

ガレート系固体酸化物燃料電池における  
セル構成材料の開発

東京都市大学

1191903

工学研究科 エネルギー化学専攻

鈴木 晴絵

## 目次

第一章 序章.....	4
1-1 背景 .....	5
1-2 燃料電池.....	6
1-2-1 燃料電池の歴史 .....	6
1-2-2 燃料電池の特徴と種類 .....	7
1-3 固体酸化物型燃料電池(SOFC) .....	9
1-3-1 SOFC の動作原理 .....	9
1-3-2 SOFC の構成部材 .....	10
1-4 SOFC の開発現状 .....	11
1-4-1 SOFC の作動温度低温化 .....	11
1-4-2 SOFC の開発状況 .....	12
1-5 セル構築方法 .....	13
1-6 電解質材料.....	14
1-6-1 イットリア安定化ジルコニア(YSZ) .....	14
1-6-2 LaGaO <sub>3</sub> 系電解質 .....	14
1-7 LaGaO <sub>3</sub> 系電解質を用いた SOFC の開発状況 .....	17
1-8 電気泳動堆積(EPD)法の概略と SOFC への適用 .....	19
1-8-1 電気泳動プロセスの動力学.....	19
1-8-2 電気泳動プロセスにおける粒子の固化機構 .....	20
1-8-3 粒子固化成形技術としての電気泳動プロセス .....	22
1-8-4 SOFC への電気泳動プロセスの適用例 .....	23
1-9 本研究の目的 .....	24
1-10 本論文の構成 .....	25
~参考文献~ .....	26
第二章 緩衝層による反応制御と SOFC への適用性 .....	30
2-1 緒言 .....	31
2-2 セル作製 .....	31
2-2-1 燃料極の作製 .....	31
2-2-2 NiO-YSZ 基板上へのポリピロールコーティング .....	32
2-2-3 EPD 法に用いるスラリーの作製 .....	33
2-2-4 燃料極への緩衝層及び電解質の形成 .....	33
2-2-5 空気極の形成 .....	34
2-3 評価方法 .....	35
2-3-1 組織の観察 .....	35

2-3-2 発電特性評価 .....	35
2-4 結果及び考察 .....	36
2-4-1 NiO-YSZ 基板上への Ppy コーティング .....	36
2-4-2 EPD を用いた相互積層法によるセルの形成 .....	36
2-4-3 発電特性評価 .....	39
2-4-4 過電圧の比較 .....	41
2-5 まとめ .....	45
~参考文献~ .....	46
第三章 A-site 欠損型 LSGM の作製と評価 .....	47
3-1 緒言 .....	48
3-2 作製方法 .....	48
3-2-1 作製した試料と組成 .....	48
3-2-2 LSGM 粉末の合成方法 .....	49
3-2-3 反応性評価 .....	50
3-2-4 電気伝導度評価 .....	50
3-3 結果及び考察 .....	51
3-3-1 作製試料の評価 .....	51
3-3-2 粉末による反応性の評価 .....	53
3-3-3 固体を用いた反応性の確認 .....	59
3-3-4 電気伝導度からの反応性の評価 .....	62
3-4 まとめ .....	64
~参考文献~ .....	65
第四章 LDC 緩衝層への適用性 .....	66
4-1 緒言 .....	67
4-2 作製方法 .....	67
4-2-1 LDC 粉末の作製方法 .....	67
4-2-2 LSGM-LDC 反応性の調査 .....	68
4-2-3 EPD 法によるセル作製 .....	68
4-3 実験結果 .....	69
4-3-1 LDC 粉末の EPD への適応性 .....	69
4-3-2 XRD による反応性の比較 .....	71
4-3-3 SEM による組織観察 .....	71
4-3-4 燃料電池特性評価 .....	72
4-4 まとめ .....	73
~参考文献~ .....	74
第五章 多孔性を維持した燃料極の作製と EPD の適用性 .....	75

5-1 緒言.....	76
5-2 試料の作製.....	76
5-2-1 造孔剤の検討.....	76
5-2-2 セルの作製.....	78
5-2-3 評価方法.....	79
5-3 実験結果及び考察.....	79
5-3-1 NiO-YSZ とライススターチの凝集.....	79
5-3-2 NiO-YSZ 基板の多孔性の評価.....	80
5-3-3 セルの評価.....	81
5-4 スラリー作製方法.....	82
5-4-1 固体電解質粉末および緩衝層粉末の表面電荷制御.....	82
5-4-2 表面電荷を調節したスラリーを用いた EPD.....	83
5-5 評価方法.....	84
5-6 実験結果.....	84
5-6-1 固体電解質粉末および緩衝層粉末の表面電荷制御の確認.....	84
5-6-2 EPD 堆積後の堆積膜の乾燥制御.....	84
5-6-3 発電特性評価.....	86
5-7 まとめ.....	87
~参考文献~.....	88
第六章 総括.....	89
今後の展望.....	92
本論文にかかわる業績リスト.....	93
謝辞.....	96

# 第一章

## 序章

## 1-1 背景<sup>1,4-6)</sup>

現在、世界的なエネルギー消費量の増加と共に大規模な環境汚染と生態系の破壊が、地球の至る所で進行している。問題とされる現象は多々あるが、中でもエネルギーの消費に直接関連のある現象は、大気中の二酸化炭素濃度の増加と、乾性・湿性の酸性降水物である。

二酸化炭素の濃度は、19世紀半ばには270~280 ppmvであったと推定され、その濃度は年々増加し、現在では360 ppmvまで上昇している。二酸化炭素の濃度の増加の主因は、化石燃料の燃焼によるものとされており、二酸化炭素増加によって地球温暖化が起こっているとも考えられている。地球は太陽から絶えずエネルギーを受け取っており、このエネルギーは大気によって約33%が宇宙に反射され、残りの67%が地表に到達する。地表面に届いたエネルギーは一旦地球に吸収されたのち、地表面の温度に対応した波長の長い赤外線として宇宙に放射される。地球は大気に包まれており、大気に赤外線が吸収・保存されるため、地表は宇宙温度ではなく、大気平均気温は15°Cに保たれることになる。これが温室効果である。このことから、水蒸気、二酸化炭素のように、温室効果をもたらす気体種が増加すると、大気温度は上昇するに違いないと考えられている。

また、化石燃料の燃焼時に発生する硫黄酸化物と窒素酸化物、また同時に生成するススは、火力発電、工場、自動車、あるいは家庭用暖房など、規模の大きさに違いはあっても、煙突、排気口などから大気中へ放出されている。硫黄・窒素酸化物は、大気中に浮遊する微細なチリなどの微粒子に吸着し、乾いた状態の酸性微粒子として、あるいは水に溶解酸性の雨(酸性雨)・霧として地表に降下する。長期にわたり大気が汚れた状態におかれると、広い範囲の大気汚染や、土壌・水辺の酸性化に伴い、地域的な健康被害の原因や植物の減少に影響する。かつてはこのような大気汚染が世界の工業地帯においてしばしばおこり社会問題となっていた。

現在は、その対策として2005年2月16日に発効された京都議定書において、先進国各国の法的拘束力のある温室効果ガス削減目標値が定められたが、調印しなかった国や発展途上国では現在も削減値などは定められていない。これら地球環境問題を解決するためには、現在よりも化石燃料の消費を減らすことが重要となる。原子力や自然エネルギーなどの新エネルギーの開発が行われているが、原子力に関しては発電の技術安全性や放射性廃棄物の問題などの安全性、自然エネルギーに関してはエネルギーを変動なく収集することが難しいという問題を抱えている。そのため、化石燃料を高効率で変換できるエネルギー変換装置の開発が喫緊の課題となっている。そこで、化石燃料を高効率で変換できるエネルギー変換装置の一つとして燃料電池が注目されている。

## 1-2 燃料電池<sup>1-5)</sup>

### 1-2-1 燃料電池の歴史

燃料電池とは、水素と酸素との電気化学反応から生じるエネルギーを直接電気の形で取り出す装置のことであり、原理としては水の電気分解とは逆の電気化学反応を用いる発電方法である。

燃料電池の歴史は古く、燃料として固体の炭素を用いる燃料電池の原理がイギリスのデービー卿により1801年に発明された<sup>4)</sup>。その後、固体より気体の方が反応しやすいことや、特に水素が電気化学的に反応しやすい点が着目され、1839年には、グローブ卿によって水の電気分解の逆反応で発電ができる燃料電池が作られた<sup>3)</sup>。しかしこの燃料電池は、電流が小さいため実用化にはいたらなかった。その後、英国のジョンバイン<sup>2)</sup>や、ベーコン卿が動力源としての実用化研究を開始し、ベーコン卿は1952年に5 kWの実証試験に成功して特許を取得している。しかし、当時は石炭や石油の内燃機関が大きく発展していた時代であったため、電力あたりのコストが高い燃料電池は、環境問題への関心が薄かったこの時代には注目されなかった。

燃料電池が動力源として宇宙開発の分野において注目され始めたのは、1960年代に入ってからである。搭載能力とスペースが限られている宇宙船内では、小型で安全な燃料電池がその動力源として最適であった。また、発電の際に生成される水は船内で利用可能なことから大きなメリットであった。宇宙船に初めて採用された燃料電池は、宇宙遊泳などの船外活動を行うことなどを目的として行われた「ジェミニ計画」(1965~1966年)においてである<sup>4, 5)</sup>。このとき、ジェミニ5号にはゼネラルエレクトリック社製の固体高分子型燃料電池が搭載された。それとは別に、ユナイテッド・エアクラフト社は、前に述べたベーコン卿の持つ燃料電池の特許権を得て、その開発を進め1958年アルカリ型燃料電池の実用化に成功した。また1968年、同社が製作したアルカリ形燃料電池はアポロ7号に搭載され、優れた性能を発揮した。現在のスペースシャトルにもアルカリ型燃料電池が使われている。このように宇宙環境における利便性から実用化が始まった燃料電池だが、現在再び民生用燃料電池として、住宅、自動車、発電施設用などの新たなエネルギー技術として大きな注目を浴びている<sup>4)</sup>。

日本での燃料電池開発は1980年代になって本格的に始まった。当時日本では第一次オイルショックを受け、省エネルギー技術や新エネルギーの開発を目指して「ムーンライト計画」という国家プロジェクトをスタートさせている。通産省(当時)工業技術院が、燃料電池も石油代替エネルギーとなり得ることから、研究開発を進めた。その後、1990年代には燃料電池は一部商業化の段階に達し、1993年より始まった「ニューサンシャイン計画」に引き継がれたが、その後省庁再編に伴う研究体制の見直しもあり、「固体高分子形燃料電池水素エネルギー利用プログラム」や「高温形燃料電池発電技術開発プログラム」において研究が進められてきた<sup>4)</sup>。

## 1-2-2 燃料電池の特徴と種類

1 mol の水素と酸素から水が生成する反応は次のように表される。



図 1-1 に水生成反応のエネルギー変化を示す<sup>1, 4, 5)</sup>。この反応は自発的に起こる反応であり、反応の際に $\Delta\text{H}^\circ$ のエネルギーを外部に放出する。通常、何もない燃料反応ではこのエネルギーはすべて熱として大気中に放出される。この放出されるエネルギー( $\Delta\text{H}^\circ$ )は、 $\Delta\text{H}^\circ = \Delta\text{G}^\circ + T\Delta\text{S}^\circ$ の関係から、 $\Delta\text{G}^\circ$ 相当する仕事と、 $T\Delta\text{S}^\circ$ に相当する熱に分けられるが、燃料電池(電気化学システム)を用いると、原理的には、 $\Delta\text{G}^\circ$ に相当する仕事の減少分を電気エネルギーとして外部に取り出せる。なお、図 1-1 で示した数値は 25 °C での水(液体)が生成するときの値である。

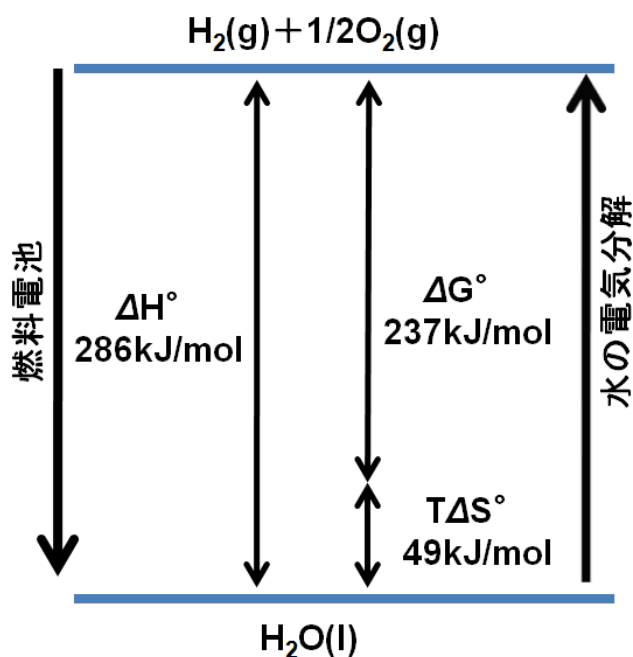


図 1-1 水生成反応のエネルギー変化



いくつかの化学種の酸化反応の熱力学データを表 1-1 に示す。これらの中で、白金等の高価な触媒を多量に用いなくても燃料電池の燃料として有効に利用できるのは水素のみである。良好な電極触媒がない現状では、メタノールを燃料とする場合でも一旦水素に改質して利用した方が総合エネルギー効率は高くなる。

表 1-1 燃料種による酸化反応における熱化学データ (25 °C)<sup>5)</sup>

燃料	反応	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	理論電圧 (V)	理論効率 (%)
水素	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-286	-273	1.23	83
メタン	$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-890	-817	1.06	92
一酸化炭素	$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$	-283	-257	1.33	91
炭素	$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-394	-394	1.02	100
メタノール	$CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-727	-703	1.21	97
ヒドラジン	$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$	-622	-623	1.61	100
アンモニア	$NH_3(g) + 5/4O_2(g) \rightarrow NO(g) + 3/2H_2O$	-383	-339	1.17	95

このように燃料に水素や酸素を用いると生成するものは水のみであり、騒音、振動もなく環境を汚染する要素はない。スペースシャトル船内等の宇宙閉鎖空間での人間活動には燃料電池が無くてはならない理由の一つである。

燃料電池は電解質の種類により分類されている。今までに燃料電池用として取り上げられてきた電解質には、硫酸水溶液、水酸化カリウム水溶液、固体高分子膜、リン酸(水溶液)、熔融炭酸塩、固体酸化物があり、実際にこれらの電解質を用いた燃料電池が製作されてきた。中でも、リン酸型(Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC)、熔融炭酸塩型(Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC)、固体酸化物型(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)、固体高分子膜型(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は、現在世界的に開発が進められている。

代表的な燃料電池の種類および電解質の特徴を表 1-2 に示す<sup>1, 4, 5)</sup>。これら燃料電池の中で、MCFC と SOFC は他の燃料電池よりも作動温度が高いため、高温型と呼ばれている。その特長は、高温になるほど電力への変換効率が高く、一酸化炭素による電極の被毒がなく、出口ガスの温度が高いことにある。特に SOFC は電池システムがあり、電池出口において未反応燃料を化学的に酸化させることにより、排ガス温度を上昇させて、ガスタービン、水蒸気タービンの併用による複合サイクル発電(ボトムング発電)も可能である。この結果、発電効率は SOFC 単独よりも 5~10 % 高くなる。廃熱温度は高いほど熱エネルギーの質が良くなり、熱エネルギーの利用範囲が広がる。

表 1-2 燃料電池の種類とそれらの特徴

	固体高分子型 燃料電池 (PEFC)	リン酸型 燃料電池 (PAFC)	溶融炭酸塩型 燃料電池 (MCFC)	固体酸化物型 燃料電池 (SOFC)
電解質	イオン交換膜	リン酸水溶液	溶融アルカリ金属 炭酸塩	酸化物イオン伝導体
イオン導電種	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
作動温度(°C)	~200	80	600~700	700~1000
発電効率(%)	35~40	40~45	45~60	50~65
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・CO含有率の制限がある</li> <li>・白金触媒を使用する</li> <li>・作動温度が低い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・CO含有率の制限がある</li> <li>・白金触媒を使用する</li> <li>・作動温度が低い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・COを発電に利用</li> <li>・内部改質が可能</li> <li>・廃熱が利用可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・COを発電に利用</li> <li>・内部改質が可能</li> <li>・廃熱が利用可能</li> </ul>

以上の理由より、燃料電池の中でも高い発電効率を達成可能な固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell:SOFC)はスマートグリッドの実現に向けて注目されている。

### 1-3 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

#### 1-3-1 SOFCの動作原理

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、酸化物イオン伝導体を電解質に用いた燃料電池である。作動温度が約 1000 °C と高温であることから、水素だけでなく天然ガスや石炭ガスを燃料として使用することができ、1 つの燃料から熱と電気エネルギーを同時に発生させるコージェネレーションシステムにより、燃料電池の中でも高い変換効率を得られるという特徴を有している。

次に、SOFCの反応機構について具体的に述べる<sup>1, 4-9)</sup>。燃料極側に水素、空気極側に空気を流した場合の物質移動を図 1-2 に示す。

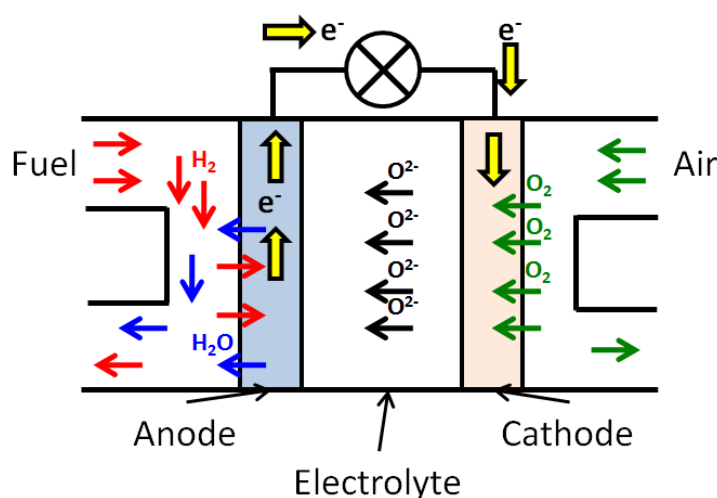
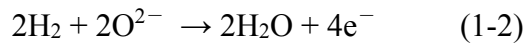


図 1-2 SOFC の概要図

空気極側では、酸素に電子が結合し酸化物イオンになって電解質を移動する。空気極側で行われる反応を式(1-1)に示す。



電解質には、酸化物イオン伝導性を有する材料が用いられ、カソードで生成した酸化物イオンは電解質中を拡散して燃料極に至る。燃料極では、酸化物イオンと水素が反応することで水と電子を生成し、水は外部へ排出され、電子は外部回路を通り空気極側へと戻る。この過程で電気エネルギーが取り出せる仕組みになっている。燃料極側で行われる反応を式(1-2)に示す。



これらを総合した式は式(1-3)のようになる。



### 1-3-2 SOFC の構成部材

SOFC は、単セルを構成する電解質、燃料極、空気極、単セルを電氣的に直列接続し燃料と空気分離をするためのインターコネクタより構成される。各部材には以下のような特性が必要となる<sup>1, 4, 9)</sup>。

#### 電解質

- ・緻密でガスタイトな固体であること
- ・酸化物イオン伝導度が高いこと
- ・電子伝導度が十分に低いこと
- ・機械的安定性に優れていること
- ・高温かつ広い酸素雰囲気下で化学的・熱的に安定であること

#### 空気極

- ・電子伝導度が高いこと
- ・多孔質構造が安定に維持できること
- ・高温・酸化雰囲気において化学的・熱的に安定であること

- ・酸素の還元反応に対し触媒活性が高いこと

#### 燃料極

- ・電子伝導度が高いこと
- ・多孔質構造が安定に維持できること
- ・高温・還元雰囲気において化学的・熱的に安定であること
- ・水素の酸化反応に対し触媒活性が高いこと

#### インターコネクタ

- ・酸化還元雰囲気にさらされるため、高い酸素圧中で安定であること
- ・電子伝導度が高いが、イオン伝導性がないこと
- ・緻密体であること

また、SOFC を作製する際には、電極と電解質間で反応が起こり、高抵抗相などの不純物相の生成や各構成部材の分解などが起こることがある。そのため、互いに反応せず不純物相を生成させないこともこれらに必要な特性といえる。

### **1-4 SOFC の開発現状**

#### **1-4-1 SOFC の作動温度低温化**

前述のように SOFC の作動温度は高く、その廃熱を利用してガスタービンなどのボトムリングサイクルと組み合わせる観点からは、高温での運転が有利である。一方、材料面からみると 1000 °C の使用温度では金属製の構成材料や容器が使用できない、高温シールが困難、材料間の固相反応が進行する、焼結による電極微構造の破壊が進行するなどの多くの問題を解決する必要がある。こうしたセルレベルでの問題点は SOFC の低温作動化により材料選択の幅を拡大出来れば解決できる。また、家庭用個別電源や自動車補助電源としての利用も飛躍的に向上することが期待できる。現在、電解質にはイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilised Zirconia: YSZ) 用いたものが主流であるが、600~800 °C の範囲で運転を目指した低温作動化のための研究が盛んに行われている。SOFC の低温作動化に伴い求められるのは以下の通りである<sup>1, 4-9)</sup>。

##### < 電解質の抵抗低減 >

- ・電解質を薄い膜(約 5~10 μm)とする
- ・高酸化物イオン伝導性の材料を開発する  
(中温度域や低温度域では YSZ の性能に限界がある)

##### < 電極の反応抵抗低減 >

- ・ 高性能電極により過電圧を低減する
- ・ 構造の最適化(微細構造の制御など)

#### **1-4-2 SOFC の開発状況**

SOFCが日本で注目、研究され始めたのは1980年に入ってからである。SOFCは超小型から中型、大型の発電システムとして様々な応用が期待されている。現在では、燃料電池設備の普及と導入により、2030年を目途に560万kWのコージェネレーションによるCO<sub>2</sub>排出量低減と、化石燃料の代替が進められている<sup>1, 4)</sup>。さらに、家庭用個別電源、自動車の補助電源、携帯機器、パソコンなどの可搬型電源としての用途としても開発が進められてきた<sup>6)</sup>。これまでに実証研究を経てSOFCの製造や販売をしているメーカーは、京セラ、TOTO、トヨタ・アイシン精機、ガスター・リンナイ、日本特殊陶業などである。JX日鉱日石エネルギーは、さらに2009年に、家庭のお湯の需要に合わせて自動運転できるPEFCを発売したが、2011年には24 h連続運転により発電量が多いSOFCを発売し、顧客ニーズに対応した<sup>10)</sup>。さらに2012年には、家庭用燃料電池エネファームの開発および製造を、SOFCに一本化すると発表した。家庭用燃料電池「エネファーム」とは、「エネルギー」と「ファーム＝農場」の造語である<sup>11)</sup>。

また、TOTOはノーリツと提携して、LaGaO<sub>3</sub>系薄膜電解質を用いた燃料極支持構造の円筒型セルを開発し、可搬型電源と家庭用コージェネレーションシステムを開発している。2008年には、このスタックを用いた出力700 W程度の家庭用コージェネレーションシステムのフィールドテストを開始した<sup>12, 13)</sup>。

海外では、家庭用燃料電池として小型燃料電池コージェネレーションシステム(micro-Combined Heat and Power: micro-CHP)製品の開発が進められている。欧州では、家庭用ボイラーが普及しており、その代替という潜在需要があるため、各国の有力なエネルギー会社とタイアップして家庭用燃料電池CHPのフィールド実証フェーズに到達しており、2012年頃には一般家庭への導入設置段階(日本の大規模実証試験段階に相当する)に進んでいる<sup>14)</sup>。

2010年度に終了した独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構などによるSOFC実証研究ではTOTO、日本特殊陶業が独自のスタックでシステム化し、住宅に設置している。TOTOは酸化物イオン伝導度の高いLSGM電解質膜を用いた円筒型セルを、日本特殊陶業は高出力密度が特徴の平板状のスタックを開発している。また、日本ガイシ、村田製作所も独自のスタックを開発中である。三菱重工は、200 kW級で加圧SOFC/GT複合システムの技術実証に成功しており、2020年頃に事業用発電規模での実現を掲げている<sup>15)</sup>。このようにどの企業も、家庭用個別電源、自動車の補助電源などの利用をめざした研究開発を多く行っている。家庭用電源などに用いる際は、長期安定性やコストダウンが重要になる。

また、従来使用されているYSZ固体電解質では、700℃以下の作動温度で使用す

ると、酸化物イオン伝導度が低下し、十分な発電性能が得られない。そのため、最も重要なのは低温において高い酸化物イオン伝導度を有する電解質材料の選定である。こうした背景から、固体電解質材料として低温において高い酸化物イオン伝導性を有するペロブスカイト型構造の  $\text{LaGaO}_3$  系酸化物型イオン伝導体が注目され、実用化に向けた研究が行われている。

### 1-5 セル構築方法

セルの作製方法には、大きく分けて2つある。1つは、電解質を支持体にして空気極や燃料極を両側に焼結させる電解質支持型、もう1つは電極を支持体として電解質や電極を焼結させる電極支持型である(図 1-3)。電解質支持型は電解質を高温で焼成した後に電極を低温で焼結させるため、電解質と電極との反応が低減できる一方、セルの機械的強度を電解質で維持するため、電解質層を厚くせざるを得ず、回路のインピーダンスが上昇するデメリットがある。しかし、電極支持型は電解質の緻密化に高温での共焼結を必要とするため、電解質/電極間での反応が大きくなる一方、堆積させる電解質を薄くできるため、回路のインピーダンスを低減させるメリットがある。

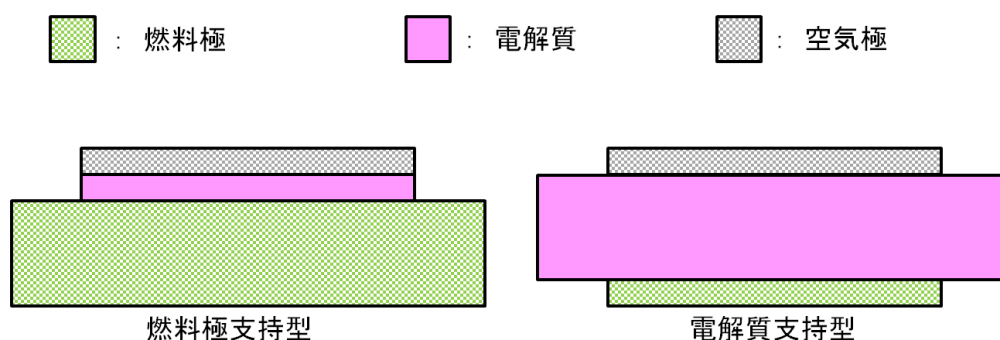


図 1-3 燃料極支持型セルと電解質支持型セルの模式図

### 1-6 電解質材料

電解質材料には、高い酸化物イオン電導度と低い電子伝導度が求められる。酸化物イオン伝導度が低いとき、また電解質が厚い場合、セルの内部抵抗は高くなる。そのため、高い酸化物イオン伝導度がある材料を薄く製膜する必要がある。また、電子伝導度が高いと部分的に短絡を起こすので効率の低下を招く恐れがある。以下に、これら電解質材料に必要な特徴を有する SOFC の電解質材料を挙げる。

#### 1-6-1 イットリア安定化ジルコニア (YSZ)<sup>1, 4-9, 16-20)</sup>

ジルコニア系電解質は、蛍石型結晶構造を有し、電解質の中でも比較的イオン伝導度が高くかつ電子伝導度が低く、また化学的安定性も良好な優れた SOFC 電解質である。ジルコニア系の中でも最も多く用いられているものが、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) である。イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) の添加量によって部分安定化 (3~5 %) や完全安

定化(8~10%)に分類されるが、電解質としては8%のイットリア安定化ジルコニア(8YSZ)が主に用いられる。純粋なジルコニアは温度によって結晶構造が変化する(単斜晶→1170°C→正方晶→2370°C→立方晶→2700°C→融体)ため、高温において焼成した成形体は、冷却時に構造が変化し破壊する恐れがある。ジルコニアは、価数2+, 3+の金属元素の酸化物と固溶体を作る。これらの固溶体は室温でも蛍石型構造のまま存在できるため、これが安定化ジルコニアと呼ばれる由縁となった。また、 $Zr^{4+}$ よりも価数の低い金属イオンを固溶させることにより導入される酸素空孔が、高い酸化物イオン伝導度にも寄与している。

SOFCの運転温度1000°CではYSZはほかの材料と反応しないか、反応してもわずかである。しかし、セル作製時にはYSZ系電解質を他の電極材料と1300~1400°Cで共焼結を行う必要を生じることがあり、その際にはYSZと電極材料が反応を起こす可能性が十分にある。たとえば、YSZ/LaMnO<sub>3</sub>やYSZ/La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の接合界面では共焼結時に1100°C以上においてLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相が生成することがわかっている。La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、酸化物イオンを通さないことが知られている。

### 1-6-2 LaGaO<sub>3</sub>系電解質

SOFC電解質材料としてYSZは高温域では多く用いられているものの、中低温下では酸化物イオン伝導度が小さいことから、新しい電解質の開発が行われている。その中の1つに、高酸化物イオン伝導体であるペロブスカイト型構造を有するランタンガレート(LaGaO<sub>3</sub>)系酸化物がある<sup>1, 3, 7, 21)</sup>。

ペロブスカイト型化合物とはABO<sub>3</sub>で書き表される化合物の総称であり、その類縁化合物にはA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表されるブラウンミラライト型化合物やA<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>で表されるK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型化合物がある。図1-4にペロブスカイト型化合物の基本構造を示す。大きい陽イオン(A)と酸化物イオンが最密充填構造を作り、小さくて電荷の大きい陽イオン(B)が酸素6配位の位置を占める。Aは12個の酸素に、Bは6個の酸素に囲まれている。これら一連の化合物は、多様な元素の組み合わせでドーパントの添加が可能であり、多様な物性の発現が可能である。

