固体電解質燃料電池用カソード微構造と電極性能に及ぼす通電処理の影響

佃 洋・山下晃弘・長谷崎和洋

三菱重工業(株)技術本部長崎研究所, 851-03 長崎県長崎市深堀町 5-717-1

Effect of Current-Flow Treatment on the Microstructure and Polarization Change of Cathode of Solid Oxide Fuel Cells

Hiroshi TSUKUDA, Akihiro YAMASHITA and Kazuhiro HASEZAKI

Nagasaki Research & Development Center, Technical Headquarters, Mitsubishi Heavy Industries Ltd.,
5-717-1, Fukahori-machi, Nagasaki-shi 851-03

In order to study the reaction area of the cathode of solid oxide fuel cells, the changes in microstructure of the cathode with a current-flow treatment were investigated. Cathode samples ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 + 10 \text{ mass\% ZrO}_2$) with two different microstructures were prepared. Decrease of cathodic polarization by the current-flow treatment was observed. The observations of microstructure change of the cathode suggested that the movement of oxygen ion and vacancy took place at boundary between electrolyte and cathode. The reason of decrease of cathodic polarization by current-flow treatment was discussed.

[Received February 28, 1997; Accepted July 4, 1997]

Key-words : SOFC, Cathode, Microstructure, Three phase boundary, Polarization, Current-flow treatment

1. 緒 言

固体電解質燃料電池は、高効率発電システムとして期待されており、開発が急速に進められている。固体電解質燃料電池の変換効率は、電解質と電極の部分で生じる抵抗過電圧と活性化過電圧ならびに濃度過電圧で決まる内部抵抗に大きく影響される。このため、固体電解質燃料電池の実用化には内部抵抗、特に電解質と電極の界面部分での酸素の酸化還元反応に関係する活性化過電圧の低減が重要になる。カソードでは、酸素の還元反応が3相（電解質/電極/気相）界面で生じていると考えられている^{1),2)}が、現在のところ十分に検証されているとは言えない。反応領域を明らかにすることは、電極構造の最適化を進めるうえで重要と考えられる。

本研究では、カソードでの還元反応の生じる領域を検討するために短時間に電極特性が大きく変化する現象である通電処理を取り上げた。通電処理による電極特性の変化は、多くの研究者が指摘している現象である^{3),4)}が、微構造変化との関係を検討した例はない。そこで、通電処理前後の微構造を観察し、通電処理が界面部の微構造に及ぼす影響を検討した。更に、通電時のカソードにおける還元反応の生じる領域と通電処理による電極特性の変化の要因を考察した。

2. 実験方法

2.1 原料と成膜条件

カソード材料は、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ に10 mass%のYSZ (8 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 ; 平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$) を添加して用いた。微構造の異なる電極を作るために $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ として平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ と $0.8 \mu\text{m}$ の2種類の粉体を使用した。それぞれの混合粉体から、ドクターブレード法とスクリーンプリント法によりそれぞれ膜状に成形した。次に、電解質のYSZ (8 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2) 上に膜状のカソードをはり付けた後に焼成した。焼成条件は、大気中で 1300°C で2h保持とした。

2.2 電極性能の評価

焼成後の材料は、Ptペーストを用いて対極と参照極を製膜し、更に各電極にPtメッシュとPt線を用い集電と電流の取り出しを行った。図1に試料の概観図を示す。測定試料を

1000°C まで昇温したのち、カレントインターラプション法により電流-電圧特性を評価した。測定終了後、温度を 1000°C に保ったまま、電流密度 0.5 A/cm^2 で電流を18.5h通電した。通電処理後引き続きカレントインターラプション法により電流-電圧特性の測定を再度行った。また、得られた電流密度と過電圧の関係から交換電流密度を推定した⁵⁾。

2.3 微構造の観察

電極性能評価前後の試料の表面には、肉眼でははく離等の大きな損傷は認められなかった。そこで、試料の微構造の観察を行った。通電処理前後の試料を、ダイヤモンドカッターで $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ に切断した後に樹脂埋めし、最終的に $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて研磨した。通電処理前の試料観察には、電極性能測定試料と同一条件で調製した試料を用いた。

微構造の観察により、カソードと電解質と気相の3相界面量、カソードと電解質の2相界面量及び3相界面の曲率半径

Fig. 1. Appearance of the specimen.

