

## 固体酸化物形燃料電池の燃料極分極特性に及ぼす 電極微細構造の影響\*

鹿園直毅<sup>\*1</sup>, 坂本雄祐<sup>\*2</sup>, 山口悠<sup>\*3</sup>, 笠木伸英<sup>\*4</sup>

### Effects of Electrode Microstructure on Polarization Characteristics of SOFC Anode

Naoki SHIKAZONO<sup>\*5</sup>, Yusuke SAKAMOTO,  
Yu YAMAGUCHI and Nobuhide KASAGI

<sup>\*5</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,  
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

An anode support tubular SOFC is fabricated and the dependence of its polarization characteristics on anode microstructure parameters is investigated experimentally. Nickel yttria-stabilized zirconia (Ni-YSZ) anode supported cell with YSZ electrolyte, lanthanum-strontium-manganite (LSM)-YSZ composite cathode, and LSM cathode layers is fabricated by dip coating. High-resolution images of anode microstructure are successfully obtained by low voltage SEM-EDX and quantified by means of stereology. Cell voltage measurements and impedance spectroscopy are performed at temperatures of 650 and 750°C. A quantitative relationship between polarization characteristics and microstructure parameters such as three-phase boundary length and contiguity is investigated.

*Key Words* : Energy Conversion, Solid Oxide Fuel Cell, Image Processing, Porous Media, Electrode Polarization

#### 1. 緒 言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC) は, 燃料電池の中でも発電効率がよく, 炭化水素燃料の直接内部改質が可能であるなどの利点を持ち, 次世代電源として期待されている. そして, 信頼性向上とコスト削減のため, 650~750°Cの中温作動において高効率を達成することが現在の主たる開発目標となっている. 高い導電性や反応活性を持つ新規材料の開発とともに, 電解質を薄膜化できる燃料極支持 SOFC 等の形状による改善が試みられている<sup>(1)</sup>.

SOFC の高性能化には, オーム抵抗, 電気化学反応に起因する活性化分極, 反応ガスの拡散に起因する濃度分極のそれぞれを低減する必要がある. 電極ではその微細構造, すなわち反応ガス, 電子, イオンの導電パスや, 電極反応の場である三相界面 (Triple phase boundary, 以下 TPB) 等が, その分極特性に大きく影響

を与えることが知られている<sup>(2)(3)</sup>. これまでも燃料極の製作条件を変えることによってその微細構造を変化させ, 性能を改善した研究が多く報告されている<sup>(4)~(6)</sup>. また, SOFC 劣化の主な原因の一つとして, Ni の凝集や酸化還元サイクル等による燃料極微細構造の変化が指摘されている<sup>(7)~(9)</sup>. SOFC の性能と信頼性を飛躍的に向上させるためには, その製造プロセスを従来の経験と直感に基づく手法から, 定量化された構造パラメータに基づく設計法へと高度化させる必要がある. その第一ステップとして, 電極微細構造を定量化し, その分極特性への影響を評価することが不可欠である. しかしながら, 複雑な構造を高分解能かつ高精度に組成判別することには困難が伴うため, 微細構造を定量化する試みは限られている<sup>(10)~(12)</sup>. そのため, 微細構造と分極特性を定量的に対比した研究は少なく, これらの定量的な関係は明らかになっていない.

一方, 電子線を低加速電圧でも細く絞ることが可能な極低加速電圧走査電子顕微鏡 (SEM) が近年登場し, 高い分解能での組成検知が可能となってきた<sup>(13)(14)</sup>. 低加速電圧では電子の進入深さが小さいので, 表面層をナノメートルレベルで解像でき, またエネルギー分

\*原稿受付 2008 年 9 月 10 日

<sup>\*1</sup> 正員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

<sup>\*2</sup> 東京大学大学院工学系研究科.

<sup>\*3</sup> 学生員, 東京大学大学院工学系研究科.

<sup>\*4</sup> フェロー, 東京大学大学院工学系研究科.

E-mail: shika@feslab.t.u-tokyo.ac.jp

散型 X 線分光法(EDX)と組み合わせることで、サブミクロンレベルでの組成分析が可能である。

そこで本研究では、原料粉体及び空隙率の異なる燃料極支持 SOFC を作製し、その分極特性を実験的に評価する。そして、極低加速電圧 SEM 画像から燃料極の 3 次元微細構造を計量形態学<sup>(15)~(17)</sup>を用いて定量化し、燃料極微細構造と分極特性の相関を評価する。

## 2. 記号・単位

- $C$  : 接触度
- $D$  : 拡散係数 [ $m^2/s$ ]
- $d$  : 等価直径 [ $m$ ]
- $i$  : 電流密度 [ $A/m^2$ ]
- $L_{TPB}$  : 単位体積当たりの三相界面密度 [ $m^2$ ]
- $l_i$  : 相  $i$  の切片長 [ $m$ ]
- $N_{i,j}$  : 単位長さ当たりの各相の接触回数 [ $m^{-1}$ ]
- $N_{TPB}$  : 単位面積当たりの 3 相の接触回数 [ $m^2$ ]
- $R$  : 抵抗 [ $\Omega$ ]
- $R_i$  : 相  $i$  の円形度
- $S_{i,j}$  : 単位体積当たりの境界面積 [ $m^{-1}$ ]
- $V_i$  : 相  $i$  の体積分率
- $\varepsilon$  : 空隙率
- $\rho$  : 抵抗率 [ $\Omega m$ ]
- $\sigma$  : 導電率 [ $S m^{-1}$ ]
- $\tau$  : 屈曲度ファクター
- 添字
- $i$  : 相  $i$
- $j$  : 相  $j$
- $h$  : 高周波数
- $l$  : 低周波数