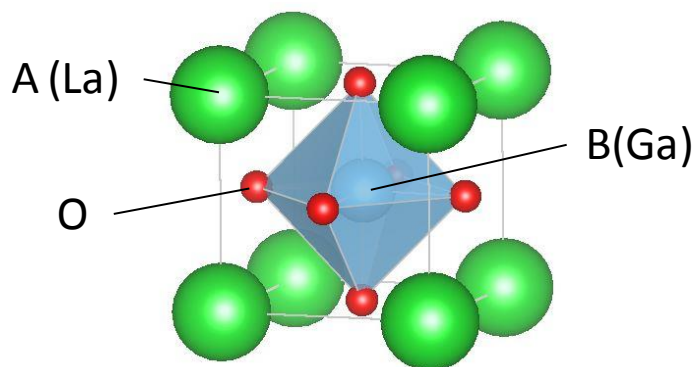


図 1-4 ペロブスカイト構造

理想的なペロブスカイト型構造では選択する A と B イオンと酸素イオンのイオン半径の間に以下の式の関係が成り立つ。

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1-4)$$

ここで、A と B と酸素のイオン半径は  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  であり、 $t$  は許容因子とよばれ、ペロブスカイト構造が保たれる範囲は、 $t = 0.8 \sim 1.0$  とされる。

LaGaO<sub>3</sub> 系の材料では、3 価の La 及び Ga サイトの一部を 2 価の Sr 及び Mg でそれぞれ置換して酸素欠損を導入し、高い酸化物イオン伝導度を発現させた La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>系 (LSGM) が、従来の蛍石型構造の酸化物イオン伝導体と比較して特に高い酸化物イオン伝導度を示すことが知られている。Ishihara らは (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)(Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> で表記される複合ペロブスカイト型酸化物の酸化物イオン伝導度  $\sigma = 0.355$  S/cm (950 °C) が、YSZ よりも一桁大きな値を持つことを報告している<sup>21)</sup>。(図 1-5)

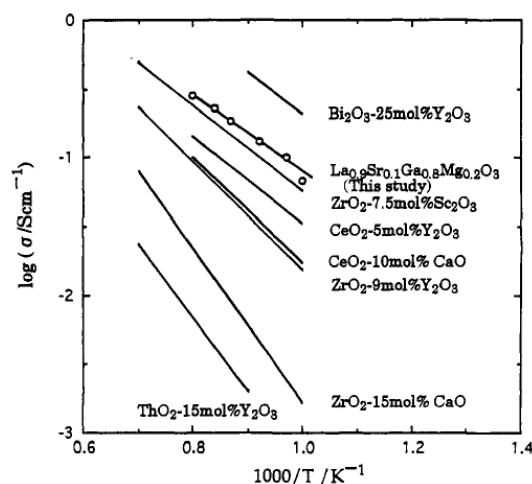


図 1-5 酸化物イオン伝導体のイオン伝導度<sup>21)</sup>

この LaGaO<sub>3</sub> 系酸化物の特徴は、幅広い酸素分圧下で、安定的な大きな酸化物イオン伝導性を有し、電子伝導性が発現されない点にある。



図 1-6 に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ 系における酸化物イオン伝導度の組成を示す。Petric らは  $700\text{ }^\circ\text{C}$  以上において  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.2, y=0.15$ ) 組成で、Goodenough らは  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{0.2815}$  ( $x=0.2, y=0.17$ ) 組成で、また、Ishihara らは  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.2, y=0.2$ ) 組成において、高い酸化物イオン伝導度が示されることを報告している<sup>22-26)</sup>。

このように、 $\text{LaGaO}_3$  系酸化物イオン伝導体の中でも  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM8282) 組成の置換固溶体が、SOFC の作動温度低温化に有効な電解質材料として期待されている。

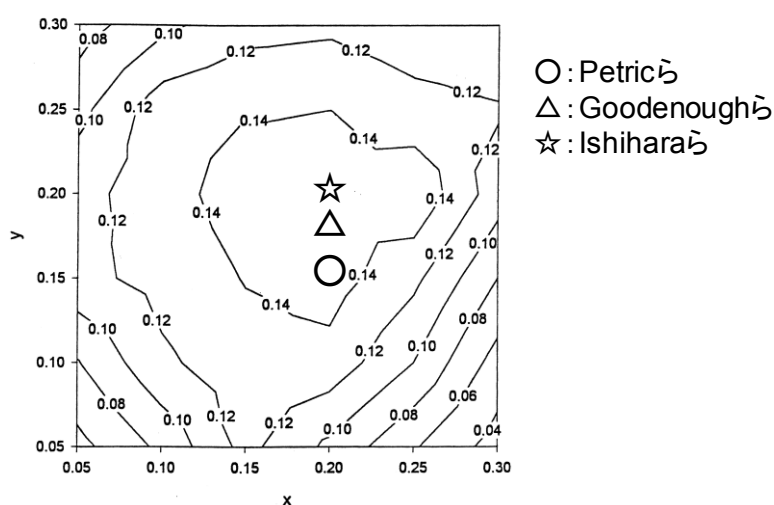


図 1-6  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  系における酸化物イオン伝導度の組成依存性<sup>22-26)</sup>

### 1-7 $\text{LaGaO}_3$ 系電解質を用いた SOFC の開発状況

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM8282) や  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM9182) などの  $\text{LaGaO}_3$  系電解質は、前述の YSZ よりも酸化物イオン伝導度が高く、注目されている。

しかし、 $\text{LaGaO}_3$  系電解質では燃料極で最もよく用いられる Ni 系サーメットの Ni や空気極材料中の遷移金属元素と反応し高抵抗層が形成し、セル性能に影響を及ぼすことが知られている<sup>27-29)</sup>。これを防ぐ方法として3つの可能性が考えられる。

1 つ目は、 $\text{LaGaO}_3$  系電解質と電極材料の界面接合温度を低下させる方法である。LSGM と電極間の反応による高抵抗相の生成は、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$  以上で確認されていることから、LSGM と電極が密着したセル構造の形成には焼結温度をそれ以下にしなければならない<sup>30)</sup>。他方で  $\text{LaGaO}_3$  系電解質の緻密化に必要な焼成温度は  $1400\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$  ととても高い。そのため、 $\text{LaGaO}_3$  系電解質の焼成温度の低下を目的とした検討がなされている。LSGM9182 の場合、A-site に Ba を置換することで LSGM9182 よりも焼結温度が  $100\text{ }^\circ\text{C}$  低下した報告がある<sup>30)</sup>。また、粒径の細かい LSGM 前駆体粉末を、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いて噴霧溶液から噴霧熱分解により調製することで

焼成温度を低下することができることも確認されている<sup>31)</sup>。しかし、この温度でも LSGM と電極材料との反応を防ぐことはできず、電解質を先に緻密焼結しておく電解質支持型セルの作製において薄膜化は難しい。

2 つ目は、電極と電解質間に両者の直接反応を妨げる緩衝層を挿入するなどの方法である。緩衝層材料に求められる条件として、(i)電解質材料、電極材料のいずれとも反応しにくいこと、(ii)熱応力を緩和させるため、共焼結する電極や電解質との熱膨張率が近いこと、(iii)電解質と空気極では酸化物イオンの移動があるため、酸化物イオン伝導度を有することが挙げられる。緩衝層に関する研究は、多くの報告があるが<sup>32-39)</sup>、用いられる緩衝層材料としては、酸化物イオン—電子混合伝導体であるセリア系材料がほとんどである。緩衝層を挿入したセルでは、LSGM 電解質と電極の直接接触が妨げられており、薄い電解質材料の機械的強度は、厚い多孔質電極によって維持されるため、電極支持型セルの作製が可能となる。しかしその場合でも、LSGM とセリア系緩衝層の間の反応が新たな懸念材料となる。たとえば、X. C. Lu ら<sup>35)</sup>や Guo ら<sup>32)</sup>は、緩衝層に 40 %La doped Ce(La<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>1.8</sub>:LDC)を、M. Hrovat ら<sup>37)</sup>は 20 %Gd doped Ce(Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>:GDC)を用いてセル作製を行っている。これら、セリア系緩衝層の挿入により、電解質と電極間の反応低減が試みられているが、LSGM からセリア系緩衝層側への La の拡散により LSGM 側に LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> や LaSrGaO<sub>4</sub> 等の高抵抗相領域が形成されるという報告もある<sup>37,38)</sup>。

また、電極/緩衝層/LSGM 電解質の 3 層積層構造の形成にはどのような方法を用いるかの検討も重要である。通常、緩衝層を形成させた電極支持型セルの構成にはプロセスの多段化が必要であり、手間とコスト高が実用化を妨げる一因となっている。そのため、LaGaO<sub>3</sub> 系固体電解質に適した緩衝層の選定及び緩衝層の形成方法の確立は、SOFC 発電素子の実用化に向けた重要な課題である。たとえば、緩衝層を電極/電解質間に挿入した電極支持型セル作製において、LDC/LSGM9182/LDC の3層を平板形状のアノード上に遠心成形法で堆積させ、1400 °C で一体焼成したセルで、800 °C で 1.23 W/cm<sup>2</sup> の出力特性が得られたとの報告もあるが、セル形状は平板に限定され大型化も困難である<sup>32)</sup>。一方、セル形状の選択に自由度があり、装置も簡便で、膜厚の制御を行うことが出来る電気泳動堆積(Electrophoretic Deposition: EPD)法<sup>40-49)</sup>は、多層膜の形成を簡略化できるプロセスとして有望な方法と考えられる。

3 つ目は、LaGaO<sub>3</sub> 系電解質の組成を制御し、電極/電解質間の反応低減を図る方法である。ペロブスカイト系における A-site のカチオン欠損は、ペロブスカイト型酸化物の物理化学的特性に影響を与える方法として近年注目されている<sup>50)</sup>。たとえば、A-site 欠損型ペロブスカイト化合物の例として、高いリチウムイオン伝導度を示す La<sub>0.67-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub><sup>51)</sup>、還元雰囲気において高いイオン伝導度を示す Sr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.8-x</sub>Ga<sub>x</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub><sup>52)</sup>などが挙げられる。一方、プロトン伝導性ペロブスカイトである Ba<sub>1-x</sub>Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>はそのプロトン伝導性を低減する報告がある<sup>53)</sup>。特に注目されるのは、A-site 欠損型ペロブスカ

ト酸化物における高い熱安定性および化学的適合性、良好な電気化学的特性を維持するいくつかの例である<sup>54-58</sup>)。例えば、ペロブスカイト型  $\text{LaMnO}_3$  に Sr を添加した  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) 電極の La 欠損の導入は、1000 °C より高い温度で YSZ 電解質との界面における高抵抗パイロクロア相  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>59-61</sup>) の形成を阻害する報告がある<sup>62</sup>)。また、 $\text{La}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$  ( $y < 1$ ) と YSZ などの高温における固相反応の抑制効果も報告されている<sup>63, 64</sup>)。これらの結果に基づいて類推すると、ペロブスカイト型 LSGM8282 電解質とセリア系中間層材料との間の高温域における化学反応性も、LSGM8282 の A-site イオンに欠損を導入することによって阻害できると考えられる。現在までに、LSGM9182 で A-site 欠損により酸化物イオン伝導度が低下するという報告がある<sup>65</sup>) が、セリア系中間層材料との反応に関する報告はない。

### **1-8 電気泳動堆積(EPD)法の概略と SOFC への適用<sup>66</sup>**

EPD プロセスは帯電粒子のコロイドサスペンションに電場を印加し粒子を電極基板上に堆積固化させるセラミックス成形法である。EPD プロセスにおける粒子堆積のメカニズムは完全に解明されているわけではないが、一般的には、粒子が電場の作用を受けて泳動し、基材表面に到達すると粒子間反発ポテンシャルが低下して、ファンデルワールス引力により粒子同士が凝集することが堆積に寄与していると考えられている。この手法を SOFC 作製に適応するメリットとして以下のものが挙げられる。

- (1) 電極の形を任意に変えられることで、円筒型・平板型等の形を問わず、SOFC の作製に適用することが可能
- (2) 大掛かりで高価な装置を必要としないため、安価で SOFC セルの作製が可能
- (3) 堆積速度が速く、数  $\mu\text{m}$ ~十数 mm の範囲における堆積層の膜厚のコントロールが容易
- (4) 相互積層可能であるため、熱処理回数の低減が可能
- (5) 他の手法(ディップコーティング法、スピンドコーティング法など)に比べ、堆積層の密度が比較的高いため、焼成温度の低下が期待できる

以下にこれらの特徴を有する EPD 法の詳細と EPD プロセスにより作製された SOFC

に関して示す。

### 1-8-1 電気泳動プロセスの動力学

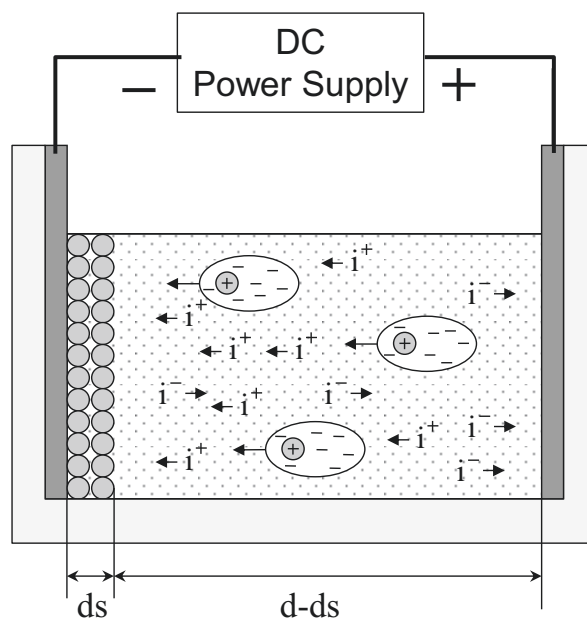


図 1-7 EPD プロセスにおける粒子およびイオンの泳動の概略図<sup>66)</sup>

電場の印加されたサスペンション内での粒子およびイオンの泳動と堆積の様子を図 1-7 に示す。電気二重層を従えた粒子は溶媒中を泳動し、基板に到達すると電気二重層を徐々に喪失して凝集、堆積する。この間、粒子は電場の作用により基板に押し付けられた状態となっている。反発ポテンシャルの低下があまり起こらない場合には凝集力が弱く、低密度の成形体しか得られないことや、通電を止めると粒子が基板から滑り落ちることもある。

Hamaker のマスバランス則によれば、電気泳動プロセスによる粒子堆積量  $W(g)$  は、以下の式(1-5)で示される<sup>67)</sup>。

$$\frac{dW}{dt} = \mu C E \quad (1-5)$$

ここで、 $t$  は堆積時間(s)、 $\mu$  は電気泳動度( $m^2V^{-1}s^{-1}$ )、 $E$  は電位勾配(V/m)、 $C$  はサスペンションの固相量( $g/m^3$ )、 $S$  は電極面積( $m^2$ )、 $f$  は基板到達粒子の付着確率( $0 < f < 1$ )である。粒子堆積過程で電位勾配  $E$  は変化し、回路の電流  $I(A)$  とサスペンションの電導度  $\Lambda(S/m)$  に以下の式(1-6)が成り立つ。

$$E = \frac{I}{S\Lambda} \quad (1-6)$$

また、回路に印加されるポテンシャル  $V_a$  は、アノードおよびカソードでの電位降下、サスペンションおよび固化層でのオーム損により消費されるので、これらの間に式(1-7)が成り立つ。

$$V_a = \Delta\phi_{\text{anode}} + IR_{\text{sus}}(d - d_s) + IR_s d_s + \Delta\phi_{\text{cathode}} \quad (1-7)$$

ここで、 $\Delta\phi_{\text{anode}}$  および  $\Delta\phi_{\text{cathode}}$  は、それぞれ、アノードおよびカソードでのポテンシャル降下、 $R_{\text{sus}}$  および  $R_s$  は、それぞれ、サスペンションおよび固化層の見かけ抵抗 ( $\Omega/\text{m}$ )、 $d$  および  $d_s$  は、それぞれ、電極間距離および固化層厚さである。定電圧モードで電気泳動堆積を行なう場合、回路の電流をモニターしそれが時間と共に減少していれば、 $IR$  降下が生じていること、すなわち粒子の堆積が進行していることを間接的に確認できる。定電流モードでは、時間に対する電圧の増加で粒子の堆積を確認できる。

### 1-8-2 電気泳動プロセスにおける粒子の固化機構

電極基板上への粒子の堆積が、いわゆる DLVO 理論に基づく van der Waals 力による粒子の凝集であると仮定すると、粒子のチャージを急激に失わせ静電反発ポテンシャルが低下させる何らかの作用が電極上で起こっていることになる。Besra らや Mishra らは、この原因を調査するため、通電時における正極および負極に接する場所のスラリーを一定時間おきにマイクロピペットでごく少量採取し、イオン感応型電界効果トランジスタ (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor, IS-FET) 型の pH メーターで測定した。すると、負極および正極の直前のサスペンションの pH が、通電時にそれぞれ、高 pH 側および低 pH 側へ大きく偏倚する様子が観察された。例えば、pH4.5 に調整したアルミナサスペンションの場合、通電時の負極直前の pH は 10 付近まで上昇していた。このような pH 変化は、粒子を含まない純粋な溶媒でも観察されたことから、いわゆる電極反応によるものと考えられた<sup>68, 69)</sup>。

これらを結果より、打越は電気泳動プロセスにおける電場は以下の 3 つの役割があると提言している。

- (1)スラリー中で帯電した粒子を電気泳動させる。
- (2)電極基板に到達後、まだ電荷を失っていない帯電粒子を電場の力  $F=qE$  で押し付ける。
- (3)電極基板近傍の pH を大きく変化させる。

特に、電極近傍の pH が粒子の等電点に近い状態にシフトしていることが、粒子の堆積に重要である。pH ローカリゼーションの測定結果に基づき提案された粒子固化機構を図 1-8 に模式的に示す。通電により電極方向に泳動してきた帯電粒子は、通電により pH が粒子の等電点付近へと変化している電極直前の pH 変化域に突入する。そして、急速に電荷を失って凝集、堆積する。粒子が泳動するが堆積しないケースでは、電極近傍の pH と粒子の等電点のマッチングが悪いことが考えられる。そのよう

な場合、適当な高分子電解質で粒子を修飾し等電点をシフトさせることが有効である。このように、電気泳動プロセスにおける印加電場は、電気により帯電粒子をマニピレーションすることだけでなく、電極近傍 pH の変化により電極上に粒子を凝集・堆積させることにも極めて有効に作用していることが明らかとなった。

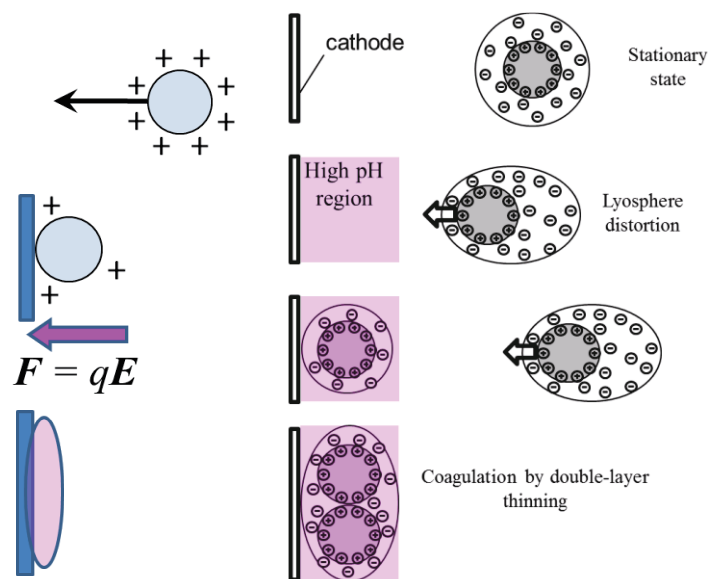


図 1-8 pH ローカリゼーションの測定結果に基づき提案された EPD プロセスにおける粒子固化機構の概略図<sup>66)</sup>

### 1-8-3 粒子固化成形技術としての電気泳動プロセス

電気泳動プロセスは、ドライプロセスと比較して高密度の成形体が容易に得られる。図 1-9 は、ジルコニア (3Y-SZ) ナノ粒子を 100 MPa で一軸加圧(UP)した成形体、さらにそれを 200 MPa または 400 MPa で等方静水圧プレス(CIP)した成形体と、電気泳動堆積で作製した成形体について、大気中における焼結挙動を比較したものである<sup>70)</sup>。電気泳動堆積で作製した成形体は、400 MPa の CIP 成形体には及ばないものの、200 MPa の CIP 成形体に匹敵するかそれ以上の焼結性を示している。また、粒子間の空隙を溶媒が移動する鋳込み成形法では、微粒子ほど粒子間の空隙は小さくなり成形速度は低下するが、粒子自身が移動する電気泳動プロセスでは、固化速度は粒径に依存せず極めて速いため、特にナノ粒子の成形に適した方法ともいえる。また、テープ成形法に比べ、密着度が良く厚さの制御された積層体の作製にも適している<sup>71)</sup>。

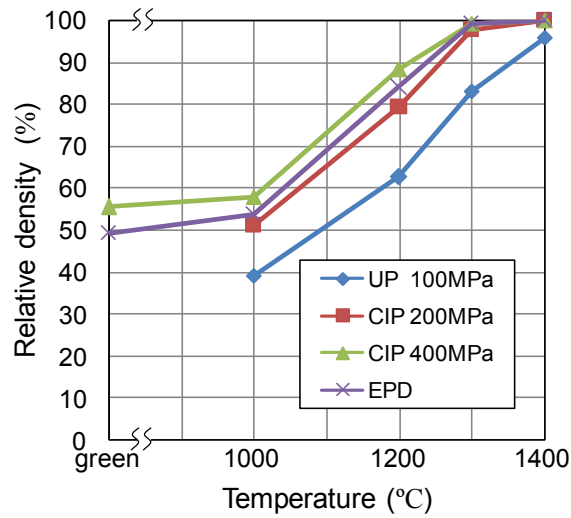


図 1-9 ジルコニアなどの粒子の焼結密度に及ぼす成形法の違い

電場を用いる大きな利点は、液中で帯電した粒子が電極間の最短距離を直線的に泳動するわけではなく、溶媒で満たされた空間を電位勾配に従って泳動、堆積することにある。図 1-10 に、円筒形2電極間の電気力線と粒子の泳動の様子を模式図で示す。電極間を電気力線に沿って泳動した粒子は電極の裏側にも回り込むため、蒸着やスパッタリングなどの製膜法と異なり、曲面や凹凸を持つ基材表面にも比較的均一な粒子堆積膜の形成が容易にできる。この特徴を積極的に利用すると、電極の極性と空間的配置を工夫し、電場のポテンシャルを3次元的に制御することにより、基材上の特定場所に粒子を導き堆積させることも可能である。こうした電場の精密制御による粒子アセンブリは、電気泳動プロセスの大きなメリットの1つとも言える。

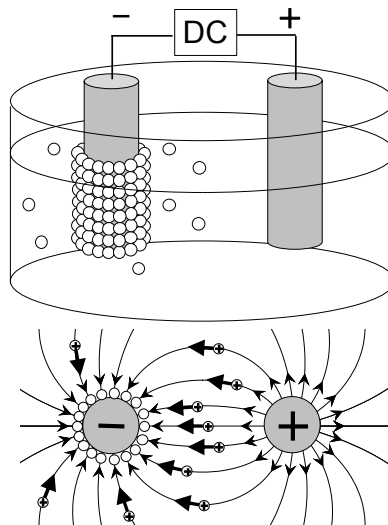


図 1-10 円筒形 2 電極間の電気力線と粒子の泳動の概略図

#### 1-8-4 SOFC への電気泳動プロセスの適用例

電気泳動プロセスは、簡便な装置で堆積体の膜厚や微細構造などが制御でき、SOFC のセル構築にもしばしば適用される。その際、セルの形状(平板、円筒)や作製する部材(電解質、燃料極、空気極)により、基材との導通の取り方を含めた電極配置に工夫が必要であり、特に、電気伝導性を有しない材料上に堆積膜を形成する際の導通の取り方には様々な工夫が取られている。

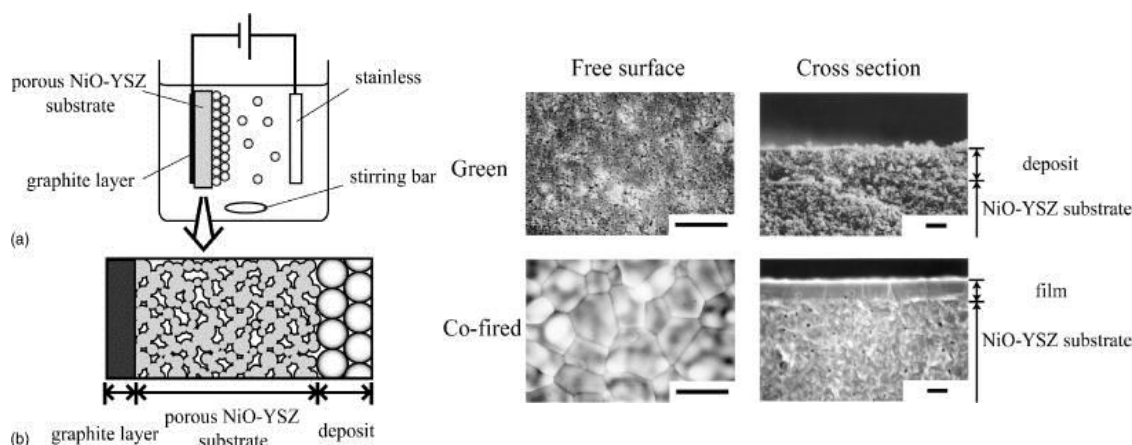


図 1-11 多孔質 NiO-YSZ 基材の背面にグラファイト層を配し YSZ 層を EPD した例<sup>72)</sup>

例えば Nakayama らは、NiO-SDC 上への SDC 膜の形成において、NiO、SDC、カーボン、ポリビニルアルコール(PVA)を混合、プレス成形した電極を基材として用い、SDC を堆積後に電解質膜と基材を共焼結している<sup>73)</sup>。この場合、成形基材に伝導性付与材料のカーボンだけでなく、焼結後の電極基材側の多孔性の確保を考慮した PVA が添加されている。この他に、電極材基材上にグラファイトを直接塗布する方法や、グラファイト成形電極上に堆積させる方法も多く用いられるが、グラファイト表面の不活性さから堆積物の付着力が弱く、またグラファイトの消失温度が比較的高いため、乾燥時や焼成時にひび割れや剥離を生じることもある。Matsuda らは 900°C で予備焼成した多孔質 NiO-YSZ の背面にグラファイト層をスプレーコートし、非導電性の NiO-YSZ 側に YSZ を堆積後 1400°C で共焼結する方法で、多孔質 NiO-YSZ 上へ緻密な YSZ 膜の形成を行なっている。(図 1-11)この場合、基材の予備焼成温度を低めに設定し、共焼成時に基材も同時収縮するようにして、膜の密着性が図られている<sup>72)</sup>。



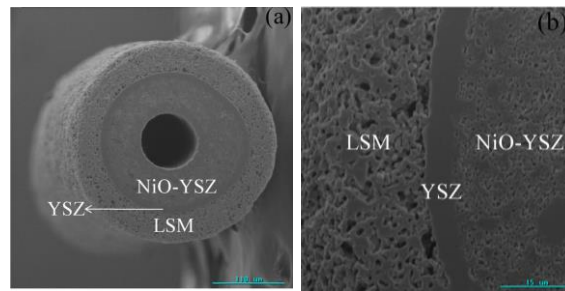


図 1-12 NiO-YSZ-LSM 積層体の作製例<sup>74)</sup>

この他に、電極材上に積層膜を堆積させ、乾燥後にこの電極から剥離して自立膜として焼成する方法もある。例えば、図 1-12 に示すように、Cherng らは  $\phi 100\mu\text{m}$  の銅線の上に NiO-YSZ、YSZ、LSM の 3 層を堆積させ、乾燥後に銅線を抜き焼成を行なって円筒形のセルを構築している<sup>74)</sup>。

### 1-9 本研究の目的

前述のように、 $\text{LaGaO}_3$  系電解質は、中温度域において高い酸化物イオン伝導を示すが、電極材料との反応による高抵抗相の形成による、セルの性能低下が問題となっており、実用化においては電解質—電極間に混合伝導体緩衝層を挿入することは不可欠と考えられている。こうした現状を鑑み、本研究では電解質および緩衝層の多層積層法として適当である EPD 法を用いた燃料極支持型セルの作製プロセスについてその有用性を検討することを目的とした。そのための要素技術の中から、特に次の 3 つを重要検討課題と位置づけ、本博士論文研究において詳細に検討するとともに、最適なセル構成材料の設計指針を得ることを目的とした。

特に、

- ① 電極基板上へ EPD により電解質及び緩衝層の多層積層膜を形成させる方法の確立とセル材料の開発目標の明確化
- ② 上記の課題解決のための、A-site 欠損型 LSGM の指針の立案

に注目し、さらに

- ③ 回路抵抗を下げるための因子として、多孔質燃料極の作製やセリア系緩衝層材料の組成最適化

についても検討した。

これらの結果をもとに  $\text{LaGaO}_3$  系固体電解質に適した緩衝層の作製を行い、電極と電解質の間に緩衝層を形成することにより、高抵抗層の生成が少なく、熱応力による破壊がおきにくい SOFC 発電素子の作製方法を提示できると考えられる。さらに種々の A-site 欠損型 LSGM を作製し高い酸化物イオン伝導度を有し、かつ電極材料との反応性を抑えられる電解質材料の開発を行い内部抵抗が少ないセルの指針を得るこ

とで、将来的な LSGM 系 SOFC の実現化に向けた有用な基礎データを提供できるものと考えた。

## **1-10 本論文の構成**

本論文は、LaGaO<sub>3</sub> 系の中で特に高い酸化物イオン伝導度を有する La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM8282) を固体電解質とした SOFC セル構築プロセスと特性評価について上記の 3 つの課題を詳細に検討した結果をまとめたものであり、第一章における緒論、第二章から第五章までの実験、結果及び考察からなる各章と、それらをまとめた第六章の総括より構成される。各章の概要を以下に述べる。

第一章では、LaGaO<sub>3</sub> 系電解質のメリット/デメリットを示し、電極と電解質間の反応を制御する方法について、緩衝層の挿入による接触の防止、及び LSGM 電解質材料の欠損制御による化学的安定性の向上の 2 つの観点から検討を行った。前者については、セリア系材料の有用性について、また後者についてはペロブスカイト構造を有する A-site を欠損させることによる化学反応制御の有用性について本分野における研究の現状を踏まえつつ検討した。その後、本研究の目的を提示した。

第二章では、緩衝層と LSGM 電解質の積層体を燃料極上へ形成させるセル構築プロセスとしての電気泳動堆積法の有用性についての検討を行った。緩衝層としてセリア系酸化物の Gd 添加 CeO<sub>2</sub> (GDC)、燃料極として NiO-YSZ、空気極として Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (SSC) を選択し、単セルを電気泳動堆積法により構築し、かつそのキャラクターゼーションを行って、緩衝層材料が特性向上に果たす役割及び、プロセス上の問題点を明らかにした。

第三章では、LSGM8282 に対し、様々な観点から A-site 欠損を導入して、電解質の化学的安定性の向上に及ぼす影響を検討した。ここでは、緩衝層材料として選択した Ce 系酸化物と A-site 欠損型 LSGM との反応性を比較し、もっとも有効な欠損状態の評価を行った。また、電気伝導度の測定を行い電解質としての性能を検討した。

第四章では、緩衝層材料として GDC よりも LSGM との化学反応性が低いとの報告もある La 添加 CeO<sub>2</sub> (LDC) を作製して、EPD プロセスへの適用性とセル特性の関連性について検討した。

第五章では、微構造の制御された燃料極および緩衝層の作製を目的に造孔剤粒子と NiO-YSZ 粒子の液中ヘテロ凝集法を用いた NiO-YSZ 多孔質体の作製を行った。

最後に第六章では、本研究により得られた結果を総括し、今後の課題と展望について述べた。

## **~参考文献~**

- 1) 田口博章, “固体酸化物型燃料電池と地球環境”, アグネ承風社 (1998).