を計測した。同時に2相界面の形状変化を観察した。3相界面量 (L_A) と2相界面量 (A_A) の算定には以下の式を用いた⁶⁾。

$$L_A = \frac{\pi}{2} \bar{N}_L \quad (1)$$

$$A_A = \bar{L}_L \quad (2)$$

L_A : 3相界面量 (μm^{-1})

$\bar{N}_L$: 試料断面の単位長さ当たりの3相界面の平均点数 (μm^{-1})

A_A : 2相界面量 (—)

$\bar{L}_L$: 試料断面の単位長さ当たりの2相界面の平均長さ (—)

試料断面の観察より直接得られる情報は N_L と L_L であり、本研究では1000倍に拡大した反射電子像により観察した。観察点数は8視野以上とし、平均値は測定点を正規確率紙上にプロットし、存在確率50%の値を用いた。また、カソードは $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ と YSZ の混合物であるので、電解質とカソードの界面には YSZ 粒同士の界面が存在する。電解質とカソード中の YSZ が直接接している部分は、2相界面や3相界面としての機能はないと考えられる。後に示す界面部の観察結果より、カソード中の YSZ 粒子が界面部分に濃縮する傾向は認められなかった。したがって、真の界面量は測定からの推定値とカソード中の LSM の体積分率の積と考えられる。しかし、本研究では通電処理前後の界面量の変化を観察することを目的としており、これらの補正を行っていない。

3相(電解質/カソード/気相)界面の曲率半径は、28000倍に拡大した写真より算出し、測定点10点以上として平均値を界面量と同様の方法により求めた。また、界面での組成変化を観察するために、オーシェ電子分光分析法により元素分布を調べた。

3. 結果と考察

測定した試料は、カソードの $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ の原料粉体の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ の試料を Sample A とし、 $0.8\mu\text{m}$ の試料を Sample B とした。

3.1 通電処理による電極性能の変化

両試料の通電処理前後の電流-過電圧特性を図2に示す。また、電流-過電圧特性より得られた交換電流密度を表1に示す。通電処理により交換電流密度が、Sample A で約28倍に、

Fig. 2. Cathodic polarization curves for two different cathodes at 1273 K in air. (a) Sample A, (b) Sample B.

Table 1. Properties of Samples

	Sample A		Sample B	
	As-sintered	After treatment *	As-sintered	After treatment *
Three phase boundary (μm^{-1})	0.42	0.58	0.39	0.50
Two phase boundary (—)	0.23	0.29	0.13	0.39
Radius of curvature at three phase boundary (μm)	0.22	0.11	0.25	0.12
Exchange current density (mA/cm^2)	0.9	25.1	2.4	10.1

* Current-flow treatment at $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ for 18.5 h (at 1273K)

Sample B で約4倍にそれぞれ増大している。

3.2 通電処理前後による微構造変化

3.2.1 3相界面量

図3に示す観察例より、 N_L を算出した。両試料の N_L の通電処理前後の変化を図4に示す。 N_L の分布はほぼ正規分布則にしたがっており、通電処理により N_L は大きくなる。得られた N_L の平均値より、(1)式を用いて L_A を算出し表1にあわせて示した。この結果、通電処理により3相界面量が Sample A で約40%、Sample B で約30%それぞれ増大していた。

Fig. 3. Backscattered electron images of the Sample B. (a) As-sintered, (b) after current-flow treatment.

Fig. 4. Changes of the distribution of the three phase boundary length by the current-flow treatment. (a) Sample A, (b) Sample B.

Fig. 5. Changes of the distribution of the two phase boundary length by the current-flow treatment. (a) Sample A, (b) Sample B.

3.2.2 2 相界面量

2 相界面量も 3 相界面量と同様に 1000 倍の観察結果より L_L を測定し、結果を図 5 に示した。 L_L の分布も正規分布則にしたがっており、通処理電により L_L は大きくなる。得られた L_L の平均値より、(2)式を用いて A_A を算出し表 1 に示した。この結果、通電処理により 2 相界面量が Sample A で約 20%、Sample B で約 40%それぞれ増大していた。

3.2.3 3 相界面の曲率半径

界面部の観察例を図 6 に示す。これらの観察より、3 相界面部の曲率半径を測定した結果を図 7 に示す。各曲率半径の分布は正規分布則にしたがっており、平均値を算出し表 1 に示した。曲率半径は通電処理により、通電前の曲率半径から半分程度に縮小している。

3.2.4 2 相界面の状態

図 6 に示す界面部の観察より、通電処理後の試料で 2 相界

Fig. 6. Scanning electron images of Sample A. (a) As-sintered, (b) after current-flow treatment.

