは B 金属の最密重点層である。つまり、A+O / B / A+O / B ... と交互に積み重な  
っている。



ペロブスカイト型化合物は酸素イオンが欠損した非化学量論組成でも安定に存在でき、さらに A および B の陽イオンの占める位置に同一または異なる原子価を有する陽イオンを電気的中性が保持されるような組み合わせで固容できる。そのため、各サイトのイオンの組み合わせによって電子導電性や酸化物イオン導電性を発現させる事が可能となる。特に A 金属の価数が 2+ と 3+、B 金属の価数が 3+, 4+ と混合原子価をとる場合は高い導電性が得られることが知られており、SOFC 材料に適していると言える。

代表的な例として、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) がある。 $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Sr}^{2+}$  で置き換えると不定比組成  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  (LSM) をとり、Sr 量に比例して  $\text{Mn}^{3+}$  が  $\text{Mn}^{4+}$  と変化し、この間で電子交換が行われるので電子導電性が生まれる。また、結晶の電気的中性を維持するために正規格子点にある酸化物イオンの一部が抜けて酸素空格子点が形成される。その結果、空格子点を介して酸化物イオンが動く事が出来るようになり酸化物イオン導電性が増大する。

遷移金属ペロブスカイト型酸化物の中でも  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF) は低温作動用材料として有力な候補である。特徴として、B サイトに混合原子価をとるコバルトを用いている為電子導電性が高くなる。また、Co や Fe には酸素還元反応の触媒作用がある為、酸素還元反応において他の電極材料より優れている ( Fig. 1-2-1-2[4] ) 。

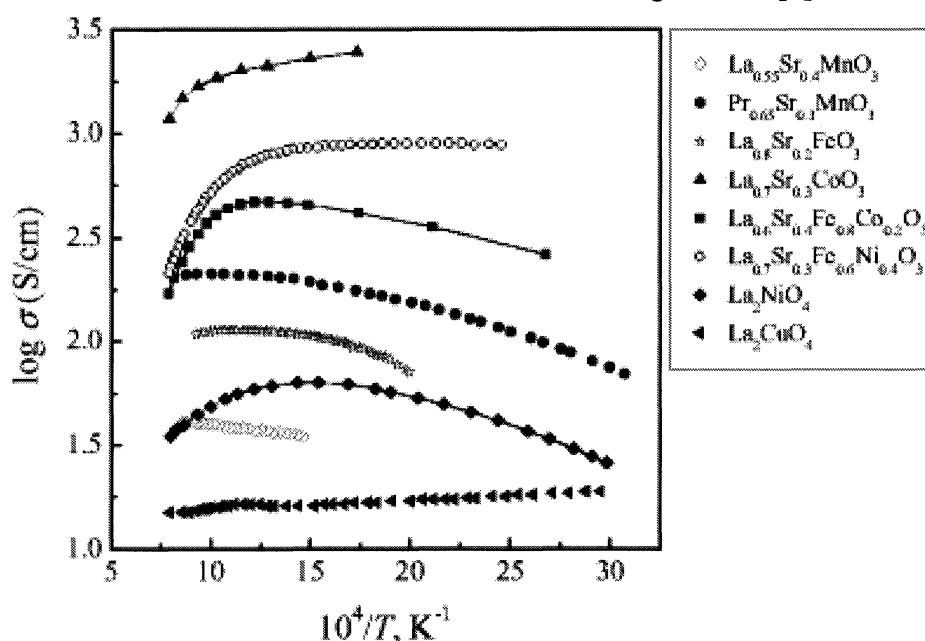


Fig. 1-2-1-2. 空気中におけるペロブスカイト型物質関連の全導電性比較

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (LSC) は LSCF よりも高い導電率を示すが、この材料は電解質との反応性が高い。また、電池を作製する際に電解質と電極材料の熱膨張係数のマッチングが重要であるが、Table. 1-2-1-1[4]に記載した通り LSC は電解質との熱膨張率の整合性に問題がある。

Table. 1-2-1-1. 各ペロブスカイト型酸化物の平均熱膨張係

物質名	温度(K)	平均熱膨張係数 $\times 10^6$ ( $\text{K}^{-1}$ )
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	303-1273	20.5
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	303-1273	17.5
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	300-1270	12.0
$\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$	300-1273	10.0

したがって、本研究では電解質との熱膨張率の整合性が LSC よりも良く、LSM より導電性・触媒能が高い LSCF を電極材料に用いた。

## 1-2-2 金属電極材料

1-2-1 で述べた空気極材料は酸化物であった。その他の有力な候補として、いくつかの金属は空気極材料に適している。金属は酸化物材料よりも遙かに電子導電性が高い。例えば 700℃における銀の電子導電性は  $1.1 \times 10^6$  ( $\text{Scm}^{-1}$ )であり、およそ酸化物材料の 1000 倍である。白金や銀は酸素吸着能があり、電極に用いれば酸素を還元する触媒として働く。しかし、高温で使用すれば焼結による形態変化が起こる。また、電解質に焼き付ける際、異種物質同士における焼結の原理は微小な反応(原子相互拡散)による為、電解質と電極がそれぞれ酸化物であれば焼結し易い。しかし、酸化物と金属は接合しにくい事が知られている。その為、酸化物で構成される電極と比べて機械強度が低くなり、製造や使用時に困難が生じる。よって、金属単体で電極材料として用いることは好ましくない。金属材料の長所のみを利用するには酸化物材料と複合化する手法がある[5, 6]。1-1-3 で述べたように、低温作動化における課題は既存酸化物材料の触媒活性低下である。そのため、その酸化物粒子に微細な金属粒子を担持させられれば低温域でも高活性な電極が期待できる。

SOFC 空気極の金属材料として、銀は白金よりも安価で優れた酸素還元能を有している事が知られている。触媒として銀を用いる場合、銀粒子は反応表面積を大きくする為に微細な粒子であれば良く、既存材料の粒子上に微細な銀粒子として担持した複合電極であれば酸素還元触媒能の向上が期待できる。

その他銀の特徴として、還元した酸化物イオンを銀の構造中に通すことが可能とされており[7]、LSCF と同様に二相界面で電極反応が進む物質である。よって、酸化物イオ

ンの運搬経路としてはバルク内拡散と銀粒子表面拡散の二種類が考えられる (Fig. 1-2-2-1)。

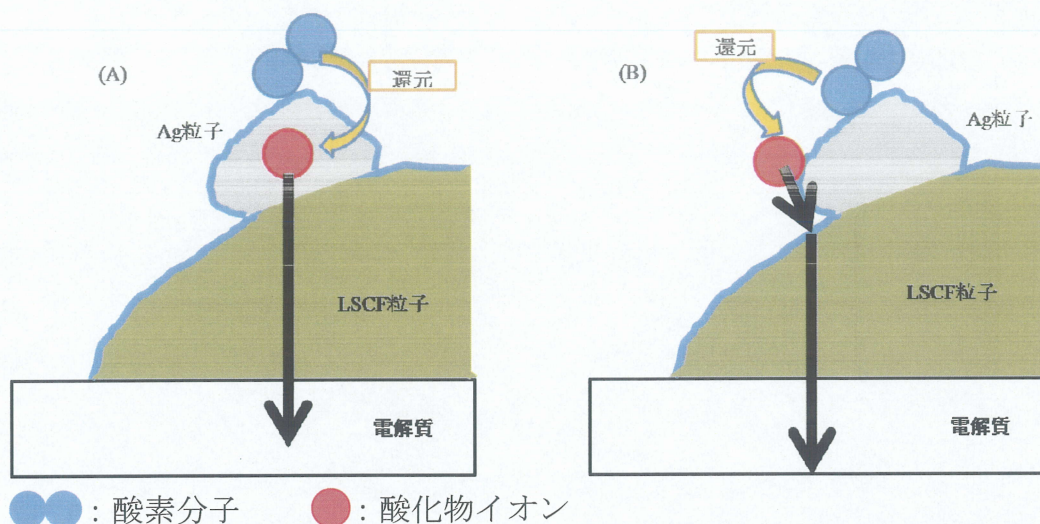


Fig. 1-2-2-1. 銀粒子の酸化物イオン運搬経路 (A)バルク内拡散 (B)表面拡散

この図は、電極材料である  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  表面に銀粒子を担持させた電極上での酸化物イオンの移動経路を模式的に示したものである。銀粒子内を進む経路 (A)、銀粒子表面を伝って進む経路 (B) では、第一原理計算により移動にかかるエネルギーは経路 B の方がより少ないという報告がある[8]。計算上は経路(B)が経路(A)の半分以上のエネルギーで酸化物イオンを運搬すると報告されている。つまり酸化物イオンは主としてエネルギー的に有利な経路(B)を通して運搬される事になるので、銀粒子は電極材料として独立して機能するというよりは触媒としての働きが大きいと考えられる。通常、触媒は反応場を増やす為に有効表面積を大きくする工夫がされており、担持させる銀粒子の粒径を出来る限り小さく設計することが望ましい。

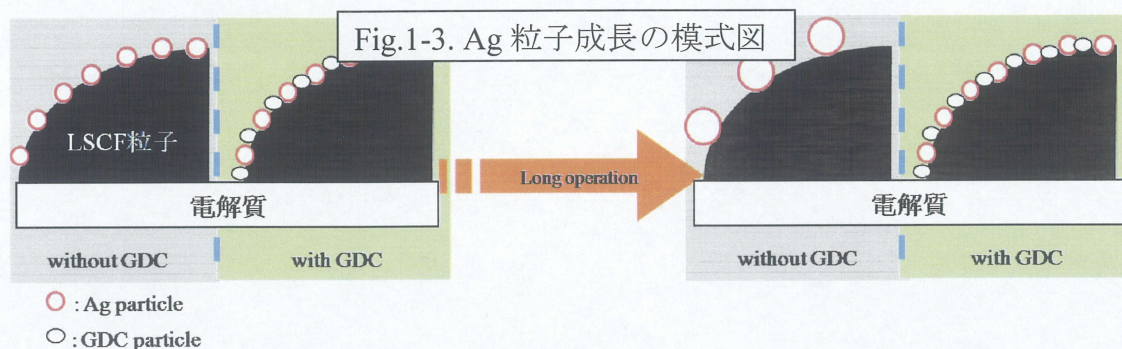
一方、銀を電極材料として用いた際の懸念事項としては銀粒子に加えられる熱効果が考えられる。一般に粉体の焼結や固相反応は高温条件下（絶対温度で融点の 1/2 以上の温度）で、その構成する原子やイオンが粒子同士の接触点を通じて拡散することにより生じる [9]。特に、粒子サイズが小さい程焼結は容易に進む。銀の融点は  $961.93^\circ\text{C}$  であるため、目標作動温度である  $700^\circ\text{C}$  においても長期的には銀粒子同士が焼結し粒子成長が起こる事が十分に考えられる。銀の粒子成長が起こると触媒としての働きが少なくなる為、求められる電池の出力が失われると予想される。



### 1-3 研究目的

空気極材料の開発において、微細な銀を既存材料である LSCF へ担持させることで低温作動化に対応可能な高い出力が得られる事が近年報告されている[10]。研究・開発段階である固体酸化物形燃料電池の開発において高出力化は至上命題であるが、実用化を果たすためには電池の寿命も非常に重要な項目である。銀担持電極は 1-2-2 で述べた通り銀の融点が作動温度に近い為、熱的安定性を向上させなければならない。

銀粒子同士の焼結を物理的に阻害するには Fig.1-3 に示すように銀 - 銀粒子間に焼結性の低い異種物質を入れる事が有用である。これによって、出来れば銀粒子同士は焼結せず、長時間の作動でも銀粒子サイズは一定に保たれ高い触媒能を維持できると予想される。本研究では固体酸化物形燃料電池の電解質材料である  $Gd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  (GDC)を用いて銀粒子成長の抑制を試みた。GDC は Table.1-3 に示すように熱的安定性が高いだけでなく、電極中の酸化物イオン伝動パスを増やす事が出来ると期待される。



		融点(°C)	電子導電性	O <sup>2-</sup> 導電性	短所
電解質	$Gd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$	2500 (CeO <sub>2</sub> )	△	○	
	$Y_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$	2700	×	○	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の生成
M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (金属酸化物)	NiO	1984	×	×	
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	895	×	×	LSCF の分解
金属	Pt	1768	○	×	コスト高

Table. 1-3. Ag 粒子成長抑制できる物質の候補

本研究では銀粒子間に GDC を分散させるために、Ag 担持 LSCF 電極へ GDC 前駆体溶液を滴下する含浸修飾法を用いた。微細な Ag の粒子間へ含浸溶液が染み込めば、焼成によって均一に分散した GDC 粒子が得られ、目的の粒成長阻害効果を得ると考えられる。

この手法を用いて GDC 添加により Ag 粒子成長を抑制し、低温作動に適した高出力かつ長期熱的安定性を有する電極を開発することが本研究目的である。

## 2.本論

## 2-1 空気極材料 ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ) の合成

### 2-1-1 sol-gel 法による合成

本研究に用いた既存電極材料は  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF)であり、ゾル・ゲル法により合成した[1]。Fig. 2-1-1 へその合成手法を示す。LSCF の合成は固相法でも可能であるが、この手法は焼成後の LSCF 粒径が出発物質の粒子径によって左右されるので、微細な粒子が必要とされる電極材料の合成には不適である。ゾル・ゲル法であれば混合した出発物質が原子レベルから粒子成長する為、本焼温度・本焼時間によって合成後の粒子サイズを容易に決定できる。LSCF の合成可能な本焼温度は  $1000^\circ\text{C}$  以上であり、また、 $1100^\circ\text{C}$  をこえて本焼すると LSCF は固相法でも得られる粒子サイズと同程度になると報告されている[2]。したがって、本研究では  $1100^\circ\text{C}$  で本焼を行った。←特に実験は書き方が決まっているので要改良

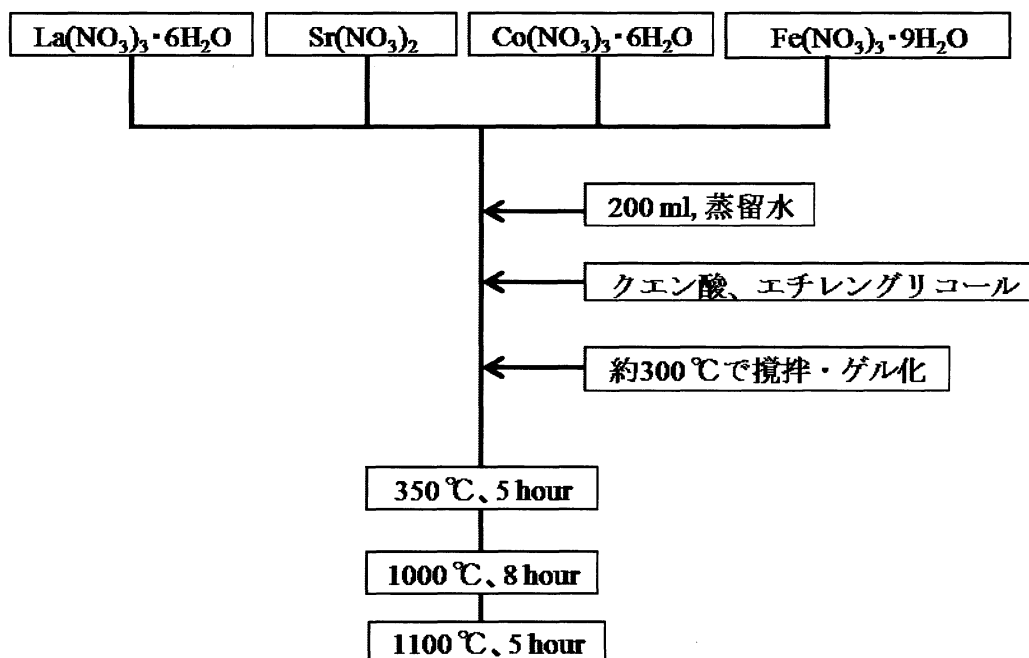


Fig. 2-1-1. LSCF 合成フローチャート

## 2-1-2 結晶構造からみる試料の同定

2-1-1 にて合成した LSCF 粉体の結晶構造を確認する為に X 線回折測定を行った。比較のための粒径の大きな市販の  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  粉末（セイミケミカル㈱製、平均粒径 2 - 3 $\mu\text{m}$ ）のスペクトルを併せて Fig. 2-1-2-1 へ示す。測定には理学電気（株）ローターフレックス RINT2000 回転陰極型強力 X 線装置を用い、測定条件は Cu-K $\alpha$  線 ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.1542 \text{ nm}$ ) とした。

