

## 解 説

# 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の開発における 熱物性・熱力学の重要性

酒井夏子

(受取日：2005年9月30日，受理日：2005年10月21日)

## Thermophysical Properties of Materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

Natsuko Sakai

(Received September 30, 2005; Accepted October 21, 2005)

The data of heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion behavior for materials in solid oxide fuel cells (SOFCs) are reviewed. Most of the SOFC materials are complex metal oxides and their thermal conductivities are generally low, that causes a large temperature distribution during the operation. Since the SOFC consists of metal oxides and composites, a good thermal expansion matching is the most important point in order to fabricate durable cells and stacks. The electrolytes and interconnects are exposed in a large gradient of oxygen partial pressure at a high temperature, and isothermal expansion is observed for rare earth substituted ceria and alkaline earth substituted lanthanum chromites. Although the isothermal expansion in lanthanum chromites can be alleviated by substituting the transition metals, it can not in rare earth substituted ceria.

### 1. はじめに

燃料電池とは、水素や炭化水素燃料の酸化反応に伴って放出されるエネルギーを電気として取り出すエネルギー変換装置の一つである。燃料電池は用いられる電解質の種類によってアルカリ形（作動温度60～90℃），固体高分子形（80～），リン酸形（160～），溶融炭酸塩形（650～），固体酸化物形（750～1000℃）に分類でき、その用途も大きく異なる。

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は電解質をはじめ材料のすべてが金属または金属酸化物からなり、燃料電池中最も高温（750～1000℃）で運転され、以下のような特徴をもつ。

- (1) 高い実効発電効率（1 kW モジュールで 58 %（直流 / LHV<sup>注</sup>）<sup>1)</sup>
- (2) 高い耐久性（単セルで 7 万時間の連続運転）<sup>2)</sup>
- (3) 作動温度が高いため、他の発電装置とのコンバインド化、排熱の有効利用が容易と期待されている。

<sup>注</sup> LHV : 25 g の単位量の燃料を完全燃焼させたガスを、もとの 25 g まで冷却するときに計測される熱量から、燃焼ガス中の生成水蒸気 ( $H_2O$ ) の凝縮潜熱を除いた発熱量を「低発熱量」(Lower Heating Value, LHV) という。燃料電池、コジェネレーションシステムの効率計算の基準値として慣用的に用いられる。

よってSOFCは比較的大規模・定置形の分散電源として開発が期待されている。すでに米国・欧州・日本において国内で数社が数kW～数十kWのSOFCモジュール・スタッフ実証に成功している。

## 2. SOFC 内に生じる温度勾配

Fig.1にSOFC単セルの模式図およびTable 1に各材料の主な組成とその特徴を示す。電解質は主に酸化物イオン( $O^{2-}$ )伝導性をもつ金属酸化物で、薄い緻密板か薄膜で構成される。電解質の片面に燃料極(金属(Ni)と金属酸化物の混合物)、もう片面に空気極(金属酸化物の多孔質)をつけた構造を単セルといい、発電の基本単位となる。インターコネクトは、単セルと単セルを接合するために使用される緻密体であり、高い電子またはホール伝導度をもち、導電性は保ちながら燃料と空気(酸素)を隔てる役割を果たしている。

SOFCはこれら固体材料が界面で接合される複雑な構造をなしている。SOFCは作動温度が高いため、起動・停止時において大きな温度変化が避けられない。急速に温度を昇降すれば大きな温度勾配が生じ、熱膨張により応力がかかる。

空気極(カソード)に導入された酸素は電極/電解質界面に解離・吸着し、電極から供給される電子を得て電解質を酸化物イオンとして拡散する。一方燃料極(アノード)/電解質界面においては、電解質から供給される酸化物イオンと燃料が反応し、このとき放出された電子は燃料極から外部回路を通って空気極側へ供給される。よって、SOFCの発電部は、燃料と空気(酸素)が非対称に流入するため、発電反応をセル内で均一に行わせるのは非常に難しい。発電反応では少なからず熱も放出されるため、反応が激しく起こっている部分では温度が高くなる。一方、SOFCではメタン等の炭化水素燃料を水蒸気とともに導入して内部改質+発電を行うことで非常に高い効率を期待できるが、改質は吸熱反応のため温度が下がる傾向がある。このようにSOFCの材料内に生じる温度勾配は非常に複雑で、運転条件によって大きく変化する特徴がある。

