

# 粉碎法による超微粒子を用いた固体酸化物形燃料電池用電極に関する研究

小田, 浩之

<https://doi.org/10.15017/1441283>

---

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

粉碎法による超微粒子を用いた  
固体酸化物形燃料電池用電極に関する研究

小田 浩之

## 目次

### 第1章 序論

1-1	プロトン伝導体形燃料電池	1
1-2	粉碎法による微粒子化	5
1-3	超微粒子を用いた固体酸化物形燃料電池へのアプローチ	7
1-4	本研究の目的	11

### 第2章 遊星型ビーズミリング法による SSC55 超微粒子の調製

2-1	緒言	13
2-2	実験・測定概要	
2-2-1	遊星型ビーズミリング法	14
2-2-2	動的光散乱法	15
2-2-3	X線回折	16
2-2-4	ICP 発光分光分析	17
2-3	有機溶媒中におけるビーズミリングの検討	
2-3-1	実験方法	18
2-3-2	結果および考察	19
2-4	高分子を添加したビーズミリングの検討	
2-4-1	実験方法	23
2-4-2	結果および考察	24
2-5	結言	28

### 第3章 粉碎法による SSC55 超微粒子を用いたカソード特性評価

3-1	緒言	29
3-2	実験・測定概要	
3-2-1	交流インピーダンス法	30
3-2-2	燃料電池特性評価	32
3-2-3	電流遮断法	33
3-2-4	走査型電子顕微鏡	34
3-3	擬似空気雰囲気中における分極抵抗測定、PCFC 特性評価	
3-3-1	実験方法	35
3-3-2	結果および考察	39
3-4	結言	45

第4章 粉碎法による LSCF6428、BSCF5582 超微粒子の調製およびカソード特性評価	
4-1 緒言	47
4-2 LSCF6428、BSCF5582 粉末を用いたビーズミリングの検討	
4-2-1 実験方法	48
4-2-2 結果および考察	50
4-3 PCFC 特性評価	
4-3-1 実験方法	53
4-3-2 結果および考察	55
4-4 各カソード PCFC セルの性能差の比較	66
4-4 結言	68
第5章 総括	69
参考文献	72
謝辞	77

## 第1章 序論

### 1-1 プロトン伝導体形燃料電池

水素エネルギーは将来的に利用価値の高いエネルギー技術として広く注目されており、盛んに研究開発が進められている。水素エネルギー技術の最たる例は水素と空気中の酸素から電気を取り出す燃料電池であり、イオン化した水素（プロトン、 $H^+$ ）、酸素（酸化物イオン、 $O^{2-}$ ）、炭酸イオン（ $CO_3^{2-}$ ）が輸送される電解質材料によって種類が分類されている。大別すると、無機酸で修飾された高分子材料を用いた高分子形燃料電池（PEFC）<sup>1)-3)</sup>、リン酸を用いたリン酸形燃料電池（PAFC）<sup>4)</sup>、炭酸リチウムや炭酸カリウムの共晶を用いた熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）<sup>5)</sup>、無機酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池（SOFC）<sup>6)-9)</sup>があげられる。それぞれの燃料電池はイオンが電解質中をよく導電する温度域にて作動することができ、一般的に PEFC は 80 °C 以下、PAFC は 80-200 °C の低温領域、MCFC は 600-700 °C の中温領域、SOFC は 700-1000 °C の高温領域が作動温度になる。燃料電池の大きなメリットはエネルギーの変換効率（熱効率）の高さであり、火力発電をはじめとして今日でも広く利用されている熱機関を用いた発電方法では、熱から蒸気を発生させ、蒸気発生時の運動エネルギーを利用して発電タービンを回転し電気を得る。このようにより多くのプロセスから構成される発電では、プロセス毎においてエネルギー損失が生じてしまう。現代における火力発電のエネルギーの変換効率は 40-50%に留まっている。それに対して、燃料電池は熱を経由せず、燃料ガスの酸化反応から直接電気を生み出すので、反応の自由エネルギー変化を最大値として電気エネルギーに変化できるので、非常に高効率な発電が期待できる。実用化されている現状では、電池を構成する材料によるエネルギー損失や作動温度に必要な熱エネルギーとの相殺により 30-70%に留まっているが、より導電率の高い材料や低温作動する材料の新規開発が精力的に行われている。<sup>8)-11)</sup>

SOFC は他の燃料電池よりも高温にて作動する燃料電池であるが、イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）<sup>12), 13)</sup>や(La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3</sub>系複合酸化物（LSGM）<sup>14)</sup>をはじめとする酸化物

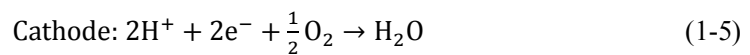
イオン伝導体は、その高い導電率に由来する発電エネルギー量は他種の燃料電池にくらべて大きい。次世代の SOFC に向けてより低温にて、ほぼ同等の出力が得られる電解質の探索が精力的に行われている。SOFC の中でも酸化物イオン伝導ではなく、プロトン伝導性を有する固体酸化物のプロトン伝導体<sup>15)-22)</sup>を用いた燃料電池が考案されている。固体電解質に用いられるプロトン伝導体は、二種以上のカチオンから構成されるペロブスカイト型酸化物が用いられており、価数の高いカチオンで構成される酸化物に低原子価のカチオン（アクセプター）を導入することにより、電気的中性条件によって固体内に酸化物イオン空孔（ $V_{O}^{\bullet\bullet}$ ）が生じている。高温、加湿雰囲気において、式(1-1)、(1-2)に示すように、空孔中へ酸素が溶解しホール（正孔、 $h^{\bullet}$ ）を形成しホールと水素が反応する。また、式(1-3)に示すように、水が空孔と反応し固体内の酸化物イオン間に水素結合する形でプロトンが固体内へ溶解（ $H_i^{\bullet}$ ）する。溶解したプロトンが固体中を拡散することでプロトン伝導性が発現する。



Fig. 1-1 には、酸化物イオン伝導体として広く用いられている YSZ、LSGM と、主なプロトン伝導体として報告されている酸化物材料の導電率を示す<sup>23)-25)</sup>。導電率に含まれる全ての伝導種（プロトン伝導、酸化物イオン伝導、電子伝導）のうち、多くのプロトン伝導体は 600 °C 以下においてプロトン伝導が主となる。プロトン伝導体の中でも比較的高い導電率を示す Ba(Ce, Y)系酸化物、Ba(Zr, Y)系酸化物、Ba(Ce, Zr, Y)系酸化物は、単一伝導種のみが移動する中温領域（400-600 °C）において酸化物イオン伝導体に匹敵する高い導電率を示す。

電解質材料にプロトン伝導性酸化物を用いたプロトン伝導性酸化物形燃料電池（Protonic ceramic fuel cell、PCFC）の模式図を Fig. 1-2 に示す。電解質と、プロトンと電子が伝導する混合伝導体を用いたアノード、酸化物イオンと電子が伝導する混合伝導体を用いたカソード

ドから燃料電池セルが構成され、アノード側に水素ガスを、カソード側に酸素ガスを燃料ガスとして通気させる。アノード、カソードでの反応、セル全体の反応式(1-4)、(1-5)、(1-6)に示す。アノードにて水素ガスをプロトンと電子に分離し、電解質中をプロトンが伝導し、電子は導線を通じてカソード側へ移動する。カソードにて電解質を伝導してきたプロトンと、導線を通じてきた電子、酸素ガスとの反応により水が生成する。



PCFC は生成する水がカソード側、すなわち酸素ガス側へ放出されるため、SOFC に比べて水素ガスの希釈による反応効率の低下を防ぐことができる。プロトン伝導性酸化物は中温領域においてプロトン伝導に起因する高い導電性を示すため、酸化物イオン伝導体を電解質に用いた SOFC に比べて低い温度での発電が可能となる。より低い温度における燃料電池の作動は運用する際の熱エネルギーコストの低減につながり、必要な熱源量が減ることとで独立した小型の固体酸化物形エネルギーデバイスとして運用できることも期待できる<sup>26), 27)</sup>。未だ SOFC に比べて出力エネルギーは劣るものの、高いプロトン導電性材料の探索や詳細な燃料電池メカニズムの解明が広く研究されており、現在でも強く注目を集めている。

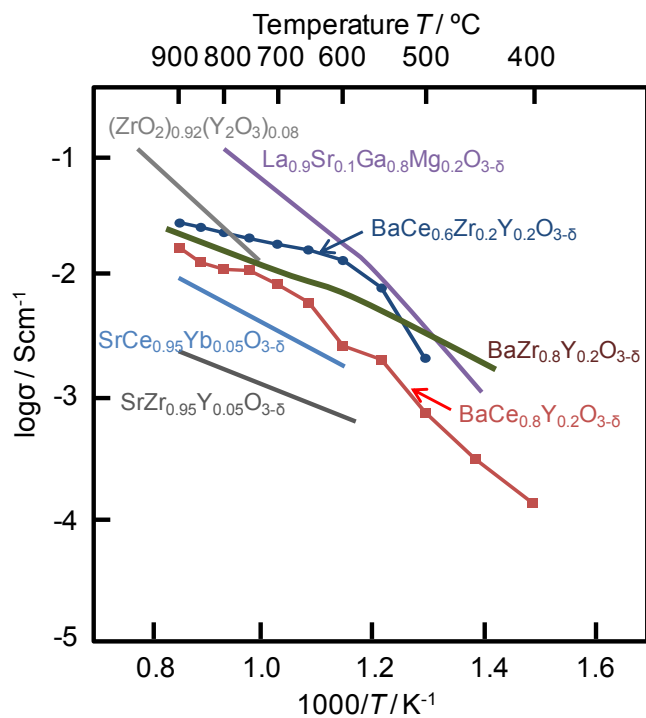


Fig. 1-1 Total conductivities of several well-known oxide-ion conductors and proton conductors as a function of inverse temperature<sup>23)-25)</sup>. (The conductivities of  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  were measured under 98.1% $\text{H}_2$ -1.9% $\text{H}_2\text{O}$ .)

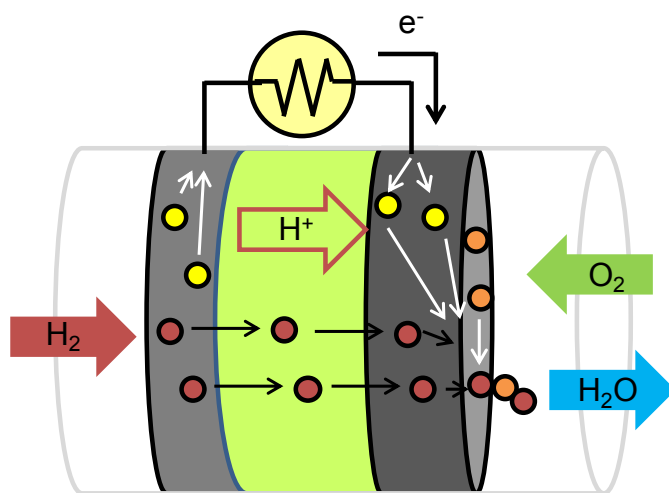


Fig. 1-2 Schematic illustration of protonic ceramic fuel cell.



## 1-2 粉砕法による超微粒子化

粉砕は古来より用いられている材料を微細化する手法である。超微粒子を作製する手法として、溶液や気相中の原子、分子を核生成・成長させ粒子を調製するビルドアップ（ボトムアップ）法に対し、ブレイクダウン（トップダウン）法と称される。ブレイクダウン法は固体にエネルギーを与えて砕く手法として定義され、大別すると乾式粉砕と湿式粉砕に分類される。粒子はサブミクロン以下に微細化されると、粒子間の相互作用は静電的反発力よりも、ファンデルワールス引力の方が強く働くので凝集する。そのため乾式粉砕では「3 ミクロンの壁」と称される、一次粒子が微細化されていても凝集によって粒子径が 3  $\mu\text{m}$  以下にならない領枠が存在する。湿式粉砕では凝集した一次粒子間に溶媒が染みこむことで粒子間の結合力が弱まり、乾式粉砕よりも容易に一次粒子の微細化、解砕、分散が進行し、超微粒子の調製が可能となる<sup>28)</sup>。工業的に使用される粉砕法は、得られる粉末の粒子径によって区分されており、粒子径の大きい方から粗破砕、中破砕、細破砕、粗粉砕、微粉砕、超微粉砕と呼ばれる。区分中の破砕は mm オーダーの粒子を得ることを指し、機械的動作により材料を叩く、または転がすことで高いエネルギーを与えて細かくし、比較的大型なハンマーまたはカッターを搭載した装置が用いられる。一方、粉砕は  $\mu\text{m}$  オーダーの粒子を得ることを指し、あらかじめ微細な材料を擦るまたは削る機械的動作により更に細かくし、高圧・高速の流体を用いて粒子同士を衝突させたり、メディアと呼ばれる材料より硬質な媒体を用いた粉砕機が用いられる。超微粉砕は数  $\mu\text{m}$  の粒子を粉砕し、1  $\mu\text{m}$  以下の粒子を得る粉砕工程を指し、代表的な粉砕機として湿式ジェットミル、ボールミル、ビーズミルが挙げられる。ボールミル、ビーズミルは前述したメディアを用いた粉砕方式である。ボールとビーズの違いは使用するメディアの粒子径によるものだが、明確な区分はなく、目的の粒子径を得るために必要な粉砕プロセスによって使い分けられている。ボールミルは運動するメディアに材料が追従しない程度に低速度の回転により行われ、メディアが材料に与えるエネルギーは約 1 G 程度である。一方、ビーズミルはメディアと材料が入

った容器に高速回転を与えることにより、発生する遠心力によってメディアが材料を捕捉しより高いエネルギーを与え粉碎する。与えるエネルギーは 50-500 G 程度になり、回転速度だけでなくメディア径が小さいほど材料に与えるエネルギーは大きくなるため、目的の粒子径に応じてより小さなメディアが用いられる。ビーズミルでは数 mm-数百  $\mu\text{m}$  程度のメディアが用いられるのが一般的である<sup>29)</sup>。

ビーズミルが導入された最初の粉碎装置は、1952 年に米国デュポン社によって発表されたサンドグラインダーである<sup>30)</sup>。その名の通り、珪砂、天然シリカをメディアとして磨砕する装置として開発され、インキ顔料や塗料を微細化すること目的に用いられた。日本でも 1960 年代以降に工業的に使用するビーズミルの開発が進み、フィルム、塗料、顔料・染料の生産のために各業界のメーカーに普及していった。1970-80 年代には電子・電気機器材料を中心に需要が高まり、1990 年代から現代にいたっては超微粒子、ナノ粒子開発や、機械的なエネルギーにより物質の物性を変化させるメカノケミカル反応<sup>31)-32)</sup>を用いたプロセスにビーズミルが用いられている。エネルギー分野の材料において、ビーズミルを用いた超微粒子開発はナノカーボン<sup>33)</sup>を筆頭に、リチウムイオン電池材料<sup>34), 35)</sup>や触媒金属材料<sup>36)</sup>において微粒子化、複合化に適用されている例が多い。セラミックス材料では比較的硬度の低い材料などに適用されている例があるが、SOFC 分野においては複合化した超微粒子の調製<sup>37)-39)</sup>に用いられている報告はあるものの、材料単体の微粒子化にブレイクダウン法を適用している例はほとんどない。

### 1-3 超微粒子を用いた固体酸化物形燃料電池へのアプローチ

超微粒子を用いた SOFC への適用は様々に報告されている<sup>40-43)</sup>。一般的なコンセプトとして、電池内で相の異なる材料間の界面、すなわち接触面積をより増加させることで電池性能の向上を目指すものである。SOFC のカソード側における、酸素ガス、カソード、電解質間の反応は、Fig. 1-3(a)に示すとおり反応過程があることが報告されている。反応過程には、いずれの反応経路においてもカソード表面への反応物質の吸着・離脱（吸着・離脱過程）、反応に寄与する物質の電極/電解質界面までの移動（物質移動過程）、電極/電解質界面で生じる電子・イオン授受（電荷移動過程）が含まれる<sup>44, 45)</sup>。それぞれの反応を詳細に述べると、カソード表面、電解質表面に酸素ガスが吸着し、吸着された酸素または電子を受け取りイオンとなった酸化物イオンがカソード/電解質界面まで移動し、カソードから電解質へ酸化物イオンが伝導する。カソード表面を微細化し比表面積を増大させることは、燃料ガスの吸着性が向上し、カソードがより多孔質な構造であれば電極内部から電極/電解質界面までのガス拡散性も向上すると考えられる。またカソード、電解質、反応ガスの三相界面においても反応は進行するため、カソード粒子の微粒子化によるカソード/電解質界面の接触面積の増大も反応性の向上に有効であると考えられる。またそれらの反応は燃料電池として作用する際に過電圧として出力電圧の損失に影響<sup>46)</sup>し、超微粒子を用いた電極の作製は前述の反応性を向上させ、結果として電池特性を向上させる一つのアプローチとして検討されている。SOFC のカソード反応を PCFC のカソード反応に置き換えると（Fig. 1-3(b)）、カソード/電解質界面まで吸着された酸素、酸化物イオンが移動する過程までは同じだが、電解質からプロトンが伝導されてくるので、界面では酸化物イオンと反応し水を生成する。生成した水は酸化物イオンと異なり、カソード材料中は伝導せずに直接気相へ放出されるため、三相界面における PCFC のカソード反応は電池性能に大きく影響すると考えられる。Fig. 1-4 には、電極材料の粒子径を微細化した時における SOFC、PCFC のカソード/電解質界面の模式図を示す。視覚的にも明らかなように、元の粒子径の 1/10 の粒子を電

極材料に用いた場合、断面の一軸方向で 10 倍粒子と電解質の接触点は増加し、実際は平面として考慮すると 100 倍の接触点、すなわち接触面積が増加することになる。接触面積の増大は異相間の共存点、すなわち三相界面を増やしカソードの反応性が向上することが期待される。

発電性能に着目した SOFC、PCFC の研究では、専ら燃料極（アノード）材料である Ni と電解質材料の混合焼結体であるサーメット（Cermet）<sup>47)</sup>をアノードに用いてセルを構成し検討されている。これはパーコレーションモデルから、Ni と電解質が分散した状態で存在する最大配合量の Ni を混合し、接触面積を増大させることでアノード/電解質間における水素ガスに起因する電極反応性を向上させるだけでなく、そのサーメットをセルの支持体として用いることで電解質の薄膜化が可能となり、結果としてセル中の電解質抵抗を下げ、より高い発電特性が得られる。Ni との接触面積をより増大させるために、サーメットの作製を目的とした電解質材料は、固相反応法よりも微細な粒子が得られるゾルーゲル法など溶液法から調製される。酸素極（カソード）材料も電解質材料との複合化は検討されている例が報告されているが、Ni/電解質サーメットのようにカソード材料と電解質材料の複合酸化物を焼結体として作製しようとする、カソード材料に広く使用されている Fe、Co、Mn などの遷移金属が焼結体を得ようとする高温領域（1400 °C 以上）では電解質と反応し、または遷移金属が揮発し、抵抗となりうる第二相物質の生成やカソード材料の組成ずれが生じてしまう。逆にその温度以下では緻密性が低く支持体としての機械的強度が劣るだけでなく、焼結による緻密な薄膜電解質もその温度以下では得られにくい。よってカソードでは超微粒子の材料単体を直接用いるか、電解質材料との複合化としては凹凸にした電解質材料表面への超微粒子の担持を行っている例<sup>48)-50)</sup>が報告されている。

超微粒子の作製法としては、溶液中または気相中にて構成元素がイオン化している状態から核生成、核成長させるビルドアップ法が一般的である。溶液法は主に金属硝酸塩を原料として構成元素のカチオンが溶解した水溶液に、カチオンを均一に分散させるために

EDTA や有機酸のキレート剤、またはエチレングリコールなどの有機材料を混合し、十分に乾燥させ得られた前駆体を煏焼し材料粉末を合成する手法である。これらはカチオンを分散させる手法によって名称が異なるが、ゾルーゲル法、グリシン-硝酸塩法など<sup>51)-55)</sup>と呼ばれ、微小な核・粒子は反応時の表面エネルギーが大きいため、構成カチオンを含む酸化物や炭酸塩を混練し合成する固相反応法よりも、比較的低温で煏焼による合成、本焼による焼結体の作製が可能である。またその応用例として、電極材料の前駆体を煏焼する温度に加熱した電解質焼結体上へ直接噴霧し、超微粒子から構成された電極を作製するスプレー熱分解法<sup>56), 57)</sup>がある。気相法には構成元素の金属または酸化物をターゲットに用いて、真空雰囲気中でのイオン置換により超微粒子を堆積させる CVD 法<sup>58)</sup>、またはハロゲンガスレーザーを照射し体積させる PLD 法<sup>59)</sup>がある。

上記のとおり、SOFC、PCFC 分野においては単体超微粒子の作製法としてブレイクダウン法を適用している例はほとんどない。ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> など比較的硬質な酸化物材料は粉碎によって 100 nm 以下の超微粒子を得ることは困難であり、さらにペロブスカイト型酸化物をはじめとする二種以上のカチオン元素を含む酸化物では厳密に組成を制御するため、多くの超微粒子を用いた材料開発にはビルドアップ法による調製法が行われている。しかしブレイクダウン法により超微粒子を適切に調製することができれば、ビルドアップ法に比べ単純な工程、室温・大気圧雰囲気での調製できるため、スケールアップした際の低コスト化や、ビルドアップ法では調製困難な構成材料の作製など、将来的に応用性が高い手法として期待できる。過去に本研究室では酒井ら<sup>60), 61)</sup>が遊星型ミル機とビーズミリングを組み合わせた手法である遊星型ビーズミリング法により、粉碎法による BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY91) のシングルナノ粒子の調製を報告している。ミリング後のスラリーを回転数 30000 rpm の超遠心分離によって、粒径 10 nm 以下のシングルナノ粒子のみが分散したスラリーに分離でき、シングルナノ粒子は X 線回折による結晶構造解析からも BZY91 の構造が維持されていることが確認されている。中山<sup>62)</sup>は BZY91 の遊星型ビーズミリング法による

シングルナノ粒子の調製メカニズムについての詳細な検討を報告している。装置的な粉碎条件として、微小なメディアほど回転速度や回転時間に由来する大きな運動エネルギーが材料の微細化に必要なことを実験的に明らかにしている。BZY91 のシングルナノ粒子化のメカニズムに関しては、大気圧雰囲気において比較的化学的に不安定な 2 価のカチオンのアルカリ土類金属化合物 (BaO、CaO、SrO、Ca(OH)など) が共存することで、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> など単純酸化物が粉碎されやすくなることを明らかにしている。

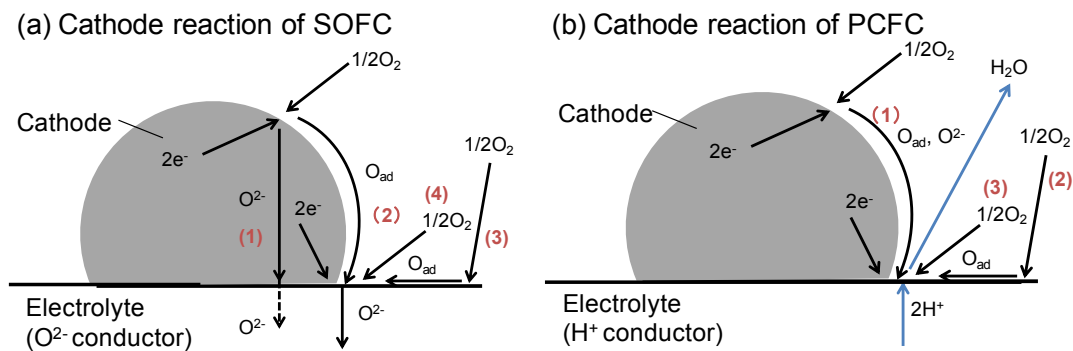


Fig. 1-3 Schematic illustration of a cathode reaction at cathode/electrolyte interface in the case of (a) SOFC and (b) PCFC.<sup>44)</sup>

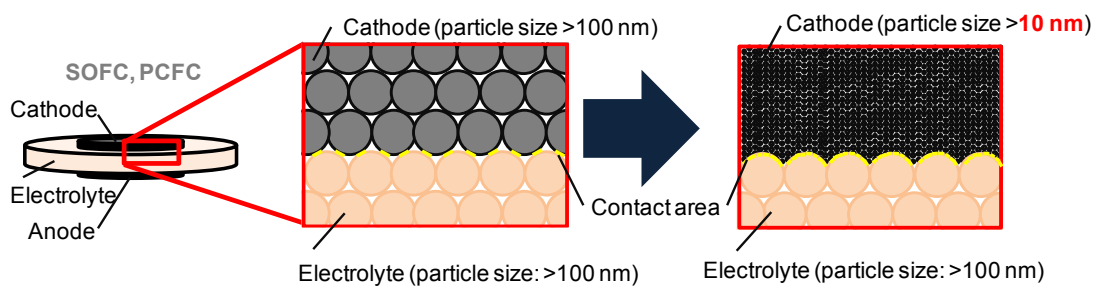


Fig. 1-4 Schematic illustration of a cathode/electrolyte interface of SOFC and PCFC. A contact area of the interface when it was used 1/10 smaller cathode particle.

