

氏名	い おろ い つとむ 五百蔵 勉
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1593号
学位授与の日付	平成9年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Studies on Electrodes and Electrochemical Reactions in Solid Oxide Fuel Cells (固体酸化物型燃料電池における電極と電気化学反応に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 小久見善八 教授 西本清一 教授 岡崎 敏

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、気相プロセスを用いて固体酸化物型燃料電池の電解質と電極を作製し、電池材料の高性能化、およびその電極反応機構に関する研究についてまとめたもので、緒言および総括と本論8章から構成されている。

緒言および総括では、固体酸化物型燃料電池各部の材料およびその電気化学的特性と、固体酸化物型燃料電池への気相プロセスの応用について解説するとともに、本研究の意義と目的、および本論文の結果の概要を述べている。

第1章では、グロー放電プラズマを導電性流体に用いたプラズマ気相電解法を利用してイットリア安定化ジルコニア(YSZ)薄膜を作製し、定電流電解条件下で電解時間に比例して緻密で均一なYSZ薄膜を高速に成長させることができることを明らかにしている。

第2章では、プラズマ気相電解法によるYSZ析出の電流効率及び析出速度の電解電流密度依存性を調べ、YSZ析出の反応機構を考察している。低電流密度条件では、高い電流効率で析出が進行するが、高電流密度条件では、酸素発生などの副反応が支配的になることを明らかにしている。

第3章では、酸化ニッケルを酸素源に、塩化ジルコニウムと塩化イットリウムの混合蒸気を金属源に用いた新規な気相反応を提案し、これによって固体酸化物型燃料電池の負極材料であるニッケル-YSZサーメットを作製できることを明らかにしている。また、この時析出するYSZの形態は、金属塩化物蒸気と酸化ニッケルの反応機構の変化に応じて、析出反応初期の多孔質な状態からしだいに緻密膜へと成長することを明らかにしている。

第4章では、第3章で得られた知見に基づき、酸化ニッケルを酸素源に用いた新規な気相反応によってニッケル-YSZサーメット電極を作製し、その特性を電気化学測定により調べている。気相反応で作製したニッケル-YSZサーメット電極では、ニッケル粒子上に多孔質なYSZ薄膜が析出することにより電極の反応活性点が増加し、高活性な電極となることを明らかにしている。

第5章では、固体酸化物型燃料電池正極のモデル電極となる  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の緻密薄膜電極を気相反応により作製できることを明らかにした上で、その酸素還元反応機構を電気化学測定によって調べている。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜電極の界面コンダクタンスは、三相界面長さではなく電極の表面積に比例すること、および界面インピーダンスの大部分が薄膜電極内の拡散過程に起因することを明らかにしており、これより  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜電極では電極表面が反応活性点であり、酸化物イオンの拡散が律速過程であることを明確にしている。

第6章では、第5章で得られた知見に基づき、気相プロセスによって作製した  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  緻密薄膜電極の交流インピーダンススペクトルを等価回路を用いてフィッティング解析し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  中のストロンチウムがその電極特性へ与える影響を調べている。すでにストロンチウムドーブによって  $\text{LaMnO}_3$  の電極活性が向上することが知られていたが、これが酸素の脱吸着などの電極表面の反応速度が大きく向上することに起因し、酸素の化学拡散係数はストロンチウムドーブにあまり影響されないことを明らかにしている。

第7章では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  緻密薄膜電極の交流インピーダンス測定とそのスペクトル解析によって、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の酸化物イオン拡散機構が雰囲気酸素分圧に依存することを見い出している。

第8章では、円筒型の固体酸化物型燃料電池の数値モデルを構築し、計算機シミュレーションによって実測困難な高温作動時の発電電流分布、ガス組成分布、及びセル温度分布を解析している。発電電流は燃料入り口付近から単調減少するが、セル温度は入り口で急激に上昇して最高温度となりその後しだいに低下し、セルの先端部分で大きな温度勾配が生じやすいことを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、気相プロセスを用いて固体酸化物型燃料電池の電解質と電極を作製し、電池材料の高性能化、およびその電極反応機構に関する研究についてまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. グロー放電プラズマを導電性流体に用いたプラズマ気相電解法によって、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質薄膜を作製し、緻密で均一な薄膜を高速に作製できることを明らかにした。また、電解電流効率の電流密度依存性を明らかにした。

2. 酸化ニッケルを酸素源に、塩化ジルコニウムと塩化イットリウムの混合蒸気を金属源に用いた新規な気相反応によってニッケル-YSZ サーメットを作製できることを見だし、その生成機構を明らかにした。また、この新規な方法で作成したニッケル-YSZ サーメット電極が高い電極活性を示すことを明らかにした。

3. 気相反応によって  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  緻密薄膜電極を作製して電極上での酸素還元反応機構を調べ、緻密薄膜電極上では電極表面が反応活性点であることを明らかにした。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  中のストロンチウムは電極表面反応速度を向上させるが、酸化物イオン拡散速度には大きな影響を与えないこと、および酸化物イオンの拡散は雰囲気酸素分圧に依存することを明らかにした。

4. 固体酸化物型燃料電池の数値モデルを構築して計算機シミュレーションにより実測困難な高温作動時の温度分布などを解析し、電池先端部で大きな温度勾配が生じることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、固体酸化物型燃料電池の材料の新規合成による高性能化、および電極反応機構の解明を目指したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成9年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。