材料の熱膨張特性の違いから応力が生じると、接合面の剥離や材料の破壊を引き起こすことがあり、発電性能の低下に直結する。起動・停止時および運転時に生じる熱分布を正確に予測するために種々のモデリング・推算が行われているが、熱勾配を左右する材料の熱容量、熱伝導度、熱膨張特性といった熱物性に関する情報は、セル・モジュール設計の最適化に不可欠な情報である。

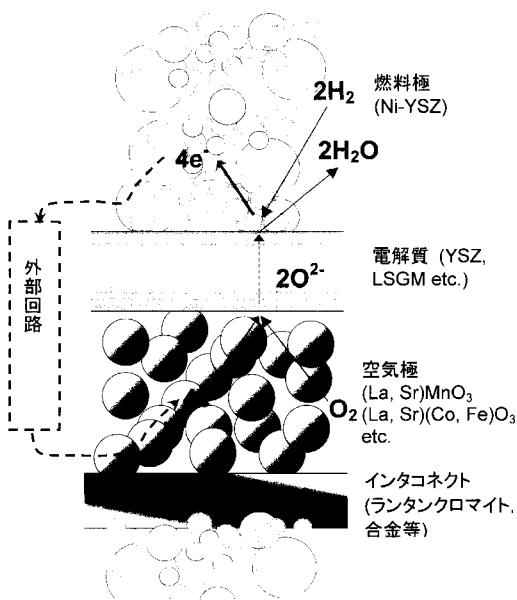


Fig.1 Schematic view of a SOFC single cell with an interconnect.

## 3. SOFC 材料の熱物性

### 3.1 热容量

高温における固体の熱容量は測定が難しいことから、とくにSOFC材料のような複合酸化物については精度のよいデータは少ない。SOFC材料の熱容量測定では、断熱法、レーザーフラッシュ法、示差走査熱量計などが用いられているが、同じ組成の試料でも測定法により測定値が数%～10%も異なる場合がある。

主なSOFC材料の比熱容量( $c / J g^{-1} K^{-1}$ )はTable 1に載せてある。また、定圧モル熱容量( $C_p / JK^{-1} mol^{-1}$ )の温度依存性について、インターコネクト材料と組成の似た $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ ( $x = 0$  and  $0.2$ 、断熱法による測定)<sup>3)</sup>カソード材料に類似した $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ (示差走査熱量計)<sup>4)</sup>および $LaMnO_{3.032}$ (レーザーフラッシュ法)<sup>5)</sup>について、Fig.2に示す。組成も測定法も違うので、データの比較は困難だが、 $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ が比較的データの収斂がよく、Neumann-Kopp則(複合酸化物の熱容量が各金属成分酸化物の熱容量の和に一致する)によく従うのに比べると、他の酸化物はデータのばらつきが大きい。ランタンマンガナイトやランタンコバルタイト系酸化物は、高温・還元雰囲気では不安定で分解するほか、安定領域でも外気雰囲気に応じて酸素が過剰になったり不足したりする、不定比性が生じることもデータの精度に影響する一因と考えられる。