- 2) C. F. Schoenbein, *Philos. Mag.*, **114**, 43-45 (1839).
- 3) W. R. Grove, *Philos. Mag.*, **114** 127-130 (1839).
- 4) 「燃料電池(再改訂版)」“新エネルギーの展望 vol.29”, 財団法人エネルギー総合工学研究所 (2006).
- 5) 太田 健一郎, 「総説 原理から考える燃料電池」“GS Yuasa Corporation Report 第2巻 第1号”, GS Yuasa (2005).
- 6) 江口浩一, “固体酸化物形燃料電池(SOFC)の開発と展望”, シーエムシー出版 (2005).
- 7) 江口浩一, 「SOFC の現状と課題電池」“革新が拓く次世代電源 p401-409”, エヌ・ティー・エス (2006).
- 8) “環境調和型新材料シリーズ 燃料電池材料”, 日刊工業新聞 (2007).
- 9) 河本洋, “科学技術動向研究 排熱回収用高効率熱電変換材料の研究開発動向”, 文部科学省 科学技術動向ホームページ  
[http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt090j/0809\\_03\\_featurearticles/0809fa02/200809\\_fa02.html](http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt090j/0809_03_featurearticles/0809fa02/200809_fa02.html) (2014.08.07).
- 10) “ニュースリリース 家庭用燃料電池エネファームの SOFC への一本化について”  
JX 日鉱日石エネルギーホームページ  
[http://www.noe.jx-group.co.jp/newsrelease/2012/20120907\\_01\\_0990036.html](http://www.noe.jx-group.co.jp/newsrelease/2012/20120907_01_0990036.html)  
(2014.02.28)
- 11) “エネファームについて”, 一般社団法人燃料電池普及促進協会ホームページ  
<http://www.fca-enefarm.org/about.html> (2014年2月28日)
- 12) 鈴木稔, “家庭用・小型 固体酸化物形燃料電池(SOFC)システムの開発進展”, 高温学会誌, **35** 239-244 (2009).
- 13) 渡邊直樹, “TOTOにおける700W級SOFCの開発状況”, 第17回SOFC研究発表会予稿集 (2008).
- 14) “燃料電池市場・技術の実態と将来展望”, 株式会社日本エコノミックセンター (2013).
- 15) 鈴木稔, “家庭用・小型SOFCシステムの現状と展望”, Spring-8利用推進協議会 第6回グリーンエネルギー研究会予稿集, 1-4 (2012).
- 16) 山村博, 岩原弘育 他, “材料開発における結晶格子欠損とその応用”, 株式会社アイピーシー (2002).
- 17) “水素・燃料電池ハンドブック”, 株式会社オーム社 (2006).
- 18) H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 401-405 (1992).
- 19) K. Danjela, H. Janez, H. Marko, *Solid State Ion.*, **78** 79-85 (1995).
- 20) 横川晴美, “寄稿 FCセミナー受賞講演から”, 燃料電池, **11** 70-72 (2012).
- 21) T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 3801-3803 (1994).

- 22) K. Hung, R. Tichy, J. B. Goodenough, C. Milliken, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 2581-2585 (1998).
- 23) 石原 達己, “ペロブスカイト型酸化物イオン伝導体の現状と新しい展開”, セラミックス, **43** 535-539 (2008).
- 24) T. Ishihara, H. Ishikawa, C. Y. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** 2257-2263 (2003).
- 25) P. Huang, A.J. Petric, *Electrochem. Soc.*, **143** 1644-1648 (1996).
- 26) K. Huang, R. Tichy J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 2565-75 (1998).
- 27) X. Zhang, S. Ohara, H. Okawa, *Solid State Ion.*, **139** 145-152 (2001).
- 28) F. Bozza, R. Polini, E. Traversa, *Fuel Cells*, **5** 344-350 (2008).
- 29) N. Sakai, *Netsu Sokutei*, **32**, 226-231 (2005).
- 30) K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai, *Solid State Ion.*, **152-153** 517-523 (2002).
- 31) K. J. Hyun, K. Y. Na, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** 752-756 (2011).
- 32) W. Guo, J. Liu Y. Zhang, *Electrochim. Acta.*, **53** 4420-4427 (2008).
- 33) Y. Lin, S. A. Barnett, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** 285-288 (2006).
- 34) M. Godickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, I. Riess, *J. Electrochem. Soc.*, **144** 1635-1646 (1997).
- 35) X. C. Lu, J. H. Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, **155** B494-B503 (2008).
- 36) S. M. Beresnev, B. L. Kuzin, D. I. Bronin, *Russian J. Electrochem.*, **43** 883-887 (2007).
- 37) M. Hrovat, A. Ahamad-Khanlou, Z. Samardzija, *Mater. Res. Bull.*, **34** 2027-2034 (1999).
- 38) JFCC プレスリリース, “電極-電解質反応性制御により固体酸化物型燃料電池特性の高性能化技術を開発”, (2008. 7. 14).
- 39) K. Huang, R. Tichy, J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 2581-2585 (1998).
- 40) M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, *J. Power Sources*, **165** 102-107 (2007).
- 41) T. Uchikoshi, *Materials Integration*, **20** 82-86 (2007).
- 42) 北原文雄, “ゼータ電位~微粒子界面の物理化学~”, サイエンティスト社 (1995).
- 43) L. Besra, M. Liu, *Prog. Mater. Sci.*, **52** 1-61 (2007).
- 44) “反応磁場制御による新しい材料プロセッシング 協奏増幅を利用した材料創製”, 株式会社アイピーシー (2004).
- 45) T. Hosomi, M. Matsuda, M. Miyake, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** 173-178 (2007).
- 46) M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** 8-11 (2005).
- 47) L. Besra, C. Compson, M. Liu, *J. Power Sources*, **173** 130-136 (2007).
- 48) L. Besra, C. Compson, M. Liu, *J. Power Sources*, **160** 207-214 (2006).
- 49) H. Negishi, K. Yamaji, T. Horita, *J. Mater. Sci.*, **39** 833-838 (2004).
- 50) G.C. Mather, S. García-Martín, D. Benne, C. Ritter, U. Amador, *J. Mater. Chem.*, **21** 5764-5773 (2011).

- 51) K. Kawai, J. Kuwano, *J. Electrochem. Soc.*, **141** L78-79 (1994).
- 52) G. Xiao, X. Dong, K. Huang, F. Chen, *Mater. Res. Bull.*, **46** 57-61 (2011).
- 53) Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sancheza, S.M. Haile, *J. Mater. Chem.*, **20** 8158-8166 (2010).
- 54) S.O. Yakovlev, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, J. Zekonyte, V. Zaporozhchenko, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, J.R. Frade, *Solid State Sci.*, **8** 1302-1311 (2006).
- 55) R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Solid State Ion.* **124** 281-288 (1999).
- 56) J. Knudsen, P. B. Friehling, N. Bonanos, *Solid State Ion.*, **176** 1563-1569 (2005).
- 57) E. Konyshcheva, J. T. S. Irvine, *Chem. Mater.*, **23** 1841-1850 (2011).
- 58) J. C. Pérez-Flores, D. Pérez-Coll, S. García-Martín, C. Ritter, G.C. Mather, J. Canales-Vázquez, M. Gálvez-Sánchez, F. García-Alvarado, U. Amador, *Chem. Mater.*, **25** 2484-2494 (2013).
- 59) A. O. Isenberg, "Technology Status of High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells and Electrolyzers" Westinghouse Electric Corp., presented in Conference held on Nov. at Imari, Japan (1988).
- 60) S. K. Lau *et al.*, *National Fuel Cell Seminar*, **107** (1985).
- 61) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ion.*, **22** 241-246 (1987).
- 62) S. P. Jiang, J. G. Love, J. P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A. E. Hughes, S. P. S. Badwal, *Solid State Ion.*, **121** 1-10 (1999).
- 63) F. Munakata, M. Tanimura, K. Takamoto, H. Kaneko, H. Yamaguchi, Y. Inoue, Y. Akimune, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** 1041-1045 (1995).
- 64) Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, S. P. Jiang, *J. Appl. Electrochem.*, **34** 183-194 (2004).
- 65) H. Runge, U. Guth, *J. Solid State Electrochem.*, **8** 272-276 (2004).
- 66) 打越哲郎, 粉砕, **57**, 36-42 (2014)
- 67) S. Put, J. Vleugels and O. Van der Biest, *Acta Mater.*, **51**, 6303-6317 (2003).
- 68) L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki and Y. Sakka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1187-1193 (2010).
- 69) M. Mishra, S. Bhattacharjee, L. Besra, H. S. Sharma, T. Uchikoshi and Y. Sakka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 2467-2473 (2010)
- 70) 打越哲郎, 鈴木達, セラミックス, **45**, 88-92 (2010).
- 71) 打越哲郎, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **8**, 478-483 (2001).
- 72) M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, T. Fukui and M. Miyake, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A8-A11 (2005).
- 73) S. Nakayama and M. Miyayama, *Key Eng. Mater.* **350**, 175-178 (2007).

74) J.S.Cherng, M.Y.Ho, T.H.Yeh and W.H.Chen, *Ceram.Int.*, **38S**, S477-S480 (2012).

# 第二章

## 緩衝層による反応制御と SOFC への適用性

### 2-1 緒言

LSGM8282 は高い酸化物イオン伝導性を有するが、セル焼成時における電解質/電極間の反応による分解および高抵抗相の生成が問題となる。本章では、EPD 法を用いて燃料極支持型セルを構築する上での基礎研究として、燃料極である NiO-YSZ 基板上に緩衝層/LSGM8282/緩衝層の3層を EPD 法により形成させるためのプロセスパラメーターとして重要な (I) 基材表面への伝導度の付与 (II) スラリーの調整について検討を行う。EPD プロセスでは、スラリー作製後長時間凝集しにくい安定したスラリー調節のために粒径がサブミクロン以下の原料粉の利用が好ましく、条件に適した粉

末の選択も重要である。そこで本章では、市販で入手可能な  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM8282) および  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC) を電解質及び緩衝層材料として選択した。その上で、EPD 法により、緩衝層なしの場合と、緩衝層を燃料極側、空気極側の双方に形成させた場合のセルを作製し、実際に発電試験を行って、EPD プロセスによるセル構築プロセスおよびセル構成の有用性を検証した。

## 2-2 セル作製

### 2-2-1 燃料極の作製

NiO-YSZ 基板には NiO (99%, 関東化学(株), D50: 1  $\mu\text{m}$ , 素材研究用) と 8 mol% イットリア安定化ジルコニア (8YSZ) (東ソー(株) 製 TZ-8Y, 平均粒径: 0.6  $\mu\text{m}$ ) を質量比が 6:4 になるように混合・焼成したものをを用いた。蒸留水 19.5 g に分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩 (アロン A6114: 東亜合成(株)) 0.623 g を溶解後 NiO 57.78 g を分散したスラリーと、蒸留水 15.9 g に分散剤 0.795 g と 8YSZ 38.52 g を分散したスラリーを別々に作製し、それぞれ超音波ホモジナイザーで攪拌した。その後、2 つのスラリーを混合し、真空デシケーター中で攪拌しながら減圧してスラリーに混入したガスを脱気し、スリップキャスト法により板上に成形した。スリップキャスト法とは、セラミックス製造に良く用いられるプロセスである。その模式図を図 2-1 に示す。セラミックスの粉末を高濃度に分散させたスラリーを多孔質モールドに流し込みスラリー中の水分を多孔質モールドに吸収させ、粉末を固化させることにより成形体を得る方法である<sup>1)</sup>。成形後、900  $^{\circ}\text{C}$ 、2 h で焼成後表面を平らに研削し、NiO-YSZ 基板とした<sup>2)</sup>。

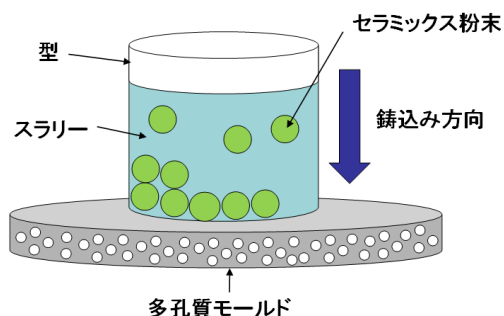


図 2-1 スリップキャスト法

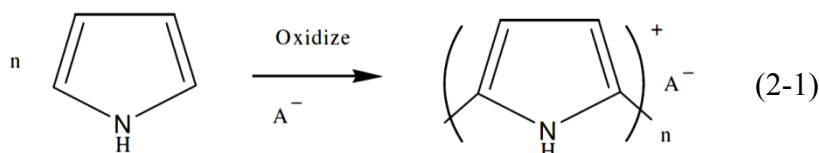
### 2-2-2 NiO-YSZ 基板上へのポリピロールコーティング

NiO-YSZ 基板はそのままでは導電性が無く、EPD 法を用いた膜形成を行うことが出来ない。NiO-YSZ 基板に導電性を付与させる方法としては、水素中で熱処理することにより酸化ニッケル (NiO) を Ni に還元させる方法や、NiO-YSZ 多孔質基板の裏に金属などの板を置き表面に粒子を堆積させる方法、グラファイトなどの導電物質を表面に塗布する方法などが用いられてきた<sup>3, 4)</sup>。しかし、1 つ目の場合は EPD 前に還元を行い、共焼結時に酸化され、特性評価の際再び還元するという、酸化還元を繰り返すことで燃料極が劣化する欠点が指摘されている。また、2 つ目の場合、堆積させること



は可能だが基板自体が導電性でないことで粒子と基板間に働く凝集力が弱く、堆積膜の密着性が低下する<sup>2)</sup>。3 つ目においては、グラファイトの焼失温度が高いため焼成後に基板と膜の間に隙間が残る可能性がある<sup>2)</sup>。

そこで、本研究では基板の表面上に導電性ポリマーであるポリピロール(Ppy)をコーティングする方法を選択した。Ppy は有機金属や空気半導体などに用いられる導電性ポリマーであり、ピロールの化学重合により任意の基板上に導電性の薄膜が容易に形成させることが可能である<sup>1,2)</sup>。またポリマーであるため NiO-YSZ 基板に堆積させた膜の焼結が始まる温度よりも低温の約 500 °C で焼失するため<sup>5)</sup>、基板と膜の密着性に影響はないと考えられる。また、Ppy の導電率は、5.9 S/cm であり、EPD 法の基板導電率としては十分な導電性を有している<sup>2,5)</sup>。式(2-1)に Ppy の重合化学式を示す。A<sup>-</sup>はポリマー骨格の電荷のバランスを取るために必要な対イオンである。



NiO-YSZ 基板上への Ppy コーティングは以下のように行った。まず、500 mL ビーカーに蒸留水 300 g、ペルオキシ二硫酸アンモニウム(WAKO(株))0.68 g、2,6-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム(東京化成工業(株))1.0 g を溶解させ、氷水を入れた水浴中で 0 °C まで冷却した。表面を蒸留水洗浄した NiO-YSZ 基板をその溶液に浸漬させ、ピロール(関東化学(株))200 μL を加え、0 °C を保持しながら 12 h ゆっくり攪拌を行った。12 h 後、溶液から基板を取り出し、室温乾燥させた後に付着した余分な Ppy 粉末を刷毛で除去し、Ppy の連続膜でコーティングされた NiO-YSZ 基板を得た。(図 2-2)

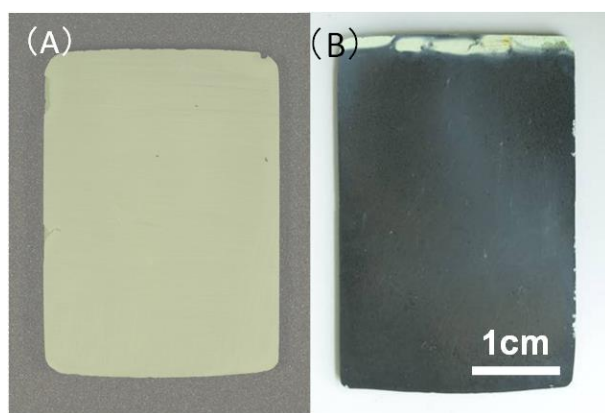


図 2-2 NiO-YSZ 基板, (A) 900 °C 仮焼成後の NiO-YSZ 基板, (B) Ppy コーティング後の NiO-YSZ 基板

### 2-2-3 EPD 法に用いるスラリーの作製

電解質材料にはクエン酸法にて合成された  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  (LSGM8282) (AGC セイメケミカル(株), 平均粒径  $0.57\ \mu\text{m}$ )、緩衝層材料には  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC) (阿南化成(株), 比表面積  $6.5\ \text{m}^2/\text{g}$ ) を選択した。

EPD に用いるスラリーは、エタノール 10 mL に対し分散剤であるポリエチレンイミン (WAKO(株)) (PEI, 平均分子量 10,000) 0.01 g をあらかじめ溶解させた後、GDC 粉末、もしくは LSGM8282 粉末をそれぞれ 1 g 別々に加え、スターラー攪拌後さらに 1 min 超音波ホモジナイザーによる分散処理を行って作製した<sup>6)</sup>。

### 2-2-4 燃料極への緩衝層及び電解質の形成

NiO-YSZ 基板上への電解質及び緩衝層の形成は、EPD 法を用いた相互積層法により行った<sup>7)</sup>。以下に手順を示す。

初めに、Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板を緩衝層 (GDC) スラリーに浸漬させ、EPD により NiO-YSZ 基板上に GDC を堆積させた。次に堆積面が乾燥する前に電解質 (LSGM8282) スラリーに浸漬し GDC 上に EPD を行って LSGM8282 を堆積させた。その後、再び緩衝層スラリーに浸漬させ LSGM8282 堆積膜上に GDC を EPD により堆積させた。この方法により、NiO-YSZ 基板上に GDC/LSGM8282/GDC の 3 層を形成させた (図 2-3)。EPD 条件は、電極基板に Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板、対極にステンレス板を用い、電極間距離を 2 cm、印加電圧を 50 V 一定、電流のリミットを 10 mA (KEITHLEY: Source meter 2410) に設定して行った。EPD を行った試料は、大気中で乾燥後、 $1400\ ^\circ\text{C}$  で 2 h 焼成した。この  $1400\ ^\circ\text{C}$  という焼成温度は LSGM8282 層の緻密化に必要な温度である<sup>8)</sup>。

発電試験用セルには、緩衝層を形成させなかった試料、空気極側の緩衝層のみを形成させた試料、両極側ともに緩衝層を形成させた試料の 3 つを作製した (図 2-4)。

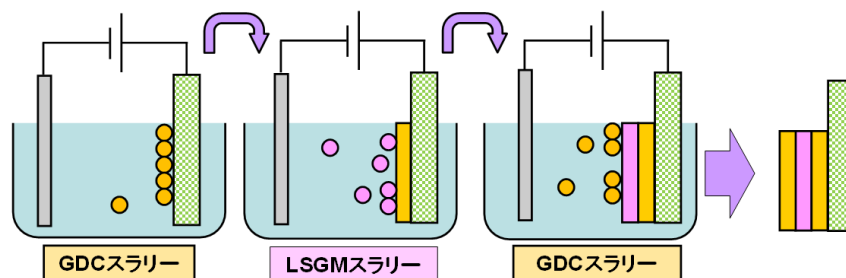


図 2-3 相互積層法の模式図

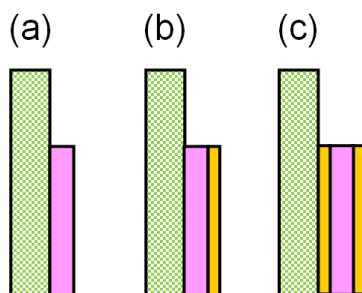


図 2-4 作製したセルの模式図, (a) NiO-YSZ/LSGM8282 セル, (b) NiO-YSZ/LSGM8282/GDC セル, (c) NiO-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC セル

### 2-2-5 空気極の形成

空気極には、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (AGC セイメイケミカル(株)) (SSC,  $D_{50} = 2.0 \mu\text{m}$ ) を選択した。まず、エチルセルロース、テルピネオールを質量比 6 : 94 で混合し、ビークルを作製した。このビークルと SSC 粉末が質量比 5 : 4 になるよう加熱しながら混合し適度に粘性のある SSC 溶液を作製した。この溶液を用い、型の直径が 8 mm、網目サイズ 170 メッシュのスクリーンマスクを使用し、スクリーンプリント法による塗布を行ったのち乾燥し、 $800^\circ\text{C}$ 、10 min. 焼成を行い、発電特性試験用のセルとした(図 2-5)。

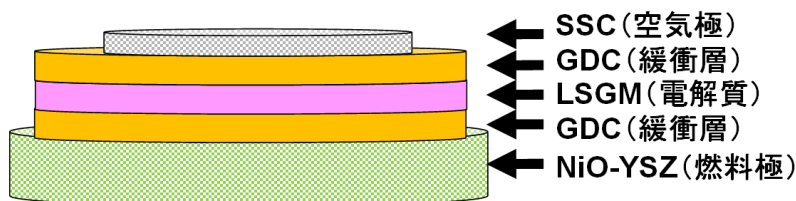


図 2-5 作製した発電特性試験用のセルの模式図の一例

## 2-3 評価方法

### 2-3-1 組織の観察

作製した NiO-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC の表面及び破断面を走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM, 日立製作所製 S-5000) と光学顕微鏡を用いて観察を行った。また、NiO-YSZ 燃料極中の水素還元処理を行う前後での断面も SEM 観察を行った。加速電圧は 15 kV とした。

### 2-3-2 発電特性評価

空気極を形成した試料の発電特性は、燃料電池測定装置 (BioLogic Science Instruments 社製 ポテンショ・ガルバノスタット: VSP) によって I-V 特性を測定すること

により評価した。図 2-6 にその模式図を示す。

まず、集電体の白金メッシュに少量の白金ペースト(田中貴金属製 TR-8103)を塗布してからセルを装置にセットした。次に、セルを大気中で 800 °C に加熱し、空気極側は 50 ml/min 流速で空気、燃料極側は大気を流した。試料温度が 800 °C に到達した後、燃料極側に 50 ml/min で Ar を流し、燃料極ガス下流に取り付けたジルコニア酸素センサーを用いて出口ガスの酸素分圧が  $10^{-2}$  atm 以下になるまで待機した。確認後、燃料極側のガスを Ar から Ar+1 %H<sub>2</sub>(総流速 50 ml/min)に切り替え、ジルコニア酸素センサーで酸素分圧が  $10^{-15}$  atm に下がったのを確認した後に、Ar+1 %H<sub>2</sub> を H<sub>2</sub> に切り替え 800 °C で NiO の Ni への還元を行った。その後、ジルコニア酸素センサーの起電力が安定したことを確認してから発電試験を開始した。測定温度は、800~600 °C とした。測定時の温度は試料付近に取り付けた R-タイプ熱電対で測定を行った。熱電対の起電力、ジルコニア酸素センサー出力及び温度は、Keithley 社製デジタルマルチメーター(2000 型)で測定した。

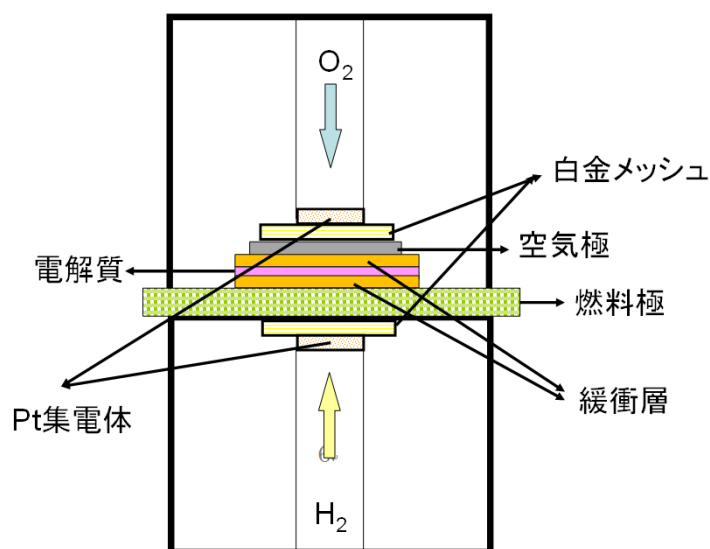


図 2-6 発電特性評価装置模式図

## 2-4 結果及び考察

### 2-4-1 NiO-YSZ 基板上への Ppy コーティング

Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板の断面の光学顕微鏡写真を図 2-7(A)に示す。また、図 2-7(A)に示された基板で、Ppy コーティングした表面(B)、表面から深さ方向に 5~10 μm の場所の断面(C)、表面から深さ方向に 150~200 μm の場所の断面(D)をそれぞれ示す。図 2-7(A), (B)から、NiO-YSZ 基板の表面が Ppy の連続膜で覆われていることが確認された。また、Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板の断面の光学顕微鏡画像から NiO-YSZ 基板の表面から 25 μm ほど基板内部にまで Ppy が浸透していること示唆された(図 2-7(A))。

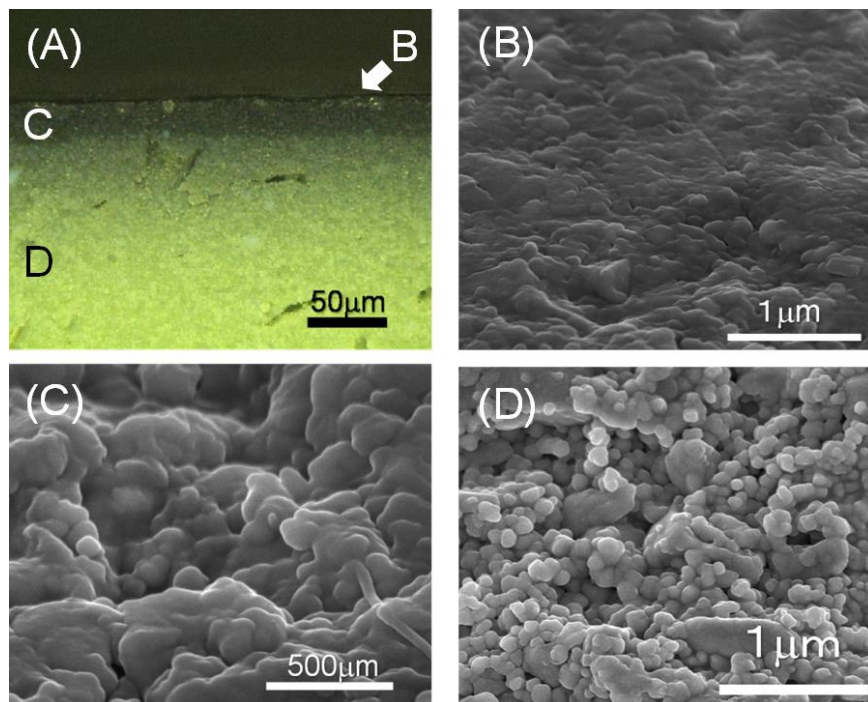


図 2-7 Ppy をコーティングした NiO-YSZ 基板の各部位における光学顕微鏡画像及び SEM 画像

- (A) Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板の断面図の光学顕微鏡像
- (B) NiO-YSZ 基板上へコーティングした Ppy 表面の SEM 像
- (C) NiO-YSZ 基板内部に Ppy が形成された部位の断面 SEM 像
- (D) コーティングされていない NiO-YSZ 基板の断面 SEM 像

#### 2-4-2 EPD を用いた相互積層法によるセルの形成

Ppy をコーティングした NiO-YSZ 基板上に GDC/LSGM8282/GDC を堆積させた試料の 1400 °C 焼成前後における表面写真を図 2-8 に示す。焼成による Ppy の消失を確認するために、GDC/LSGM8282/GDC は Ppy の全面ではなく、Ppy のみの部分を一部残して堆積させた。目視から Ni-YSZ 基板に Ppy のみを被覆した黒い部分が緑色に変化したことから、被覆した Ppy は焼失したと考えられた。なお、図 2-8 の試料は EPD および焼成条件を決定するために小さなサイズで作製したものである。実際の評価を行った試料は、2.5 cm×3.0 cm で作製した。

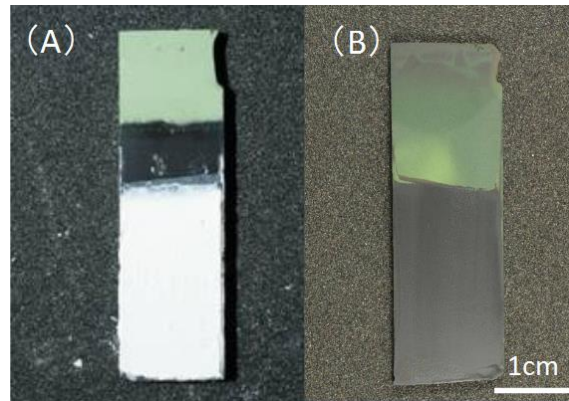


図 2-8 NiO-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC 試料の焼成前(A)と後(B)の画像

次に、EPD を用いて相互積層法により作製した 3 種類のセルの断面 SEM 画像を 図 2-9 に示す。図 2-9(a)、(b)は発電特性評価後の断面図、(c)は空気極(SSC)堆積前の断面図である。NiO-YSZ と堆積膜間には高い密着性があり、ポリピロールの層は焼失していることがわかった。また、LSGM8282、GDC とともにどちらの試料も平滑に堆積されており、層間に空隙が認められないことから、密着性も高いと考えられた。またそれぞれの堆積膜は 30  $\mu\text{m}$  前後であった。

