受賞記念講演

高温固体電解質燃料電池 (SOFC) 用正極としてのペロブスカイト型酸化物の研究

武田 保雄

三重大学工学部分子素材工学科, 〒514-8507 津市上浜町 1515.

Study of Perovskite Oxides as the Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Yasuo Takeda

Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu, 514-8507.

Received December 7, 1998

SYNOPSIS

The perovskite type manganite systems, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ (Ln =rare earth, $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$) were studied as the electrode materials for solid oxide fuel cells (SOFC). The highest cathodic activity was obtained for the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ electrode. The reactivity tests of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ with yttria-stabilized zirconia (YSZ) showed that the formation of the pyrochlore $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ decreases the electrode activity. However, this was suppressed for the perovskites having smaller lanthanoids than La, for example, for the $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ and GdCoO_3 systems. No reaction product appeared between the $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ perovskite and YSZ even at a high annealing temperature of 1400°C . GdCoO_3 did not react with YSZ even at 1000°C . The adjustment of the thermal expansion rate to YSZ needed the formation of solid solution such as $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, some of which showed the high cathodic activity and good compatibility.

KEY WORDS

perovskite oxide, solid oxide fuel cell, SOFC, thermal expansion rate, pyrochlore

1 緒 言

ペロブスカイト型化合物ほど, その化合物群の豊かさと現れる性質の多様さで, 我々を魅惑し続ける物質もめずらしい。たとえば, SOFC (高温固体酸化物燃料電池) の分野で空気極として使われている $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は, その昔, x が 0.2~0.5 の範囲で強磁性と金属導電性が同時に現れる事に興味を持たれ, 二重交換相互作用という概念が提唱され盛んに研究された。ところが最近, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln : 希土類, A : アルカリ土類) が巨大磁気抵抗を示すことで注目されはじめ, 応用物理の分野で大々的に研究されている。

我々は十数年来, 遷移元素を含むペロブスカイト酸化物に興味を持ってその合成と構造, その磁氣的電氣的性質等の基礎的な研究に加えて, 水分解や二酸化炭素などの高温分解の触媒としての研究も続けてきた。そのうちでも SOFC 用の空気極としての性質, 特に酸素極としての活性と電解質との反応性について, 重点的に研究してきた。ここでは, 我々の SOFC 用電極としてのペロブスカイト酸化物の研究を紹介したい。

2 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ 系ペロブスカイトの電極としての問題点

固体電解質を用いた高温燃料電池(SOFC)は魅力的な発電システムとして, ここ十年ほど精力的に研究されている。個々の材料に対する理解の進歩, 電池構成の技術的進歩などにより着々と実用化へと進んでいるように思える。しかし, 電解質として使われているイットリア安定化ジルコニア(8モル% Y_2O_3 , 以下 8YSZ のように表示)が 1000°C でやっと $10\Omega\text{cm}$ という値になるため, エネルギー効率上最適と思われる温度以上の温度で作動を行っている。高温使用という点で, 100% これという電池構成材は存在しない。

我々は SOFC の実用化を目指し, 高温で安定な酸素極の探索を行ってきた。酸素極として要求される条件は, 1. 電子伝導性が高く, 酸素イオン導電性も兼ね備えていること, 2. 高温酸化雰囲気中で化学的に安定なこと, 3. 電解質材料やインターコネクター材料と反応を起こさないこと, 4. 電解質を含め, その他の構成材料と熱膨張係数が一致していること, 5. 酸素分子分解の触媒活性が高いこと等である。現在使用されている酸素極は, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ として x が 0.1~0.3 あたりの組

成のマンガナイトである。なぜCaでなくてSrか、なぜxが0.1~0.3あたりがよいのかははっきり述べられた報告はないが、おおむねどこでも上の組成が使われている。主な理由は上述4の電解質との熱膨張係数が一致していることと2の高温酸化雰囲気中で化学的に安定なことが理由に挙げられる。

Fig.1は我々が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ でM=Cr, Mn, Fe, Coの4種類の遷移元素を含むペロブスカイトの8YSZ電解質上での分極測定を行った結果の一部である¹⁾。酸素還元($1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$)に対する分極特性を、空气中800°Cで測定した。分極はインターラプター法によって抵抗分極を除いた値を求めた。過電圧の大きさは、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3 > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3 > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 > \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の順で低下していく。酸素還元という点では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ より $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の方が遙かにより、酸素極での酸素還元的全反応は、