得られた LSCF は既知の LSCF 回折ピークと一致している為、副反応は無く合成に成功したといえる。また、高精度に測定が可能であり、格子定数を計算する際に必要な回折ピーク本数が得られる  $90^\circ - 140^\circ$  にて X 線回折測定を行い、解析プログラム RIETAN を用いてリードベルト法により格子定数と晶系を特定した (Fig. 2-1-2-2, 2-1-2-3)。その結果、実測回折パターンは菱面体晶として計算した回折パターン (Fig. 2-1-2-3) と良く一致した。1-2-1 で述べたようにペロブスカイト型酸化物である理想的な LSCF の晶系は立方晶であるので各回折ピークは K $\alpha$ 1 と K $\alpha$ 2 に起因するピークのみが観察されるはずである。しかし、本研究で合成した LSCF の実測回折パターンは  $126^\circ$  付近と  $138^\circ$  付近の回折ピークが割れていた事から立方晶ではなく菱面体晶であると考えられる。また、菱面体晶として格子定数を計算した場合は  $a = 0.5491 \text{ nm}$ ,  $c = 1.337 \text{ nm}$  であった。



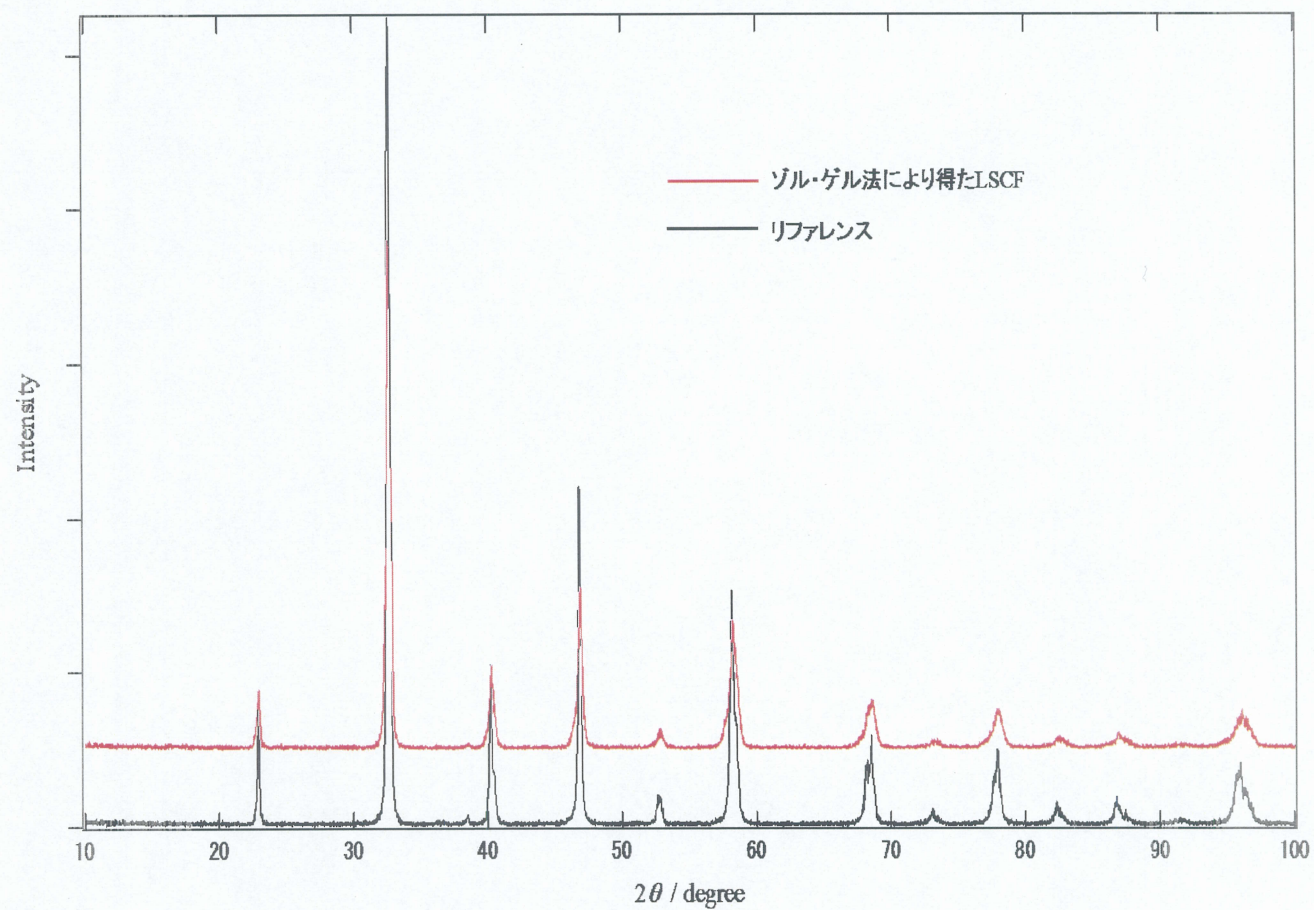


Fig. 2-1-2-1. ゾル・ゲル法により合成したLSCF粉末のX線回折測定結果



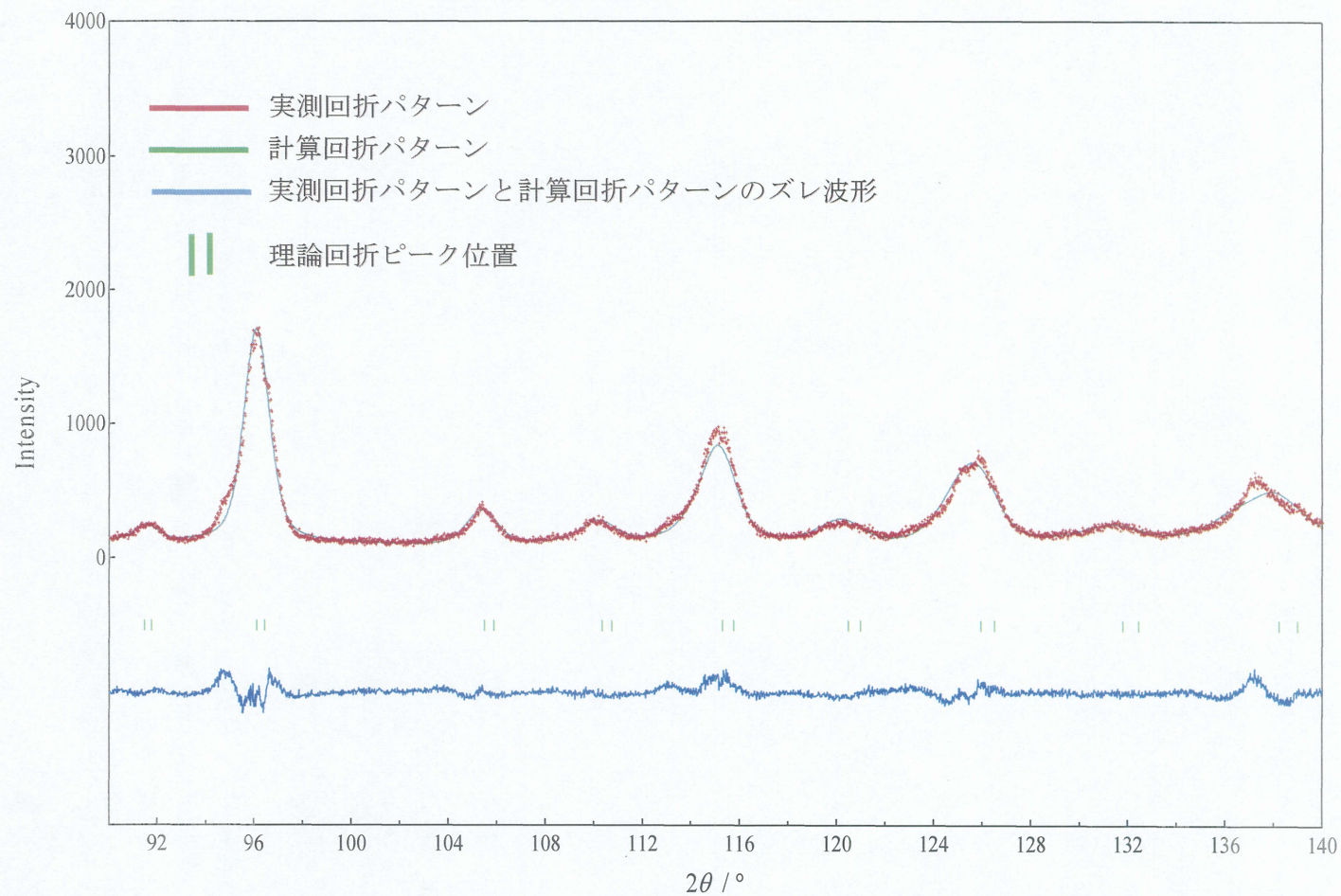


Fig. 2-1-2-2.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を立方晶として計算した場合



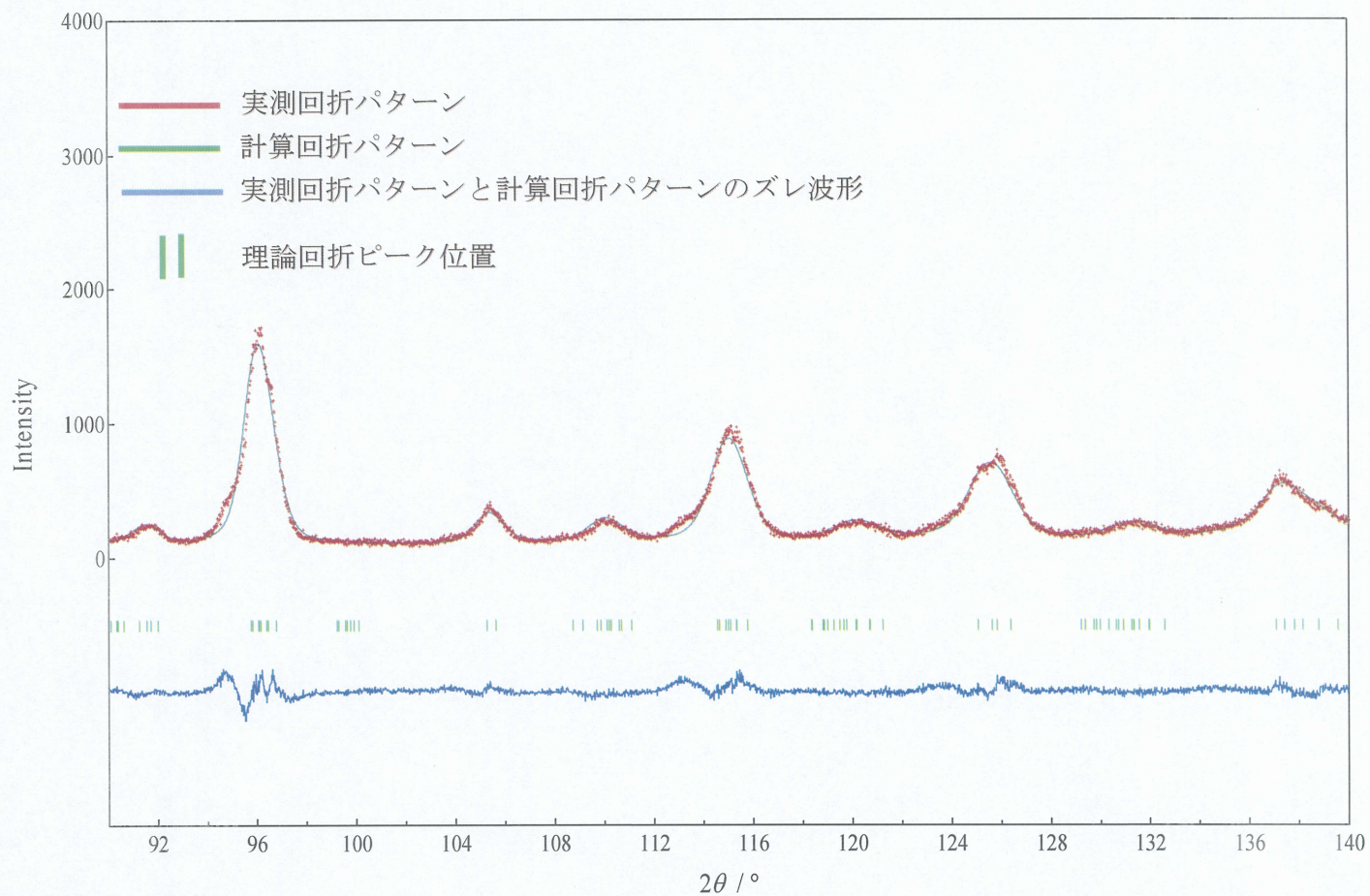


Fig. 2-1-2-3.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ を菱面体晶として計算した場合

### 2-1-3 試料形態の確認

電極材料として用いる場合、粒子径がある程度揃っていれば電気化学測定や異種物質を複合させた時の形態観察の際に考察が容易である。その為、2-1-1 にて合成した LSCF 粉体を走査電子顕微鏡（SEM、日立 S4000）にて観察した。Fig. 2-1-3-1 にその SEM 観察結果を示す。本研究で合成された LSCF の平均的な粒子サイズは 0.60  $\mu\text{m}$  前後であり、また、均一な粒子が合成できたと判断した。

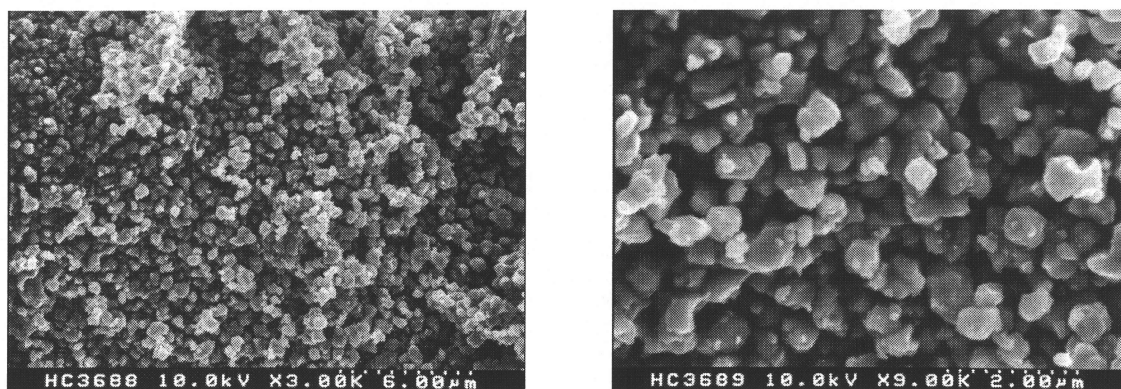


Fig. 2-1-3-1. SEM 観察による LSCF 粒子

## 2-2 空気極作製

### 2-2-1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の作製

YSZ と LSCF は  $1000^\circ\text{C}$  付近から副反応を起こし界面抵抗を増大させる為、一般的に反応防止層として  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) を LSCF 電極と YSZ 電解質間に配置している。その為、本研究でもスクリーン印刷法により  $15\text{--}20\text{ nm}$  の  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  を反応防止用多孔質層として YSZ 基板へ焼き付けた ( $1200^\circ\text{C}$ -4 時間)。