#### 1-4 本研究の目的

これまで本研究室ではプロトン伝導性酸化物を原料としたブレイクダウン法による超微粒子の調製が検討されてきた。過去の検討により得られた粒子はいずれも粒径 50 nm 以下の超微粒子レベルまで粉碎され、溶媒中に均一分散した状態で調製されている。前述のとおり、ブレイクダウン法にて調製された単一の超微粒子を SOFC、PCFC の材料として適用した例は報告されておらず、また本研究室においても調製した微粒子を SOFC、PCFC をはじめとする水素エネルギーデバイスへ応用した検討は行われていない。そこで本研究では材料の超微粒子化により、デバイス性能の向上が見込まれる SOFC、PCFC のカソードに着目した。超微粒子の材料をカソード/電解質界面に用いることで界面の接触面積、三相界面の反応場が増加し、カソード/電解質間の反応性、すなわちデバイス性能が向上することが期待される。カソード材料超微粒子を溶媒に分散したスラリーの状態に調製し、かつスラリーから直接カソードを作製するプロセスが確立できれば、ブレイクダウン法を利用した SOFC、PCFC デバイス作製の新規的な手法となりうる。また、スラリーから作製するカソードは微粒子を覆う溶媒やバインダーが熱処理によって微細孔を形成し、均一に微粒子を堆積させることができれば、一様な微細構造のカソードが得られると期待できる。SOFC、PCFC に用いられるカソード材料は、いずれも同様の酸化物イオン-電子混合伝導体酸化物が用いられているが、高温では微粒子同士の焼結が進行してしまう点を考慮すると、より低温の領域においてカソード超微粒子の運用が望ましい。よって、ブレイクダウン法により得られた超微粒子はより低い温度での作動を想定して PCFC への適用を検討した。本研究では、PCFC に汎用的に使用されているカソード材料を試料とし、遊星型ビーズミリング法による超微粒子の調製、PCFC カソードの作製法を検討し、そのカソード特性を分極抵抗測定、発電特性評価よりブレイクダウン法による微粒子の有用性について検討した。

本論文は、第 1 章を緒言、第 2 章から第 4 章を実験および考察、第 5 章を総括として全 5 章から構成される。第 2 章では、カソード材料である  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC55) を原料とし、

遊星型ビーズミリング法を用いた超微粒子の調製について詳細に検討を行った。第 3 章では遊星型ビーズミリング法により得られた SSC55 超微粒子の分散スラリーを用いて、プロトン伝導性酸化物材料である  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY622) を電解質とする焼結体ディスク上へカソードを作製し、600-800 °C の空気雰囲気中におけるカソード特性を評価した。またプロトン伝導性酸化物形燃料電池セルを作製し、600 °C での燃料電池特性を測定し、それぞれ超微粒子化によるカソード性能への影響について検討した。第 4 章では他種のカソードとして、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428)、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF5582) の遊星型ビーズミリング法による超微粒子化とプロトン伝導性酸化物形燃料電池でのカソード性能の評価を行った。また、それぞれのカソード材料での粉碎前後における発電性能差の比較、考察を行った。第 5 章では本研究で得られた成果を総括し、今後の展望についても述べた。



## 第2章 遊星型ビーズミリング法による SSC55 超微粒子の調製

### 2-1 緒言

本章では、本研究において中心技術となるビーズミリング法を用いたナノ粒子の調製に関する検討を行った。はじめにミリングの概要について説明する。ミリングは現在においても広く工業的に使用されており、回転する粉砕機に材料粉末を投入し、材料に衝突エネルギーを与えることで材料を粉砕する手法である。ボールミリングは粉砕メディアと呼ばれる材料より硬質な球形材料を用いた粉砕法である。回転により材料はメディア、装置壁面と衝突し粉砕される。セラミックスなどの比較的硬く粉砕が困難な材料に用いられる。粉砕メディアが微小になれば、粉砕する材料との接触面積が増え、また同じ回転数でもメディア自体の運動量も増大するため、結果として得られる材料はより細かなものになる。ビーズミリングは粉砕メディアが一般的には「ボール」と呼ばれるのに対し、「ビーズ」と呼ばれるほど微小なメディアを用いて行われる粉砕のことを指す。一般的にメディア径が 1 mm 未満のものをビーズと定義されるが、過去に本研究室で行われているビーズミリングでは最小  $\phi 0.05$  mm のビーズを用いることで粒径 100 nm 未満の超微粒子が作製できることを大きな特色としている<sup>60-62</sup>。一度のミリングで一定量の材料を粉砕するバッチ式のミリングでは、材料とメディアを入れた容器（ポット）をどのように回転させるかによって粉砕方法が分けられる。ポット内では回転するポットと同方向に材料は移動し、メディアは重力または逆方向にかけられた回転によって、ポットとの間で材料に衝突し粉砕していく。ポットを回転するロールに水平に設置しメディアの重力による落下によって粉砕するタイプの装置をロールミル、ポットと土台の回転方向を逆にすることでメディアを材料に衝突させて粉砕するタイプの装置を、太陽系の自転、公転運動にかけて遊星型ミルと呼ばれている。遊星型ミルはよりメディアに回転運動を与えているため材料への衝突エネルギーが大きく、より小型なポットを用いてより速い回転速度で粉砕することにより、比較的微細なサブミクロンオーダーの材料の作製に用いられている。過去に本研究室ではペロブスカ

イト型酸化物や単純酸化物の遊星型ビーズミリングによる粉砕が検討されており、それぞれシングルナノ粒子や粒径 50 nm 以下の微粒子を得られることが報告されている。本研究では、調製した試料を固体酸化物形燃料電池のカソードに応用することを念頭に置き、代表的なカソード材料の  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC55) を用いて遊星型ビーズミリングを検討した内容について論じる。

## 2-2 実験・測定概要

### 2-2-1 遊星型ミリング法

遊星型ミルは 1962 年にドイツ・Fritsch 社によって開発、特許化された粉砕方式である。Fig. 2-2-1<sup>63)</sup> に示すようにミルポットの回転方向を自転方向、土台の回転方向を公転方向とみなすと、まず自転方向に粉砕メディアと試料粉末は移動するが、そこに公転方向の回転と遠心力によって強制的に壁面へ移動させられる力が働く。よって他の一方向に回転させるボールミリングよりも試料粉末に与える衝突エネルギーが大きく、より効率よい粉砕が行われる。試料粉末は粉砕メディア同士による衝突と、粉砕メディアーポット壁面間による衝突によって粉砕が行われる。そのため粉砕メディア、ポットの材質は同じものを使用することが一般的である。材質が異なってしまうと、より脆性または柔軟な材質へ作用する分の衝突エネルギーが損なわれてしまい、粒子に与えるエネルギーが減ってしまう。またより相対的に脆い材料の方が破壊され、得られる微細化した材料に不純物として混入してしまう。過去に本研究室ではポット材料種による粉砕効率の検討が行われ、軟らかい材料でできたポットを用いた場合には著しく粉砕効率が低下することを報告している<sup>62)</sup>。粘度の低い溶媒中での湿式ミリングは試料粉末の分散性・流動性が高まるため、同じ条件でもより高効率な粉砕を行うことができる。また遊星型ミリングは単純な粉砕だけでなく、大きな衝突エネルギーによって他種同士の材料を組み合わせたり、ドーピングして複合材料を調製するメカニカルアロイング、メカノケミカルにも用いられている。

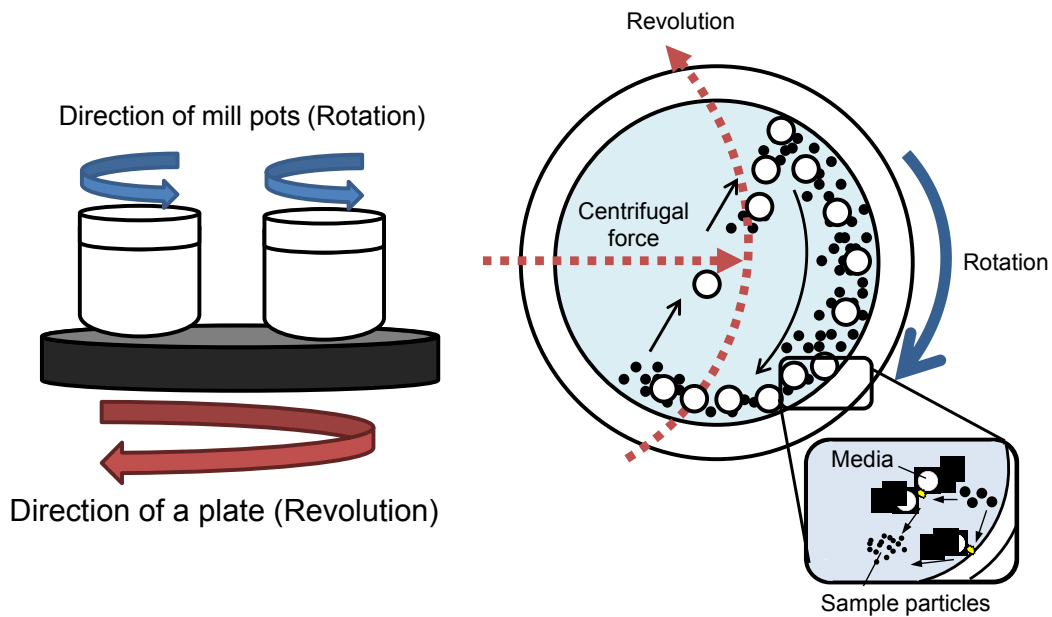


Fig. 2-2-1 Schematic illustration of a grinding mechanism of a planetary milling. <sup>63)</sup>

### 2-2-2 動的光散乱法

動的光散乱法<sup>64),65)</sup> (Dynamic Light Scattering、DLS) は、溶媒中に分散する粒子にレーザー光を照射し、粒子のブラウン運動による移動速度を散乱光強度から測定し、粒度分布を決定する測定方法である。ある方向から光を照射し粒子によって散乱された光波は、位相が一致すれば互いに強め合い、強い光強度が検出される。逆に互いを打ち消し合うような位相になれば、検出される光強度は弱くなる。溶液中に分散した粒子は、粒子周辺に存在する液体の分子がランダムに衝突することで生じるブラウン運動により、絶えず運動している。粒子径とブラウン運動の運動速度の関係は、式(2-1)のストークス・アインシュタインの式で規定され ( $k$  はボルツマン定数)、温度  $T$ 、粘性率  $\eta_0$  の溶媒中に分散しているとき拡散係数  $D$  は粒子径  $d$  に反比例し、小さい粒子は速く動き、大きい粒子は遅く動く。

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta_0 D} \quad (2-1)$$

この関係を利用して、DLS 測定では散乱光強度の変動速度を微小時間毎の相関性の変化か

ら測定する。一定時間後の光強度は、初期時間の光強度に対して時間経過とともに粒子のブラウン運動により微量ずつ変化していき、短い時間あたりでは少しずれるだけなので、ある程度の相関性が保たれるが、しだいに長い時間経過すると粒子はランダムに移動するため、光強度の相関性はほぼ失われていく。このため初期時間  $t$  における光強度  $I(t)$  と、一定時間  $\tau$  経過後の光強度  $I(t+\tau)$  の相関性は、自己相関関数  $G_2(\tau)$  によって以下の式(2-2)であらわされる。

$$G_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2-2)$$

式(1-2)によって得られる相関関数  $G_2(\tau)$  は経過時間に対して指数関数的に減衰する。この減衰速度は粒子の運動速度に依存し、小さい粒子の方がより速く減衰する。 $G_2(\tau)$  は二次の自己相関関数であり、一次の自己相関関数  $G_1(\tau)$  との関係は式(2-3)のようにあらわされる ( $\beta$  は定数)。

$$G_2(\tau) = 1 + \beta |G_1(\tau)|^2 \quad (2-3)$$

粒子が単分散している場合、 $G_1(\tau)$  は単一指数減衰曲線となり、減衰定数  $\Gamma$  は式(2-4)、(2-5)のようにあらわされる。

$$G_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (2-4)$$

$$\ln(G_1(\tau)) = -\Gamma\tau \quad (2-5)$$

この減衰定数  $\Gamma$  は式(2-6)のように散乱ベクトル  $q$ 、拡散係数  $D$  を用いてあらわされ、結果的に測定装置のレーザー光波長  $\lambda_0$ 、検出器の角度  $\theta$  における粒子径  $d$  を決定できる。

$$\Gamma = q^2 D = \frac{4\pi\eta_0 D}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-6)$$

得られた粒径の頻度を積算し、粒度分布が得られる。

### 2-2-3 X線回折

X線回折<sup>66)</sup> (X-ray diffraction, XRD) による試料の構成物質、結晶構造の同定法は無機材

料を取り扱う研究分野では最も一般的な手法である。結晶性を有する物質に X 線を照射すると結晶を構成する各原子によって散乱され、特定の結晶の格子面方向に散乱する X 線では、X 線の波長 ( $\lambda$ ) の整数 ( $n$ ) 倍の光路差になると波の位相の一致により、強い X 線の散乱すなわち回折現象が生じる。この回折現象は式(2-7)に示す Bragg の式によって表される。

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2-7)$$

測定結果は回折した面の面間隔  $d$  に対応する回折角度  $2\theta$  における回折 X 線の強度として得られる。回折角度と強度比のデータは物質固有のものであり、International Centre for Diffraction Data® (ICDD) によって編集されている粉末回折データ (Powder Diffraction data, PDF) を用いて構成物質の同定を行うことができる。

また X 線回折から粒子を構成する結晶子サイズを測定することができる。結晶子は単結晶とみなせる粒子を構成するものであり、多結晶物質において結晶子サイズが減少すると Bragg の回折条件を満たす格子面の数が減ることになり、回折 X 線の強度は減少し、回折する角度の幅が広がる。この関係は式(2-8)に示す Scherrer の式によって表される。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2-8)$$

結晶子サイズ  $D$  は、用いた X 線の波長  $\lambda$  によって測定された回折線の角度  $\theta$  (測定値の 1/2) におけるピークの半値全幅  $\beta$  (full-width at half maximum, FWHM)、Scherrer 定数  $K$  (= 0.94) によって求められる。

#### 2-2-4 ICP 発光分光分析

ICP 発光分光分析 (高周波誘導結合プラズマ発光分光分析、Inductivity Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) 法は、無機溶液中の元素分析に一般的に用いられている手法である。アルゴンガスを用いたプラズマによって元素を励起し、基底状態に戻る際に放出する発光線を測定する。元素によって発光線の波長は異なり、また元素濃度によって発光

強度はほぼ比例関係にあるので、発光線を解析することで溶液内元素の定性・定量分析を行うことができる。常温で気体の元素、ハロゲン、希ガス元素以外のほぼ全ての元素を測定でき、主な測定濃度範囲は ppm オーダーであり高感度に測定できる利点がある。

## 2-3 有機溶媒中におけるビーズミリングの検討

### 2-3-1 実験方法

粉砕する酸化物材料には固体酸化物型燃料電池のカソード材料である  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC55)を用いた。SSC55は固相反応法により調製した。用いた試薬を Table 2-3-1 に示す。 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  をエタノール中でジルコニア製乳鉢中を用いて自然乾燥するまで混練し、ステンレス製ダイスを用いてペレットを圧粉成形した後、ペレットを  $1000^\circ\text{C}$  にて 10 h 焼成し単相の SSC55 が得られた。粉末として使用する前処理として、ジルコニア製乳鉢で焼成後のペレットを粉砕した後、ジルコニア製ポット ( $45\text{ cm}^3$ ) 中にジルコニア製ボール ( $\phi 15\text{ mm}$ 、4 個)、SSC55 粉末 10 g、エタノール  $20\text{ cm}^3$  を入れ、遊星ミリング装置 (クラシックライン P-7、Fritsch 社製) を用いて 300 rpm、1 h の条件で粉砕した後、赤外ランプを用いて乾燥し、目開き  $150\text{ }\mu\text{m}$  のステンレス製ふるいを用いて整粒、 $120^\circ\text{C}$  の真空ドライオーブン中で一晩以上乾燥させた。

前処理した SSC55 粉末を用いて、遊星ビーズミリングによる微粒子の調製方法について検討を行った。粉砕における試料粉末量、粉砕メディア量、溶媒量、ミル機の運転条件は過去に報告された<sup>60)-62)</sup> 遊星型ビーズミリング法を用いた超微粒子の作製方法と同じ条件を用いた。ジルコニア製ポット ( $45\text{ cm}^3$ ) 中に、ジルコニア製ボール ( $\phi 2\text{ mm}$ ) 50 g、SSC55 粉末 1 g、各種溶媒 (メタノール、エタノール、2-プロパノール、用いた試薬は Table 2-3-1 に示す) 19 g を入れ、遊星ミリング装置を用いて 500 rpm、1 h の条件で粉砕した後、目開き  $25\text{ }\mu\text{m}$  のステンレス製ふるいを用いてジルコニア製ボールとスラリーを分離した。再度ジルコニア製ポット中に、ジルコニア製ビーズ ( $\phi 0.05\text{ mm}$ ) 50 g、分離したスラリーを入

れ、遊星ミリング装置にて 800 rpm、7 h (10 min×42) の条件で粉碎した後、目開き 25 μm のステンレス製ふるいを用いてジルコニア製ボールと分離しスラリーを回収した。

Table 2-3-1 Chemicals used for the preparation of SSC55 powder and milled slurry.

Chemical		Manufacturing Co.	Purity
Samarium oxide	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kishida Chemical Co., Ltd.	99.9%
Strontium carbonate	SrCO <sub>3</sub>	RARE METALLIC Co., Ltd.	99.99%
Cobalt oxide	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	95%
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Kishida Chemical Co., Ltd.	99.5%
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	99.8%
2-propanol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	Kishida Chemical Co., Ltd.	99.9%

得られた試料のキャラクタリゼーションは粒度分布を動的光散乱法 (DLS、Zetasizer Nano, Malvern 社製)、結晶構造を X 線回折 (XRD、Ultima IV, 株式会社リガク製) によって測定した。DLS はミリングにより得られたスラリーを元の有機溶媒にて約 100 倍に希釈し、専用のポリスチレン製セルに入れ測定を行った。XRD は赤外ランプにて乾燥させたスラリー粉末をガラス製専用ホルダに詰め、Table 2-3-2 に示す条件により測定した。

Table 2-3-2 Conditions of XRD measurement.

Radiation source	CuKα (λ = 1.5418 Å)
Voltage	40 kV
Current	40 mA
Measurement range	10 - 80 °
Step width	0.02 °
Measurement speed	20 °/min

### 2-3-2 結果および考察

エタノール、イソプロパノール中にて遊星型ビーズミリングによって調製したスラリーは、粉碎後の SSC55 粒子が沈降することなく、溶媒中に分散した状態で得られた。メタノール中では他と等量の溶媒量、SSC55 粉末量でミリングしたところ、メタノールの易揮発

性によりスラリーとして得られず、ミリング後はポット中に固着した状態で得られた。スラリーとして得られる最適な SSC55 粉末量を検討したところ、SSC55 粉末 0.1 g にてスラリーの状態を得ることができた。Fig. 2-3-1 にはミリング前の SSC55 粉末と、ミリング後スラリーの状態を得られた種々の溶媒中に分散した SSC55 粒子の DLS 測定結果を示す。固相反応法により調製した SSC55 粉末の最頻粒径は約 400 nm であったのに対し、各種溶媒中で得られたミリング後粒子の最頻粒径は、メタノール中では約 20 nm、エタノール中では約 30 nm、2-プロパノール中では約 140 nm であった。有機溶媒中でのミリングにより、もとの粗大な粒子が粉砕され粒子径の減少が確認された。粒子径の減少、すなわち粒子の粉砕の度合いは有機溶媒によって異なった。20 °C におけるそれぞれの有機溶媒の粘度は、メタノール：0.62 mPa·s、エタノール：1.20 mPa·s、2-プロパノール：2.37 mPa·s<sup>67)</sup>であり、溶媒中での粒子の流動性または分散性がミリングによる粉砕の効果に影響したと考えられる。Fig. 2-3-2 にはエタノール中でミリングしたスラリーを赤外ランプにて乾燥し、得られた粉末の XRD パターンを示す。粉砕した粒子の XRD ピーク幅は粉砕前に比べて広がり、粉砕前の粒子に比べてピーク強度が著しく低下しているものの、SSC55 の構造は保たれていた。また構成元素の Sm、Sr、Co に由来する酸化物や炭酸塩などの第二相のピークが現れていないことから、過剰に粉砕されてエタノール中に分解してはいないと考えられる。よって、ミリングによって二次粒子同士の解砕だけでなく、二次粒子を構成する一次粒子までミリングによって粉砕されたと考えられる。

カソード材料の SSC55 は過去に報告された  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.5}$  と同様に、遊星型ビーズミリングによってナノオーダーの微粒子を調製できることが明らかとなった。より微粒子化されたのはメタノール中でのミリングだが、前述のとおり他の溶媒でのミリングに比べ、粉末量を 1/10 量 (0.1 g) にしないと分散した状態のスラリーを得ることができず非常に収率が悪い。実際にカソード材料として適用する上でも非常に調製法として効率が悪く、また揮発性が高いのでスラリーの取扱いが比較的困難となる。よって、本研究ではメタノールの



次にミリングによって微小な微粒子が得られたエタノールを溶媒とするミリングについて検討を進めた。

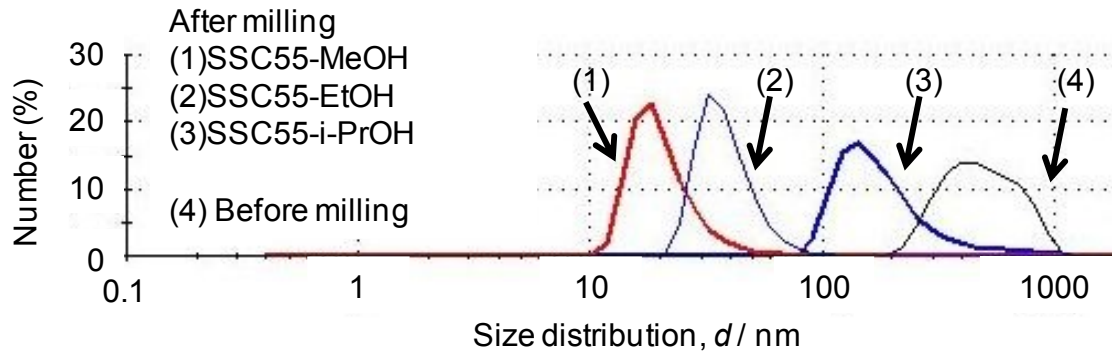


Fig. 2-3-1 Particle diameter distributions of SSC55 particles before and after bead-milling in methanol, ethanol and isopropanol.

