

Title	Electrochemical performance improvement by actively controlling the microstructure of two phase composite cathodes for solid oxide fuel cells
Author(s)	萩原, 明房
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48666">https://hdl.handle.net/11094/48666</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	はぎ わら あき ふう 萩原 明 房
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 22037 号
学位授与年月日	平成 20 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生産科学専攻
学位論文名	Electrochemical performance improvement by actively controlling the microstructure of two phase composite cathodes for solid oxide fuel cells (固体酸化物形燃料電池用空気極の複合構造制御による性能向上に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 内藤 牧男  (副査) 教授 野城 清 教授 藤原 康文

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文では、固体酸化物形燃料電池 (SOFC : Solid Oxide Fuel Cells) に用いる二相系複合空気極において、複合粒子材料を適用した電極微細構造制御を行うことにより、その電気化学的性能向上の可能性を検討した。ここで、二相系複合空気極とは、LSM ( $\text{La}_y\text{Sr}_{1-y}\text{MnO}_3$ ) のような電子導電性電極材料に ScSZ (スカンジウム安定化ジルコニア) などのイオン導電性酸化物を組み合わせて、電極内にイオン導電経路と電子導電経路が絡み合ったネットワーク構造をつくりだすことにより、酸素還元反応が起こる反応サイトを三次元的に広げ、単位電極面積あたりの出力を向上させようとするものである。

本論文では、二つの手法で作製した LSM/ScSZ 複合材料について検討した。ひとつは、二相系複合空気極の構造要素を予め材料粒子段階で作り上げることを目指し、LSM 粒子を母粒子とし、その表面に微細な ScSZ 粒子を被覆した構造をもつ複合粒子で、機械処理法により作製した。もう一方は、非常に微細な空気極構造を実現することを考えて、直径  $1\mu\text{m}$  程度の球状粒子内部に  $10\text{nm}$  以下の LSM と ScSZ の結晶が均一分散した構造をもつ複合材料で、噴霧熱分解法によってこれを作製した。本論文では、これらの複合材料を使用した空気極について電気化学的測定を実施し、性能向上に効果があることを明らかにした。

第 1 章では固体酸化物形燃料電池に関する一般的な紹介と、本論文の Scope を記述した。第 2 章では機械的処理方法による複合材料の構造観察、及び、これを電極に適用した場合の電気化学的特性評価結果を示し、本手法により効果的に電極三相界面制御が可能であることを示した。また、粒子レベルでの電極構造プレハブ化に関する考察を行った。第 3 章では複合電極の長期耐久性試験結果について評価を実施し、従来電極と比較して劣化抑制できることを示した。第 4 章から第 6 章までは、噴霧熱分解法による複合粒子について記述した。第 4 章では複合粒子構造観察と電気化学的特性評価結果から、空気極形成過程で粒子構造が自己組織化的挙動により形成されることを示した。特に、微細な電極構造が形成され、電気化学的特性が向上することを示した。第 5 章では、最適電極構造の製造が電極の製膜、焼成過程だけでなく、複合粒子の噴霧熱分解処理条件にも大きく依存することを明らかにした。また、併せて一連のプロセスのモデルを提示した。第 6 章では、噴霧熱分解法による複合粒子の長期安定性の確認を行った。最後に第 7 章では、これらの結果を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

固体酸化物形燃料電池は、二酸化炭素削減に寄与する環境適合型の高効率発電システムと考えられているが、実用化にあたってはコスト低減に直結するコンパクト化を可能にする燃料電池本体の高出力密度化が必要とされている。このため、燃料電池セルスタック（単電池の積層集合体）構造設計の最適化だけでなく、電気化学的な性能向上に直結する電極微細構造設計の高度化が求められている。本研究では、固体酸化物形燃料電池で使用されている二相系複合空気極の電気化学的性能向上を目指して、二つの手法（機械的手法、噴霧熱分解法）で製造された LSM/ScSZ 複合材料（LSM :  $\text{La}_y\text{Sr}_{1-y}\text{MnO}_3$ 、ScSZ : スカンジア安定化ジルコニア）による複合電極構造制御について検討を行っている。本論文では、その成果をまとめたもので、主要な結果は下記のとおりである。

- (1) LSM 粒子表面を微細な ScSZ 粒子で被覆した構造を持つ複合材料を機械的手法により製造し、これを適用した空気極が酸素還元反応を促進させることを明らかにしている。また、電極微細構造最適化の観点から、複合材料を構成する母粒子と子粒子の粒子径比と配合比の関係が配位数モデルを使って説明されている。
- (2) 機械的手法による LSM/ScSZ 複合材料を使用した空気極は、従来電極と比較して経時劣化を抑制できることを示している。
- (3) 噴霧熱分解法による LSM/ScSZ 複合材料を使った電極作製過程では、複合粒子内に分散した LSM と ScSZ の微細結晶粒子が自己組織化的挙動により複合電極構造を作り出すこと、また、これにより空気極の電気化学的性能が向上することを明らかにしている。
- (4) 噴霧熱分解法による LSM/ScSZ 複合材料について、その製造過程から空気極形成過程の一連のプロセスモデルを明確にするとともに、空気極の電気化学的性能向上に適した複合材料製造の条件を明らかにしている。
- (5) 噴霧熱分解法による LSM/ScSZ 複合材料を使用した空気極は、耐久性試験前後で電極構造や電気化学的性能の変化は小さく、また、従来電極と比較して経時劣化が抑制できることを示している。

以上のように、本論文はこれら二種類の固体酸化物形燃料電池用複合材料が空気極性能を具体的に向上させる手段として提供されているだけでなく、空気極の複合構造制御に関する新たな知見を多数含んでおり、電気化学的エネルギー変換装置に関わる材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。