

第2章 LSGMC 酸化物のイオン伝導性と電子伝導性についての検討

2.1 緒言

前章で述べたように、SOFCの低温作動化は材料選択や信頼性の向上から重要な課題である。この目的のために、YSZ電解質の薄膜化又はより高い酸素イオン伝導性を有する代替酸化物を電解質に用いたSOFCの研究開発が進められている。代替酸化物イオン導電体の中で、Aサイト(Laサイト)とBサイト(Gaサイト)にそれぞれSrとMgを添加したLaGaO₃ペロブスカイト酸化物が高いイオン伝導性とイオン輸率を有することが石原、滝田らによって見出されている^{1), 2)}。また、LaGaO₃のGaサイトへの少量のCo添加は、酸素イオン伝導性の向上に有効であることが見出されている³⁾。従来の研究においては、Coのような遷移金属カチオンの添加は電子伝導性が増加するため好ましくないと考えられていた。しかし、少量のCoをLaGaO₃に添加することによって発電セルの出力密度は飛躍的に向上し、600℃において最大出力密度は500mW/cm²に達するとの報告⁴⁾もあり、Coの少量添加は出力密度の向上という観点から好ましい⁵⁾。しかし、Coを添加することで部分電子伝導が発現する。

マイナーキャリアである電子と正孔(ホール)は化学的な漏れ酸素を生じるので、電子又はホール濃度を求めることは重要な意義がある。Choudhuryらによって化学的な漏れ酸素量と電子伝導性の関係が報告されている⁶⁾。一方、川田らは、Choudhuryらによる報告に基づき、SOFCの電解質材料として適用した際のYSZのエネルギー変換効率を報告した⁷⁾。また、横川らは電解質厚みと作動温度の関数としてYSZ、Sm₂O₃添加CeO₂(略称SDC)及びSrとMgを添加したLaGaO₃(略称LSGM)のエネルギー変換効率を計算した⁸⁾。この報告において、LSGMは高いイオン輸率を示すため、電解質厚みを5μmとかなり薄膜化しても高いエネルギー変換効率を得られることを報告している。よって、Co添加LSGM(略称LSGMC)についても、SOFC電解質材料への適用性を評価するためには、その電子伝導性とホール伝導性を評価する必要がある。

LSGMの部分電子伝導とホール伝導は数グループにより報告されている^{9)~11)}。部分電子伝導とホール伝導の酸素分圧依存性は、それぞれP_{O₂}^{1/4}とP_{O₂}^{-1/4}であり、この欠陥反応は酸素空孔濃度[V_O[•]]が1になると仮定して、式(2-1)で表わされる¹¹⁾。

$$O_o^x = 1/2O_2 + V_o^{\bullet} + 2e^- \quad (2-1)$$

分極法を用いると、LaGaO₃は広い酸素分圧(10⁵<P_{O₂}<10²⁵)で純酸化物イオン導電体であることが確認できる。KimらはHebb-Wagner法によって評価したLa_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃のホール伝導性と部分電子伝導性を報告した¹¹⁾。イオン輸率I_{ion}>0.99として定義されるLSGMの電解伝導領域は1000℃で10⁻²³であり、SOFCの電解質として安定に使用可能であることが示された。しかし、これまでLSGMCの部分電子伝導性とホール伝導性は報告されていない。そこで、本章においては、Co添加量を種々変化させた場合の部分電子伝導とホール伝導をイオンブロッキング法により求め、LSGMCにおけるCo添加が部分電子伝導に与える影響を検討するとともに、漏れ酸素に伴う電解質効率の低下について検討した。

2.2 実験

本研究で評価した試料は、原料粉末に La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 MgO 、 SrCO_3 、 CoO を用いて固相反応法で作製した。大気中、温度 1500°C で6時間の焼成を行い、電解質焼結体を得た。電解質焼結体はダイヤモンド研磨装置を使用して厚さ 1.0mm に加工した。作製した試料 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ のうち、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ の組成の試料を本研究では主に検討した。

全電気伝導率の測定のために、電解質焼結体を長方形に加工した後、白金ペースト（田中貴金属工業製 TR-7902）を試料の両面に塗布し、温度 900°C で30分焼き付けた。全電気伝導率の温度依存性は窒素雰囲気中において直流四端子法及び交流二端子法により測定した。二つの方法で求めた電気伝導率は誤差2%以内でよい一致を示した。部分電子伝導率はイオンブロッキング法により測定した。図2-1にイオンブロッキング法で用いた装置の概略図を示す。試料を厚さ 1mm までダイヤモンド研磨機で削り、白金ペースト（田中貴金属工業製 TR-7902）を両面に塗布した。その後、白金メッシュを取り付け、温度 900°C で30分焼き付けた。得られた試料はアルミナ管の上端に設置し、試料外周端のガスシールには熔融パイレックスガラス及びセラミックス接着剤（Amerco Products 社製 CERAMABOND571）を用いた。商用酸素は精製しないで参照ガスとして用い、可逆電極に 100ml/min で供給した。一定直流ポテンシャルはポテンシオ/ガルバノスタット装置（北斗電工製 HA-505）を用いて制御し、残余電流はデジタルマルチメータにより測定した。部分電子伝導率 (σ_{e1}) は次式により計算した。

$$\sigma_{e1} = (S/L) (\Delta I / \Delta V) \quad (2-2)$$

ここで、 S は電極面積、 L は厚み、 I は電流、 V は電圧である。酸素分圧はネルンスト式と印荷電圧により計算した。

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2\text{ref}} \exp(-4F\Delta E/RT) \quad (2-3)$$

