

京都大学	博士 (工学)	氏名	植 野 雄 大
論文題目	ペロブスカイト型酸化物を電解質に用いた中温型燃料電池の高性能化に向けた熱力学ならびに電気化学的探究		
(論文内容の要旨)			
<p>固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は、水素エネルギーによる新規発電システムのひとつとして期待される。しかし、高温動作のために高価な耐熱材料が必要となることが課題となる。コストの削減には 400-700 °C で優れた出力特性を示す中温型 SOFC が必要であり、中でもプロトン伝導性酸化物を電解質に用いた燃料電池 (PCFC) が有望視される。本論文は主に PCFC の高性能化に向けて行った研究成果をまとめたものである。</p> <p>第 1 章は序論であり、SOFC の普及への課題と低温動作化に向けた先行研究例を紹介している。特に、ペロブスカイト型酸化物である 20 mol% Y-doped BaZrO₃ (BZY20) が優れた化学的安定性ならびにプロトン伝導特性を有することを踏まえ、BZY20 を電解質に用いた PCFC の高性能化への課題を整理することで本研究の位置づけを行っている。</p> <p>第 2 章では、PCFC の電極、特に空気極の適切な電極抵抗評価手法の検討を実施した。BZY20 に代表される Ba 系ペロブスカイト型酸化物は、酸化雰囲気下でプロトン (H⁺) / ホール (h[•]) 混合伝導性を発現する。しかし、PCFC の電極性能の評価では電解質を純イオン伝導体と暗にみなした解析が慣習的に行われている。本章では H⁺/h[•] 混合伝導性電解質中の漏れ電流が電極抵抗の評価ならびに水蒸気電解時のエネルギー変換効率に与える影響の解明を目的とし、数値解析ならびに実験の両面から検討を行った。数値解析手法では有限要素法と Newton-Raphson 法によって電解質中の電荷担体の濃度・電位分布の過渡解析を実施し、電流遮断測定 (CI) や開回路電圧下での電気化学インピーダンス測定 (EIS) で得られる見かけの電極抵抗の信頼性を議論した。本手法では、加湿酸化雰囲気下で H⁺と h[•] が同等程度に伝導する電解質をモデルとした。その結果、両極ともに加湿酸化雰囲気に曝される空気極対称セルでは、電極抵抗を 80 % 程度過小評価することが明らかとなった。また、電解質の一方が加湿還元雰囲気、一方が加湿酸化雰囲気に曝される発電型セルでは、EIS に比べて発電側での CI によって電極抵抗の過小評価が抑制される結果が得られた。ゆえに、空気極抵抗をより正確に評価するためには、発電型セルを用いた CI が望ましいと言える。発電型セルにおける EIS と CI 間の見かけの電極抵抗の大小関係は実験手法での検討結果と一致し、数値解析で得られた結果の妥当性が示唆された。また、電解質の h[•] 輸率の低下とともに電極抵抗の過小評価率ならびに電解時のエネルギー変換効率の損失は抑制されることも明らかにされたことから、真に優れた空気極の精選や高効率な水素製造には、h[•] 輸率の低い温度域での PCFC の運用が求められる。</p> <p>第 3 章では、BZY 電解質と NiO 水素極前駆体の 1500 °C における共焼結時に副相が生成しない条件の解明を試みた。BZY20 電解質と NiO 水素極前駆体との共焼結の際に水素</p>			

極から電解質へ Ni が拡散し、副相の生成に伴う電解質の劣化が問題となる。本章では、平衡実験によって 1500 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃-NiO 擬四元系の相平衡関係を明らかにした。その結果、1500 °C において BZY と NiO が二相平衡するためには (1) Y/(Zr+Y) (mol%) で定義される BZY の Y ドープ率が 12 % 以下 (2) Ba/(Zr+Y) (mol%) で定義される BZY の Ba 過剰/欠損率について欠損率が 1 % 以下の二点を満たす BZY 組成が求められることが明らかとなった。しかし、Y ドープ率が 12 % 以下の BZY は、BZY20 に比べて伝導率が 1/10 程度と小さく、高性能化が困難であると推察される。一方で、BZY20 電解質と NiO 水素極を使用し、共焼結法で作製された既報の PCFC の性能は、水素極からの Ni の拡散により副相が生成し劣化した後の電解質の伝導特性が反映されていると考えられる。したがって、BZY20 電解質と NiO 水素極を用いた PCFC を共焼結法以外の手法によって作製できれば、さらなる性能の向上が可能となる。