Fig. 7. Changes of the distribution of the radius of curvature at the three phase boundary by the current-flow treatment. (a) Sample A, (b) Sample B.

面にポイドが観察された。ポイドの生成は、観察試料の約半数に認められた。

3.3 通電処理中の酸素還元反応部分の推定

通電処理中に生じた微構造の変化から、酸素の還元反応が生じた領域を推定する。微構造の観察結果は、3 相界面量と 2 相界面量の増大を示している。すなわち、カソードと電解質の接触面積が増大しており、通電処理中にカソードの焼結が進んだものと考えられる。図 3 で観察される変化として、通電処理

による反射電子像の黒色部分すなわち気孔部分の減少がある。この現象も、通電処理による焼結の進行を示すものと考えられる。カソードは1300°Cで電解質に焼結しており、測定温度では安定と考えられるが、通電時のジュール熱による温度の上昇等により焼結が進んだものと考えられる。しかし、通電処理時に生じた界面量の増大を焼結現象のみで説明すると、3相界面の曲率半径の縮小と矛盾が生じる。焼結が進行すればネック(3相界面)部の曲率半径は増大し、図7に示した結果と異なるものと考えられる。界面量が増加し、3相界面の曲率半径が縮小する現象として、焼結の進行と同時に3相界面にボイドが生成することが考えられる。通電処理中は電解質中を酸素イオンが移動している。電解質中の酸素イオンの移動は空孔機構⁷⁾によると考えられ、酸素イオンの流れと対向した酸素空孔の流れが存在する。酸素イオンは、3相界面あるいは2相界面から以下の経路で電解質に入ると考えられる。

- (1) 酸素イオンが、3相界面近傍から直接電解質に入る。
 - (2) 酸素イオンが、3相界面からカソードと電解質界面を拡散し、2相界面から電解質に入る。
 - (3) 酸素イオンが、カソードの結晶構造中を拡散し、2相界面から電解質に入る。
- (1), (2)の場合には、酸素イオンの対向流として酸素空孔が3相界面に集まり、酸素空孔の集積であるボイドが形成される可能性がある。

また、2相界面で観察されたボイドは、(2), (3)の場合に発生する可能性がある。2相界面で酸素イオンが電解質に入るとすると、その対向流である酸素空孔が電解質から排出される。この酸素空孔は、カソードのペロブスカイト構造に取り込まれるか、あるいはカソードと電解質界面を拡散して3相界面に達する。このとき、ペロブスカイト構造中あるいは3相界面への酸素空孔の流れが多くなり、単位時間当たりに拡散できる量を超えると酸素空孔が集積しボイドが生成する。このように、通電処理後の2相界面で観察されたボイドの生成と3相界面の曲率半径の縮小は、酸素空孔の集積により生じたと考えられる。以上の推論でカソードと電解質界面における、通電中の酸素空孔の流れを図8に示す。したがって微構造の観察結果から、通電処理中の酸素の還元反応は、2相界面と3相界面の両方で生じた可能性がある。

3.4 通電処理による電極性能への影響

カソードに通電処理を行い過電圧が低下し、交換電流密度が増大した。この現象は、通電中に生じた変化が影響している。図4、図5ならびに図7に示した通電処理により生じた微構造変化は、界面量の増大と3相界面部の曲率半径の縮小である。界面量と交換電流密度の関係を図9に示すが、3相界面量が多

Fig. 8. Schematics of the oxygen vacancy movement at the boundary between the cathode electrode and electrolyte.

Fig. 9. Relation between the exchange current density and the quantity of the phase boundary. (a) Three phase boundary, (b) two phase boundary.