ここで、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度である。

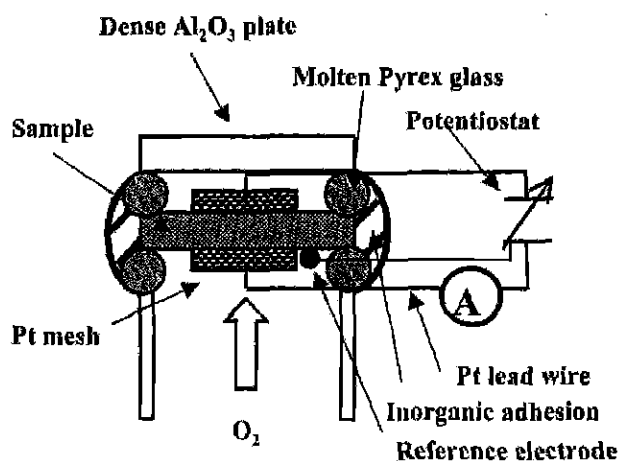


図2-1 イオンブロッキングセルの概略図

2.3 部分電子伝導性とホール伝導性の検討

図 2-2 に、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ の分極曲線の温度依存性を示す。電圧に対する電流の変化はイオンブロッキングセルの典型的な傾向を示した。すなわち、残余電流が徐々に増加し、一旦飽和した後、さらに電圧を上げると、また急に増加した。この結果は、本実験においてガスシール性が適切に維持されており、部分電子伝導性が印加電圧の増加によりホール伝導性から部分電子伝導性へ変化したことを示している。水崎らの報告¹²⁾によれば、部分電子伝導性の酸素分圧依存性は分極曲線の傾きと印加電圧から計算される。

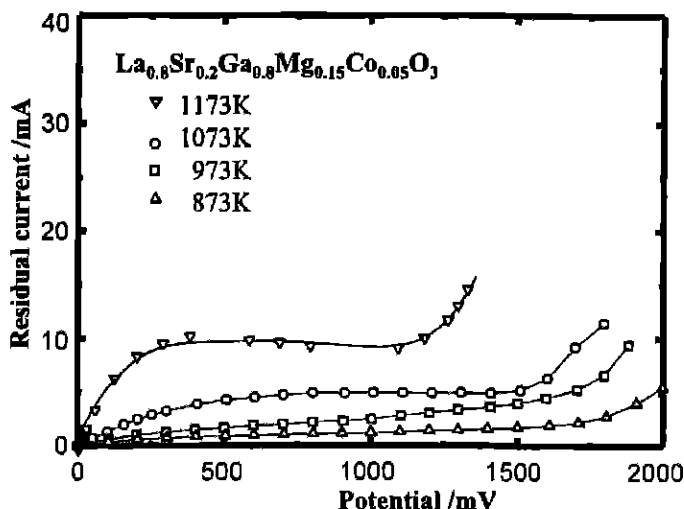


図 2-2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ における分極曲線の温度依存性

図 2-3 に、酸素分圧の関数として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ について求められた部分電子伝導率とホール伝導率を示す。電気伝導率はまず減少し、それから増加する。これはホール伝導と部分電子伝導にそれぞれ対応する。一方、高温 (> 900°C) での部分電子伝導とホール伝導の酸素分圧依存性は、それぞれ $P_{\text{O}_2}^{0.25}$ と $P_{\text{O}_2}^{-0.26}$ であり、 $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ と $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ とよい一致を示した。しかし、700°C 以下の温度域において、ホール伝導と部分電子伝導の酸素分圧依存性はそれぞれ約 $P_{\text{O}_2}^{0.08}$ と $P_{\text{O}_2}^{-0.08}$ へと変化する。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ のホール伝導と部分電子伝導の酸素分圧依存性は、それぞれ $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ と $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ と報告されていることから^{10, 11)}、高温域における LSGMC

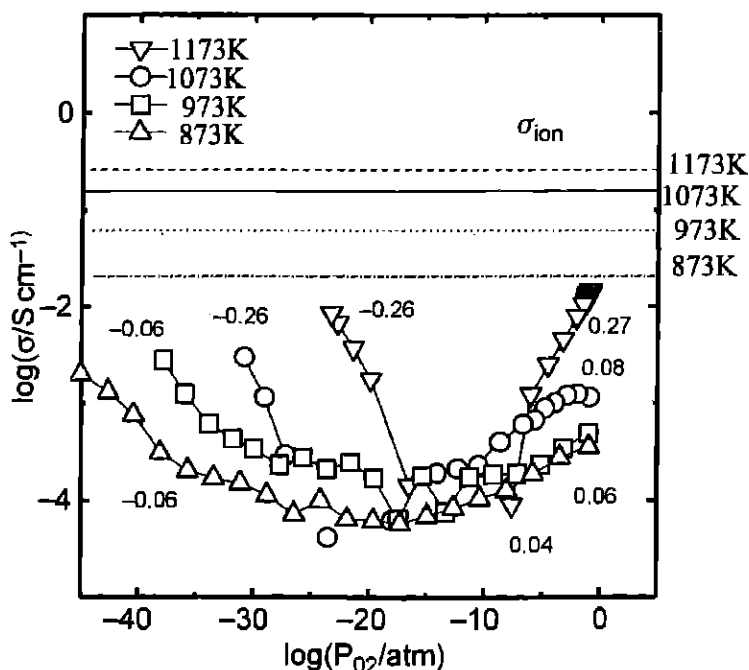
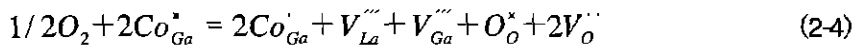


図 2-3 酸素分圧に対する $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ の部分電子伝導率とホール伝導率

