

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

氏 名：小田 浩之

論文題名：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

区 分：甲

論 文 内 容 の 要 旨

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、高効率かつ二酸化炭素等の排出が少ないエネルギーデバイスとして注目されており、より多用途に利用するために低温で作動する高性能な電池の開発を目指した研究開発が精力的に行われている。SOFC に用いられている電極材料には、電極/電解質間の接触面積や電極/電解質/反応ガスの三相界面における反応場の増大をねらい、超微粒子が広く用いられている。一方、近年ではより低温領域で作動するプロトン伝導性酸化物形燃料電池 (PCFC) が注目され、PCFC でも SOFC と同様の電極材料の微粒子化による性能向上が期待できる。電極材料であるペロブスカイト型酸化物の超微粒子の作製は、核生成・核成長をメカニズムとするビルドアップ法が一般的に用いられている。それと相反する手法であり物理的なエネルギーにより微粒子化するブレイクダウン法は、室温・大気雰囲気での単純なプロセスにより微粒子を調製できる利点を有する。過去に湿式雰囲気中にて微小な粉碎メディアを用いた遊星型ビーズミリング法により、酸化物材料の超微粒子の作製が可能であることが報告されている。超微粒子は溶媒中に分散したスラリーの形態で得られ、スラリーを用いた微細構造の電極作製が確立できれば、低コストな新規作製法として期待できる。

そこで本研究では、PCFC への応用を目的とし、遊星型ビーズミリング法を用いたカソード材料の超微粒子の作製方法について検討するとともに、種々のカソード材料を用いた 600 °C における PCFC 発電特性を評価し、粉碎法により得られた超微粒子を用いた電極の有用性について検討を行った。

第 1 章では、プロトン伝導性酸化物および PCFC と粉碎法による超微粒子化の概要、これまで報告されている SOFC、PCFC における超微粒子の適用例を示した。粉碎により作製した超微粒子を SOFC と比べて低温で作動する PCFC に適用する意図と、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、カソード材料として $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC55) を選択し、遊星型ビーズミリング法を用いた超微粒子の調製及びこれを原料とした電極の調製について検討を行った。遊星型ビーズミリング法により、結晶構造を維持したままの超微粒子が溶媒中に分散した状態で得られることが明らかとなった。カソードとして適用する上で、ミリングにより得られたスラリーを電解質ディスク上へ塗布・乾燥した際に微粒子が不均一に凝集し電解質から剥離する問題が生じた。これに

対し、適切量の 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を用いることで、塗布・乾燥後も剥離しないカソードが作製できることを見出し、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した。

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カソードを作製し、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) を電解質とする電気化学セルを作製した。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。その結果、空気中でのカソード分極抵抗測定より、ミリングした粒子から作製したカソードの方が分極抵抗は減少した。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発電特性は向上した。以上の結果に関して、粉碎法により調製した SSC55 超微粒子が粒子サイズの減少、電解質との密着性の向上によって電解質界面での接触面積が増加し、さらに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やセル性能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) を選択し、遊星型ビーズミリング法による超微粒子化を検討するとともに、粉碎前後の粒子を PCFC のカソードに適用し発電特性の比較を行った。LSCF6428 の場合にはミリングによって SSC55 と同様に結晶構造を維持した超微粒子が作製でき、PCFC の発電特性評価ではカソードの特性に由来する発電特性の向上が見られた。BSCF5582 の場合は Ba の含有に由来する過剰な粉碎の進行のため、BSCF5582 の結晶構造を維持した超微粒子は得られず、PCFC の発電特性評価では微粒子化による明確なカソード特性の向上は確認されなかった。セル全体の抵抗値からセルの有効面積を算出し比較したところ、いずれのカソード材料においてもミリングした超微粒子を用いたカソードは未粉碎カソードに比べてセルの有効面積が大きくなり、ミリングにより得られた超微粒子を用いることで電解質からのカソードの剥離が比較的に抑制され、結果として PCFC の発電特性が向上したと考察した。

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。