

焼結に伴う $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -イットリア安定化ジルコニア-空気の 三相界面長の変化

福長 博・温 慶茹・山田興一

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻, 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Change of Three-Phase-Boundary Length of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Yttria Stabilized Zirconia-Air by Sintering

Hiroshi FUKUNAGA, Chin-ju WEN and Koichi YAMADA

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The sintering behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) was studied using porous electrodes of various compositions. Radii of particles at the surface, radii of imprints at the interface, and number of imprints per unit area were determined by SEM after heat treatment. Grain growth occurred mainly in the initial stage, and was suppressed by slow mass transfer in the successive stage. The activation energy of grain growth was calculated to be approximately 400 kJ/mol. The relationship between the particle radii of the bulk electrode and the length of three-phase-boundary (TPB) at the interface was clarified. The overpotential change due to sintering over time was estimated using this relationship. It was suggested that porous LSM electrode can be operated over 100000 h at 800°C without detectable decrease of TPB length.

[Received September 11, 1998; Accepted January 20, 1999]

Key-words : Solid oxide fuel cell, LaSrMnO_3 , Sintering, Three-phase-boundary, Grain growth, Imprint

1. 緒 言

固体電解質型燃料電池 (SOFC) は高効率な発電システムとして期待されているが、電極性能の劣化の防止は重要な課題の一つである。現在、SOFC のカソード (空気極) 材料として最も多く用いられているのは、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) である。これは LSM が高い酸素還元性を持ち、電解質であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) に対して化学的に安定であり、熱膨張係数もよく一致しているためである^{1),2)}。一方、SOFC はその発電温度が高いため、空気極の劣化も観測されており、その原因としては電極と電解質との界面における絶縁性化合物の生成、焼結の進行に伴う電極反応領域の減少の二つが挙げられている。LSM と YSZ との反応については熱力学的計算³⁾、粒子を混合したペレットの焼結実験⁴⁾、又は実際の多孔質電極による熱処理実験などの研究が行われている¹⁾。これらの研究から、Sr ドープ量 (x) が少なく、また A サイトの欠損量が少ない LSM は YSZ との反応性は高くなり、絶縁性の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成しやすく、逆に Sr ドープ量の多い LSM は YSZ と反応して SrZrO_3 を生成することが分かっている。しかし $x=0.3$ の LSM はどちらも生成しにくいことも報告されている^{3),4)}。一方、焼結に伴う粒成長が劣化の原因であるとの報告もあるが⁵⁾、詳しいメカニズムは明らかにされていない。電極過電圧は気相、電極、電解質の三相界面 (図 1) の長さに関連があることは良く知られている⁶⁾。白金電極について電極の断面を観察し、単位面積当たりの三相界面長 (L_{tpb}) を測定する方法が Mizusaki ら⁷⁾により報告されている。著者ら⁸⁾は LSM を電解質よりはく離し、そのはく離面を直接観察することで L_{tpb} を測定し、酸素の吸脱着と表面拡散を考慮したモデルを構築することで三相界面長と過電圧の関係を定量化したことを以前報告した。 L_{tpb} の減少とともに過電圧は増加するため、SOFC を長時間、高効率で運転するためには LSM と YSZ の界面において焼結に伴う L_{tpb} の変化を明らかにすることが必要である。ち密な LSM のペレットに関する焼結の研究では、ペレットの密度はストロンチウム量 x が大きいほど低くなり^{9)~12)}、 $x=0.4$

で最も低くなる (焼結温度 1300°C)⁹⁾ ことが報告されている。ストロンチウムを固溶させると固溶量に対応して Mn^{3+} が Mn^{4+} に酸化されるため、Mn の価数が焼結挙動に大きく影響していると報告されているが^{10),13)}より詳細な検討が必要である。SOFC で実際に運転に用いられる多孔質の電極の焼結挙動

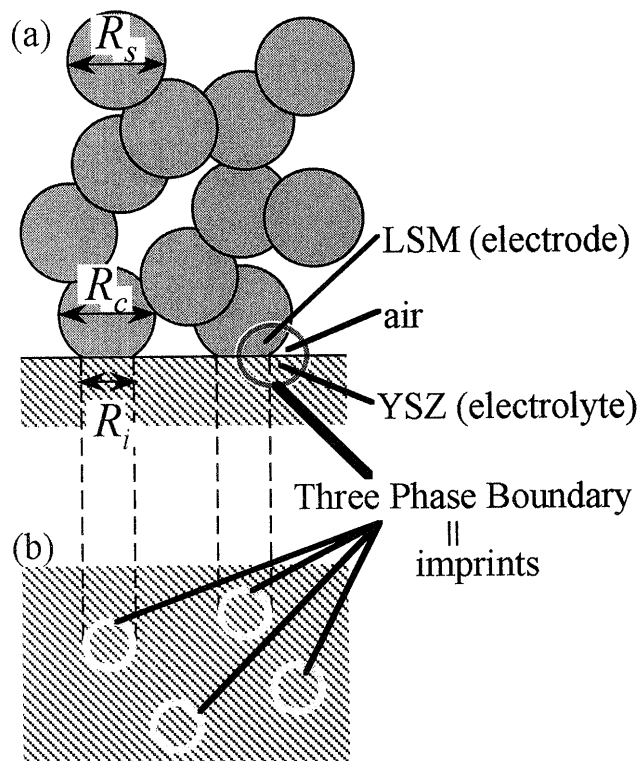


Fig. 1. Diagram representing the three-phase-boundary, (a) cross section of porous LSM on TSZ and (b) top view of YSZ after the removal of LSM.

についての報告は少なく、また焼結と L_{tpb} の関係についての報告は更に少ない。SOFC 電極は、多孔質であるうえに電解質基板との相互作用があるため、ち密ペレットとは異なる焼結挙動を示すことが予想される。そこで本研究では一般的な多孔質電極における焼結挙動と L_{tpb} の関係について検討を行った。 L_{tpb} の測定は LSM を酸で溶解除去した後に電極の跡を観測して測定した。LSM 多孔質電極に対して熱処理を行った後に、表面粒子の粒径、界面における L_{tpb} 、粒子の跡の径、粒子の跡の個数を測定した。ペレットの焼結に伴う粒径の変化のメカニズムに関しては既に報告されているので¹⁴⁾、ペレットと多孔質電極の焼結挙動を比較しながら L_{tpb} の経時変化の解析を行った。