## 解 説

**Table 1** Thermal and thermophysical properties of materials used in the SOFC stacks.

	説明	比熱容量 $c$ (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	熱伝導率 $\lambda$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	熱膨張率(線膨張) $\beta$ (MK <sup>-1</sup> )	文献
<b>アノード(燃料極)</b>					
Ni	燃料極はニッケル金属と酸化物のコンポジット(複合体)であり、熱物性は粒径や混合比で変化する。	0.444 (Niのみ)	90.5 (Niのみ)	18.3 ( $T = 1200\text{K}$ ) (Niのみ)	18
<b>カソード(空気極)</b>					
(La, Sr)MnO <sub>3</sub> (LSM)	高温(~1000°C)でも安定。伝導率を上げるために Sr などアルカリ土類金属が置換される。	0.432	1.95 ( $T = 298\text{ K}$ )	LaMnO <sub>3</sub> : 10.7 ( $T = 960\text{ K}$ ) La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> : 11.1 ( $T = 960\text{ K}$ )	5,19
(La, Sr)CoO <sub>3</sub> (LSC)	LSC よりも活性が高いが、高温では YSZ と反応する。	LaCoO <sub>3</sub> : 0.433 La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> : 0.551		LaCoO <sub>3</sub> : 22.3	4,20-23
(La, Sr)(Co, Fe)O <sub>3</sub> (LSCF)	中温(600~800°C)でよく用いられている。			La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub> : 14.8	24
<b>電解質</b>					
(Zr, Y)O <sub>2-δ</sub> (YSZ)	最も一般的な電解質材料で、機械的特性、化学的安定性に優れる。 イオン伝導度が比較的小さい。(0.13 S cm <sup>-1</sup> @ 1273K for Zr <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub> )	0.471 (Zr <sub>0.82</sub> Y <sub>0.18</sub> O <sub>1.91</sub> , <sub>1</sub> , $T = 298\text{ K}$ )	1.61 ~ 1.63 (Zr <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub> , $T = 1144\text{ K}$ )	10.5 (Zr <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub> )	6,24, 25
Sc, (Ce, Sc)O <sub>2-δ</sub> (ScSZ)	YSZ よりも高いイオン伝導度を持つ。(0.3 S cm <sup>-1</sup> @ 1273 K) 機械的特性も YSZ と同程度。Sc の価格が高い			10.7 (Zr <sub>0.85</sub> Sc <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub> )	8
(La, Sr)(Ga, Mg)O <sub>3-δ</sub> (LSGM)	YSZ よりも高いイオン伝導度を持つ(0.2 ~ 0.5 S cm <sup>-1</sup> @ 1273 K) 燃料極の Ni, 空気極の遷移金属と反応を起こしやすい。	0.59 (La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>2.85</sub> )	2.08 (La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>2.85</sub> )	10.4((La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>2.85</sub> , $T = 300\text{-}1073\text{ K}$ )	9
(La, Sr)(Ga, Mg, Co)O <sub>3-δ</sub> (LSGMC)	YSZ よりも高いイオン伝導度を持つ。(0.32 S cm <sup>-1</sup> @ 1273 K) 伝導度活性化エネルギーが低い。 還元雰囲気で酸化物イオンと電子の混合伝導となり効率の低下、還元膨張をおこす。			Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> , 9.25 (空気中 $T = 273\text{ K}$ ) Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> , 12.16 (空気中, 室温~1273K) 15.18 (Ar-1%H <sub>2</sub> -1%H <sub>2</sub> )	26,27
(Ce, M)O <sub>2-δ</sub> M = rare earths	YSZ よりも高いイオン伝導度をもつ。(0.32 S cm <sup>-1</sup> @ 1273 K) 伝導度活性化エネルギーが低い。 還元雰囲気で酸化物イオンと電子の混合伝導となり効率の低下、還元膨張をおこす。	0.80 (Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> , $T = 900\text{ K}$ )	1.7 (CeO <sub>2</sub> , $T = 1292\text{ K}$ )	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> , 9.25 (空気中 $T = 273\text{ K}$ ) Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub> , 12.16 (空気中, 室温~1273K) 15.18 (Ar-1%H <sub>2</sub> -1%H <sub>2</sub> )	26,27
<b>インターネクトおよび配管材料</b>					
(La, M)(Cr, M')CrO <sub>3</sub> M = Ca, Sr M' = Mg, Co, Al, etc.	酸化・還元両雰囲気で安定。高温(1273 K)で運転する SOFC で採用されている。 Ca, Sr の量が多くなるほど、伝導度は向上するが、還元膨張は大きくなる。 Sr と Co の同時置換により、還元膨張が抑制される。	La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub> : 0.49 ( $T = 300\text{ K}$ ) 0.59 ( $T = 1000\text{ K}$ ) La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub> : 0.55	2.06 (La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub> , $T = 1000\text{ K}$ ) 2.12 (La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub> , $T = 1000\text{ K}$ )	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub> : 10.10 (空気中) 16.90 (H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 中) La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.98</sub> CoO <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub> : 9.78 (空気中)	3,11, 12
合金材料 Fe-Cr 合金など	熱伝導性、機械的特性に優れる。 表面に生成する酸化物による伝導度の低下などがおこる。 クロム成分が蒸発し、空気極に Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> が析出して性能を下げる。	0.46 (SUS430 : 参考値) <sup>注1</sup>	26.3 (SUS430)	10.40 (SUS430)	18