ここで、 $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ は電解質中の酸化物イオンの空孔、 $\text{O}_\text{o}^{\bullet}$ は格子点の酸化物イオンである。ペロブスカイト型酸化物電極の場合、上の反応は次の素過程により成り立っていると考える。(1)電極表面への O_2 ガスの拡散、(2)電極上での O_2 ガス解離と物理吸着、(3)電極表面または内部での電荷移動、(4)表面及び内部の酸素イオンの拡散。この4過程の模式的な様子をFig.2に示す。我々はペロブスカイトの高い還元能は、(4)による酸素イオンの拡散の大きさが結果的に反応面積を拡げることに考えている。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系が高い酸素イオン導電性を示すが、Pt等の様に空気-電極-電解質の三相界面だけで電荷移動反応が起こっているのではなく、電極-電

解質界面でも電荷移動が行われているためであろう。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系が特にいいのは、Coイオンの電子配置によると考えられる。それは定性的には $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ のMの電子配置で説明される。 Cr^{3+} , Cr^{4+} の電子配置は $t_{2g}^3 e_g^0$ (high spin), Mn^{3+} , Mn^{4+} の電子配置は $t_{2g}^3 e_g^{1-0}$ (high spin), Fe^{3+} , Fe^{4+} は $t_{2g}^3 e_g^{2-1}$, Co^{3+} , Co^{4+} は $t_{2g}^6 e_g^0$ (low spin)となる。酸素分子の空きの反結合軌道に t_{2g} の詰まった電子が流れ込み、詰まった結合軌道から空きの e_g 軌道に電子が流れ込めば、酸素分子の結合が弱くなり原子に解離する。 Co^{3+} , Co^{4+} の電子配置がそれには理想的である。

SOFCの酸素極としては、その酸素分解の活性のみを考えれば $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系が最も理想的であるが、この系には大きな問題がある。一つは熱膨張係数が電解質として使う安定化ジルコニアよりかなり大きいことで、セル作成時や運転中の剥離がおこる。もう一つの大きな問題は、高温で酸化物同士が接

Fig.2 Reaction steps for the perovskite oxide electrode.

Fig.1 Cathodic polarization curves at 800°C for the sputtered $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ electrode. (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_3$ (M=Cr, Mn, Fe, Co) and LaCoO_3 ; (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

触した状況になるので相互に反応が起こることである。La_{1-x}Sr_xCoO₃系は電解質の安定化ジルコニアとたやすく反応して、酸素イオンの絶縁体というべきパイロクロア構造のLa₂Zr₂O₇やペロブスカイトのSrZrO₃が生成してしまう。Table 1は我々が10年前にこのことを発表した論文²⁾からの引用であるが、

Table 1 Reaction product of La_{1-x}Sr_xMO₃ electrodes with 8YSZ.

	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
LaMnO ₃	none	none	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇
LaCoO ₃	none	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	none	none	none	SrZrO ₃
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃	none	SrZrO ₃	SrZrO ₃	SrZrO ₃

Mn系に比べCo系が不安定であることが分かる。La_{1-x}Sr_xMnO₃系にしても程度の問題で、いずれは反応を起こし電極特性の劣化につながる。パイロクロアのLa₂Zr₂O₇は酸素欠損が規則配列したホタル石型と見ることができ、ある程度酸素イオンが動くが、安定化ジルコニアより数桁低い。また、最近のSOFC低温作動化の流れは大きく、そうすると、酸素極としては触媒活性の高いCo系を使わなければならない、そのためにもこの反応の抑制は大きな課題となる。

前置きが長くなったが、我々はSOFCの酸素極としてペロブスカイト酸化物を系統的に研究し、活性の高い組み合わせを検討するとともに、ジルコニアとの反応の問題を重視し、その解決を目指した。La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ca, Sr) 系の特性、ジル

Fig.3 Temperature dependence of the electrical conductivity for (a) La_{1-x}Sr_xMnO₃ and (b) La_{1-x}Ca_xMnO₃.

Fig.4 The rate of the thermal expansion for (a) La_{1-x}Sr_xMnO₃ and (b) La_{1-x}Ca_xMnO₃.