の電子伝導とホール伝導の酸素分圧依存性は真性の半導体性によるものと考えられる。しかし、温度が下がると、電荷担体の濃度が Co 添加により増加して支配的となる。これは、部分電子伝導性が添加 Co により制御されたことによるものと考えられる。

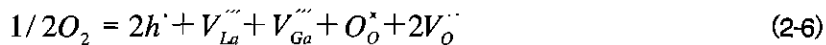
コバルトは+1~+4の価数を有している。また、三価のカチオンが LaGaO₃ ペロブスカイト構造の Ga サイトで安定であり、広い酸素分圧の広い範囲で価数+3の添加コバルトが存在していると考えられる。そのため、高酸素分圧域でのホールと低酸素分圧域での電子は、それぞれ Co⁴⁺と Co²⁺又は Co⁺を形成していると考えられる。二つの Co⁴⁺が形成されるとき、余剰酸素は格子中に入ると考えられる。仮に、酸素が空孔位置に入るとすると、式(2-1)が考えられる。式(2-1)によれば、ホール伝導性の酸素分圧依存性は P_{O₂}^{1/4}になる。この式は LSGM のホール伝導性に関して考えられたものである¹⁾。一方、酸素が格子位置に入ると仮定すると、カチオン空孔と二つのアニオン空孔が生成する。すなわち、この欠陥反応は式(2-4)で表わされる。



ここで、Co_{Ga}[•]は一つの電子ホールをトラップした Ga サイトでのコバルトを示す。トラップされたホールは次の式(2-5)により放出される。



仮に、二つのトラップされたホールが放出されるとすれば、式(2-4)は次式(2-6)のように簡潔に表わすことができる。



格子酸素の量が多いと仮定すると、仮定式(2-6)よりホール濃度は P_{O₂}^{1/2}に依存する。図2-3に示すように、ホール伝導の酸素分圧依存性の傾きは温度の低下とともに減少し、700℃より低い温度域で 0.06~0.09 に近づく。ホール伝導と部分電子伝導の酸素分圧依存性は p-n 転移の範囲内で小さくなると考えると、実験で得られたホール伝導の酸素分圧依存性(約 P_{O₂}^{0.08})は式(2-6)と良く一致する。ただし、600℃における酸素分圧依存性は P_{O₂}^{1/2}よりも若干小さくなっている。

一方、還元雰囲気において、Co³⁺は次式(2-7)に従って Co²⁺と Co⁺に還元するものと考えられる。



ここで、V_o[×]は酸素空孔の二電子トラップを示し、トラップされた電子は次式(2-8)及び式(2-9)で表わされる欠陥反応によって放出されるものと考えられる。



V'_o が主な欠陥と仮定すれば、部分電子伝導の酸素分圧依存性は $P_{O_2}^{-1/4}$ となるが、 V''_o が主な欠陥と仮定すれば、部分電子伝導の酸素分圧依存性は $P_{O_2}^{-1/6}$ になると考えられる。800℃以上の温度で観察された酸素分圧依存性はほぼ $P_{O_2}^{-1/4}$ である。それゆえ、LSGM に対して真性の電子濃度は式 (2-8) で表わされ、 V'_o と電子が $La_{0.9}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ の主な欠陥となる。しかし、700℃以下の温度において、実験で得られた部分電子伝導の酸素分圧依存性は $P_{O_2}^{-1/6}$ よりもかなり小さくなっている。これは、低温域における実験で得られたホール伝導及び部分電子伝導の酸素分圧依存性を考慮した式 (2-9) によって説明できると考えられるが、実験で得られた酸素分圧依存 ($P_{O_2}^{-0.07}$) は $P_{O_2}^{-1/6}$ と大きく異なる。それゆえ、式 (2-6) で表わされる欠陥反応の逆が考えられる。

$$V''_{La} + V''_{Ga} + O_o^* + 2V'_o = 1/2O_2 + 2e' \quad (2-10)$$

仮に、式 (2-10) を考えると、部分電子伝導の酸素分圧依存性は $P_{O_2}^{-1/2}$ となり、実験で得られた $P_{O_2}^{-0.07}$ に近いものとなる。しかし、LSGM 中の Co の価数及び酸素の不定比組成が明らかでないため、現状において LSGMC の部分電子伝導に関する欠陥反応モデルを明確に示すことはできない。一方、式 (2-6) 及び式 (2-10) は、LSGMC の部分電子伝導とホール伝導の酸素分圧依存性が低まった結果を分かり易く説明する式であると考えられる。

図 2-4 に、 $La_{0.9}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ の $P_{O_2}=10^{-30}$ atm における電子伝導率 (σ_e) と $P_{O_2}=1$ atm におけるホール伝導率 (σ_h) のアレニウスプロットを示す。酸素分圧依存性における変化と良く一致して、電子伝導率とホール伝導率は、 σ_e と σ_h のアレニウスプロットにおいて大きな屈曲を示した。700℃以上の温度域の σ_e と σ_h の活性化エネルギーはそれぞれ 3.8eV と 1.7eV と求められた。 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ について、部分電子伝導とホール伝導の活性化エネルギーはそれぞれ 4.14eV と 1.12eV と報告されている¹¹⁾。よって、今回求められた σ_e と σ_h の活性化エネルギーは、LSGM に対して真性の電荷担体としての値に近いと考えられる。一方、800℃以下の温度域での σ_e と σ_h の活性化エネルギーはそれぞれ 1.53eV と 1.17eV と計算された。概して、LSGM に対して真性の電子伝導の活性化エネルギーは、LSGM に対して外因性の電子伝導の活性化エネルギーよりも大きいことが確認された。また、低温域で活性化エネルギーが小さくなっていることから、温度が下がることにより、LSGM に対して外因性の電荷担体が支配的になったと考えられる。