注1 : SUS430 はインターネクトには用いられないが、熱物性が似ているので参考値として掲載する。

注2 : 特にことわりのない場合は空気中、室温での値を示す。

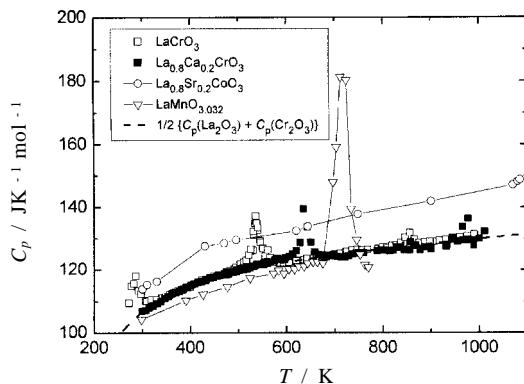


Fig.2 Temperature dependence of molar heat capacity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ,<sup>3)</sup>  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ ,<sup>4)</sup> and  $\text{LaMnO}_{3.032}$ .<sup>5)</sup>

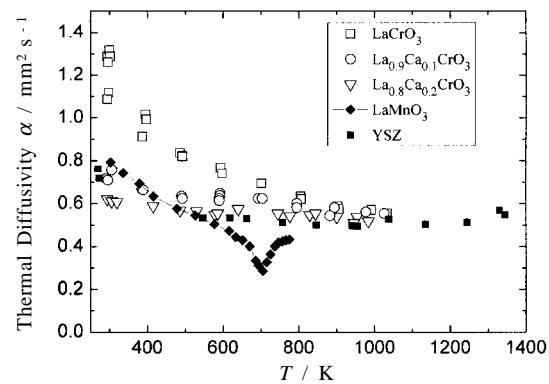


Fig.3 Temperature dependence of thermal diffusivity:  $\text{LaMnO}_3$ ,<sup>5)</sup>  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ,<sup>3)</sup> and YSZ.<sup>6)</sup>

### 3.2 热伝導度

主なSOFC材料の热伝導度はTable 1に載せてあるが、固体材料では热拡散率( $\alpha$ )をレーザーフラッシュ法で測定するのが一般的なので、空気極関連物質の $\text{LaMnO}_3$ ,<sup>5)</sup> 酸化物インターネクト材料の一つ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ,<sup>3)</sup> および電解質のYSZ<sup>6,7)</sup>について热拡散率( $\alpha$ )の温度依存性をFig.3に示した。 $\text{LaMnO}_3$ では斜方晶→菱面体晶への相転移に相当する温度で热拡散率の低下がみられる。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ でも同様の相転移はあるが、热拡散率のデータは相転移温度付近で異常は見られない。

热伝導度( $\lambda / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )は、(定圧)モル热容量( $C_p / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )、試料の密度( $\rho / \text{gm}^{-3}$ )、热拡散率( $\alpha / \text{m}^2\text{s}^{-1}$ )および該当するモル質量(分子量)( $M / \text{g mol}^{-1}$ )を用いて以下の式により求められる。

$$\lambda = \frac{C_p \rho \alpha}{M} \quad (1)$$

室温における热伝導度は材料によって異なるが、ペロブスカイト構造をとる $\text{LaMnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ の热伝導度は1273 Kで大体 $2 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ に収束し、YSZはさらに小さい値をとる。Table 1の値は気孔率0%に補正してあるが、実際には空気極は多孔質のため、さらに热伝導度が小さくなる。

$\text{LaCrO}_3$ やYSZの热拡散率は室温近辺で若干増加している。 $\text{LaCrO}_3$ の热伝導度は温度の逆数に比例しており、热伝導のキャリアがフォノンであることを示している。しかし、カルシウムを置換した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ では室温の热伝導度が低下し、温度依存性も殆どみられない。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ のような固溶体では、 $\text{La}^{3+}$ のサイトが不規則に $\text{Ca}^{2+}$ で置換されているので、フォノンが散乱されやすく、室温における热伝導度が低下する原因と考えられる。フォノンの平均

自由行程( $l / \text{m}$ )は热伝導度( $\lambda / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )とモル体積( $v_m / \text{m}^3\text{mol}^{-1}$ )、モル热容量( $C_p / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )および音速( $u / \text{ms}^{-1}$ )から以下の式で求められる。

$$l = \frac{3\lambda v_m}{C_p u} \quad (2)$$

ここで高温(1000 K以上)における $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 中のフォノン自由行程の長さはほぼ300 pm( $= 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ )となり、格子定数よりも小さい値である。おしなべてSOFCで用いられる酸化物材料の热伝導度は非常に小さく、大きな热勾配と応力が生じやすい。热伝導度の悪さを改善する手段として、電解質では材料の薄膜化等が可能だが、酸化物インターネクトは薄膜化が難しい。よって酸化物インターネクトを用いたSOFCスタックでは、急速な昇降温を伴う起動・停止は難しい場合が多い。

