

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360331

研究課題名(和文) ガドリニウム添加セリアナノ粒子の合成とそのスピニングによる電解質膜の作製

研究課題名(英文) Synthesis of GdCeO nanoparticles and formation of electrite film from synthesized particles by spin coating method

研究代表者

足立 元明 (ADACHI, Motoaki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40100177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物燃料電池の作動温度の低温化を目指し、申請者らが開発したカーボンナノ粒子添加噴霧熱分解法で合成したGdCeO系多孔質サブミクロン粒子(電解質材料)と、本研究の過程で新しく開発したクエン酸添加噴霧熱分解法によりNi-GdCeO系(燃料極材料)およびLaCaMnO系(空気極材料)多孔質サブミクロンを合成した。GdCeO系サブミクロン粒子は液相中で簡単に破碎され、高濃度ナノ粒子懸濁液が調整できた。また、Ni-GdCeO系およびLaCaMnO系サブミクロン粒子は高い機械的強度をもつ多孔質粒子であった。これら粒子および懸濁液を用いてユニットセルを試作し、電極・電解質膜の電気特性を評価した。

研究成果の概要(英文)：In order to reduce the operation temperature of SOFC, GdCeO system nanoparticles for electrite and Ni-GdCeO and LaCaMnO system porous submicron particles for anode and cathode, respectively, were synthesized by two new ultrasonic spray pyrolysis (USP) methods of carbon nanoparticle-addition USP (CN-USP) and citric acid-addition USP (CA-USP) which were developed in this project. The unit cells were fabricated by using GdCeO nanoparticles for electrorile and Ni-GdCeO and LaCaMnO submicron particles for electrodes and their electrical properties were evaluated.

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：反応工学・プロセスシステム

キーワード：固体酸化物燃料電池 ナノ粒子 電解質膜 噴霧熱分解 多孔質粒子 燃料極 空気極

1. 研究開始当初の背景

固体燃料電池(SOFC)は白金などの高価な貴金属触媒を必要としない、発電効率が高いなどの他の燃料電池にない特徴を持つが、発電温度が 1000 と高いことがネックとなっており、その普及が妨げられてきた。このため発電温度の低温化が大きな研究課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では SOFC の低温化を目指し、申請者らが開発した独自の手法によりユニークな内部構造と機械的特性をもつ SOFC 材料多孔質サブミクロン粒子を合成し、その合成条件を確立する。これら他には無い特徴をもつ粒子を用いた安価な SOFC 作製プロセスを提案・開発し、単一セルの作製と評価を行う。

3. 研究の方法

申請者らが独自に開発したカーボンナノ粒子およびクエン酸添加噴霧熱分解法により電解質、燃料極、空気極材料サブミクロン粒子を合成し、得られた粒子を用いて電極支持型ユニットセルを既存の SOFC 製作技術(つまり新しい技術を用いないため安価である)を用いて作製する。作製されたセル電解質膜、各電極の電気特性を評価する。

4. 研究成果

- ・カーボンナノ粒子添加噴霧熱分解法により合成した GdCeO<sub>3</sub> 多孔質ナノ粒子(電解質)を液相粉碎により結晶子サイズとほぼ同じナノ粒子にまで破碎し、スピニング法で電解質薄膜を形成するために必要な GdCeO<sub>3</sub> ナノ粒子懸濁液の作製方法を確立した。
- ・クエン酸添加噴霧熱分解法で合成した Ni-GdCeO<sub>3</sub>(燃料極)および LaCaMnO<sub>3</sub>(空気極)多孔質サブミクロン粒子の内部構造の観察および機械的強度の測定をしたところ、非常に空隙率が高く、かつ、破碎され難という、電極材料として理想的な構造、機械特性を持つ粒子であることがわかった。
- ・これら粒子をもちいてユニットセルを作製し、各粒子の電気特性を評価した。その結果、噴霧溶液に添加したカーボンナノ粒子およびクエン酸は合成された粒子の電気特性に影響を与えないことが、分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

1. T. Kinoshita, A. Arastoo, M. Adachi: "Synthesis of porous submicron Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> particles by carbon nanoparticle-addition ultrasonic spray pyrolysis (CNA-USP) and nanoparticle

preparation by their ball milling" Aerosol Sci. Technol. 査読あり (accepted)

