



Title	Morphology Control for Electrodes of Fuel Cells by using Composite Particles
Author(s)	福井, 武久
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43484
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	ふく い たけ ひさ 福 井 武 久
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 0 2 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成14年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学 位 論 文 名	Morphology Control for Electrodes of Fuel Cells by using Composite Particles (複合微粒子を適用した燃料電池電極の構造制御に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野 城 清 (副査) 教 授 原 茂太 教 授 宮 本 欽生

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、高温型燃料電池の電極性能と信頼性を向上することを目的とし、複合微粒子を適用した電極構造の制御に関する研究を実施した。

第1章は序論であり、本論文の目的と構成について述べた。

第2章から第5章では、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の Ni-YSZ (Y_2O_3 安定化 ZrO_2) 燃料極を対象とし、その電極性能と長期安定を向上させるための構造制御を行った。第2章では、Ni 粒子のネットワーク表面に YSZ 粒子が選択的に分散する新規な燃料極構造を提案し、NiO-YSZ 複合微粒子を原料としてその構造を達成した。第3章では、噴霧熱分解法による NiO-YSZ 複合微粒子の生成機構を解析すると共に、その内部構造が、YSZ 微粒子が NiO 粒子を被覆する被覆型であることを明らかにした。第4章では、製造条件 (焼成温度等) と燃料極構造との関係を検討し、電極性能を最適化すると共に約1年間の発電試験により長期の安定を明確にした。これにより、新規な構造が Ni 粒子の粒成長を抑制できることが確認された。更に、第5章では、Ni と YSZ の組成と電極構造の関係を検討して、電極性能の向上を図った。

第6、7章では、SOFC の (La,Sr)MnO₃空気極を対象として、その電極性能を向上させ、低温作動を可能とするための構造制御を行った。第6章では、(La,Sr)MnO₃-YSZ 複合微粒子を噴霧熱分解法により合成すると共に、その複合粒子は微細な (La,Sr)MnO₃及び YSZ 粒子が粒内に高分散する構造であることを明らかにした。第7章では、合成した複合微粒子を用い、製造条件 (焼成温度等) の検討により、(La,Sr)MnO₃と YSZ 粒子が高分散する電極構造制御を達成して低温作動の可能性を見出した。

第8から10章では、熔融炭酸塩型燃料電池の NiO 空気極を対象とし、その耐食性を向上させるための構造制御を試みた。第8章では、新規材料として期待される LiCoO₂の熔融炭酸塩中での溶解特性と析出特性を把握した。第9章では、NiO を LiCoO₂系酸化物層で被覆する構造とその製造方法を提案すると共に、機械的手法により合成した CoO 被覆 Ni 複合微粒子を用いてその構造を達成した。第10章では、CoO 添加量がこの複合空気極材料の溶解特性に及ぼす影響を検討して、新規材料としての可能性を確認した。

第11章では、本研究で得られた成果を総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、高効率かつクリーンな次世代エネルギーシステムとして注目される高温型燃料電池の実用化のため、その電極性能と信頼性を向上させることを目指し、複合微粒子を適用した電極構造制御に関する基礎研究を行っており、材料工学における新たな構造制御手法の構築に資することを最終目的としている。機能材料の特性はその組成と共に構造に強く依存し、機能の改善や新機能創出には、その構造制御が有効な手段と考えられる。本研究では、機能材料としての燃料電池電極を対象として、その原料微粒子の構造を制御することで、電極構造の制御を達成しており、電極構造と電極性能（活性、安定性等）の基礎的知見を得ている。

本論文は、固体酸化物型燃料電池（SOFC）の Ni-YSZ 燃料極と La(Sr)MnO₃ 空気極並びに熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC）の空気極の三つを研究対象としている。それぞれの成果を要約すると次のようになる。