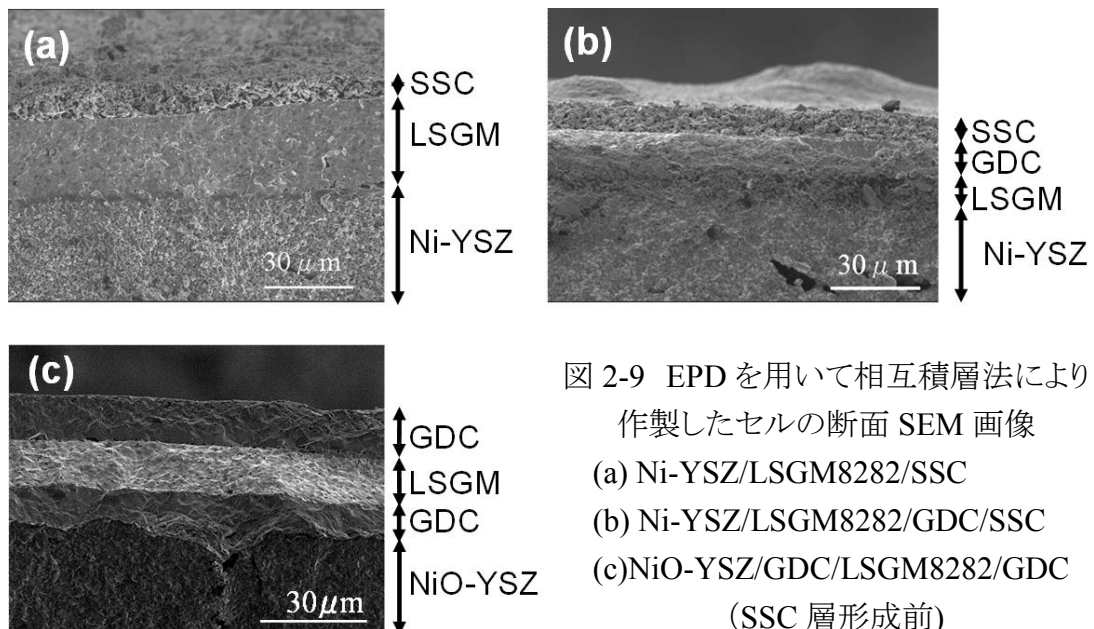


図 2-9 EPD を用いて相互積層法により作製したセルの断面 SEM 画像  
 (a) Ni-YSZ/LSGM8282/SSC  
 (b) Ni-YSZ/LSGM8282/GDC/SSC  
 (c) NiO-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC (SSC 層形成前)

水素還元前後の燃料極の断面の SEM 像を図 2-10 に示した。還元前の NiO-YSZ 基板は緻密であったが、還元後の Ni-YSZ 基板は造孔材等を用いていないため多孔性には劣っており、明瞭な空孔は観察されない。しかしながら、燃料極における気孔サイズとしては小さく、ガス拡散抵抗がやや高いことが懸念されたが、発電特性評価はこのまま行った。燃料極の多孔性の改善については第五章で詳しく検討を行う。

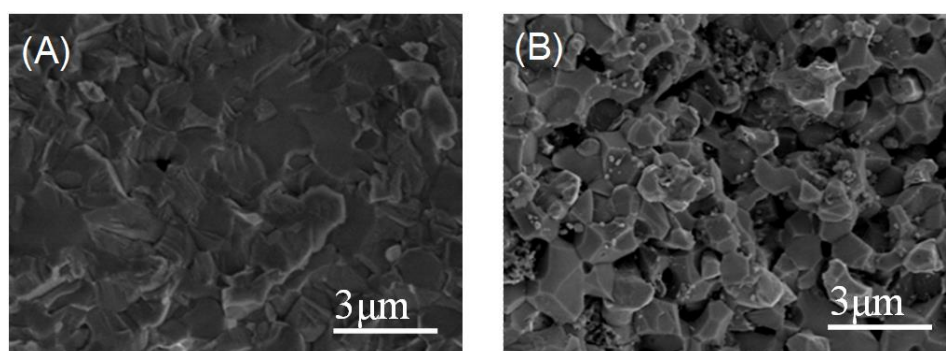


図 2-10 作製したセルのアノード断面 SEM 画像：  
(A)NiO-YSZ(還元前)と(B)Ni-YSZ(還元後)

### 2-4-3 発電特性評価

発電特性評価試料は、緩衝層を形成させなかった試料(図 2-9(a))、空気極と電解質の間にのみ緩衝層を形成させた試料(図 2-9(b))、空気極、燃料極と電解質の間にそれぞれ緩衝層を形成させた試料(図 2-9(c)に空気極を堆積させたもの)の 3 つを行った。出力密度の換算は、空気極の面積をセルの面積として計算した。

緩衝層を形成させなかった試料(図 2-9(a))では、出力が取れず測定は不可能であった。これは、電解質と電極との直接反応により生成した高抵抗相の影響で回路のインピーダンスが非常に高かったことによるものと考えられる。

次に、図 2-11 に空気極と電解質の間にのみ緩衝層を形成させた試料の発電特性評価結果を示す。空気極と電解質の間にのみ緩衝層を形成させた試料は、最大出力密度は 800 °C、0.021 A/cm<sup>2</sup>、0.35 V のとき 7.4 mW/cm<sup>2</sup>であった。また、空気極のガス流量は、出力密度と電流の関係が非対称形状になり、特に電流値が大きい領域で急激に電圧が低下する形になっていないことから、また燃料極のガス流量も燃料極側の出口ガスに結露が無かったことから、燃料電池測定評価ガス流速は十分であったことが確認された。

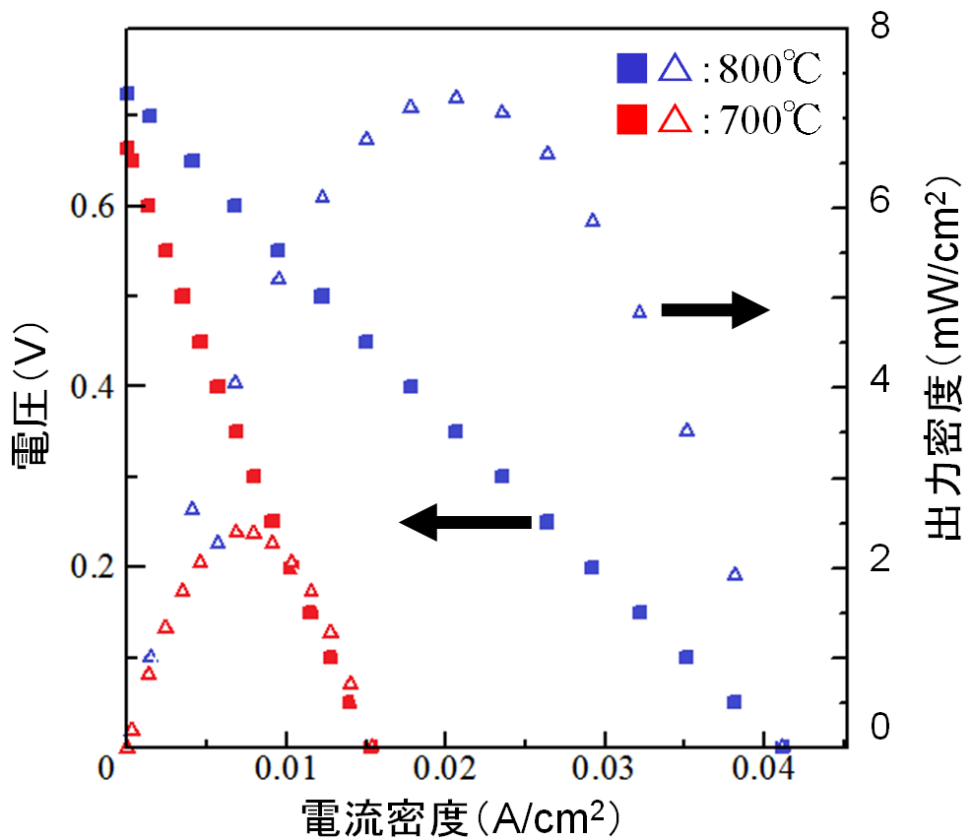


図 2-11 空気極側に緩衝層を入れた

Ni-YSZ/LSGM8282/GDC/SSC における発電特性

図 2-12 に両極側に GDC 緩衝層を形成させた試料の発電特性評価結果を示した。両極側に GDC 緩衝層を形成させた試料は、すべての温度において出力特性測定を行うことができ、また最大出力密度は 800 °C、0.025 A/cm<sup>2</sup>、0.45 V のとき 11.3 mW/cm<sup>2</sup> であった。これより、GDC 緩衝層を電解質/電極間に形成させる必要があることが分かった。この試料についても、燃料電池測定評価ガス流速は十分であったことが確認されている。



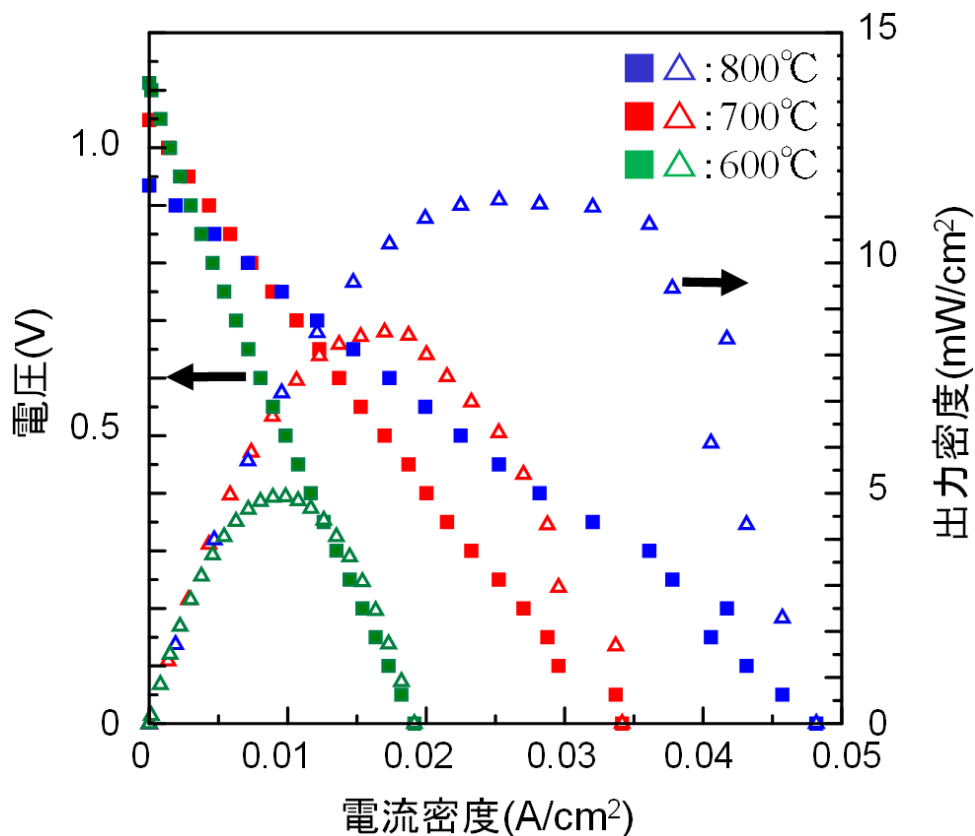


図 2-12 Ni-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC/SSC における発電特性

理想的な燃料電池では、生成した電子の電位は、反応の Gibbs 自由エネルギーの変化と関係づけられる熱力学式である Nernst の式(2-2)で決まる値により上昇する<sup>9)</sup>。

$$V_{\text{Nernst}} = V^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{-cathode}} \cdot P_{\text{O}_2\text{-cathode}}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O-anode}}}\right) \quad (2-2)$$

実際、電流が流れなければ SOFC は平衡に近づき、理論的な開回路起電力(OCV: Open Circuit Voltage)は、水素を燃料とし電解質の酸化物イオンの輸率を 1 とすると、1.23V を示す。しかし、図 2-11、12 に示すセルでは OCV がこれよりも低い値となっていた。今回用いたセルではガスリークがないことを確認しており、OCV の低下の原因は電解質における輸率の低下によるためと考えられる。今回のセルでは、GDC 及び LSGM8282 の両方が電解質として働いており、GDC 及び LSGM8282 の輸率が完全に 1 とはならないことを考えると、OCV が理論値の 1.23V より低い値となるのは妥当である。特に、燃料極側に GDC を挿入していないセル(図 2-11)では、LSGM8282 と Ni-

YSZ の界面には混合伝導体の高抵抗相が生成し、LSGM8282 と電極の間で元素の拡散が起こって LSGM8282 の輸率はさらに低下している可能性がある。このため OCV が 0.7V 程度の低い値となったものと考えられる。

また、回路の電流が増加するにつれ、電極や電解質でのオーム損失によりセルの電位は低下する。たとえば、回路の電流密度を  $i$  [A/cm<sup>2</sup>]、電解質抵抗を  $R_E$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] とすると、電解質での損失は  $i \cdot R_E$  となる。カソードでの過電圧損失を  $\eta_{\text{cathode}}$ 、アノードでの過電圧損失を  $\eta_{\text{anode}}$  とすると、電極電位  $V$  は式(2-3)で表わされる。

$$V = V_{Nernst} - (i \cdot R_E + \eta_{\text{cathode}} + \eta_{\text{anode}}) \quad (2-3)$$

低温で作動する PEFC 等の燃料電池では開回路に近い状態での電池の電位が電流密度と共に指数関数的に降下するのが一般的だが、SOFC は直線的な関係になることが多い。この関係が直線的であればアノードやカソードの損失はそれぞれのインピーダンス  $R_{\text{cathode}}$ 、 $R_{\text{anode}}$  によって表わすことができる。燃料電池開発における代表的な目標値である 1 W/cm<sup>2</sup> の電力密度を達成するためには、セルの全インピーダンスを 0.3  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  未満にする必要があるが、図 2-11、12 に示すセルではインピーダンスが高かったため高い出力密度を得られなかったと考えられる。そこで、IR 損失を電解質および電極寄与成分に分離して評価するために、以下の検討を行った。

#### 2-4-4 過電圧の比較

多数の報告から過電圧は電解質材料と電極材料の組み合わせで一義に決まる値ではないことが経験的に知られている<sup>10-13</sup>。これは電極材料のマクロ形状(孔径分布)、電解質/電極界面における反応相の存在、多孔質電極内部での相互ガス拡散などが複雑に関わっていると推測される。電極過電圧の物理モデル化は現在研究が始まりつつある<sup>14</sup>。しかし過電圧の普遍的な定式化はなされていない。今回の研究で端子間電圧と電流密度の関係がセルごとに異なった理由は、発電特性に占める過電圧の影響が大きいためと考えられた。そこで過電圧の寄与分を計算するため、発電効率を低下させる電極での総過電圧を評価した。これらのセルについて、開回路状態での交流インピーダンスを測定し、その Cole-Cole プロットから電解質の抵抗を分離して求めた。この電解質抵抗が電流に依存しないと仮定し、電解質の IR 損失と電極過電圧損失の分離を行った。

測定には、インピーダンスアナライザー(Solartron, 1255)とポテンシオガルバナスタッド(Solatoron, 1286)を用い、0.1–100kHz の周波数範囲で行った円弧の、等価回路により電解質の抵抗を算出した。その結果、空気極側のみに緩衝層がある Ni-YSZ/LSGM8282/GDC/SSC セルでは、電解質抵抗は 800 °C で 4.9  $\Omega$ 、700 °C で 9.0  $\Omega$  であった。また、空気極、燃料極の両側に緩衝層がある NiO-YSZ/GDC/

LSGM8282/GDC/SSC セルでは、電解質抵抗は 800 °C で 15.4 Ω、700 °C で 18.4 Ω であった。これらの値と電流の積から電解質での IR 損失を計算して、端子間電圧から電解質 IR 損失を差し引くと、残りの電圧が電極過電圧による損失に相当する。Ni-YSZ/ LSGM8282/GDC/SSC セルおよび Ni-YSZ/GDC/ LSGM8282/GDC/SSC セルの電解質 IR 損失、電極過電圧損失と電流密度の関係を、図 2-13、2-14、2-15、2-16 にそれぞれ示す。電解質 IR 損失は、800 °C においては Ni-YSZ/GDC/ LSGM8282/GDC/SSC セルの方が高かった。これは、緩衝層が 1 層多く堆積しているため電解質として働く層が厚くなったことが原因だと考えられる。また、緩衝層と LSGM8282 間に高抵抗相として生成した  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  は、 $\text{LaGaO}_3$  系電解質に比べればイオン伝導度が低いイオン伝導体である<sup>15)</sup>ため、温度の上昇により酸化物イオン伝導度は増加する。図 2-13、14 を比較すると、Ni-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC/SSC セルにおいては温度によって電解質抵抗はあまり変化しなかったが、Ni-YSZ/ LSGM8282/GDC/SSC セルでは 800 °C から 700 °C にすることにより、抵抗が増加していた。これから、Ni-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC/SSC セルにおいては抵抗相として  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  が生成しているが温度が 100 °C 変化しても抵抗には変化が見られない量であるが、Ni-YSZ/LSGM8282/GDC/SSC セルでは空気極側には  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  が生成し、さらに燃料極側には 100 °C の温度変化によって抵抗が変化する相が生成していることが示唆された。さらに図 2-15、16 より、電極過電圧損失は Ni-YSZ/ LSGM8282/GDC/SSC セルがより大きく、その値は低温ほど顕著に認められた。燃料極空気極の形成方法は同じにもかかわらず抵抗が変化したのは、緩衝層を形成させなかった燃料極側において電解質間に温度依存性のある反応相が生成したことや、電極の空孔サイズや接触面積が変化したことによるものと考えられる。

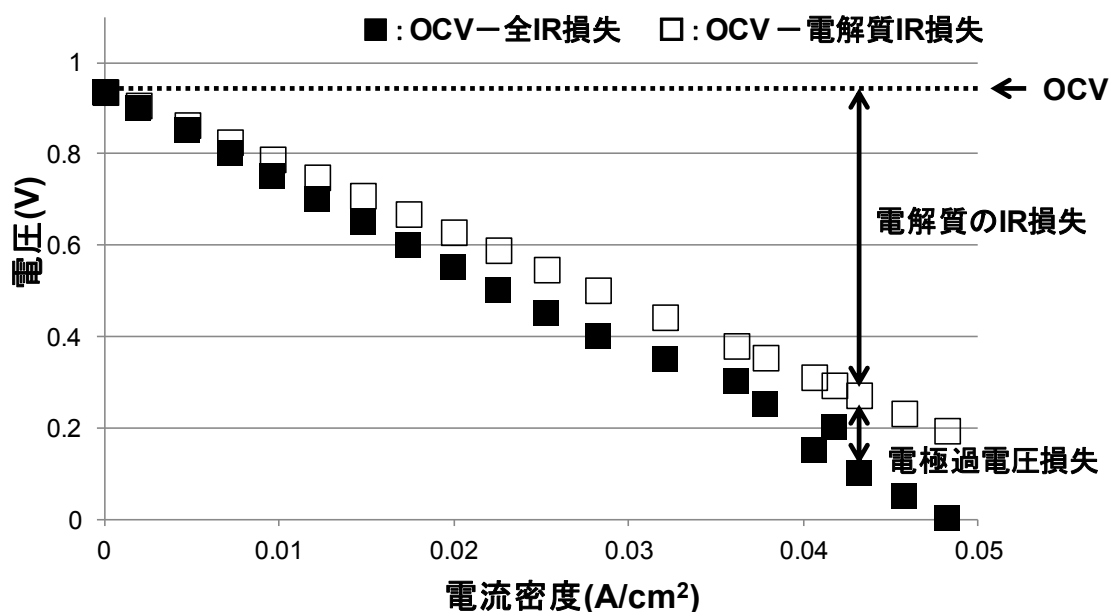


図 2-13 Ni-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC/SSC セルの電流密度と IR 損失の関係(800 °C)

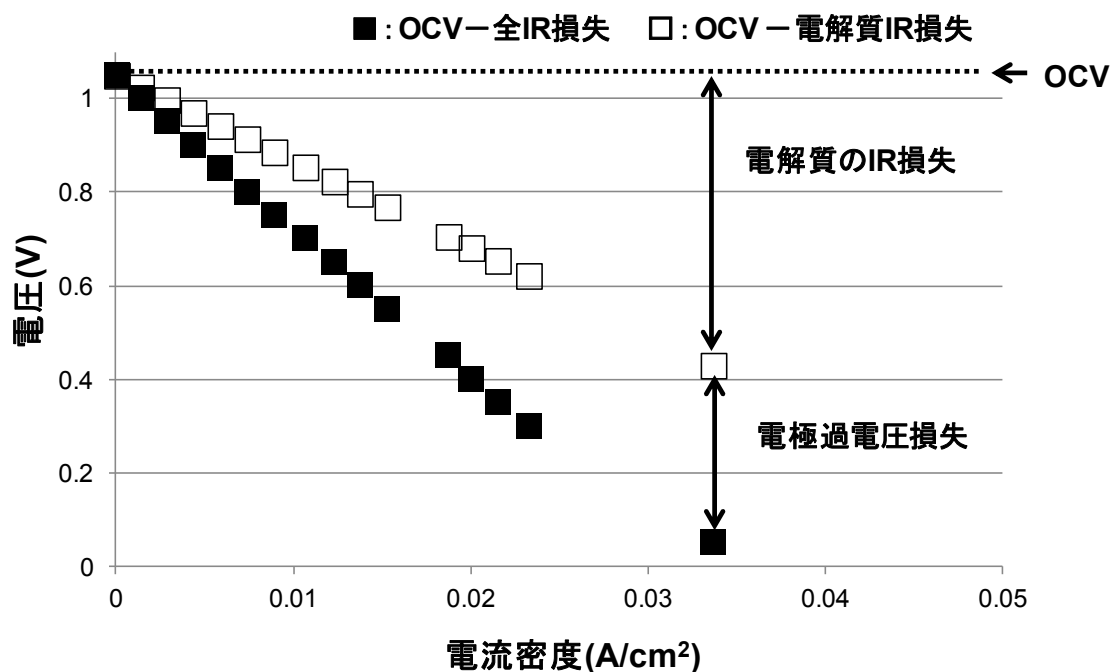


図 2-14 Ni-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC/SSC セルの電流密度と IR 損失の関係(700 °C)

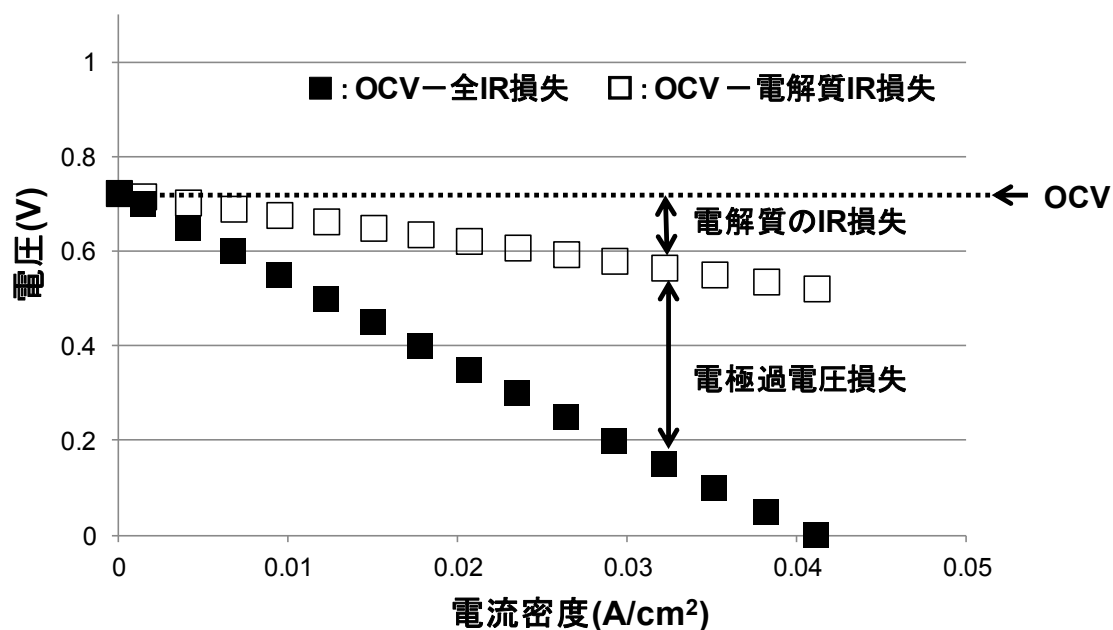


図 2-15 Ni-YSZ/LSGM8282/GDC/SSC セルの電流密度と IR 損失の関係

(800 °C)

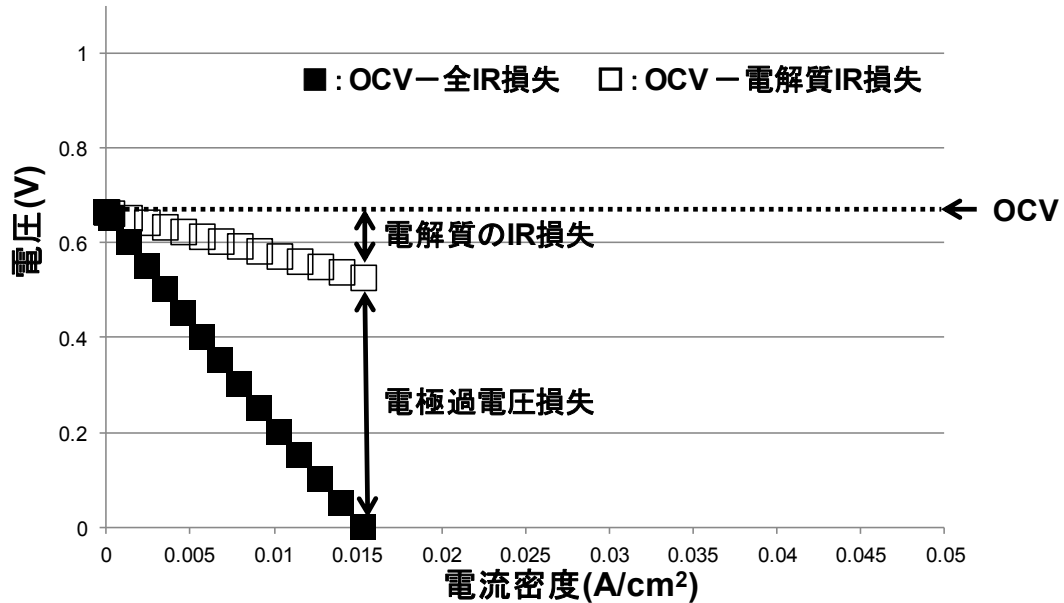


図 2-16 Ni-YSZ/LSGM8282/GDC/SSC セルの電流密度と IR 損失の関係 (700 °C)

## 2-5 まとめ

EPD 法により、NiO-YSZ/LSGM8282、NiO-YSZ/LSGM8282/GDC、NiO-YSZ/GDC/LSGM8282/GDC の堆積構造を作製した。NiO-YSZ 燃料極と堆積膜との密着性は良好であった。また、すべての堆積膜は均一かつ平滑であった。これより、EPD を用いた NiO-YSZ 燃料極上への緩衝層/LSGM8282/緩衝層のセル構造を有するセル構築は有用であることが分かった。

特性評価の結果から、緩衝層なしの試料では特性評価を行うことは出来なかった。緩衝層が形成させた試料では、測定を行うことが出来、かつ両極に緩衝層を形成させた試料では出力密度が向上していた。これより、燃料極および空気極の両側に緩衝層を挿入する必要があることも明らかとなった。

~参考文献~

- 1) N. Kondo, K. Tanabe, H. Hyuga, T. Nagaoka, H. Kita, *J. Ceram. Soc. Jpn, Supplement*, **118** S1-S5 (2010).
- 2) T. Hosomi, M. Matsuda, M. Miyake, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** 173-178 (2007).
- 3) J. Will, M. K. H. Hruschka, L. Gubler, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 328-332 (2001).
- 4) K. Kobayashi, I. Takahashi, M. Shiono, M. Dokiya, *Solid State Ion.*, **591** 152-153 (2002).
- 5) T. Uchikoshi, S. Furumi, T. S. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** 1674-1677 (2008).
- 6) F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** 1555-1560 (2006).
- 7) ”反応磁場制御による新しい材料プロセッシング 協奏増幅を利用した材料創製”, 株式会社アイピーシー (2004).
- 8) D. S. Jung, H. Y. Koo, H. C. Jang, J. H. Kim, Y. H. Cho, J. H. Lee, Y. C. Kang, *J. Alloys Compounds*, **487** 693-697 (2009).
- 9) R. J. Gorate, *Material Matters*, **5**(4), 4-5 (2011).
- 10) E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem*, **12**, 1039-1060 (2008).
- 11) E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem*, **12**, 1367-1391 (2008).
- 12) E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem*, **15**, 1007-1040 (2011).
- 13) Stuart B. Adler, *Chem. Rev.*, **104**, 4791-4843 (2004).
- 14) K. Kobayashi, Y. Sakka, *Solid State Ionics*, **232**, 49-57 (2013).
- 15) M. Rozumek, P. Majewski, H. Schluckwerder, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1795-1798 (2004).