2. T. Kinoshita, A. Arastoo, M. Adachi: "Porous particle synthesis for SOFC anode and cathode materials by citric acid-addition ultrasonic spray pyrolysis (CA-USP)" Aerosol Sci. Technol. 査読あり (accepted)
3. 平岡靖教, 木下卓也, 足立元明: "カーボンナノ粒子添加超音波噴霧熱分解法による多孔質 Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> サブミクロン粒子の合成に与える原料溶液の pH の影響" エアロゾル研究、査読あり(掲載決定)
4. T. Kinoshita and M. Adachi: "Submicron particle synthesis of solid oxide fuel cell materials by ultrasonic spray pyrolysis." J. Chem. Eng. Jpn. 査読あり (accepted)
5. T. Mukai, S. Tsukui, K. Yoshida, M. Adachi and K. C. Goretta: "Influence of Thin Films Structure of Gd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> Cathode on Impedance Spectroscopy" ECS Trans., 査読あり 57 1885-1891 (2013).
6. T. Mukai, S. Tsukui, K. Yoshida, S. Yamaguchi, R. Hatayama, M. Adachi, H. Ishibashi, Y. Kakehi, K. Satoh, T. Kusaka and K. C. Goretta: "Fabrication of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Zirconia/ Gadolinia-Doped Ceria Bilayer Electrolyte Thin Film SOFC Cells of SOFCs by Single-Pulsed Laser Deposition Processing" J. Fuel Cell Sci. Technol., 査読あり 10, (2013).
7. S. Kuroda, S. Kaihara, Y. Fujii, T. Kinoshita, M. Adachi: "Modeling of particle generation in laser ablation plasma", Journal of Aerosol Science, 査読あり 50, 38-56 (2012).
8. H. Shirai, T. Kinoshita and M. Adachi: "Synthesis of cobalt nanoparticle and fabrication of magnetoresistance devices by ion-assisted aerosol generation method" Aerosol Science and Technology, 査読あり 45, 1240-1244 (2011).
9. S. Kimoto, K. Mizota and M. Adachi: "Theoretical and experimental evaluation of a mixing-type bipolar charger using corona-discharge at high pressure" Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読あり 44, 535-545 (2011).
10. S. Kinoto, K. Saiki, M. Kanamaru and M. Adachi: "A Small Mixing-Type Unipolar Charger (SMUC) for Nanoparticles" Aerosol Science and Technology, 査読あり 44, 872-880 (2010).
11. M. Otani, S. Tsukui, K. Yoshida, Y. Umezaki, T. Mukai: "Fabrication of

