

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	平岩 千尋
論文題目	中温型燃料電池の実用化に向けた高出力かつ大面積なセルスタックの研究		

本論文は、中温型燃料電池の大型化にあたって発生する問題に関して、基礎的観点から取り組んだものであり、以下の6章からなっている。

第1章では、これまでの燃料電池の開発動向と取り巻く環境、課題について整理し、本研究の背景と目的を述べた。よく知られているように、燃料電池は古くから研究されており、漸く実用化されつつあるものの、高コストであることが普及の妨げになっている。そのため低コスト化が重要な課題であり、600 °C 以下の中温域での動作が検討されている。しかし従来の固体電解質材料ではこの動作温度域で高出力化することは難しく、また燃料利用率の向上にも限界があった。これらを解決しうる固体電解質材料としてBZYなどのプロトン伝導体が精力的に研究されているが、いずれも小型セルの検討のみである。そこでプロトン伝導体を用いた燃料電池の実用化の足掛かりを得るために、実用化を考えた研究の展開の必要があることを結論した。

第2章では、中温域で動作するSOFCにおいて、最も重要となる固体電解質のBZYの熱膨張率についての研究内容を述べた。

BZYの熱的挙動を、HT-XRDやTMAで測定、分析した結果、300 - 450 °Cの温度域で結晶格子の化学膨張と収縮が観察され、その原因は水和と脱水であった。さらにこの変化はY以外をドーブしたBaZrO₃でも観察された。但し変化量はドーパント量やドーパント元素の種類によって異なっていた。また室温での格子定数の大きさは最終的な熱処理温度に依存していた。その原因として、最終的な熱処理温度によりドーパントの分布に差異が生じているため、格子定数が異なっていると仮説を立てた。第一原理計算で検証を試みたが、ドーパントの分布によって生じる結晶格子の体積差は実際と比較してかなり小さく、仮説の裏付けはできなかった。今後さらに調査が必要である。格子定数の挙動の原因を突き止めることはできなかったが、本研究を通じBZYの熱膨張率の変化を把握でき、セル設計に重要な指標を得ることができた。

第3章では、固体電解質のBZY20とアノードのNiO-BZY20を共焼結する際に重要となる収縮率と熱膨張率の合わせ込み、およびそれに伴う応力とセル強度についての研究内容を述べた。

まず共焼結の昇温時の割れや反りの原因となる収縮挙動の差異について検討した。焼結性が良好な1wt%NiO-BZYは1450 °C、大気雰囲気中で焼結でき、収縮率は1400 - 1450 °C

京都大学	博士（工学）	氏名	平岩 千尋
------	--------	----	-------

で約 26 %、1300 ° C で約 25 %であった。一方 NiO-BZY の収縮率は 1400 ° C で約 26%と 1wt%NiO-BZY とほぼ同じであったのに対し、1300 ° C では約 20%と解離があった。この収縮率の差異は応力の原因となり得るが、予備焼成を 1600 - 1700 ° C とすることで大幅に収縮率を低減できることが判明し、焼結助剤の添加量と予備焼成温度の最適化によって BZY と NiO-BZY の収縮率を合わせることが可能であることが分かった。

一方、共焼結の降温時はアノードと固体電解質の熱膨張率差に起因した応力が発生し、その応力は試料のサイズを考慮すると非常に大きいと考えられた。そのため共焼結の降温時に割れや反りが発生することが示唆された。発生する応力を小さくするためには、BZY 膜厚を薄くすることが有効であった。しかし依然残留応力は大きく、熱膨張率差を小さくするためには、固体電解質を $BaZr_{1-x-y}Ce_xY_yO_{3-\delta}$ とする、アノードの BZY 混合割合を多くする等が有効と考えられる。

第 4 章では、Ni 多孔体をベースに新規のカソード集電体を研究した内容について述べた。

Ni 多孔体に Sn を拡散させた Ni-Sn 多孔体は、Ni 多孔体と比較して、耐酸化性が大きく向上していた。特に Sn 濃度が 5 - 14 %の Ni-Sn 多孔体は、800 ° C では大きく酸化してしまうが、600 ° C において優れた耐酸化性を有する。さらに 600 ° C では Ni-Sn10wt%多孔体は、SOFC のカソード集電体として 1000 時間以上の実用的な電気抵抗率を示し、十分なガス拡散性と集電性を確認した。これらのことから適切な Sn 濃度とすることで、Ni-Sn 多孔体は 600 ° C 以下の SOFC や PCFC 用のカソード集電体に適用できると考えられる。

第 5 章では、大面積セルの製造プロセスの確立を目指し、大型 BCY セルのセル構成と製造条件に関する研究内容を述べた。

各種製造プロセスの条件とカソードや電解質の膜厚などのセル構造を検討することで、形状、強度、面内の均質性が良好な大面積 BCY20 セルを作製することができた。さらに 600 ° C での発電特性は OCV が 1.024 V、出力が 365 mW/cm² (22.6 W/セル) と、これまで報告されている小型 PCFC と比較しても良好な出力を確認でき、大型化に伴う性能低下も見られなかった。これらのことより PCFC の基本的な大型化プロセスを確立できたと考えられる。また作製した大面積 BCY セルを 3 枚積層し、カソード集電体に Ni-10wt%Sn 多孔体を適用した 3 セルスタックの出力は 73 W に達し、良好な発電性能を確認できた。

第 6 章では、以上の結論を総括してまとめた。上記のテーマはプロトン伝導体

京都大学	博士（工学）	氏名	平岩 千尋
------	--------	----	-------

を用いた燃料電池の基本的な物性値である熱膨張率の変化のメカニズムの解明からセルの大面積化、新規のカソード集電体の検討、スタック化まで一貫した研究成果となっている。

今回の到達点である大面積化とスタック化はこれまで報告例がなく、多くの新しい知見を含んでいる。そのため本研究は、これまで小型セルの検討のみであったセラミックプロトン伝導体の分野において、その発展と実用化に向けた技術の前進に貢献できたといえる。

氏 名

平岩 千尋

本論文は、現在の燃料電池の課題である低コスト化と高燃料利用率を解決し得るプロトン伝導セラミックスを用いた中温型燃料電池において、大面積かつ高出力のセルスタックの実現を目的に研究した成果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. 大面積セルの製造において鍵となる共焼結プロセスについて、構成材料の熱膨張率、収縮率、焼結性、強度の観点から幅広く検討を進め、中温型燃料電池のセル設計と共焼結条件の指針を得た。
2. 中温型燃料電池を高出力化する上で、セルと同様に重要な部品である集電体材料について、新規の Ni 系金属多孔体の検討を進め、長時間にわたって低い電気抵抗率と耐酸化特性を有する組成を見出した。
3. 1 の検討結果を基に直径 100mm 以上の大面積かつ 20W/枚以上の高出力を有する大型セルの作製に成功した。そのセルと、2 の成果から見出した NiSn 多孔体を組み合わせ、3 セルからなるスタックを試作し、600℃の中温域でスタック出力 70W 以上を確認するに至った。

よって、本論文は、中温型燃料電池の実用化に向けた研究において、学術上、産業利用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 28 年 8 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。