近年耐熱合金をインターネクトに用いる試みが活発に行われてあり、鉄-クロム系フェライト合金などが実際に適用されている。合金材料は良好な热伝導度と機械的強度をもつため、セル内の温度勾配を緩和する働きも期待できる。しかし、化学的安定性において深刻な問題があるので、現在慎重にその対策が進められているところである。

### 3.3 热膨張率

室温から1273 Kにかけての热膨張率の平均値は、YSZ,<sup>8)</sup> ScSZ,<sup>9)</sup> and LSGM<sup>10)</sup>については、(10.4~10.7) MK<sup>-1</sup>の範囲にあり、酸素分压が変化しても一定である。しかし、希土類置換セリ亞の場合、空气中における热膨張率は(11~12) MK<sup>-1</sup>だが、1% H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oなど還元雰囲気では15 MK<sup>-1</sup>台と大きくなる。これはCe<sup>4+</sup>が還元されてCe<sup>3+</sup>と酸素空孔の増加が生じるときに格子膨張が起こるためで、還元膨張といわれる。Yasudaら<sup>11)</sup>は還元膨張により、

$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  の長さ変化が 800 度で 1.5 % にも達し、組成制御しても改善されないことを報告している。還元膨張は材料の反りなどをもたらすため、熱膨張よりも深刻な問題となっている。

酸化物インターコネクト材料であるランタンクロマイト ( $\text{LaCrO}_3$ ) の場合、室温から 1273 K の平均熱膨張率は (8.6 ~ 9.4)  $\text{MK}^{-1}$  であり電解質よりも低い値をとるが<sup>9</sup>、La サイトを Ca や Sr などのアルカリ土類金属で置換したり、Cr サイトに Mg や遷移金属などを置換することにより、熱膨張率を調整することが可能である。<sup>12-16)</sup> ( $\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$  や ( $\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$  は希土類セリアの場合と同じように還元雰囲気で酸素空孔の生成と還元膨張を示す。しかし、ランタンクロマイトの場合は、B サイトに遷移金属と Ti<sup>17)</sup> あるいは Co と Al<sup>16)</sup> を置換することで還元膨張を抑えることに成功している。

#### 4.まとめ

SOFC のセルスタックの開発において、膨張挙動の不一致による応力発生とそれによるセルの破壊、界面の剥離は最も深刻な問題であった。そのため開発の初期段階からその解決方法が模索され、還元膨張など SOFC 材料に特徴的な現象も早くから報告され解決法が検討されてきた。現在実証段階にある SOFC セルでは、このような影響が極力小さくなるように精密に制御された材料とデザインが採用されている。

SOFC への関心の高まりを受け、現在様々な新材料・新デザインの提案がなされている。多くは高イオン伝導度、高触媒活性の材料を採用し、薄膜化により高性能を目指している。しかし、SOFC が高温かつ酸化還元雰囲気で作動する特性から、材料の熱物性と化学的安定性はいかなる場合でも決して無視してはならない要素である。