2. 実験

2.1 電極材料粒子の合成

電極材料粒子として $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$ (LSM8-1), $\text{La}_{0.61}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$ (LSM6-3), $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.29}\text{MnO}_3$ (LSM7-3) 及び $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ (LSM9-1) の 4 種類の粉末を共沈法により合成した。La, Sr 及び Mn の硝酸塩（和光純薬工業製、純度99.9%）をそれぞれ蒸留水中に溶解し、それぞれの水溶液の濃度を誘導結合プラズマスペクトル法（ICP；島津製作所製、ICPS-8000E）により測定した。目的の元素比になるように水溶液を混合し、スターラーでかくはんしながら $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ （和光純薬工業製、特級試薬）水溶液を加えてシュウ酸化合物を沈殿させた。そのままビーカーをホットプレート上で加熱し、溶媒を蒸発させた。残ったシュウ酸化合物を白金のつばにとりだし、空气中 200°C にて 1 h 乾燥、更に 500°C にて 1 h 熱分解を行い、 900°C にて 24 h 固相反応させた。合成した粉末の一部は塩酸水溶液に溶解し、ICP にて元素比を測定した。また X 線回折法（XRD；理学電機製、RINT2000）にて単相のペロブスカイト酸化物であることを確認した。

2.2 熱処理用多孔質電極及びペレットの作製

電解質としては東燃によりドクターブレード法にて作製された密度96%の多結晶の 8 mol% イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を用いた。電解質をダイヤモンドカッターにより $8\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ に切り出し、 $6\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ の四角い穴をあけた粘着テープ（3M 製）をマスクとして張り付けた。バインダーとして、 α -テレピネオールとエチルセルロースを 1:4 にて湯浴中で混合したものを用意し、LSM 粉末と 1:1 にて混合し、YSZ 面に塗布し、テープからはみだした部分を剃刀を用いて擦り切った。乾燥器にて 15 min 乾燥した後、 1200°C にて 4 h 焼成し多孔質電極とした。得られた多孔質電極はかさ比重が約 30% で、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度のマクロポアを多数含んでいた。

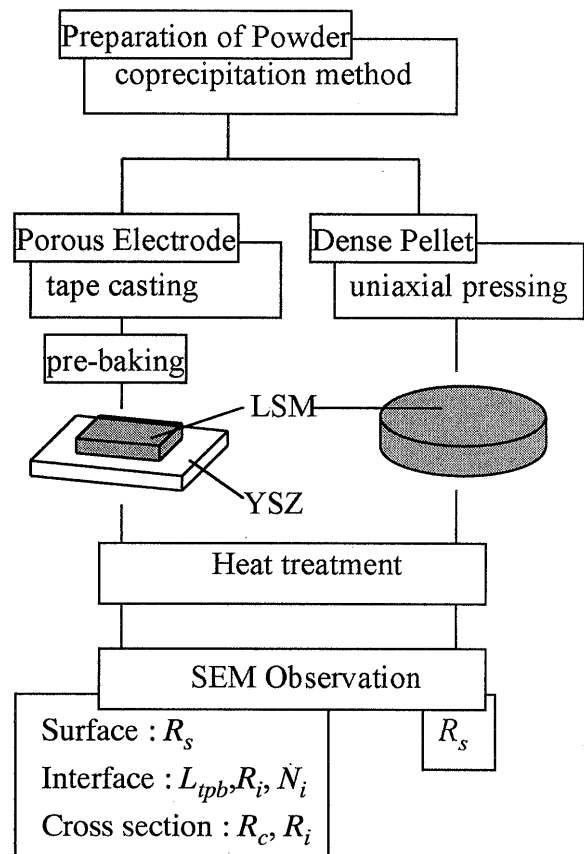


Fig. 2. Experimental steps of the heat treatment of LSM.

加速的に粒成長させるため、LSM9-1, LSM8-1, LSM6-3 及び LSM7-3 は表 1 に示すように、 1150°C , 1200°C , 又は 1250°C にて熱処理を行った。

また、ち密体の粒成長を観察するため、LSM9-1, LSM8-1, 及び LSM6-3 の粉末を用いて一軸成型（50 MPa）により直径 10 mm のペレットを作製した。生成形体は理論密度の約 55% であり、サブミクロンのポアを含んでいた。これを表 1 に示すように 1100°C , 1200°C , 又は 1400°C にて熱処理を行った。

2.3 測定及び分析

多孔質電極及びペレットの表面及び断面を走査型電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、S-450DX）により観察した。また LSM 粒子が YSZ 表面に接触している様子を観察するために、LSM を 5N 塩酸溶液にて溶解除去した。除去後の YSZ 面には LSM 粒子の跡が残っており、これにより界面の観察が可能になっ

Table 1. Summary of Heat Treatment Data for LSM Electrodes and Pellets

Treatment temperature / $^\circ\text{C}$	Treatment time / h			
	LSM9-1	LSM8-1	LSM6-3	LSM7-3
Electrodes				
1150	130,300	130,300	130,300	130,300
1200	4,30,70,200,300	4,30,70,200,300	4,30,70,200,300	4,30,70,200,300
1250	20,50,160,240	20,50,160,240	20,50,160,240	20,50,160,240
Pellets				
1100	4,14,80	4,14,80	4,14,80	
1200	1,14	4,14,24	1,14	
1400	4,8,20	4,8,20	4,8,20	

た。

表面の SEM 画像より表面粒径 (R_s) の測定を, LSM 溶解後の YSZ 面の SEM 画像より, 三相界面長 (L_{tpb}), 界面跡粒径 (R_i), 単位面積当たりの跡個数 (N_i) の測定を, また断面の SEM 画像から界面に接触している粒子の粒径 (R_c), 及び接触面の粒径 (R_l) の測定を行った。画像解析はマッキントッシュ上でパブリックドメインソフトの NIH Image を用いて行った (US National Institute of Health が開発。インターネットを介して <http://rsb.info.nih.gov/ni-image/> より入手できる)。測定は数百個程度の粒子について行い, 粒度分布, 粒径を求めた (図 2)。

3. 粒径, 三相界面長などの計算方法

多孔質電極における三相界面長の熱処理の影響を定量化するために, 三相界面長以外のパラメーターも測定し, それらを用いて解析を行った。(図 1)

L_{tpb} の経時変化の解析を行うために, 経時変化の解析が行いやすいパラメーターに分けた。すなわち, 表面粒子の粒径 (R_s), YSZ と界面において接触している粒子の粒径 (R_c), 界面の跡の粒径 (R_i), 単位面積当たりの跡の個数 (N_i), を表 1 に示す熱処理条件の後に測定した。