## 3. 燃料極支持 SOFC 実験

**3・1 セル製作** 図 1 に、本研究で用いた燃料極支持円筒型 SOFC を示す。セルの直径は約 2 mm、空気極長さは約 10 mm、有効電極面積は約 0.67  $cm^2$  である。燃料極、電解質、空気極材料にはそれぞれ NiO-8YSZ, 8YSZ, LSM (AGC セイミケミカル (株)製)を用いた。燃料極には、表 1 に示すような原料粉体と造孔剤の添加量を変えた計 6 種類を用いた。原料粉体には混合法 (Mechanical mixing, 以下 M と表記)と共沈法 (Co-precipitation, 以下 C と表記)の 2 種類を用いた。混合法は平均粒径数  $\mu m$  の粒子が機械的に混合されており、共沈法では数 10nm 程度の一次粒子が 1  $\mu m$  程度の二次粒子を構成している。造孔剤には直径 1.5  $\mu m$  の架橋

アクリル単分散粒子 (綜研化学 (株), MX-150)を用い、添加量を 0wt %, 9wt %, 17wt % とした。燃料極支持体は、NiO-8YSZ 粒子、バインダーおよ

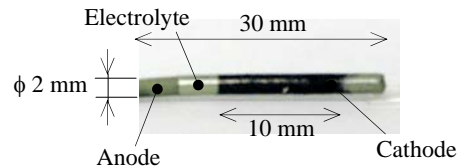


Fig. 1 Schematic of the fabricated cell

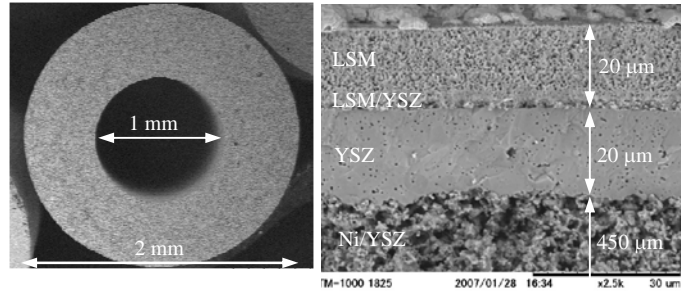


Fig. 2 Cross section of the fabricated cell

Table 1 Fabricated SOFC samples

	Powder Fabrication	Amount of Poreformer	Pre-sintering temp.
C-No poreformer	Co-precipitation	0 wt%	1200°C
C-9wt%	Co-precipitation	9 wt%	1100°C
C-17wt%	Co-precipitation	17 wt%	1100°C
M-No poreformer	Mechanical mixing	0 wt%	1200°C
M-9wt%	Mechanical mixing	9 wt%	1100°C
M-17wt%	Mechanical mixing	17 wt%	1100°C

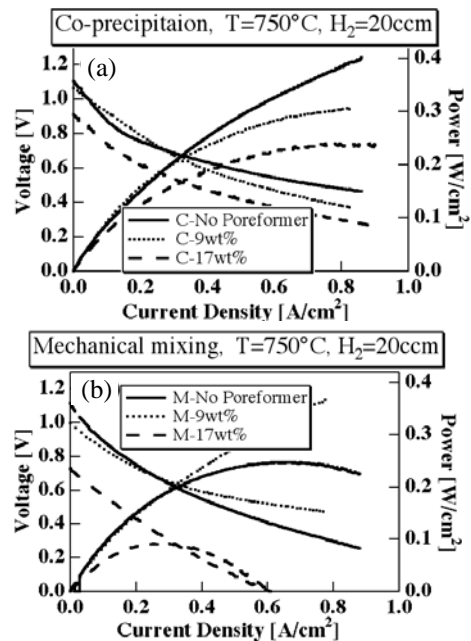


Fig. 3 Performance curves for  $H_2=20$  sccm at 750°C. (a) Co-precipitated and (b) mechanically mixed anodes

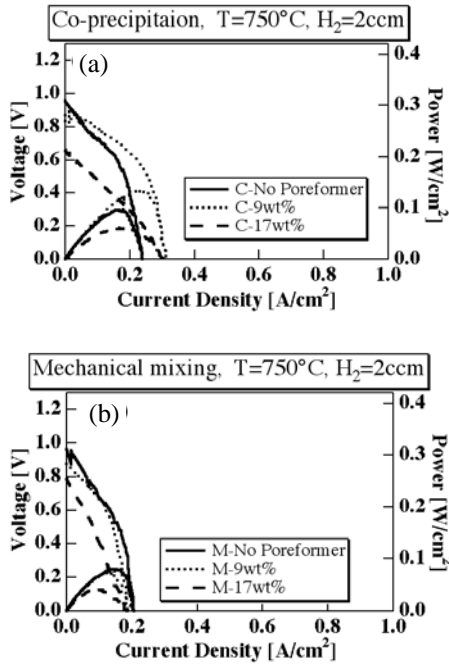


Fig. 4 Performance curves for  $H_2 = 2\text{sccm}$  at  $750^\circ\text{C}$ . (a) Co-precipitated and (b) mechanical mixed anodes

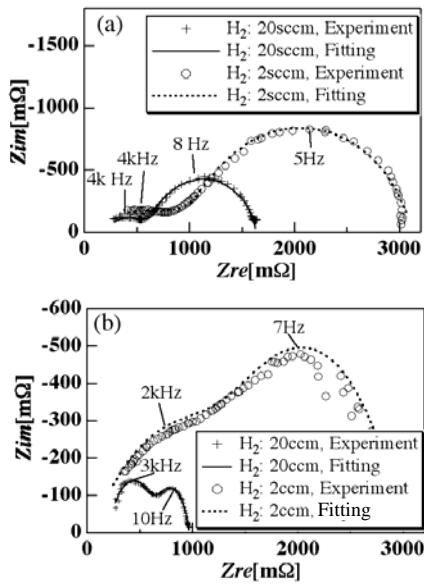


Fig. 5 Impedance spectra at  $0.10\text{A}$ , (a) C-No poreformer and (b) C-9wt% anodes