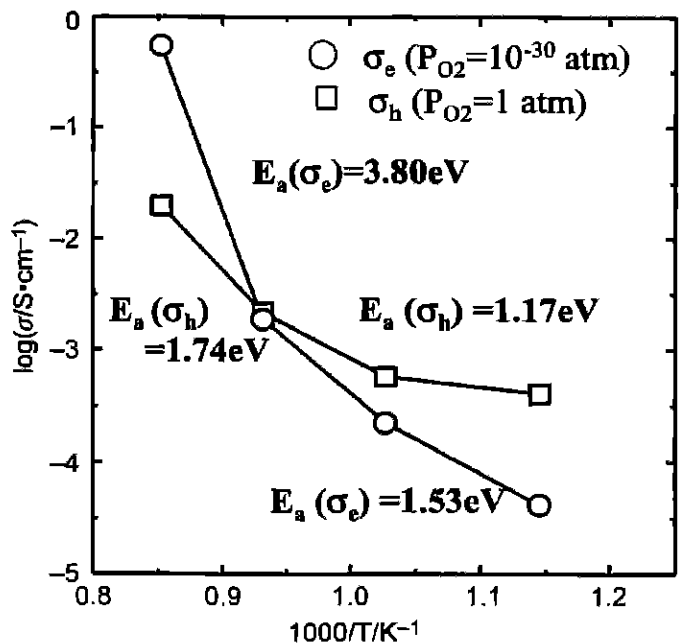


図 2-4 $La_{0.9}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ における部分電子伝導率 (σ_e) とホール伝導率 (σ_h) のアレニウスプロット

図 2-5 に、部分電子伝導率及びホール伝導率の測定結果に基づいて求めた $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ のイオン輸率の酸素分圧依存性を示す。 10^{-10}atm 以上の範囲において、 P_{O_2} の増加とともにイオン輸率は減少している。これはホール伝導性が支配的になったためであるが、 $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ においてもイオン輸率は 0.95 以上と高い値が得られている。一方、部分電子伝導性は 10^{-15}atm 以下の酸素分圧で支配的となり、イオン輸率が低下する。温度の低下によって部分電子伝導性とホール伝導性は低まり、イオン輸率 t_i が 0.99 以上となる電解伝導領域の P_{O_2} 範囲は拡大する。SOFC への適用性を考察する上で重要となるイオン輸率の平均値 t_i は、酸素分圧 $1\sim 10^{-21}\text{atm}$ の範囲で t_i を積分することで求められる。

図 2-6 に、イオン輸率の平均値に関する温度依存性の計算結果を示す。なお、図 2-6 には、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ ガス濃淡電池における起電力から求めたイオン輸率も併記して示す。部分電子伝導により求めたイオン輸率の平均値は実験を行った温度範囲において 0.99 以上となっているが、温度の低下とともに僅かに減少している。高温域で高いイオン輸率を示すのは Co^{3+} が温度低下でより安定に存在しているからと推測される。一方、部分電子伝導によるイオン輸率は $\text{H}_2\text{-O}_2$ 濃淡電池で求めた値とほぼ一致している。 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 濃淡電池で求めた値がやや小さい値となっているのは、後述する化学的酸素リークによる H_2 側の酸素分圧低下に起因すると考えられる。

次に、部分電子伝導性への Co 添加の影響について検討した結果を述べる。図 2-7 に、Co 添加量 X の関数として、温度 800°C における $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の分極曲線を示す。Ga サイトへの Co 添加量が増えるとともに残余電流が増加する。これは、Co 添加量が増えると部分電子伝導性が增大することを示している。特に、残余電流は Co 添加量が 0.085 以上で大きくなり、I-V 特性は真性半導体の特性に近いものとなる。図 2-7 に示した分極曲線に基づき、部分電子伝導率を計算した結果を図 2-8 に示す。 $X=0.85$ より少ない Co 添

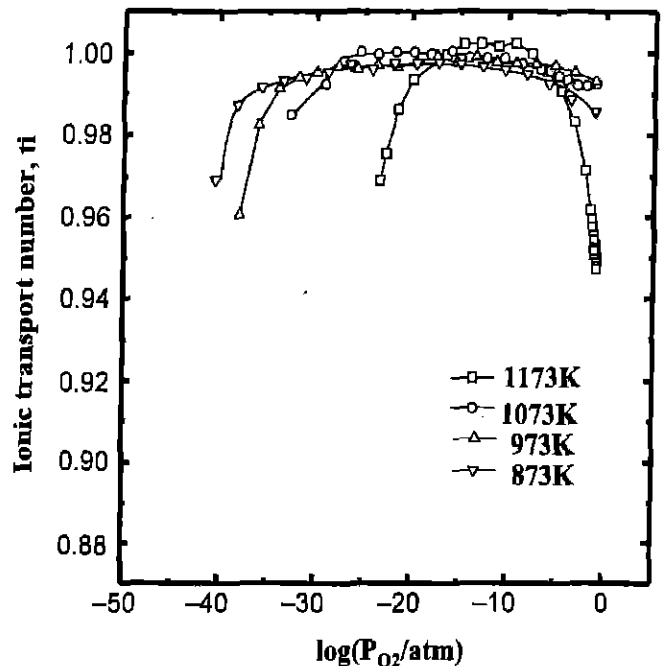


図 2-5 イオンブロッキング法により測定した $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ のイオン輸率の酸素分圧依存性