まず, 表面粒子の粒成長速度定数 k_s の経時変化を放物線則に従う¹⁴⁾として求めた。

$$R_{s2}^2 - R_{s1}^2 = k_s(t_2 - t_1) \quad (1)$$

ここで, R_{s1} 及び R_{s2} はそれぞれ t_1 及び t_2 時間熱処理を行ったときの表面粒径である。

L_{tpb} , N_i 及び R_i の測定は酸による電極の除去を行った後に, 電解質面上の電極粒子の跡を SEM によって観察することで行った。 L_{tpb} の変化の速度定数を直接求めることは困難であるために, L_{tpb} が単位面積当たりの粒子の周囲長の和であることから, N_i と R_i の積であらわすことができると仮定して, それぞれの変化の速度定数を求めることにした。

$$L_{tpb} = N_i \times 2\pi R_i \quad (2)$$

N_i は粒成長に伴い減少する。 N_i は面積の逆数であるため, 粒径の 2 乗に反比例し, 時間 t に反比例すると仮定した。

$$N_i = k_N / (\tau + t) \quad (3)$$

ここで, k_N は速度定数, τ は電極焼き付け後の電極粒子粒径に起因する値である。

実験結果から各温度における速度定数 k_s 及び k_N を (1) 式及び (3) 式からそれぞれ求め, 活性化エネルギーを算出すれば, 任意の温度における速度定数が算出でき, 粒成長の速度を求めることができる。これに加えて R_i の経時変化を求めることが

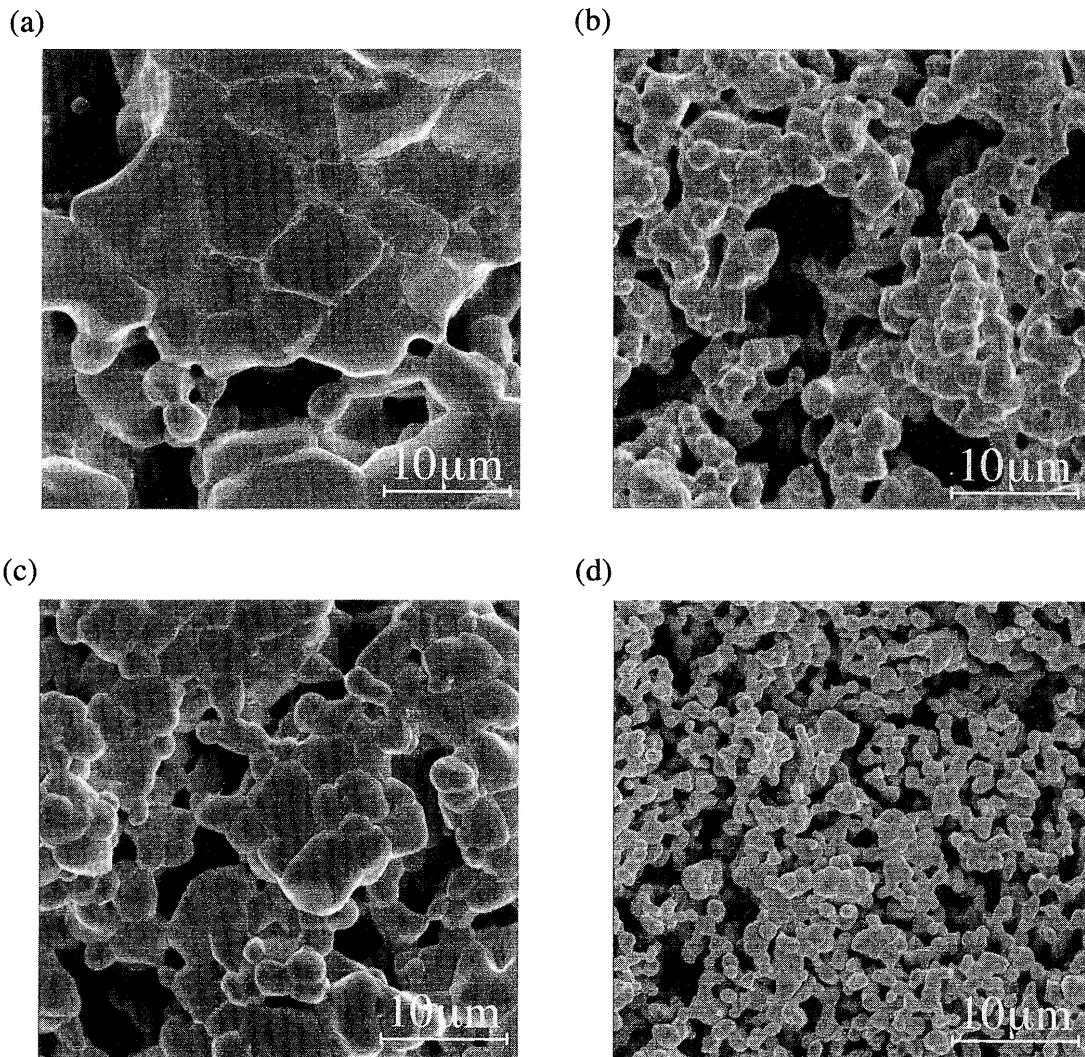


Fig. 3. SEM images of the surface of porous LSM electrodes after heat treatment for 160 h at 1250°C. (a) LSM8-1, (b) LSM9-1, (c) LSM6-3, (d) LSM7-3.

できれば、任意の温度における L_{tpb} の推定が可能となる。

4. 結 果

4.1 電極の焼結挙動

1250°Cにて20 h 熱処理後の多孔質 LSM 電極の SEM 写真を図 3 に示す。最も粒成長が進行したのは LSM8-1 であり、続いて LSM6-3, LSM9-1, LSM7-3 であった。A サイトを欠損させず、Sr ドープ量が多くなると粒成長が進みにくくなることが分かった。

SEM 写真から粒子の粒径を測定し、それぞれの条件における R_s を計算した。 R_s の経時変化を図 4 に示す。 R_s は時間とともに徐々に増加するが、1250°Cにおいては LSM8-1, LSM6-3, 及び LSM9-1 は初期において急速に増加し、その後緩やかな変化に変わった。つまり、粒成長速度が速い領域と遅い領域の二つの領域があることが分かった。

SEM 写真から多孔質電極は、1 次粒子の凝集体である 2 次粒子から成り立っていることが分かる。焼結の進行とともに 1 次粒子の粒径は増大するが、2 次粒子の粒径はそれ程増加しない。LSM6-3 を 1250°C にて焼成したときの 1 次粒子の粒径分布の変化を図 5 に示す。小さな粒径の粒子の頻度は時間と