コニアと反応を起こす問題を解決するための $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 系の研究, コバルト系の特性向上を目指し, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系, $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 系の検討を行った結果を報告する。

3 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 系の特性³⁾

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は焼成温度, 酸素分圧で含有酸素量が変わり, それにつれて結晶構造が変わるのはよく知られている。例えば, 空气中 1300°C で焼成後, 急冷すると組成により色々な構造の相が現れる。 $x=0\sim 0.1$ では斜方晶 (GdFeO_3 型で指数付けできる), $0.2\sim 0.3$ で六方晶 (菱面体晶), $0.4\sim 0.5$ までは再び斜方晶, $x=0.6$ 以上では端組成の六方晶のいわゆる 4 層 SrMnO_3 と斜方晶ペロブスカイトの 2 相混合となる。窒素気流中など酸素分圧の低い雰囲気では 1300°C より急冷すると, 酸素欠損を持つものの $x=0.6$ 以上でもペロブスカイト単相となる。これらを 800°C でアニールすると $x=0\sim 0.3$ で六方晶, $x=0.4\sim 0.9$ で斜方晶, 1.0 で立方晶となる。一方, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は, 空气中 1300°C で焼成後, 急冷すると全域で斜方晶の固溶体を得られる。

Fig.3 は, 一旦 1000°C でアニールしてから室温より測定した電気伝導変化である。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系では $x<0.2$ で半導体的挙動を示すのに対し, $x>0.2$ では金属的挙動を示す。その後さらに置換量を増やすと, $x=0.8$ で再び半導体的挙動となり, SrMnO_{3-z} では絶縁体に近くなる。また, $x=0.2$ から $x=0.7$ の試料では室温近くで, 強磁性-常磁性転移にともなう抵抗変化が見られる。一方, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ では, Sr 系の場合と異なり, 室温から 1000°C までほとんど半導体的で $x=0.7\sim 0.9$ が高温で

金属的となる。

Fig.4 は我々が測定した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の熱膨張率の温度変化である。 LaMnO_3 に近いほど安定化ジルコニアの値に近い。導電率と熱膨張係数のかねあいから, $x=0.1\sim 0.3$ あたりの組成のマングナイトが使われるのが理解できる。

Fig.5 は 8mol% Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 のディスクの表面に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のポーラスな厚膜を約 $1\mu\text{m}$ の厚さになるようにスputtering法で作成した後, 1200°C で 2 時間焼成した後の XRD パターンである。La の多い方で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成, Sr や Ca の多いところで SrZrO_3 や CaZrO_3 , Mn_3O_4 等の生成が見られる。 $x=0.1\sim 0.3$ の電極としての最適組成で, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が見られるのは問題である。セルを作成する際の高温での焼成, 高温での作動を考えると, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成は性能劣化につながる。我々は, この点の解決方法について検討していった。

横川等の計算によると⁴⁾, A サイトに欠損のある $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{1-y}$

Fig.5 XRD patterns of (a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and (b) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ electrodes ($1.5\mu\text{m}$) annealed at 1200°C for two hours.

Fig.6 Mole fraction of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ produced in the mixture of 8YSZ and $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ reacted at 1250°C vs. the root of the reaction time.

Fig.7 Time dependence for the lattice parameters of 8YSZ reacted with $(\text{La}, \text{A})_{1-y}\text{MnO}_3$ at 1300°C .

MnO_3 の方が定比の組成の物より, 8YSZ との反応性が低いと予想される. 我々はまず, この点を実験的に検討した⁹⁾. Fig.7 は 8YSZ の粉と定比の LaMnO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, A サイト欠損の $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, 仕込み組成で $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ 焼成物 ($\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ と Mn_3O_4 の混合物となっている) の混合物を, 1250°C でアニールし $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成の時間変化をとったものである. A サイトに欠損のある試料では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の出現にある誘導期間があるのが

分かる. Fig.7 は条件は少し違うが 1300°C で同じようにアニールしたときの, 今度は 8YSZ の格子定数変化を示している. 定比の組成のペロブスカイトと反応させた物は急速に格子定数が大きくなった後, 一定となっている. 一方, A サイト欠損のペロブスカイトではジルコニアの格子定数はゆっくり増加する. Mn がジルコニアに固溶していくと格子定数は小さくなり, La が固溶すると大きくなる. 反応のプロセスは

Fig.8 XRD patterns of mixtures of 8YSZ and (a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ or (b) $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ at 1100°C , 1200°C and 1300°C .

と考えられる⁹⁾。A サイト欠損を作ることは、反応性の抑制には確かに効果のあることが分かった。しかしいずれにしても、 La_2O_3 と ZrO_2 の間には $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ という安定な相が存在するので、本質的な解決にはならないであろう。