SOFC 用 Ni-YSZ 燃料極に関しては、高温（1000℃）作動での信頼性向上が重要な課題であり、その性能は Ni 粒子の焼結により低下、高温での構造安定化が不可欠である。構造安定化のために、新規な電極構造を提案し、NiO-YSZ 複合微粒子を適用してその構造制御を達成すると共に、複合微粒子の構造と生成機構並びに電極性能（電極活性と安定性）を解明している。

主な成果は下記にまとめられる。

- (1) 噴霧熱分解法で NiO-YSZ 複合微粒子を合成、その微粒子を適用して、Ni 粒子を YSZ 微粒子が取り囲む新規な Ni-YSZ 燃料極構造を達成している。
- (2) NiO-YSZ 複合微粒子の生成機構を検討して、微粒子の構造が NiO 粒子を YSZ 粒子が被覆する構造であることを明らかにすると共にその生成機構を解明している。
- (3) NiO-YSZ 複合微粒子の組成、電極作製条件と電極構造並びに電極性能の関係を明らかにすると共に、性能の飛躍的な向上を達成している。更に、約 1 年間の発電試験により、性能の安定性も実証している。

以上より、噴霧熱分解法を用いて被覆型複合微粒子が合成できることを明確にすると共に、Ni-YSZ 燃料極の理想的な構造に関する基礎的知見を得て、SOFC の信頼性向上に貢献している。

SOFC 用 La(Sr)MnO₃ 空気極に関しては、作動温度の低温化のために、電極性能の大幅向上が要求されている。性能向上には、電極構成粒子の微細化、YSZ 粒子の複合化、構造の均一化が有効な手段と考えられる。そのため、La(Sr)MnO₃-YSZ 複合微粒子を適用して構造を制御すると共に、電極性能と構造の関係を解明している。

主な成果は下記にまとめられる。

- (4) 噴霧熱分解法により、ナノレベルの La(Sr)MnO₃ 及び YSZ 微粒子が高分散する内部分散型複合微粒子の合成に成功している。
- (5) この複合微粒子を適用した空気極は、La(Sr)MnO₃ 及び YSZ 微粒子が均一に高分散する構造を形成し、800℃でも優れた電極活性を有することを明らかにしている。

以上より、噴霧熱分解法は、内部高分散型複合微粒子合成も可能であることを明らかにすると共に、電極構造の微細、均一化並びに YSZ 複合化が、SOFC 空気極の性能向上に有効であることを実証している。

最後に、MCFC 用空気極に関しては、熔融炭酸塩に対する耐食性向上を目的に、有望材料である LiCoO₂ の基礎特性を調査すると共に、新たな被覆構造の空気極作製に成功している。

主な成果は下記にまとめられる。

- (6) LiCoO₂ 材料の熔融炭酸塩中での溶出及び析出特性を把握すると共に、従来材料である NiO に替わる優れた材料であることを明らかにしている。
- (7) 機械的手法で合成した CoO 被覆 Ni 微粒子を適用して、LiCoO₂ 系酸化物で NiO を被覆する構造をもつ MCFC 空気極を作製している。なお、その作製方法は、1 m² 級の実用空気極の製造に適用できるものである。
- (8) この新規な被覆型空気極の CoO 添加量と熔融炭酸塩中での溶出特性の関係を把握すると共に、NiO 空気極に対する優位性を明らかにしている。

これから、MCFC 空気極の耐食性向上に被覆構造が有効であることを実証すると共に、実用的な製造方法への適用性を明らかにしている。

以上のように、本論文は、燃料電池電極に焦点を当てて、その構造制御に複合微粒子を適用して、目的とする特性向上を達成している。電極構造と性能との関係を系統的に把握すると共に、電極構造制御手法の基礎的知見を得ており、これらの成果は燃料電池の実用化に貢献するものである。更に、電極は機能材料の一つであり、この構造制御手法はその他の機能材料の性能向上と新機能創成に基盤的に役立つものと考えられる。よって本論文は、博士論文として価値のあるものと認める。