本研究で使用した LSCF 電極は、2-1-1 で合成した LSCF を反応防止層を有する電解質基板上にスクリーン印刷法により塗布し、これを焼成して作製した。スクリーン印刷用のスラリーは LSCF 粉末  $1\text{ g}$  と分子量  $200$  のポリエチレングリコール (PEG)  $0.3\text{ ml}$  をあわとり鍊太郎 (株式会社シンキー) を用いて攪拌し作製した (公転:  $2000\text{rpm}$ 、自転:  $800\text{rpm}$ 、 $30\text{ 秒}$ )・脱法 (公転:  $2200\text{rpm}$ 、自転:  $60\text{rpm}$ 、 $30\text{ 秒}$ )。このスラリーを用いて電解質基板へスクリーン印刷を行い  $1050^\circ\text{C}$ -2 時間で焼き付けた。

### 2-2-2 Ag 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の作製

以下 Ag 担持  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  電極を LSCF-Ag 電極と表記する。LSCF-Ag 電極は硝酸銀水溶液の含浸修飾法により作製した[3]。この含浸溶液はクエン酸 (硝酸銀に対し  $1.3$  倍モル) とエチレングリコール (硝酸銀に対し  $2.8$  倍モル) を混合した硝酸銀水溶液 ( $2.5\text{ mol/l}$ ) である。この溶液を LSCF 電極へ含浸し、 $700^\circ\text{C}$ -1 時間で熱処理することで LSCF 粒子上へ微細な Ag 粒子として担持した。このとき  $\text{LSCF:Ag} = 80:20\text{ wt\%}$  となるように含浸溶液を滴下した。

### 2-2-3 Ag 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極中の Ag 粒子状態

1-2-2 で述べた通り LSCF への Ag 担持は空気極の触媒能を向上させる目的がある為、Ag 粒子は微細である程良く、LSCF 電極中に均一に分散していなければならない。そこで、SEM により Ag 粒子の観察 (Fig. 2-2-3-1)、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA, JEOL JXA8900R) により LSCF 電極中の Ag 粒子分布状態 (Fig. 2-2-3-2) を調べた。



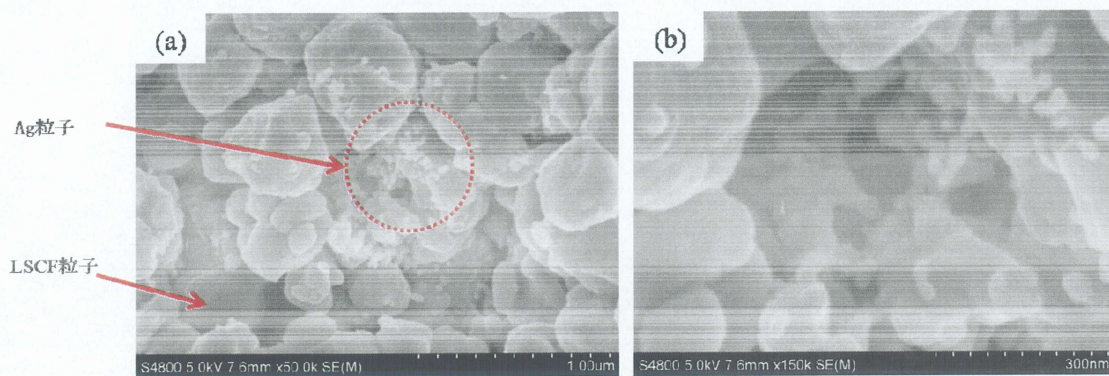


Fig. 2-2-3-1. (a)SEM 観察による Ag 粒子、(b)破線部の拡大



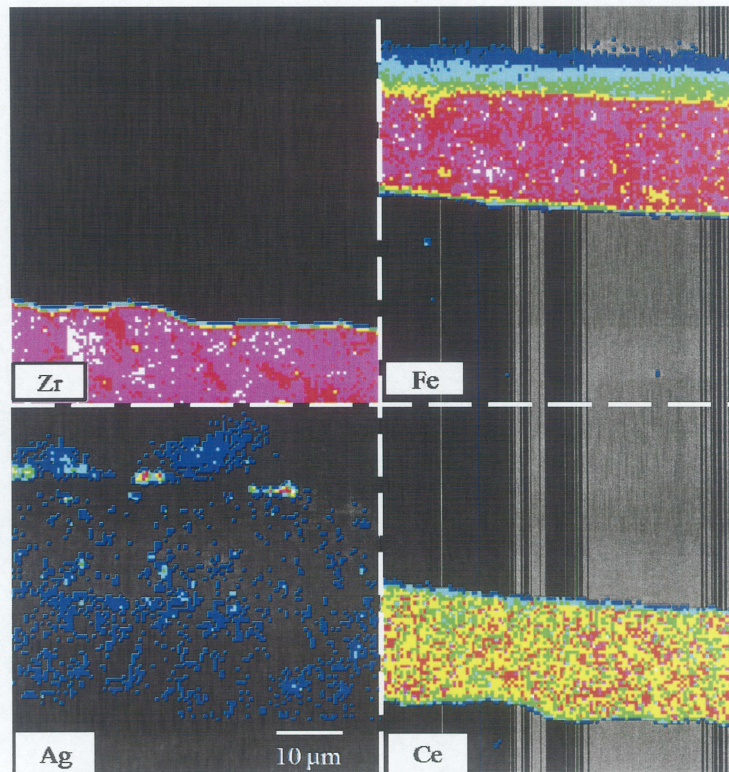
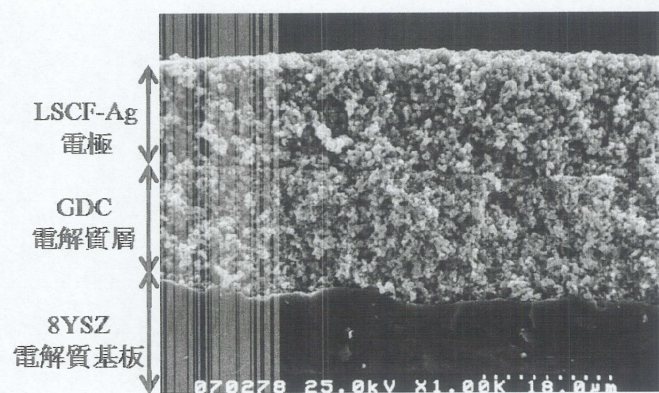


Fig. 2-2-3-2. EPMA観察によるLSCF電極中のAg粒子分布状態

Fig. 2-2-3-1 において、LSCF 粒子上に約 60 nm の Ag と思われる微細な粒子が連結しネットワーク（酸化物イオンの表面拡散、電子の運搬）を形成している事を確認した。また、Fig. 2-2-3-2 の Ag 元素の分布から、Ag 粒子が LSCF 電極中に均一に分散している事が確認できた。したがって、Ag 粒子が空気極材料としての触媒能を発揮出来る状態にあると判断した。

#### 2-2-4 Gd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> 担持 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> 電極

当研究室ではこれまでに Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> を反応防止層に用いた LSCF-Ag 電極[3]を報告している。そこで、この知見を基に本報で用いる Ag 粒子成長抑制材料である GDC の組成に Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> を選択した。

Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> の組成となるように Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O（ナカライテスク）と Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O（アルドリッチケミカル）を蒸留水に溶解させ、1M の硝酸塩水溶液を作製した。ここに予め調製しておいたクエン酸水溶液（ナカライテスク）を Gd-Ce に対し 2 倍 mol 加え、その後エチレングリコール（ナカライテスク）を 2 倍 mol 加えて GDC 前駆体とした。この前駆体溶液を Gd-Ce 硝酸塩水溶液と表記する。

##### ① 結晶学的な GDC 合成の確認

Gd-Ce 硝酸塩水溶液の含浸修飾法より目的の Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> が得られたかを X 線回折測定により確認した。LSCF の圧粉体へ Gd-Ce 硝酸塩水溶液を含浸し、700 °C・1 時間で熱処理した後に乳鉢混合により得た粉末に対して XRD 測定を行った(Fig. 2-2-4-1)。その結果、32.9°、47.3°付近の回折ピーク(B)は LSCF の回折ピーク(A)と重なったのでブロードな回折ピークとなったが、28.4°、56.1°付近の回折ピーク(A)は(B)と一致していた。したがって、Gd-Ce 硝酸塩水溶液の含浸修飾法により LSCF 電極中で Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> を合成出来たと言える。

##### ② LSCF 電極中に析出した GDC 粒子形態の確認

含浸修飾法によって得られる GDC 粒子の形態を観察した。LSCF 電極へ Gd-Ce 硝酸塩水溶液を含浸・700 °C・1 時間での熱処理により LSCF-GDC 電極を作製した。そして、この電極断面を SEM により調べた (Fig. 2-2-4-2)。

観察結果から LSCF 粒子上に約 30 nm の GDC と思われる微粒子が均一に付着していた。よって、GDC 粒子を Ag 粒子間へ分散させることは十分に可能であると言える。



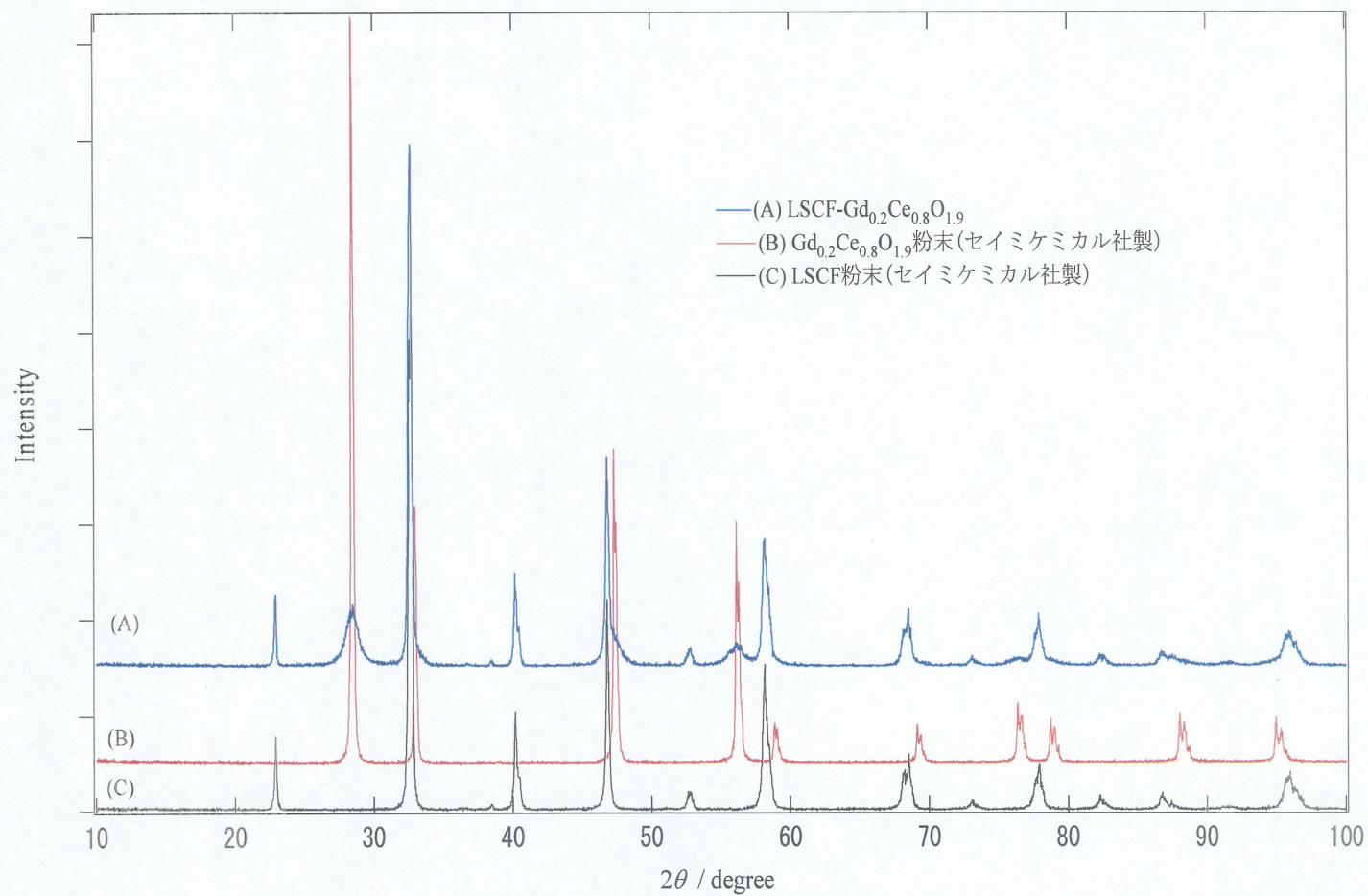


Fig. 2-2-4-1. LSCF圧粉体へGd・Ce硝酸塩水溶液を含浸・熱処理後のLSCF-Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>粉末のX線回折測定結果



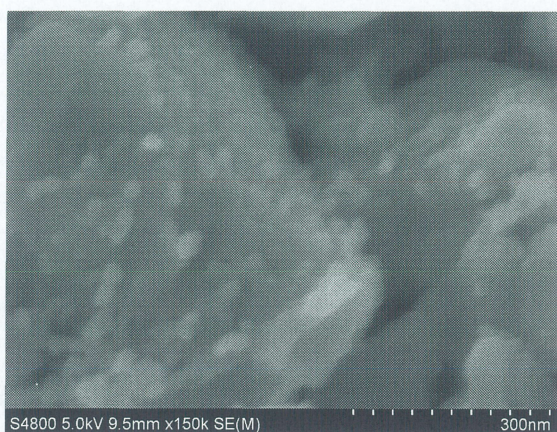


Fig. 2-2-4-2. LSCF-GDC 電極



## 2-2-5 Ag-Gd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>担持 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> 電極の作製 1

Ag を担持させた La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> 電極に粒成長防止材として Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> を複合化した電極を LSCF-Ag-GDC 電極と表記する。

Gd-Ce 硝酸塩水溶液を 2-2-2 で作製した LSCF-Ag 電極に含浸し、700 °C-1 時間にて熱処理し、目的の GDC 微粒子が LSCF 粒子上及び Ag 粒子間へ分散した複合電極を作製した。

一般的に金属粒子と酸化物粒子の形状は異なるので LSCF 粒子上で担持された Ag 粒子と GDC 粒子の分散状態を確認するために SEM 観察を行った。(Fig. 2-2-5-1)。その結果、SEM 観察では明確に Ag 粒子と GDC 粒子を見分ける事は不可能であった。しかし、電極全体を観察すると Fig.2-2-4-2 の様に均一な微細粒子が付着しており、目的の LSCF-Ag-GDC 電極を構築できたと判断した。

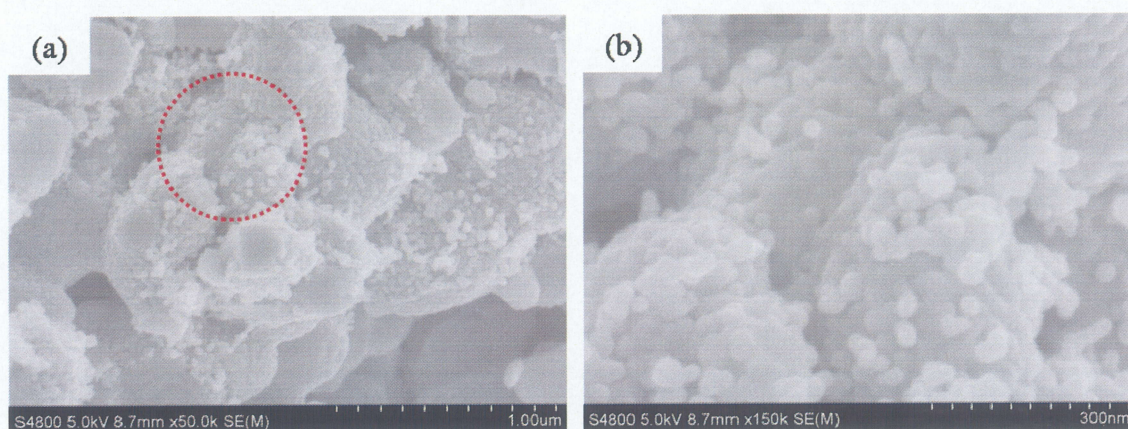


Fig. 2-2-5-1. (a)SEM 観察による Ag-GDC 粒子、(b)破線部の拡大

## 2-2-6 Ag-Gd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>担持 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> 電極の作製 2