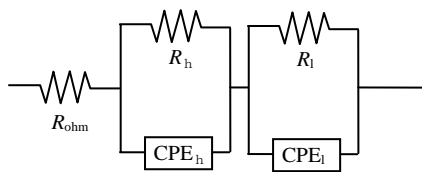


Fig. 6 Equivalent circuit of SOFC

び造孔剤を混合して押し出し成形した後、造孔剤無しの燃料極は  $1100^\circ\text{C}$  で、造孔剤を添加した燃料極は  $1200^\circ\text{C}$  で、それぞれ 3 時間仮焼した。電解質と空気極はディップコート法により成膜した。電解質は  $1400^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成した。空気極には、LSM-YSZ コンポジット層および LSM 層を、それぞれ  $1200^\circ\text{C}$  および  $1100^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成した。集電には銀線と銀ペーストを用いた。酸化ニッケルの還元は発電実験直前に  $750^\circ\text{C}$  で行った。図 2 に、作成したセルの断面図を示す。

**3・2 発電実験** 発電実験は、 $650^\circ\text{C}$  と  $750^\circ\text{C}$  で行った。燃料には窒素で希釈した水素を、酸化剤には空気を用いた。水素流量は、室温で 2, 5, 20 sccm の 3 条件とし、合計流量が 30 sccm で一定となるように窒素流量を設定した。セルの電気特性は 4 端子法により計測し、電流電圧特性と交流インピーダンス特性を測定した。

図 3 および図 4 に、それぞれ水素流量 20sccm および 2sccm における、発電温度  $750^\circ\text{C}$  での電流電圧曲線を示す。共沈法、混合法セルともに造孔剤を 17wt% 添加したものは開放起電力が低く、出力も小さかった。これは、造孔剤の量が多すぎて電解質の焼結性が低下し、リークが発生したためと考えられる。高水素流量時 (20sccm) には、造孔剤の少ないセルは共沈法、混合法共に高い性能を示した。一方、低水素流量時 (2sccm) では、共沈法セルは混合法よりも性能が良く、また造孔剤添加により取り出せる最大電流量が増加した。

続いて、オーム抵抗、活性化分極、濃度分極を分離するため交流インピーダンス測定を行った。図 5 に、周波数  $0.2\text{ Hz} \sim 20\text{ kHz}$  での交流インピーダンス測定結果の例を示す。SOFC の内部抵抗は、抵抗  $R$  とコンデンサー  $C$  の両性質を持つ constant phase element (CPE) を用いて、図 6 のように  $R_{\text{ohm}}$ ,  $R_h // \text{CPE}_h$ ,  $R_l // \text{CPE}_l$  が直列に接続された等価回路で近似できる。実験結果をこの等価回路にフィッティングすることによって、オーム抵抗  $R_{\text{ohm}}$ 、高周波数成分  $R_h$ 、および低周波数成分  $R_l$  を算出した。なお、本実験の条件では高周波数成分  $R_h$  は燃料極及び空気極の活性化分極に、低周波数成分  $R_l$  は燃料極の濃度分極に主として対応していると考えられる<sup>(18)</sup>。

#### 4. 微細構造パラメータの定量化

**4・1 画像取得** 断面画像の撮像のために、サンプルにエポキシ樹脂(丸本ストルアス, エポフィックス)を含浸させ、空隙を樹脂埋めした。樹脂が

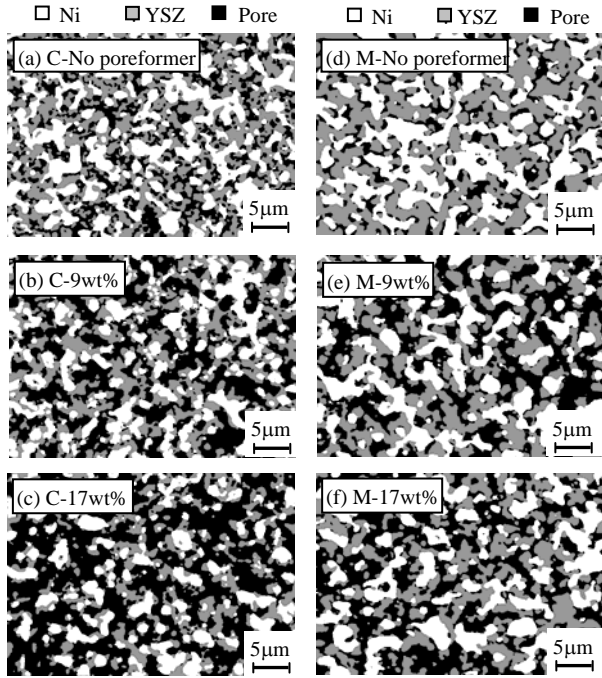


Fig.7 Processed cross sectional images of the anodes. Co-precipitated (a)~(c), and mechanically mixed (d)~(f) anodes