第三章 A-  
site 欠損型 LSGM の 作  
製と評価

### 3-1 緒言

第二章では、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  (LSGM8282)/電極間に GDC を緩衝層として挿入したセルを EPD 法で作製を示した。しかし、LSGM の緻密化に必要な  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  の焼成では、LSGM は GDC 緩衝層と反応し高抵抗層が生成してしまう問題点が挙げられる。この問題は、LSGM 自体の熱的安定性を改善できれば解決できるのではないかと考えられる。第一章の緒言でも述べたように、別の系ではあるが、 $\text{ABO}_3$  型ペロブスカイト酸化物で A-site カチオンを化学量論比からわずかに欠損させること(A-site 欠損)で反応性が抑制できたという報告がある<sup>1-3)</sup>。これより類推するとペロブスカイト酸化物である LSGM も A-site 欠損させることにより安定性が向上する可能性が考えられる。

そこで、本章では種々の A-site 欠損型 LSGM8282 を作製し、緩衝層として用いられる GDC<sup>1-3)</sup>との反応性について検討した。

### 3-2 作製方法

#### 3-2-1 作製した試料と組成

試料は、LSGM8282 系 A-site 欠損型の試料では表 3-1 に示すように Type-I、II、III、IV の 4 つの基本組成において A-site 欠損量を変化させた 12 種類を作製した。

タイプ I は、A-site 欠損のない  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  である。

タイプ II は、La の量を減少させることにより A-site を欠損させた  $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  系の試料である。これは LSGM と GDC の反応過程において La の拡散が大きく影響することが報告されているためである<sup>3,4)</sup>。

タイプ III は、La と Sr の量を変化させることにより A-site を欠損させた  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  系の試料である。先に示した組成式の様に La と Sr の割合を 0.8/0.2 に固定し A-site 欠損させる方法では La と Sr の割合が変化しないことから結晶性を保ちやすいのではないかと考えた。

タイプ IV は、LSGM8282 と酸素欠損量を同じにし La と Sr をそれぞれ欠損させた  $(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  系の試料である。これは、LSGM8282 は LSGM の中でも酸素欠損量が多く、それ以上の酸素欠損量ではイオン伝導が低下するのではないかと考えたためである。

タイプ II、III では欠損量 0.01、0.03、0.05、0.10 の試料を作製した。タイプ IV については、欠損量 0.03、0.05、0.06 の試料を作製した。



表 3-1 作製した LSGM8282 系粉末

Type	System	X	試料名	略称
I	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$	1	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$	LSGM 8282
II	$\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$	0.01	$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.785}$	II-0.01
		0.03	$\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.755}$	II-0.03
		0.05	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.725}$	II-0.05
		0.10	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.65}$	II-0.10
III	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$	0.01	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.99}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.786}$	III-0.01
		0.03	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.758}$	III-0.03
		0.05	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.73}$	III-0.05
		0.10	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.90}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.66}$	III-0.10
IV	$(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$	0.03	$\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.11}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$	IV-0.03
		0.05	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$	IV-0.05
		0.06	$\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.02}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$	IV-0.06

### 3-2-2 LSGM 粉末の合成方法

表 3-1 に示したすべての粉末は、固相法にて作製した。作製手順は、以下の通りである。目的の組成に合わせて  $\text{La}_2\text{O}_3$ (Nippon Yttrium Co., Ltd., 99.9%)、 $\text{SrCO}_3$ (Kanto Chemical Co., Inc., 99.9%)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (Kishida Chemical Co., Ltd., 99.99%)、 $\text{MgO}$ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 99.9%)を秤量し、少量のエタノールを添加しながら乳鉢で粉砕、混合を行った。その後、大気中で  $1250^\circ\text{C}$ 、5h の仮焼成を行い、再度粉砕、混合した。最後に大気中で  $1400^\circ\text{C}$ 、10h の本焼成後、粉砕することにより目的試料を得た。

### 3-2-3 反応性評価

作製した A-site 欠損および欠損させていない LSGM の粉末に対して、X 線の Cu K $\alpha$  線を用いて生成相の同定を行った。(日本電子:JDX-3500)

その後、作製した A-site 欠損および欠損させていない LSGM の粉末と GDC 間の反応性の評価は以下の手順で行った。作製した A-site 欠損および欠損させていない LSGM の粉末と GDC をそれぞれ質量比 1:1 で測りとり、乳鉢で混合後、1400 °C、2 h で熱処理を行った。熱処理後、乳鉢で粉砕した粉末について、XRD により  $2\theta=20^{\circ}$  ~  $80^{\circ}$  の範囲で CuK $\alpha$  線を用いて XRD パターンの測定を行い反応相の生成の確認を行った。XRD パターンの帰属には、次の ICDD カードを用いた。LSGM (04-015-2666), LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (04-014-3672), LaSrGaO<sub>4</sub> (04-005-5467), GDC (04-016-6401) 反応性の評価は、反応前後の XRD パターンの不純物相のピーク、特に LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の生成と GDC および LSGM のピークシフトの差異により行った。

また、もっとも反応性が低い試料(ここでは LSGM-LR (lowest reactive) と仮に呼ぶこととする)と LSGM8282 については、LSGM と GDC 間の元素拡散を分析した。バルクは、EPD 法で作製・乾燥、次いでこれを 1400 °C、2 h で焼成して作製した。バルクは、破断面を研磨し、X 線マイクロアナライザー(EDS) を搭載した SEM (Hitachi TM-3000 + Oxford instruments Swift ED3000)を用いて各元素の拡散状態を測定した。

### 3-2-4 電気伝導度評価

LSGM と GDC の反応しやすさ(高抵抗相である LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の生成しやすさ)については、LSGM8282 と GDC の混合粉、および LSGM-LR と GDC の混合粉のそれぞれからバルク成形体を作製し、それらを熱処理した後に電気伝導度(ここでは、イオン-電子混合伝導度)を測定、比較することによっても評価した。

測定試料の作製は、以下の手順で行った。まず、LSGM8282 粉末(または LSGM-LR)と GDC 粉末を質量比 1:1 で十分に混合し、プレス機を用いて角柱状に成形した。その後、大気中 1400 °C、2 h の焼成を行うことにより、電気伝導測定用のペレット試料を得た。LSGM と GDC を質量比 1:1 で混合したのは、成形体中に両者の粉末間の接触点を多く均一に導入することにより、反応生成物である LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の多少を電気伝導度の低下度合いとして検出するためである。測定は、ソースメータ(Keithley 2400)を用い、N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合雰囲気(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=4:1)中で 4 端子法により行った。また、測定は 800 °C から 400 °C の温度範囲で行った。このほかに、LSGM8282 のみ、LSGM-LR のみ、GDC のみの粉末から作製した試料についても伝導度測定を行って、比較の基準とした。

### 3-3 結果及び考察

#### 3-3-1 作製試料の評価

固相法で作製した試料のうち、図 3-1 にタイプ I ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ : A-site 欠損の無い LSGM8282) とタイプ II ( $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$ )、図 3-2 にタイプ I とタイプ III ( $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$ )、図 3-3 にタイプ I とタイプ IV ( $(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ ) の XRD パターンを示した。作製した A-site 欠損試料と欠損の無い LSGM8282 のピーク位置の比較を容易にするため、いずれの図中でも LSGM8282 ピークの位置を点線で示した。

図 3-1、3-2、3-3 より、タイプ II、III、IV すべての試料において主相に LSGM が得られていることが分かる。また、タイプ II-IV の全てにおいて、A-site 欠損量が増えると共に不純物である  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の生成が認められた。タイプ II、III については A-site 欠損による LSGM ピークのシフトは見られなかった。タイプ IV については A-site 欠損量が増えるにつれ LSGM の XRD ピークが高角度側にシフトし、格子の縮小する傾向が明瞭に認められた。

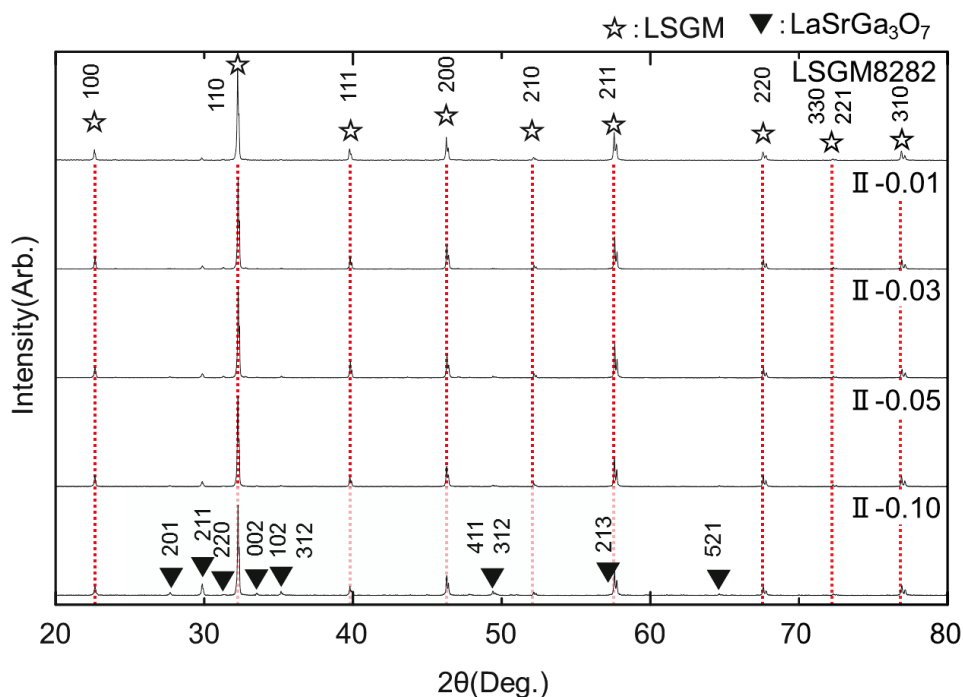


図 3-1 LSGM8282 とタイプ  $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  の XRD パターン

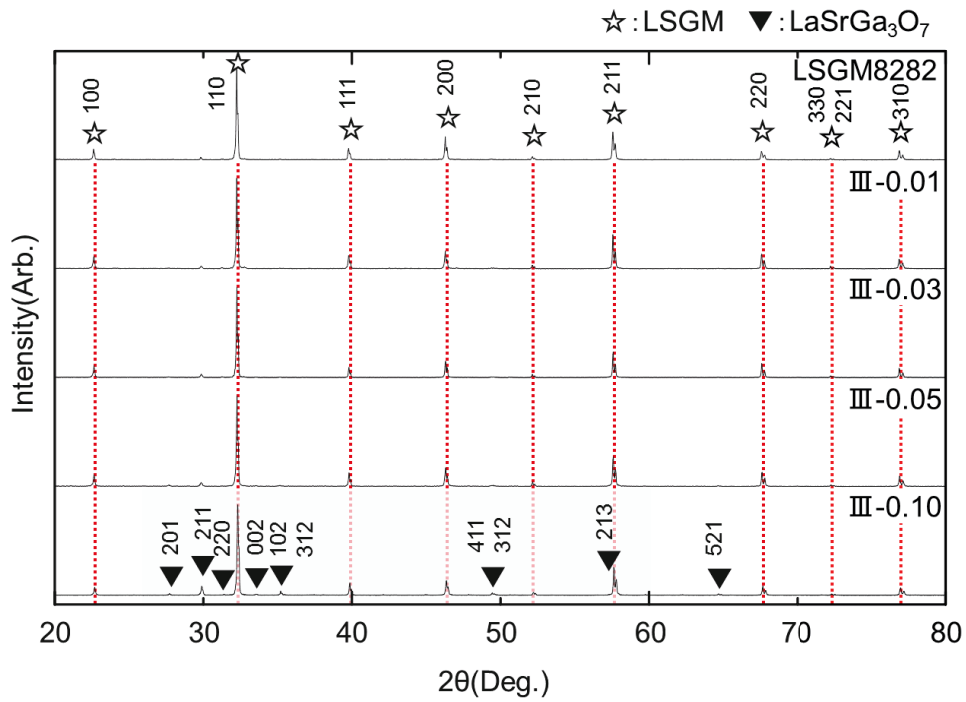


図 3-2 LSGM8282 とタイプ  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  の XRD パターン

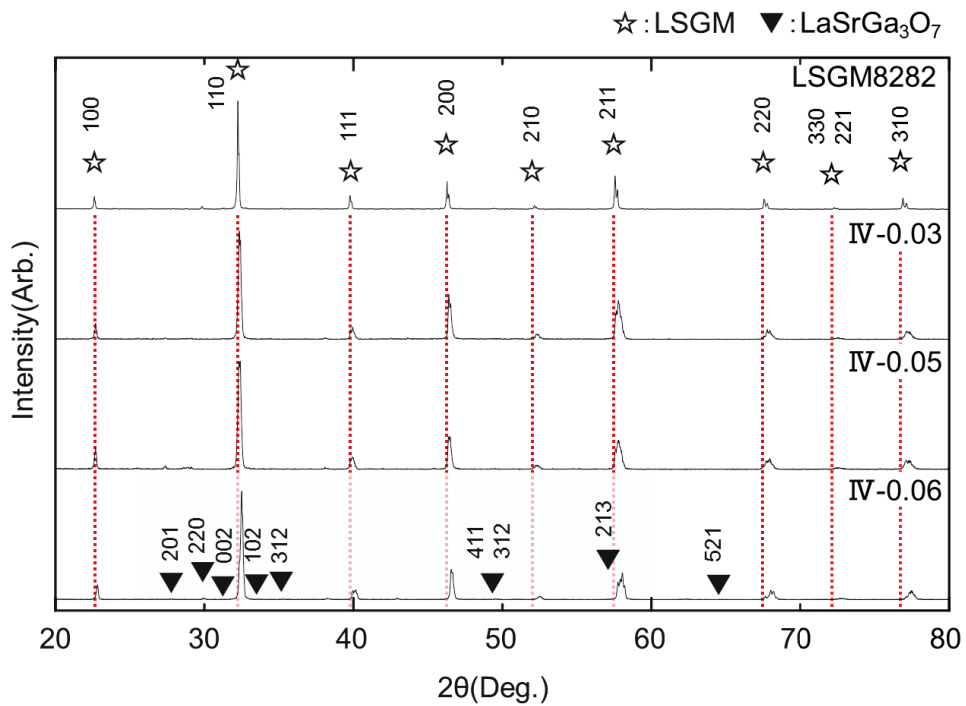


図 3-3 LSGM8282 とタイプ  $(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  の XRD パターン

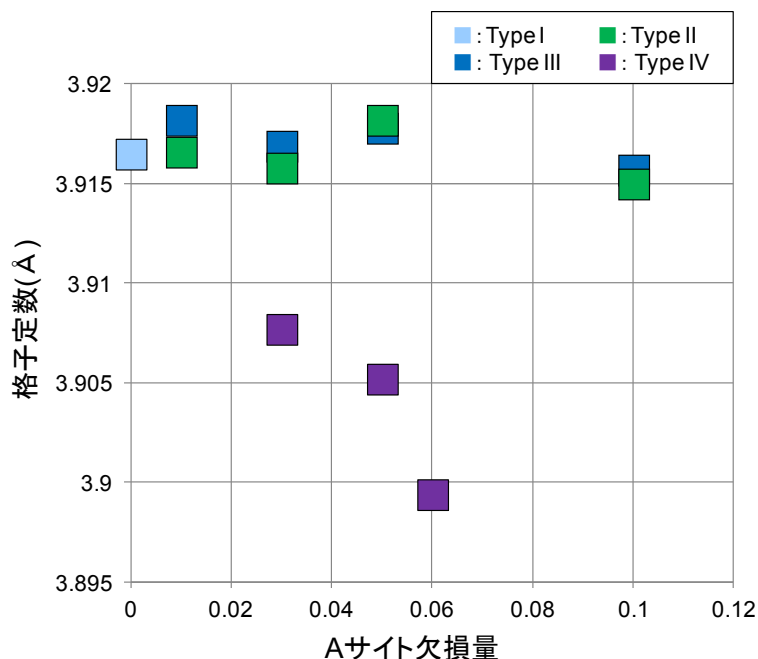


図 3-4 LSGM8282 系の A-site 欠損量と格子定数の比較

図 3-4 作製した粉末の格子定数を示す。タイプ II、III は A-site を欠損させていっても、基準であるタイプ I と比べてほぼ変化は見られなかった。しかし、タイプ IV は、欠損させると格子が縮んでいくことが確認できた。

### 3-3-2 粉末による反応性の評価

XRD の結果より、作製したすべての試料において LSGM が主相として確認されたため、すべての試料において GDC との反応性の調査を行った。

図 3-5 に LSGM8282 系のタイプ I とタイプ II、図 3-6 にタイプ I とタイプ III、図 3-7 にタイプ I とタイプ IV の粉末それぞれと GDC 粉末を混合した状態(熱処理前)における XRD パターンを示した。作製したいずれの試料においても LSGM8282 ピーク及び GDC ピークとの比較を容易にするため、図中には LSGM8282 (赤線)及び GDC (青線)のピーク位置に点線を引いた。熱処理前の混合状態では、LSGM ピークと GDC ピークは明確に分離しており、LSGM よりも GDC のピーク強度の方が大きく検出された。

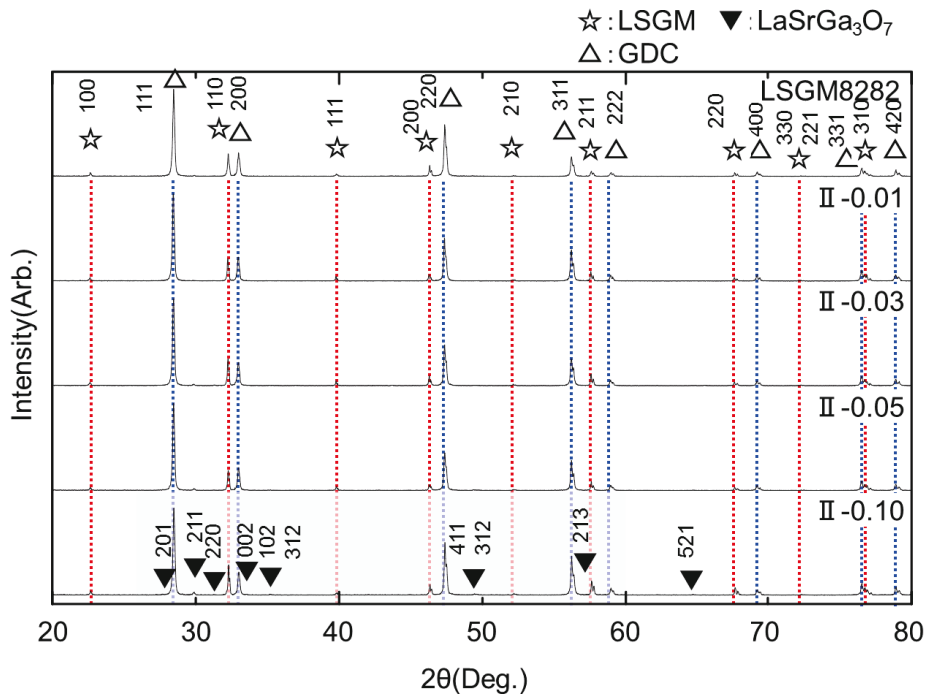


図 3-5 LSGM8282 及びタイプ  $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  と GDC との混合粉の XRD パターン(熱処理前)

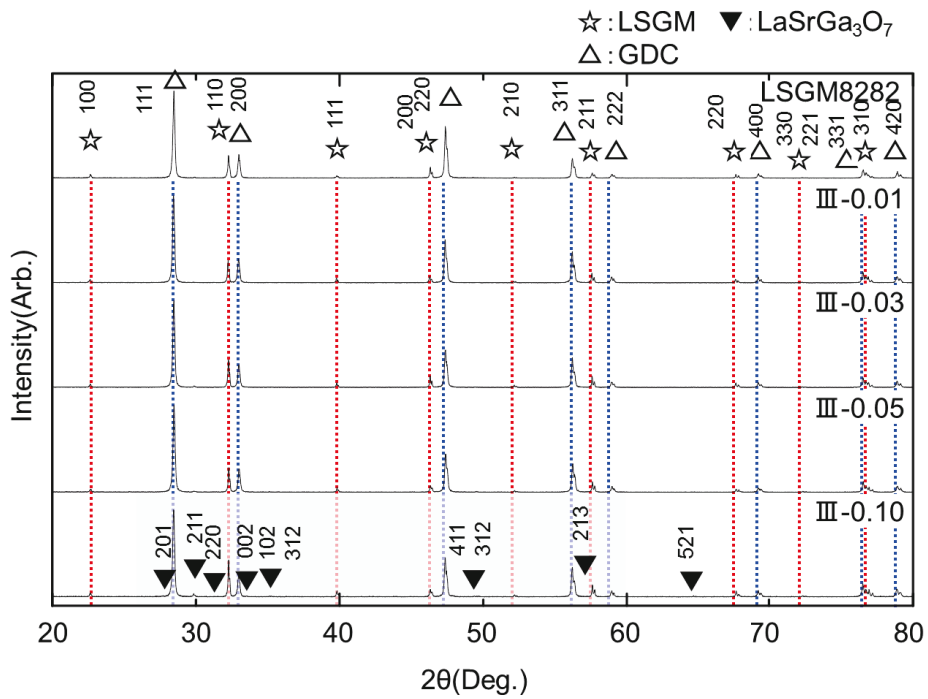


図 3-6 LSGM8282 及びタイプ  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  と GDC との混合粉の XRD パターン(熱処理前)

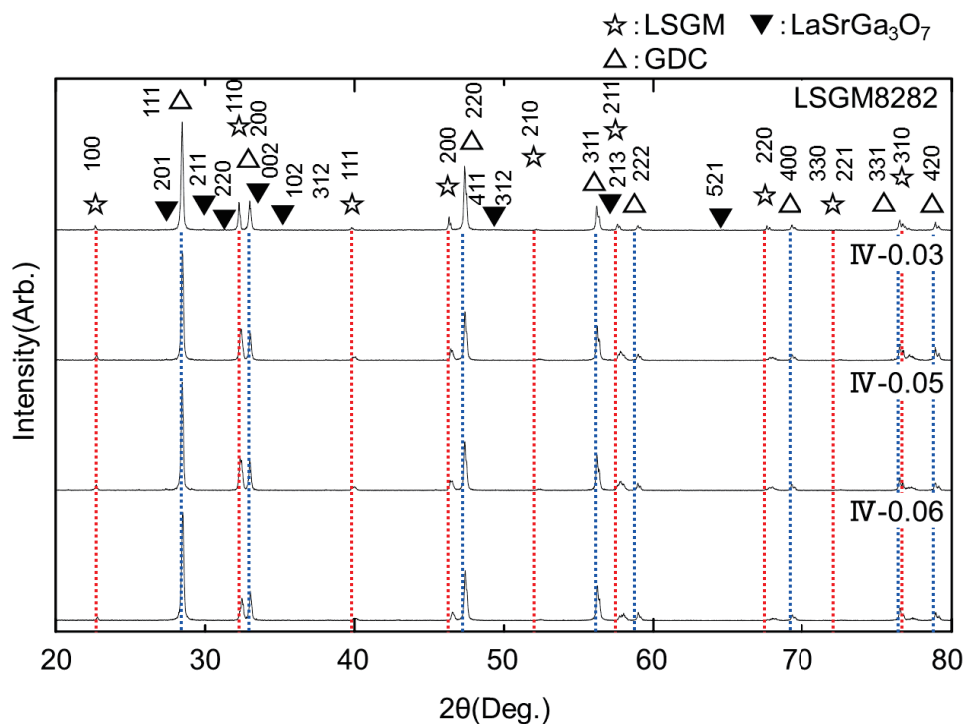


図 3-7 LSGM8282 及びタイプ  $(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  と GDC との混合粉の XRD パターン(熱処理前)

次に、図 3-5～3-7 に示す LSGM-GDC 混合粉を、1400 °C、2 h 熱処理した後の XRD パターンを図 3-8～3-10 に示す。図 3-8 は LSGM8282 のタイプ I とタイプ II、図 3-9 は LSGM8282 のタイプ I とタイプ III、図 3-10 は LSGM8282 のタイプ I とタイプ IV、における結果である。いずれの試料においても、熱処理前後における LSGM 及び GDC のピーク位置のずれを明瞭にするため、図中には熱処理前の LSGM 及び GDC のピークの位置を赤色及び青色の点線でそれぞれ示した。

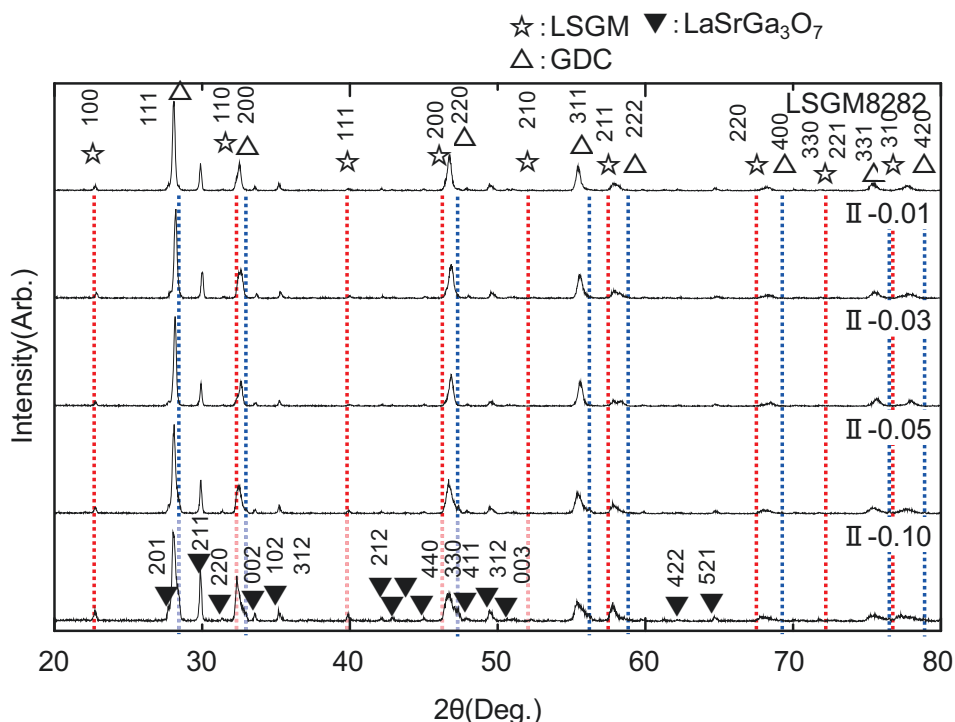


図 3-8 LSGM8282 及びタイプ  $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  と GDC との混合熱処理後の XRD パターン

タイプ II では、すべての試料において、図 3-8 に示すように、高抵抗相である  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の形成が確認された。また、全体的に反応前後で LSGM ピークは高角度側に、GDC ピークは低角度側にシフトしており、混合した際に LSGM と GDC のピーク位置が近かった  $32^\circ$   $47^\circ$   $58^\circ$  付近においては、熱処理後の両者のピークは分離が困難なほど重なっていた。ピークの高角度側へのシフトは格子の収縮を、低角度側へのシフトは格子の膨張を示しており、LSGM から GDC へイオン半径の大きな元素が拡散していることが示唆された。XRD の結果及び報告<sup>1-4)</sup>より、LSGM8282 と GDC の界面付近で生じる変化として以下の反応が考えられる。(式(3-1))



すなわち、LSGM の A-site に存在する  $\text{La}^{3+}$  イオンが GDC 側に拡散、固溶し、 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  が反応相として生成する。この過程で、 $\text{Gd}^{3+}$  よりイオン半径の大きな  $\text{La}^{3+}$  が GDC 格子中に侵入することで、GDC の格子が広がり GDC ピークが低角度側へシフトする。また、イオン半径の大きな  $\text{La}^{3+}$  イオンの抜けた LSGM8282 は、格子が縮小してピークが高角度側へシフトしたと考えられる。



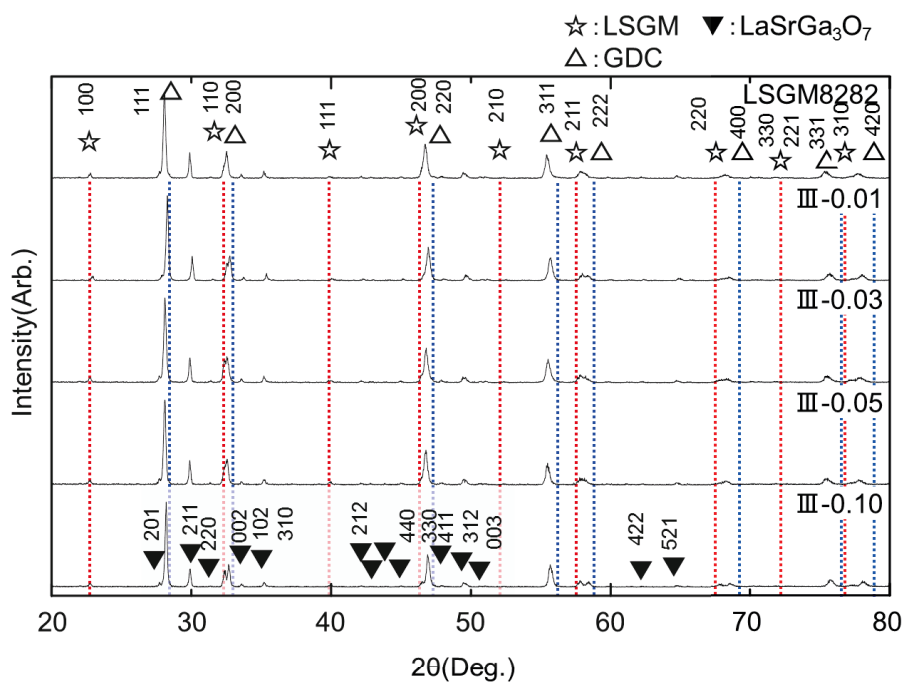


図 3-9 LSGM8282 及びタイプ  $(\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8-\delta}$  と GDC との混合熱処理後の XRD パターン

タイプ III でも、すべての試料において、図 3-11 に示すように、 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の形成が確認された。また、全体的に反応前後で LSGM ピークは高角度側に、GDC ピークは低角度側にシフトしており、その傾向はタイプ II と同様であった。しかしながら、タイプ III では、タイプ II に比べ、LSGM と GDC ピークが完全に重なるほどまでの変化を示していない。また、III-0.1 の  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  ピークを見ると、その強度はやや小さくなっており、タイプ III では、若干ではあるが、A-site 欠損量を増やすことにより GDC との反応相の生成が抑制されることが示唆された。