2-2-5 で述べた LSCF-Ag-GDC 電極作製方法と異なる方法で Ag 粒子成長の抑制を可能にする電極作製を試みた。2-2-5 で述べた手法は LSCF 電極へ Ag 粒子を担持させた後に GDC 粒子を介在させているため熱処理の過程で Ag 粒子の凝集が起こりやすく、より高い分散状態を得るためには合成法に改良が必要であると考えた。そこで、Ag と GDC の前駆体溶液を混合し、同時に含浸・熱処理することでより微細な Ag 粒子を担持させた LSCF-Ag-GDC 電極の作製を試みた。この手法であれば昇温する過程で GDC へと合成される前の Gd や Ce 系酸化物により Ag 粒子成長を抑制でき、2-2-5 の Ag 粒子よりも微細な Ag 粒子が得られると期待できる。

前駆体溶液は AgNO<sub>3</sub> (ナカライテスク) と Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O (ナカライテスク) と Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O (アルドリッチケミカル) を蒸留水に溶解させ、1M の硝酸塩水溶液を作製した。ここに予め作製しておいたクエン酸水溶液 (ナカライテスク) を Ag に対し等 mol 分、さらに Gd-Ce に対し 2 倍 mol 分を加えた。その後、エチレングリコール (ナカライテスク) を Ag-Gd-Ce に対して 2 倍 mol 加えた。この前駆体溶液を Ag-Gd-Ce 硝酸塩水溶液と表記する。

この溶液を LSCF:Ag = 80:20 wt% となるように 2-2-2 で作製した LSCF 電極に滴下、含浸させたものを 700 °C にて 1 時間熱処理した。この様な手法により、目的の Ag と GDC 微粒子が LSCF 粒子上に分散し、且つ熱処理温度で得られる Ag 粒子サイズよりも微細な Ag 粒子を担持した複合電極を作製した。

### ① 結晶学的な Ag、GDC 合成の確認

Ag と Gd、Ce を含む混合溶液を焼成した場合にはこれまでの反応に加え、溶液成分同士が副反応する恐れがある。そこで、反応性を確認するために Ag-Gd-Ce 硝酸塩水溶液を sol-gel 法の要領で熱処理 (700 °C-1 時間) して得られた粉末に対して X 線回折測定を行った (Fig. 2-2-6-1)。



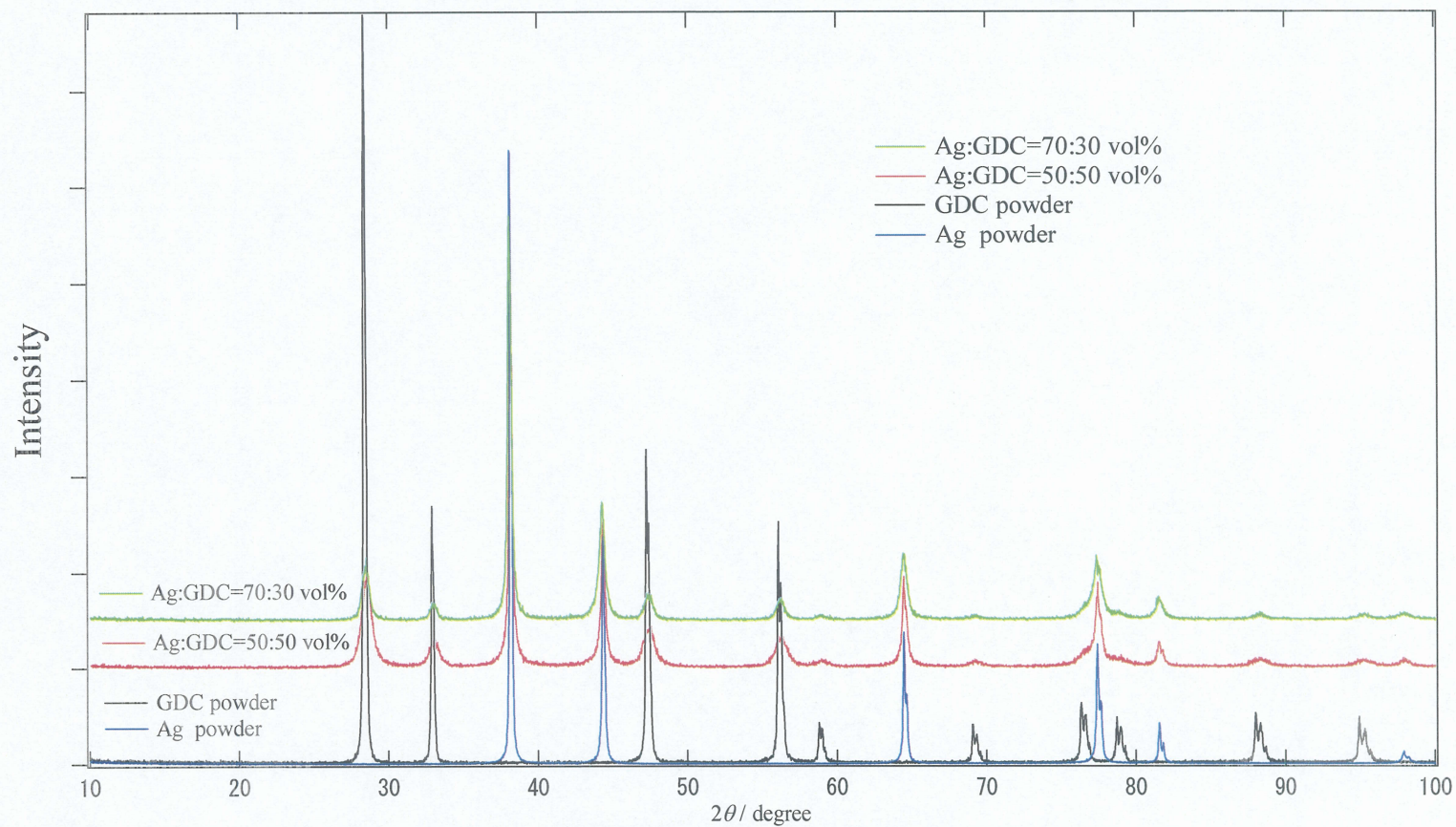


Fig. 2-2-6-1. Ag・GDC粉末のX線回折測定結果



異なる混合比で調液した前駆体水溶液を用いた場合でも、Ag、GDC それぞれの回折ピークが単体の回折ピークと一致していた。この結果は混合した前駆体水溶液が 700℃ の焼成過程において互いに反応することなく、目的の Ag、GDC 粒子が合成できたことを示している。したがって、Ag-Gd-Ce 硝酸塩水溶液による含浸修飾法でも同様に目的の電極表面を構築できると考えられる。

## ② LSCF 電極中に析出した Ag、GDC 粒子形態の確認

Ag-Gd-Ce 硝酸塩水溶液の含浸修飾法により得られる Ag、GDC 粒子の分散状態を SEM により観察した(Fig. 2-2-6-2)。その結果、約 600 nm の LSCF 粒子上に微細な粒子が均一に分散している様子が確認できた。その為、少なくとも 2-2-5 で述べた含浸修飾法と同程度の LSCF-Ag-GDC 電極を構築できたと言える。しかし、得られた Ag 粒子が 2-2-2 で得られる Ag 粒子より微細であるかは判断できない。その為、Ag-Gd-Ce 硝酸塩水溶液を用いた含浸修飾法が与える効果は発電測定にて評価を行う。

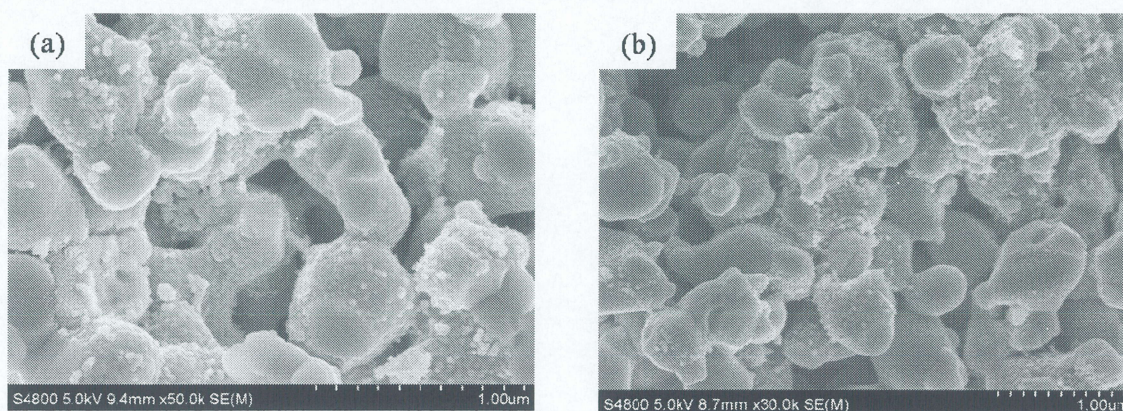


Fig. 2-2-6-2. Ag-Gd-Ce 硝酸塩水溶液含浸による Ag-GDC 粒子(a) Ag:GDC = 50:50 vol%  
(b) Ag:GDC = 70:30 vol%

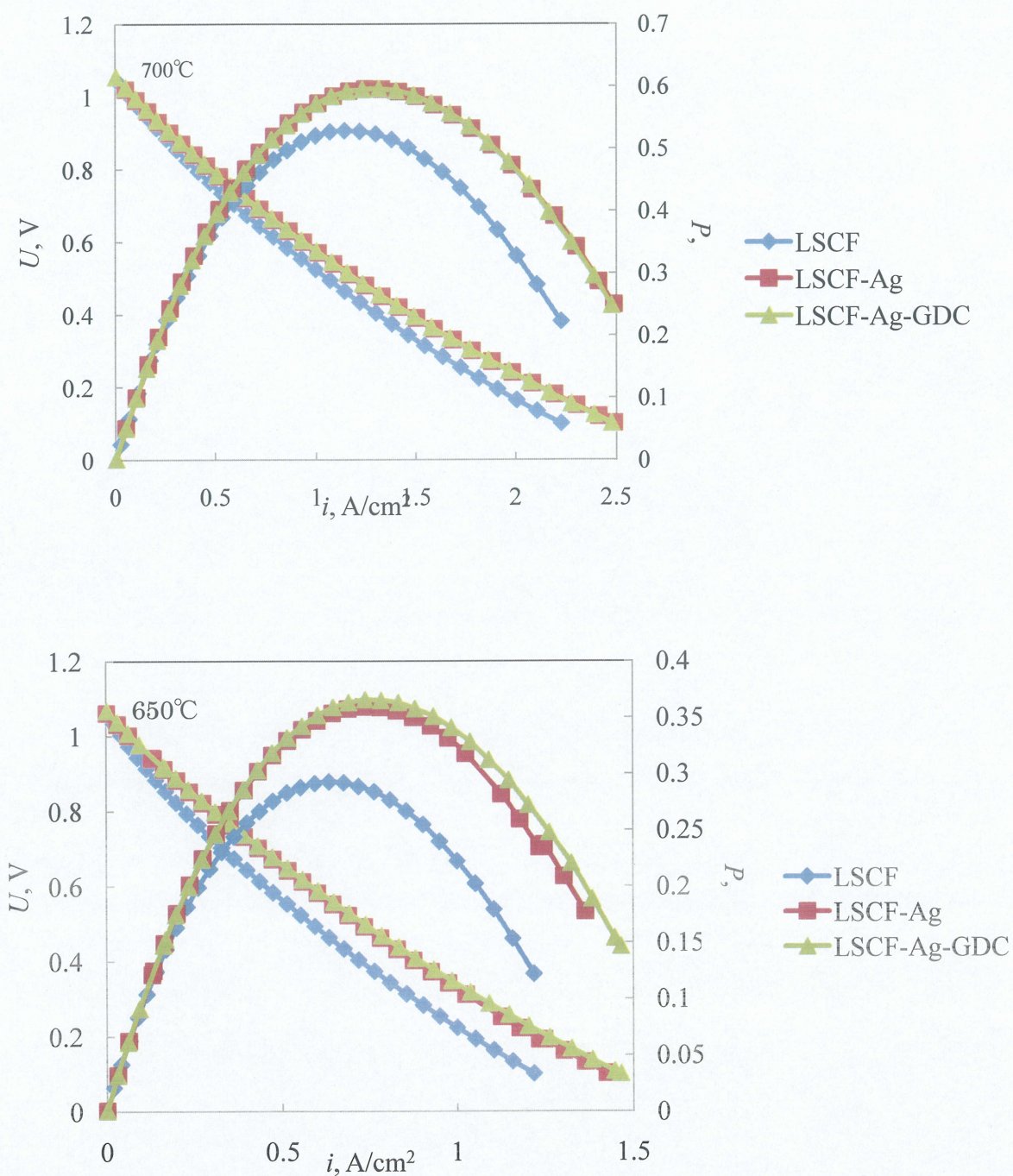
## 2-2-7 各電極の電極性能の確認

既存材料である LSCF 電極へ Ag を担持させた時の効果、また GDC を LSCF-Ag 電極へ担持させた時の発電特性へ及ぼす影響を調べる為に発電測定を行った。Ag や GDC を添加した際に LSCF 電極よりも発電性能（最高出力密度、電圧降下）が良ければ Ag 担持効果があると判断した。



Fig.2-2-7-1 に LSCF、LSCF-Ag 電極、2-2-5 で述べた LSCF-Ag-GDC 電極（GDC の量は Ag とほぼ同体積（LSCF:Ag:GDC = 1:0.15:0.14 vol）を試した）についての発電測定結果を示す。

発電測定ではアノードサポートハーフセル（日本ファインセラミックス株式会社製）を用い、Ni-8YSZ/ YSZ/ GDC/ cathode という単セルを作製した。また、小型セル評価装置にて物理接触により測定し、計測器には Solatron 1260 と Solatron 1287 を使用した。（発電測定の詳細は付録 4-4 参照）