ともに小さくなり、大きな粒径の頻度は大きくなるが、粒径の最大値はそれ程増加していないことが分かる。粒成長の速度定数 k_s を図 4 から (1) 式を用いて算出した。計算には粒径変化の大きな初期の領域のみを用いた。それぞれの組成の k_s を温度の逆数に対してプロットした結果を図 6 に示す。それらの直線の傾きから求めた各組成の活性化エネルギーはほぼ等しく、約 400 kJ/mol であった。

4.2 ペレットの焼結挙動

次に多孔質における粒成長をペレットの焼結挙動と比較するためにペレットにおける粒成長の様子を観察した。LSM8-1 のペレットを 1200°C にて 14 h 熱処理した後の表面の SEM 写真を図 7 に示す。図 3 における多孔質電極の SEM 写真と比較すると凝集はなく、粒成長の抑制は起きていないことが分かる。 R_s の熱処理に伴う経時変化を図 8 に示す。ペレット焼結速度に及ぼす A サイト欠損と Sr ドープ量の影響は多孔質電極の結果と同様であることが分かった。

(1) 式を用い、それぞれの組成について k_s を計算したものを温度の逆数に対してプロットしたものを図 9 に示す。1400°C を除いて、ペレットの k_s は多孔質電極の初期における粒成長から計算したものとほぼ等しく、活性化エネルギーが約 400

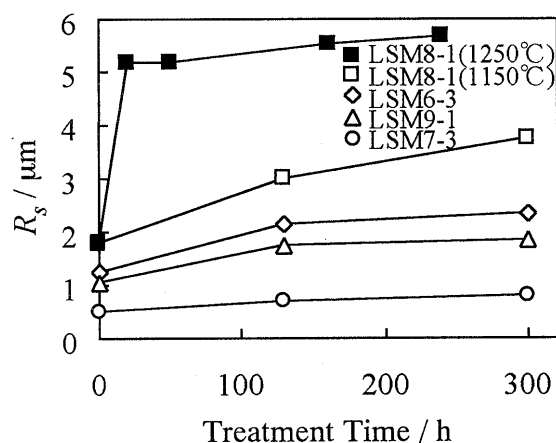


Fig. 4. Effect of heat treatment on particle growth at sintering temperatures of 1150°C for the examined LSM electrode compositions and 1250°C for LSM8-1.

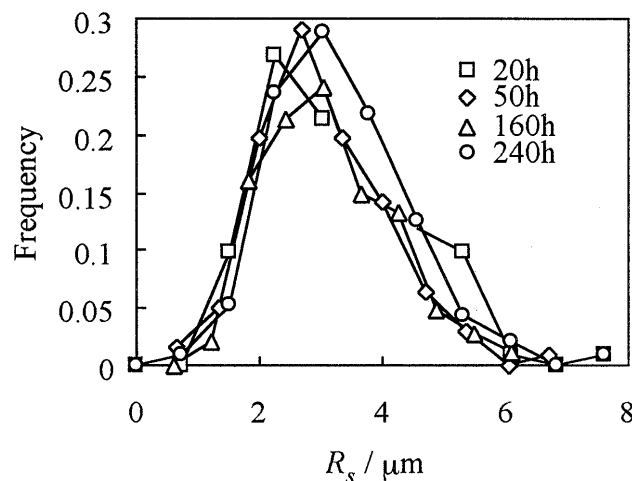


Fig. 5. Particle size distributions in LSM6-3 after heat treatment.

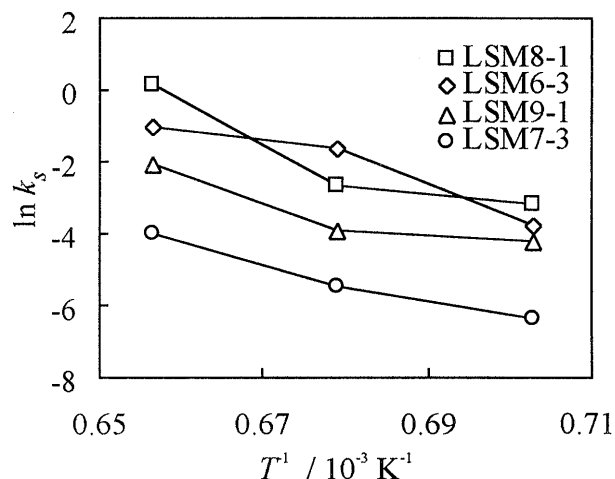


Fig. 6. Rate constant of grain growth versus reciprocal temperature of LSM electrodes.

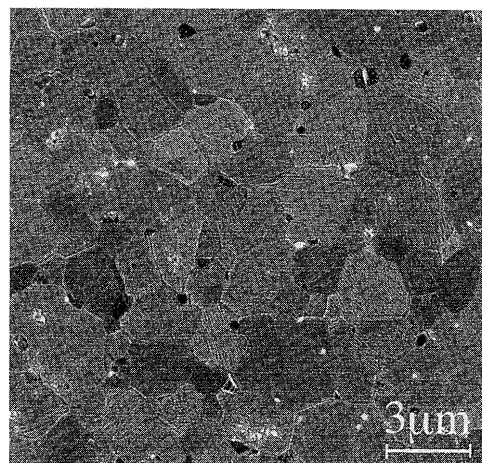


Fig. 7. SEM image of the surface of LSM8-1 pellets after sintering for 14 h at 1200°C.

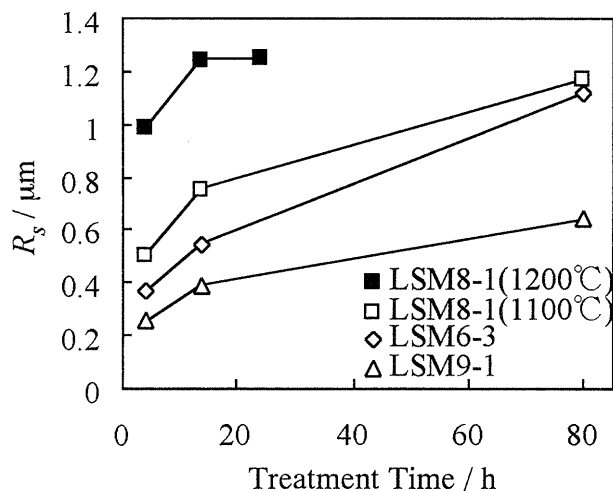


Fig. 8. Effect of heat treatment on particle growth at sintering temperatures of 1100°C for the examined LSM pellet compositions and 1200°C for LSM8-1.