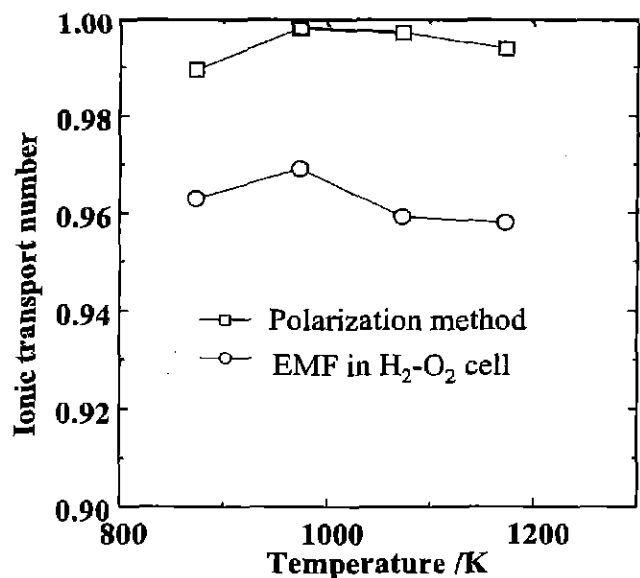


図 2-6 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ の平均イオン輸率の温度依存性

加量の試料においてホール伝導性と部分電子伝導性が明瞭に発現するが、部分電子伝導とホール伝導の酸素分圧依存性はCo添加量の増加とともに低まる。特に、 $X=0.1$ のCo添加量の試料において、部分電子伝導とホール伝導の酸素分圧依存性はそれぞれ $P_{O_2}^{0.041}$ と $P_{O_2}^{-0.10}$ と小さい。Co添加により生成したホールと電子の濃度は $X=0.1$ で高くなり、部分電子伝導性とホール伝導性は真性半導体に近い値を示すようになる。対照的に、 $X=0.085$ まではCo添加量とは無関係に、 $P_{O_2}^{1/4}$ に近い部分電子伝導の酸素分圧依存性を示している。温度800℃においては、LSGMに対して真性の電子濃度がCo量の減少によってもたらされる外因性の電子濃度よりも高いか、あるいは酸素空孔 V_O' が支配的になっているものと考えられる。

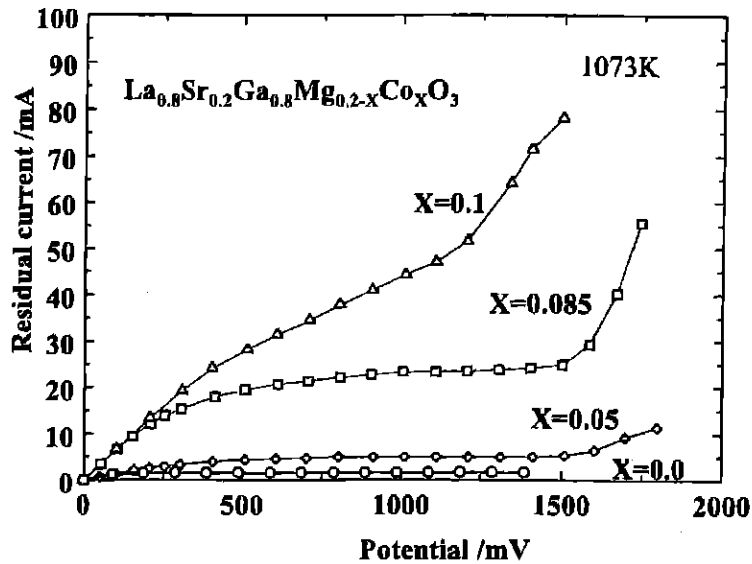


図 2-7 1073K における $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Co_xO_3$ の分極曲線

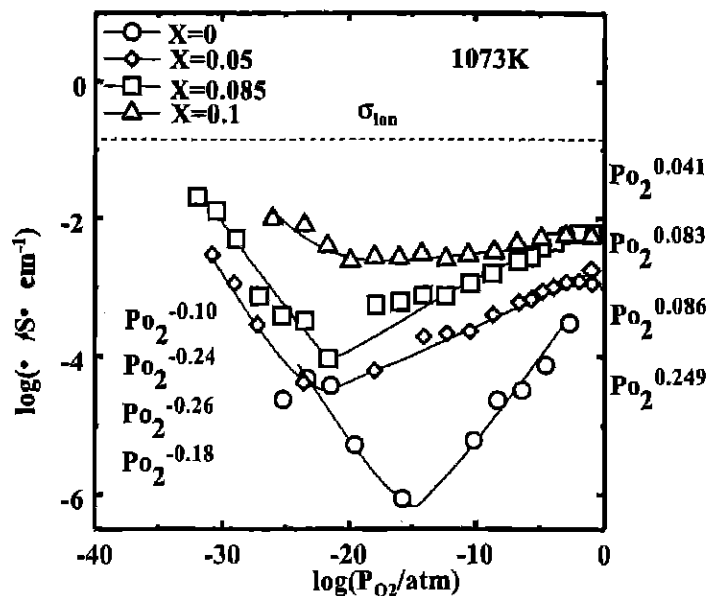


図 2-8 1073K における $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Co_xO_3$ の電子伝導率

図2-9に、Co添加量Xの関数として、温度800°Cにおける $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の $P_{\text{O}_2}=10^{-30}$ atmでの部分電子伝導率(σ_e)、 $P_{\text{O}_2}=1$ atmでのホール伝導率(σ_h)、イオン伝導率(σ_i)を示す。Co添加量が増えると、電子伝導率が大きくなるが、イオン伝導率も大きくなり、Co添加はイオン伝導性の向上に効果を発揮することが確認された。コアシェルモデルを用いた理論計算によって、酸素空孔がGaサイトに添加されたMgの周囲でトラップされることが報告されている¹⁹⁾。よって、GaサイトへのCo添加によりトラップされる酸素空孔量が減少し、イオン伝導率の向上をもたらしたと考えられる。しかし、Coの過剰添加は部分電子伝導性とホール伝導性が発現することから、最適な添加量が存在し、 $X=0.05\sim 0.085$ の範囲にあると考えられる。