くなると交換電流密度が増加する傾向が認められる。逆に、2相界面量と交換電流密度の間には明確な傾向は認められない。先に示したように3相界面で酸素還元反応が生じていた微構造的特徴が観察されており、3相界面が主として通電処理中に酸素還元反応が生じていた領域である可能性が高い。しかし、通電処理による電極性能の変化は、交換電流密度が4倍から28倍の増加を示しており、たかだか40%程度の3相界面量の増加のみでは説明できない。図7に示した通電処理による3相界面の曲率半径の縮小は、3相界面の質的な変化が生じた可能性を示している。空孔濃度は曲率半径に反比例することから、小さな曲率半径を持った3相界面は空孔濃度が高くなっており⁸⁾、酸素イオンが3相界面に入りやすくなっている可能性があると考えられる。通電処理により3相界面の曲率半径が半分程度まで縮小したから、3相界面の空孔濃度はほぼ2倍になっている可能性がある。しかし、3相界面の空孔濃度が2倍になり、酸素イオンを取り込む可能性が空孔濃度に比例して2倍になったと仮定しても、通電処理による交換電流密度の増加は十分に説明できない。したがって、観察した微構造の形態変化以外の原因が電極性能に影響したと考えられる。

図10に通電処理前後のオージェ電子分光分析法による観察結果を示す。オージェ電子分光分析法により、通電処理前後のカソードと電解質界面の状態を各4点観察し比較したが、界面部にカソード中のYSZ粒子が濃縮する傾向は認められなかった。図10では、Laに比較してMnの信号が弱く、Mnの分布を観察するために感度を高めて観察を行った。このため周囲からの回り込みのオージェ電子を放出しやすい樹脂部分からの信号が増え、LaとMnの分布が異なってみえる。両観察とも、写真中央の電解質とカソードが接触した部分は、樹脂からの信号はなく、通電処理前後での状態の比較ができる。

通電処理前の試料では、カソードと電解質の界面は明瞭であり変質部は認められない。これに対して通電処理後の試料は、界面部カソード側にMnの消失した領域が認められる。この部分は、ボイドが生成している領域と一致しており、Mnの消失には酸素イオンと酸素空孔の拡散が関係しているものと考えられる。また、Thampiら⁹⁾はMnを電解質中に拡散させる

* Current-flow treatment at 0.5 A/cm² for 18.5 h (at 1273K)

Fig. 10. Auger electron spectroscopy images of the Sample B.

と、電極性能が向上することを報告しており、電極部分の Mn が電解質内に拡散し電極性能を改善した可能性がある。

4. 結 言

微構造の異なるカソードに通電処理を行うことで、電極特性が改善され、同時に微構造が変化した。微構造の変化は、(1) 3 相界面量の増大、(2) 2 相界面量の増大、(3) 3 相界面部の曲率半径の縮小、(4) 2 相界面のボイド生成、である。これらの変化は、通電中の酸素イオン、酸素空孔が 3 相界面あるいは 2 相界面と 3 相界面を經由して移動していることを示唆していると考えられた。更に、交換電流密度と界面量の関係を検討し、3 相界面量と交換電流密度に依存性が認められ、3 相界面が主たる酸素還元反応領域である可能性を示した。しかし、通電処理による交換電流密度の改善の定量的評価では、3 相界面量の増加と 3 相界面の曲率半径の変化を考慮しても、十分に改善の効果を説明できなかった。通電処理前後の界面部のオージェ電子分光分析による組成分析の結果、カソード側の Mn が一部消失している部分があり、この Mn の消失と移動が

交換電流密度の増大に寄与している可能性を指摘した。

文 献

- 1) N. L. Robertson and J. N. Michaels, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 129-35 (1990).
- 2) J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Toneyoshi and A. Sawada, Proc. 1st Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S. C. Singhal, Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1989) pp. 254-64.
- 3) 高橋武彦, 岩原弘育, 伊藤 勲, 電気化学, 38, No. 4, 288-93 (1970).
- 4) 奥山良一, 木田健三, 大田博光, 竹内伸二, 江崎義美, 電池討論会予稿集 (1991) pp. 203-04.
- 5) 森 昌史, 山本 融, 伊藤 響, 阿部俊夫, 電力中央研究所報告・研究報告, [5], W93019 (1994).
- 6) R. T. DeHoff and F. N. Rhines, "Quantitative Microscopy," McGraw-Hill (1968) pp. 89-144.
- 7) 例えば, 日本化学会編, 化学総説 "固体の関与する無機反応", No. 9 (1975) pp. 237-62.
- 8) 例えば, 斎藤安俊, 斎藤一弥編訳, JME 材料科学 "金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導", 内田老鶴圃 (1987) pp. 77-109.
- 9) K. R. Thampi, A. J. Mcevoy and J. Van Herle, Proc. 2nd Int. Symp. Ion Mix Conduct. Ceram. (1994) pp. 238-49.