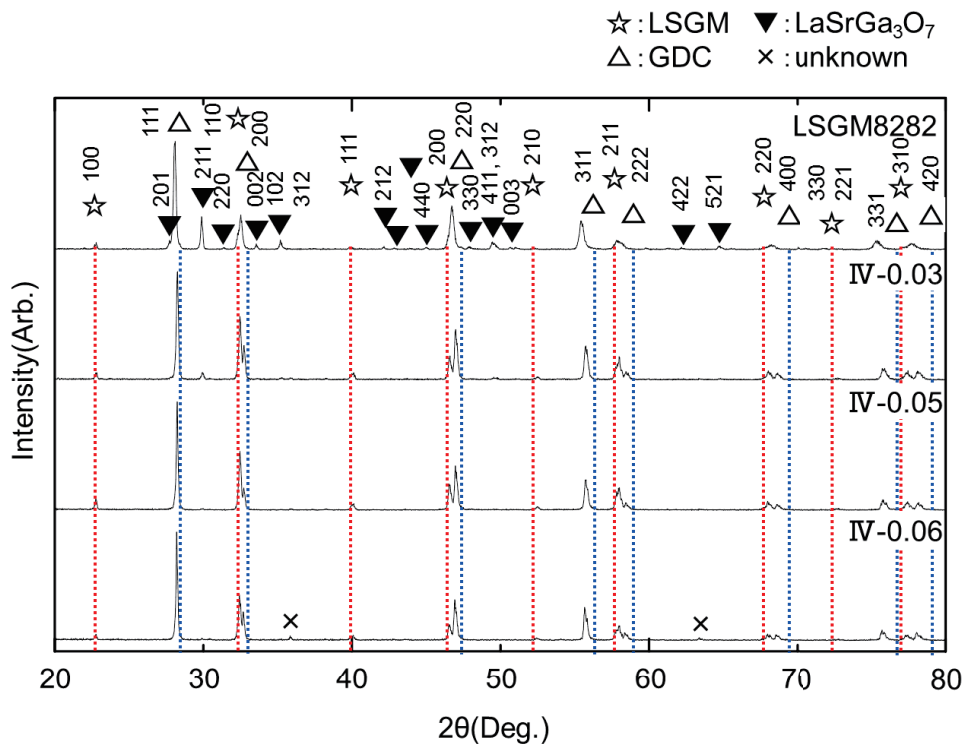


図 3-10 LSGM8282 及びタイプ $(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ と GDC との混合熱処理後の XRD パターン

タイプ IV でも、すべての試料において、図 3-10 に示すように  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の形成が認められたが、その生成量はタイプ II やタイプ III に比べずっと少なく、しかも A-site 欠損量の増加により  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  ピーク強度は著しく減少した。また、タイプ IV は、粉末作製時において、LSGM ピークの高角度側へのシフト量が大きかったにも関わらず、熱処理後も LSGM と GDC のピークが明瞭に分離しており、相互間の元素核散が抑制されていることが示唆された。特に、IV-0.03 では、熱処理前後で、大きくとも  $0.12^\circ$  ( $32^\circ$  付近では) のシフトしか認められなかった。この変化は、他のタイプの試料を含めて、全ての A-site 欠損 LSGM8282 試料の中で最も小さく、IV-0.03 の組成の試料は、GDC と最も反応しにくいことが示唆された。

次に、LSGM の分解によって生成した  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  ピークと反応後の LSGM ピークの強度比を比較することによって、粉末の反応性を比較した。図 3-11 に LSGM8282 系の  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の第一ピーク(110)と LSGM の第一ピーク(211)の強度比を示す。

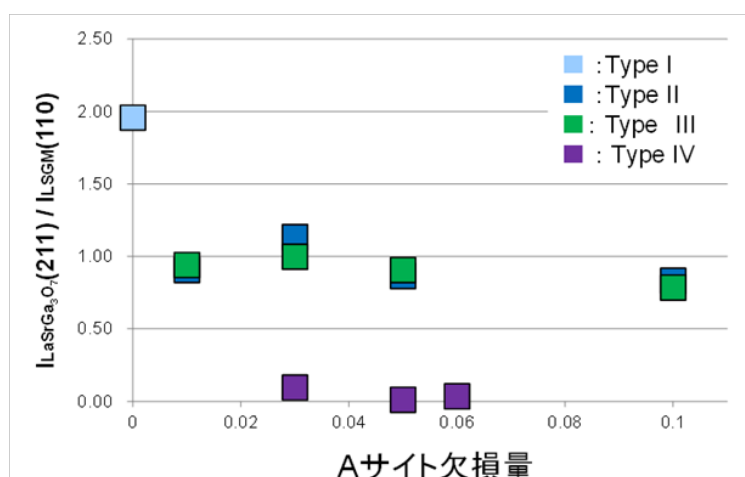


図 3-11 LSGM8282 系における焼成後の A-site 欠損量と LSGM の第一ピーク(211)と LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の第一ピーク(110)の強度比

図 3-11 より、タイプ I は LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> と LSGM ピークの強度比が一番大きいことから、GDC との反応性が一番高いことがわかった。また、タイプ II, III は欠損量を増やしても反応性はほぼ同程度であった。しかしタイプ IV は、欠損量が小さくても反応性はとても小さくなっていることが確認できた。

以上より、LSGM8282 系では GDC との反応抑制に有用な順は以下ようになる。

タイプ IV > タイプ III > タイプ II > タイプ I

さらに最も反応抑制が顕著に見られた試料タイプ IV では、IV-0.05 と IV-0.06 の高抵抗相の生成における違いはあまり見られなかったが、35° 及び 63° 付近に別の不純物ピークが見られたことを考慮すると、反応抑制に有用な順は以下ようになる。

IV-0.05 ≧ IV-0.06 > IV-0.03 > タイプ I

以上の結果をふまえ、本実験条件における前述の LSGM-LR (GDC との反応性が最も低い A-site 欠損 LSGM) は IV-0.05 であると決定し、以降の実験はこの組成の試料について行った。

### 3-3-3 固体を用いた反応性の確認

図 3-12 に LSGM8282 と GDC、図 3-13 に A-site 欠損型 LSGM(IV-0.05) と GDC を EPD により堆積させ 1400 °C で熱処理を行ったバルク体における LSGM/GDC 界面の SEM 画像とエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)による界面の元素分析結果を示す。SEM 画像左側が LSGM、右側が GDC である。ここで LSGM ペロブスカイト相の B-site カチオン濃度がゼロとなる位置を、EDS ラインマップの x 軸上の基準点「0」とし

た。なお、LSGM と GDC 間の密着性は良好であった。Ce 及び La の濃度の特に大きな変化は、図 3-12、13 における領域 A と領域 B に対応する。この部分では、La と Ce の相互拡散が起こっている領域である。

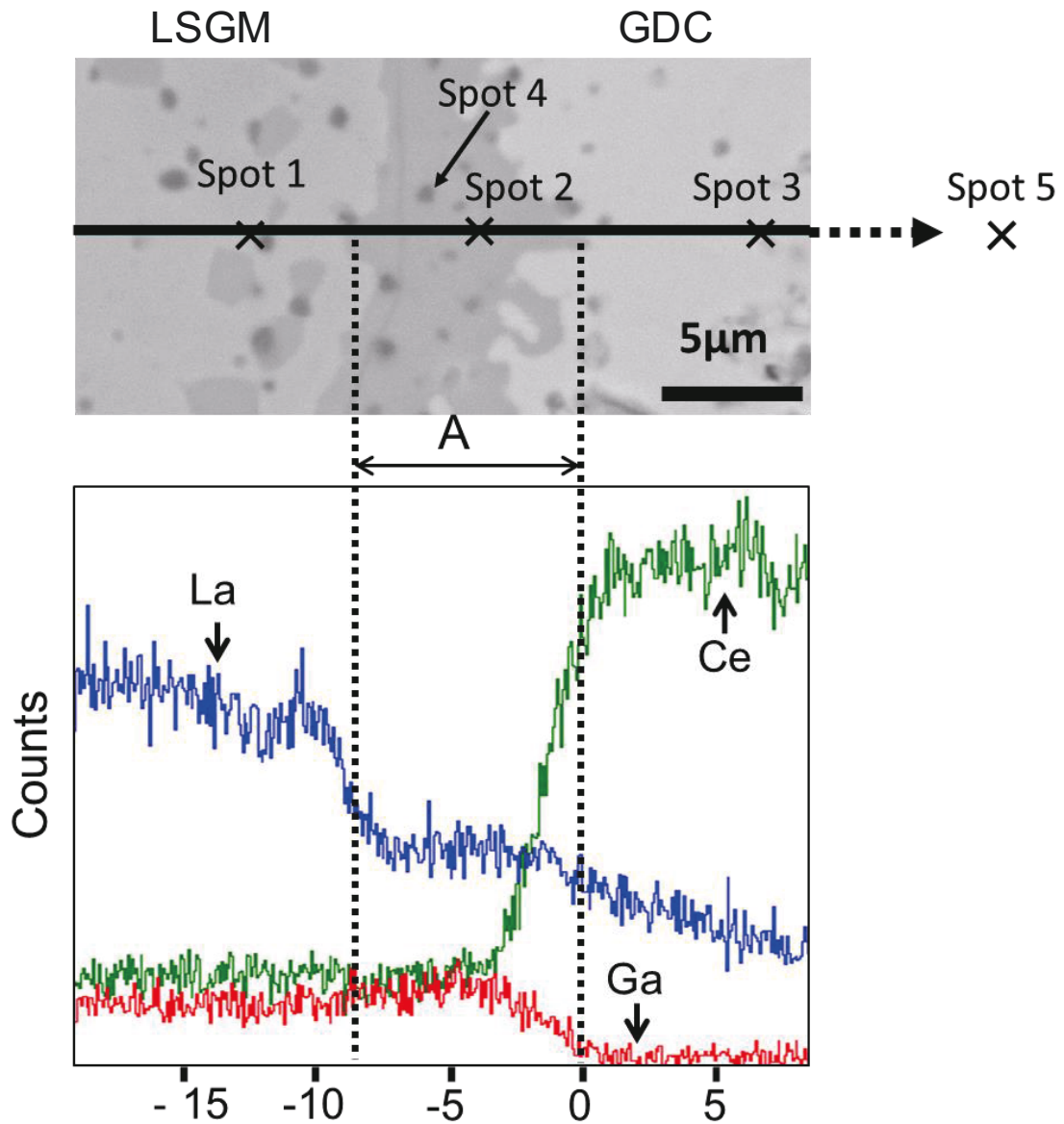


図 3-12 LSGM8282 と GDC 積層バルクの断面の SEM 画像とその EDX 測定結果

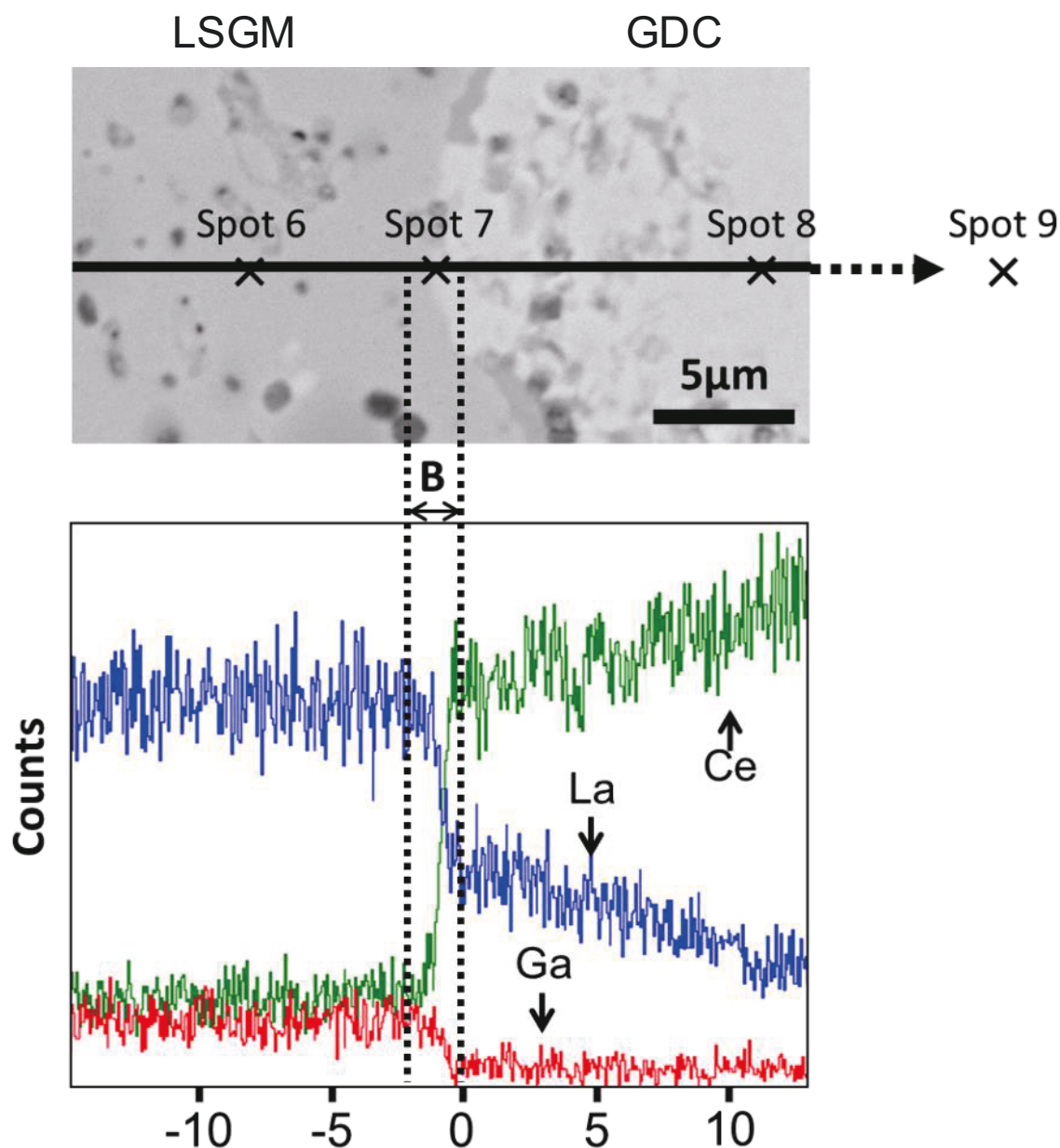


図 3-13 A-site 欠損型 LSGM(IV-0.05)と GDC 積層バルクの断面の SEM 画像とその EDX 測定結果

次に、図 3-12 及び図 3-13 の SEM 画像におけるいくつかの点における元素組成を点分析した結果を表 3-2 に示す。スポット 4 のような黒い斑点は、マグネシウムリッチ相である<sup>5)</sup>。スポット 5、9 における La イオンの存在は、GDC 相への LSGM 相からの La の拡散が 50  $\mu\text{m}$  以上の距離まで達していることを示している<sup>6)</sup>。LSGM 8282 / GDC と LSGM IV-0.05 / GDC の相間の大きな違いは、スポット 2 とスポット 7 の違い

に明瞭に表れている。すなわち、LSGM 8282 / GDC のスポット 2 では、元素の比が、 $\text{La} : \text{Sr} : \text{Ga} = 16 : 17 : 58$  となっており、 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の割合  $\text{La} : \text{Sr} : \text{Ga} = 1 : 1 : 3$  とほぼ同等である。これより、拡散した La のほとんどが  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の生成に使われているためと考えられる。しかし、LSGM IV-0.05/GDC のスポット 7 における元素の原子比は、 $\text{La} : \text{Sr} : \text{Ga} = 31 : 1 : 15$  となっており、La の量が多く  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の割合である  $\text{La} : \text{Sr} : \text{Ga} = 1 : 1 : 3$  とはなっていない。これより、La の半分以上が  $\text{Ce}_{0.9}(\text{Gd}_{0.1}\text{La}_x\text{Mg}_z)\text{O}_{1.95-\delta}$  の形成に用いられており、残りが  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の形成に使われていることが示唆される。この結果から、LSGM と GDC 間の元素の相互拡散は試料タイプ I でも IV-0.05 でも起きているが、IV-0.05 では界面拡散相で  $\text{La}:\text{Sr}:\text{Ga}=1:1:3$  となる点、即ち  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の高抵抗相が生成する元素比となる点が存在しないことが明らかとなった。このことが、IV-0.05 において、LSGM と GDC の界面における  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  相の形成が抑制された理由を示している。

これまで、LSGM 系では、単相の伝導度の高さのみに着目し、 $\text{La}:\text{Sr}=0.8:0.2$  に制御することが良いと考えられてきた。しかし、セル作製時における電極材や緩衝材との反応までを考慮すると、La サイトに対する Sr の置換固容量を抑え、La が GDC 側に抜けても La と Sr の比が近くなるように組成を制御することが重要であることが明らかとなった。

表 3-2 LSGM8282 および、A-site 欠損型 LSGM(IV-0.05)と GDC 積層バルクの各場所による元素比

Interface	Spot	Elements (Atomic%)					
		La	Sr	Ga	Mg	Ce	Gd
I / GDC	1	38	9	30	17	5	1
	2	16	17	58	2	6	1
	3	15	4	6	0	68	7
	4	9	8	10	68	4	1
	5	5	1	0	0	85	9
IV-0.05 / GDC	6	47	4	39	4	6	0
	7	31	1	15	3	47	3
	8	13	1	7	1	70	8
	9	7	6	0	0	80	7

### 3-3-4 電気伝導度からの反応性の評価

GDC との反応抑制が顕著に表れた LSGM IV-0.05 と、比較対象として LSGM8282 を選択し、まず、それぞれ単体の電気伝導度の測定を行った。図 3-14 に示されように、単体の電気伝導度は、 $\text{LSGM8282} > \text{GDC} > \text{IV-0.05}$  の順に高いことがわかった。次に、 $\text{LSGM8282} + \text{GDC}$  混合体と、 $\text{IV-0.05} + \text{GDC}$  混合体の電気伝導度は、いずれ

も LSGM8282 に比べて低下した。しかし、両者の電気伝導度を比較すると、IV-0.05 + GDC 混合体の方が、熱処理による伝導度の低下が小さいことがわかる。これは、先の EDS 分析結果に示されるように、IV-0.05 でも LSGM と GDC の界面では LSGM から GDC への La の拡散は起こっているものの、高抵抗相である  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の生成が極めて少ないことと一致する結果となっている。以上より、電気伝導度の結果より、A-site を欠損させることにより GDC との反応が抑制され、セル作製時に生成する  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の高抵抗層が生成せず、セル全体の抵抗低減に有用であることが示唆された。

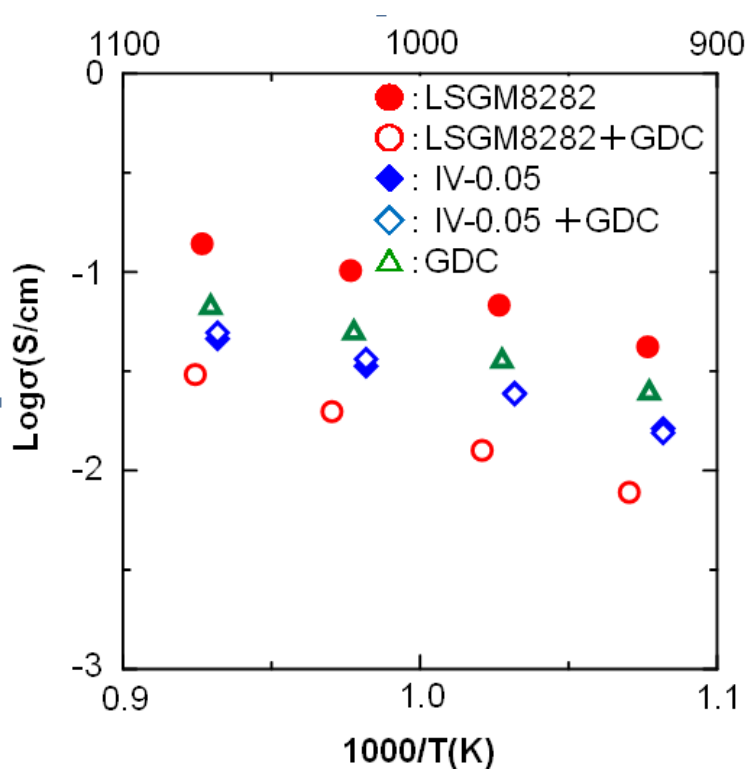


図 3-14 LSGM8282 及び A-site 欠損型 LSGM(IV-0.05)の電気伝導度

### 3-4 まとめ

XRD の結果より、LSGM8282 系 A-site 欠損型であるタイプ II、III、IV では GDC との反応抑制が見られた。特に、タイプ IV で A-site 欠損量を 0.05 にした試料  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  で最も反応性の低下がみられた。

界面の元素分析結果より、LSGM 相から GDC への La の拡散は LSGM8282 系の中で最も反応性の低かった IV-0.05 でも認められた。しかし、高抵抗相である  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の生成は IV-0.05 ではほとんど認められないことがわかった。

また、電気伝導率の結果より A-site 欠損した IV-0.05 は GDC と混合し熱処理した後も電気伝導率の低下が見られず、LSGM8282+GDC と比較しても電気伝導率は高い値を示した。

以上の結果から、酸素欠損量を 0.20、酸素量を 2.8 にし、0.05 だけ A-site 欠損を行った試料タイプ IV を用いることにより、セル作製時に生成する  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の高抵抗相が抑制され、セル全体の抵抗低減に有用であることが示唆された。



~参考文献~

- 1) S. M. Beresnev, B. L. Kuzin, D. I. Bronin, Russian J Electrochem., 43(8), 883-887 (2007)
- 2) M. Hrovat, A. Ahamad-Khanlou, Z. Samardzija et al., Mater. Res. Bull., 34(12/13), 2027-2034 (1999)
- 3) H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T. Sugiyama, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata, J. Ceram. Soc. Jpn., 117, 1246-1248 (2009)
- 4) N. Sakai, Netsu Sokutei, 32(5), 226-231 (2005)
- 5) V. Longo, L. Poddia, J. Am. Ceram. Soc., 61, 370-371 (1978).
- 6) M. Hrovat, A. Ahamad-Khanlou, Z. Samardzija, J. Holc, Mater. Res. Bull., 34, 2027-2034 (1999)

# 第四章

## LDC 緩衝層への適用性

## 4-1 緒言

第二、三章では、LSGM と電極間に挿入する緩衝層材料として、EPD プロセスに必要な安定したスラリーの調節が容易であるサブミクロンサイズの粉末であり、かつ市販で入手可能であることから阿南化成株式会社製の GDC 粉末を用いた。しかし、焼成後 LSGM8282 と GDC の間にも反応が見られ、このとき LSGM8282 から GDC 側へ La が拡散することを考慮すると、GDC 緩衝層よりも  $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  (LDC) 緩衝層の方がより反応性を抑えられるとの報告がある<sup>1-10)</sup>。またその時、La 置換量が 40 %の時に LSGM-LDC 界面における La の濃度勾配がなくなり LSGM8282 との反応相である  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  が生成しないことを XRD で確認しているが、EDX を用いた元素マッピング等の検討はされていない<sup>6, 7)</sup>。LDC は GDC よりも伝導が低く、また  $\text{CeO}_2$  への La のドーパ量が一定よりも多くなると伝導度が低下する報告がある<sup>8, 9)</sup>。さらに、第三章より、A-site 欠損型 LSGM8282 を用いることで、GDC と電解質間での高抵抗相の生成が抑制されることが明らかとなり、La を多量に置換した LDC を用いなくても高抵抗相生成の回避は可能であると考えられる。そこで本章では、伝導度が比較的高い La 10 %置換を行った LDC を緩衝層として用いた時の特性を調べ GDC の場合と比較することとした。しかし、LDC は入手が容易な市販粉末が存在していない。そこでまず LDC 粉末の作製とその粉末を用いて EPD 法への適用性を検討した。A-site 欠損 LSGM 粉末を用いるべきところではあるが、第三章で述べた様に EPD に適した状態への最適化が行われておらず、セル作製ができない。そこで電解質としては、第二、三章でも用いたセイメケミカル社製の LSGM8282 を用いて行った。

## 4-2 作製方法

### 4-2-1 LDC 粉末の作製方法

LDC 粉末の合成には、固相反応法、グリシンナイトレート法及びシュウ酸塩法の 3 つの方法を用いた。以下これらの方法による合成手順について述べる。

#### (i) 固相法

水酸化物を除去するため、予め大気中 1000 °C で熱処理を行った  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Nippon Yttrium Co., Ltd., 99.9 %)、及び  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (Kishida Chemical Co., Ltd., 99.99 %) を物質量比 1 : 9 になるように秤量し混合した。その後、大気中 1250 °C、5 h の熱処理を行い、処理後その粉末を 1400 °C、10 h の焼成を行い、粉砕し LDC 粉末を得た。

#### (ii) グリシンナイトレート法

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (和光純薬工業(株))と  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (和光純薬工業(株))をそれぞれ蒸留水に溶解した後、mol 比が 1 : 9 になるように混合した。この溶液に、溶液中の硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )量に対し 5/9 倍のグリシン (和光純薬工業(株))を加え、ホットプレ

ート上で注意深く加熱した。しばらく加熱を行うと、反応が急速に進み、フォーム(泡)状の LDC 粉末が得られた。

このフォーム状粒子を大気中で 600 °C、2 h の熱処理を行い、LDC 粉末を得た。

### **(iii) シュウ酸塩法**<sup>11, 12)</sup>

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> をそれぞれ蒸留水に溶解させ、濃度 0.2 M の硝酸ランタン水溶液と硝酸セリウム水溶液を作製した。その後、それらの水溶液を La : Ce の mol 比が 1 : 9 になるように混合し、この混合水溶液を 0.4 M のシュウ酸水溶液中に約 30 mL / min の速度で滴下し、沈殿物を得た。その沈殿物を、ろ過・洗浄・乾燥した後、大気中で 600 °C、2 h の熱処理を行い、LDC 粉末を得た。

合成した 3 種類の LDC 粉末を XRD 法により相の同定を、SEM(日立製作所、S-5000)を用いて微細構造観察を行った。加速電圧は 15 kV とした。

## **4-2-2 LSGM-LDC の反応性の調査**

LSGM と LDC 間の反応性は、固相法で作製した LDC 粉末を用い、第三章と同様に両者の混合粉末を加熱することで調べた。まず、LSGM と LDC をそれぞれ質量比 1 : 1 となるように測りとり、乳鉢で混合し、大気中 1400 °C、2 h で熱処理を行った。この温度は、前述のように緻密な LSGM のセル作製に必要な温度である。熱処理後の粉末は、乳鉢で粉碎し、XRD 法により、反応相の生成の有無を調べた。また、同様の実験を LSGM と GDC(市販品)で行い、LDC と GDC のどちらで LSGM8282 との反応性が低いかを比較した。

## **4-2-3 EPD 法によるセル作製**

燃料極は、スリップキャスト法によって作製された NiO-YSZ を用い、Ppy コーティングした後基板として使用した。Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板の上に EPD を用いて LDC/LSGM/LDC を堆積させた。EPD 条件は、第二章と同様とした。その後、大気中 1400 °C、2 h で熱処理を行い、得られた試料の LDC 上にスクリーンプリントにて SSC を塗布し、大気中 800 °C、10 min で熱処理を行い、発電特性用セルとした。

Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板の上に LDC/LSGM8282/LDC を堆積させたセルの断面を SEM を用いて観察を行った。加速電圧は 15 kV とした。

空気極を形成した試料は、NiO-YSZ アノード側に 1 %H<sub>2</sub>-Ar を流し、500 °C で NiO を Ni へと還元した。その後、カソード側には空気をアノード側には水素(1 %)を流し、発電特性試験を行った。測定温度は、600~800 °C とした。

### 4-3 実験結果

#### 4-3-1 LDC 粉末の EPD への適応性

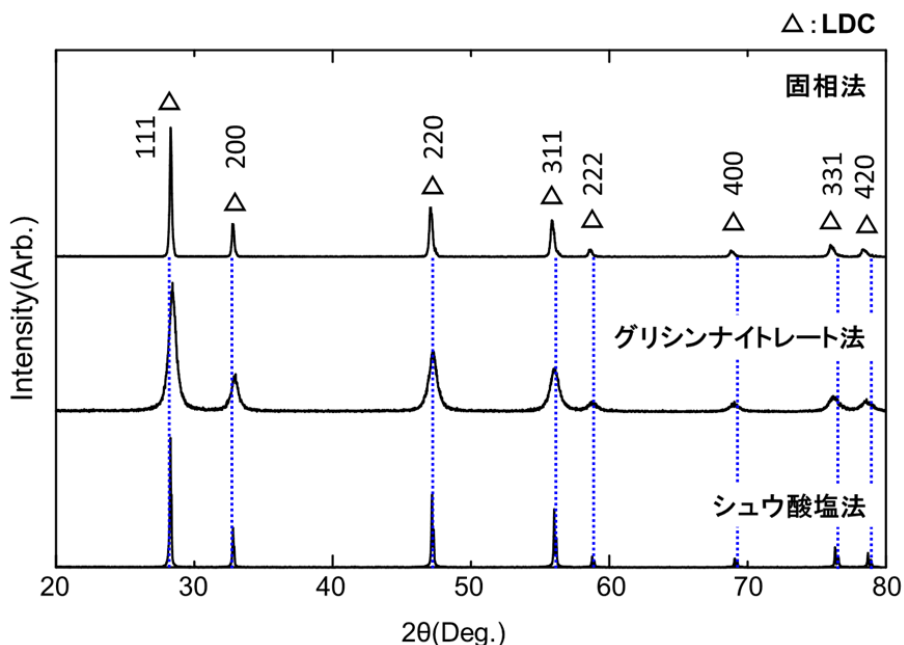


図 4-1 固相法、グリシナイトレート法及びシュウ酸塩法により作製した LDC 粉末の XRD パターン

合成した LDC 粉末の XRD パターンを図 4-1 に示す。固相法、グリシナイトレート法、シュウ酸塩法のいずれの作製法にても、 $\text{CeO}_2$  の回折ピークに帰属されるパターンが認められた。また、酸化ランタンやその他不純物相の生成は認められないことから  $\text{CeO}_2$  に La が固溶した単一相が作製できたことが確認された。

合成した 3 種の LDC のうち固相法で作製した粉末は、粉砕を行っても攪拌を止めるとほとんどの粉末が沈殿し、安定したスラリーの作製が困難であるため、EPD には不適と考えられる。よってそれ以上の検討を行わなかった。グリシナイトレート法によって作製した粉末は分散性も良く安定したスラリーを作製することが可能であった。グリシナイトレート法により作製した LDC 粉末の SEM 画像を図 4-2 に示す。図 4-2 (A) より作製直後の試料は、フォーム状になっており EPD には不向きである可能性があると考えられたが、大気中  $1200^\circ\text{C}$ 、2 h で熱処理することにより図 4-2 (B) のようにコロイドプロセスに適した粒径  $0.1\ \mu\text{m}$  の粒状粉末が得られることが分かった。また、この熱処理後の LDC 粉末は、エタノールへの分散性も良く、EPD 法による膜形成特性も良好であることが確認できた。