図2-10に、Co添加量Xの関数として、800°Cにおける $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ のイオン輸率の酸素分圧依存性を示す。Co添加量の増加により部分電子伝導性が高まるため、高酸素分圧域でイオン輸率は低下した。とりわけ、Co添加量 $X=0.085$ 以上の試料において高酸素分圧域のイオン輸率が著しく低下した。しかし、各試料のイオン輸率は0.95以上と高く、Co添加量 $X=0.1$ でもイオン伝導性が支配的である。

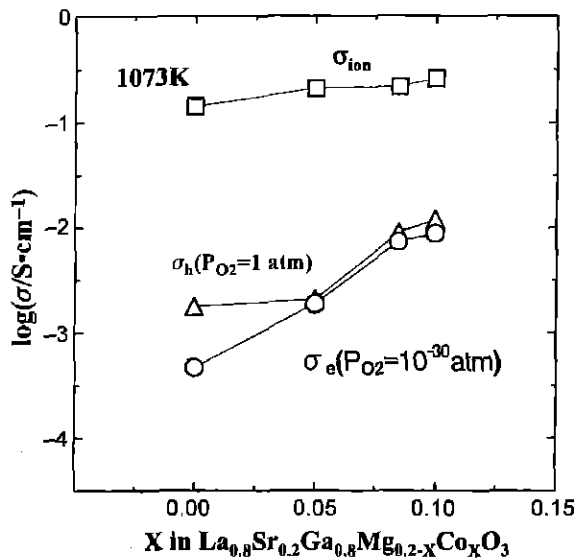


図2-9 1073Kにおける $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の電子伝導率(σ_e)、ホール伝導率(σ_h)及びイオン伝導率(σ_i)

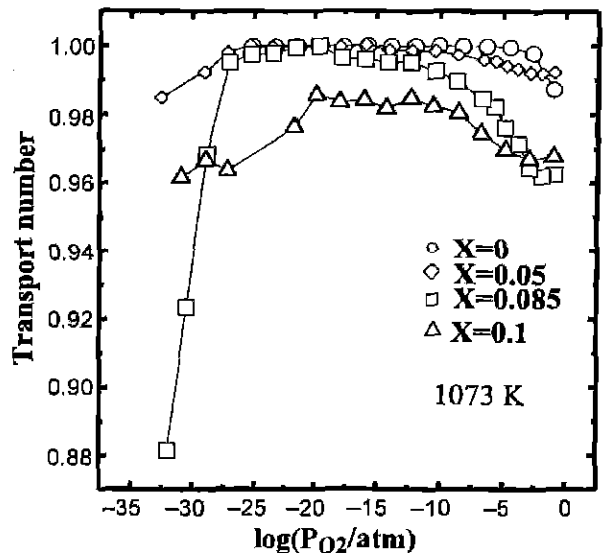


図2-10 1073Kにおける $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ のイオン輸率の酸素分圧依存性

図2-11に、Co添加量Xの関数として、温度800°Cにおける $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の平均イオン輸率を示す。なお、比較のため $\text{H}_2\text{-O}_2$ 濃淡電池の起電力から求めたイオン輸率も併記する。分極法により求められたイオン輸率は濃淡電池の起電力より求められたものとはほぼ同様な傾向を示した。しかし、Co添加量が多くなると、濃淡電池の起電力より求められたイオン輸率は分極法で求められた値より小さくなった。これは、白金電極の過電圧と化学的漏れ酸素により説明することができる。Co添加量が増えると、部分電子伝導性とホール伝導性が高まるため、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ セルは部分的に短絡し、内部回路ができる。その結果として、濃淡電池の起電力は電極過電圧により大きくなった抵抗損で理論起電力よりも低くなる。さらに、化学的漏れ酸素も H_2 側の酸素分圧を下げる。よって、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 濃淡電池の起電力は分極法から求められるものより小さくなる。いずれの場合においても、10mol%のCo添加まで、LSGMCではイオン伝導性が支配的であることを示している。

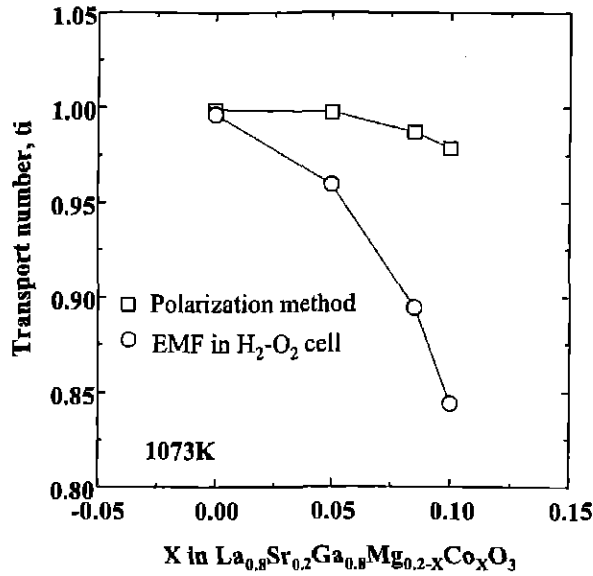


図 2-11 Co 添加量に対し $P_{\text{O}_2}=0.21\sim 10^{-21}$ atm の範囲における LSGMC の平均イオン輸率

2.4 酸素透過と電解質のエネルギー変換効率

部分電子伝導性とイオン伝導性が高まると、化学的漏れ酸素量が増える。化学的漏れ酸素は電気負荷無しで燃料の一部を消費するため、化学的漏れ酸素量は燃料電池のエネルギー変換効率に影響を及ぼす。従って、この化学的漏れ酸素の評価は、燃料電池の電解質材料への適用性を判断する上で重要である。