硬化した後に、断面を Ar イオン CP(日本電子, SM-09010)で研磨した。CP 研磨した試料を極低加速電圧 SEM(Carl Zeiss, ULTRA55)により観察した。また、EDX(Thermo Electron, NSS300)による元素分析を行った。得られた反射電子像および SEM-EDX 画像を用いて Ni, YSZ, 空隙の 3 相を判別し、画像の 3 値化を行った。まず、SEM 画像から空隙を抽出し、EDX の Ni マッピング、YSZ マッピングと合成した。マッピング画像のドット数の不足を補うため、合成した画像に平滑化フィルタ、エッジ強調処理を施した<sup>(19)(20)</sup>。図 7 に、3 値化処理後の画像を示す。共焦点レーザー顕微鏡による観察結果<sup>(3)</sup>と比較して、より高分解能での正確な相判別が可能となった。

3 値化された画像から、相  $i$  の体積分率  $V_i$ 、粒子周囲長  $P_i$ 、粒子面積  $A_i$ 、画像の走査線が相  $i$  を横切る長さである切片長  $l_i$ 、単位長さあたりに相  $i$  と相  $j$  が接触する点の数  $N_{i,j}$ 、単位面積あたりに 3 相が全て接触する点の個数  $N_{TPB}$  を求める。ここで、等価直径  $d_i$  を以下のように定義する。

$$d_i = 2\sqrt{A_i/\pi} \quad (1)$$

また、形状を表すパラメータとして円形度  $R_i$  を次式のように定義する。

$$R_i = \frac{P_i^2}{4\pi A_i} \quad (2)$$

円形度は各相の形状の複雑さを表し、真円の場合に  $R_i=1$  となり、非円形なほど大きな値をとる。

**4・2 3次元構造パラメータの取得** SOFC 電極モデルとして一様等方なランダム構造が仮定される場合が多い<sup>(21)</sup>。X 線 CT を用いた 3 次元観察においても、Ni-YSZ アノードの屈曲度が方向に依存しないことが報告されている<sup>(12)</sup>。一様かつ等方な構造の場合、計量形態学<sup>(15)~(17)</sup>を用いることで 2 次元情報から 3 次元構造パラメータを算出することができる。境界面積  $S_{i,j}$ 、各相間の接触度 (contiguity)  $C_{i,j}$ 、各相の接触度 (contiguity)  $C_i$ 、三相界面長さ  $L_{TPB}$  を以下のように求めた。

相  $i$  と相  $j$  間の境界 (ネック) 面積  $S_{i,j}$  は、以下の関係から求められる。

$$S_{i-j} = 2N_{i-j} \quad (3)$$

接触度 (contiguity) は、相  $i$  と相  $j$  間の境界面積が全境界面積に占める割合として定義される。

$$C_{i-j} = \frac{S_{i-j}}{2S_{i-i} + S_{i-j} + S_{i-k} + 2S_{j-j} + S_{j-k} + 2S_{k-k}} \\ = \frac{N_{i-j}}{2N_{i-i} + N_{i-j} + N_{i-k} + 2N_{j-j} + N_{j-k} + 2N_{k-k}} \quad (4)$$

なお、同相間の境界面積  $S_{i,i}$  は 3 値化された画像から直接求めることはできないので、各相の接触度 (contiguity)  $C_i$  に成り立つ関係<sup>(22)</sup>

$$C_i \equiv 2C_{i-i} + C_{i-j} + C_{i-k} = \frac{V_i l_j l_k}{V_i l_j l_k + V_j l_k l_i + V_k l_i l_j} \quad (5)$$

と式(4)を利用して求めた。

単位体積当たりの三相界面長さ  $L_{TPB}$  は、以下の関係から求められる。

$$L_{TPB} = 2N_{TPB} \quad (6)$$

## 5. 結果および考察

**5・1 分極特性および構造パラメータ** 図8に、水素流量 20, 2sccm における、 $i=0.10A$  での交流インピーダンス測定から求めた  $R_h$ ,  $R_l$  を示す。なお、造孔剤 17wt% の試料は先述のとおりリークの影響があると考えられるため図示していない。造孔剤の増加に従い、活性化分極に相当する高周波数成分  $R_h$  は増加し、濃度分極に相当する低周波数成分  $R_l$  は減少した。また、全ての条件で共沈法セルの方が分極抵抗の合計  $R_h+R_l$  が小さく、高性能であることがわかる。特に、水素流量が小さい時の混合法セルの低周波数成分  $R_l$  の増加が顕著である。C-9 wt %セルと M-9 wt %セルの空隙率がほぼ同じであるにもかかわらず濃度分極に差が見られたの

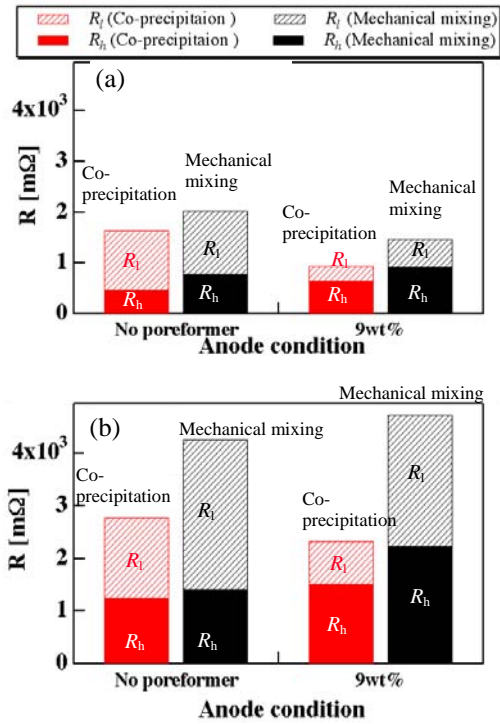


Fig.8  $R_h$  and  $R_l$  from impedance spectra at 750°C. (a)  $H_2=20\text{sccm}$ , (b)  $H_2=2\text{sccm}$ .