- Gd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> Film for SOFC Cathode by Pulsed Laser Deposition” Solid State Ionics, 査読あり **180**, 40 1667-1671 (2010)
12. H. Shirai, T. Kinoshita, M. Adachi: “Patterning and Formation of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles on a Substrate by Electrically Attracting of Cluster Ions” Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり **48**, 070216-1-3 (2009).
  13. S. Kimoto, K. Mizota, M. Kanamaru, H. Okuda, D. Okuda, M. Adachi: “Aerosol Charge Neutralization by a Mixing-Type Bipolar Charger using Corona Discharge at High Pressure” Aerosol Science and Technology, 査読あり **43**, 872-880 (2009).
- 〔学会発表〕(計 33 件)
1. 向井健人, 津久井茂樹, 吉田健一, 藤田雄大, 足立元明: “PLD法を用いたSOFC用YSZ電解質の高速成膜化の検討” 化学工学会第79年会(2014年3月18-20日, 岐阜)
  2. A. Arastoo, T. Kinoshita and M. Adachi: “Synthesis of porous particles with optimum structures as the SOFC anode, cathode and electrolyte materials by carbon-addition ultrasonic spray”, 8th Asian Aerosol Conference (Sydney, Australia, 2-5 December, 2013)
  3. T. Mukai, S. Tsukui, M. Adachi, H. Ishibashi, K. Yoshida, R. Hatayama, Y. Takechi, K. Satou and T. Kusaka: “Correlation of crystallinity of SOFC electrolyte and output power.” 223rd ECS Meeting (Toronto, Canada, 12-16 May, 2013)
  4. 向井健人, 津久井茂樹, 吉田健一, 藤田雄大, 足立元明: “SOFCにおけるGd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>酸素極薄膜の特性評価” 化学工学会第45回秋季大会(2013年9月16-18日, 岡山)
  5. 平岡靖教, 木下卓也, 足立元明: “カーボンナノ粒子添加噴霧熱分解法による固体酸化物燃料電池材料粒子の合成に与えるアンモニア添加の影響” 第30回エアロゾル科学・技術研究討論会(2013年8月27-29日, 京都)
  6. アラスト・アミルレザ, 吉田俊幸, 木下卓也, 足立元明: “炭素源噴霧熱分解法が拓く固体酸化物型燃料電池の未来” 第30回エアロゾル科学・技術研究討論会(2013年8月27-29日, 京都)
  7. 木下卓也, アラスト・アミルレザ, 足立元明: “炭素源噴霧熱分解法によるSOFC材料粒子の構造制御” 粉体工学会第49回夏期シンポジウム「粉体による材料微細構造創成とその新展開 - 多様な構造制御による新材料創出に向けて -」(2013年7月17-18日, 山中湖)
  8. 向井健人, 畠山領, 津久井茂樹, 吉田健一, 足立元明, 石橋広記, 箕芳治, 佐藤和郎, 日下忠興: “SOFCにおける電解質の結晶性と出力の相関” 化学工学会第78年会(2013年3月17-19日, 大阪)
  9. A. Arastoo, T. Kinoshita, M. Adachi: “Nanoparticle synthesis for the SOFC electrolyte materials by carbon nanoparticle-addition ultrasonic spray pyrolysis.” The first China-Japan Aerosol Symposium (Kanazawa, Japan, 28-29 September, 2012)
  10. T. Mukai, S. Tsukui, M. Adachi, K. Yoshida, H. Ishibashi, R. Hatayama, S. Yamaguchi, Y. Takechi, K. Satou, T. Kusaka: “Fabrication and Evaluation of Solid Oxide Fuel Cells with Double Electrolyte for Operating at Low Temperature.” 221st Electrochemical Society meeting (6-10 May 2012, Seattle, USA)
  11. アラスト アミルレザ, 木下卓也, 足立元明: “カーボン添加噴霧熱分解法によるSOFC材料ナノ粒子の合成.” 化学工学会第44回秋季大会(2012年9月19-21日, 仙台)
  12. 畠山領, 梅崎友矢, 向井健人, 津久井茂樹, 足立元明, 井手拓哉, 多根正和, 中嶋英雄: “二次イオン質量分析法を用いたSOFC電解質内部の酸素イオン拡散解析.” 化学工学会第44回秋季大会(2012年9月19-21日, 仙台)
  13. 向井健人, 畠山領, 津久井茂樹, 吉田健一, 足立元明, 石橋広記, 箕芳治, 佐藤和郎, 日下忠興: “SOFC電解質の結晶性と出力の相関” 化学工学会第44回秋季大会(2012年9月19-21日, 仙台)
  14. T. Yoshida, T. Kinoshita, M. Adachi: “Synthesis of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> nanoparticle for solid oxide fuel cell electrolyte by carbon nanoparticles addition-spray pyrolysis.” 6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE2011) (Beijing, China, 18-21 September, 2011)
  15. 吉田俊幸, 佐藤圭志, 木下卓也, 足立元明: “カーボンナノ粒子添加超音波噴霧熱分解法による燃料電池電解質粒子材料の合成” 化学工学会第43回秋季大会(2011年9月14-16日, 名古屋)
  16. M. Otani, S. Tsukui, Y. Umezaki, T. Mukai, K. Yoshida: “Electrochemical Characteristics of Thin Film Electrodes of SOFC Grown by PLD.” 12<sup>th</sup> International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC2010), 5<sup>th</sup> Forum

