

# 固体電解質型燃料電池の 薄膜化に関する研究

(Studies on the Film Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells)

平成 9 年 1 月

林 弘 一 郎

氏 名(本 籍)	林 弘一郎 (岐阜県)
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	甲 第 69 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 25 日
専 攻	物質工学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>固体電解質型燃料電池の薄膜化に関する研究</b> (Studies on the Film Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells)
学位論文審査委員	(主査) 教 授 箕 浦 秀 樹 (副査) 教 授 高 橋 康 隆 教 授 塗 師 幸 夫 (副査) 三重大学 教 授 山 本 治

## 論文内容の要旨

固体電解質型燃料電池は、発電効率と廃熱利用効率を合計した総エネルギー効率が大きく、大気汚染物質の放出が極めて少ないため、理想的なエネルギー変換装置として大いに期待されるものである。しかし、実用化のためには、より低温で稼動可能にすること、より高性能化すること、小型化することなど多くの課題を抱えている。本研究は、このような背景の下で、高性能な薄膜電極をできるだけ低温で作製するという目的で、スパッタリング法を中心に有機金属熱分解法も併せて検討を行ったものである。

まず第1章では、本研究の学術的背景について述べている。そして、高性能化のポイントは電極、電解質、ガスの3相界面をできるだけ広くすることであり、そのために酸素電極及び燃料電極ともに電解質とのコンポジットとすることを考え、コンポジット薄膜電極作製の検討を開始したことを述べている。

第2章では、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて、アルゴン雰囲気下で、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (SLM)及び  $\text{Y}_2\text{O}_3(8\%)\text{-stabilized ZrO}_2$ (YSZ)ターゲットを同時スパッタリングすることにより、SLM-YSZ コンポジット薄膜を作製することに成功している。1,100°Cで焼成しても、X線回折結果を見る限り、正方晶ペロブスカイト型 SLM と立方晶 YSZ 結晶から成るコンポジット薄膜を保つことを明らかにしている。また、YSZ の添加は SLM の粒成長を抑制することが確認され、結果として3相界面の増大をもたらすと推測している。実際、コンポジット薄膜電極の酸素還元反応に対する過電圧を測定し、SLM 単独膜の場合より小さくなることを見出し、コンポジット薄膜の効果を認めている。

第3章では、第2章の結果に基づいて、酸素ガスを添加した雰囲気下で反応性スパッタリングにより、多孔性に富んだ SLM-YSZ コンポジット膜の作成の試みとその特性を検討している。その結果、多くの微細な気孔の存在することがわかり、しかも YSZ とのコンポジット化に伴う効果により、前章の結果より、酸素還元反応に対する過電圧は減少した。さらに、コンポジット膜中における電気伝導機構が  $\text{Mn}^{3+}$  から  $\text{Mn}^{4+}$  への電子ホッピングによること、酸素還元反応にお

ける律速段階が吸着酸素原子の1電子還元過程であることなどをも明らかにしている。

第4章では、構成元素のオクチル酸塩またはブトキシドをトリエタノールアミンと共にイソプロピルアルコール中に溶解して調製したコーティング液をスピニング法により SLM-YSZ コンポジット薄膜の作製を試み、その評価を行っている。1,000°Cの焼成で得られたコンポジット薄膜は50nm程度の小さい粒子から成り、しかも不純物相は検出されず、SLMとYSZ相のみから成る、という興味ある結果を明らかにしている。酸素還元反応に対する過電圧もSLM単独膜に比して減少しているが、スパッタリング法により得られた薄膜よりは大きく、今後の検討の余地がある。

第5章では、燃料電極側を扱っている。従来、Ni粒子から成る多孔質電極が用いられてきているが、ここでは前章までと同じ着想で、スパッタリング法により、YSZとのコンポジット薄膜を作製して、その評価を行っている。その結果、YSZの添加がNiの粒成長を抑制し、Ni単独膜に比して、存在する気孔が小さく、結果として、おそらく3相界面を増大させることにより、水素酸化反応に対する過電圧の低下が起こったことを明らかにしている。

第6章は、以上の結果を総括したものである。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、固体電解質型燃料電池の実用化のために必要な低温稼働化、高性能化、小型化の課題を解決するために、低温作製された薄膜電極を用いることの可能性を論じたものである。

まず第1章では、高性能化のポイントは電極、電解質、ガスの3相界面をできるだけ広くすることであり、そのために酸素電極及び燃料電極ともに電解質とのコンポジットとすることを考え、コンポジット薄膜電極作製の検討を開始したことを述べている。

第2章では、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて、アルゴン雰囲気下で、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (SLM)及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ (8%)-stabilized  $\text{ZrO}_2$ (YSZ)ターゲットを同時スパッタリングすることにより、SLM-YSZコンポジット薄膜を作製することに成功している。YSZの添加はSLMの粒成長を抑制し、結果として3相界面の増大をもたらすと推測し、コンポジット薄膜化により酸素還元反応に対する過電圧が減少することを認めている。

第3章では、酸素ガスを添加した雰囲気下で反応性スパッタリングにより、SLM-YSZコンポジット膜の作成を試みている。その結果、多くの微細な気孔の存在することがわかり、しかもYSZとのコンポジット化に伴う効果により、酸素還元反応に対する過電圧はさらに減少することを見出している。さらに、コンポジット膜中における電気伝導機構についても検討されている。

第4章では、構成元素のオクチル酸塩またはブトキシドをトリエタノールアミンと共にイソプロピルアルコール中に溶解して調製したコーティング液を用いて、スピニング法により SLM-YSZ コンポジット薄膜の作製を試み、その評価を行っている。

1,000°Cの焼成で得られたコンポジット薄膜は50nm程度の小さい粒子から成り、しかも不純物相は検出されず、SLMとYSZ相のみから成る、という興味ある結果を明らかにしている。

第5章では、燃料電極側を扱っている。従来、Ni粒子から成る多孔質電極が用いられてきているが、ここでは前章までと同じ着想で、スパッタリング法により、YSZとのコンポジット薄膜を作製し、評価を行った結果、YSZの添加がNiの粒成長を抑制し、Ni単独膜に比して、存在する気孔が小さくなること、その結果、3相界面を増大させることにより、水素酸化反応に対する過電圧の低下が起こることを明らかにしている。

第6章では、以上の内容をまとめている。

以上の通り、本論文では、第三世代の燃料電池と呼ばれる固体電解質型燃料電池について、電極のコンポジット薄膜化という、今まで検討されてこなかった課題に対して、正面から取り組み、いくつかの重要な知見を得たものである。したがって、本論文は博士論文として十分な内容を含むものと判定した。