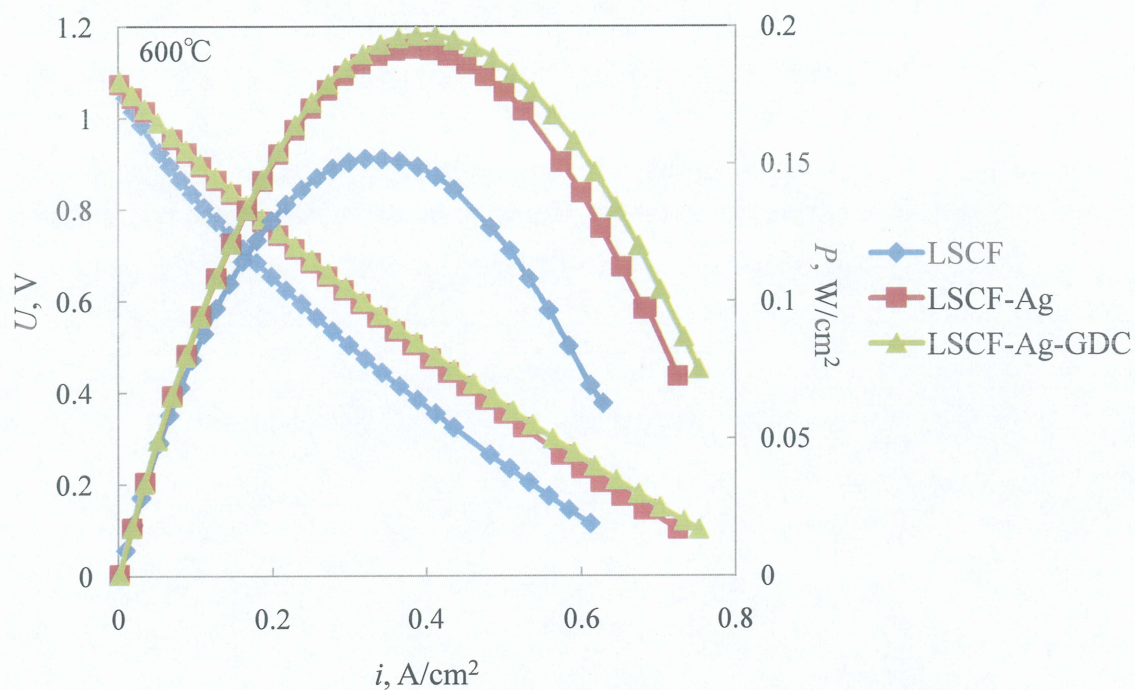


Fig.2-2-7-1. 700, 650 600 °Cにおける LSCF 電極、LSCF-Ag 電極、LSCF-Ag-GDC 電極(2-2-5 の作製方法)の発電測定

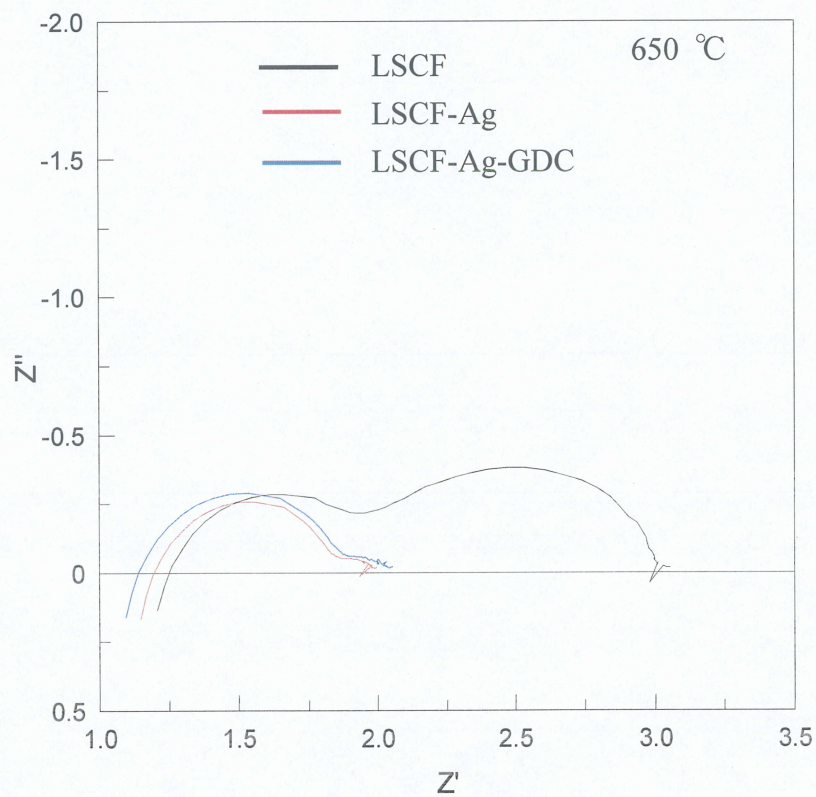
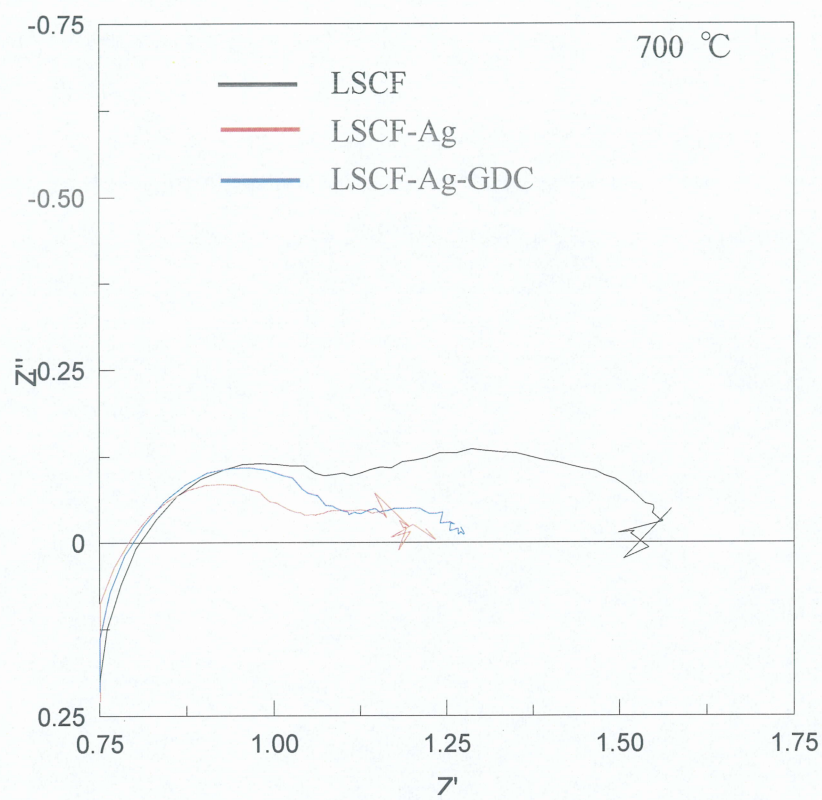
Table.2-2-7-1. Fig.2-2-7-1 における最大出力密度( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

温度(°C)	LSCF 電極	LSCF-Ag 電極	LSCF-Ag-GDC 電極
700	0.528	0.595	0.595
650	0.292	0.358	0.365
600	0.152	0.192	0.196

LSCF 電極へ Ag を含浸することで 700°C では 1.13 倍、650°C では 1.23 倍、そして 600°C では 1.26 倍の最高出力密度が得られた。一方で LSCF-Ag-GDC 電極は GDC 担持により LSCF-Ag 電極の出力特性を落とすことなく、大きな変化はなかった。

次に、性能向上の要因を確かめる為にそれぞれの発電測定に対応したインピーダンス測定結果を示す(Fig.2-2-7-2)。





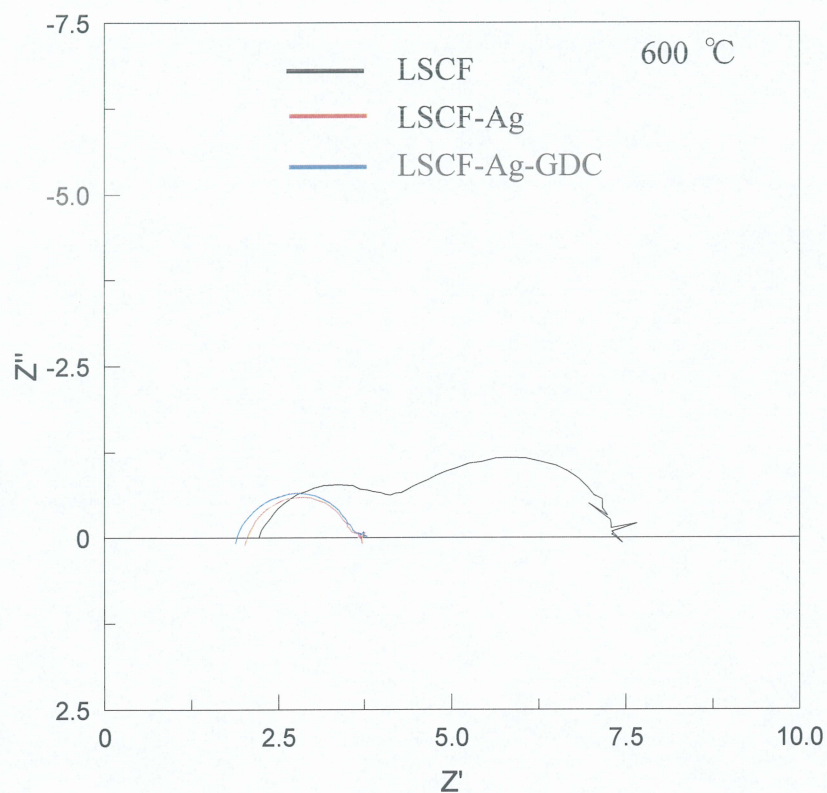
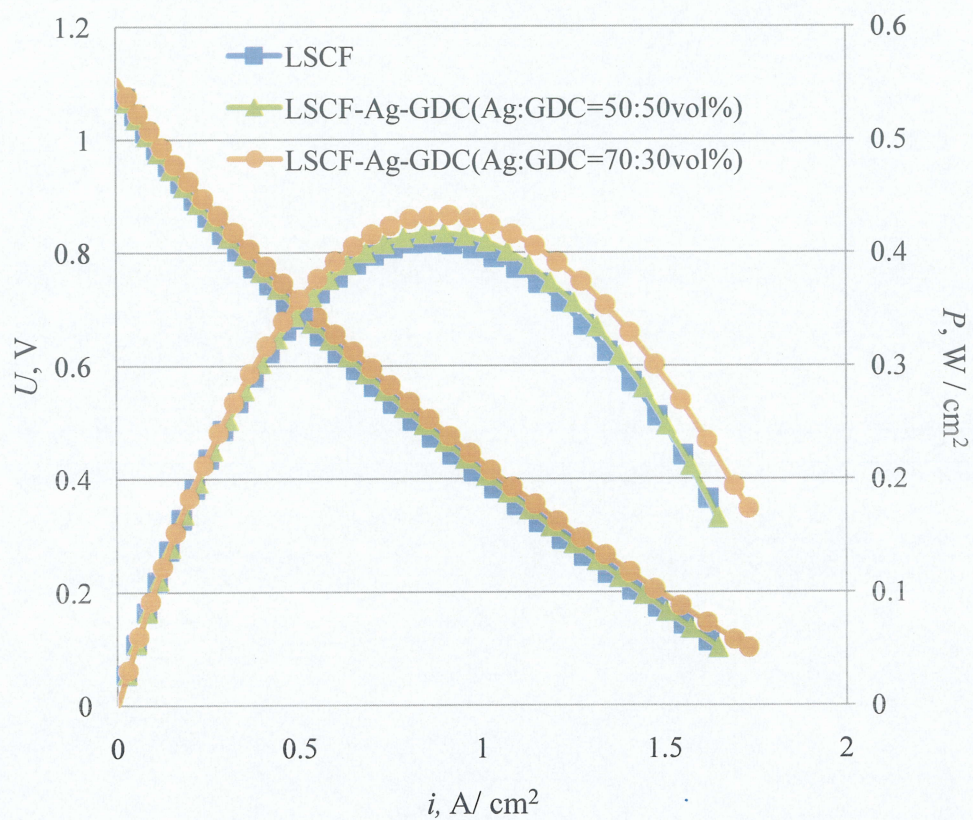
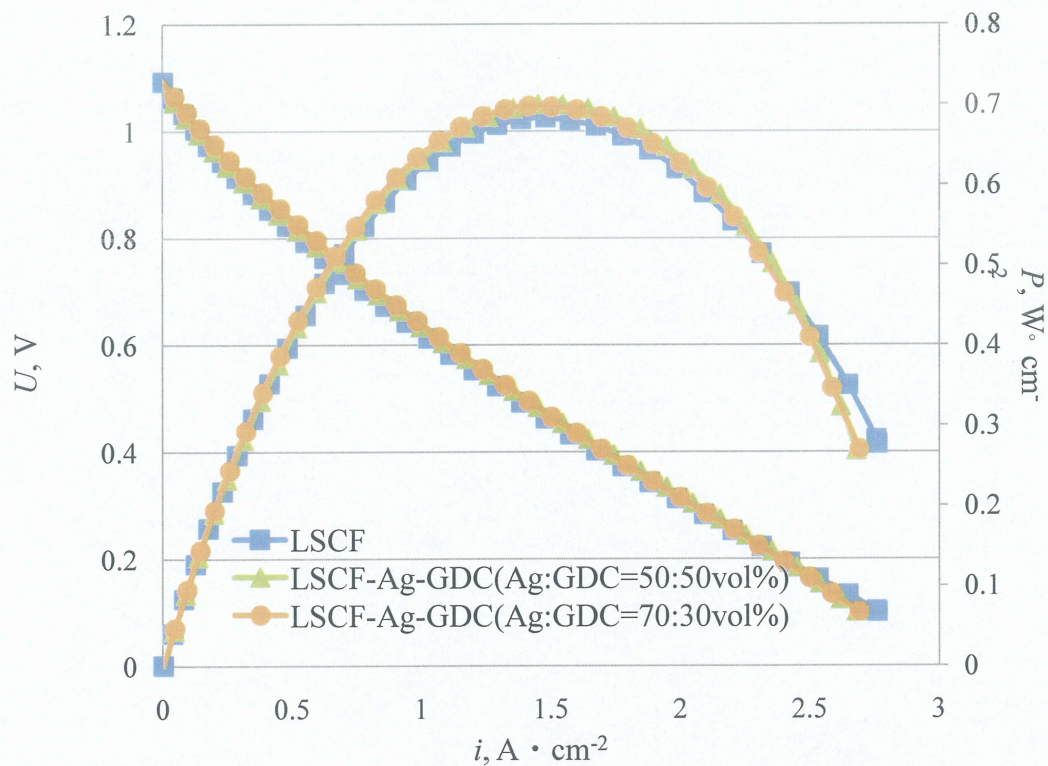


Fig. 2-2-7-2. 各発電測定に対応するインピーダンス測定結果

これらのインピーダンス測定の結果、共通して2つの容量性半円が現れた。この2つの抵抗成分は高周波側が燃料極、低周波側が空気極であると知られている[3]。低周波側の半円が小さくなったことから発電測定における性能向上はLSCF 空気極へAgを担持した効果であると言える。また、LSCF-Ag-GDC 電極はGDCの酸化物イオン導電パス増加による性能向上は無かったが、LSCF-Ag 電極の出力を落とすものではなかったの  
でAg粒子成長を抑制する為の含浸材料としては適していると判断できる。