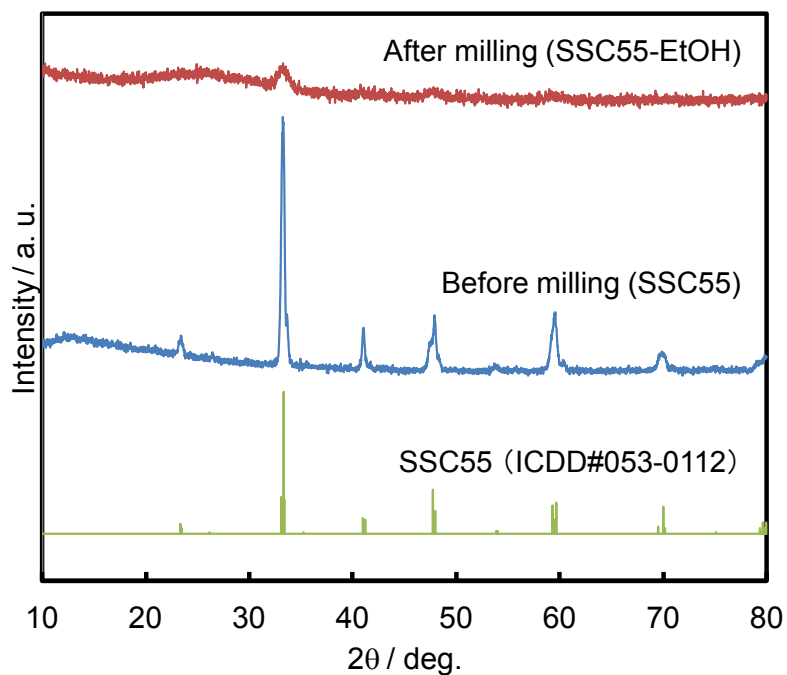


Fig. 2-3-2 XRD patterns of SSC55 powders before and after bead-milling in ethanol.

スラリーを用いたカソードの作製方法を進めるにあたり、一般的にスラリーから薄膜材料を調製する手法であるスピコート法によるカソードの成膜について検討した。一般的に材料粉末から PCFC 用カソードを作製する際、材料粉末を一時的に電解質ディスク上へ固定するための高分子材料（バインダー）と混練しペースト化し、電解質ディスク上へ塗布後、ペーストを固定するために 100-200 °C での乾燥、高温での熱処理（950-1150 °C）による焼付を経てカソードを作製する。スピコート法による製膜時においても、形成した粉末の堆積物を固定するために 100-200 °C での乾燥が必要である。エタノール中のミリングによって得られたスラリーを電解質ディスク上へ塗布し乾燥させると、Fig. 2-3-3(a)に示すように微粒子同士の微小な凝集体が多々形成され、更に厚く堆積させると大きなクラックとなり、集電に必要な 10 μm 程度の厚さに至る前に完全に電解質から剥離してしまった。また前述のように通常のカソード作製法と同様に、ミリング後の粉末、またはスラリー中にバインダーとして様々な高分子材料を混練しペースト化した後、電解質ディスク上へ塗布し乾燥させても、Fig. 2-3-3(b)に示すように剥離してしまい改善されなかった。これらの現象は一般的なサブミクロン、ミクロン径のカソード粉末をペースト化して作製することと異なり、Fig. 2-3-4(a)に示すように微粒子よりも有機溶媒またはバインダーが著しく大きい体積を占めているので、有機溶媒やバインダーが残存している間は粒子同士が結合していても、乾燥・熱処理によってそれらが揮発・熱分解すると、一部の近接する粒子同士が凝集し、結果的に個々の凝集体では電解質ディスク上へ焼き付かずに剥離してしまうと考えられる。また後からバインダーを添加しても、すでにミリングによって微粒子を調製した際に溶媒中で微粒子が分散性を保つために、溶媒との相互作用、微粒子同士の分子間力が働いているため、微粒子化してからの粗大なバインダーによる粒子同士の固着は非常に困難である。そこでスラリー調製時、すなわちミリングによって粒子を粉砕する際にバインダーを添加し、Fig. 2-3-4(b)に示すように粉砕された微粒子に微小なバインダーが結合し、互いに分子間力が作用する状態でバインダーを混練することができれば、乾燥・熱処理を

行っても粒子間が強固に結合し、電解質ディスクから剥離しない状態が得られると考えた。よって次節では、高分子材料を添加した状態でのビーズミリングによるスラリーの調製について検討を行った。

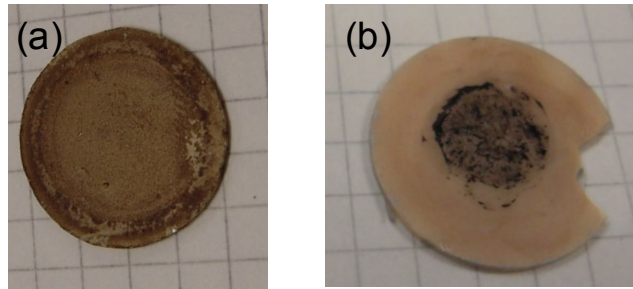


Fig. 2-3-3 Photographs of the bead-milled SSC55 slurry coated onto the electrolyte disk by (a) spin-coating and (b) screen printing after drying.

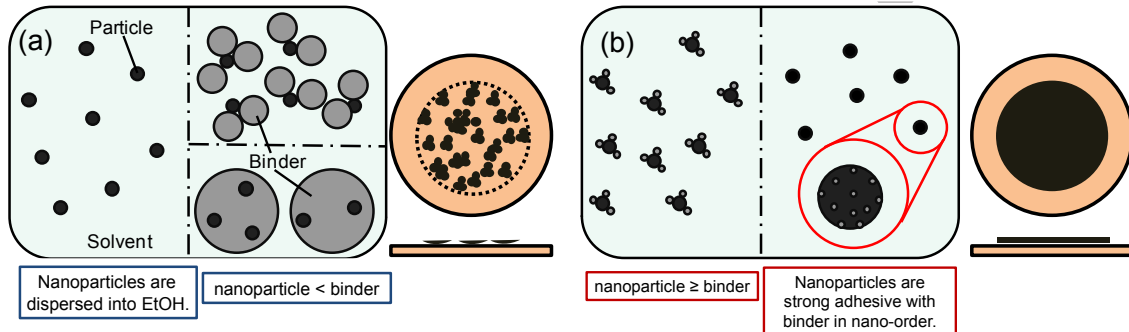


Fig. 2-3-4 Schematic illustration of a cathode preparation from bead-milled slurry by the current method (a) and ideal method (b).

## 2-4 高分子を添加したビーズミリングの検討

### 2-4-1 実験方法

粉碎する酸化物材料には SSC55 を用い、材料の調製法は実験方法 2-3-1 と同様である。

前処理した SSC55 粉末を用いて、遊星ビーズミリングによる微粒子の調製を行った。ジルコニア製ポット (45 cm<sup>3</sup>) 中に、ジルコニア製ボール (φ2 mm) 50 g、酸化物粉末 1 g、

エタノール 16.6 g、ポリビニルピロリドン水溶液 (PVP、m. w. = 330,000、35wt% in H<sub>2</sub>O、東京化成工業株式会社製) をエタノールに対し PVP 相当で 2、4、6、8 wt.% となるよう添加し、実験方法 2-3-1 と同様に遊星ミリング装置を用いて 500 rpm、1 h の条件で粉碎した後、ステンレス製ふるいを用いて分離したスラリーを再度ジルコニア製ポット中に、ジルコニア製ビーズ (φ0.05 mm) 50 g とともに入れ、遊星ミリング装置にて 800 rpm、7 h (10 min×42) の条件で粉碎し、ステンレス製ふるいを用いてジルコニア製ボールと分離スラリーを回収した。

得られた試料のキャラクタリゼーションは実験方法 2-3-1 と同様に、粒度分布を DLS、結晶構造を XRD によって測定した。また不純物として Zr の混入量、ミリングによる SSC55 の組成ずれの度合いを確認するために、ミル後 950 °C、1h で焼成した粉末中の Sm、Sr、Co、Zr の含有量を ICP 発光分光分析 (株式会社島津テクノリサーチへ依頼) により測定した。

#### 2-4-2 結果および考察

Fig. 2-4-1 には種々の PVP 添加量におけるミリングを行い、得られたスラリー中粒子の粒度分布測定結果を示す。また Fig. 2-4-2 には PVP 添加量と得られた粒子の最頻粒径相関性を示す。PVP を 2wt.% 添加したミリングでは、PVP 未添加のミリングとほぼ同じ粒子径のままで粉碎された。PVP を 4wt.% 以上添加しミリングを行ったものは顕著に粉碎が進行しなかった。これは余剰な高分子材料へ粉碎時のエネルギーを吸収されて、SSC55 粒子へ与える粉碎のエネルギーが減少したためだと考えられる。PVP を 2wt.% 添加し得られたスラリーは PVP 未添加のスラリーと同様に、スピンコート法による成膜後、乾燥を行うと電解質ディスクより剥離した。一方、PVP を 4wt.% 以上添加し得られたスラリーは高い粘性を有し、いずれのスラリーにおいてもスピンコート法による成膜・乾燥時に電解質ディスクから剥離しなかった。また他種の高分子材料 (エチルセルロース、テルピネオール、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクロニトリル、ポリウレタン) についても、PVP と同様

の組成で添加したミリングを検討したが、SSC55 またはエタノールとの親和性の不良によって高分子材料が分離し、ミリングによって微粒子化され粘性を有するスラリーが得られても電解質ディスクから剥離してしまった。PVP は比較的高分子材料の中でも親水性、材料との親和性が高く、適度に粒子を分散させることから粉碎を著しく阻害せず、かつある程度高い分子鎖を有する PVP を使用することで粒子間を結合するバインダーとしても作用したと考えられる。カソードを作製する上で、粉碎された微粒子が成膜・乾燥時に電解質から剥離せずかつ最も粉碎が進行した調製条件は、エタノールに対し PVP が 4 wt. % 添加された溶媒中でのビーズミリングであることが明らかとなった。また、6、8wt.%PVP を添加したミリングでは得られる粒子の粒子径が比較的大きいだけでなく、SSC55 量が相対的に少なく、スラリーを繰り返し堆積させる上で効率が悪く、また余剰な PVP がクラックの要因となるため、PVP を 4wt.% 添加し得られたスラリーをカソードの作製に用いることを念頭に置き、種々のキャラクタリゼーションを行った。Fig. 2-4-3 には 4wt.%PVP を添加し得られたスラリーの乾燥粉末の XRD パターンを示す。得られた粒子の最頻粒径は約 100 nm であり、粉碎による粒子径の減少は見られ、XRD パターンからも結晶子サイズの減少によるピーク強度の減少、ピーク幅の広がりが確認された。式(2-8)より結晶子径を算出した結果、粉碎前粒子の結晶子径 33 nm に対し、粉碎後は 9 nm と約 1/3 に減少していた。PVP 添加により粘度は増加し、粉碎の度合いが減少しているものの、ミリングにより二次粒子の解砕のみならず、一次粒子まで粉碎されていることが明らかとなった。Table 2-4-1 には ICP 発光分光分析結果より算出した原子量割合 (at.%) と Sm を 0.5 とした化学量論比を示す。Zr の混入量はおよそ 1at.% 程度に留まった。Sm、Sr の化学量論比はほぼ合成時の 0.5 であり、Co は合成時よりおよそ 0.1 減少していた。Fig. 2-4-4 にはスピコート法により電解質ディスク上へコーティング後、乾燥させた SSC55 カソードの外観を示す。エタノールのみでミリングした試料は乾燥後まもなくクラックが生じているのに対し、PVP を添加したミリングで得られた試料は乾燥後でもクラックを生じなかった。PVP を添加したミリングにより得

られた SSC55 微粒子は、SSC55 の構造を維持したままミリングにより粒子径、結晶子径は減少し、かつスラリーを均一に成膜することでカソードとして用いる上で適切な形態が得られることが明らかとなった。

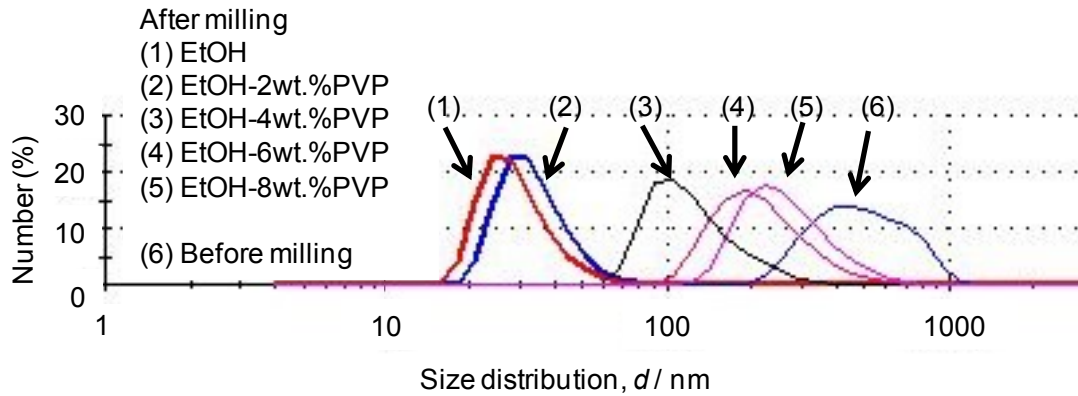


Fig. 2-4-1 Particle diameter distributions of SSC55 particles before and after bead-milling in ethanol with PVP.

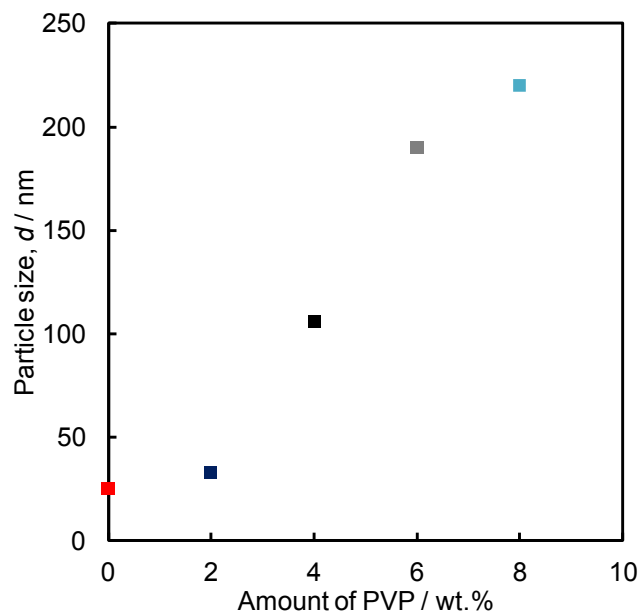


Fig. 2-4-2 Particle size of the bead-milled SSC55 particles in ethanol with each amount of PVP.

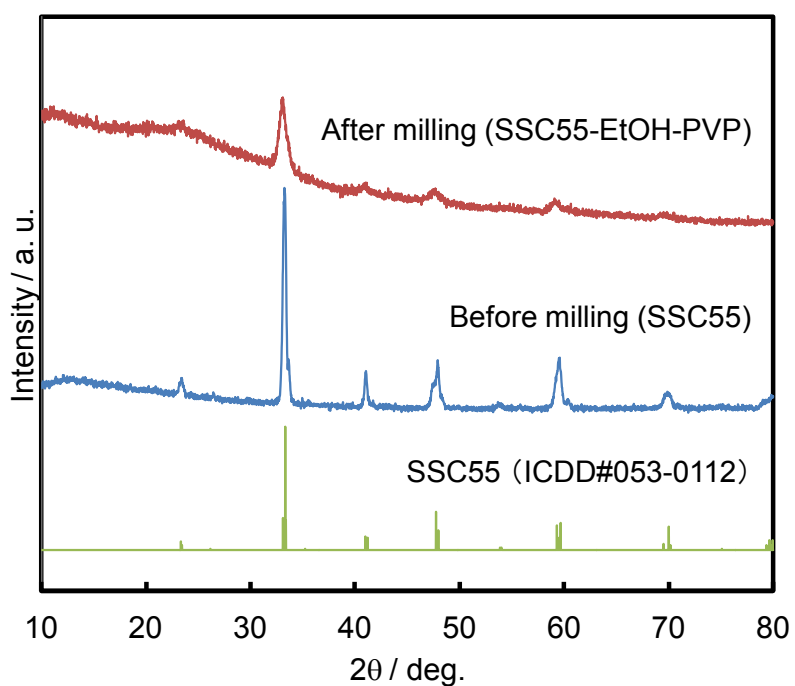


Fig. 2-4-3 XRD patterns of SSC55 powders before and after bead-milling in ethanol with PVP.

Table 2-4-1 Chemical composition of SSC55 powder after bead-milling in ethanol with PVP measured by ICP-OES.

Element	at.%	Stoichiometric composition (Sm =0.500)
Sm	25.13	0.500
Sr	25.09	0.499
Co	45.98	0.915
Zr	1.35	-



Fig. 2-4-4 Photographs of the bead-milled SSC55 slurry coated onto the electrolyte disk after drying.

## 2-4 結言

本章ではカソード材料として SSC55 を用いて、遊星ビーズミリングによる微粒子化を検討した。過去に報告された条件と同様に有機溶媒中にてビーズミリングを行うことで、ナノオーダーからサブミクロンオーダーの微粒子が分散したスラリーを調製できることが明らかとなった。SSC55 はミリング中に著しい分解を生じることなく、SSC55 単相の状態で粉砕され微粒子化したと考えられる。また、適切量の PVP をバインダーとしてミリングの段階から添加することにより、乾燥後もクラックを生じないカソードを作製できた。次章ではこのカソードを用いて電気化学的な特性評価を行い、粒子径減少による反応性の影響について検討を行った。



### 第3章 粉碎法による SSC55 超微粒子を用いたカソード特性評価

#### 3-1 緒言

本章では、遊星ビーズミリングにより得られた SSC55 スラリーを用いてカソードを作製し、プロトン伝導体酸化物を電解質材料とした電気化学セルを作製し、その電極特性を評価した。第2章での検討の結果、ビーズミリングにより得られた SSC55 ナノ粒子は、高分子材料である PVP をミリング中に添加することで、乾燥・焼付時における著しい収縮が抑制され、結果的に電解質ディスクから剥離しないカソードが作製できることが明らかとなった。序論で述べたように電極材料の粒子径が減少することで電極/電解質界面の比表面積が増大し、電極特性の向上が期待される。実際にそのような効果が得られるかを、電気化学セルを作製し検討を行った。電極特性の評価は交流インピーダンス法による分極抵抗を測定した。本研究では電解質材料にプロトン伝導体酸化物である  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY622) を電解質材料に用いた。 $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Y})\text{O}_3$ 系酸化物 (BCY) はプロトン伝導体酸化物の中でも、高いプロトン導電率を示す材料として広く知られているが、中～高温領域における化学的安定性が比較的 low、加湿雰囲気、 $\text{CO}_2$  共存雰囲気での長期使用に適さない。対称的に BCY よりも低いプロトン導電率を示すが、化学的安定性が高いプロトン伝導体酸化物の  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_3$ 系酸化物 (BZY) にならって、BCY に Zr をドーピングした  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY、 $0.1 \leq x, y \leq 0.2$ )<sup>68)-70)</sup> が考案され、近年の PCFC の研究においては電解質材料として頻繁に用いられている。BCZY622 ディスク上へミリング後のスラリーより作製した SSC55 カソードを取付けた電気化学セルを作製し、まず擬似空気雰囲気 ( $21\% \text{O}_2$ ) 中におけるカソード分極抵抗の温度依存性を評価した。またアノードに Ni、電解質に BCZY622 を用いた PCFC セルを作製し、 $600^\circ\text{C}$  における燃料電池特性を評価した。それぞれ比較試料として、カソードとしてミリング前の SSC55 を取付けたセルも作製し、ミリングから作製したカソードの性能向上について検討を行った。

## 3-2 実験・測定概要

### 3-2-1 交流インピーダンス法

交流インピーダンス<sup>71), 72)</sup> (AC impedance) 法は電気化学分野においてイオン導電材料の導電率や、電極材料の反応メカニズムを解析する手法として最も一般的である。交流電気回路における電気抵抗  $R_{AC} [\Omega]$  は交流電圧変動  $\Delta V [V]$ 、交流電流変動  $\Delta I [A]$  を用いて式(3-1)によって示され、この抵抗は複素数であり一般的にインピーダンス  $Z [\Omega]$  と呼ばれる。

$$R_{AC} = \frac{\Delta V}{\Delta I} = Z \quad (3-1)$$

本研究では主に電極反応の解析に用いているが、電極にかかる電圧すなわち電極電位  $E [V]$ 、単位面積あたりに流れる電流すなわち電流密度  $i [A \text{ cm}^2]$  を式(3-1)に置き換え、測定から得られる単位面積あたりのインピーダンス  $Z [\Omega \text{ cm}^2]$  は式(3-2)のように表される。

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (3-2)$$

固体酸化物形燃料電池は固体酸化物電解質、固体酸化物電極または金属電極から構成されるが、それぞれ材料固有の電子またはイオンの導電性は異なり、それぞれの界面において各相が有する内部電位の差（界面電位差）は電気二重層容量  $C_{dl} [F]$  として存在する。この界面において電荷移動が生じる場合、受ける電位に依存して電気二重層容量は変動するので、電荷移動の反応速度は電流に比例し、この界面電位差と電流の比は電荷移動抵抗  $R_{ct} [\Omega]$  として表される。この界面反応は一般的に  $C_{dl}$  と  $R_{ct}$  の並列回路として等価回路上で表され、インピーダンスの実数成分  $Z'$  を X 軸、虚数成分  $Z''$  を Y 軸とした複素数平面上で描かれるナイキストプロット (Nyquist plot) では半円の軌道を示す。その交流回路において交流電流はコンデンサーを通すので、電気二重層容量を有するインピーダンス、容量リアクタンス  $Z_c$  では周波数  $f [Hz]$  との関数になる。容量リアクタンスと周波数との関数は、虚数単位  $j$ 、角周波数  $\omega (= 2\pi f)$  を用いて式(3-3)のように表される。

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad (3-3)$$

高周波数の極限 ( $\omega \rightarrow \infty \text{ s}^{-1}$ ) では  $Z_c \rightarrow 0 \Omega$ 、低周波数の極限 ( $\omega \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$ ) では  $Z_c \rightarrow \infty \Omega$  となり、低周波数域では大きく容量成分の影響が表れる。そのため、固体酸化物形燃料電池では高周波数域に電解質に由来する成分が、低周波数域に電極に由来する成分が見られる。抵抗  $R$  とコンデンサー  $C$  で構成される並列回路は式(3-4)、(3-5)、(3-6) で表され、ナイキストプロットでは中心( $R/2, 0$ )、半径  $R/2$  の半円軌道が描写される。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C}} = \frac{1+j\omega RC}{R} \quad (3-4)$$

$$Z = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (3-5)$$

$$Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}, Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (3-6)$$

しかし実際の電極反応に由来するナイキストプロットは上記の式で表されるような真円でなく、 $Z'$ 軸方向に潰れた軌道を示す場合が多い。このひずみは表面構造の粗さや表面反応の不均一性に由来すると考えられており、CPE (constant phase element) を含む等価回路としてフィッティングを行うとよく一致する。CPE では CPR 定数  $T$  と CPE 指数  $p$  から構成されインピーダンス  $Z_{\text{CPE}}$  は式(3-6)で表される。

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^p T} \quad (3-6)$$

$T$  は  $C$  と等価であり、 $p$  は 0-1 の範囲で変化する周波数にかかる指数となり、ナイキストプロットには直線の傾きに影響する。 $R$  と CPE の並列回路は式(3-7)、(3-8)で表されるとおりである。

$$Z = \frac{R}{1+(j\omega)^p RT} \quad (3-7)$$

$$Z' = \frac{R}{1+(\omega^p RT)^2} \cos\left(\frac{\pi}{2} p\right), Z'' = \frac{\omega^p R^2 T}{1+(\omega^p RT)^2} \sin\left(\frac{\pi}{2} p\right) \quad (3-8)$$

測定は周波数応答解析装置 (Frequency response analyzer, FRA) と定電圧・定電流を印加できるポテンショガルバナスタット (Potentio-galvanostat) が組み合わされた装置が用いられる。FRA から周波数の異なる正弦波信号がポテンショガルバナスタットを通じて試料へ