4 $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr) 系の特性⁹⁾

希土類酸化物とジルコニアの間に現れるパイロクロア $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は、大きな希土類 (La-Gd) で見られ、小さな希土類ではホタル石型の固溶体となる。パイロクロア構造自体が酸素空孔のオーダーしたホタル石構造と見ることができる。小さい希土類では酸素空孔がもはやオーダーしなくなる。その境目が Gd であって、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は状態図の上では固溶域のない $\text{La}/\text{Zr}=1$ のきちっとした組成の化合物であるが、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ では Gd/Zr 比が広い範囲で変化し、しかも高温でホタル石構造の固溶体に変化する⁷⁾。このことは $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ よりもはるかに不安定であることを示している。したがって SOFC の電極として GdMnO_3 と YSZ の反応性と LaMnO_3 と YSZ の反応性を比べると、 GdMnO_3 の方が低いと考えられる。たとえ GdMnO_3 が YSZ と反応しても Gd^{3+} イオンはホタル石構造の中に融けていくのではないかと期待できるわけである。もっと小さい Y 等のペロブスカイトを電極とすればよいのだが、小さい希土類では RMnO_3 はペロブスカイトでなく、電気的に抵抗の大きい別の構造のものとなる⁸⁾。

この様な観点から $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の SOFC の電極としての特性を検討した。 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は La 系と同じく、焼成条件を選べば全域の固溶体を得ることができる。 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は全域

で斜方晶の固溶体となる。電気伝導は高温での値は La 系とほとんど同じである。Fig.8 は反応性を見た結果である。ペロブスカイトと 8YSZ を 1:1 で混合して各温度で 96 時間焼成した。La 系と異なる点は Gd 側でパイロクロアの $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が見られないことである。1100°C での焼成で少し顔を出しているがこれは、この温度ではパイロクロア構造が安定なためで、1200°C 以上ではホタル石構造が安定になるため、何らの生成物も見られない。電極特性も La 系とほとんど変わらない特性を示し、Gd-rich 側の熱膨張係数も 8YSZ に近い。La 系に変わる SOFC の酸素極として小さい希土類について検討しても良いのではなかろうか。最近の我々の研究では、Nd, Sm などの系でも同様な効果が得られている⁹⁾。

5 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系の特性¹⁰⁾

現在開発の進められている SOFC は 1000°C と作動温度が高く、上記のごとく構成材料の耐久性や化学的安定性等に多くの問題がある。SOFC の実用化には金属材料も使用可能な 700°C 程度の作動が望まれている。SOFC を低温で作動させるためには、電解質抵抗の低減および電極特性の向上が必要である。SOFC 用電極として、上述のように $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ が使われているが、800°C 以下の酸素還元触媒特性は必ずしも十分でない。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系が低温でも高い導電率と優れた酸素還元特性を示すので、この Co 系の使用が考えられている。しかし、この系は YSZ と簡単に反応して酸素イオンに関して非導電性の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ または SrZrO_3 を電極/電解質界面に生成する。それが電極特性の劣化につながる。我々は $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 系を $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 系に置き換えることを提唱したが、同じ発想で、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ を $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ に置き換えてみれば、電解質との反応性の改善につながるのではないかと考えた。

Fig.9 は $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の x にたいする格子定数変化である。 GdCoO_3 は GdFeO_3 型の斜方晶構造で、 $x=0.4$ 以上で立方晶に近

Fig.9 Variation of the lattice parameters in $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. For comparison, the orthorhombic cell is presented in terms of a simple perovskite.

Fig.10 Temperature dependence of the electrical conductivity for $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

いペロブスカイトの固溶体になる。 $x=0.1 \sim 0.4$ の範囲が GdCoO_3 と $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ の 2 相混合状態となる。これが後ほど述べるが YSZ との反応性に少し問題をのこす。Fig.10 は $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系の電気伝導の温度変化である。La 系とほとんど変わらず、 1000°C では $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 系よりも高い値を示す。Fig.11 は $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ を YSZ に 800°C (a) と 1000°C (b) のそれぞれの温度で 2 時間焼き付け、その後 800°C で分極特性を調べた結果である。 800°C で焼き付けて 800°C で測定した場合、低い分極を示し、特に $x=0.1 \sim 0.5$ では非常に低い過電圧を示す。その値は 1000°C で測った $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 系より一桁以上小さい。ところが、 1000°C で焼き付けてやはり 800°C で測った場合、性能の劣化が非常に激しい。 $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ などずいぶ

ん大きな過電圧を示すようになる。ところが、 GdCoO_3 だけは、全く同じ分極曲線を示している。

このあたりの状況を見るために、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と 8YSZ の粉を 1:1 に混合し 850°C , 900°C , 1000°C で 96 時間焼成したときの XRD パターンを Fig.12 に示す。比較のために $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系も Fig.13 に示した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系では 850°C から $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ にあたるピークが $x=0.0$ と 0.1 でみられ、また SrZrO_3 にあたるピークが $x=0.2$ 以上で見られる。それらが焼成温度が上るにつれて現れる組成範囲が広くなり、強度も増加する。一方、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系では、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ にあたるピークは、たとえ 1000°C でもほとんど見られない。 GdCoO_3 では 1000°C でも XRD のパターンに大きな変化は見られない。残念なことに、

Fig.11 Cathodic overpotential vs. current density curves measured at 800°C for $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ electrode after annealing at 800°C for 2h (a) and 1000°C for 2h (b).