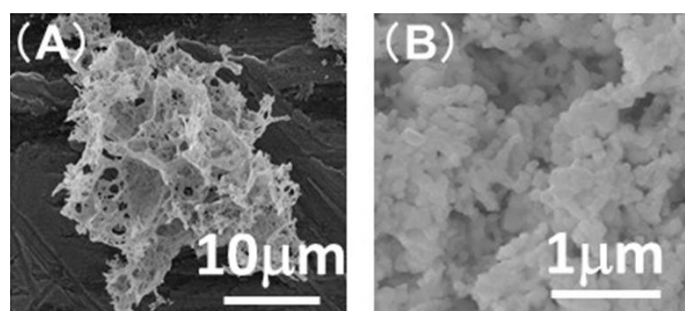


図 4-2 グリシナイトレート法により作製した LDC 粉末の SEM 画像,  
(A) 作製後の LDC 粉末 (B) 熱処理を行った LDC 粉末

シュウ酸塩法により合成した LDC 粉末の SEM 画像を図 4-3 に示す。図 4-3 (A)に示すように合成直後の LDC 粉末は、針状形状をしており EPD には適さない為、粉末をボールミルにより粉砕した。粉末 7 g に対し少量のエタノールと 2 mmφの YSZ ボール 300 g を 100 mL ポリエチレン容器にいれ、24 h 粉砕した。この粉砕粉末 2 g に対し、ポリエチレンイミン 0.02 g を分散剤として添加しエタノール 20 mL に分散し、溶媒を混合し、超音波ホモジナイザーによる凝集粉末の分散を 10 min 行い EPD スラリーとした。24 h ボールミル粉砕することで図 4-3 (B)に示すように粒状化されていることが分かった。シュウ酸塩法によって作製した粉末も、比較的安定したスラリーの調製は可能であったが、EPD を行ったところ電気泳動現象は確認されたが、基板への堆積が起これず、セル作製は行うことができなかった。この理由として粒子表面の吸着イオンの汚染状態の違いに由来するスラリー安定性のわずかな差が粒子の堆積固化現象に大きく影響した可能性が考えられるが、EPD プロセスではしばしばこのような問題が指摘される。

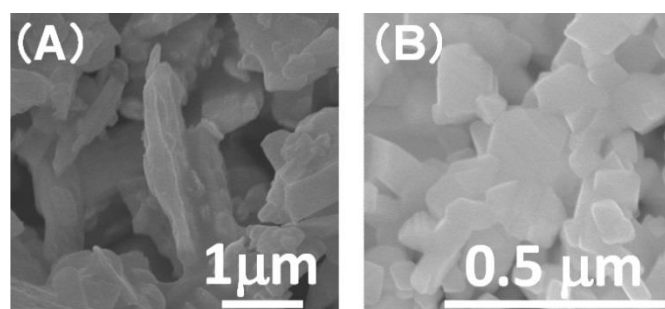


図 4-3 作製した LDC 粉末の SEM 画像, (A) シュウ酸塩法により作製した LDC 粉末, (B) シュウ酸塩法で作製後 24 h ボールミル粉砕した LDC 粉末

### 4-3-2 XRD による反応性の比較

LSGMとGDCまたは固相法により作製したLSGM8282とLDCの混合粉末の1400℃熱処理前後のXRDパターンを図4-4に示す。赤い点線はLSGMのピーク位置を、青い点線はGDCまたはLDCのピーク位置を示している。GDCおよびLDCはいずれも1400℃の熱処理によりLSGM8282と反応し、 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ の生成が見られた。また、LSGMピークは高角度側に、GDCおよびLDCピークは低角度側にシフトしていることから、LSGMでは格子の縮小が、GDCおよびLDCでは格子の拡大が示唆された。このことから、GDCとLDC間ではLSGM8282との反応性には大きな違いは見られなかった。

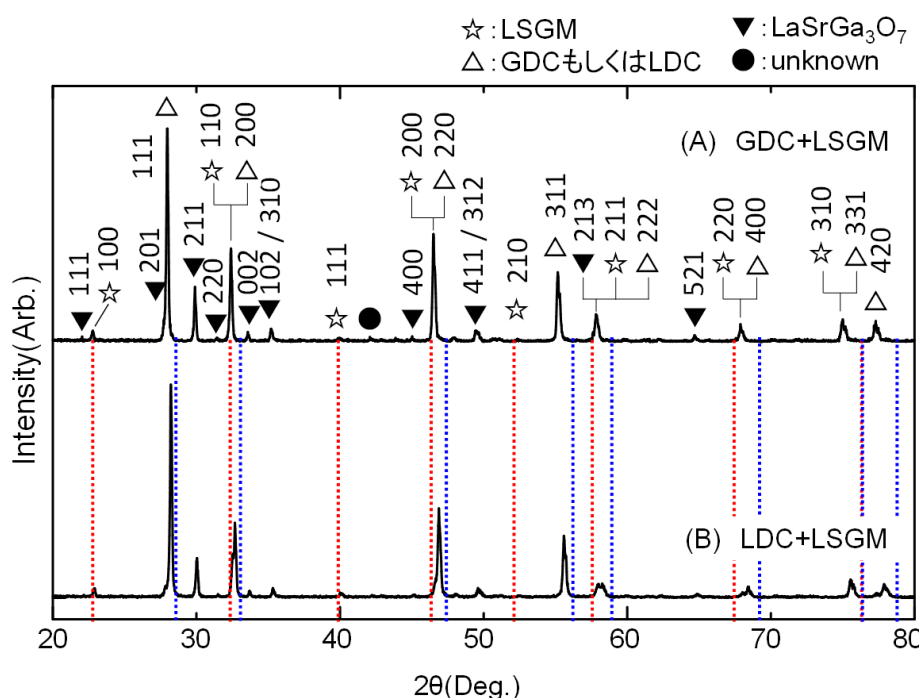


図4-4 (A) GDCとLSGM8282 (B) LDCとLSGM8282の1400℃混合熱処理後のXRDパターン

### 4-3-3 SEMによる組織観察

NiO-YSZ基板上にLDC/LSGM8282/LDCの3層を積層させた試料の断面SEM画像を図4-5に示す。LDCの場合もGDC堆積時と同様に、NiO-YSZ燃料極とLDC緩衝層間に空隙は認められず、Ppy層の焼失が確認された。また、LSGM8282、LDCともに均一な厚さに堆積しており層間の密着性も高かった。しかし、LDC緩衝層はGDCの場合と比べ緻密性に劣る様子が認められた。LDCの焼成特性が不良であることは石原らによっても指摘されており、1400℃においても相対密度約75%であったとの報告がある<sup>10)</sup>。彼らは焼結助剤を添加することで緻密化を試みているが、本研究で

は助剤の検討までは行わなかった。また、作製した LDC 粉末が市販の GDC と比べ分散性が劣り、凝集した二次粒子に起因する堆積層中の大きな空孔が 1400 °C の焼成でも消滅しなかった可能性も考えられる。LDC 緩衝層の焼結性の向上には、凝集した二次粒子の粉碎方法、粒子の形状、サイズの制御を含めた粉体調製プロセスの最適化が必要であることが分かったが、本研究ではこれ以上の粉末の最適化までを検討することは行っておらず、今後の課題として残された。

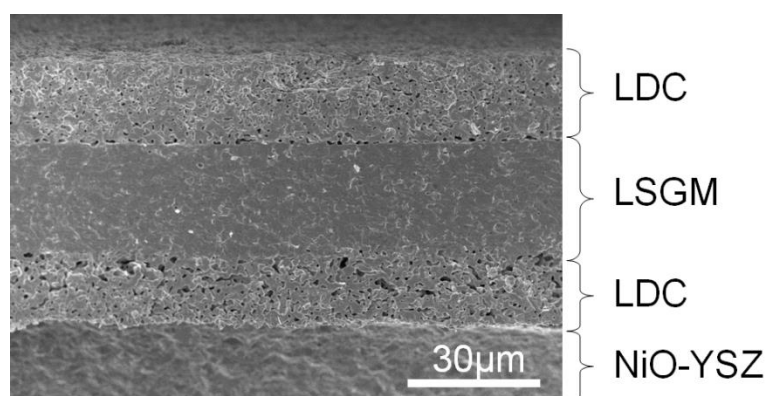


図 4-5 NiO-YSZ/LDC/LSGM8282/LDC 試料の焼成後の断面 SEM 画像

#### 4-3-4 発電特性評価

発電特性評価はグリシンナイトレート法で作製した LDC 粉末についてのみ行った。図 4-6 に両極に本研究で合成された LDC 粉末を用いて緩衝層を形成させた試料の発電特性評価を示した。GDC 緩衝層の場合と同様に、すべての温度において測定を行うことができ、また最大出力密度は 800 °C、0.14 A/cm<sup>2</sup>、0.5 V のとき 70.5 mW/cm<sup>2</sup> であった。この結果は、LDC 層の緻密性が劣っているにもかかわらず、両極に GDC 緩衝層を形成させた試料の最大出力密度(800 °C、0.025 A/cm<sup>2</sup>、0.45 V のとき 11.3 mW/cm<sup>2</sup>)と比べ、より高い出力密度となっている。

LDC と GDC では、反応性に大きな違いは見られなかったが、出力には大きな違いがみられた。これは、緩衝層は緻密に形成された場合は電解質として IR 損失が生じるが、今回の LDC は多孔質に形成されていること、還元雰囲気下ではセリアは電子伝導性が大きくなることから、電極として扱われ抵抗が低減されたためと考えられる。



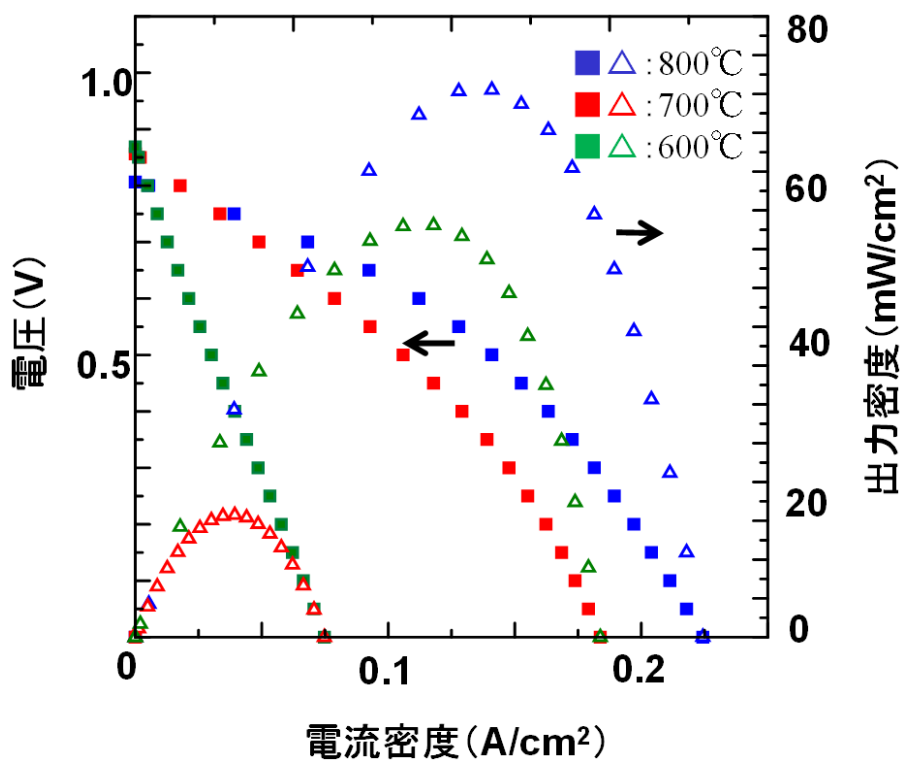


図 4-6 Ni-YSZ/LDC/LSGM/LDC/SSC における発電特性結果

#### 4-4 まとめ

固相法、グリシンナイトレート法、シュウ酸塩法の 3 つの方法により、LDC 粉末を合成し、EPD プロセスへの適用性を検討し、グリシンナイトレート法により合成した粉末が最も適していることを明らかにした。また、グリシンナイトレート法により合成した LDC 粉末を緩衝層とすることで GDC を用いた場合よりも高いセル発電特性を示した。しかし、緻密化には問題があり、さらに粉体プロセスの最適化が必要である。

~参考文献~

- 1) W. Guo, J. Liu, Y. Zhang, *Electrochim. Acta*, **53** 4420-4427 (2008).
- 2) F. Bozza, R. Polini, E. Traversa, *Fuel Cells*, **5** 344-350 (2008).
- 3) X. C. Lu, J. H. Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, **155** B494-B503 (2008).
- 4) S. M. Beresnev, B. L. Kuzin, D. I. Bronin, *Russian J. Electrochem.*, **43** 883-887 (2007).
- 5) M. Hrovat, A. Ahamad-Khanlou, Z. Samardzija, *Mater. Res. Bull.*, **34** 2027-2034 (1999).
- 6) K. Huang, J. Wan, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **148** A788-A794 (2001).
- 7) 酒井夏子, 山地克彦, 堀田照久, M. E. Brito, 横川晴美, 上野 晃, 松岡 聡, 川上 晃, 渡邊直樹, 第 13 回 SOFC 研究会 要綱 113B, 58-63 (2004).
- 8) C.W. Huang, W. C. J. Wei, C. S. Chen, J. C. Chen, *J. European. Ceram. Soc.*, **31** 3159-3169 (2011).
- 9) K. C. Anjaneya, G. P. Nayaka, J. Manjanna, *J. Alloys Compounds*, **585** 594-601 (2014).
- 10) J. E. Hong, T. Inagaki, S. Ida, T. Ishihara, *J. Solid State Electrochem.*, **16** 1493-1502 (2012).
- 11) S. Sameshima, H. Ono, K. Higashi, K. Sonoda, Y. Hirata, Y. Ikuma, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **108** 1060-1066 (2000).
- 12) S. Sameshima, H. Ono, K. Higashi, K. Sonoda, Y. Hirata, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **108** 985-988 (2000).

# 第五章

## 多孔性を維持した 燃料極の作製と EPD の適用性

### 5-1 緒言

SOFC の燃料極では、燃料中の水素が水素イオンと電子に分離される。そのため、高温安定性に優れ、かつ高い伝導性を有する材料として Ni-YSZ や Ni-CSZ などが一

一般的に用いられている。また、燃料極では、気体の拡散抵抗を低減するために、高い多孔性が必要となる。第二章で用いた NiO-YSZ 基板は緻密であったため、NiO から Ni への還元が 1 日以上を要した。さらに、還元されても緻密であったことが SEM 画像から分かり、これにより気相の反応体の吸着面積が狭くなったことが原因で十分な出力特性が得られなかったことが示唆された。燃料極支持型セル作製では、本焼成後に高い多孔性を残しつつ、適度な強度を有する燃料極の設計が非常に重要と考えられる。そこで本章では、気孔形成剤を添加することにより高い多孔性を有する燃料極の作製条件を検討した。

電解質及び緩衝層は、第二章と同様の粉末を用いて行った。

## 5-2 試料の作製

### 5-2-1 造孔剤の検討

燃料極は、気体の燃料を通じるために均一に多孔質でなければならない。そのため、均一な多孔質燃料極材料の作製方法として、造孔剤をヘテロ凝集させる方法を用いた。一成分の場合、溶液中における粒子のゼータ電位は pH を制御することで変化し、プラスかマイナスにチャージしているとき、粒子の分散性は良好である(図 5-1(A))。二成分の場合、粒子の物質などの違いによって、pH によるゼータ電位は異なる。両方がプラスもしくはマイナスにチャージしているときは、反発しあうため分散性がよい。また、一方がプラス、もう一方がマイナスにチャージするような pH の領域があったとき、二つの成分は互いに引き合い凝集する。これをヘテロ凝集という(図 5-1(B))。

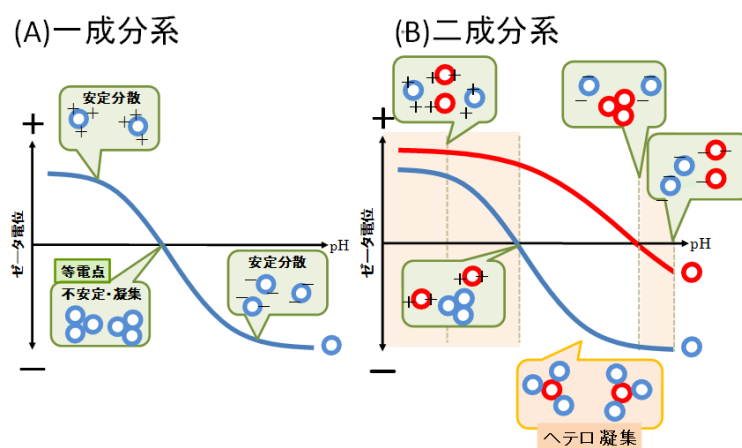


図 5-1 粒子のゼータ電位と pH の関係 (A) 一成分系 (B) 二成分系

ヘテロ凝集する際、材料粉末が3種類以上では粉末同士を均一に混合することは難しい。そこで燃料極には市販品の NiO-YSZ 複合粒子(ホソカワミクロン株式会社製)を用いて NiO-YSZ 粉末と造孔剤とのヘテロ凝集を行った粉末を用いて基板を作製した。

作製した試料は以下の4種類である(表 5-1)。

表 5-1. 作製した NiO-YSZ 基板

作製試料	試料名
NiO-YSZ粉末+PVA溶液	A
NiO-YSZ粉末+25 wt%ライスターチ	B
NiO-YSZ粉末+30 wt%ライスターチ	C
NiO-YSZ粉末+40 wt%ライスターチ	D

試料 A では、NiO-YSZ 複合粒子 5 g とバインダーであるポリビニルアルコール(PVA) 10 wt% 溶媒を 5  $\mu$ L と共に乳鉢で混合した後、油圧プレス器により板状(2 cm  $\times$  3 cm  $\times$  3 mm)に加圧成型し 1400  $^{\circ}$ C、2 h の焼成を行うことで NiO-YSZ 基板を得た。

試料 B~D では、造孔材としてライスターチ(SIGMA-ARDRICH 社製)を混合した。スターチにはポテトスターチやコーンスターチなどの種類があるが、本実験では粒径が約 5  $\mu$ m と最も細かく均一であるライスターチを選択した。ライスターチの混合量は、文献を参考に範囲を決定した<sup>1,2)</sup>。

NiO-YSZ 複合粒子とライスターチのヘテロ凝集粉を作製するにあたり NiO-YSZ 複合粒子とライスターチのゼータ電位をゼータ電位計(Zetasizer Nano: シスメックス株式会社製)を用いて測定した。ゼータ電位測定の結果を図 5-2 に示す。図 5-2 より、pH が 3~7 の範囲では NiO-YSZ 複合粒子はプラスに、pH が 4.5~6.8 の範囲ではライスターチはマイナスに帯電していることが分かった。また、NiO-YSZ 複合粒子は pH が 4~5 の間で特に高いゼータ電位を示すことが分かった。これらから、片方がプラス、片方がマイナスに帯電する pH 域において NiO-YSZ 複合粒子とライスターチの混合スラリー中では両者のヘテロ凝集が起こり、NiO-YSZ 複合粒子とライスターチが均一混合した複合状態が得られること、そしてこの状態のスラリーから回収した粉末をプレス成型し焼成すれば気孔が均一に分散した多孔質燃料極の作製が可能となると考えた<sup>3-6)</sup>。以下に作製手順を示す。

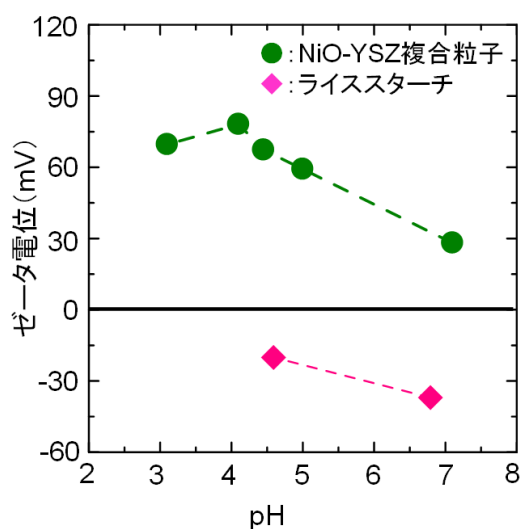


図 5-2 NiO-YSZ 複合粒子およびライスマスターチのゼータ電位と pH の関係

初めに、NiO-YSZ 複合粒子 1 g に対し蒸留水 10 mL を混合し超音波分散を行った後、酢酸を用いて pH を 5 に調整し NiO-YSZ スラリーを作製した。また、ライスマスターチ 1 g に対し蒸留水 10 mL を混合し超音波分散を行った後、酢酸を用いて pH を 5 に調整しライスマスターチスラリーを作製した。次に、これら 2 つの分散溶液を混合し攪拌する事で、NiO-YSZ とライスマスターチのヘテロ凝集粉末が分散した状態のスラリーを得た。このスラリーを吸引濾過後、室温で乾燥した後、粉碎、混合しヘテロ凝集粉を回収した。その粉末を 2 g 取り油圧プレス器により加圧成型し、セル作製時の最終焼結温度である 1400 °C で 2 h の焼成を行って、NiO-YSZ 基板を得た。

また、NiO-YSZ 基板の収縮率が大きいとセル作製の際に焼成過程で堆積層に割れや剥離が生じる。そのため、実際に EPD を行う NiO-YSZ 基板では、堆積層の焼成時に基板も同時に収縮するように設計する必要がある。そこで EPD 用の基板の仮焼成温度の検討を行った。仮焼成温度は、本焼成温度である 1400 °C よりも低い 900、1100、1200、1300 °C とした。焼成時間は 2 h とし NiO-YSZ 仮焼成基板を作製した。

### 5-2-2 セルの作製

LSGM スラリー及び GDC スラリーは、エタノール 10 mL に対しポリエチレンジアミン 0.01g を分散剤として混合した溶媒に、LSGM 粉末または GDC 粉末を 1 g 加え、10 min.超音波で分散し作製した。

燃料極への緩衝層及び電解質の形成は、表面にポリピロロール(Ppy)をコーティングした後、EPD 法により第二章と同様の方法で行った。また第二章と同様の方法で、GDC 上に SSC 空気極を形成させた。

### 5-2-3 評価方法

SEM により、NiO-YSZ 粉末とライススターチのヘテロ凝集状態の確認観察を行った。次に、作製した NiO-YSZ 基板の多孔性の評価は、ケロシンを含浸液に用いたアルキメデス法により密度測定を行った。また、断面の SEM 観察により気孔の形成状況やひび割れの様子を調べた。

## 5-3 実験結果及び考察

### 5-3-1 NiO-YSZ とライススターチの凝集

ヘテロ凝集前の、NiO-YSZ 複合粉末とライススターチ粉末の SEM 画像を図 5-3 に示す。NiO-YSZ 複合粉末は粒径約 5  $\mu\text{m}$  のライススターチと比べて十分に小さく、ライススターチ表面への NiO-YSZ の均一修飾に適したサイズ比であることが確認された。

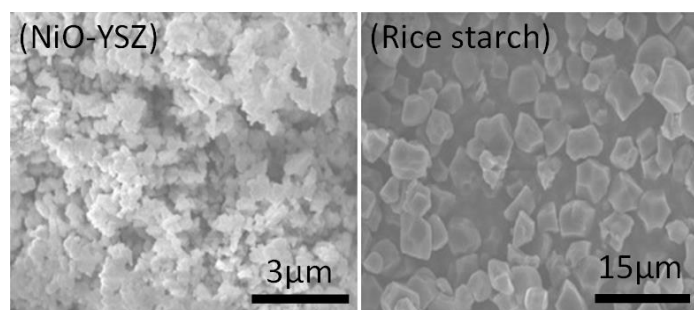


図 5-3 NiO-YSZ 複合粉末とライススターチの SEM 画像

次に、pH 5 で調製した NiO-YSZ とライススターチの混合スラリー（ライススターチ添加量は NiO-YSZ に対して 25 wt%）から得られたヘテロ凝集体の SEM 画像を図 5-4 に示す。(B)(C)により、ライススターチ粉末の表面に NiO-YSZ 粉末が静電吸着作用により均一に付着している様子がわかる。ライススターチの量によっては、(C)のように一部がコーティングしていないものも認められたが、(A)に示すように、ほとんどのライススターチが、NiO-YSZ 粉末によってコーティングされていることが確認できた。

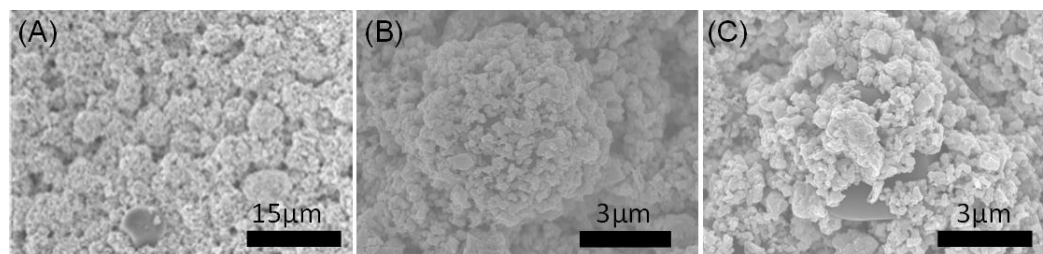


図 5-4 NiO-YSZ 複合粉末に 25 wt% 添加したライススターチのヘテロ凝集粉末  
(A) ヘテロ凝集粉末の全体画像  
(B) ライススターチの周り全体をコーティングしているヘテロ凝集粉末  
(C) ライススターチの周り一部がコーティングされていないヘテロ凝集粉末

### 5-3-2 NiO-YSZ 基板の多孔性の評価

図 5-5 に作製した NiO-YSZ 基板の 1400 °C 焼成後の密度と気孔率を示す。気孔率は、真密度として NiO の値(6.67 g/cm<sup>3</sup>)を用いた。ライススターチを混合した試料では、全ての試料において密度が試料 A の約半分まで低下していた。ライススターチの量は、試料 B < 試料 C < 試料 D の順で量が少なく、これと対応して密度は、試料 B ≧ 試料 C ≧ 試料 D の順に高かった。しかし、ライススターチの量が多かった試料 B、C、D で密度の違いが小さかったのは、NiO-YSZ 複合粒子とライススターチを混合した際に、余剰なライススターチが基板の外部等に遊離したためであると考えられる。

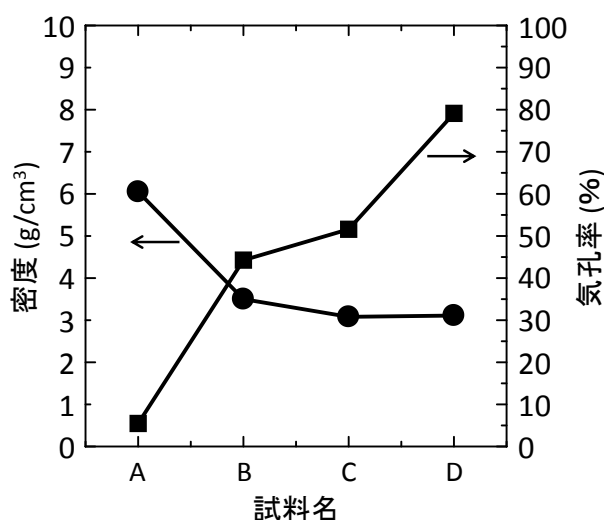


図 5-5 NiO-YSZ 基板の密度

次に、ライススターチを造孔材として多孔質化した試料 B、C、D の断面 SEM 画像を図 5-6 に示す。試料 B では気孔が見られ、かつ適度の強度を示していることからセル作製に適していることが分かった。一方、試料 C では、気孔は見られるものの多くの場所で亀裂が見られ、表面状態も悪かった。また、試料 D では多くの気孔が見られたが大きな亀裂や穴があり試料が脆く、EPD などの作業を行うのには不適合である。ライススターチの量が多くなると、ヘテロ凝集できなかつた過剰なライススターチが基板内に堆積したため、亀裂や穴がみられるようになったと考えられる。また、気孔率の値は試料 D が最も高くなっていた。これは、SEM 画像にもあるように試料 D の亀裂を気孔として嵩密度を算出したためと考えられる。これより、セルの作製には 25 wt%ライススターチを添加した試料を用いることとした。



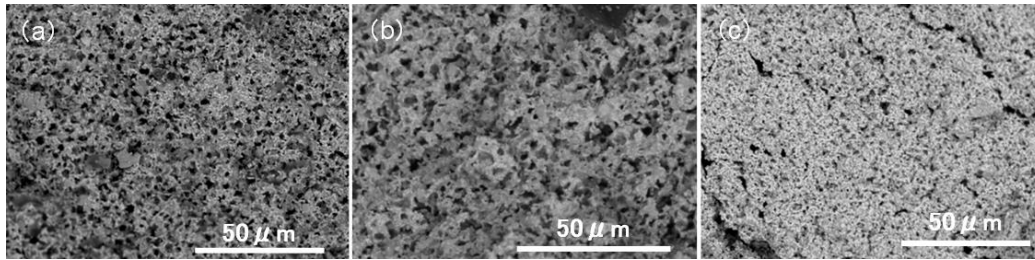


図 5-6 NiO-YSZ 複合粒子+ライススターチ基板 1400 °C 焼成後断面 SEM 画像  
 (a) NiO-YSZ 粉末+25 wt%ライススターチ基板(試料 B)  
 (b) NiO-YSZ 粉末+30 wt%ライススターチ基板(試料 C)  
 (c) NiO-YSZ 粉末+40 wt%ライススターチ基板(試料 D)

### 5-3-3 セルの評価

5-3-1 で決定した 25 wt% で NiO-YSZ 基板を作製した。仮焼成後と本焼成後の NiO-YSZ 基板の写真を図 5-7 に示す。900 °C の試料はネック間の接合が十分に起こっていないためもろく、EPD を行うのに適さなかったため除外した。図より 900 °C 以外の条件で焼成した全ての NiO-YSZ 基板には大きい穴や亀裂は見られず、また湾曲もしていなかった。そのため、1200 °C と 1100 °C で仮焼成した NiO-YSZ 基板を用いてどちらが堆積膜との収縮率の差が小さいかを検討した。EPD 法により、GDC 1 層を堆積させ、乾燥・焼成を行い、剥離や割れがないか、目視により評価した。1100 °C、1200 °C 焼成の試料共に収縮率に大きな差は認められず、大きな剥離も見られなかった。しかし、第二章で用いた PEI のみを分散剤とし作製したスラリーは多孔質基板上への堆積が悪く、堆積時間を長くしても堆積量が増えなかったことや、堆積しても乾燥時に剥離しやすい傾向があり、3 層の積層は出来なかった。GDC の堆積は、表面の電荷が均一になっていないため堆積しにくい状態にあるものと考えられる。多孔質基板上への多層膜の形成においては、スラリーの作製方法や乾燥方法に特に留意すべき点があり、次に検討を行った。