#### 文 献

- 1) J. Akikusa, T. Yamada, T. Kotani, N. Murakami, T. Akbay, A. Hasegawa, M. Yamada, N. Komada, S. Nakamura, N. Chitose, K. Hirata, S. Seto, T. Miyazawa, M. Shibata, K. Hosoi, F. Nishiwaki, T. Inagaki, J. Kanou, S. Ujiie, T. Matsunami, H. Nakajima, J. Nishi, T. Sasaki, H. Yoshida, K. Hashimoto, M. Kawano, S. Yamasaki, Y. Takita, and T. Ishihara, "Solid Oxide Fuel Cells IX" ed. by S. C. Singhal, The Electrochemical Society PV2005-07 p.102 (2005).
- 2) S. C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cells V" ed. by S. C. Singhal, H. Tagawa, and U. Stimming, The Electrochemical Society PV97-18, p.37 (1995).
- 3) N. Sakai and S. Stølen, *J. Chem. Thermodyn.* **28**, 421 (1996).
- 4) L. Yu Barkhatova, A. N. Klimenko, O. F. Kononchuk, A. N. Petrov, and S. V. Sergeev, *Russian J. Phys. Chem.* **64**, 1670 (1990).
- 5) H. Kobayashi, H. Satoh, and N. Kamigashira, *J. Alloys and Comp.* **192**, 93 (1993).
- 6) E. S. Fitzsimmons, *Gen. Elec. Co. Aircraft Nuclear Propulsion Dept.*, DC-61-6-4, 1 (1964).
- 7) D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson, L. D. Bentzen, R. Syed, H. L. Lee, and M. V. Swain, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 799 (1987).
- 8) T. H. Nielsen and M. H. Leipold, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 155 (1964).
- 9) O. Yamamoto, Y. Arati, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, *Solid State Ionics* **79**, 137 (1995).
- 10) I. Yasuda, Y. Arati, T. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, *Solid State Ionics* **135**, 381 (2000).
- 11) I. Yasuda and M. Hishinuma, "Ionic and Mixed Conducting Ceramics III", eds. T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrel, H. L. Tuller, A. C. Khandkar, M. Mogensen, and W. Gopel, The Electrochemical Society Proceedings PV-97-24, p.178 (1997).
- 12) N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokuya, and T. Iwata, *Solid State Ionics* **40/41**, 394 (1990).
- 13) S. Hayashi, K. Fukaya, and H. Saito, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 457 (1988).
- 14) H. E. Hofer and W. F. Kock, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2889 (1993).
- 15) R. Koc and H. U. Anderson, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 1191 (1992).
- 16) I. Yasuda, T. Ogiwara, and T. Yakabe, "Solid Oxide Fuel Cells VII", ed. by H. Yokokawa, S. C. Singhal, The Electrochemical Society PV2001-16, p.783 (2001).
- 17) K. Mori, H. Miyamoto, K. Takenobu, and T. Matsudaira, "Proceedings of the Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum", ed. by P. Stevens, The European Fuel Cell Forum Oberrohrdorf, Switzerland **2**, p.179 (1998).
- 18) 化学便覧 改訂4版 (1993).
- 19) J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Spalin, *J. Solid State Chem.* **87**, 55 (1990).
- 20) J. Courtures, J. M. Badie, R. Berjoan, and J. Courtures, *High Temp. Sci.* **13**, 331 (1980).
- 21) 堀之内和夫, 高橋陽一, 笛木和雄, 窯業協会誌 **89**[2], 54 (1981).
- 22) A. N. Petrov, O. F. Kononchuk, A. V. Andreev, V.

- A. Cherepanov, and P. Kofstad, *Solid State Ionics* **80**, 189 (1995).
- 23) B. Gilbu, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, *Acta Chim. Scand.* **48**, 37 (1994).
- 24) H. Ullmann, N. Trofimenco, F. Tietz, D. Stöver, and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics* **138**, 79 (2000).
- 25) 吉村昌弘, 粉体および粉末冶金 **34**[9] 421 (1987).
- 26) I. Pumeranchuk, *J. Phys. (USSR)* **6**, 237 (1942); quoted by Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens, "Thermal Conductivity Nonmetallic Solids", IFI/Plenum New York-Washington, p.144 (1970).
- 27) H. Hayashi, M. Kanoh, C. J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokuya, and H. Tagawa, *Solid State Ionics* **132**, 227 (2000).

## 要　旨

固体酸化物形燃料電池（SOFC）に用いられる材料の熱容量，熱伝導度，熱膨張係数について解説した。SOFC材料の多くは金属の複合酸化物であり，その熱伝導度は非常

に低く，セル内に温度分布が生じやすい。SOFCはこのような金属酸化物とコンポジットの接合体であるため，耐久性の高いセルを開発するには，材料界面における膨張係数の一致が最も重要である。また，電解質とインターネクトは高温で酸素分圧勾配に曝されるため，試料の一部が還元されて膨張する挙動が希土類セリヤやランタンクロマイトにおいて観測される。ランタンクロマイトの還元膨張は遷移金属の置換などで緩和できるが，セリヤの場合は，温度を極端に下げる以外の解決方法は見出されていない。

酒井夏子 Natsuko Sakai

独立行政法人 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門  
燃料電池グループ主任研究員, Fuel Cell Group, Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, e-mail: n-sakai@aist.go.jp

研究テーマ：固体化学，固体イオニクス，拡散，固-気界面反応，固体電気化学，質量分析

趣味：音楽鑑賞