LSGMC の酸素透過量を Choudhary と Patterson の報告⁶⁾に従って計算した。電解質厚み (L) に対する端子電圧 (ΔE) と酸素フラックス ($J_{\text{O}^{2-}}$) の関係は次の式 (2-11) ~ 式 (2-13) により表わされる。

$$\Delta E = -\frac{RT}{2F} \int_{a_0^I}^{a_0^{II}} \frac{\sigma_{\text{O}^{2-}}}{r\sigma_e - \sigma_{\text{O}^{2-}}} d \ln a_0 \quad (2-11)$$

$$J_{\text{O}^{2-}} = -\frac{rRT}{2FL} \int_{a_0^I}^{a_0^{II}} \frac{\sigma_e \sigma_{\text{O}^{2-}}}{r\sigma_e - \sigma_{\text{O}^{2-}}} d \ln a_0 \quad (2-12)$$

$$J_{\text{ext}} = \left(1 + \frac{1}{r}\right) J_{\text{O}^{2-}} \quad (2-13)$$

ここで、 a_0^I と a_0^{II} は酸素活性、パラメータ r はイオン電流密度と電子電流密度の比である。よって、化学的漏れ酸素量 ($J_{\text{O}^{2-}\text{leak}} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) は次式 (2-14) で表わされる。

$$J_{\text{O}^{2-}\text{leak}} = -\frac{J_{\text{O}^{2-}}}{4Fr} \quad (2-14)$$

上記において注意すべき点は、酸素イオンと電子が移動する方向は電気的中性則に基づくと逆になるため、 r が負の値をとることである。

図 2-12 に、Co 添加量 X 及び電解質厚みをパラメータとして、酸素分圧 $0.21 \sim 10^{-21}$ atm、温度 800°C における $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の化学的漏れ酸素量を電子伝導率、イオン伝導率及びホール伝導率に基づき計算した結果を示す。全ての試料において化学的漏れ酸素量は電解質厚みが薄くなると増加した。特に電解質厚みが $10 \mu\text{m}$ 以下になると、化学的漏れ酸素量は著しく増加した。薄膜電解質での化学的漏れ酸素量が増加した理由としては、試料内の酸素分圧勾配が大きくなり、 r の値が大きくなったためと考えられる。LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) の場合、化学的漏れ酸素量は無視できるほど小さいが、Co 添加量を増やすと大きくなる。これは電子とホール伝導性が高まったことに起因する。 $1 \mu\text{m}$ 厚みの $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ を流れる化学的漏れ酸素量は $150 \mu\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ と大きい。しかし、厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上あれば、Co を $10\text{mol}\%$ 添加した場合でも化学的漏れ酸素量は無視できるほど小さいものとなっている。いずれにしても、Co の過剰添加は酸化物イオン伝導体として好ましくなく、最適添加量は $5 \sim 8.5\text{mol}\%$ の範囲にあると考えられる。

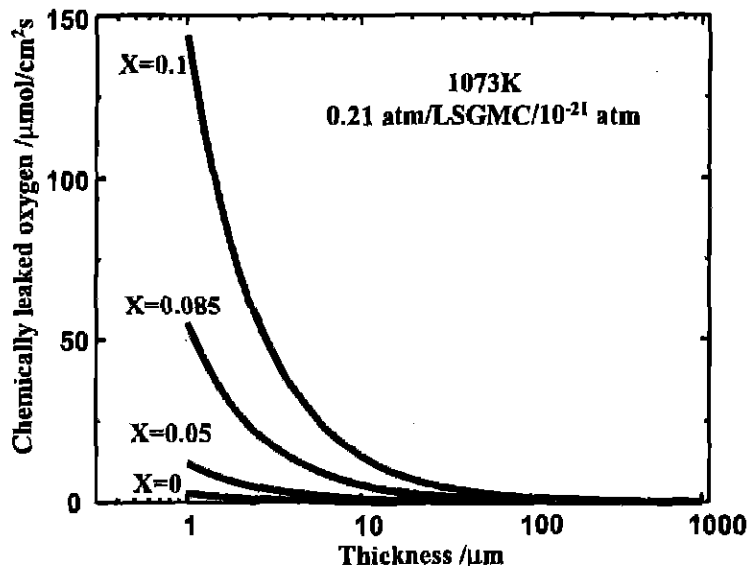


図 2-12 1073K、 $P_{\text{O}_2}=0.21 \sim 10^{-21}$ atm における $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の化学的漏れ酸素量

川田らにより SOFC に適用する電解質のエネルギー変換効率の計算式が提案されている⁷⁾。

$$\varepsilon = \frac{J_{\text{ext}} \Delta E}{J_{\text{O}_2} (RT/4F) \ln(P_{\text{O}_2}^{\text{I}} / P_{\text{O}_2}^{\text{II}})} \quad (2-15)$$

ここで、 J_{ext} は電流密度である。

図 2-13 に、式 (2-15) を用いて計算した温度 800°C 、電流密度 $0.8 \text{A}/\text{cm}^2$ の条件における LSGMC のエネルギー変換効率を示す。Co 添加量が多いほど、最高のエネルギー変換率が得られる電解質の厚みは大きくなり、また最高のエネルギー変換効率の値は小さくなった。しかし、 $8.5\text{mol}\%$ の Co 添加の場合でも、 0.8 以上のエネルギー変換効率を得られ、 $5\text{mol}\%$ の Co 添加、厚さ $100 \mu\text{m}$ の場合で約 0.9 のエネルギー変換効率の最大値が得られた。厚さ $100 \mu\text{m}$ の LSGM について、温度 800°C 、電流密度 $0.5 \text{A}/\text{cm}^2$ の条件におけるエ