- on New Materials, (Montecatini Terme, Italy, 16-18 June, 2010)
17. R. Chikada, T. Kinoshita and M. Adachi: "Synthesis of hexagonal M-type ferrite nanoparticles by ultrasonic spray pyrolysis." 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (Taipei, Taiwan, 5-8 October, 2010)
  18. 向井健人、大谷昌司、梅崎友矢、山口真平、畠山 領、津久井茂樹、吉田健一、足立元明: "PLD 法を用いた二重電解質 SOFC の作製と評価" 材料化学システム工学討論会 (2010 年 12 月 4, 5 日, 京都)
  19. 山口真平、津久井茂樹、足立元明: "固体酸化物燃料電池 (SOFC) 内部の定常 3 次元熱解析" 材料化学システム工学討論会 (2010 年 12 月 4, 5 日, 京都)
  20. 畠山 領、大谷昌司、梅崎友矢、向井健人、津久井茂樹、足立元明: "PLD 法を用いた SOFC 酸素極薄膜の作製と評価" 材料化学システム工学討論会 (2010 年 12 月 4, 5 日, 京都)
  21. 梅崎友矢、大谷昌司、向井健人、津久井茂樹、足立元明: "固体酸化物形燃料電池における酸素移動の解析" 第3回化学工学3支部合同徳島大会(2010年10月23,24日, 徳島)
  22. 畠山 領、大谷昌司、梅崎友矢、向井健人、津久井茂樹、足立元明: "PLD法によるLSCO 酸素極薄膜の作製と評価" 第3回化学工学3支部合同徳島大会(2010年10月23,24日, 徳島)
  23. 吉田俊幸、木下卓也、足立元明: "カーボンナノ粒子添加超音波噴霧熱分解法による燃料電池粒子材料の合成" 化学工学会第42回秋季大会(2010年9月6-9日, 京都)
  24. 近田吏由壺、木下卓也、足立元明: "カーボンナノ粒子添加噴霧熱分解法によるフェライトナノ粒子の合成" 化学工学会第42回秋季大会(2010年9月6-9日, 京都)
  25. 大谷昌司、梅崎友矢、向井健人、吉田健一、津久井茂樹、足立元明: "PLD法によるYSZ基板上のSOFC用電極薄膜の作製と評価" 化学工学会第42回秋季大会(2010年9月6-9日, 京都)
  26. 向井健人、大谷昌司、梅崎友矢、吉田健一、津久井茂樹、足立元明: "PLD 法による二重電解質 SOFC の作製と評価" 化学工学会第 42 回秋季大会(2010 年 9 月 6-9 日, 京都)
  27. 吉田俊幸、木下卓也、足立元明: "カーボンナノ粒子添加超音波噴霧熱分解法による燃料電池粒子材料の合成" 第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2010 年 8 月 3-5 日, 名古屋)
  28. 近田吏由壺、木下卓也、足立元明: "カーボンナノ粒子添加噴霧熱分解法によるフェライトナノ粒子の合成" 第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2010 年 8 月 3-5 日, 名古屋)
  29. 木下卓也、近田吏由壺、堀田翔吾、足立元明、小林義徳: "超音波噴霧熱分解法により合成した SrM 型フェライト微粒子の磁気特性" 粉体および粉末冶金協会平成 23 年度春季大会(2010 年 5 月 25-27 日, 東京)
  30. S. Hotta, T. Kinoshita, M. Adachi: "Synthesis of gadolinium doped ceria fine particles by ultrasonic spray pyrolysis" 6<sup>th</sup> ASIAN AEROSOL CONFERENCE (Bangkok, Thailand, 24-27 November, 2009)
  31. 大谷昌司、梅崎友矢、吉田健一、津久井茂樹: "PLD法によるSOFC用高性能酸素極薄膜の開発" 化学工学会 第41回秋季大会 (2009年9月16-18日、広島)
  32. 堀田翔吾、吉田俊幸、木下卓也、足立元明: "超音波噴霧熱分解法によるガドリニウム添加酸化セリウム微粒子の合成" 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2009年8月19-21日, 岡山)
  33. 近田吏由壺、堀田翔吾、木下卓也、足立元明、小林義徳: "超音波噴霧熱分解法による六方晶M型フェライトナノ粒子の合成" 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2009年8月19-21日, 岡山)
- 〔図書〕(計 1 件)
1. M. Adachi and T. Kinoshita: Generation of Nanoparticles and Its Applications. Nanodroplets (Ed. Z.M. Wang), Springer, 1-24, (2013).
- 〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.chemeng.osakafu-u.ac.jp/group7/kaken\\_result131010.pdf](http://www.chemeng.osakafu-u.ac.jp/group7/kaken_result131010.pdf)
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
足立元明 (ADACHI, Motoaki)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 40100177
  - (2)研究分担者  
津久井茂樹 (TSUKUI, Shigeki)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40207353
  - (3)研究分担者  
木下卓也 (Kinoshita, Takuya)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 90453141