電位・電流信号を発信し、その応答性を解析しインピーダンスが計算される。一般的に接続端子は作用極 (Working electrode、WE)、対極 (Counter electrode、CE) それぞれに電流測定用、電圧測定用の端子、計 4 端子から構成されている。本研究では試料セル全体の抵抗の測定はアノード-カソード間で作用極-対極を接続し、2 端子法による測定を行った。この手法で得られるインピーダンスには電解質、アノード、カソード全ての成分が含まれる。また片側の電極のみの抵抗 (分極抵抗) の測定には、試料セルにアノード、カソードと接触しない電解質のみに接続した端子の参照極 (Reference electrode、RE) を設置し、電流測定用端子はアノード-カソード間に作用極-対極を接続し、電圧測定用端子は測定する電極-参照極間に作用極-対極を接続する 3 端子法による測定を行った。電位制御は作用極-参照極間で行われるため、得られるインピーダンスには対極の要素は含まれず、各電極のインピーダンスを詳細に解析する手段として有用である。

### 3-2-2 燃料電池特性評価

燃料電池は電解質により分離されたアノード、カソードのそれぞれに異なる燃料ガスを通気させ発電を行う。プロトン伝導体酸化物形燃料電池ではアノード側に水素ガス、カソード側に酸素ガスを通気し発電するが、その際発生する電位はアノード/電解質界面、カソード/電解質界面、それぞれの化学ポテンシャル差に由来する電位差の総和が得られる電位となる。これは開回路電圧 (Open circuit voltage、OCV) と呼ばれ、理論的な水素/酸素間の化学ポテンシャル差から得られる OCV は 1.23 V であるが、実際作製される燃料電池は構成材料のイオン導電性などに起因する電圧損失によって、概ね 1.0-1.2 V の間で表れる。特性評価においてもどれだけ性能良く構成されているかを示す指標として測定される。開回路電圧が発生した燃料電池に電流を印加すると電圧は減少する。構成する材料固有の電気抵抗に由来する電圧損失の他に、燃料ガス-電極間、電極-電解質間の化学反応に由来する電圧損失も見られる。印加した単位面積あたりの電流 (電流密度  $i$  [A/cm<sup>2</sup>]) に対し、損失

後の電圧  $V$  [V] をプロットしたものは電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 曲線と呼ばれる。またその際の電流密度と電圧の積は燃料電池の出力量すなわち電力密度  $P$  [ $W/cm^2$ ] として算出でき、電圧  $V$  とプロットしたものを電流-電力密度 ( $I$ - $P$ ) 曲線と呼ばれる。いずれも燃料電池の性能評価として欠かせないデータである。他にも定電流印加時の電力安定性や、電池の経時劣化を評価する試験もあるが、本研究においては構成した燃料電池の最大出力密度に着目した評価を行った。

### 3-2-3 電流遮断法<sup>41), 73)</sup>

燃料電池に電流を印加した際の電圧損失は、オームの法則に従う材料自体の電気抵抗と、化学反応や物質移動に由来するものがある。前者は固体酸化物形燃料電池においては、アノード、カソードの各電極は中温または高温において高い電子伝導性を示す金属または酸化物を使用しているため、主に電解質抵抗に由来する。後者は電極/電解質界面における電気二重層領域における電荷の移動、反応物の電極界面までの移動によるもので、主に電極反応に由来する。この電力損失の大きさを総称して過電圧  $\eta$  (Overpotential) と呼ばれるが、本研究では抵抗に由来する過電圧をオーム損  $iR$  (Ohmic loss)、電極反応に由来する過電圧をそれぞれアノード過電圧  $\eta_A$ 、カソード過電圧  $\eta_C$  とそれぞれ呼称する。電流遮断法 (Current interruption) はそれぞれの過電圧が見られる時定数の差を利用し、オーム損と電極過電圧を分離する手法である。定電流を印加し試料内の電位が定常状態のときに、電流を遮断すると試料内部の電位は開回路電圧時に戻るが、このとき電極反応成分は定電流印加時に電気二重層容量に蓄えられた電位が放電されるため、オーム損の電位よりもゆっくり減衰する緩和が見られる。電流遮断時の電位の変化を 10-100  $\mu s$  単位でモニタリングすると、Fig. 3-2-1 のような電位波形が得られ、短時間で変化する領域と緩やかに減衰する領域の電位差をオーム損、電極過電圧として見なすことができる。本研究では、電極過電圧の大きさを電極反応性の指標として評価に用いた。

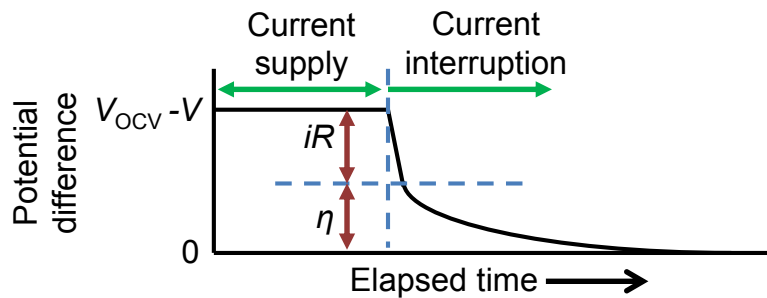


Fig. 3-2-1 Schematic illustration of an overpotential measurement by current interruption method. <sup>41)</sup>

#### 3-2-4 走査型電子顕微鏡

物質に一次電子を照射すると、物質を構成する極表面の原子中の電子と衝突し、二次電子を放出する非弾性散乱が生じる。電子銃（陰極）から電子を物質上へ放出し、レンズ（陽極）によって電子線の照射域を収束させ、物質の微小範囲へ電子を走査し、二次電子像を検出することで物質の微構造を観察する装置を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy、SEM）という。電子を放出する機構によって種類が分けられており、電子銃を加熱し電子のエネルギーを励起させ電子を放出させる熱電子銃、高真空雰囲気中にて陰極に強い電界をかけ、トンネル効果によって金属中の電子を真空中へ放出させる電界放出（Field-emission、FE）電子銃、さらに陰極を高温で加熱しながら電界放出させるショットキー放出電子銃などがある。熱電子銃を用いた SEM は比較的真空度の状態でも電子の放出を行うことができ汎用性に優れているのに対し、電界放出電子銃を用いた FE-SEM は非常に高真空が必要であるが電子線をより細かく絞ることができるので、高解像度・高倍率での微構造観察が可能である。また、一次電子を照射し非弾性散乱によって励起された電子の位置へ外殻の電子が遷移する際に、特性 X 線やオージェ電子が放出される。この特性 X 線を SEM で観察しながら検出し元素分析を行うエネルギー分散型分析装置（Energy dispersive X-ray spectrometry、EDX/EDS）、波長分散型分析装置（Wavelength dispersive X-ray spectrometry、WDX/WDS）がある。

### 3-3 擬似空気雰囲気中における分極抵抗測定、PCFC 特性評価

#### 3-3-1 実験方法

実験方法2-4-1に準じて作製したスラリーをスピコート法により電解質ディスク上へ塗布しカソードを作製した。電解質にはプロトン伝導体酸化物の  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY622) を用いて、固相反応法またはゾルーゲル法より煅焼粉末を調製した。固相反応法は、まず  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  をそれぞれ化学量論比になるよう取分け、ジルコニア製乳鉢中にて適量のエタノールを加えて、自然乾燥するまで混練した後、ステンレス製ダイスを用いてペレットを圧粉成形した。ペレットは  $1400^\circ\text{C}$ 、10 h で煅焼した後、粉末として使用する前処理として、ジルコニア製乳鉢で焼成後のペレットを粉砕した後、ジルコニア製ポット ( $45\text{ cm}^3$ ) 中にジルコニア製ボール ( $\phi 15\text{ mm}$ 、4 個)、BCZY622 粉末 10 g、エタノール  $20\text{ cm}^3$  を入れ、遊星ミリング装置 (クラシックライン P-7、Fritsch 社製) を用いて 300 rpm、1 h の条件で粉砕した後、赤外ランプを用いて乾燥し、目開き  $150\text{ }\mu\text{m}$  のステンレス製ふるいを用いて整粒、 $120^\circ\text{C}$  の真空オーブン中で一晩以上乾燥させた。前処理した粉末を  $\phi 18\text{ mm}$  のステンレス製ダイスを用いて圧粉成形した後、冷間等方圧プレス (Cold isostatic press、CIP、CPA50-200、三庄インダストリー株式会社製) を用いて  $300\text{ MPa}$ 、10 min の条件でさらに加圧成形し、 $1700^\circ\text{C}$ 、10 h 本焼を経て  $\phi 13\text{ mm}$  の電解質ディスクを作製した。ゾルーゲル法は、まず  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を仕込み合計量 10 g に対し蒸留水  $60\text{ cm}^3$  中に取分け、ホットスターラーを用いて  $80^\circ\text{C}$  で加熱しながら攪拌し溶解させる。さらにキレート剤としてクエン酸一水和物、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA 4H) を  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  に対しそれぞれ 1.5 mol 倍ずつ加え、アンモニア水  $30\text{ cm}^3$  を加え pH 10 以上の強アルカリ性にし、EDTA が完全に溶解した黄色透明の水溶液が得られた。引き続き攪拌しながら、さらに  $200^\circ\text{C}$  に加熱し水溶液の粘性が高まるまで水分を蒸発させる。攪拌子を取り出した後、ビーカーごと真空オーブンに入れ  $200^\circ\text{C}$  で一晩乾燥させ、BCZY622 粉末の前駆体を作製した。前駆体を  $900^\circ\text{C}$ 、10 h で煅焼し、ポリプロピレン製容

器に得られた粉末、ジルコニア製ボール( $\phi 2\text{ mm}$ )、エタノールを入れ、ロールミル架台(V-1、株式会社入江商会製)に設置し、300 rpm、12 h の条件で回転させ湿式造粒を行った。造粒後の粒子は赤外ランプ乾燥、目開き  $150\ \mu\text{m}$  のステンレス製ふるいを用いた整粒、 $120\ ^\circ\text{C}$  の真空オーブン中で乾燥させた BCZY622 粉末を  $\phi 20\ \text{mm}$  のステンレス製ダイス、一軸プレス機(NT-100H、三庄インダストリー株式会社製)を用いて圧粉成形した後、冷間等方圧プレス(Cold isostatic press、CIP、CPA50-300、エヌピーエーシステム株式会社製)を用いて  $300\ \text{MPa}$ 、 $10\ \text{min}$  の条件でさらに加圧成形し、 $1600\ ^\circ\text{C}$ 、 $10\ \text{h}$  本焼を経て  $\phi 13\ \text{mm}$  の電解質ディスクを作製した。

それぞれ得られた電解質ディスクはエタノールを浸した耐水研磨紙(研磨材:炭化ケイ素)を用いて厚さ  $0.5\ \text{mm}$  になるよう湿式研磨を行い、種々の電極を取り付けディスクセルを作製した。ビーズミリングにより得られたスラリーをマスキングした電解質ディスク上へスピンコーター(MS-A100、ミカサ株式会社製)を用いて  $\phi 8\ \text{mm}$  の範囲に塗布した。また比較試料のカソードとして、未粉碎の SSC55 ペーストをスクリーンプリント(MEC-2400E、三谷電子工業株式会社)を用いて、 $\phi 8\ \text{mm}$  の範囲に塗布した。アノードは分極抵抗測定には Pt、PCFC 測定には Ni を用いた。ディスク反対側にスクリーンプリントを用いて、 $\phi 8\ \text{mm}$  の範囲に Pt ペーストまたは NiO ペーストを塗布した。NiO は後に測定装置に設置、測定温度( $600\ ^\circ\text{C}$ )に昇温後、水素雰囲気中で還元し多孔質 Ni 電極とした。SSC55 ペースト、NiO ペーストはそれぞれ粉末  $0.5\ \text{g}$ 、バインダーとしてエチルセルロース  $0.03\ \text{g}$ 、溶媒として 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate  $0.5\ \text{cm}^3$  を取分け、メノウ乳鉢を用いてよく混練し作製した。カソード、アノードには集電体として Pt メッシュ( $8\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ 、80 メッシュ)を各電極上に取付けた。参照極はディスク縁に Pt ペーストを塗布し、さらに集電体として Pt 線( $\phi 0.3\ \text{mm}$ )を巻きつけた。ディスクセルの測定は自作の石英セル中にて行った。装置の模式図は Fig. 3-3-1 に示す。ディスクセルはアルミナ管で上下から挟み込み、石英ガラス管中にディスクセル、接続部全体を封入した。各電極の集電体から接続する装置内部の



導線は Pt 線 (φ0.5 mm) を用い、石英セル外部との接続端子をアノード側端子、カソード側端子は各 2 本、参照極端子を 1 本用意した。分極抵抗測定用セルは先に Pt アノード、Pt 参照極をそれぞれ Pt ペーストを塗布し、小型電気炉にて 950 °C、1 h の条件で焼付を行った。その後反対面カソードを取り付け、500 °C、1 h の条件で熱処理し有機分を熱分解させた後、石英セル内にディスクセルを設置し、石英セルを管状炉にて 800 °C に昇温した後 600 °C へ降温し、さらに昇温し 600 °C、700 °C、800 °C において分極抵抗測定を行った。PCFC 評価用セルの各電極は石英セル内にディスクセルを設置後、管状炉にて 950 °C で焼付を行い、各温度に降温し測定を行った。PCFC 測定の場合は、アノード側、カソード側のそれぞれのガスを分離するために、電解質ディスク上部、下部ともに Pyrex®ガラスリング (外径 φ14 mm、内径 φ11 mm、厚さ 0.7 mm) を設置し、測定前に 950 °C にてガラスリングを熔融後、降温することでガスシール材として機能させた。使用した試薬の詳細は Table 3-3-1 のとおりである。

Table 3-3-1 Materials for preparation of BCZY622 electrolyte disk and electrolyte cells.

	Chemical	Manufacturing Co.	Purity
Barium carbonate	BaCO <sub>3</sub>	RARE METALLIC Co., Ltd.	99.99%
Cerium oxide	CeO <sub>2</sub>	RARE METALLIC Co., Ltd.	99.99%
Zirconium oxide	ZrO <sub>2</sub>	TOSOH CORPORATION	99.9%
Yttrium oxide	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mitsuwa Chemicals Co.,Ltd	99.99%
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Kishida Chemical Co., Ltd.	99.5%
Barium nitrate	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	99.9%
Cerium nitrate	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	KANTO CHEMICAL CO.,INC.	99.99%
Zirconium oxinitrate	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Kishida Chemical Co., Ltd.	99%
Yttrium nitrate	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Mitsuwa Chemicals Co.,Ltd	99.9%
Citric acid monohydrate	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	99.5%
Ethylenediamine-N,N,N',N',-tetraacetic acid	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	DOJINDO LABORATORIES	99%
Ammonium hydroxide	NH <sub>4</sub> OH	Kishida Chemical Co., Ltd.	28%
Nickel oxide	NiO	SOEKAWA CHEMICAL CO.,LTD.	99.97%
Ethyl cellulose	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kishida Chemical Co., Ltd.	-
3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.	60%

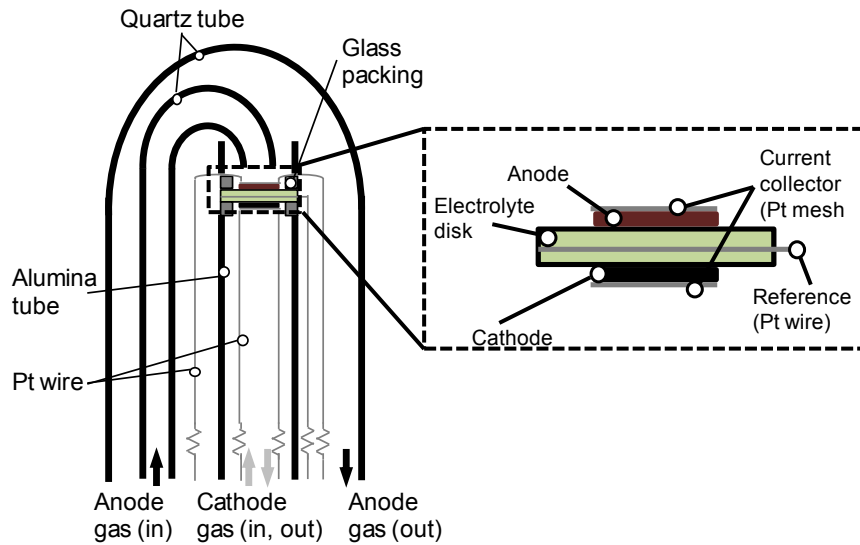


Fig. 3-3-1 Schematic image of the apparatus for electrochemical experiments.

カソードの分極抵抗は、アノード、カソードを分離していない状態でカソード側より導入した 1.9%水蒸気を加湿した擬似空気 (21%O<sub>2</sub>-1.9%H<sub>2</sub>O-Ar) 雰囲気中にて、同種の材料での分極抵抗の温度依存性を比較するため 600 °C、700 °C、800 °C にて測定した。PCFC 評価は、アノード側に 1.9%水蒸気を加湿した水素ガス (98.1%H<sub>2</sub>-1.9%H<sub>2</sub>O)、カソード側に 1.9%水蒸気を加湿した擬似空気 (21%O<sub>2</sub>-1.9%H<sub>2</sub>O-Ar) を導入し、600 °C にて測定した。分極抵抗は交流インピーダンス測定装置 (VersaSTAT 3、Princeton Applied Research 社製) または LCR メータ (ZM2375、株式会社エヌエフ回路設計ブロック製) を用いて測定した。測定より得られたプロットは解析ソフトウェア (ZView2、Scribner Associates 社製) を用いて等価回路によるフィッティングを行い、式(3-9)に示すとおり、測定値  $R_v(\Omega)$  と電極面積  $A(= 0.50 \text{ cm}^2)$  の積を分極抵抗  $R_p(\Omega\text{cm}^2)$  として算出した。

$$R_p = R_v \times A = 0.50 R_v \quad (3-9)$$

PCFC 特性評価はカレントパルスジェネレータ (NCPG-10-1S、有限会社日厚計測製) を用いてアノードからカソードへ定電流を印加し、セル間の電圧をデータロガー (midi LOGGER GL220、グラフテック株式会社製) にて測定した。またアノード、カソード過電圧は定電流を遮断し、10  $\mu\text{s}$  単位における電圧変化をオシロスコープ (WaveSurfer 422、LeCroy 社製)

にてモニタリングし、オーム損、過電圧に相当する電圧を測定した。

またカソードの微構造は、ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM、JSM-7001F、日本電子株式会社製) を用いて、それぞれ BCZY622 ディスクに 950 °C にて焼付けた試料断面を観察した。

### 3-3-2 結果および考察

固相反応法により調製した BCZY622 ディスクを用いて、加湿擬似空気雰囲気中にて分極抵抗を測定した結果を以下に示す。Fig. 3-3-2 は 600 °C で交流インピーダンス測定を行ったそれぞれの SSC55 カソードのナイキストプロットである。ナイキストプロットは図中に示す等価回路によってフィッティングを行い、カソードのみの分極抵抗を算出した<sup>74)</sup>。等価回路中の R0 は電解質、R1-CPE1 と R2-CPE2 はカソードに由来する。参考文献より、高周波数側の円弧である R1-CPE1 はカソード/電解質間、カソード内部のイオン伝導に由来し、低周波数側の円弧である R2-CPE2 はカソード表面における酸素の吸脱着反応に由来すると推測される<sup>50), 55), 59), 75)</sup>。カソードに由来するいずれの要素において、ミリングを行った SSC55 を用いて作製したカソードの方が抵抗は低くなった。カソード内部、カソード/電解質界面のイオン伝導に関しては、ミリングによる粒子径の減少によりカソードの接触面積が増加に伴い、カソードと電解質、反応ガスの三相界面が増加し、それぞれにおけるイオン授受性が向上したと考えられる。またカソードの表面反応に関しては、粒子が微細化されたことにより比表面積が増加し、より効率よく反応ガスがカソードに吸脱着されたと考えられる。Fig. 3-3-3 は測定した分極抵抗の温度依存性を示す。この分極抵抗は上記の R1 と R2 の和として算出し、600-800 °C の間で測定を行った。いずれの温度においても、未粉碎粒子の SSC55 カソードよりも、ミリング粒子より調製した SSC55 カソードの方が分極抵抗は低くなった。空気雰囲気中での分極抵抗の減少は、カソード/電解質界面の接触面積の増加に由来し、600-800 °C の温度域における接触面積や反応性の変化は見られなかった。

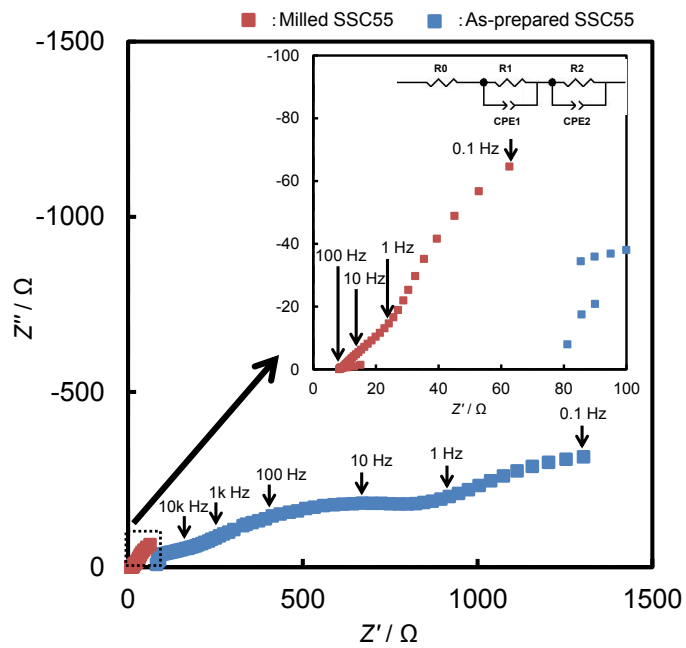


Fig. 3-3-2 Nyquist plots of AC impedance of SSC55 electrode prepared from bead-milled and not-milled powders against Pt reference electrode measured in humidified air at 600 °C.

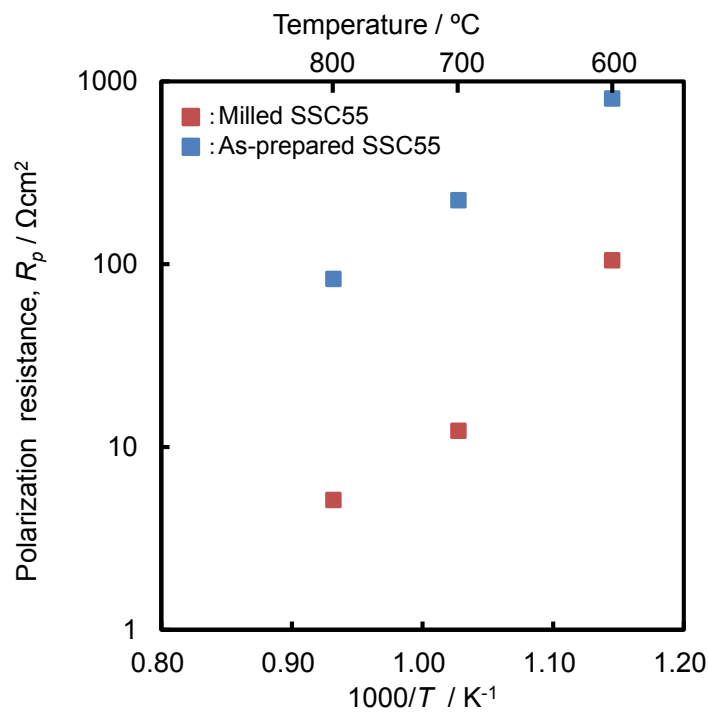


Fig. 3-3-3 Polarization resistances of SSC55 electrode prepared from bead- milled powder and without milled powder measured in humidified air at 600-800 °C.