エネルギー変換効率が 0.93 と計算されたとの報告がある¹⁰⁾。よって、この報告との比較から、LSGMC において Co 添加により発現する電子伝導性とホール伝導性は、Co 添加量が 8.5mol% より少なければ、エネルギー変換効率を大きく損なうことにはならないと判断される。また、LSGMC を SOFC の電解質として用いる場合、エネルギー変換効率の観点において、過度の薄膜化は有効ではなく、100 μm 前後~200 μm までの範囲の厚みで使用するのが有効と考えられる。

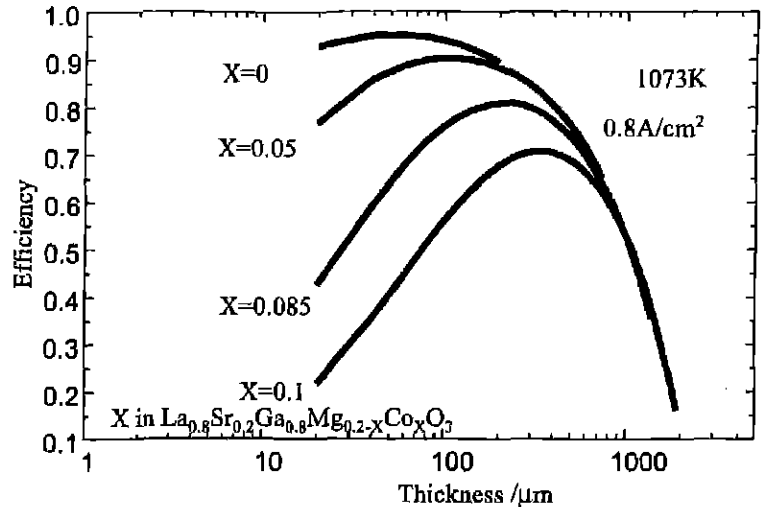


図 2-13 1073K、 $P_{O_2}=0.21\sim 10^{-21}\text{atm}$ における $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の理論エネルギー変換効率

2.5 本章のまとめ

低温作動 SOFC の電解質材料としての使用が検討されている LaGaO_3 系酸化物について、その Ga サイトへの Co 添加が部分電子伝導性とイオン伝導性に及ぼす効果を検討し、以下の知見を得た。

1. LSGMC 酸化物の部分電子伝導率とホール伝導率をイオンブロッキング法により求めた。Co の添加によって、高酸素分圧域及び低酸素分圧域においてそれぞれ電子、ホールを生成するため、LSGMC の電気伝導性は Co の添加量の強い影響を受ける。しかし、温度 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上では、LSGM として真性の電荷担体濃度は、Co 添加でもたらされるものより高い。そのため、温度が高くなると、電子伝導性は外因性のものから真性のものに変化する。イオン伝導性は Co 添加量が増えるとともに高まるが、電子伝導性はさらに著しく高まる。そのため、Co の過剰添加は SOFC 電解質材料としての適用を考えると好ましくない。
2. Co 添加量と電解質厚みをパラメータとして化学的漏れ酸素量を計算すると、Co 添加量を 5~8.5mol%、厚さを 10 μm とすれば、化学的漏れ酸素量は無視できるほど小さい。
3. Co 添加量と電解質厚みをパラメータとしてエネルギー変換効率を計算すると、5mol%Co 添加、電解質厚み 100 μm 、電流密度 0.8A/cm²、温度 800 $^{\circ}\text{C}$ の条件で最大のエネルギー変換効率として約 0.9 が得られた。この結果、 LaGaO_3 系酸化物への Co 添加は出力密度の向上に有効であり、低温作動 SOFC の電解質材料として有望であることが確認された。

引用文献

1. T.Ishihara, H.Matsuda, Y.Takita, *J.Am.Chem.Soc.*, 116, 3801 (1994)
2. K.Huang, R.Tichy, J.B.Goodenough, *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 2565 (1998)
3. T.Ishihara, H.Furutani, M.Honda, T.Yamada, T.Shibayama, T.Akbay, N.Sakai, H.Yokokawa, Y.Takita, *Chem. Mater.*, 11, 2081-2088 (1999)
4. T.Ishihara, T.Shibayama, M.Honda, H.Nishiguch, Y.Takita, *Chem.Commun.*, 1227 (1999)
5. J.Akikusa, K.Adachi, K.Hoshino, T.Ishihara, Y.Takita, *J.Electrochem.Soc.*, 148, A1275-1278 (2001)
6. N.S.Choudhury, J.W.Patterson, *J.Electrochem.Soc.*, 117, 1384 (1970)
7. T.Kawada, T.Horita, N.Sakai, B.A.van Hassel, H.Yokokawa, M.Dokiya, *SSI Lett.*, 4 (2), 6 (1993)
8. H.Yokokawa, N.Sakai, T.Horita, K.Yamaji, *Fuel Cell*, 1, 117 (2001)
9. R.T.Baker, B.Gharbage, F.M.B.Marques, *J.Electrochem.Soc.*, 144, 3130 (1997)
10. K.Yamaji, T.Horita, M.Ishikawa, N.Sakai, H.Yokokawa, M.Dokiya, *Proc.Electrochem.Soc.*, 97, 1041 (1997)
11. J.H.Kim, H.I.Yoo, *Solid State Ionics*, 140, 105 (2001)
12. J.Mizusaki, K.Fueki, *Revue de Chimie Minerale*, 17, 356 (1980)
13. M.S.Khan, M.S.Islam, D.Bates, *J.Phys.Chem.B*, 102, 3099-3104 (1998)