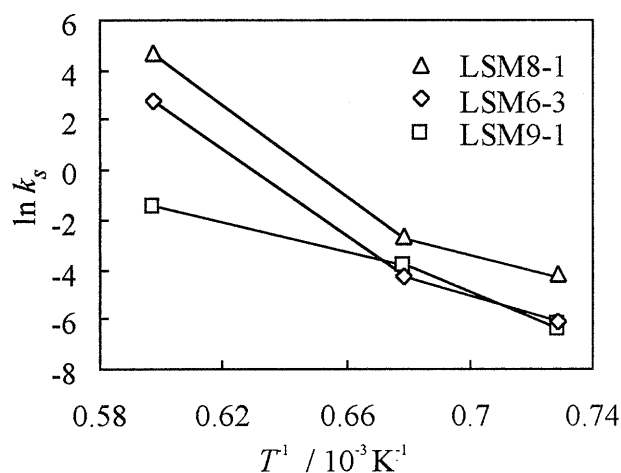


Fig. 9. Rate constant of grain growth versus reciprocal temperature of LSM pellets.

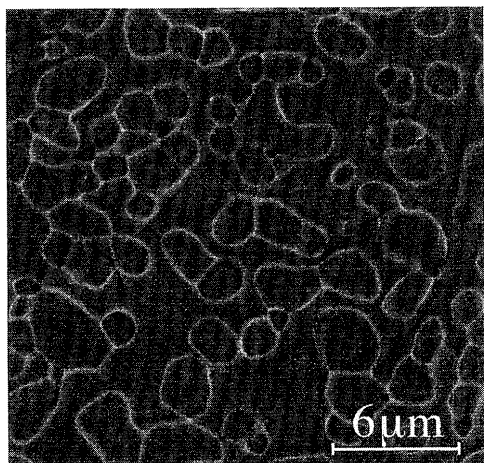


Fig. 10. SEM image of the imprints of LSM on YSZ plane after the removal of LSM6-3 after heat treatment at 1200°C for 30h.

kJ/mol であった。

4.3 界面における粒成長

多孔質電極における L_{tpb} の減少は過電圧の増大につながるため、 L_{tpb} が時間とともにどのように変化するかを明らかにすることは重要である⁸⁾。多孔質電極の LSM を除去後に YSZ 表面を観察した SEM 写真を図10に示す。電解質上に LSM 粒子の跡が明るい線としてはっきりと観察されることが分かる。

L_{tpb} の熱処理に伴う経時変化を図11に示す。 L_{tpb} も粒成長と同様に初期において大きく変化し、その後、変化が緩やかになっている。 L_{tpb} の推計を直接行うことは困難であるため、これとは別に(2)式で言及したように R_i と N_i を用いて L_{tpb} を計算できるようにそれぞれの経時変化を観察した結果を次に示す。

4.4 界面における単位面積当たりの跡の個数

多孔質電極のそれぞれの組成及び温度における N_i の熱処理に伴う経時変化を図12に示す。 N_i もやはり初期において大きく変化し、その後変化は緩やかになる。初期の値のみを用いて(3)式から変化の速度の計算を行った。これにより変化の緩やかな領域においては N_i を過小評価することになり L_{tpb} も過小評価となる。しかし、この方法では過電圧を小さく見積もること

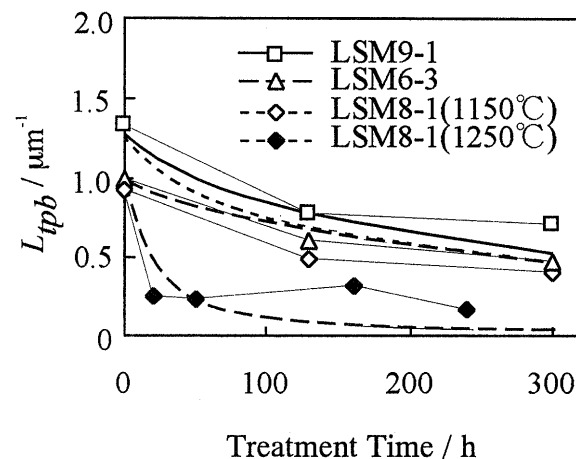


Fig. 11. Effect of heat treatment on L_{tpb} at sintering temperatures of 1150°C for the examined LSM electrode compositions and 1250°C for LSM8-1. Dotted lines are estimated by Eq. (2).

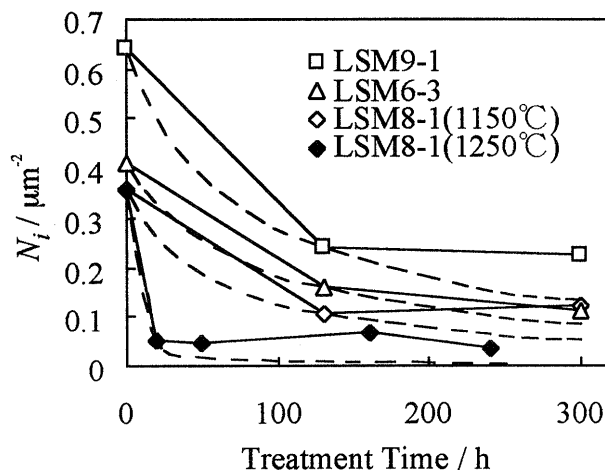


Fig. 12. Effect of heat treatment on N_i at sintering temperatures of 1150°C for the examined LSM electrode compositions and 1250°C for LSM8-1. Dotted lines are estimated by Eq. (3).