2-2-6 で述べた LSCF-Ag-GDC 電極の発電測定を行った(Fig. 2-2-7-3,4)。





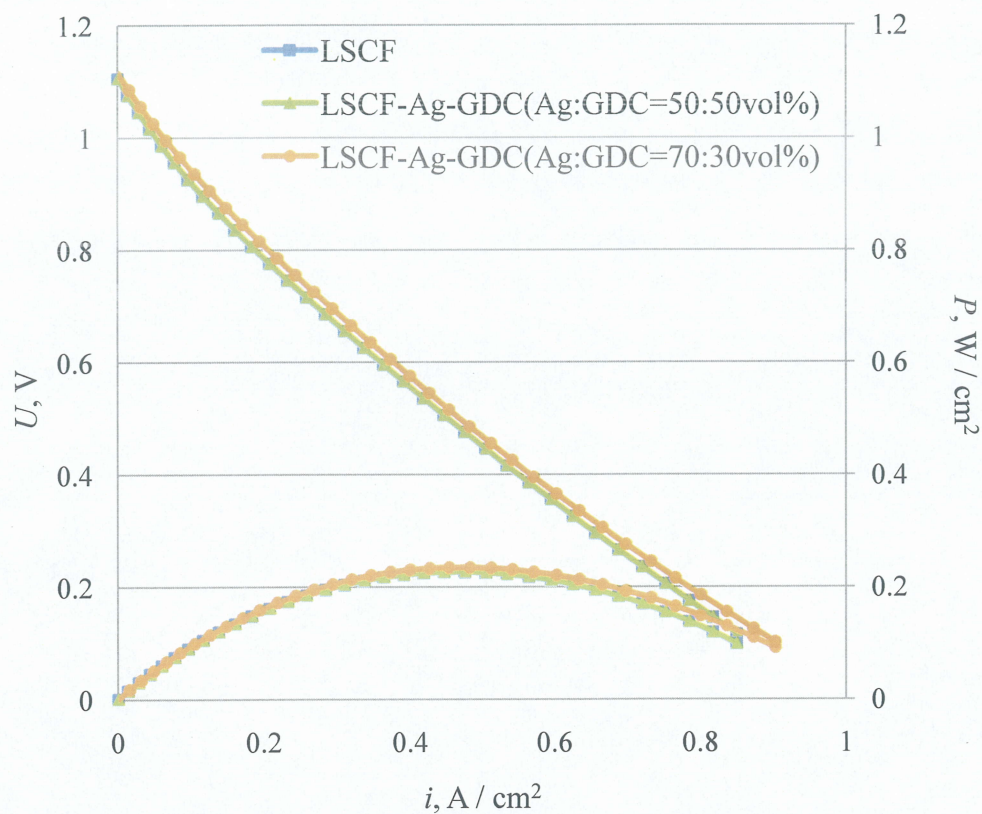
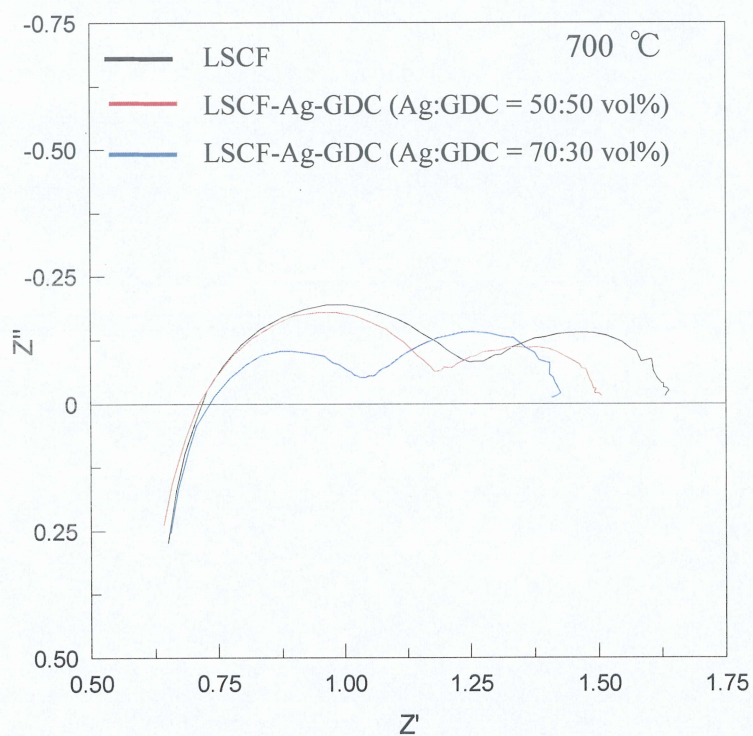


Fig.2-2-7-3. 700, 650 600 °Cにおける LSCF 電極、LSCF-Ag-GDC(Ag:GDC = 50:50 ,70:30 vol%)電極の発電測定





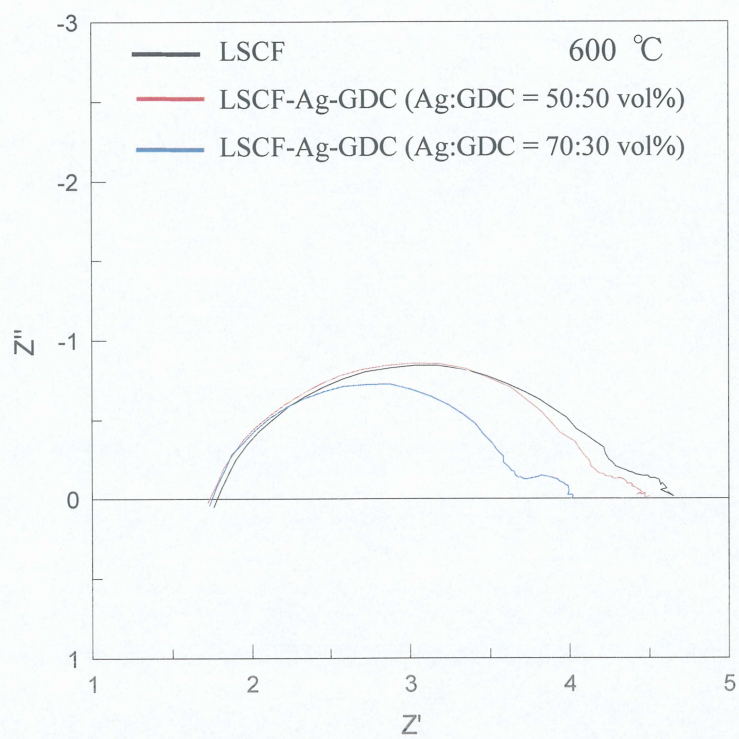
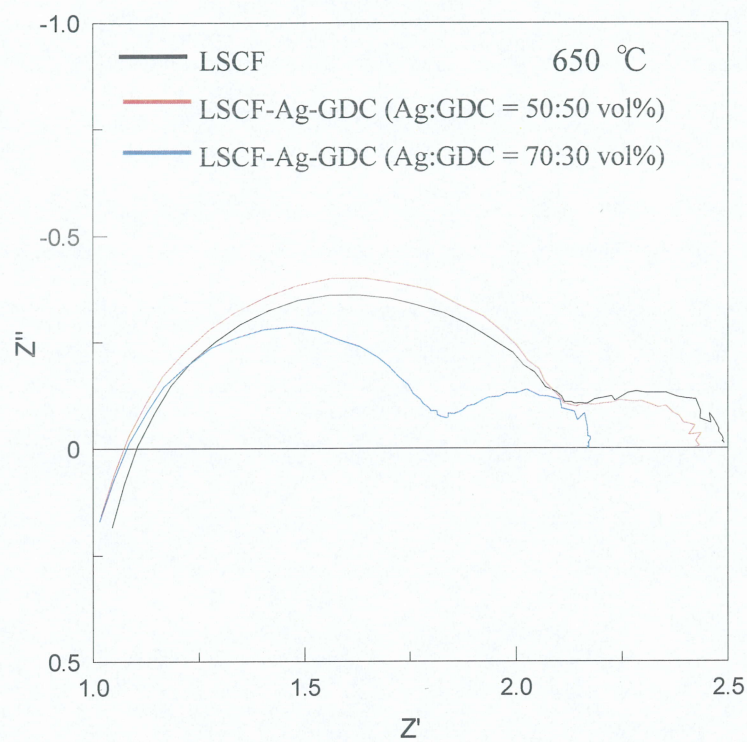


Fig. 2-2-7-4. 各発電測定に対応するインピーダンス測定結果



Fig.2-2-7-1 と今回の実験を比較すると Ag を担持した効果は表れなかった。Fig.2-2-7-4 のインピーダンス測定結果を見ても空気極に関する抵抗成分（低周波側）は変化していない為、空気極の触媒能は変化しなかったと言える。この原因としては、LSCF-Ag-GDC 電極の作製手法にあったと考えられる。本来、Ag 粒子へ電子を渡す必要がある為、LSCF-Ag-GDC 電極は Ag 粒子と LSCF 粒子が接していなければならない。しかし、この作製手法では Ag-Gd-Ce 硝酸塩水溶液を使用している為、熱処理した時に Ag 粒子と LSCF 粒子の間に GDC 粒子（絶縁体）が多く存在した為であると考えられる。

Ag と GDC 粒子の分散状態は Fig. 2-2-6-2 から良好と判断できるので、この作製手法で発電特性が向上しなかった原因は気相側から電解質基板に向かって Ag 粒子 - GDC 粒子 - LSCF 粒子という並びになった為 Ag に電子が供給されなかったと考えられる。

したがって、最良な LSCF-Ag-GDC 電極の作製手法はあらかじめ作製した LSCF-Ag 電極へ Gd-Ce 硝酸塩水溶液を含浸する手法(2-2-5)であると考えられる。

## 2-3 Ag 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の長期安定化

1-3 にて述べた通り本研究目的は LSCF-Ag 電極の長期安定化、つまり担持した Ag 粒子成長の抑制である。この課題の解決手法として LSCF-Ag-GDC 電極を作製した。長期安定性の評価は電気化学的特性と電極構造について行った。担持した Ag の状態が試験前後で電気化学的、電極構造的に同じであれば良いとした。

固体酸化物形燃料電池は 700 °C 以下での作動を目指している為、その温度で連続して数千時間の試験を行い試験前後での電極状態を評価すべきであるが、本研究では短時間で変化を観察する為に 800 °C、50 時間という条件で加速試験を行った。

### 2-3-1 インピーダンス測定における抵抗成分の帰属

電極の特性を電気化学的に調べる方法はいくつか在るが、直流を用いる方法では複数ある電極反応（空気極における）を区別して測定することは困難である。そこで空気極の反応を成分ごとに分離できる交流インピーダンス法を用いた。

はじめに、Ag 粒子成長による影響がどの容量性半円に表れるかを調べる為に各抵抗成分の帰属を行った。対称セル LSCF/ GDC/ YSZ/ GDC/ LSCF を用い、800 °C でインピーダンス測定を行った(Fig. 2-3-1-1)。測定方法の詳細は 4-5 に示す。

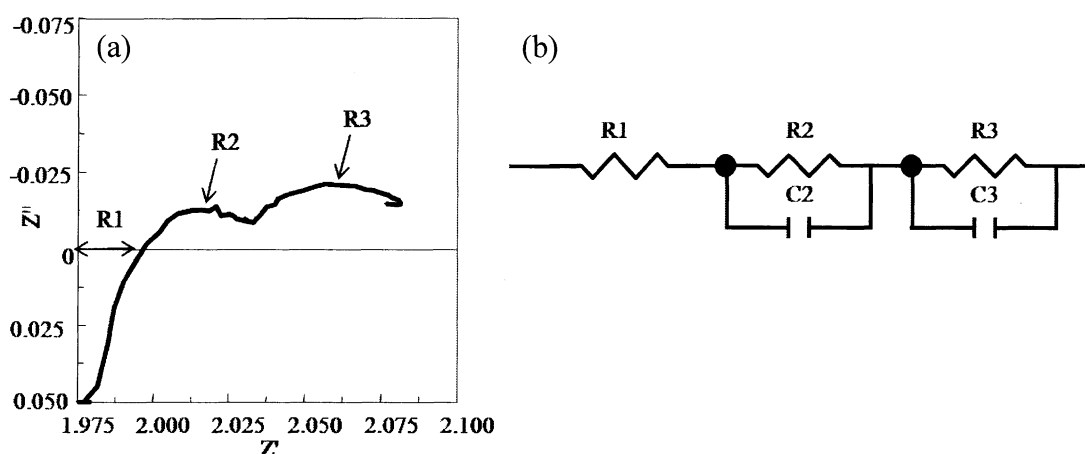


Fig. 2-3-1-1. (a) LSCF 電極のインピーダンス測定結果 (b) (a)の等価回路

得られた二つの容量性半円を高周波側から R2、R3 として等価回路を組んだ。R1 は電解質抵抗、導線などの抵抗、そして集電性を含んだ抵抗であると知られている。高周波数域に誘導性挙動が表れているが、これは配線のよれが原因であると考えられるので等価回路へインダクタンスとして組み込まなかった。空気極の抵抗成分は①気相/電極



表面で電荷移動抵抗、②電極粒子内を酸化物イオンが移動する際のパルク抵抗、③電極粒子同士間での粒界抵抗、④電極/電解質における界面抵抗が考えられる。この中で①の電荷移動抵抗と④の界面抵抗が電極反応において大きな抵抗成分として知られている。

電荷移動抵抗は  $O_2$  を  $O^{2-}$  に還元する際に生じる為、Ag 担持をすればこの抵抗を小さくすることが可能となり、Ag 粒子成長が起こればこの抵抗成分が増大するはずである。その為、R2 と R3 のどちらが電荷移動抵抗に関係しているのかを調べるためには酸素分圧を変化させてインピーダンス測定を行えばよい。酸素分圧の変化に伴って変化した容量性半円が電荷移動抵抗である。この実験結果を Fig. 2-3-1-2 に示す。

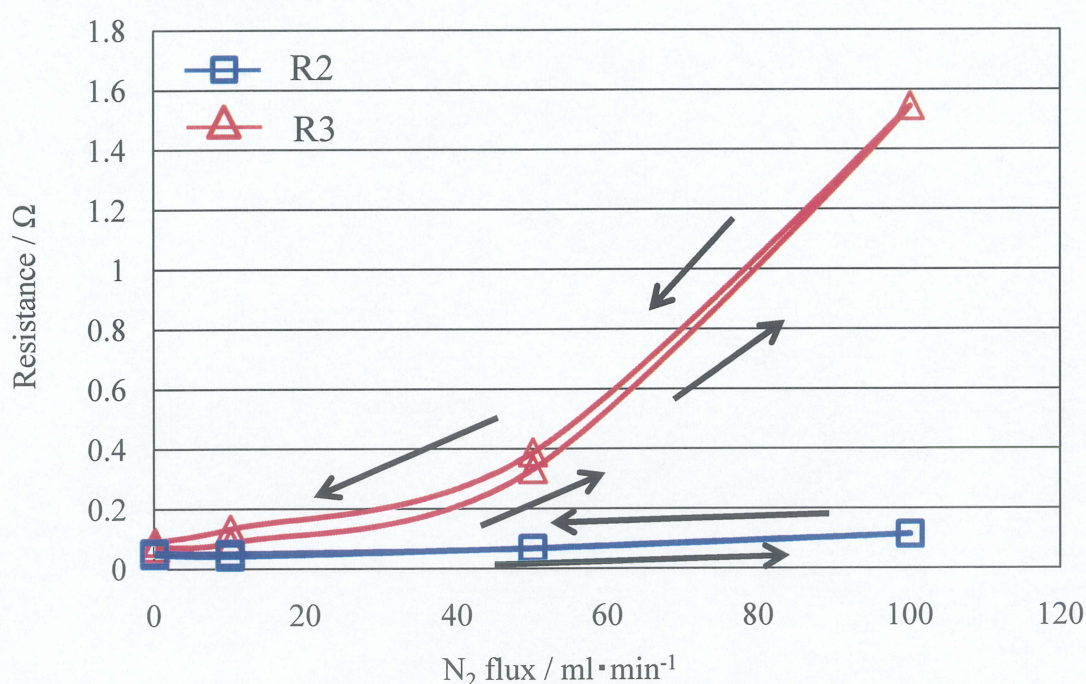


Fig. 2-3-1-2. 酸素分圧変化における各抵抗成分の変化

この実験では密閉された中にセルを置き、窒素ガスを流すことで電極に対する酸素分圧を変化させた。つまり、流す窒素ガス量が多い程酸素分圧は下がる。その結果、R2 は酸素分圧の変化によらずほぼ一定であった為、気相が関与しない抵抗成分と考えられる。よって、R2 は上述の②～④のどれかに該当し、特に④である可能性が高い。一方、R3 は酸素分圧の変化に伴って可逆的に変化したので電荷移動抵抗であると言える。したがって、電極へ担持した Ag 粒子成長は R3 に表れると考えられる。



## 2-3-2 インピーダンス測定による長期安定性の評価

2-2 で述べた LSCF, LSCF-Ag, LSCF-Ag-GDC 電極を対称セルにして 800 °C-50 時間でインピーダンス測定を行い、R3 についてプロットした結果を示す(Fig. 2-3-2-1)。ここで、LSCF-Ag-GDC 電極は Gd-Ce 硝酸塩水溶液の含浸量を変化させることで 4 種類の電極を作製した(Table.2-3-2-1)。