次に PCFC 特性評価を行った結果について以下に示す。Fig. 3-3-4 はアノード側に加湿 H<sub>2</sub> ガス、カソード側に加湿 Air ガスを通気させ、600 °C にて発電試験を行った際の電流密度-セル電圧 (*I-V*)、電流密度-電力密度 (*I-P*) 曲線である。未粉砕の SSC55 粉末をカソードに用いたセルは開回路電圧(OCV) : 1.09 V、最大電力密度 : 1.69 mW/cm<sup>2</sup>であった。一方、ミリングした SSC55 微粒子カソードに用いたセルは OCV: 1.12 V、最大電力密度: 5.95 mW/cm<sup>2</sup>であり、未粉砕 SSC55 カソードセルに比べて約 3.5 倍高い電力密度が得られた。Fig. 3-3-5 には電流遮断法により測定したカソード過電圧、アノード過電圧、セル全体のオーム損を示す。アノード過電圧はこの 2 種類のセルで比較すると大きく変化していないが、カソード過電圧、セルのオーム損は未粉砕の SSC55 を用いたセルの方が大きくなっている。アノードの状態はこれらのセル同士ではほぼ同じ形態であると仮定すると、発電効率の差は主にカソードの過電圧が大きいことに由来すると考えられる。Fig. 3-3-6 には、(a)アノード-カソード間、(b)カソード-参照極間、(c)アノード-参照極間で交流インピーダンス測定を行った際のナイキストプロットを示す。アノード-カソード間のナイキストプロットは、カソード-参照極間の測定結果とほぼ等しく、低周波数側に見られる円弧はアノードとカソードの分極抵抗の総和となっている。カソード側、アノード側はそれぞれ図中に示す等価回路を用いてフィッティングを行い、それぞれの分極抵抗を算出した。未粉砕 SSC55 カソードセルではアノードの分極抵抗 17.1 Ωcm<sup>2</sup>、カソードの分極抵抗 66.2 Ωcm<sup>2</sup>であったのに対して、ミリング後 SSC55 カソードセルでは、アノードの分極抵抗 13.0 Ωcm<sup>2</sup>、カソードの分極抵抗 13.5 Ωcm<sup>2</sup>であり、カソードの分極抵抗は未粉砕 SSC55 カソードのおよそ 1/5 となった。また電解質の抵抗に着目すると、アノード-カソード間のナイキストプロットより、未粉砕 SSC55 カソードセルでは 234 Ω、ミリング後 SSC55 カソードセルでは 58.9 Ωであり、これは電解質からカソードが剥離したことによる作用面積の差によるものと考えられる。SSC55 の熱膨張係数は  $20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>70)</sup>であるのに対し、BCZY (BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>) の熱膨張係数は  $10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>71)</sup>であり、950 °C で焼き付けた後 600 °C の測定温度へ降温し

た際に、この熱膨張係数の差から剥離する可能性が考えられる。その点では PVP を添加しミリングした SSC55 微粒子は、電解質への密着性が良好な剥離しにくいカソードを構成していることが示唆された。

FE-SEM を用いて 950 °C 焼付け後のカソード微構造を観察した。その FE-SEM 画像を Fig. 3-2-7 に示す。未粉碎 SSC55 カソードは 500 nm-1  $\mu\text{m}$  の粒子径、孔径から構成されているのに対して、ミリング後 SSC55 カソードは 50-100 nm の微粒子が緻密に堆積し、100 nm 以下の微細孔が形成されていた。焼付け後も顕著に凝集することなく、ほぼ均一な粒子からカソードが構成されているため、電解質/カソード界面は未粉碎の SSC55 に比べてより表面粗さが少なく、結果として電解質との接触面積がより大きくなり密着性が向上したため、電極性能、セル性能の向上に寄与したと考えられる。

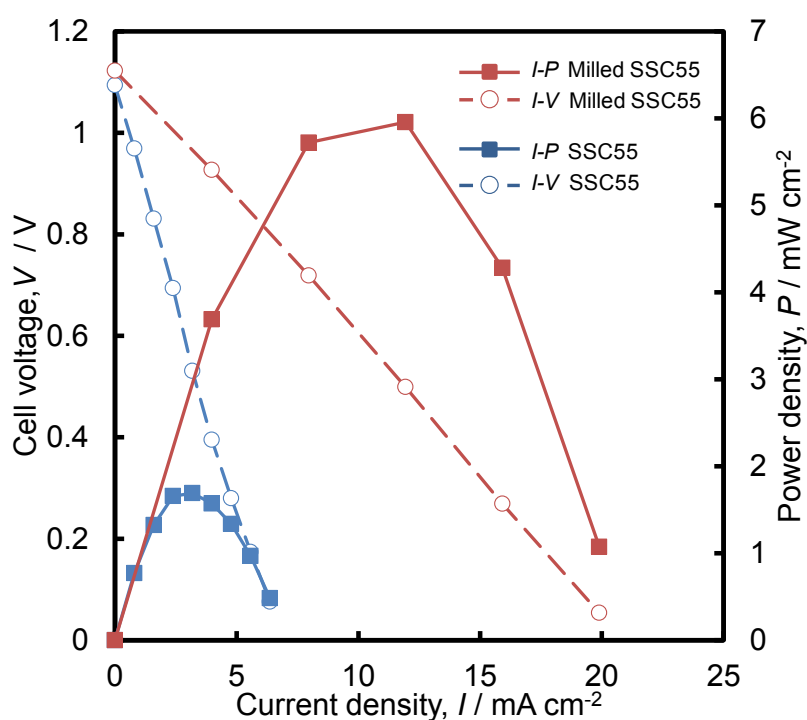


Fig. 3-3-4 Cell voltages and Power densities of BCZY622 electrolyte cells with porous Ni anode and SSC55 cathodes made from bead-milled and not-milled powders measured at 600 °C.

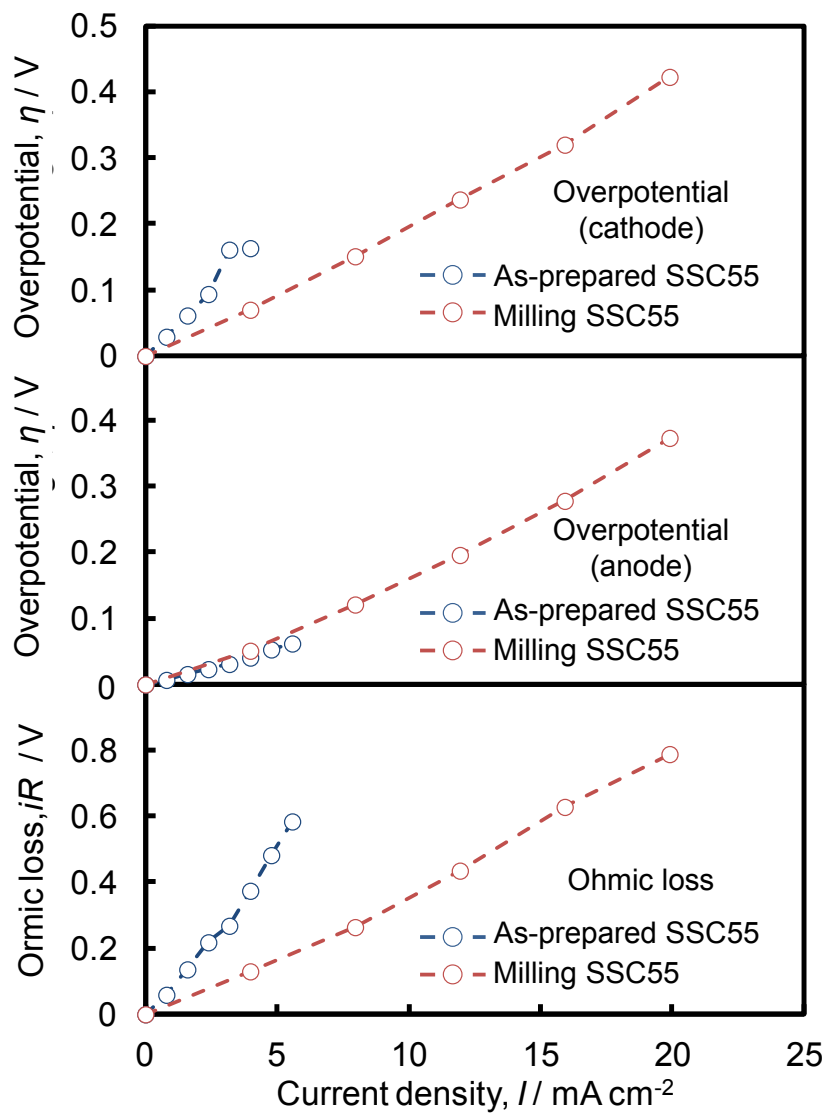


Fig. 3-3-5. Ohmic losses of the fuel cells and overpotentials of each electrode at 600 °C.

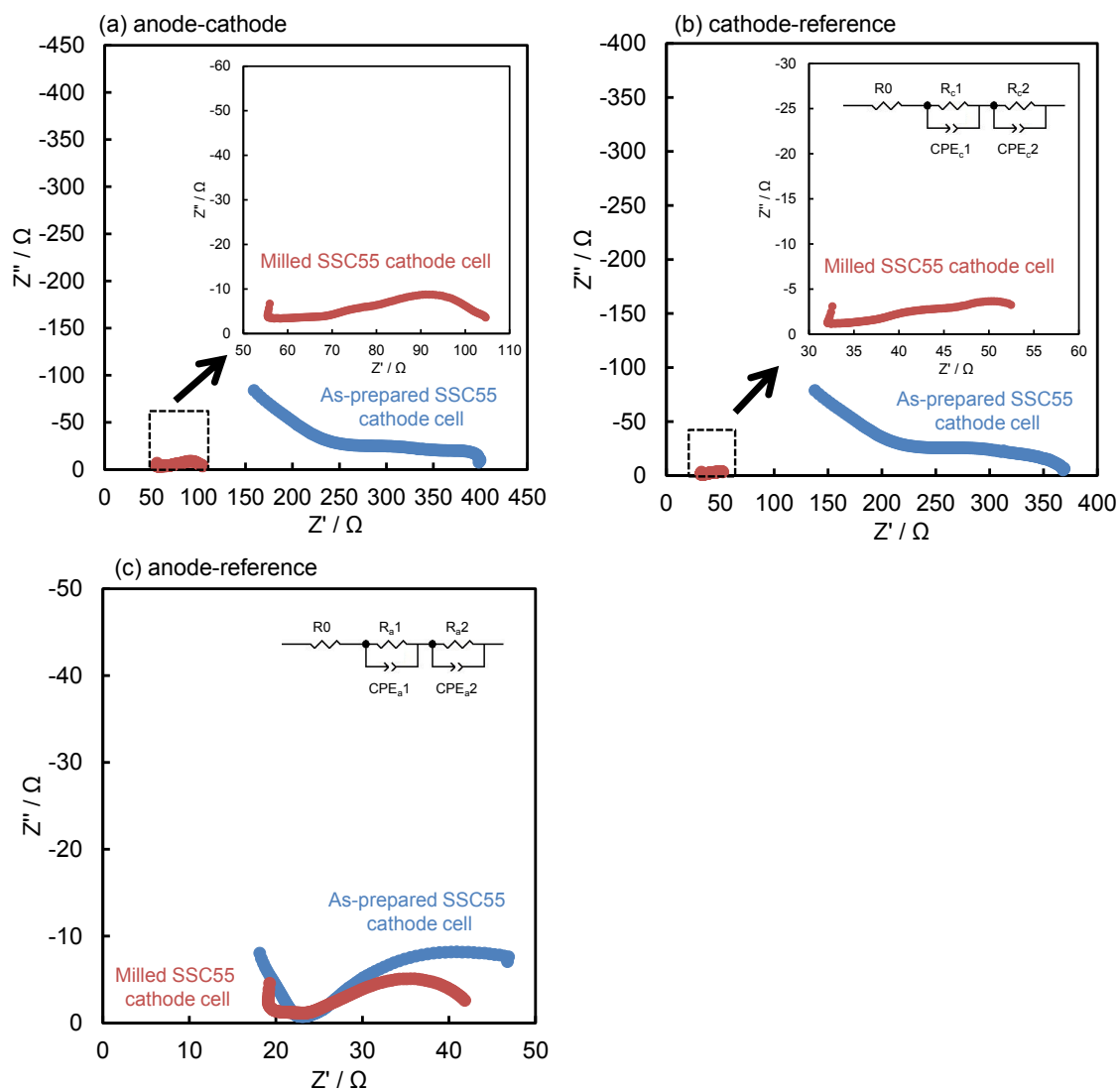
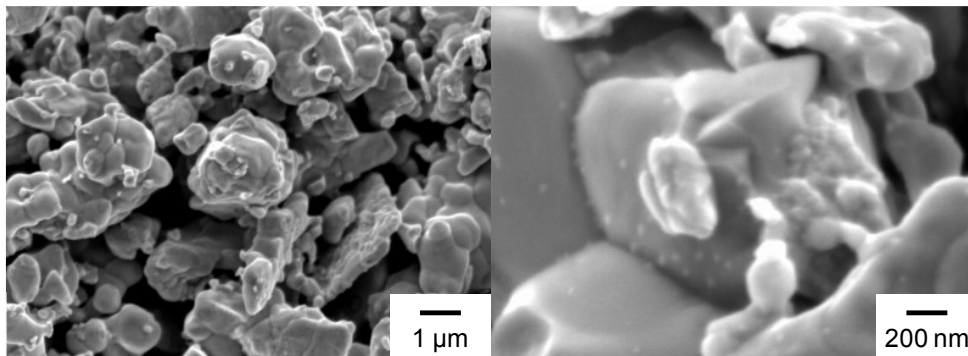


Fig. 3-3-6. Electrochemical impedance spectra measured between (a) anode and cathode, (b) cathode and reference and (c) anode and reference.



(a) As-prepared SSC55



(b) Milled SSC55

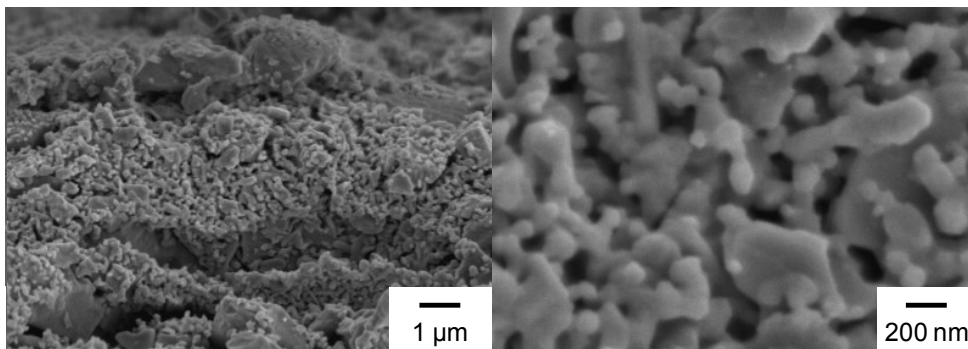


Fig. 3-2-7. FE-SEM images of the cross sectional structure of the cathode onto BCZY622 electrolyte disk made from (a) as-prepared SSC55 and (b) bead-milled SSC55 slurry.

#### 3-4 結言

PVP を添加し遊星型ビーズミリングによって得られた SSC55 微粒子を用いて、BCZY622 電解質ディスク上へカソードとしてセルを作製し、カソード特性、PCFC 発電特性を測定し、未粉砕の SSC55 微粒子との性能差を比較した。空気中でのカソード分極抵抗測定より、ミリングした粒子より作製したカソードの分極抵抗は、未粉砕の SSC55 粒子を用いたカソードの約 1/7 となり、著しい分極抵抗の減少が見られた。カソード内部またはカソード/電解質界面におけるイオンの移動、カソード表面への反応ガスの吸脱着性が向上したことがその原因であると考えられる。アノードに多孔質 Ni を用いて作製した PCFC の発電特性評価では、ミリングした粒子より作製したカソードを適用したセルの方が約 3 倍、発電による

電力密度の向上が見られ、カソード過電圧、カソードに大きく起因したセル全体のオーム損の減少によるものであった。いずれのセルにおいても、PVP を添加し作製した SSC55 粒子が粒子サイズの減少、電解質との良好な密着性によって電解質界面での接触面積が向上し、また温度変化によるカソードの剥離が生じにくくなったために、未粉碎の SSC55 粒子を用いたカソードよりも良好なカソード特性を示した。

## 第4章 粉碎法による LSCF6428、BSCF5582 超微粒子の調製およびカソード特性評価

### 4-1 緒言

本章では、SSC55 以外のカソード材料として  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428)、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF5582) の遊星ビーズミリングによるナノ粒子の調製と、ナノ粒子から調製したカソードを用いた PCFC 特性評価を行った。第1章、第2章ではカソード材料に SSC55 を用いた検討を行い、ビーズミリングによる微粒子化、PVP と複合化したことによる電解質への密着性の向上により、カソード過電圧の減少、PCFC 発電性能の向上が見られた。カソード特性の向上は SSC55 を超微粒子化したことで、電解質ディスクとの密着性が向上した結果、接触面積が増大したためだと考えられる。しかし電解質ディスクからのカソードの剥離が生じている可能性も考えられ、厳密な微粒子化による電極反応性の向上を明らかにすることはできなかった。そこで他種のカソード材料でのビーズミリングによる電極特性の影響について検討する。カソード剥離の主要因には、カソード材料と電解質材料の熱膨張係数の差が挙げられ、新規カソード材料が開発された際に使用温度域における熱膨張係数の測定が行われることが一般的である。本研究で使用している材料の BCZY の熱膨張係数は  $10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ )<sup>70)</sup>であり、SSC55 の熱膨張係数は  $20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>71)</sup>である。他の一般的なカソード材料として、LSCF6428 は比較的高い電子伝導性と酸化物イオン導電性を有しており、高温から中温領域 (400-1000 °C) で使用される固体酸化物燃料電池のカソード材料として広く使用されている。また LSCF6428 の熱膨張係数は  $15.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>72)</sup>であり、SSC55 に比べて BCZY との熱膨張係数の差が小さい。BSCF5582 は他のカソード材料に比べてカソード中の酸化物イオンの拡散が速く、分極抵抗が低いいため燃料電池の発電特性は著しく大きい<sup>73)</sup>。また中温領域における酸素との触媒反応に起因するカソード特性の劣化が他のカソード材料に比べて小さく、PCFC に使用するカソード材料としても注目されている。これら 2 種類の材料について、ビーズミリングによる粒子の微粒子化と、カソードを作製し PCFC 特性評価より微粒子化による電極特性の影響について検

討を行った。第3章と同様に、電解質材料にプロトン伝導体酸化物の BCZY622、ミリング後のスラリーより作製したカソード、アノードに Ni を用いた PCFC を作製し、600 °C における燃料電池特性をミリング前のカソードを用いたセルと比較し、ミリングによる PCFC 特性、カソードの性能向上について検討を行った。

## 4-2 LSCF6428、BSCF5582 粉末を用いたビーズミリングの検討

### 4-2-1 実験方法

粉砕する酸化物材料の  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428)、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF5582) は固相反応法により調製した。それぞれ金属酸化物と金属炭酸塩をエタノール中でジルコニア製乳鉢中を用いて自然乾燥するまで混練し、ステンレス製ダイスを用いてペレットを圧粉成形した後焼成し、それぞれ単相の LSCF6428、BSCF5582 が得られた。それぞれ固相反応法に使用した金属酸化物・炭酸塩と焼成条件については Table 4-2-1 のとおりである。粉末として使用する前処理として、ジルコニア製乳鉢で焼成後のペレットを粉砕した後、ジルコニア製ポット (45 cm<sup>3</sup>) 中にジルコニア製ボール (φ 15 mm、4 個)、酸化物粉末 10 g、エタノール 20 cm<sup>3</sup> を入れ、遊星ミリング装置 (クラシックライン P-7、Fritsch 社製) を用いて 300 rpm、1 h の条件で粉砕した後、赤外ランプを用いて乾燥し、目開き 150 μm のステンレス製ふるいを用いて整粒、120 °C の真空ドライオーブン中で一晩以上乾燥させた。

Table 4-2-1 Starting materials and calcination condition of each cathode.

Cathode	Starting material	Calcination condition
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428)	$\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1300 °C × 10 h
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF5582)	$\text{BaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1000 °C × 10 h

前処理した酸化物粉末を用いて、遊星ビーズミリングによる微粒子の調製を行った。ジルコニア製ポット (45 cm<sup>3</sup>) 中に、ジルコニア製ボール (φ 2 mm) 50 g、酸化物粉末 1 g、

エタノール 19 g を入れ、遊星ミリング装置を用いて 500 rpm、1 h の条件で粉碎した後、目開き 25  $\mu\text{m}$  のステンレス製ふるいを用いてジルコニア製ボールとスラリーを分離した。再度ジルコニア製ポット中に、ジルコニア製ビーズ ( $\phi$  0.05 mm) 50 g、分離したスラリーを入れ、遊星ミリング装置にて 800 rpm、7 h (10 min $\times$ 42) の条件で粉碎した後、目開き 25  $\mu\text{m}$  のステンレス製ふるいを用いてジルコニア製ボールと分離しスラリーを回収した。同様のミリング条件でポリビニルピロリドン (PVP) を添加したビーズミリングについても検討した。その際の試料粉末量、エタノール量、PVP 添加量は Table 4-2-2 のとおりであり、ジルコニア製ビーズ量、他ミリング条件は前述と同じである。使用した試薬の詳細は Table 4-2-3 のとおりである。

Table 4-2-2 Compositions of each cathode slurry prepared by bead-milling.

cathode powder	Ethanol	PVP
LSCF6428 2 g	16.6 g	2.028 g
BSCF5582 1 g	16.6 g	2.535 g

Table 4-2-3 Materials for preparation of LSCF6428 and BSCF5582 powder and the milled slurry.

Chemical		Manufacturing Co.	Purity
Lantanium oxide	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kishida Chemical Co., Ltd.	99.99%
Strontium carbonate	SrCO <sub>3</sub>	RARE METALLIC Co., Ltd.	99.99%
Cobalt oxide	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	95%
Iron oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	95%
Barium carbonate	BaCO <sub>3</sub>	RARE METALLIC Co., Ltd.	99.99%
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Kishida Chemical Co., Ltd.	99.5%
Polyvinylpyrrolidone K60 M. W. = 220,000	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	35%

得られた試料のキャラクタリゼーションは粒度分布を動的光散乱法 (DLS、Zetasizer Nano, Malvern 社製)、結晶構造を X 線回折 (XRD、Ultima IV, 株式会社リガク製) によって測定した。DLS はミリングにより得られたスラリーを元の有機溶媒にて約 100 倍に希釈し、専用のポリスチレン製セルに入れ測定を行った。XRD は赤外ランプにて乾燥させたスラリー粉末をガラス製専用ホルダに詰め、Table 2-3-2 に示した同様の条件にて測定した。

#### 4-2-2 結果および考察

Fig. 4-2-1 には固相反応法で調製した LSCF6428 粉末、エタノール中でのミリング、PVP を添加したエタノール中でのミリングにより得られた LSCF6428 微粒子の DLS 測定結果を示す。エタノールのみ、また PVP を添加したエタノール中でのビーズミリングにより得られたスラリーは、いずれも SSC55 と同様に粒子が沈降せずに溶媒中に分散した状態で得られた。DLS により測定したそれぞれの最頻粒径は、粉碎前の LSCF6428 粉末は 340 nm、エタノールのみでのミリングより得られた微粒子は 40 nm、PVP を添加したミリングより得られた微粒子は 165 nm であり、ミリングによってそれぞれ約 1/7、1/2 に粒子サイズが減少した。

Fig. 4-2-2 には、ミリングで得られたスラリーの乾燥粉末の XRD 測定結果を示す。PVP 添加ミリングにより得られた微粒子は未粉碎の粉末の XRD パターンと比べても著しいピークシフトは見られず、LSCF の構造は保たれ、構成元素の La、Sr、Co、Fe に由来する酸化物または炭酸塩の析出は確認されなかった。また式(2-8)の Scherrer の式より結晶子径を算出したところ、未粉碎の粒子では 63 nm であったのに対し、PVP 添加ミリング後の粒子では 19 nm であった。SSC55 と同様に PVP 添加したミリングにおいても、二次粒子を解砕するだけでなく二次粒子を構成する一次粒子まで粉碎されていた。

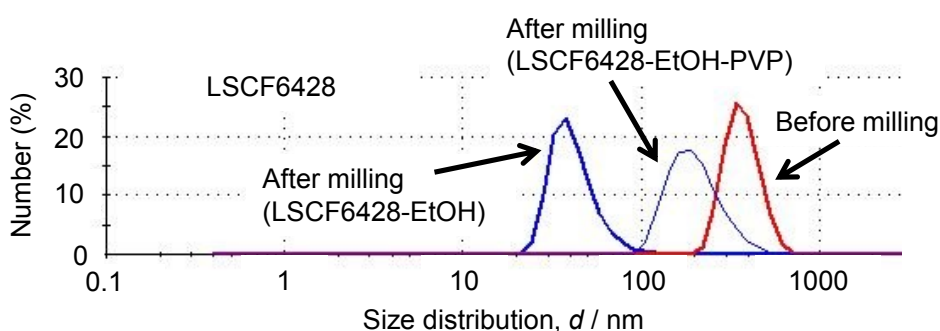


Fig. 4-2-1 Particle diameter distributions of LSCF6428 particles before and after bead-milling in ethanol and ethanol with PVP.