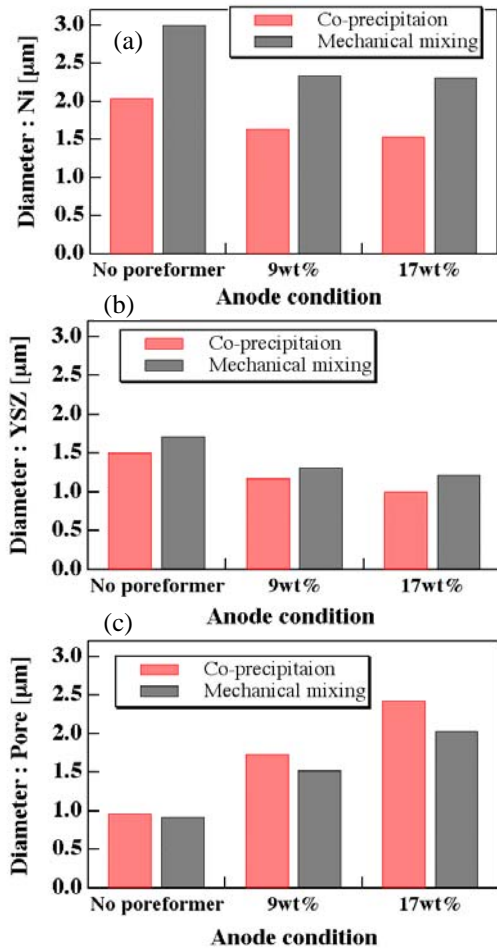


Fig.9 Equivalent diameter  $d_i$ . (a)  $d_{Ni}$ , (b)  $d_{YSZ}$  and (c)  $d_{Pore}$ .

は、空隙の屈曲度ファクターが異なる等の可能性が考えられる。

図9および図10に各セルの等価直径  $d_i$  および円形度  $R_i$  を示す。図9から、共沈法セルの場合はNiとYSZの等価直径の差は小さいが、混合法セルの場合はNi相の等価直径が大きいことがわかる。また、図10から共沈法ではYSZ相、混合法セルではNi相の円形度  $R_i$  が相対的に大きく、これらの相の形状が複雑であることがわかる。混合法セルではNiが大きくかつ非円形であることから、焼結が進んでいるものと考えられる。一方、共沈法セルでは、Niの焼結が抑えられ複雑なYSZネットワーク構造を構成していると考えられる。

図11に、同相間の境界面積  $S_{i,j}$  を、図12に異相間の境界面積  $S_{i,j}$  を示す。共沈法セルの場合、 $S_{YSZ-YSZ}$ 、 $S_{YSZ-Ni}$ 、 $S_{YSZ-Pore}$  のいずれも大きい。つまり、YSZがNiの周りを覆うように焼結しつつ良好なネットワークを形成していると言える。これは、Niの焼結を防ぐ意味でも好ましい構造とされている<sup>(23)</sup>。一方、混合法セルの場合には、YSZと他相との接触は悪く、また