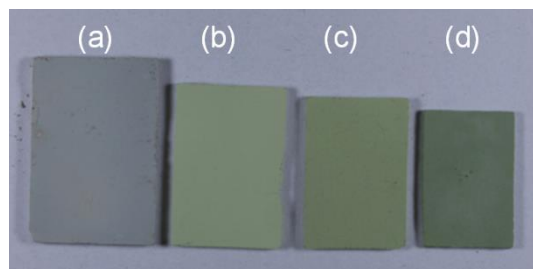


図 5-7 作製した NiO-YSZ 基板の画像  
 (a) NiO-YSZ 成形体基板、(b) 1100 °C で焼成した NiO-YSZ 基板、  
 (c) 1200 °C で焼成した NiO-YSZ 基板、(d) 1400 °C で焼成した NiO-YSZ 基板

## 5-4 スラリー作製方法

前までに述べたように、造孔剤を用いて作製した NiO-YSZ 多孔質基板上へ EPD 法による多層膜の形成を行ったところ、積層しないもしくは剥離するなどの問題が発生した。また、スラリー中に未吸着の PEI が残留していると EPD 中に異常な電流低下や電圧上昇がしばしば認められ、2 層目以降の形成が困難であった。このように多孔質基板上への EPD による多層膜形成においては強く均一な表面チャージを持つ粒子が重要であることが示唆された。そこで、交互積層 (Layer by Layer : LbL)<sup>9-11)</sup> 法による高分子電解質の多層吸着により表面電荷制御を行った粉末を用いてスラリーを作製し、EPD 法によりセルの作製を再度試みた。

### 5-4-1 固体電解質粉末および緩衝層粉末の表面電荷制御

#### 5-4-1-1 LSGM および GDC 粉末のゼータ電位測定

実験には第二章で用いた LSGM (AGC セイメケミカル社製)、GDC(阿南化成製)を用いた。それぞれの粒子の持つ表面電荷をゼータ電位測定計(Zetasizer Nano: マルバーン社製)を用いてエタノールに分散した状態で測定した。LSGMは51.7 mV、GDCは14.7 mVであった。これにより、いずれの粒子も正の電荷を示すことがわかる。

#### 5-4-1-2 LbL 法により表面電荷を調節したスラリーの調節

LbL 法には、正のチャージを付与させるためにカチオンポリマーと、負のチャージを付与させるためにアニオンポリマーを用いた。EPD はエタノール中で行うため、エタノール中でもチャージ効果を示すポリマーとして、アニオンポリマーには Poly(2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid) (PAMPS) (ALDRICH 社製)を、カチオンポリマーには Poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) (ALDRICH 社製)を選択した(図 5-8)。

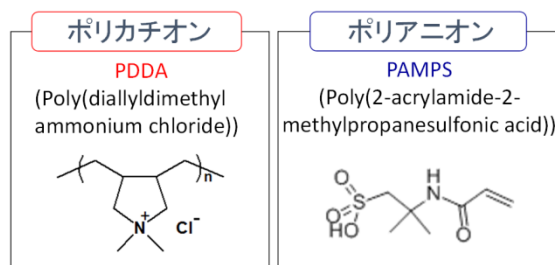


図 5-8 本研究で用いたポリカチオンとポリアニオンの名称と構造

これらは、いずれも水に分散された状態で市販されている。そこで、PDDA と PAMPS の水溶液を、それぞれプラスチック容器にいれ、50 °C に保温されたオーブ

ン中で 12 h 乾燥させ、PDDA、PAMPS のみを固形物として取り出した。その後、それぞれのポリマーをエタノールに再溶解して、PDDA もしくは PAMPS の 1 wt% エタノール溶液を作製した。

次に LbL による粉末表面へのポリマー吸着を以下の図 5-9 のような手順で行った。まず、秤量した LSGM または GDC 粉末をエタノールに投入後、攪拌・超音波分散し 10 wt% の懸濁液を作製した。そこに、1 wt% PAMPS エタノール溶液を粉末の重量に対して PAMPS が 1 wt% になるように加え 30 min. 攪拌を行った。ここで、粒子は正に帯電しているため負に帯電している PAMPS が表面に吸着されて、粒子の表面のチャージは負に反転する。このとき平衡に達するまで、30 min. 攪拌した。次に、溶媒中に存在する未吸着の PAMPS を取り除くため、遠心分離機(5000 rpm、5 min.)により粒子を分離・回収し、エタノールで洗浄を行った。次に、PDDA を同様に粉末に対して 1 wt% になるように加え 30 min. 攪拌・洗浄を行い遠心分離機により 5000 rpm、5 min. 分離し粒子を回収、エタノールにより洗浄を行い、再びチャージを正に反転させた。この粉末をエタノールに分散して、それぞれのスラリーを得た。

このとき、ポリマーと粒子の間の吸着力は小さく、超音波分散などの大きな力を加えると剥がれてしまう可能性があるため、吸着させた後の分散には超音波ホモジナイザーを用いないようにした。

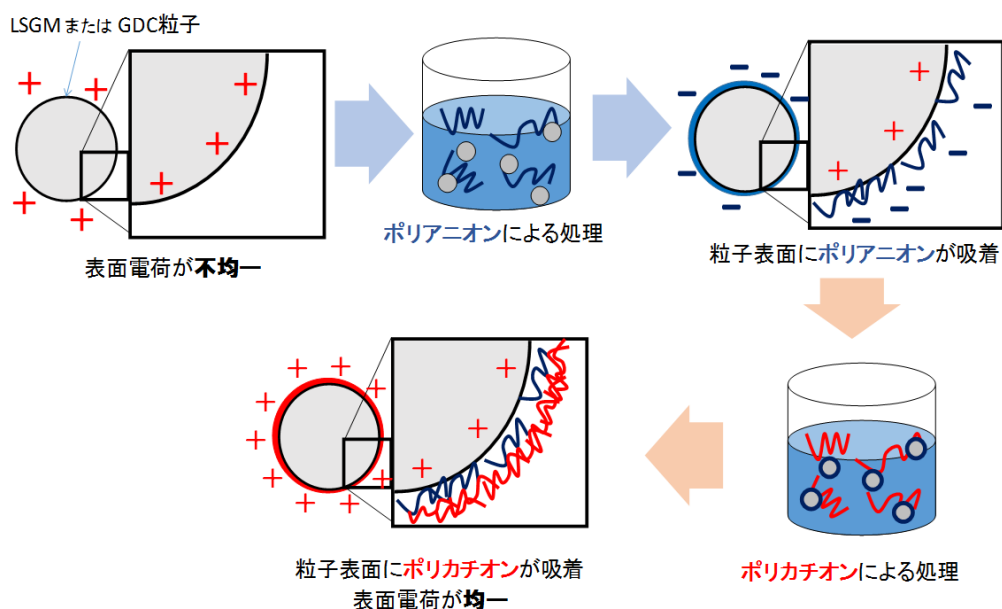


図 5-9 LbL 法による粉末の表面のポリマー吸着模式図

#### 5-4-2 表面電荷を調節したスラリーを用いた EPD

第二章と同様の方法で EPD を行った。まず、多孔質 NiO-YSZ 基板への Ppy コーティングを基板片面のみに行った。次に、EPD 法による、NiO-YSZ 基板上へ電解質及

び緩衝層の形成を行い、乾燥・焼成後、空気極を形成させた。多孔質 NiO-YSZ 基板は、収縮が一定になるように円盤を用いた(φ 28 mm)。

## 5-5 評価方法

ゼータ電位の測定によって、LSGM 粉末および GDC 粉末の表面電荷制御の確認を行った。

堆積膜は、焼成後 SEM により、断面観察を行った。

空気極を形成した試料の発電特性は、燃料電池測定装置によって I-V 特性を測定することにより評価した。試験試料をセット後 NiO-YSZ アノード側に水素を流し、NiO を Ni へと還元した。その後、カソード側には空気をアノード側には水素を流し、発電特性試験を行った。試験温度は 500 °C から 800 °C とした。

セル作製後は SEM により、堆積した膜の断面組織観察を行った。

## 5-6 実験結果

### 5-6-1 固体電解質粉末および緩衝層粉末の表面電荷制御の確認

図 5-10 にポリマー修飾における各粉末のゼータ電位の値の変化を示す。すべての試料において、ゼータ電位は、正→負→正の順で変化していることから、アニオンポリマーやカチオンポリマーがそれぞれ粒子表面に吸着したと考えられる。また、最初のゼータ電位と比較すると PAMPS+PDPA をコーティングした粒子のゼータ電位は同じかそれ以上になっていることから、表面の電荷はより均一化されたと考えられる。このことから、PAMPS と PDPA の LbL 法による粒子の表面電荷は、ゼータ電位の増減から図 5-10 のように均一にさらに強く帯電し、制御が行われたことが示唆された。

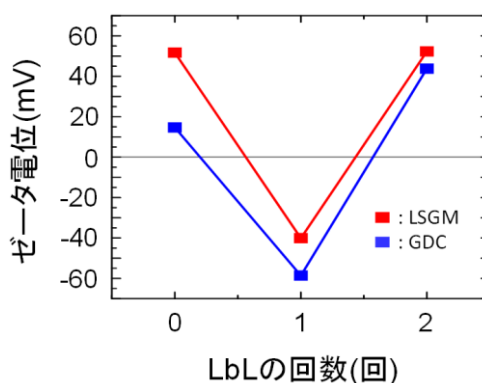


図 5-10 LbL 操作の回数と LSGM および GDC 粉末のゼータ電位変化

### 5-6-2 EPD 堆積後の堆積膜の乾燥制御

NiO-YSZ 基板上に GDC と LSGM を積層させたところ、乾燥過程で割れが発生した。



図 5-12 に GDC/LSGM/GDC を堆積させた後 HPC を被覆してオーブンで乾燥させた試料の表面を、また図 5-13 に同試料を焼成した後の膜の断面 SEM 画像を示す。被覆膜を形成させたところ、ある程度の厚みであれば剥離や割れを抑制することが可能であった。本方法により、3 層が形成する膜の作製が可能になった。

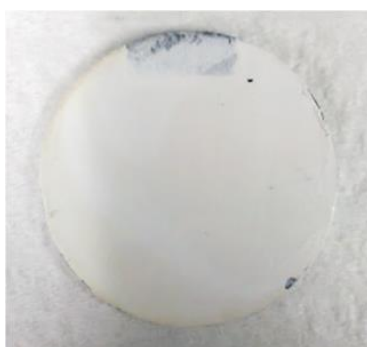


図 5-12 Ppy コーティングした NiO-YSZ 基板上に GDC/LSGM/GDC を堆積後 HPC 被膜を形成させた試料

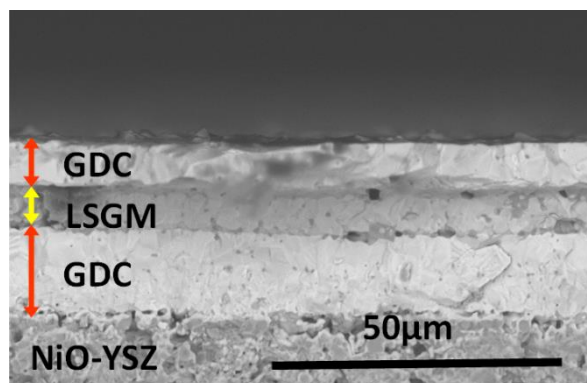


図 5-13 焼成後の HPC 被膜を有した NiO-YSZ/GDC/LSGM/GDC 試料の断面 SEM 画像

### 5-6-3 発電特性評価

図 5-14 に Ni-YSZ/GDC/LSGM/GDC/SSC の燃料電池特性評価結果を示す。第二章より、Ni-YSZ/GDC/LSGM/GDC/SSC において、800 °C、0.021 A/cm<sup>2</sup>、0.35 V のとき 11.3mW/cm<sup>2</sup> の出力が得られたことを示したが、本試料のように多孔質基板を用いさらにスラリーの条件を変えたところ、800 °C、90 mA/cm<sup>2</sup>、0.36 V のとき、48 mW の出力を得ることができた。このように、LbL 法による粒子表面の電荷制御を用いることで多孔質基板への GDC/LSGM/GDC の堆積膜形成、HPC の被覆による蒸発の制御により多孔質 Ni-YSZ/GDC/LSGM/GDC/SSC の作製が可能となり、反応場としての気相/燃料極・電解質の三相界面が長くなったことで、NiO-YSZ 基板を用いた時より特性向上が示された。

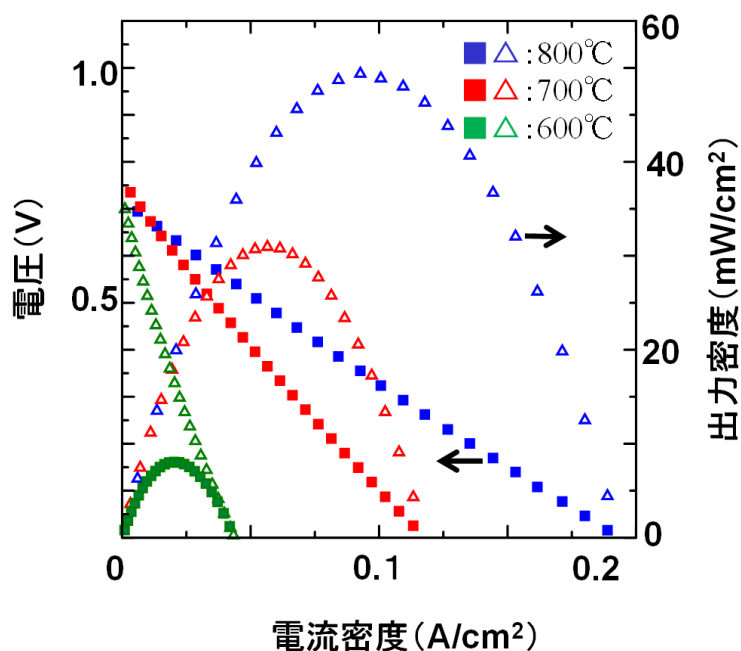


図 5-14 多孔質 Ni-YSZ/GDC/LSGM/GDC/SSC セルの燃料電池特性評価結果

### 5-7 まとめ

燃料極材料である NiO-YSZ 複合粉に、ヘテロ凝集法を用いて造孔材であるライソスターチをコーティングさせることで 1400 °C 焼成の後も多孔性を維持した NiO-YSZ 基板を作製する事が可能となった。また、作製した多孔質 NiO-YSZ 基板上へ前章同様の方法で電極及び緩衝層の堆積を EPD 法により行ったが、堆積しにくく3層堆積させることができなかった。

EPD を行うことができなかった LSGM 及び GDC の粉末に対して、LbL 法により、粒子の表面電荷を制御することで EPD を可能とすることが示された。

また、表面電荷を制御した粉末を用いて多孔質 NiO-YSZ 基板上に EPD を行った結果、3 層積層後に割れが確認された。そこで、蒸発が均一に行われるようにヒドロキシプロピルセルロースによる被覆を行った。この被覆により、膜厚にもよるが、効果的に割れや剥離を防ぐことが可能になり、多孔質 NiO-YSZ 基板上に GDC/LSGM/GDC の 3層積層させることが出来た。また、多孔質 Ni-YSZ を用いることで、反応場としての気相/燃料極・電解質の三相界面が広がったことで、NiO-YSZ 基板を用いた時より特性向上が示された。

## 参考文献~

- 1) A. Sanson. *et al.*, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, **28** 1221-1226 (2008)
- 2) Jeffery J. Haslam, Ai-Quoc Pham, Brandon W. Chung. *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** 513-518 (2005)
- 3) Yoshio Sakka, Thoru Suzuki, マテリアルインテグレーション, **20** 2-9 (2007)
- 4) Y. Sakka, D. D. Bidinger, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** 479 (1995)
- 5) 大谷 荘司, 棟方裕一, 金村聖志, 日本セラミックス協会 2008 年年会 陽光 1F28 p37 (2008)
- 6) 勝木有貴, 棟方裕一, 金村聖志, 第 48 回セラミックス協会基礎科学討論会 要綱 2E03 252 (2014)
- 7) S. Samejima. *et al.*, *Jour. Ceram. Soc. Jpn.*, **108** 1060-1066 (2000)
- 8) S. Samejima. *et al.*, *Jour. Ceram. Soc. Jpn.*, **108** 985-988 (2000)
- 9) Benjamin M. Wohl and Johan F.J. Engbersen, *J Control Release*, **158** 2-14 (2012)
- 10) H.Sakamoto, Y. Daiko, H. Muto, Atsunori Matsuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** 845-849 (2011)
- 11) Frank N. Crespilho, Valtencir Zucolotto, Osvaldo N. Oliveira Jr. Francisco C. Nart, *Int. J. Electrochem. Sci.* **1** 194-214 (2006)
- 12) “Hydroxypropyl cellulose”  
NIPPON SODA CO., LTD ホームページ  
<http://www.nissoexcipients.com/JP/Default.aspx> (2014 年 8 月 8 日)



# 第六章

## 総括

本章では、LSGM 電解質を用いた固体酸化物型燃料電池において、LSGM 電解質と各電極との高抵抗層生成の抑制を中心とした材料研究に関して本研究で得られた成果を総括する。

第二章では、EPD 法を用いてアノード支持型セルを構築する上での基礎研究として、NiO-YSZ 基板上に緩衝層/LSGM/緩衝層の3層を形成させるためのプロセスパラメーターとして重要な(I) 基材への伝導性の付与 (II) スラリーの調節について検討を行った。EPD 法により、NiO-YSZ/LSGM、NiO-YSZ/LSGM/GDC、NiO-YSZ/GDC/LSGM/GDC を作製することが出来た。NiO-YSZ 燃料極と堆積膜との密着性は良好であった。また、すべての堆積膜は均一であった。これより、EPD を用いた NiO-YSZ/緩衝層/LSGM/緩衝層の作製は有用であることが分かった。特性評価の結果から、緩衝層なしでは特性評価を行うことは出来なかった。緩衝層を形成させた試料では、測定を行うことが出来かつ両極に緩衝層を形成させた試料がより出力密度が向上していた。これより、燃料極および空気極の両側に緩衝層を挿入することが有用であることが分かった。

第三章では、種々の A-site 欠損型 LSGM を作製し、緩衝層として用いられる GDC との反応性について検討した。また、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (LSGM8282)系を A-site 欠損させた試料(A-site 欠損型 LSGM)を作製し GDC との反応性の差異を比較した。XRD の結果より、LSGM8282 系 A-site 欠損型である  $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  ( $x=0.01\sim 0.1$ )(タイプ II)、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  ( $x=0.01\sim 0.1$ )(タイプ III)、 $(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (タイプ IV)では GDC との反応抑制が見られた。これらを比べたところ、酸素欠損量を 0.20 にし A-site 欠損を行った $(\text{La}_y\text{Sr}_z)_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (タイプ IV)では反応性がさらに抑制され、欠損量を 0.05 にした試料  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  で最も反応性の低下がみられた。界面の元素分析結果より、LSGM 相から GDC への La の拡散は LSGM8282 で最も反応性の低かった  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (IV-0.05)でも見られた。しかし、高抵抗相である  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の生成は  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  ではほとんど認められないことがわかった。また、電気伝導率の結果より A-site 欠損した試料  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  は GDC と混合し熱処理した後も電気伝導率の低下が見られず、LSGM8282+GDC と比較しても電気伝導率は高い値を示した。以上の結果から、酸素欠損量を 0.20(酸素量 2.8)にし、A-site 欠損を 0.05 とした試料タイプ IV を用いることにより、セル作製時に生成する  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  の高抵抗相の生成が抑制され、セル全体の抵抗低減に有用であることが示唆された。

第四章では、GDCより電解質との反応が少ないとの報告があり、電気伝導率が比較的高い La を 10%置換した LDC を緩衝層として用いた時の特性を調べ GDC の場合と比較した。しかし、LDC は入手が容易な市販粉末が存在していない。そこでまず LDC 粉末の作製とその粉末を用いて EPD 法への適用性を試みた。固相法、グリシナイトレート法、シュウ酸塩法の3つの方法により、LDC 粉末を合成し、EPD プロセスで

用いる長時間分散可能な安定したスラリー作製への適用性を調べ、グリシンナイトレート法により合成した粉末が最も安定したスラリーを作製できることを明らかにした。また、グリシンナイトレート法により合成した LDC 粉末を緩衝層とすることで GDC を用いた場合よりも高いセル発電特性を示した。しかし、焼成性には問題があり、さらに粉体プロセスの最適化が必要であると考えられる。

第五章では、では高い多孔性を有する燃料極の作製条件を検討した。燃料極材料である NiO-YSZ 複合粉末に、ヘテロ凝集法を用いて造孔材であるライススターチをコーティングさせることで 1400 °C 焼成の後にも多孔性を維持した NiO-YSZ 基板を作製することが可能となった。さらに、LbL 法により電荷を制御した粒子を用いたスラリーの EPD プロセスへの有用性を確認し、前章で作製した多孔質 NiO-YSZ 基板上に GDC/LSGM/GDC の3層積層を行ってセルの作製を試みた。相互積層法により、LSGM 及び GDC 粉末の表面電荷を制御することが可能であることが示された。また、表面電荷を制御した粉末を用いて多孔質 NiO-YSZ 基板上に EPD を行った結果、3層積層後に割れが認められた。そこで、蒸発が均一に行われるようにヒドロキシプロピルセルロースによる被覆を行った。この被覆により、膜厚にもよるが、効果的に剥離を防ぐことが可能になり、多孔質 NiO-YSZ 基板上に GDC/LSGM/GDC の3層を形成することが出来た。また、多孔質 Ni-YSZ を用いることで、燃料極のオーム抵抗が低減され、出力密度の向上が確認された。

以上より、EPD 法が緩衝層を両電極間に形成させる方法として有用であることが分かり、EPD に用いる粉末に相互積層法を用いた表面電荷制御を行うことで、EPD による粒子堆積性が大きく向上し積層が可能になることが分かった。また、堆積膜の割れに対してはヒドロキシプロピルセルロースの被覆によるエタノール蒸発の調節により抑制できることが確認できた。また、電解質の反応性を低減させる方法として LSGM の A-site を欠損させることが有用であることが確認された。また多孔質燃料極基板を用いることで、気体が通過しやすくなったため、燃料電池の特性が向上した。

本研究で得られた知見は、材料設計・選定を固体化学的視点で捉え、固相反応の制御には格子欠陥の制御と緩衝層の挿入、またセルの多段階焼結の低減には EPD プロセスを確立し、さらに各材料の選定により小型高出力な SOFC の実現性を高めた。

## 今後の展望

本研究で、A-site 欠損型 LSGM を使用することで、緩衝層と間に高抵抗相の生成を抑えられることが分かった。LSGM8282 系では La の濃度勾配が小さくなるよう La 濃度の高い LDC 緩衝層の使用が検討されているが、La の濃度が高くなると電気伝導度が低下してしまう欠点も指摘されている。しかし、A-site 欠損型 LSGM を用いることで、La の濃度を減らした LDC 緩衝層の使用も可能となると考えられる。

燃料極については、気孔導入剤の形状やスラリーの調節によって多孔質構造のさらなる最適化を行うことで、より高出力密度の向上が期待できる。

このように本研究で得られた要素技術を総合することにより、高性能な SOFC セルの作製に適したプロセスの創出が期待できる。

また、諸言でも述べた通り、ペロブスカイト型酸化物の A-site イオンを欠損させることで、物理的性質を変化させる技術は最近注目されている。これは、ペロブスカイト構造の物質の A-site 欠損と A-site 置換によって、電子状態が変化することに起因し、たとえば、 $\text{LaCoO}_3$  の場合、 $\text{Co-O}$  の結合状態が、A-site 欠損を行った試料ではイオン結合性と共有結合性の中間の性質が、A-site への Sr 置換ではイオン結合性と金属結合性の中間の性質を示すように変化するとの報告がある。これより、ほかのペロブスカイト型 A-site 欠損試料においても格子間隔だけではなく、電子状態変化に伴う新奇な性質が見いだされる可能性は高いと考えられる。化学反応も化学結合状態に左右される現象であることから、電気的な性質だけではなく拡散などのマクロな性質にも影響を及ぼし、それが固相反応へ影響することも予想される。燃料電池材料だけではなく多方面の分野において、このような A-site 欠損により電子状態の制御を行うことで、イオン拡散や電気伝導度、化学反応等の調節を行い、材料に必要な性能を持つ最適な物質を作製することが期待される。

本論文にかかわる業績リスト

学会発表

- 1) ○鈴木晴絵、打越哲郎、鈴木達、小林清、北畠拓哉、松田元秀、杉山龍男、古谷健司、目義雄、宗像文男  
EPD法を用いたLaGaO<sub>3</sub>系SOFCセルの作製と評価  
粉体粉末冶金、2009年5月
- 2) ○鈴木晴絵、打越哲郎、鈴木達、小林清、北畠拓哉、杉山龍男、古谷健司、松田元秀、目義雄、宗像文男  
EPD法を用いたLaGaO<sub>3</sub>系SOFCセルのLDC緩衝層の検討  
第22回秋季シンポジウム日本セラミックス協会、2009年9月
- 3) ○鈴木晴絵、打越哲郎、鈴木達、小林清、北畠拓哉、松田元秀、杉山龍男、古谷健司、目義雄、宗像文男  
Electrophoretic Deposition for Fabrication on Polypyrrole-coated NiO-YSZ of LDC/LSGM/LDC Tri-layers for Anode-supported SOFC  
第19回日本MRS学術シンポジウム、2009年12月
- 4) ○H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, K. Kobayashi, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata  
Characterization of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cell with LDC / LSGM / LDC Electrolyte Layers Fabricated by EPD  
第48回基礎科学討論会、2010年1月
- 5) ○H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata  
EPD of LDC/LSGM/LDC Electrolyte Layers on Porous NiO-YSZ Substrate  
STAC-4、2010年6月
- 6) ○H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata  
Interactions between LaGaO<sub>3</sub> Based Electrolyte and Ceria Based Inter Layer  
ICCT-2010、2010年8月
- 7) ○H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata

Fabrication of SOFC Composed of LaGaO<sub>3</sub> Based Solid Electrolyte and Ceria Based buffer layer by EPD

ICC3、2010年11月

- 8) ○鈴木晴絵、高橋聡志、小林清、石垣隆正、宗像文男、打越哲郎  
ライススターチによる SOFC 多孔質電極の微構造設計  
日本セラミックス協会関東支部研究会発表、2011年9月
- 9) ○鈴木晴絵、打越哲郎、古谷健司、小林清、宗像文男  
LaGaO<sub>3</sub>系固体電解質を用いた燃料電池の研究  
若手研究発表交流会、2011年12月
- 10) ○鈴木晴絵、打越哲郎、小林清、古谷健司、鈴木達、目 義雄、宗像 文男  
EPD 法による多孔質 NiO-YSZ 基板上へのセリア系およびランタンガレート系固体電解質積層膜の形成  
粉体粉末冶金協会 春季大会、2012年5月
- 11) ○H. T. Suzuki, Tetsuo Uchikoshi, Kiyoshi Kobayashi, Tohru S. Suzuki, Tatsuo Sugiyama, Kenji Furuya, Yoshio Sakka, Fumio Munakata  
Fabrication of GDC/LSGM/GDC Layered Composite on Porous NiO-YSZ by Sequential Electrophoretic Deposition Process, STAC-6, 2012年6月
- 12) ○H. T. Suzuki, E. Eto, K. Kobayashi, H. Muto, A. Matsuda, F. Munakata, T. Uchikoshi  
Surface Modification of Complex Oxide Powder with Polyelectrolyte Layers for Improving EPD Characteristics  
STAC-7、2013年6月

学術論文誌

- 1) H. T. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Kobayashi, T. S. Suzuki, T. Sugiyama, K. Furuya, M. Matsuda, Y. Sakka, F. Munakata  
Fabrication of GDC/LSGM/GDC Tri-layers on Polypyrrole-coated NiO-YSZ by Electrophoretic Deposition for Anode-supported SOFC  
J. Ceram. Soc. Jpn. 117、1246-1248、2009年11月
- 2) Harue T. SUZUKI, Tetsuo UCHIKOSHI, Kiyoshi KOBAYASHI, Tohru S. SUZUKI, Tatsuo SUGIYAMA, Kenji FURUYA, Motohide MATSUDA, Yoshio SAKKA ,

Fumio MUNAKATA

Electrophoretic Deposition of LDC/LSGM/LDC Tri-layers on NiO-YSZ for Anode-supported SOFC

Trans Mater Res Soc Jpn 35 (3)、723-725、2010 年 09 月

- 3) 鈴木 晴絵, 打越 哲郎, 小林 清, 古谷 健司, 鈴木 達, 目 義雄, 宗像 文男  
EPD 法による多孔質 NiO-YSZ 基板上へのセリア系およびランタンガレート系固体電解質積層膜の形成  
粉体および粉末冶金 59(11)、626-630、2012
  
- 4) Harue T. Suzuki, Tetsuo Uchikoshi, Kenji Furuya, Fumio Munakata  
Interaction between A-site deficient  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM8282) and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (GDC) electrolytes  
Solid State Ionics 258C (2014), pp. 18-23

# 謝辞

本博士論文研究の遂行にあたり、学部 4 年生から博士後期課程修了までの 6 年半を通じて多大な御指導、ご鞭撻を賜りました東京都市大学工学研究科教授宗像文男 博士に深く感謝申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、有益な御助言ならびに御指導賜りました東京都市大学工学研究科 教授 鏑木裕 博士、吉田明 博士、ならびに高橋政志 博士、に厚くお礼申し上げます。

本研究を行う契機を与えていただき、かつ有益な御助言と御指導を賜り、また試料を提供してくださいました古谷健司 氏をはじめ、AGC セイミケミカル株式会社の皆様に心から感謝申し上げます。

本研究に関する討論を始め、研究発表から本論文に至るまで、数々の終始懇切な御教授と御指導を賜りました物質・材料研究機構 目義雄 博士、打越哲郎 博士、鈴木達 博士ならびに小林清 博士に厚く御礼申し上げます。また、研究発表の機会を多く与えて頂いたことは貴重な経験となりました。

豊富な知識と経験で多大な御助言を頂きました東京都市大学工学研究科 技術員 杉山龍男 氏に心より感謝いたします。

本研究に関し有益な御助言と御指導を賜り、また公私にわたりお世話になりました物質・材料研究機構 松永知佳 博士には深く感謝いたします。また、物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニットの中村仁 博士、平井拳也 氏には、学位論文の作成にあたり、多忙なご協力いただき、大変感謝いたします。

最後に、本学で学ぶ機会を与えていただくと共に、常に暖かく励まし学生生活を支援して下さった家族と友人にこの場をかりて深く感謝の意を表します。

平成 26 年 9 月

鈴木 晴絵