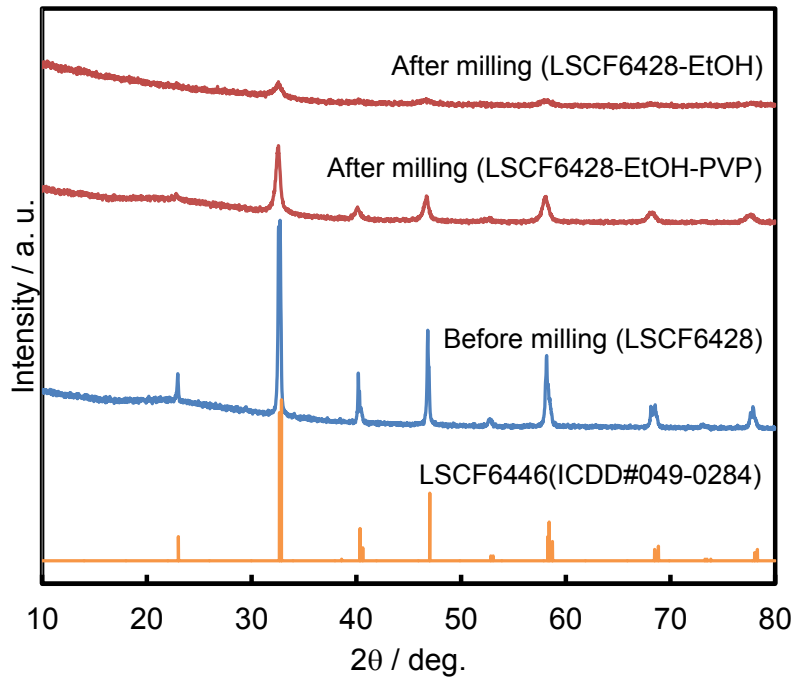


Fig. 4-2-2 XRD patterns of LSCF6428 powders before and after bead-milling in ethanol and ethanol with PVP.

Fig. 4-2-3 は固相反応法で調製した BSCF5582 粉末、エタノール中でミリング、PVP を添加したエタノール中でミリングにより得られた微粒子の DLS 測定結果である。SSC55、LSCF6428 と同様に、BSCF5582 をエタノール中、また PVP を添加したエタノール中でビーズミリングし得られたスラリーは、粒子が沈降せずに溶媒中に分散した状態で得られた。DLS 測定結果より粉碎前の BSCF5582 粉末の最頻粒径は 340 nm、エタノール中でのミリングより得られた微粒子は 20 nm、PVP を添加したミリングより得られた微粒子は 140 nm であった。Fig. 4-2-4 にはミリングにより得られたスラリーの乾燥粉末の XRD パターンを示す。BSCF5582 をエタノール中でミリングし、乾燥させた粉末は顕著な  $\text{BaCO}_3$  の析出が確認された。Ba や Ca を添加した場合、単純酸化物の粉碎効率が向上することは過去に本研究室の中山が報告しており、この BSCF5582 も Ba を起点に粉碎され、元の BSCF5582 のピークが見られないことから、ほぼ完全に分解したと考えられる。他種の元素については、非晶質化した化合物として粉末中に存在していると考えられ、室温雰囲気での乾燥ではスラリー中

に存在していた  $Ba^{2+}$  のみが大気中の二酸化炭素と結合し、 $BaCO_3$  が析出したと考えられる。  
PVP を添加したミリングに関しては、 $BaCO_3$  が第二相として析出しているが、BSCF5582 の構造を維持した粒子が残存していることが確認された。

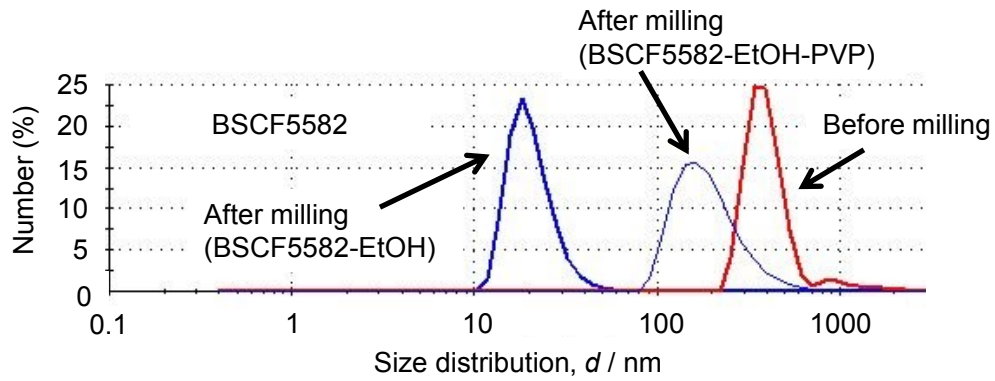


Fig. 4-2-3 Particle diameter distributions of BSCF5582 particles before and after bead-milling in ethanol and ethanol with PVP.

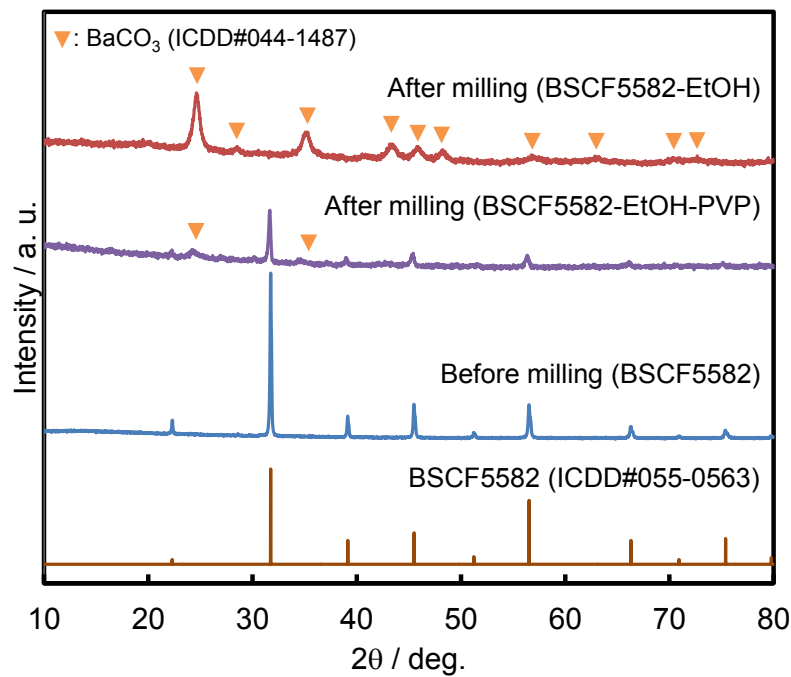


Fig. 4-2-4 XRD patterns of BSCF5582 powders before and after bead-milling in ethanol and ethanol with PVP.



### 4-3 PCFC 特性評価

#### 4-3-1 実験方法

実験方法 3-3-1 に準じて、PVP を添加し作製したスラリーをスピコート法により電解質ディスク上へ塗布しカソードを作製した。電解質には BCZY622 を用いて、ゾルーゲル法より煅焼粉末を調製した。電解質ディスクの作製方法は実験方法 3-3-1 と同様である。

それぞれ得られた電解質ディスクはエタノールを浸した耐水研磨紙（研磨材：炭化ケイ素）を用いて厚さ 0.5 mm になるよう湿式研磨を行い、種々の電極を取り付けディスクセルを作製した。ビーズミリングにより得られたスラリーをマスキングした電解質ディスク上へスピコーター（MS-A100、ミカサ株式会社製）を用いて  $\phi 8$  mm の範囲に塗布した。また比較試料のカソードとして、未粉碎のカソード材料粉末ペーストをスクリーンプリント

（MEC-2400E、三谷電子工業株式会社）を用いて、 $\phi 8$  mm の範囲に塗布した。アノードには Ni を用いた。ディスク反対側にスクリーンプリントを用いて、 $\phi 8$  mm の範囲に NiO ペーストを塗布し、後に測定装置に設置、測定温度（600 °C）に昇温後、水素雰囲気中で還元し多孔質 Ni 電極とした。LSCF6428 ペースト、BSCF5582 ペースト、NiO ペーストはそれぞれ粉末 0.5 g、バインダーとしてエチルセルロース 0.03 g、溶媒として 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate 0.5 cm<sup>3</sup> を取分け、メノウ乳鉢を用いてよく混練し作製した。カソード、アノードには集電体として Pt メッシュ（8 mm×8 mm、80 メッシュ）を各電極上に取付けた。参照極はディスク縁に Pt ペーストを塗布し、さらに集電体として Pt 線（ $\phi 0.3$  mm）を巻きつけた。ディスクセルの測定は自作の石英セル中にて行った。装置の模式図は Fig. 3-2-1 と同様である。ディスクセルはアルミナ管で上下から挟み込み、石英ガラス管中にディスクセル、接続部全体を封入した。各電極の集電体から接続する装置内部の導線は Pt 線（ $\phi 0.5$  mm）を用い、石英セル外部との接続端子をアノード側端子、カソード側端子は各 2 本、参照極端子を 1 本用意した。各電極の焼付は以下のとおりに行った。LSCF6428 カソードを用いたセルでは、はじめに LSCF6428 スラリーまたはペーストを BCZY622 ディスク上

へ塗布し、小型電気炉にて 1150 °C、1 h の条件で焼付を行った。その後、反対面に NiO ペーストを、ディスク縁に Pt ペーストをそれぞれ塗布し、集電体と導線を接続し、石英セル内にディスクセルを設置後、管状炉にて 950 °C での炉内焼付を行い、600 °C へ降温し測定を行った。BSCF5582 カソードを用いたセルでは、全ての電極を塗布後、集電体と導線を接続し、石英セル内にディスクセルを設置後、管状炉にて 950 °C での炉内焼付を行い、600 °C へ降温し測定を行った。アノード側、カソード側のそれぞれのガスを分離するために、電解質ディスク上部、下部ともに Pyrex® ガラスリング（外径 φ 14 mm、内径 φ 11 mm、厚さ 0.7 mm）を設置し、電極の炉内焼付け時の 950 °C にてガラスリングを熔融後、降温することでガスシール材として機能させた。使用した試薬の詳細は Table 4-3-1 のとおりである。

Table 4-3-1 Information of chemical materials.

Chemical		Manufacturing Co.	Purity
Nickel oxide	NiO	SOEKAWA CHEMICAL CO.,LTD.	99.97%
Ethyl cellulose	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kishida Chemical Co., Ltd.	-
3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.	60%

PCFC の評価は、アノード側に 1.9%水蒸気を加湿した水素ガス（98.1%H<sub>2</sub>-1.9%H<sub>2</sub>O）、カソード側に 1.9%水蒸気を加湿した擬似空気（21%O<sub>2</sub>-1.9%H<sub>2</sub>O-Ar）を導入し、600 °C にて測定した。分極抵抗、セル抵抗は LCR メータ（ZM2375、株式会社エヌエフ回路設計ブロック製）を用いて測定した。PCFC の電流－電圧特性および過電圧測定はカレントパルスジェネレータ（NCPG-10-1S、有限会社日厚計測製）を用いてアノードからカソードへ定電流を印加し、セル間の電圧をデータロガー（midi LOGGER GL220、グラフテック株式会社製）にて測定した。またアノード、カソード過電圧は定電流を遮断し、10 μs 単位における電圧変化をオシロスコープ（WaveSurfer 422、LeCroy 社製）にてモニタリングし、オーム損、過電圧に相当する電圧を測定した。

カソードの微構造は、ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM、JSM-7001F、

日本電子株式会社製)を用いて、それぞれBCZY622ディスクに焼付け試料断面を観察した。

#### 4-3-2 結果および考察

まずカソードにLSCF6428を用いたセルのPCFC特性評価の結果について以下に示す。Fig. 4-3-1はアノード側に加湿H<sub>2</sub>ガス、カソード側に加湿Airガスを通気し、600℃にて発電試験を行った際の電流密度-セル電圧 (*I-V*)、電流密度-電力密度 (*I-P*) 曲線を示す。未粉碎のLSCF6428粉末をカソードに用いたセルは開回路電圧(OCV) : 1.086 V、最大電力密度 : 2.39 mW/cm<sup>2</sup>であった。一方、ミリングしたLSCF6428微粒子をカソードに用いたセルはOCV : 1.086 V、最大電力密度 : 18.5 mW/cm<sup>2</sup>であり、未粉碎試料のカソードセルに比べて約7.7倍高い電力密度が得られた。Fig. 4-3-2には電流遮断法により測定したカソード過電圧、アノード過電圧、セル全体のオーム損を示す。アノード過電圧、カソード過電圧、セルのオーム損のいずれも未粉碎のLSCF6428をカソードに用いたセルの方が大きくなっている。アノード、カソード過電圧の傾きを比較すると、カソード過電圧による損失のほうが大きく影響していると推測される。Fig. 4-3-3にはアノード-カソード間(a)、カソード-参照極間(b)、アノード-参照極間(c)で交流インピーダンス測定を行った際のナイキストプロットを示す。それぞれのナイキストプロットを比較すると、アノード-カソード間のセル全体の抵抗はカソード側の分極抵抗に由来する部分が多いことがわかる。SSC55をカソードに用いたセルの測定結果と同様に、低周波数側に見られる円弧はアノードとカソードの分極抵抗の総和となっている。カソード側、アノード側はそれぞれ図中に示す等価回路を用いてフィッティングを行い、それぞれの分極抵抗を算出した。未粉碎LSCF6428カソードセルではアノードの分極抵抗 8.06 Ωcm<sup>2</sup>、カソードの分極抵抗 33.8 Ωcm<sup>2</sup>であったのに対して、ミリング後LSCF6428カソードセルでは、アノードの分極抵抗 2.59 Ωcm<sup>2</sup>、カソードの分極抵抗 5.23 Ωcm<sup>2</sup>であった。ミリング後LSCF6428カソードセルのそれぞれの分極抵抗は、未粉碎LSCF6428カソードセルに比べ、アノードの分極抵抗は約1/3、カソードの分極抵抗は約1/6

となった。また電解質の抵抗に着目すると、アノードカソード間のナイキストプロットより、未粉砕 LSCF6428 カソードセルでは  $63.6 \Omega$ 、ミリング後 LSCF6428 カソードセルでは  $11.2 \Omega$  であり、この差は SSC55 をカソードに用いたセルの測定結果と同様に、電解質からカソード、アノードが剥離したことによる作用面積の差によるものと考えられる。相対的に比較するとカソード側のほうが電解質に由来する抵抗が大きいため、LSCF6428 の剥離による部分が大きいと考えられる。LSCF6428 においても、PVP を添加したミリングにより得られた微粒子は、電解質への密着性が良好な剥離しにくいカソードを構成していることが示唆された。

FE-SEM を用いて  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  にて LSCF6428 を焼付けた後のカソード微構造を観察した。その FE-SEM 画像を Fig. 4-3-4 に示す。未粉砕 LSCF6428 カソードは  $200 \text{ nm}$ - $5 \text{ }\mu\text{m}$  程度の粒子が不均一に凝集し、ミクロンオーダーの粒子径、孔径から構成されていた。ミリング後 LSCF6428 カソードは  $50$ - $100 \text{ nm}$  の微粒子が緻密に堆積し、 $100 \text{ nm}$  以下の微細孔が形成されていた。構成する粒子径は未粉砕の LSCF6428 に比べるとほぼ均一であり、焼付によって凝集体を形成しているものの、未粉砕の LSCF6428 に比べ微細な表面構造を維持していた。よって電解質/カソード界面は未粉砕の LSCF6428 に比べてより表面粗さが少なく、電解質との密着性の向上による接触面積が増加し、また微細な表面構造から燃料ガスとの反応性が向上し、電極性能、セル性能の向上に寄与したと考えられる。また、カソードの微構造が形成される挙動を調べるために、BCZY622 電解質ディスク上へ LSCF6428 スラリーを塗布し、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $950 \text{ }^\circ\text{C}$  にて熱処理したカソード断面の FE-SEM による微構造観察と、赤外ランプにて乾燥させた LSCF6428 スラリー粉末の熱重量分析 (Thermogravimetric analysis、TGA、TGA-50、株式会社島津製作所製) を行った。Fig. 4-3-5 には FE-SEM 画像を、Fig. 4-3-6 には TGA 測定結果を示す。 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$  では微粒子が緻密な状態で堆積し、PVP により強く粒子間が結合されている様子が見られる。TGA の測定結果では PVP に由来する有機分は  $400$ - $500 \text{ }^\circ\text{C}$  にてほぼ完全に熱分解されているが、粒子同士の強い結合は  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  でも保た

れていると考えられる。950 °C では 50 nm 程度の微細孔が形成されている様子が見られ、微粒子間に残存していた有機分の分解、また粒子同士がわずかに凝集したことで微細孔が形成されたと考えられ、さらに焼付温度の 1150 °C では粒子の凝集が進行し、粒子径、孔径が増大した。

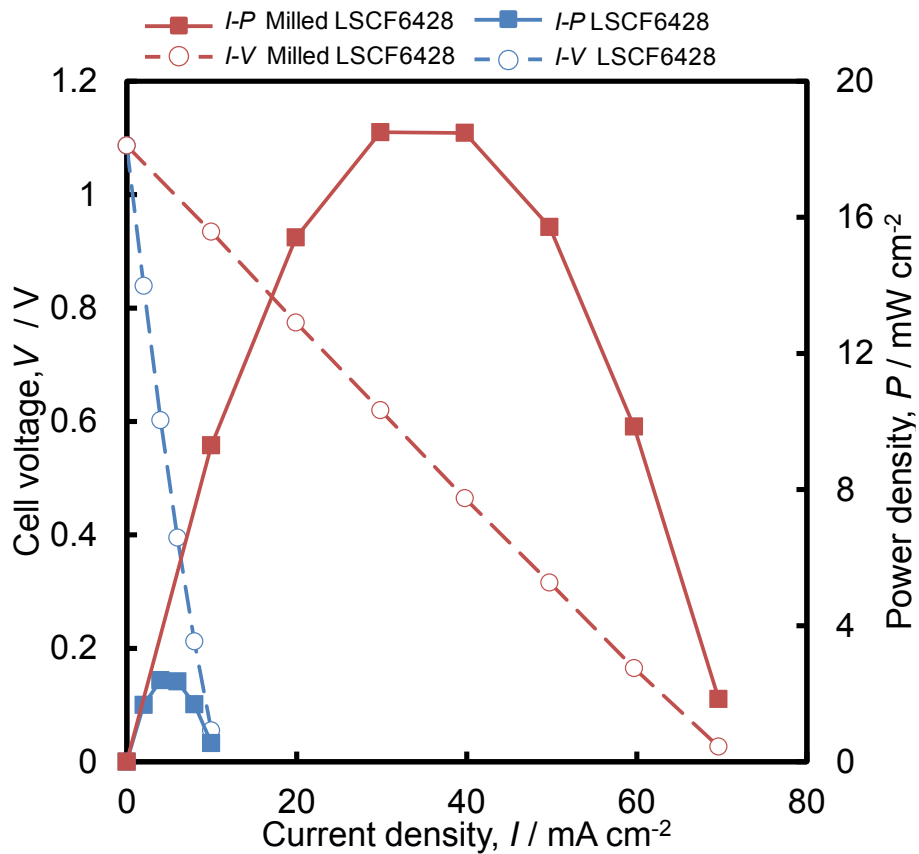


Fig. 4-3-1 Cell voltages and Power densities of BCZY622 electrolyte cells with porous Ni anode and LSCF6428 cathodes made from the milling and without milling powders at 600 °C.

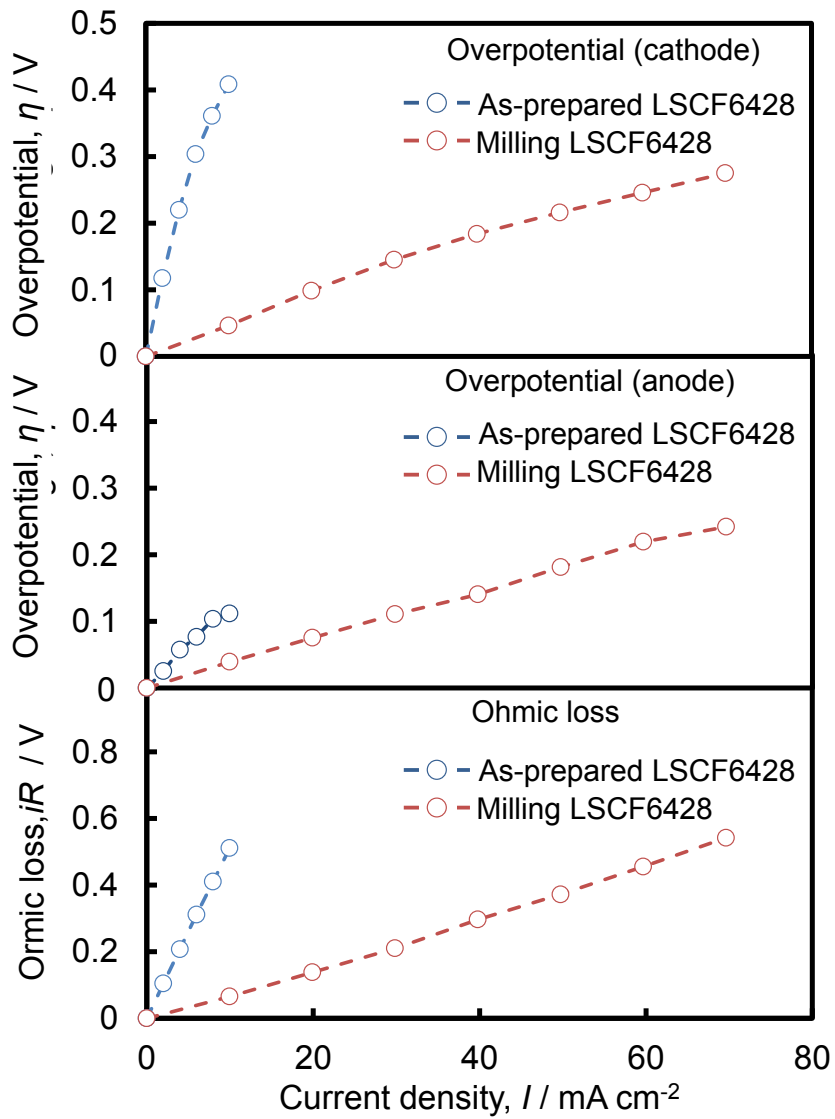


Fig. 4-3-2 Ohmic losses of the fuel cells and overpotentials of each electrode at 600 °C.