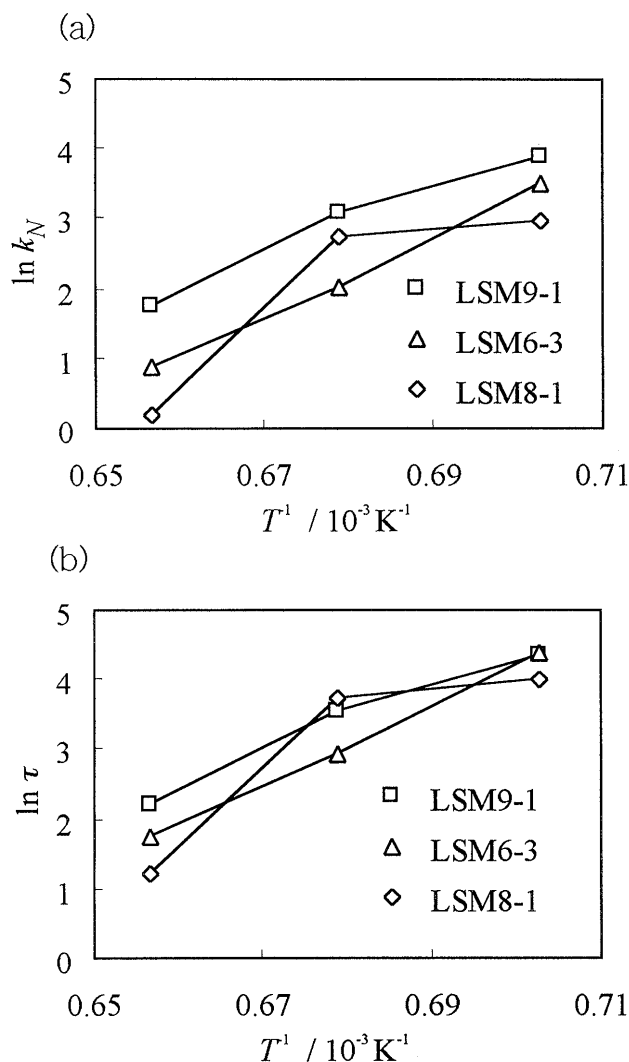


Fig. 13. Rate constant of (a) k_N and (b) τ as a function of reciprocal temperature.

とはならないので電極劣化挙動の目安として使える。フィッティングによって計算された N_i を図12に点線で示す。初期領域で求めた k_N 及び τ を時間の逆数に対してプロットしたものを図13に示す。組成の違いによる傾きに差はほとんどなく、活性化エネルギーは約 470 kJ/mol であった。

4.5 電極表面と界面における粒成長の関係

多孔質電極における R_i の熱処理に伴う経時変化を図14に示す。変化の様子は R_s の経時変化をあらわす図4と同じような形状となり、 R_i は R_s となんらかの相関を持っていることが予想される。そこで R_i を R_s に対してプロットした結果を図15に示す。測定を行ったすべての組成及び熱処理温度、時間において比例関係にあり、比例定数は0.6であった。すなわち、

$$R_i = R_s \times 0.6 \quad (4)$$

多孔質 LSM 電極の断面の SEM 写真を図16に示す。SEM 写真をもとに電解質と接触している粒子の粒径 R_c 及びその粒子が界面において接触している円形面の径（これは R_i と同一である）を測定した。 R_c , R_i , 及び R_s の位置関係は図1に模式的に示している。 R_c を R_i に対してプロットした結果を図17に示す。 R_c と R_i は比例関係にあることが分かり、比例定数は0.9であった。

$$R_i = R_c \times 0.9 \quad (5)$$

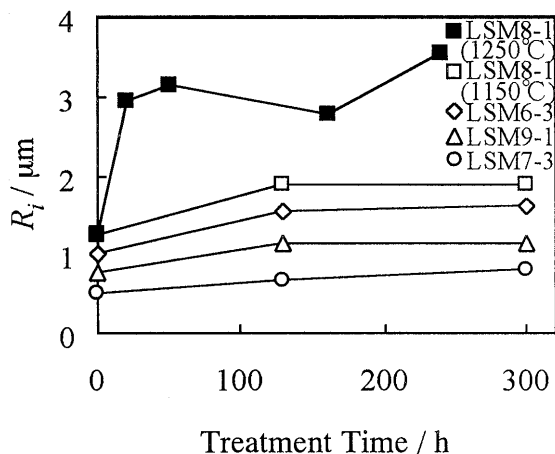


Fig. 14. Effect of heat treatment on R_i at sintering temperatures of 1150°C for the examined LSM electrode compositions and 1250°C for LSM8-1.

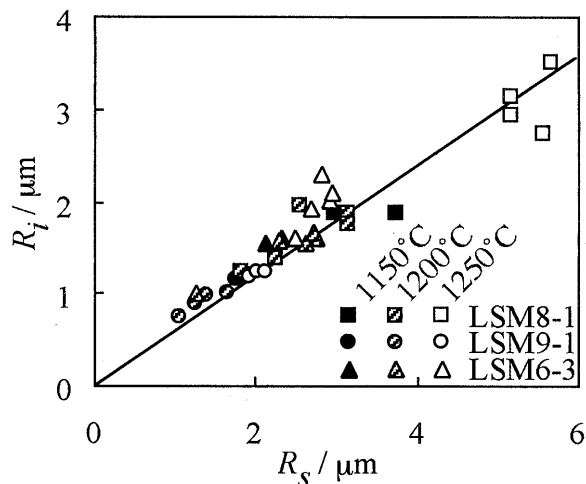


Fig. 15. The relationship between radius of particle at the surface (R_s) and radius of imprint (R_i).

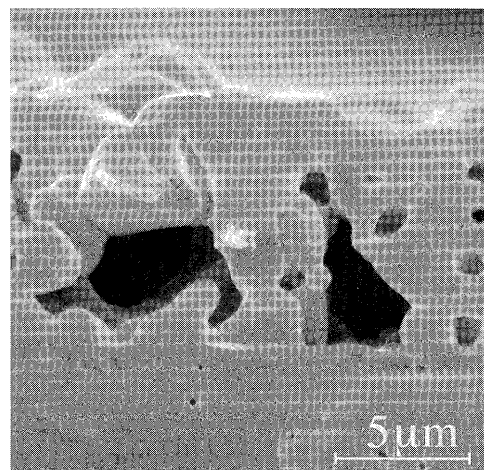


Fig. 16. Cross section of porous LSM6-3 on YSZ after heat treatment at 1200°C for 30h.

5. 考 察

5.1 焼結に及ぼす LSM 組成の影響

SEM 写真及び熱処理の経時変化を表す図から A サイト欠損があり、Sr のドーブ量が低い LSM は粒成長が起きやすい

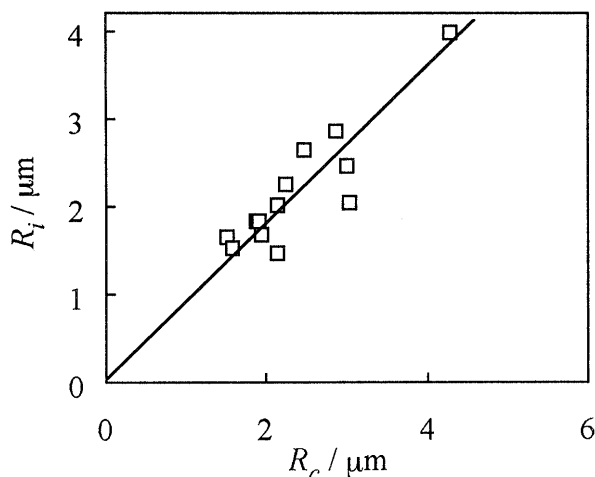


Fig. 17. The relationship between radius of the particle at the interface and radius of its imprint.