Table. 2-3-2-1. LSCF-Ag-GDC 電極の GDC 量

Gd-Ce 硝酸塩水溶液( $\mu\text{l}$ )	LSCF:Ag:GDC (体積比)
0.96 (0.25 M)	1:0.15:0.02
0.91	1:0.15:0.06
2.12	1:0.15:0.14
3.18	1:0.15:0.21

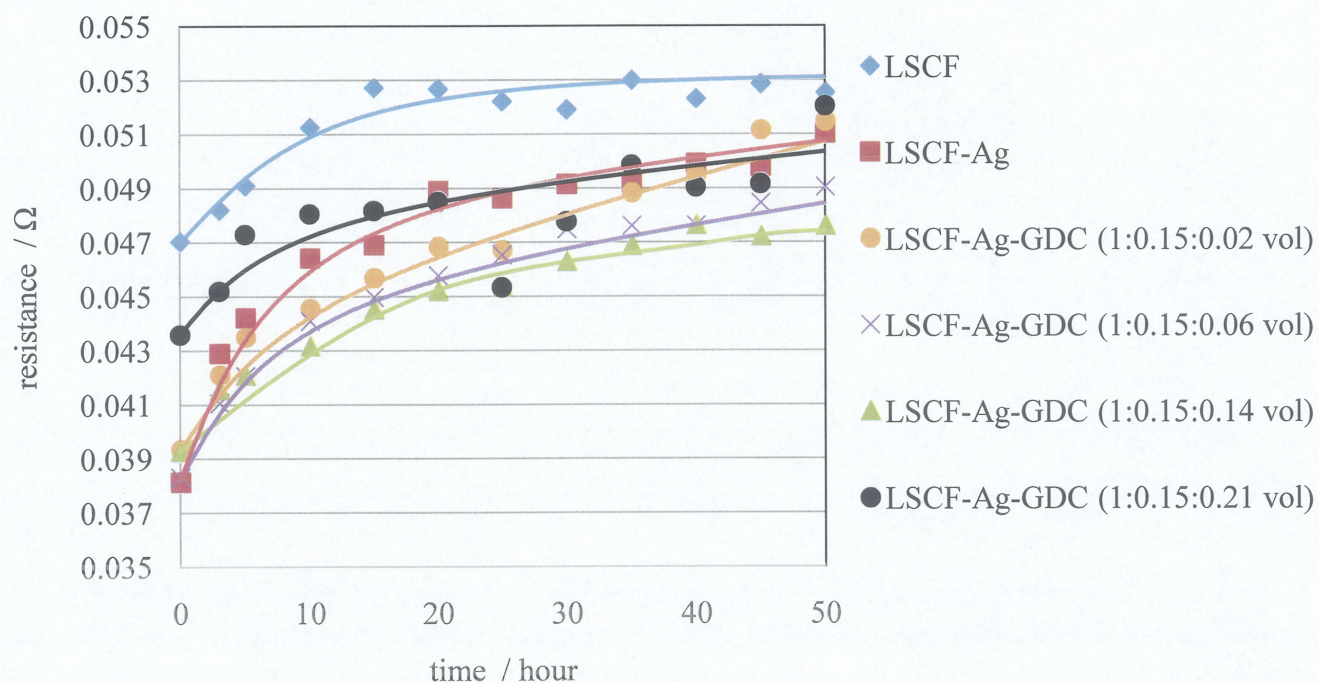


Fig. 2-3-2-1. 800 °C- 50 時間における R3 の変化



LSCF 電極の熱安定性は測定開始直後(0 hour)から 10 時間程度は劣化し、その後一定となった。この劣化原因は不明であるが、その他の電極も同じ LSCF を使用しているので LSCF-Ag, LSCF-Ag-GDC 電極にも表れるはずである。よって、この劣化分を差し引いて考察すれば問題ない。LSCF 電極以外の測定結果について考察する際、この Fig. 2-3-2-1 では精密に劣化具合を把握する事は困難な為、Fig. 2-3-2-2 に各電極の測定開始直後からの劣化率として表し直す。

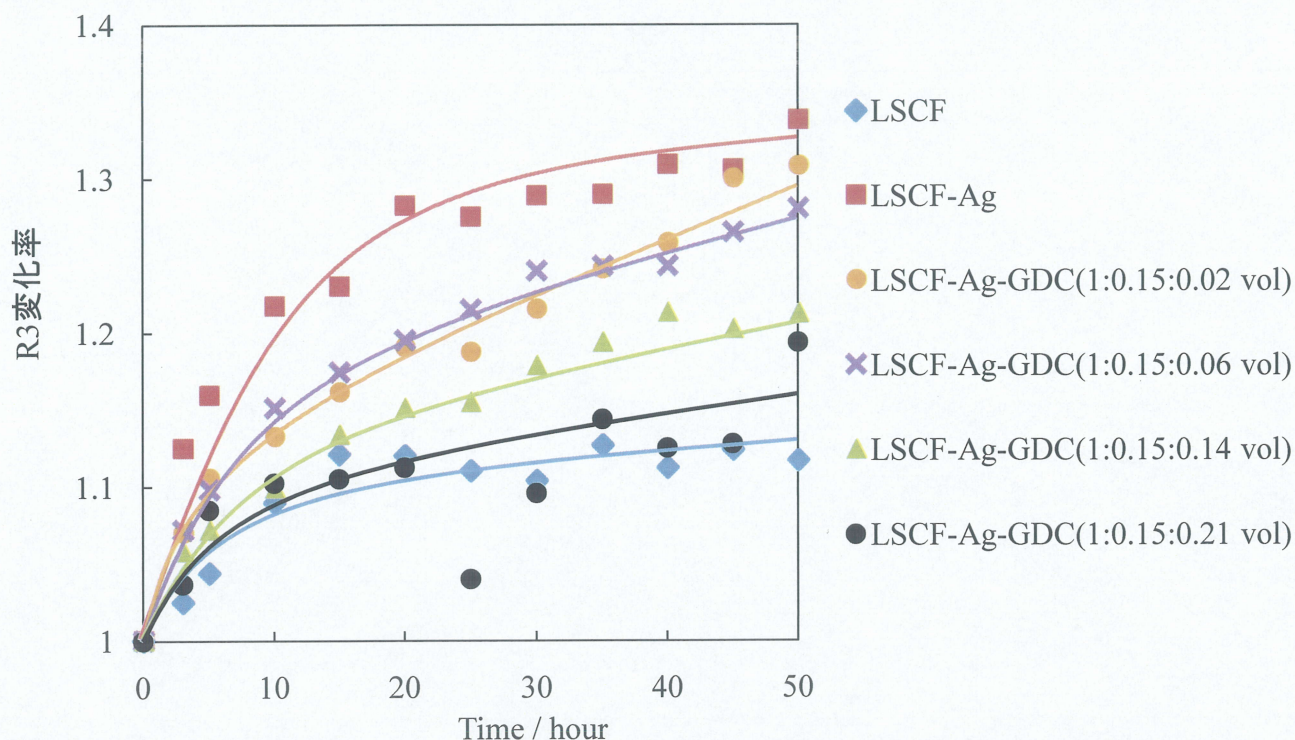


Fig. 2-3-2-2. 800 °C- 50 時間における R3 の変化率

800 °C-50 時間で LSCF 電極が 11.7 %増加し、LSCF-Ag 電極は 33.8 %増加した。よって、LSCF-Ag 電極の増加分から LSCF 電極の増加分を差し引いた 22.1 %の電荷移動抵抗の増大は担持した Ag による変化である。電荷移動抵抗が増大する原因は反応表面積の減少である為、Ag 粒子成長が起きたと考えられる。LSCF-Ag-GDC 電極では GDC 量を増やせば劣化挙動が LSCF 電極に近づいたので、Ag 粒子成長を抑制したと言える。

測定開始から 20 時間後における LSCF-Ag 電極(28.2%)の抵抗増加分から 20 時間後の LSCF:Ag:GDC = 1:0.15:0.02, 1:0.15:0.06 の電極の増加分(19.5%)を差し引くと LSCF-Ag-GDC 電極は 8.7 %の Ag 劣化を緩和できたと言えるが、50 時間経つと 5 %程度の差ではほぼ同じ程度まで劣化した。このことから、この量の GDC 添加でも Ag による劣化速度を緩めることが出来たと言える。



最も良く劣化抑制効果が表れた LSCF-Ag-GDC(1:0.15:0.21)電極は 50 時間経過後も LSCF 電極と大きな差は無かった為、Gd-Ce 硝酸塩水溶液の含浸は LSCF-Ag 電極の Ag 粒子成長抑制に効果があった。



## 2-4 形態観察による長期安定性の評価

2-3 では電気化学測定により LSCF-Ag 電極の劣化と LSCF-Ag-GDC 電極の劣化抑制効果を調べた。この項では 800°C-50 時間前後で電極中の Ag 粒子がどの様に変化するか、また GDC 添加による Ag 粒子成長抑制機構を観察するために各電極に対して形態観察を行った。

### 2-4-1 各電極の電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)観察

EPMA を用いて各電極の Ag 分布を調べた。使用した EPMA は 2-2-3 に記載してある。800°C-50 時間前の LSCF-Ag 電極を Ag 粒子分散状態の基準とし、800°C-50 時間後に LSCF-Ag 電極、LSCF-Ag-GDC 電極(1:0.15:0.02 vol)、LSCF-Ag-GDC 電極(1:0.15:0.06 vol)、LSCF-Ag-GDC 電極(1:0.15:0.21 vol)の Ag 粒子がどの様に変化するかを電極断面について観察した。その結果を Fig. 2-4-1-1 に示す。

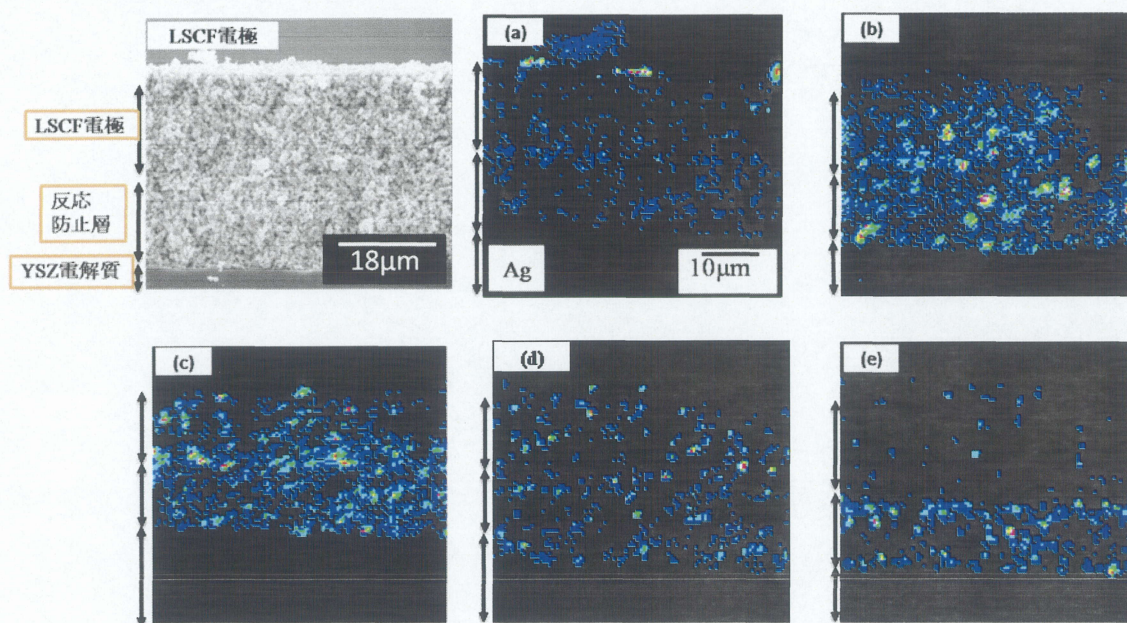


Fig. 2-4-1-1. EPMA による Ag 粒子分散状態の観察結果

- (a) 800°C-50 時間前 LSCF-Ag 電極、(b)800°C-50 時間後 LSCF-Ag 電極、  
(c) 800°C-50 時間後 LSCF-Ag-GDC(1:0.15:0.02 vol)電極、  
(d) 800°C-50 時間後 LSCF-Ag-GDC(1:0.15:0.06 vol)電極、  
(e) 800°C-50 時間後 LSCF-Ag-GDC(1:0.15:0.21 vol)電極



800℃-50 時間後の LSCF-Ag 電極(b)に関しては(a)のような Ag 粒子の均一な分散性は失われ著しく凝集していた。一方、LSCF-Ag-GDC 電極は GDC 量を増やしていくほど、800℃-50 時間後の Ag 粒子の凝集は抑えられていた。

2-3-2 の結果と合わせて考えると LSCF-Ag 電極の電荷移動抵抗の経時劣化は Ag 粒子の凝集、つまり粒子成長が原因だと考えられる。また、GDC を加えることによって Ag 粒子同士の凝集を抑えられていると言える。

#### 2-4-2 各電極の走査電子顕微鏡観察結果

2-2-4 で述べたように SEM 観察では Ag 粒子と GDC 粒子の判別がつかない。したがって、LSCF-Ag-GDC 電極中で Ag 粒子成長の抑制を確認しにくい。しかし、電極全体として、800℃-50 時間の熱効果が各電極へどの様に影響がでるかを観察した (Fig.2-4-2-1)。

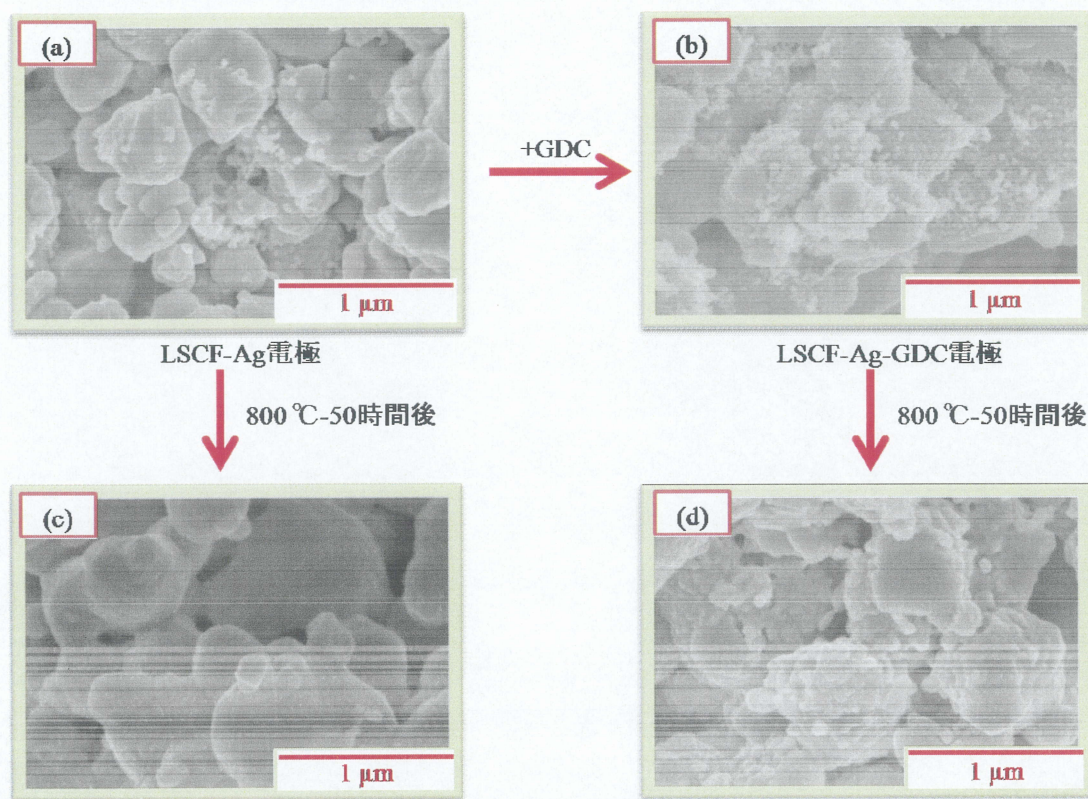


Fig. 2-4-2-1. SEM 観察結果 (a) LSCF-Ag 電極  
(b) LSCF-Ag-GDC(1:0.15:0.21 vol)電極  
(c) 800℃-50 時間後 LSCF-Ag 電極  
(d) 800℃-50 時間後 LSCF-Ag GDC(1:0.15:0.21 vol)電極