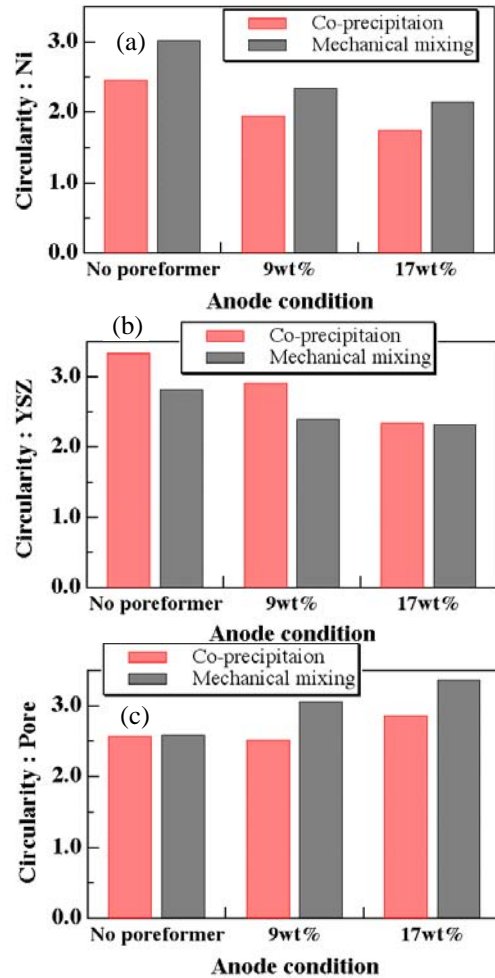


Fig.10 Circularity  $R_i$ . (a)  $R_{Ni}$ , (b)  $R_{YSZ}$  and (c)  $R_{Pore}$



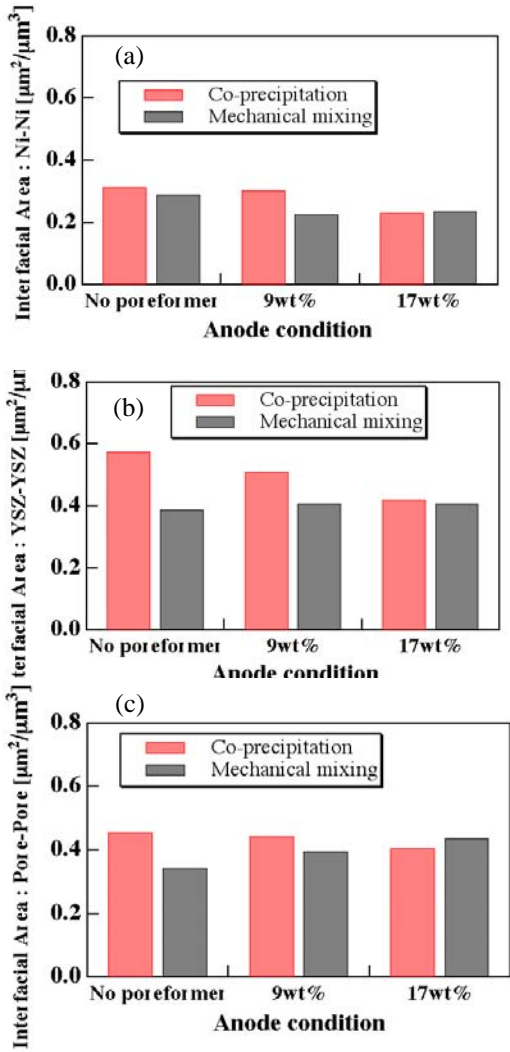


Fig.11 Interfacial area between same phases  $S_{i,i}$ .  
(a)  $S_{\text{Ni-Ni}}$ , (b)  $S_{\text{YSZ-YSZ}}$  and (c)  $R_{\text{Pore-Pore}}$ .

$S_{\text{Ni-Pore}}$  が大きい。すなわち、この場合は YSZ を Ni が覆うような形で Ni の焼結が進んだと考えられる。

図 13 に各セルの空隙率  $\varepsilon$  を示す。空隙率は、造孔剤添加に伴って増加する。また、混合法セルの方が空隙率は小さい。これは、混合法セルでは YSZ が構造を支える骨格として機能せず、Ni の焼結が進みやすいため、それに伴う体積収縮が大きかったことが原因と考えられる。

図 14 に、各セルの単位体積あたりの三相界面長さ  $L_{\text{TPB}}$  を示す。三相界面長さは、造孔剤添加に伴い減少し、また共沈法セルの方が大きい値となった。共沈法セルで三相界面長さが大きいことは、粒子径が小さいことに加え、各相間の接触が良い構造となっているためと考えられる。

以上の結果及び考察により、共沈法セルは YSZ 骨格により Ni の凝集を防ぎ、また豊富な三相界面と高い空隙率を持つ微細構造を有していることがわかる。共沈

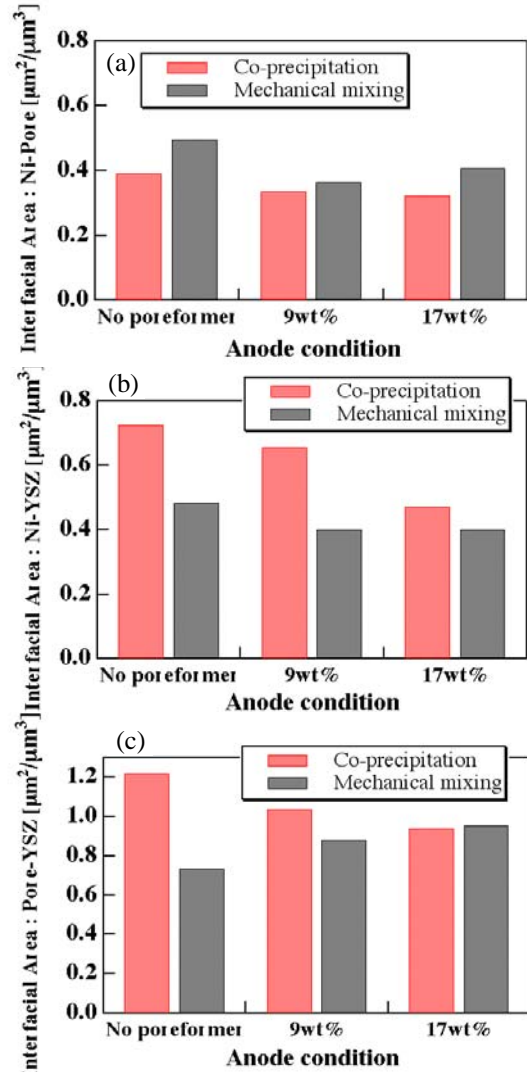


Fig.12 Interfacial area between different phases  $S_{i,j}$ .  
(a)  $S_{\text{Ni-Pore}}$ , (b)  $S_{\text{YSZ-Ni}}$  and (c)  $R_{\text{YSZ-Pore}}$ .

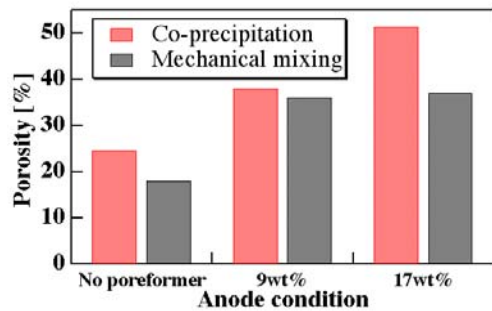


Fig.13 Porosity  $\varepsilon$  of the cells

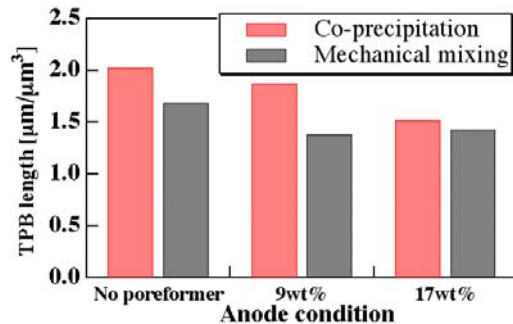


Fig.14 TPB length  $L_{\text{TPB}}$  of the cells

法セルの場合、二次粒子を構成する一次粒子の影響が焼成後においても残っており、YSZ 骨格や各相の接触到に重要な役割を果たしていると言える。

5・2 分極特性と電極構造パラメータの相関

多孔質体の導電性を算出する方法として、次式で表される接触度理論 (concept of contiguity theory, 以下 cc theory) が提案されている<sup>(22)</sup>。

$$\sigma^{\text{eff}} = \sum \sigma_i C_i V_i \quad (7)$$

ここで、 $\sigma^{\text{eff}}$  は多孔質体の有効導電率、 $\sigma_i$  は相  $i$  の導電率、 $C_i$  は相  $i$  の contiguity、 $V_i$  は相  $i$  の体積分率である。Ni-YSZ サーマット燃料極の電気伝導率を求める場合には、YSZ の電子導電性は無視できるので、式 (7) の相  $i$  として Ni 相のみを考慮すれば良い。