ことが分かる。Katayama ら⁹⁾及び Roosmalen ら¹⁰⁾は LSM のペレットについて焼結挙動を調べ、Sr のドーブによって焼結が抑制されることを報告しており、本研究の結果と一致する。Sr²⁺ のイオン半径は La³⁺ のそれよりわずかに大きく、そのために拡散しにくいのではないかと考察している。また、Sr のドーブにより、La の空孔が減少するため、La³⁺ の空孔拡散が律速段階ではないかとの考察もされている^{10),13)}。

5.2 焼結過程

熱処理に伴う経時変化を示す図から、粒成長は初期に大きく進み、その後変化が抑制されることは明らかである。初期段階の後、1 次粒子の最大径はそれほど大きくならないが、粒径の大きな粒子の割合は増加していることが図 5 から分かる。これは電極の構造が図 3 に見られるように、1 次粒子の凝集からなる 2 次粒子により成り立っており、2 次粒子同士の接触がそれほど大きくないためであると思われる。粒子の接触状態は焼結に大きな影響を与えるが¹⁵⁾、1 次粒子は互いに良く接触しているため焼結初期の段階では粒成長が起きやすい。一方 2 次粒子はそれほど密に接触していないために物質移動が抑制され、それに伴い粒成長速度も遅くなるものと思われる。粒成長速度が(1)式によってあらわすことができるのはこの初期の領域であるが、SOFC の運転において劣化が観測されるのもこの段階の粒成長であるため、以後はこの初期の粒成長について考察を行う。

5.3 粒成長の活性化エネルギー

図 7 における多孔質電極の粒成長の速度定数 k_s の Arrhenius プロットを見ると組成によらず活性化エネルギーはほぼ同じで約 400 kJ/mol となった。

1250°C 以下において多孔質電極とペレットの k_s はほぼ同じ値となることが分かる。よってペレットと初期の段階の多孔質電極の粒成長のメカニズムは同じであり、活性化エネルギーもほぼ等しいということが示唆される。これは多孔質電極の 1 次粒子は凝集体内でよく接触しており、この凝集体の構造はペレット成形体のそれと類似しているためであると思われる。多孔質体の焼結初期においてはネックの生成が支配的であるが^{10),13)}、電極作製時の焼成で粒成長が支配的になったものと思われる。

1400°C におけるペレットの k_s はここで求めた活性化エネルギーから予想される値よりも大きなものとなっているので 1250°C 以上では異なるメカニズムの焼結が起きている可能性

があるがこの解析にはより詳細な実験が必要である。

5.4 L_{tpb} の経時変化

多孔質電極の界面における LSM の跡は図 11 に示すように容易に観測できた。この方法は以前に報告したもの⁸⁾や白金電極の三相界面長の測定に用いられた断面を観測する方法⁷⁾よりも簡易に正確な L_{tpb} が観測できることを確認した。

L_{tpb} が(2)式のように R_i と N_i の積で計算できることを確認するために、 L_{tpb} の実験値と k_s , k_N , 及び τ を用いて計算した値との比較を図 11 に示す。実線が実験値、点線が計算値である。初期の領域における L_{tpb} の変化はこの方法で推算できることが分かった。

N_i は(3)式に従うとして、 k_N 及び τ の活性化エネルギーを求めたところ約 470 kJ/mol となった。これは粒成長の速度定数の活性化エネルギーとほぼ一致する値であるため、粒成長と同じメカニズムにより N_i が変化していることが示唆される。

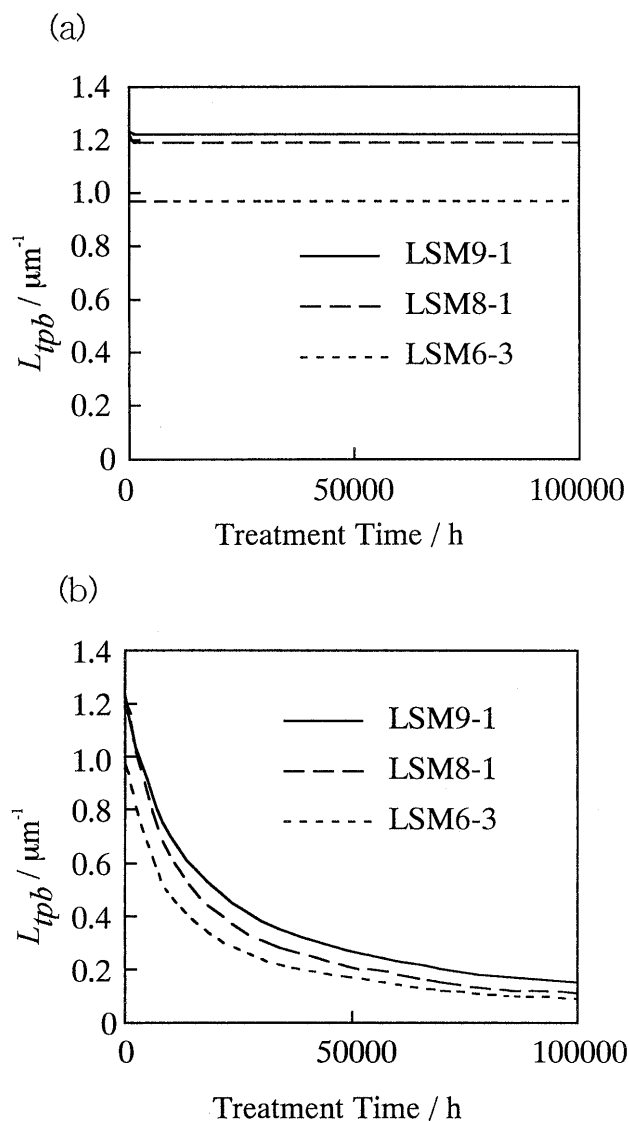
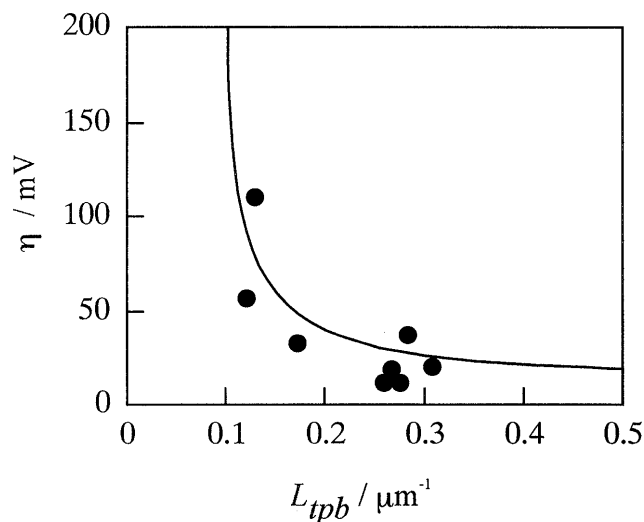
R_i の経時変化の様子は R_s のそれとよく類似している。このことから界面における粒成長はバルクの粒成長に影響を受けながら起きていることが示唆される。図 4 に示すように組成の異なる電極の粒成長速度は異なるにもかかわらず、図 15 に示すように R_i と R_s の比は一定となり、(4)式のような比例定数が 0.6 の直線となった。この値は電極の厚さなどに依存することが予想されるが詳しい考察は行っていない。