LSCF-Ag 電極における変化 (Fig. 2-5-2 (a)から(b)) は微細な Ag 粒子が形を失っていた。EPMA 観察では Ag の存在が確認されている為、800℃-50 時間の熱効果により粒子成長が起きたことで Ag 粒子の形が大きく変化したと考えられる。一方で、LSCF-Ag-GDC 電極(Fig. 2-5-2 (c)から(d))では 800℃-50 時間前後で比較すると多少の焼結があったが、EPMA 観察結果からは Ag 粒子の凝集が無かった為、この焼結は GDC 粒子による可能性が高い。Ag 粒子が GDC 粒子に覆われている場合、酸素ガスが Ag や LSCF に到達しない事が懸念されるが、この焼結は粉体焼結過程の初期である為気孔率は大きく変化していないはずである。その証拠として Fig. 2-3-2-2 において LSCF-Ag GDC(1:0.15:0.21 vol)電極の電荷移動抵抗が経時的に LSCF 電極と同様の増大である為、電極粒子が GDC に覆われることで抵抗値が増大した分はなく、この程度の焼結は問題ないと言える。

# 3.結論



## 電極作製について

熱に対する長期安定化をクリアする為に LSCF-Ag-GDC 電極を作製した。最良の電極作製方法は LSCF 電極へ硝酸銀水溶液を含浸・熱処理し、その後 Gd-Ce 硝酸塩水溶液を含浸・熱処理により LSCF-Ag 電極中へ GDC として析出させる手法であった。

## Ag 担持 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 電極の長期安定化

800℃-50 時間のインピーダンス測定結果において、LSCF-Ag 電極の電荷移動抵抗は 22 %増大した。この劣化は EPMA や SEM 観察結果から Ag 粒子成長が原因である。

一方、インピーダンス測定において LSCF 電極と同等の熱的安定性を示した電極は LSCF-Ag-GDC(1:0.15:0.21)電極であった。EPMA 観察結果からも電極中の Ag は均一に分散している為、Ag 粒子成長を抑制出来たといえる。SEM 観察結果からは、Ag と GDC 粒子の区別がつかなかったが、800℃-50 時間前と比較すると Ag 粒子を覆う形で GDC 同士が多少焼結した。しかし、800℃-50 時間が経過する間に電荷移動抵抗が大きく変化しなかった為酸素ガスは十分に LSCF、Ag 粒子に到達している為、問題はない。

以上のことから Ag 粒子成長を抑制する為には含浸修飾法による GDC 粒子の担持によって下の模式図の様な原理で可能である。



Fig. 3. GDC 粒子による Ag 粒子成長抑制原理

想定した作動温度より高い 800℃の熱効果で Ag 粒子成長を抑制出来た。この事から、GDC を含浸修飾法により LSCF-Ag 電極へ担持することで 700℃以下の長期作動ではより高い Ag 粒子成長抑制効果を発揮すると考えられる。したがって、LSCF-Ag-GDC 電極は LSCF-Ag 電極の高出力を維持したまま長期安定性を確保できる電極である。

# 4.付録



#### 4-1 走査電子顕微鏡

セル作製時や測定後の空気極の表面状態の観察を SEM(Scanning Electron Microscope ; (株)日立製作所製 S-4000 および S-4800)を用いて行った。SEM の基本構造を Fig.2-3 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 観察の試料の作製は試料をカーボンテープと銀ペーストにて試料台に固定し、試料表面の電子導電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(条件: 3min)またはネオオスミウムコーター (メイワフォーシス(株): Neoc-ST) を用いてオスミウムを蒸着(条件: 15scc)した。これは、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。

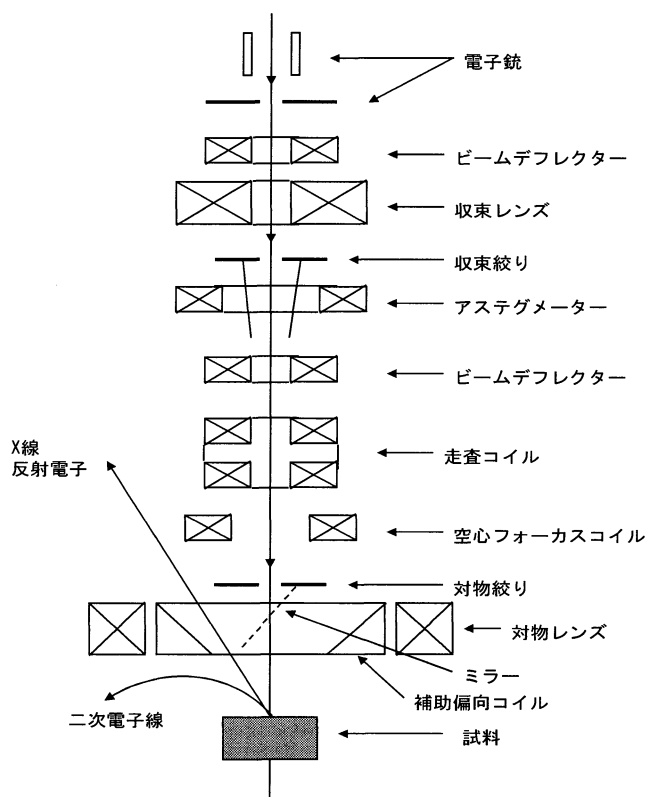


Fig. 4-1. SEM の原理

## 4-2 電子プローブマイクロアナライザ

EPMA 装置は日本電子（株）JXA8900R を使用した。構造図を Fig.4-3 に示す。

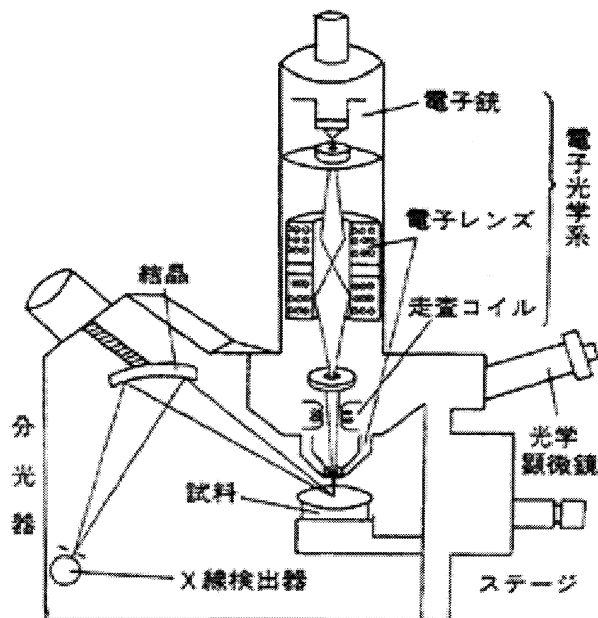


Fig. 4-2. EPMA の断面構造

電子銃から放出された電子線は、0.2 から 30 キロボルトに加速された後、電子レンズによって絞られる。この電子線が試料にあたると試料から X 線が発生する。この X 線を分光結晶で分光する事により試料の組成を調べることが可能となる。この分光器を波長分散型 X 線分光器（WDS）と呼ぶ。

電子線が試料に当たると、X 線の他にも、いろいろな情報をもった粒子や電磁波が飛び出す。EPMA では、特性 X 線、二次電子、反射電子などの信号をそれぞれの検出器で検出して、試料の分析場所探しや分析に利用できる。

特性 X 線発生メカニズムは、加速された電子が原子核の周りにある電子を追い出し、生じた空の場所に、より高いエネルギー準位にある外殻の電子が落ち込むことで、エネルギー差に相当する波長の X 線が放出される。ある元素のエネルギー準位は、その元素によって決まっているので放出された X 線の波長、またはエネルギーを調べることにより、その物質がどのような元素から成っているのかを判別できる。

この EPMA で面分析を行うことで添加した LSCF、Ag、GDC 粒子の分散状態を確認した。赤色が濃いほど分析元素の濃度が高いことを示している。



#### 4-3 X 線回折測定

試料の同定には粉末 X 線回折測定を用いた。測定には理学電気（株）ローターフレックス RINT2000 回転陰極型強力 X 線装置（最大出力 12kW ; 60kV-200mA）を用いた。この測定時の各条件を Table.4-3 に示す。

Table. 4-3. XRD 測定条件

X 線源	CuK $\alpha$
管電圧	40kV
管電流	200mA
ダイバージェントスリット(DS)	0.5°
レシービングスリット(RS)	0.15mm
スキャッタリングスリット(SS)	0.5°
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° ～100°
スキャンスピード	5° /min
サンプリング幅	0.02° 連続スキャン



#### 4-4 発電測定

各電極の発電特性は Solatron 1260 と Solatron 1287 により測定し、小型セル評価装置(Fig. 4-4-1)に電池をセットして測定した。

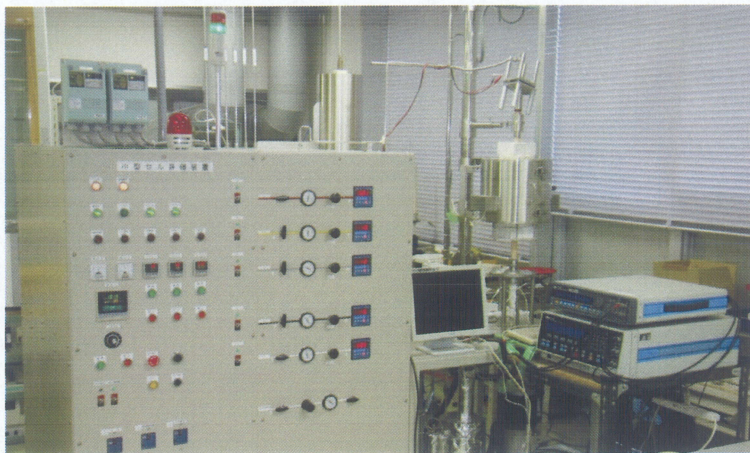


Fig. 4-4-1. 小型セル評価装置

この装置はセルをセットする電気炉があり、空気、酸素、窒素、水素ガスボンベに接続され、制御できる。電気炉内部は Fig. 4-4-2 に示す。

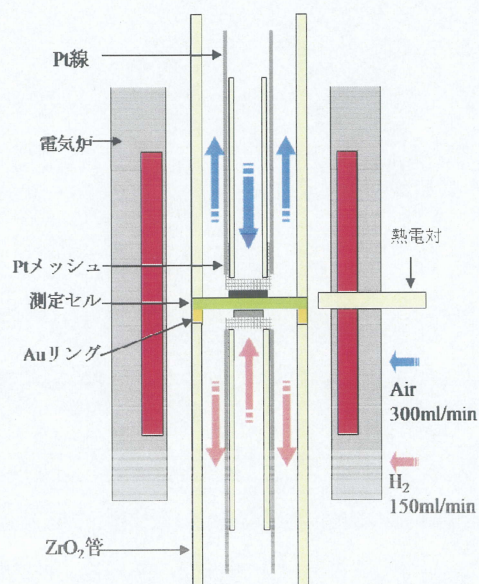


Fig. 4-4-2. 小型セル評価装置電気炉内断面図

水素ガスを流す際にはその部分を金リングにより密閉した。集電方法は白金メッシュ集電体を物理接触により電極面に押しつけた。



また、発電測定で用いたセルは日本ファインセラミックス株式会社のアノードサポートセルである。寸法を含めたセルを Fig.4-4-3 に示す。

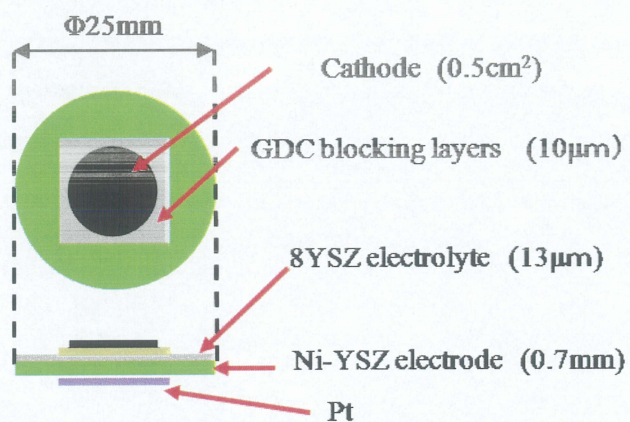


Fig. 4-4-3. アノードサポートセル模式図

#### 4-5 インピーダンス測定

Solatron 1260 と Solatron 1287 により測定し、使用した周波数帯は  $20,000 \sim 0.01 \text{ Hz}$  である。集電方法を物理接触で行う為に発電測定で使用した小型セル評価装置を用いた。また、通常のインピーダンス測定では空气中で測定するので金リングを使用せずに集電体で挟むのみにした。

# 参考文献



## 1. 序論

[1] 中部電力グループ CSR 報告書

[2] 電気事業分科会コスト等検討小委員会資料（平成 16 年 1 月）

[3] 固体酸化物燃料電池と地球環境、田川 博章、アグネ承風社

[4] Ekaterina V. Tsipis Vladislav V. Kharton J. Solid State Electrochem (2008) 12:1367-1391

[5] K. Sasaki, K. Hosoda, T.N. Lan, K. Yasumoto, S. Wang, M. Dokiya,  
Solid State Ionics, 174, (2004) 97

[6] K. Sasaki, J. Tamura, M. Dokiya, Solid State Ionics, 144, (2001) 233

[7] K. Sasaki, K. Hosoda, T.N. Lan, K. Yasumoto, S. Wang, M. Dokiya,  
Solid State Ionics 174 (2004) 97-102

[8] Jeng-Han Wang, MeiLin Liu, M.C. Lin Solid State Ionics 177 (2006) 939-947

[9] 粉体の材料化学、荒井康夫、培風館

[10] Y. Sakitou, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, Y. Liu, and M. Mori,  
J. Fuel Cell Sci. Technol., 5 (2008) 031207-1

## 2. 本論

[1] M. Kakihana, J. Sol-Gel Technol. 6 (1996) 7

[2] Pingying Zeng, Ran Ran, Zhihao Chen, Hongxia Gu, Zongping Shao, J.C.Diniz da Costa,  
Shaomin Liu, Journal of Membrane Science 302 (2007) 171-179

[3] Y. Sakito, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, O Yamamoto, Y.Liu,  
Journal of Power Sources, Volume 182, Issue 2, 1August 2008, Pages 476-481

# 謝辞

研究を進めるにあたり、ご指導頂きました武田 保雄先生、今西 誠之先生、平野 敦先生に深く感謝の意を表します。武田 保雄先生にはセラミックス材料や実験に行き詰まった際にお忙しい中時間を割いてご指導を賜りました。また、今西 誠之先生には電気化学的測定についてのご指導を賜りました。平野 敦先生には研究の進め方に関して的確なご指導を頂きました。名誉教授である山本 治先生には自身の研究以外の実験を任せて頂き、その実験を通して学ぶ事も多く、また直接のご指導を賜りました。市川 貴之先生には装置の作製や SEM・EPMA の技術指導を頂きました。ポストドクターの小林 輝明さんには X 線回折測定の考察についてアドバイスを賜りました。また、充実した研究室活動を共に過ごした三重大学工学部エネルギー変換化学研究室の方々に深く感謝致しております。最後に、学生生活を支えてくれた家族、友人に感謝致します。