図 15 に、電解質抵抗と cc-theory によって算出した燃料極オーム抵抗の和、および交流インピーダンス測定から求めた  $R_{\text{ohm}}$  の比較を示す。ここで、750°Cでの Ni の導電率 $\sigma_{\text{Ni}}$ には Anselmi-Tamburini ら<sup>(24)</sup>の値を用い、 $C_{\text{Ni}}$  と  $V_{\text{Ni}}$ には画像解析により求めた値を用いた。オーム抵抗  $R_{\text{ohm}}$ は、造孔剤添加に伴い増加し、また共沈法セルの方が大きい値となった。これらの傾向は、cc-theory によって再現されている。

イオン導電率の小さい YSZ を用いた燃料極では、活性化分極抵抗と、有効イオン抵抗率および三相界面長さには以下の関係が成り立つことが知られている<sup>(25)</sup>。

$$R_h \propto \sqrt{\frac{\rho_{\text{ion}}^{\text{eff}}}{L_{\text{TPB}}}} \quad (8)$$

ここで、 $\rho_{\text{ion}}^{\text{eff}} = 1/\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}}$  は、多孔質燃料極の有効イオン抵抗率であり、画像解析と計量形態学より求めた YSZ 相の contiguity  $C_{\text{YSZ}}$  と体積分率  $V_{\text{YSZ}}$  を用いて、式(7)の cc-theory より算出した。図 16 に、水素流量 20sccm での高周波数成分  $R_h$  と、式(8)右辺の比較を示す。原料粉体によらず、両者の相関は高いことから、セル間の活性化分極の差は、主として有効イオン導電率や三相界面長さ等の微細構造の違いに由来するものと考えられることができる。

図 17 に、低周波数成分  $R_l$  と、画像解析により求めた燃料極空隙率の比較を示す。本実験で用いた空気極は燃料極に比べて薄く、また酸素利用率も小さいので、 $R_l$  は主として燃料極の濃度分極に相当すると考えられる。また、本実験では水素と窒素の合計流量を 30sccm に固定しているので、水素流量の差は水素分圧の差と解釈できる。高水素流量時には、混合法セルと共沈法セルの差は小さい。しかしながら、低水素流量時では混合法セルの  $R_l$  は共沈法セルに比べ大きく、空隙率

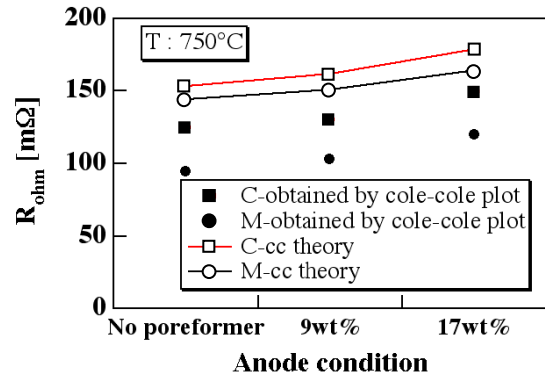


Fig.15 Ohmic resistance of the cells

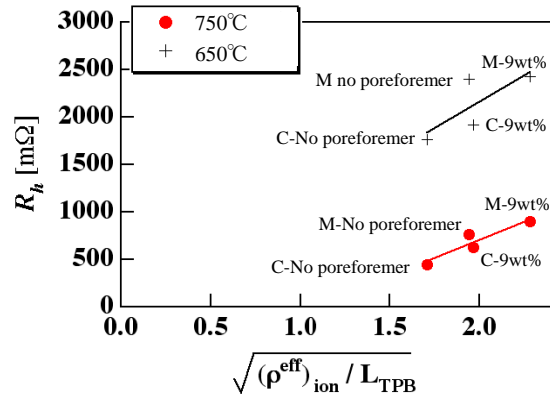


Fig.16  $R_h$  of the cells at  $H_2=20\text{sccm}$ .

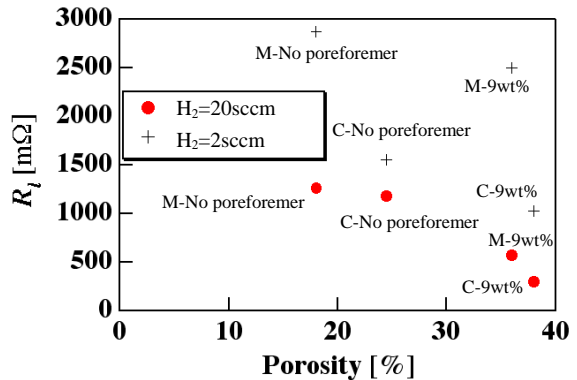


Fig.17  $R_l$  of the cells at 750°C

だけではその差を説明できない。低水素流量のときに両セルの差が顕著になる理由は現時点では明らかではないが、混合法セルでは共沈法セルに比べ屈曲度ファクターが大きくなっている可能性が考えられる。