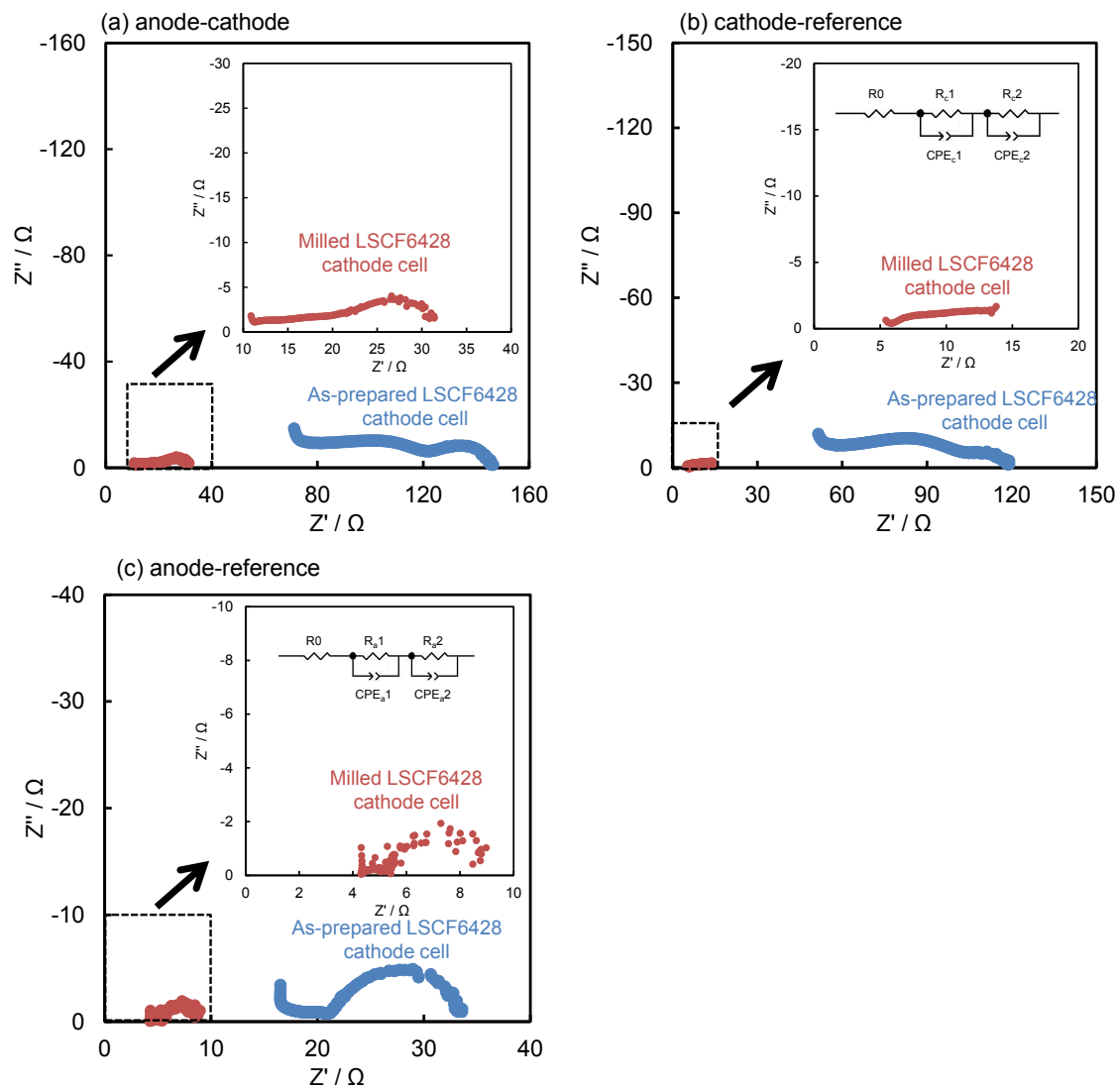


Fig. 4-3-3 Nyquist plots of AC impedance of the fuel cells connecting between (a) anode and cathode, cathode and reference (b), anode and reference (c).

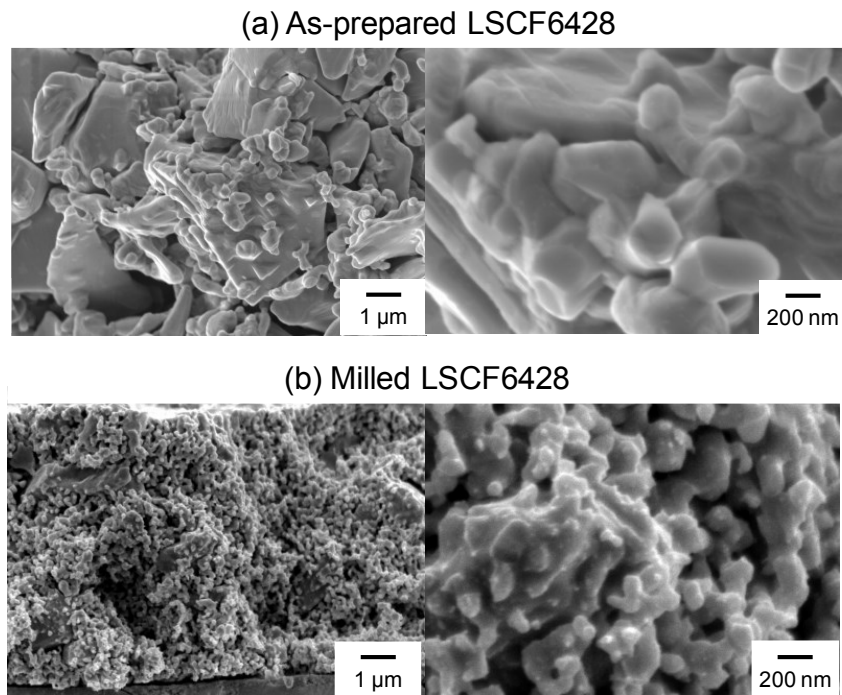


Fig. 4-3-4 FE-SEM images of the cross sectional structure of the cathode onto BCZY622 electrolyte disk made from (a) as-prepared LSCF6428 and (b) bead-milled LSCF6428 slurry.

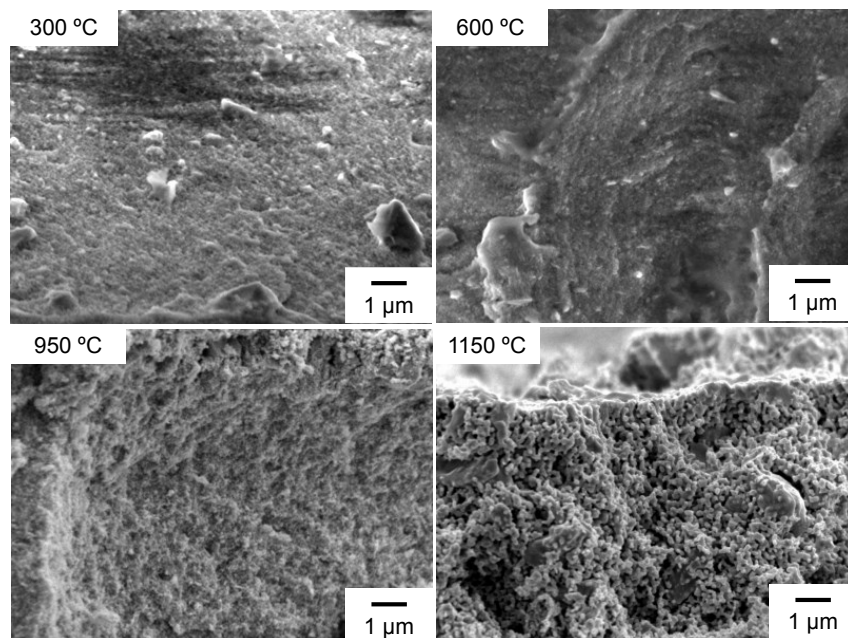


Fig. 4-3-5 FE-SEM images of the cross sectional structure of the cathode onto BCZY622 electrolyte disk made from bead-milled LSCF6428 slurry after heat treatment at different temperatures.



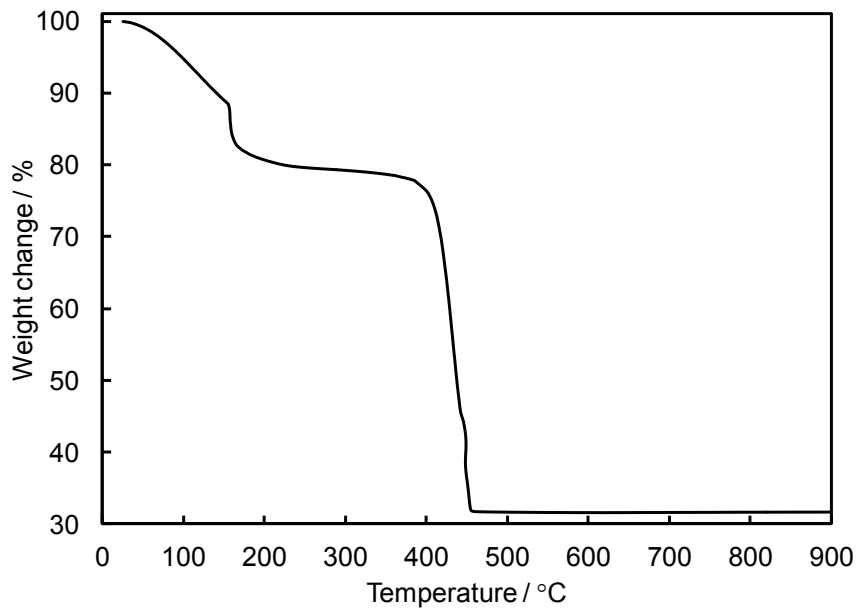


Fig. 4-3-6 Thermogravimetry curve of the powder of dried bead-milled LSCF6428 due to 25-900 °C. The heating rate is 4 °C/min which is same rate of baking the cathode for the fuel

続いて、カソードに BSCF5582 を用いたセルの PCFC 特性評価の結果について以下に示す。

Fig. 4-3-7 には LSCF6428 と同様に、アノード側に加湿 H<sub>2</sub> ガス、カソード側に加湿 Air ガスを通気し、600 °C にて発電試験を行った際の電流密度-セル電圧 (*I-V*)、電流密度-電力密度 (*I-P*) 曲線を示す。未粉碎の BSCF5582 粉末をカソードに用いたセルは開回路電圧(OCV) : 1.081 V、最大電力密度 : 9.34 mW/cm<sup>2</sup> であった。一方、ミリングした BSCF5582 微粒子をカソードに用いたセルは OCV : 1.048 V、最大電力密度 : 34.0 mW/cm<sup>2</sup> であり、未粉碎試料のカソードセルに比べて約 3.6 倍高い電力密度が得られた。Fig. 4-3-8 には電流遮断法により測定したカソード過電圧、アノード過電圧、セル全体のオーム損を示す。BSCF5582 カソードセルの結果と同様に、アノード過電圧、カソード過電圧、セルのオーム損のいずれも未粉碎試料をカソードに用いたセルの方が大きくなっている。アノード、カソード過電圧を比較すると、BSCF5582 ではカソード過電圧の損失電圧量は、アノード過電圧に比べて低く、発電性能の差はアノード過電圧によるセル電圧損失のほうが大きく影響していると推測される。Fig. 4-3-9 にはアノード-カソード間(a)、カソード-参照極間(b)、アノード-参照極

間(c)で交流インピーダンス測定を行った際のナイキストプロットを示す。それぞれのナイキストプロットを比較すると、SSC55、LSCF6428 カソードセルとは異なって、未粉砕 BSCF5582 カソード、ミリング後 BSCF5582 カソードの分極抵抗はほぼ変わらず、アノードに由来する分極抵抗がアノードーカソード間のセル全体の抵抗に大きく影響していることがわかった。アノードーカソード間で測定したナイキストプロットに見られる円弧をアノードとカソードの分極抵抗の総和とみなし、図中に示す等価回路を用いてフィッティングを行い分極抵抗の総和を算出した。未粉砕 BSCF5582 カソードセルでは  $23.0 \Omega\text{cm}^2$ 、ミリング後 BSCF5582 カソードセルでは  $3.52 \Omega\text{cm}^2$  であった。また電解質の抵抗はアノードーカソード間のナイキストプロットから算出した結果、未粉砕 BSCF5582 カソードセルでは  $14.3 \Omega$ 、ミリング後 BSCF5582 カソードセルでは  $8.50 \Omega$  であり、SSC55、LSCF6428 をカソードに用いたセルの測定よりも、電解質からカソード、アノードが剥離した影響による作用面積の差は見られなかった。BSCF5582 では PVP を添加したミリングによる微粒子化の効果、電解質への密着性向上によるカソード特性の影響は顕著に見られなかった。

FE-SEM を用いて  $950^\circ\text{C}$  にて BSCF5582 を焼付けた後のカソード微構造を観察した。その FE-SEM 画像を Fig. 4-3-10 に示す。固相反応法で調製した BSCF5582 粉末は粒子径 100 nm-200 nm 程度の針状の形状をした粒子から構成され、カソードは SSC55 や LSCF6428 に比べて比較的均一な粒子径、孔径の微構造であった。ミリング後 BSCF5582 カソードは、球形の 50-100 nm の微粒子、微細孔から形成されていた。XRD パターンから一部の BSCF5582 が分解していたこと、LSCF6428 ミリングスラリーを用いた微構造の形成挙動を考慮すると、針状粒子が粉砕されて球状に成形されたのではなく、微粒子化された粒子の凝集化、また分解した化合物の再析出により、緻密に堆積した構造が得られたと考えられる。また、SSC55 や LSCF6428 に比べて、未粉砕粒子とミリング後粒子の表面粗さの差は大きくないため、電解質との密着性、接触面積、燃料ガスとの反応面積は大きく変化せず、電極特性の差も顕著に見られなかったと考えられる。

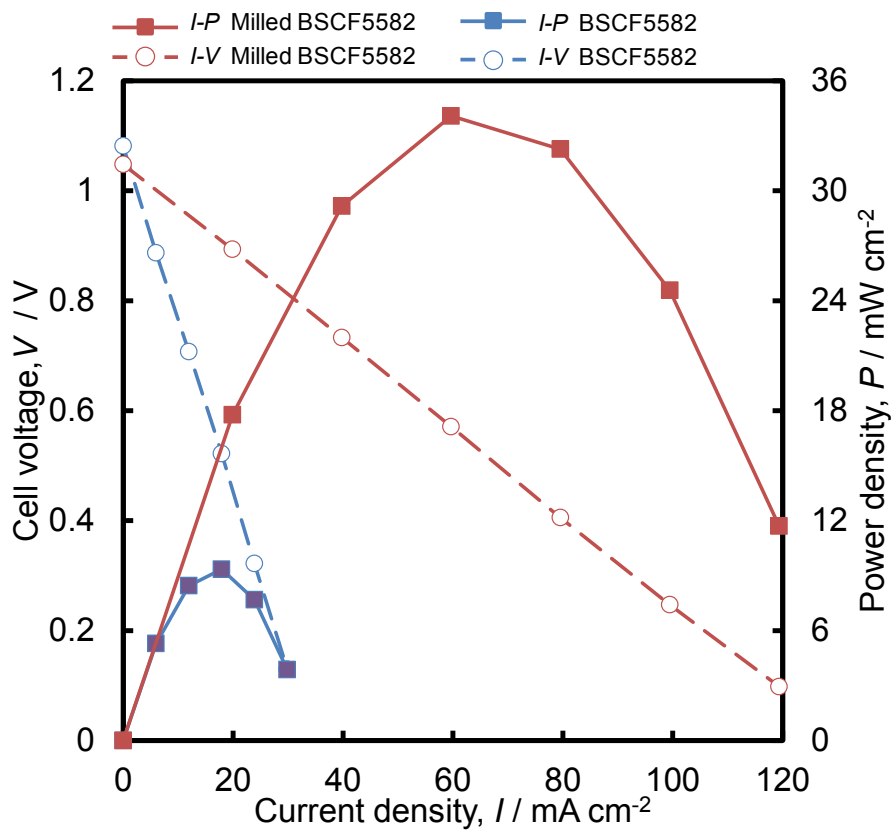


Fig. 4-3-7 Cell voltages and Power densities of BCZY622 electrolyte cells with porous Ni anode and BSCF5582 cathodes made from the bead-milled and without milling powders at 600 °C.

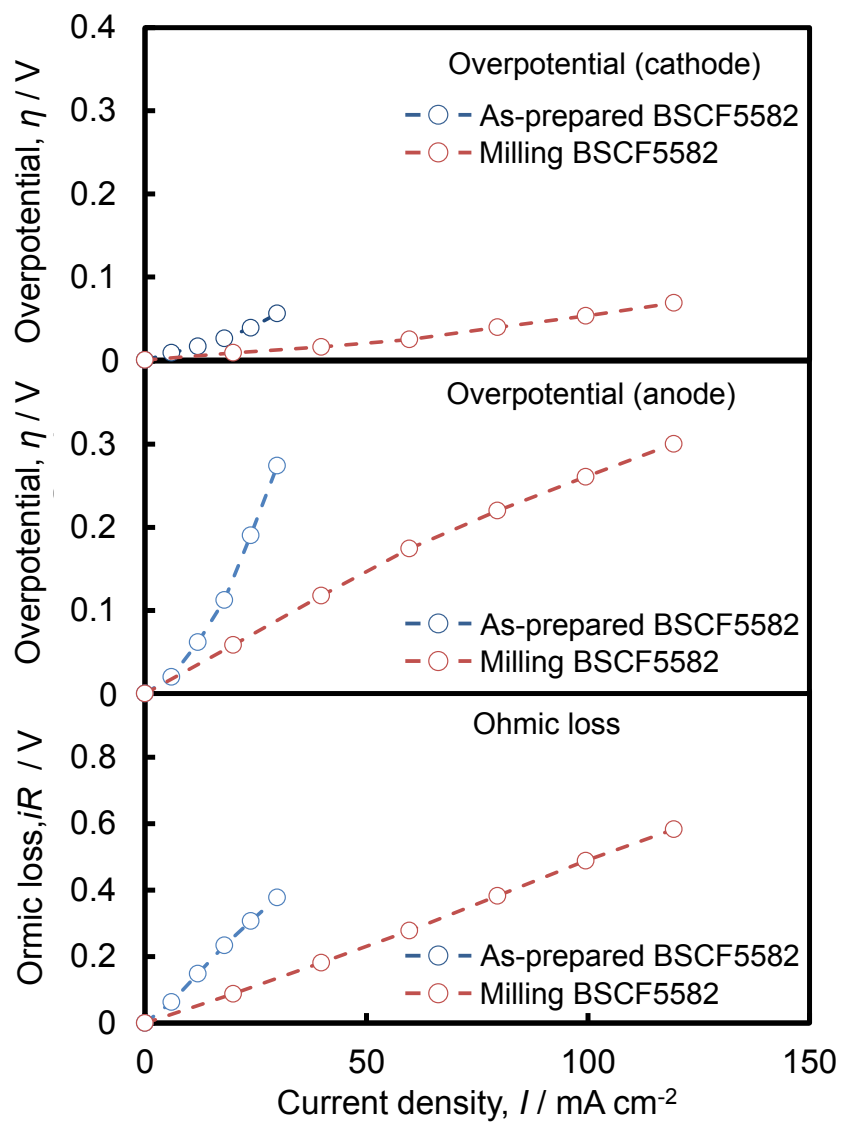


Fig. 4-3-8 Ohmic losses of the fuel cells and overpotentials of each electrode at 600 °C.

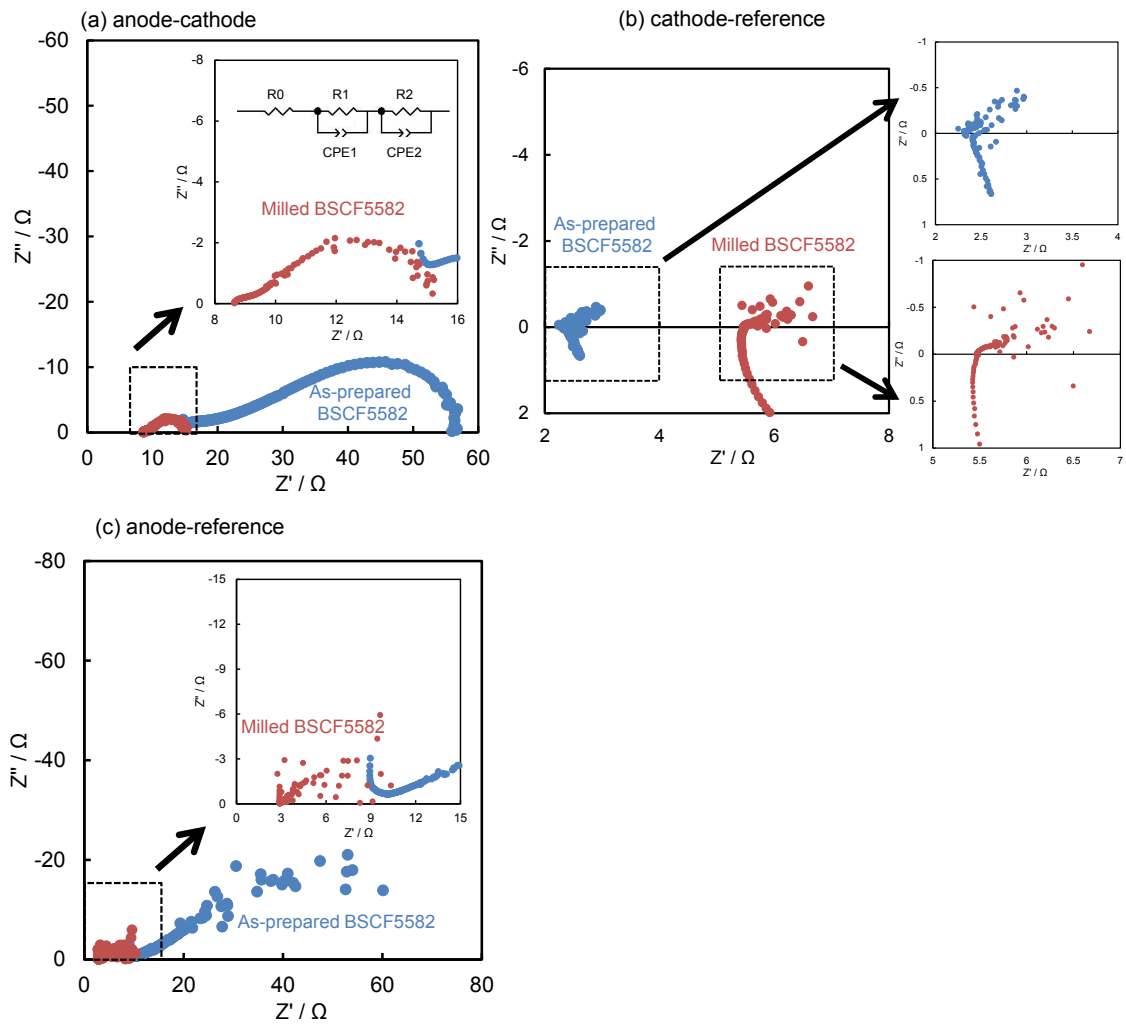


Fig. 4-3-9 Nyquist plots of AC impedance of the fuel cells connecting between (a) anode and cathode, cathode and reference (b), anode and reference (c).