Fig.12 XRD patterns of $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and 8YSZ annealed for 96h at (a) 850°C , (b) 900°C and (c) 1000°C . P: perovskite, ▼: 8YSZ, ○: $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ◇: SrZrO_3 .

Fig.13 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and 8YSZ annealed for 96h at (a) 850°C , (b) 900°C and (c) 1000°C . P: perovskite, ▼: 8YSZ, ○: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ◇: SrZrO_3 .

Fig.14 Change in the thermal expansion coefficient (RT-1000°C) for $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Fig.15 Cathodic polarization curves in air at 1000°C for the $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ electrode.

xの増加と共に SrZrO_3 の生成が見られる。これは、 $0 < x < 0.4$ の範囲が GdCoO_3 と $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ の2相混合で、そのためYSZが $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ と反応して SrZrO_3 を生成するためである。現在、希土類をGd以外に変えてこの範囲が2相領域にならない組み合わせを検討しているところである。

このように GdCoO_3 や $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系にCo系のSOFC酸素極としての使用の可能性の光が見えてきたが、この系にはもう一つ問題がある。それは熱膨張率がYSZの二倍もある点である。このことと、 $0 < x < 0.4$ 域での2相混合の問題も解決するために、CoにMnを添加してみた¹¹⁾。Fig.14に $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0-1$)の熱膨張係数の組成変化を示す。Coが0.3-0.4置換した状態ではほとんど8YSZと同じ熱膨張率となる。Fig.15はその分極特性の組成依存性を示している。Mn固溶量が増えると特性は低下するが、熱膨張がYSZに近くなる $x=0.3$ 付近でも、Mnのみの場合よりはるかにいい特性を示している。低温作動のSOFCの電極として有望ではないかと思われる。

文 献

- 1) Y.Takeda, R.Kanno, M.Noda, Y.Tomida, O.Yamamoto: "Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia", *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987)2656-2661.
- 2) O.Yamamoto, Y.Takeda, R.Kanno, M.Noda: "Perovskite-type Oxides as Oxygen Electrodes for High Temperature Oxide fuel Cells", *Solid State Ionics*, **22**(1987)241-246.
- 3) Y.Takeda, Y.Sakaki, T.Ichikawa, N.Imanishi, O.Yamamoto, M.Mori, N.Mori, T.Abe: "Stability of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-z}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, **72**(1994)257-264.
- 4) H.Yokokawa, N.Sakai, T.Kawada, M.Dokiya: "Chemical Potential Diagrams for La-M-Zr-O ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) Systems", *Dennki Kagaku*, **57**(1989)821-829.
- 5) O.Yamamoto, Y.Takeda, R.Kanno, T.Kojima: "Reactivity of Yttria Stabilized Zirconia with $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-z}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$)", *Proc. 1st Int. Symp. SOFC*, ed. S.C.Singhal, *The Electrochem. Soc.*, (1989) pp242-249.
- 6) Y.Takeda, H.Y.Tu, Y.Sakaki, S.Watanabe, N.Imanishi, O.Yamamoto: " $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$ and Sr) for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997)2810-2816.
- 7) T.Uehara, K.Koto, F.Kanamaru and H.Horiuchi: "Stability and Antiphase Domain Structure of the Pyrochlore Solid Solution in the $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ System", *Solid State Ionics*, **23**(1987)137-143.
- 8) Y.Takeda, Y.Hoshino, Y.Sakaki, T.Kawahara, N.Imanishi, O.Yamamoto: "Reactivity of Perovskite, $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$ or Sr), with Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Mat. Sci. Letters*, **11** (1992)1113-1116.
- 9) S.Sakaki, Y.Takeda, A.Kato, N.Imanishi, O.Yamamoto, M.Hattori, M.Iio, Y.Esaki: " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) as the Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, in press.
- 10) Y.Takeda, H.Ueno, N.Imanishi, O.Yamamoto, M.Phillipps, N.Sammes: " $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, **86/88**(1996)1187-1190.
- 11) M.Phillipps, N.Sammes, Y.Takeda, O.Yamamoto: "Structure and Conductivity of the $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0-1.0$) System", *Denki Kagaku*, **64**(1996)544-548.