第 4 章では、BZY の一般的な焼結温度である 1600 °C での BZY 固溶体領域の組成域を決定し、BZY20 の安定性の解明を試みた。そのために、平衡実験によって 1600 °C における BaO-ZrO₂-Y₂O₃ 擬三元系状態図の再調査とともに 1300-1600 °C における 10 mol% Y-doped BaZrO₃ (BZY10) の相安定性の調査を実施した。その結果、第一の発見として、Ba₃Y₄O₉ への Zr の固溶が明らかとなった。Zr⁴⁺は Y³⁺を置換することが推察され、WDS 点分析結果から Zr の固溶限は Zr/(Y+Zr) ~ 47 mol% と評価された。第二の発見として、立方晶ペロブスカイト構造を持ち BZY とは異なる三元化合物相が存在し、本研究ではこれを γ 相と命名した。さらに、応用上のもっとも重要な発見として、1600 °C において BZY 固溶体領域は Y ドープ率が 0-40 mol% で連続であり、一方で、1600 °C 以下の温度では Y ドープ率が 10 mol% 程度の組成を中心に不連続であることが推察された。1600 °C で焼結された BZY が微小粒と粗大粒の混在したバイモーダル組織を示す原因として、先行研究でも推察されたように、焼結前に Y 濃度の異なる二種類の BZY 相が混在していることが挙げられる。1600 °C での焼結により十分に粒成長した均一な組織を持つ BZY20 を得るためには、焼結前に BZY 中の Y 濃度を均一にすることが望ましいと考えられる。

第 5 章では、六方晶ペロブスカイト関連構造を持つ Ba₃Y₄O₉ への Zr 固溶が化学的安定性ならびに伝導特性に与える影響を調査した。Ba₃(Y_{0.8}Zr_{0.2})₄O_{9.4} を仕込み組成とする B3Y4-Z20 試料は Ba₃Y₄O₉ に類似する X 線回折パターンを示した。一方で、主相の組成は蛍光 X 線による点分析から Ba_{2.67}(Y_{0.8}Zr_{0.2})₄O_{9.06} と評価された。ゆえに、1600 °C における安定相は “Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉” と表記すべきだと考えられる。また、加湿酸素雰囲気下での高温 XRD 測定から、Zr 濃度の増大に伴って Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ 相の水蒸気に対する化学的安定性が向上することが明らかとなった。さらに、B3Y4-Z20 試料の伝導度は 700 °C で 1 mS cm⁻¹ 程度であり、水蒸気分圧ならびに酸素分圧依存性はわずかであった。ゆえに、Ba 欠損 Ba₃Y₄O₉ は比較的イオン輸率の高い酸化物イオン伝導体だと推察された。

第 6 章では、以上の研究結果を総括し、BZY20 を電解質に用いた PCFC の高性能化に向けた指針を提案している。

氏名

植野 雄大

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ペロブスカイト型酸化物、特に Y を 20 % 添加した BaZrO_3 (BZY20) を電解質に用いた中温型燃料電池の高性能化に向けた指針を熱力学および電気化学の観点から研究した成果をまとめたものである。全 6 章で構成され、第 1 章は序論、第 6 章は総括として結論ならびに発表リストである。

第 2 章では中温型燃料電池に最適な空気極の開発のために、電極抵抗の適切な評価手法を数値解析および実験の両面から検討した結果を述べている。BZY20 に代表されるプロトン伝導セラミックスは加湿酸化雰囲気下においてホール伝導が発現する例が多く、その場合、ホール伝導による漏れ電流が空気極の反応抵抗の過小評価の原因となることを実証した。真に優れた空気極材料の探索に向けて、慣習的な電気化学測定手法からの脱却と、漏れ電流の影響の小さい評価手法の必要性を示した。また、数値解析手法を用いて高加湿下での水蒸気電解時におけるエネルギー変換効率を試算している。漏れ電流は水素エネルギーの利用率を大幅に低下させることから、ホール伝導が発現しない温度域での動作、もしくはイオン輸率の高い新規電解質の開発が必要だと結論した。

第 3 章および第 4 章では Ni-BZY 複合水素極を支持体とした BZY20 薄膜電解質セルの適切な作製手法について熱力学的な検討を行った。第 3 章では Ni 水素極の前駆体の NiO と BZY20 電解質の共焼結時における副相の生成の回避を目的に $\text{BaO-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 擬四元系状態図を平衡実験により作成した。この結果、BZY20 は熱力学的には NiO と共存できないことから、共焼結法を用いないセル作製手法の開発を提言した。この場合、NiO の焼結助剤作用を用いずに BZY20 電解質を焼結する必要があるために、焼結温度である $1600\text{ }^\circ\text{C}$ での相安定性および焼結メカニズムの解明を目的とし、 $\text{BaO-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 擬三元系状態図の再調査を実施した。平衡実験の結果から $1600\text{ }^\circ\text{C}$ よりも低温で BZY 固溶体領域は分離しており、これが BZY の難焼結性の起源である可能性を示した。さらに、擬三元系状態図の再調査の過程で六方晶ペロブスカイト関連構造を持つ $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ に Zr が固溶することを発見し、第 5 章では Zr 固溶による化学的安定性の劇的な向上とイオン伝導体としての有望性を明らかにしている。

以上、本論文は将来の燃料電池のさらなる普及に向け、重要な指針を示すものである。また、電解質中のポテンシャル分布の新規数値解析手法の開発や状態図の調査など、いずれの研究も熱力学もしくは電気化学といった基礎研究に立脚しており、学術的な意義も有している。よって、本論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 2 月 18 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行って、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。

要旨公開可能日: _____ 年 _____ 月 _____ 日以降