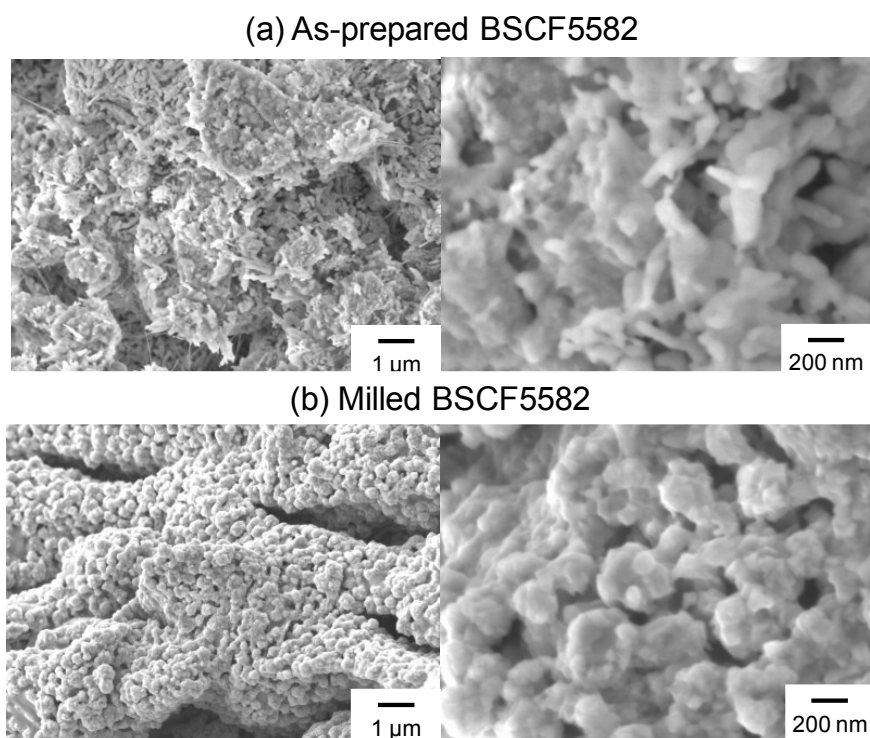


Fig. 4-3-10 FE-SEM images of the cross sectional structure of the cathode onto BCZY622 electrolyte disk made from the (a) as-prepared BSCF5582 and (b) bead-milled BSCF5582 slurry.

#### 4-4 各カソード PCFC セルの性能差の比較

ここで全ての PCFC セルについてオーム損より有効面積を算出し、どれだけミリング前後のカソードにおける性能差の比較の有効性を確認する。BCZY622 に PCFC セルと同面積の Pt 電極を用いて測定した、600 °C、98.1% $H_2$ -1.9% $H_2O$  における抵抗値は 7.3  $\Omega$  であり、全てプロトン伝導によるものと過程し、全セルの抵抗値を 7.3  $\Omega$  としたとき、抵抗値より算出したオーム損を有効面積 100%と規定する。各セルのオーム損の傾きの割合からそれぞれ有効面積を算出した。オーム損を比較し算出した有効面積を Fig. 4-4-1 に示す。剥離による有効面積は SSC55 では未粉碎カソードセルでは 3.8%、ミリング後カソードセルでは 9.6%となり、ミリングのカソードを用いても著しく剥離していた。LSCF6428 では未粉碎カソードセルの有効面積は 8.9%、ミリング後カソードセルは 48.7%であった。SSC55 に比べ、LSCF6428 の

方がミリング微粒子による剥離の抑制が顕著に見られた。BSCF5582 では未粉碎カソードセルの有効面積は 29.1%、ミリング後カソードセルは 77.1%であった。BSCF5582 セルが最も良い発電性能を示したのは、他種のカソードセルに比べて、未粉碎カソード、ミリング後カソードのいずれにおいても剥離が抑制されていたためだと考えられる。

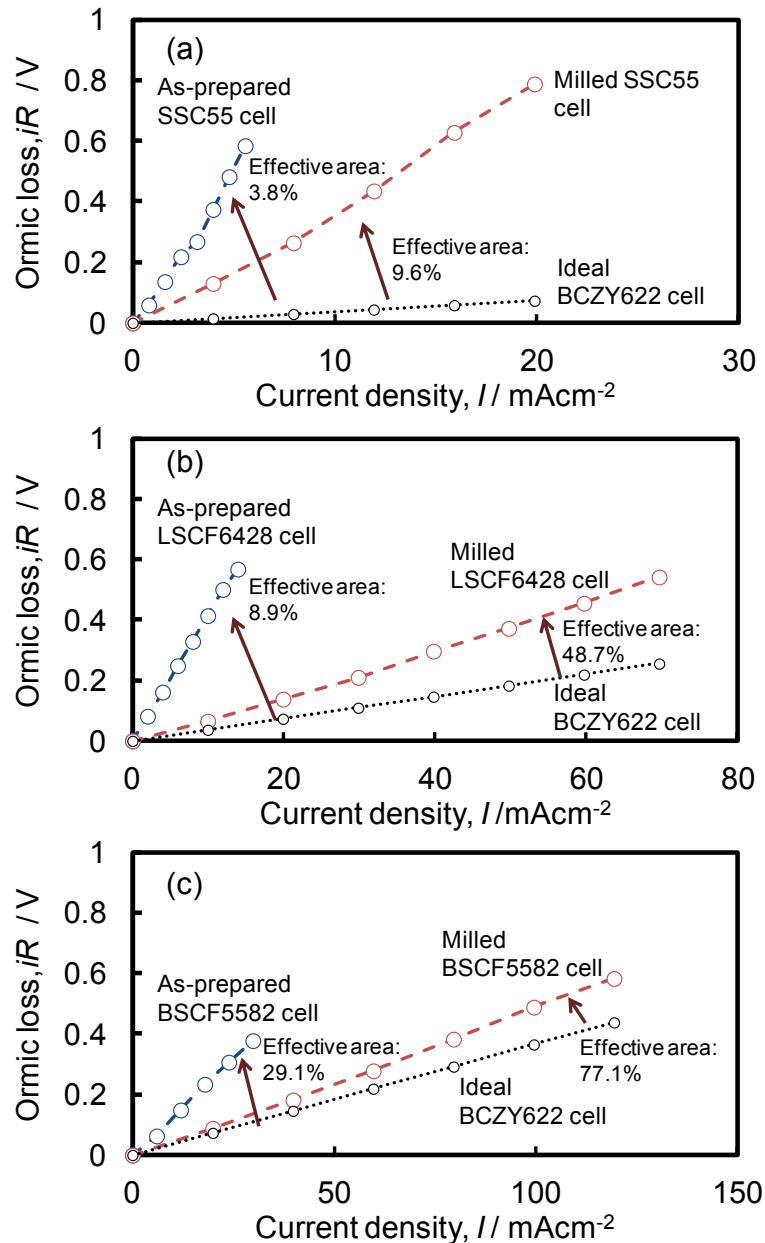


Fig. 4-4-1 Effective area of each PCFC from ohmic losses of (a) SSC55 cathode cell, (b) LSCF6428 cell and (c) BSCF5582 cell comparison with that one of ideal PCFC.

#### 4-5 結言

カソード材料に LSCF6428、BSCF5582 を用いて遊星型ビーズミリングによる微粒子化を検討した。LSCF6428 は結晶構造を維持した状態の微粒子が得られ、PVP を添加したミリングによりカソードの作製に適切な微粒子が分散したスラリーが調製できた。BSCF5582 ではビーズミリングにより含有している Ba を起点に著しく粉砕され分解してしまい、BSCF5582 の微粒子としては得られなかった。PVP を添加したミリングでは、その PVP 添加により粘性が向上し、粒子が粉砕で受けるエネルギーが緩和されたことで、BSCF5582 の構造を維持した微粒子が得られた。

それぞれ PVP を添加したミリングによって調製したスラリーを用いて、BCZY622 電解質ディスク上へカソードとしてセルを作製し、PCFC 発電特性を測定し、未粉砕粒子との性能差を比較した。LSCF6428 をカソードに用いた PCFC の発電特性評価では、ミリングした粒子から作製したカソードを用いたセルは約 7 倍、発電による電力密度の向上が見られた。SSC55 と同様に相対的なカソード過電圧、カソード分極抵抗の減少が見られ、カソードの微粒子化に起因したカソード特性、発電性能の向上によるものと考えられる。FE-SEM でのカソード微構造観察により、ミリング後粒子から作製したカソードは未粉砕試料に比べて均一な微粒子から構成されていることが確認された。これにより電解質への密着性が良く、電解質/カソード間の接触面積の増加、微細なカソード表面による燃料ガスとの反応面積の増加構造がカソードの性能向上に寄与したと考えられる。BSCF5582 をカソードに用いた PCFC の発電特性評価では、ミリングした粒子から作製したカソードを用いたセルは約 3 倍、発電による電力密度の向上が見られた。しかし、SSC55 や LSCF6428 とは異なり、相対的なカソード過電圧、カソード分極抵抗の減少が見られず、FE-SEM でのカソード微構造観察からも顕著な微構造化が確認されなかった。BSCF5582 においては、ビーズミリングにより得られた微粒子に由来する明確なカソード性能の向上は明らかにできなかった。



## 第 5 章 総括

本研究で明らかにしたことを以下にまとめる。

第 1 章では本研究での評価に用いたデバイスとしてプロトン伝導体酸化物形燃料電池の概要、超微粒子作製法としての粉碎法に関する概要、固体酸化物形燃料電池分野に適用されている超微粒子についてまとめ、本研究の目的を提示した。

第 2 章では、カソード材料の  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC55) を原料とし、遊星型ビーズミリング法を用いた超微粒子の調製について詳細に検討を行った。過去に報告された条件と同様に有機溶媒中にてビーズミリングを行うことで、ナノオーダーの SSC55 微粒子が結晶構造を維持したまま、溶媒中に分散したスラリーを調製できることが明らかとなった。また適量の PVP をバインダーとして添加したミリングにより得られたスラリーは、成膜・乾燥後もクラックを生じないカソードを作製でき、粉碎法により得られた超微粒子を用いたカソードの作製法を確立させることができた。

第 3 章では、第 2 章で確立した SSC55 の超微粒子を用いたカソードの作製法を用いて、 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  を電解質とする電気化学セルを作製した。600-800 °C の空気雰囲気中におけるカソード特性、600 °C での PCFC 特性を測定し、未粉碎の SSC55 微粒子との性能差を比較した。空気中でのカソード分極抵抗測定から、ミリングした粒子より作製したカソードは、カソード内部またはカソード/電解質界面におけるイオン授受性、カソード表面への反応ガスの吸脱着性が向上したことが確認された。PCFC の発電特性評価では、ミリングした粒子より作製したカソードを適用したセルの方が約 3 倍、発電による電力密度の向上が見られ、カソード過電圧、カソードに大きく起因したセル全体のオーム損の減少によるものと考えられる。粉碎法により調製した SSC55 超微粒子が粒子サイズの減少、電解質との良好な密着性によって電解質界面での接触面積が向上し、また温度変化によるカソードの剥離が生じにくくなったために、より良好なカソード特性を示したと考察した。

第 4 章では他種のカソードとして、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF6428)、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

(BSCF5582) の遊星型ビーズミリング法による超微粒子化と、プロトン伝導体酸化物形燃料電池でのカソード性能の評価を行った。LSCF6428 は結晶構造を維持した状態の微粒子が得られ、PVP を添加したミリングによりカソードの作製に適切な微粒子が分散したスラリーが調製できた。BSCF5582 ではビーズミリングにより含有している Ba を起点に著しく粉碎され分解してしまい、BSCF5582 の微粒子としては得られなかった。PVP を添加したミリングでは、その PVP 添加により粘性が向上し、粒子が粉碎で受けるエネルギーが緩和されたことで、BSCF5582 の構造を維持した微粒子が得られた。それぞれ PCFC 発電特性を測定し、未粉碎粒子との性能差を比較した。LSCF6428 をカソードに用いた PCFC の発電特性評価では、ミリングした粒子から作製したカソードを用いたセルは約 7 倍、発電による電力密度の向上が見られた。SSC55 と同様に相対的なカソード過電圧、カソード分極抵抗の減少が見られ、カソードの微粒子化に起因したカソード特性、発電性能の向上によるものと考えられる。FE-SEM でのカソード微構造観察により、ミリング後粒子から作製したカソードは未粉碎試料に比べて均一な微粒子から構成されていることが確認された。これにより電解質への密着性が良く、電解質/カソード間の接触面積の増加、微細なカソード表面による燃料ガスとの反応面積の増加構造がカソードの性能向上に寄与したと考えられる。一方、BSCF5582 をカソードに用いた PCFC の発電特性評価では、ミリングした粒子から作製したカソードを用いたセルは約 3 倍、発電による電力密度の向上が見られたが、SSC55 や LSCF6428 とは異なり、相対的なカソード過電圧、カソード分極抵抗の減少が見られず、FE-SEM でのカソード微構造観察からも顕著な微構造化が確認されなかった。BSCF5582 においては、ビーズミリングにより得られた微粒子に由来する明確なカソード性能の向上は明らかにできなかった。最後に SSC55、LSCF6428、BSCF5582 のミリング前後のカソードを用いた PCFC 特性について、オーム損の傾きよりセルの有効面積を仮定し算出した。本研究における測定での理論値を 100%としたときの、有効面積の減少割合は SSC55 で最も大きく、LSCF6428、BSCF5582 の順で小さくなり、SSC55、LSCF6428、BSCF5582 の順にカソード

ドの剥離割合が多く、発電特性に大きく影響した。またいずれのカソード材料においても、ミリング後スラリーを用いたカソードは有効面積の割合が未粉碎カソードに比べて大きくなり、電解質からのカソードの剥離が比較的抑制され、結果としていずれのカソード材料においても発電特性は向上した。

第5章では以上のように本論文で明らかになった点を総括した。

以上、本研究を通じてブレイクダウン法によるカソード超微粒子のスラリーを作製し、PCFCでの使用を目的とした応用について検討を行った。これまで明らかとされていたペロブスカイト型酸化物材料の超微粒子化のみならず、PVPを添加したことによって微構造な材料を作製できる新規手法を確立することができた。PCFCのカソード特性の評価としてはいずれのカソード材料においても、ミリングによって微粒子化されたことによる電解質からの剥離が抑制されたことが大きく起因して接触面積の増大、カソードの剥離防止による相対的なPCFC発電特性の向上が見られた。性能向上の要因をさらに追求するためには、剥離しない状態での粗大粒子から構成されるカソードの作製、アノード側に電解質材料とのサーメットを用いるなど、よりカソード以外のセルの構成要因に由来するセル電圧損失を抑えた状態での検討が必要である。アノード側の条件を顕著に見られたLSCF6428、SSC55においては、より詳細な定量的な議論が本研究では比較的中温領域のデバイス材料としてPCFCを取り扱ったが、太陽電池や光触媒に代表される微構造化による高い反応性が有効となる他種の機能性セラミックス材料への応用も期待できる。

参考文献

- 1) K. B. Prater, *J. Power Sources*, **51** (1994) 129.
- 2) V. Mehta, J. S. Cooper, *J. Power Sources*, **114** (2003) 32.
- 3) S. Bhatt, B. Gupta, V. K. Sethi, M. Pandey, *Int. J. Curr. Eng. Tech.*, **2** (2012) 219.
- 4) P. Stonehart, D. Wheeler, *Modern Aspects of Electrochemistry*, **38** (2005) 373.
- 5) A. Kulkarni, S. Giddey, *J. Solid State Electrochemistry*, **16** (2012) 3123.
- 6) N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 563.
- 7) A. Aguadero, L. Fawcett, S. Taub, R. Woolley, K.-T. Wu, N. Xu, J. A. Kilner, S. J. Skinner, *J. Mater. Sci.*, **47** (2012) 3925.
- 8) H. Kawamoto, *Science & Technology Trends - Quarterly Review*, **26** (2008) 52.
- 9) T. Ishihara (ed.), *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer (2009).
- 10) K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, VCH Publishers (1996).
- 11) D. Rastler, D. Herman, R. Goldstein, J. O'Sullivan, *State-of-the-art fuel cell technologies for distributed power*, Electric Power Research Institute (1997).
- 12) T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70** (1970) 339.
- 13) E. C. Subbarao, H. S. Maiti, *Solid State Ionics*, **11** (1984) 317.
- 14) T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, H. Nishiguchi, Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3177.
- 15) H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, *Solid State Ionics*, **9-10** (1983) 1021.
- 16) N. Bonanos, B. Ellis, M. N. Mahmood, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 579.
- 17) N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 998.
- 18) O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2423.
- 19) A. Mitsui, M. Miyayama, H. Yanagida, *Solid State Ionics*, **22** (1987) 213.
- 20) T. Norby, Y. Larring, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2** (1997) 593.

- 21) K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **125** (1999) 285.
- 22) K. D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, *J. Maier, Solid State Ionics*, **145** (2001) 295.
- 23) L. Malavasi, C. Fisher, S. M. Islam, *Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 4370.
- 24) H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 9.
- 25) K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** (2003) 333.
- 26) K. Kendall, M. Palin, *J. Power Sources*, **71** (1998) 268.
- 27) D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. D. Bartolomeo, A. Tabano, S. Sanna, S. Licoccia, G. Balestrino, E. Traversa, *Nature Materials*, **9** (2010) 846.
- 28) 内藤牧男, 牧野尚夫, 多々見純一, 米屋勝利, 入門粉体材料設計, 日刊工業新聞社 (2011).
- 29) 中山 勉, 超微粒子・ナノ粒子をつくるビーズミル, 森北出版株式会社 (2011).
- 30) G. B. David, S. Hochberg (Du Pont), Process of and apparatus for dispersing pigments in film-forming materials by agitation with sand, U. S. Patent 2,855,156 (1956).
- 31) M. Satoh, K. Higashi, F. Hamano, K. Miyanami, T. Ito, H. Yoshida, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 5003.
- 32) A. Matsuda, T. Tezuka, Y. Nono, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago. *Solid State Ionics*, **176** (2005) 2899.
- 33) S. Yoshio, J. Tatami, T. Yamakawa, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, K. Aramaki, K. Yasuda, *Carbon*, **49** (2011) 4131.
- 34) S.-H. Kang, J. B. Goodenough, L. K. Rabenberg, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 1758.
- 35) C. S. Wang, G. T. Wu, W. Z. Li, *J. Power Sources*, **76** (1998) 1.
- 36) P. Sotelo-Mazón, R. G. González-Huerta, J. G. Cabañas-Moreno, O. Solorza-Feria, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2** (2007) 523.

- 37) M. Inkyo, T. Tahara, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41** (2004) 578.
- 38) T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito, K. Nogi, *J. Power Sources*, **125** (2004) 17.
- 39) T. Yokoyama, C. C. Huang, *KONA*, **23** (2005) 7.
- 40) Q. Jiang, J. Cheng, R. Wang, Y. Fan, J. Gao, *J. Power Sources*, **206** (2012) 47.
- 41) S. Yang, T. He, Q. He, *J. Alloy. Compd.*, **450** (2008) 400.
- 42) W. Jin, S. Li, P. Huan, N. Xu, J. Shi, *J. Membrane Sci.*, **170** (2000) 9.
- 43) F. Zhao, Q. Liu, S. Wang, F. Chen, *J. Power Sources*, **196** (2011) 8544.
- 44) 水崎純一郎, 表面, **27** (1989) 977.
- 45) S. B. Adler, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4791.
- 46) 伊藤響, 山本融, 森昌史, 阿部俊夫, 電力中央研究所報告 W93019 SOFC 用燃料極の高性能化に関する研究ーカレント・インターラプション法による SOFC の劣化現象の解明ー, 財団法人電力中央研究所 (1994).
- 47) D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee, F. C. Mrazek, *Electrochem. Storage*, **134** (1987) 2141.
- 48) Y. W. Ju, H. Eto, T. Inagaki, S. Ida, T. Ishihara, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **13** (2010) B139.
- 49) Q. S. Zhang, A. Hirano, T. Matsumura, N. Imanishi, Y. Takeda, K. Yamahara, *J. Fuel Cell Sci. and Tech.*, **6** (2009) 011010.
- 50) S. Ricote, N. Bonanos, P. M. Rørivik, C. Haavik, *J. Power Sources*, **209** (2012) 172.
- 51) S. Barison, M. Battagliarin, S. Boldrini, G. Chiodelli, L. Doubova, M. Fabrizio, R. Gerbasi, L. Malavasi, C. Mortalo, *ECS Transactions*, **11** (2008) 89.
- 52) H.-M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **16** (1987) 665.
- 53) J. Liu, A. C. Co, S. Paulson, V. I. Birss, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 377.
- 54) Y. Ji, J. Liu, T. He, L. Cong, J. Wang, W. Su, *J. Alloy. Compd.*, **353** (2003) 257.

- 55) S.-W. Baek, C. Lee, J. Bae, *J. Fuel Cell Sci. Tech.*, **6** (2009) 031010.
- 56) D. La Rosa, M. Lo Faro, G. Monforte, V. Antonucci, A. S. Aricò, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 477.
- 57) D. Beckel, U. P. Muecke, T. Gyger, G. Florey, A. Infortuna, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 407.
- 58) G. Meng, H. Song, C. Xia, X. Liu, D. Peng, *Fuel Cells*, **4** (2004) 48.
- 59) F. S. Baumann, J. Fleig, H. U. Habermeier, J. Maier, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 1071.
- 60) T. Sakai, H. Matsumoto, Y. Sato, J. Hyodo, N. Ito, S. Hashimoto, T. Ishihara, *Electrochemistry*, **77** (2009) 876.
- 61) T. Sakai, J. Hyodo, T. Ishihara, H. Matsumoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120** (2012) 39.
- 62) 中山聡一郎, 遊星型ビーズミリングによる酸化物材料のシングルナノ粒子化, 九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 修士論文 (2012).
- 63) フリッチュ・ジャパン株式会社, 遊星型ボールミル P-7, <http://www.fritsch.co.jp/p7.html>.
- 64) 大塚電子株式会社, よみもの, <http://www.photal.co.jp/book/>.
- 65) Zetasizer Nano ユーザーマニュアル(資料番号 MAN0317), シスメックス株式会社 (2007).
- 66) X 線回折ハンドブック, 理学電機株式会社 (2003).
- 67) 社団法人日本化学会編, 化学便覧 (改訂 4 版), 丸善株式会社 (1993).
- 68) K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **138** (2000) 91.
- 69) C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama, *Adv. Mater.*, **18** (2006) 3318.
- 70) S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W. G. Coors, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 7954.
- 71) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 丸善株式会社 (2008).
- 72) 水田進, 脇原将孝編, 固体電気化学[...実験法入門...], 株式会社講談社サイエンティフィック (2001).

- 73) H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yahiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *J. Alloy. Compd.*, **408-412** (2006) 456.
- 74) J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 2657.
- 75) H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K. Yamada, *Solid State Ionics*, **132** (2000) 279.
- 76) Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi, W. Liu, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) 1771.
- 77) H. Y. Tu., Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **100** (1997) 283.
- 78) L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, *Solid State Ionics*, **76** (1995) 273.
- 79) Z. Shao, S. M. Haile, *Nature*, **431** (2004) 170.



## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導教員としてご指導下さいました九州大学大学院総合理工学研究院 松本広重教授に御礼申し上げます。

実験や解析を進めるにあたり、深く研究に関わる様々な知識やノウハウを、懇切丁寧にご指導、ご助言を下さいました九州大学分子システム科学センター 酒井孝明助教、九州大学稲盛フロンティア研究センター 奥山勇治特任助教に深く感謝申し上げます。

また私が在籍した 3 年間では多くの学生、研究室のスタッフの方々と深く関わり、研究室のみならず様々な場において自己研鑽をする機会をいただきました。問題や苦難とともに乗り越え、時には思う存分楽しい時間を共有できたことが、この 3 年間で自身にとって何にも代えられない貴重な経験となりました。卒業生、元スタッフの方々も含め、研究室の皆様に心より感謝申し上げます。

本研究は G-COE「新炭素資源学」コースより、多大な援助をいただき遂行いたしました。同コースのカリキュラムにおきましても、エネルギー資源の効率的利用に関するセミナーや関連施設の見学会、またアメリカコロラド州 Colorado School of Mines へ 2 ヶ月間の長期インターンシップを経験し、本研究のみならず幅広い知識や見聞を広めることができました。同コースを履修するにあたり、ご指導下さいました先生方、ご支援いただきました事務室のスタッフの方々、そして長期インターンシップを受け入れていただきました Ryan O'Hayre 先生、Jianhua Tong 先生をはじめ Colorado School of Mine の方々へ、厚く感謝申し上げます。

他にも複数の企業、または他の研究室との共同研究を通じて、自身の知識や経験を広める機会を与えていただきました。この場をお借りして御礼申し上げます

最後に福岡での生活を遠くから支えて続けてくれた家族に、心より感謝いたします。