一般に、多孔質体の有効拡散係数  $D^{\text{eff}}$  は、気体の拡散係数  $D$ 、空隙率 $\epsilon$ 、屈曲度ファクター $\tau$ を用いて次式のように表される。

$$D^{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} D \quad (9)$$

計量形態学では屈曲度ファクターを求めることができないので、今後は FIB-SEM による 3 次元構造測定<sup>(11)</sup> や、構造再構築と拡散計算を組み合わせた手法<sup>(3)</sup>等 で屈曲度ファクターを定量的に評価する必要がある。

## 6. 結 言

燃料極微細構造の異なる燃料極支持円筒型 SOFC を作製し、その分極特性を評価した。また、極低加速電圧 SEM-EDX 画像から計量形態学を用いて 3 次元微細構造パラメータを算出した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 極低加速電圧 SEM の反射電子像および EDX 画像により、SOFC 燃料極を高い解像度で相判別することが可能である。
- 2) 混合法セルは、Ni の等価直径  $d_{Ni}$  と円形度  $R_{Ni}$  が大きく、Ni の焼結が進行していると考えられる。一方、共沈法セルは等価直径が小さく、YSZ と各相が良好に接触しており、YSZ の有効な骨格が形成されていると考えられる。
- 3) オーム抵抗  $R_{ohm}$  の微細構造に対する依存性は、cc-theory により定性的に予測できる。
- 4) 高周波数抵抗成分  $R_h$  は、三相界面長さと同効イオン導電率の比と良い相関を示す。
- 5) 共沈法セルと混合法セルでは同じ空隙率でも濃度分極の値は異なる。濃度分極の定量的な評価のためには、屈曲度ファクターを定量化する必要があると考えられる。

このように、極低加速電圧 SEM 画像と計量形態学を用いることで、燃料極微細構造パラメータを定量化し、電極の分極特性を整理することが可能であり、本手法は電極設計の高度化に有効な手法であると考えられる。

## 謝 辞

本研究は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「機械システム・イノベーション」の支援を受けた。また、試料の作製にあたり、AGC セイミケミカル(株)、(株)環境セラミックスリサーチに多大な御協力を頂いた。記して謝意を表する。

## 文 献

- (1) Singhal, S. C. & Kendall, K. ed., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (2003), Elsevier.
- (2) Mogensen, M. & Skaarup, S., Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996), pp. 1151-1160.
- (3) Suzue, Y., et al., Micro modeling of solid oxide fuel cell anode based on stochastic reconstruction, *J. Power Sources*, 184 (2008), pp. 52-59.
- (4) Koide, H., et al., Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC, *Solid State Ionics*, 132 (2000), pp. 253-260.
- (5) Fukui, T., et al., Morphology and performance of SOFC anode fabricated from NiO/YSZ composite

- particles, *J. Chemical Engineering of Japan*, 34 (2001), pp. 964-966.
- (6) Lee, C.-H., et al., Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 98 (1997), pp. 39-48.
- (7) Minh, N. Q., Ceramic Fuel Cells, *J. American Ceramic Soc.*, 76 (1993), pp. 563-588.
- (8) Tikekar, N. M., et al., Reduction and reoxidation kinetics of Nickel-based SOFC anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006), pp. A654-A663.
- (9) Kim, S.-D., et al., Performance and durability of Ni-coated YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp. 931-938.
- (10) Lee, K.-R., et al., Viable image analyzing method to characterize the microstructure and the properties of the Ni/YSZ cermet anode of SOFC, *J. Power Sources*, 140 (2005), pp. 226-234.
- (11) Wilson, J. R., et al., Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide-fuel-cell anode, *Nature Materials*, 5 (2006), pp. 541-544.
- (12) Izzo, J., et al., Nondestructive reconstruction and analysis of SOFC anodes using X-ray computed tomography at sub-50 nm resolution, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (5) (2008), pp. B504-B508.
- (13) Shimizu, K., et al., A new approach for cross-sectional examination of interface by FE-SEM/SEB, *J. Surface Finishing Soc. Japan* (in Japanese), 57 (2006), pp. 622-628.
- (14) Hashimoto, S., Scanning electron microscopy with ultra low acceleration voltage for nanotechnology, *J. Reliability Eng. Assoc. Japan* (in Japanese), 28 (2006), pp. 155-162.
- (15) Gurland, J., An estimate of contact and contiguity of dispersions in opaque samples, *Trans. Metallurgical Society of AIME*, 236 (1966), pp. 642-646.
- (16) Lee, J.-H., et al., Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet, *Solid State Ionics*, 148 (2002), pp. 15-26.
- (17) Underwood, E. E., Stereology and quantitative metallography, Philadelphia: American Society for Testing Materials, (1972).
- (18) Barfod, R., et al., Detailed characterization of anode-supported SOFCs by impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (4) (2007), pp. B371-B378.
- (19) Takagi, M. & Shimoda, H. ed., *Handbook of Image Analysis* (in Japanese), (1991), University of Tokyo Press.
- (20) Agui, T. & Nagao, T., *Introduction of Image Analysis by C Language* (in Japanese), (2000), Shokodo.
- (21) Nam, J. H. & Jeon, D. H., A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, 51 (2006), 3446-3460.
- (22) Simwonis, D., et al., Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 132 (2000) pp. 241-251.
- (23) Fukui, T., et al., Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO-YSZ composite particles, *J. Power Sources*, 110 (2002), pp. 91-95.
- (24) Anselmi-Tamburini, U., et al., Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis, *Solid State Ionics*, 110 (1998), pp. 35-43.
- (25) Costamagna, P., et al., Micro modeling of Solid Oxide Fuel Cell electrodes, *Electrochimica Acta*, 43 3-4 (1998), pp. 375-394.