図 16 のような多孔質電極の断面の SEM 写真より、電解質に接触している粒子の粒径と接触面における径を測定し、図 17 のプロットから(5)式のような比例定数が 0.9 の比例関係にあることが分かった。

(4)式と(5)式により R_c と R_s も比例関係にあり、 R_c は R_s の 0.66 倍である。すなわち、界面における粒子は表面の粒子よりも粒径が小さく、粒成長が表面よりも抑制されていることが分かる。これは基板上にある粒子の粒成長は抑制されるという報告¹⁶⁾と一致している。

5.5 三相界面長の経時変化の推算

計算方法において述べたように L_{tpb} は R_s , R_i , 及び N_i の変化の速度定数を用いて推定することができる。電極粒子の粒径 R_s は(1)式により計算できるが、計算された R_s はそのまま推計には用いなかった。式は初期の段階のみを用いて計算したため、速度が遅い領域では計算値は実験値よりも大きな値になってしまう。そこで、粒径は 1250°C, 300 h のときの粒径以上にはならないものとして L_{tpb} の推計には用いた。 R_s を求めるとすべての組成、温度、焼結領域において(4)式が成り立つため R_i を求めることができる。 N_i は(3)式により求めることができる。この式も初期の領域のみを用いて計算を行ったために、 N_i は実験値よりも小さな値になってしまう。しかし N_i は過小評価しても L_{tpb} を小さく見積もることになり、過電圧の過小評価にはならないために R_s の計算で行ったような制限は設けなかった。これらの計算をもとに L_{tpb} の推計を行うことが可能となった。1000°C 及び 800°C において推計した L_{tpb} の経時変化を図 18 に示す。800°C においては L_{tpb} の減少はほとんど起きず、粒成長に伴う過電圧の増加はないことが分かる。一方 1000°C においては L_{tpb} は時間とともに減少していることが分かる。図 19 に以前報告した LSM8-1 電極の 850°C, 400 mA/cm² における L_{tpb} と過電圧の関係⁸⁾を示す。この図から L_{tpb} が 0.2 μm^{-1} のときの過電圧は 40 mV であることが分かる。本実験系で求められた L_{tpb} の経時変化を用いると初期 L_{tpb} が 1 μm^{-1} と仮定すると 1000°C においては 40000 h の運転を行った状態に相当する。1000°C における過電圧は 850°C におけるそれよりも小さい¹⁷⁾ので 1000°C において、40000 h 後も L_{tpb} の減

Fig. 18. Estimation of L_{tpb} at (a) 800 and (b) 1000°C.Fig. 19. The relationship between overpotential and L_{tpb} of LSM8-1 porous electrode (at 400 mA/cm², 850°C).

少に起因する劣化は40 mV以下と小さいことが分かる。この推計から SOFC の LSM 空気極において運転開始時の粒径が十分に小さく L_{tpb} が十分にあれば焼結による L_{tpb} の減少に起因する劣化は支配的でないことが分かる。

6. 結 論

SOFC 空気極において焼結が劣化に及ぼす影響を定量化するために LSM の焼結挙動について研究を行った。

多孔質電極において、初期における粒成長及び界面の粒子数の減少の速度は速く、これは凝集した1次粒子が互いに密に接触していたことに起因する。その後速度は遅くなるがこれは2次粒子同士はそれほど接触が密でないために物質移動が抑制されたためであると思われた。またペレットの粒成長速度定数も多孔質電極のそれとほぼ等しく、活性化エネルギーも約400 kJ/mol でほぼ等しいため、初期に観測される1次粒子の粒成長はち密ペレットのそれと同じ焼結過程であることが示唆された。

界面における粒成長は電解質基板が存在するために抑制される。また、表面の粒子の粒径と界面における粒子の跡の径は実験を行ったすべての組成、温度、時間において一定の比例関係にあった。この関係及び、表面粒子の粒径と界面における単位面積当たりの跡の個数の変化の速度定数の活性化エネルギーから、 L_{tpb} の経時変化の推計が可能になった。推計から焼結に起因する劣化は800°Cにおいては100000 h以上の運転でも無視できる。また、1000°Cにおいては40000 hの運転では三相界面の変化はあるものの過電圧に対する影響は小さいことが分かった。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、実験に御協力頂いた中央大学の小林謙一君に深く感謝致します。

References

- 1) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, 241-46 (1987).
- 2) A. Hammouche, E. Siebert and A. Hammou, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 367-80 (1989).
- 3) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Denki Kagaku*, **58**, 162-71 (1990).
- 4) J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *Solid State Ionics*, **52**, 303-12 (1992).
- 5) F. Umemura, K. Amano, H. Michibata and A. Kimura, *Denki Kagaku*, **63**, 128-33 (1995).
- 6) L. G. J. deHaart, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 507-17 (1991).
- 7) J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867-73 (1991).
- 8) H. Fukunaga, M. Ihara, K. Sakaki and K. Yamada, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1179-85 (1996).
- 9) K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohata, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Inukai, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **97**, 1327-33 (1989).
- 10) J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke and J. P. P. Huijsmans, *Solid State Ionics*, **66**, 285-93 (1993).
- 11) J. W. Stevenson, P. F. Hallman, T. R. Armstrong and L. A. Chick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 507-12 (1995).
- 12) M. Aizawa, H. Nishiyama, K. Eguchi and H. Arai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 677-81 (1996) [in Japanese].
- 13) A. Poirson, P. Decorse, G. Caboche and L. C. Dufour, *Solid State Ionics*, **99**, 287-95 (1997).
- 14) P.-L. Chen and I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1801-09 (1996).
- 15) E. G. Liniger and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C408-10 (1988).
- 16) R. K. Bordia and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 287-92 (1985).
- 17) J. W. Erning, T. Hauber, U. Stimming and K. Wippermann, *J. Power Sources*, **61**, 205-11 (1996).