

京都大学	博士（工学）	氏名	Pramote Puengjinda
論文題目	A Study on Ni-cermet and Alternative Ceramic Anodes for Solid Oxide Fuel Cells (固体酸化物形燃料電池のための Ni サーメット及び導電性セラミックスアノードに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>固体酸化物形燃料電池(SOFC)はアノード、電解質、カソードから構成され、アノードでは、燃料の電気化学的酸化が進行する。現在、Ni-イットリア安定化ジルコニア(YSZ)のような金属と酸化物の複合体がアノードとして使用されている。電気化学反応は金属、酸化物イオン伝導体、燃料ガスが接する三相界面サイトで進行する。さらに金属Niは電子伝導相および触媒活性相としての役割を担う。一方、YSZはNiの凝集を防止し、イオン伝導性や電解質と同程度の熱膨張率をアノードへ付与するために、構成材料として加えられる。またNi系材料に加えて、他の材料の研究も進められており、アノード代替材料として検討されている。その中で、混合伝導性を有するセラミックスのアノード構成材料への利用が期待されている。このような材料を使用すると、通常用いられてきたNi系アノードよりもNi量を大幅に低減させることができるため、これまで指摘されてきた熱劣化などに関する問題点を解決できると期待される。</p> <p>本論文では、Ni系およびセラミックス系アノードについて、作製法、結晶構造、触媒活性と安定性について系統的に検討を行った。第1章から第3章ではNi系アノード、第4章と第5章ではセラミックス系アノードに焦点を当てた。</p> <p>第1章では、NiO-スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)複合体粉末を機械混合法と共沈法で調製し、焼成後試料の結晶構造や還元後試料の炭素析出挙動に対して焼成温度の影響を検討した。共沈法で調製した試料では粒子径が小さいため、NiOとScSZの固相反応が低い焼成温度においても進行し、室温でのX線回折においてScSZの立方晶が認められた。昇温還元法により、調製法によらず、高温で熱処理された試料ではNiOとScSZが強く相互作用していることが示唆された。還元後の試料について、共沈法で調製した場合、ニッケルの表面積が大きいため、炭素析出が促進された。しかし、得られた試料をアノードとして単セルを作製したところ、水素およびメタン燃料下での性能は調製法に依存しなかった。</p> <p>第2章では、NiO-ScSZ複合体について還元処理による微構造変化を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。高温で還元を行うと、繊維状のジルコニアと凹凸の表面を有するニッケル粒子の形成という2種類の特異な構造変化が観察された。繊維状ジルコニアの生成はニッケル粒子とジルコニア相の界面反応に起因することが示唆された。ニッケル粒子の凝集は高温での還元により進行し、その表面が凹凸状に変化した。この高温還元によるNi-ScSZの微構造変化は燃料電池の性能を大きく低下させた。</p> <p>第3章では、Ni系アノード中のYSZとScSZの結晶構造がメタン燃料中での炭素析出やその酸化挙動に与える影響について検討した。YSZ、ScSZにおいてジルコニアの格子定数は1-2 mol%のNi種の固溶により減少した。NiドーピングScSZでは、還元処理によりNiの固容量が減少するため、微小なNi粒子が粒子径の大きなNi粒子の周りに析出した。メタン雰囲気下において、炭素析出はNi粒子と安定化ジルコニア(YSZ、ScSZ)</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Pramote Puengjinda
<p>の界面から進行した。さらに、Ni-ScSZ では新しく生成した微小な Ni 粒子から棒状炭素が成長する様子が認められた。一方、Ni-YSZ では多くのアモルファス状炭素が生成することが分かった。またアモルファス状炭素は結晶性炭素より低温で酸化されることが示された。</p> <p>第 4 章では、通常使用される Ni 系アノードの問題点を解決するために、イットリアドープ SrTiO<sub>3</sub> (YST)をアノード材料として使用した。YST を YSZ やサマリアドープセリア(SDC)と複合化させ、それらのアノード材料としての特性を水素およびメタン燃料下で検討した。複合体は還元雰囲気下において優れた電気伝導性と YSZ 電解質と近い熱膨張率を示した。YST-SDC をアノードとしたセルは YST-YSZ の場合よりも優れた性能を示した。これは SDC の高い電気伝導性と燃料酸化活性に起因する。またこれらの複合体材料に Ni 成分を添加したところ、アノードの性能と安定性が大きく向上した。10 wt%NiO を添加した YST-SDC アノードを用いた場合、低加湿メタン燃料下においても 20 時間にわたり大きな性能劣化は認められなかった。</p> <p>第 5 章では、NiO を添加した YST-SDC アノードの電気化学性能を通常用いられる Ni 系アノードと比較検討した。Ni 成分を YST-SDC 複合体に添加することで良好な電極触媒性能が得られた。添加した Ni 成分は炭素析出を促進するが、Ni/YST-SDC アノードは低加湿メタン燃料下において 100 時間にわたり安定した優れた性能を示し、炭素析出による劣化は認められなかった。さらに、高加湿水素燃料、酸化・還元サイクルのような厳しい条件においても、通常用いられる Ni-YSZ アノードと比較して遜色ない安定性を示し、Ni/YST-SDC の代替アノード材料としての可能性が示された。</p> <p>以上の結果、本論文は Ni 系アノードの調製法の影響や結晶構造、微細構造およびセラミックス系アノードの有用性について明らかとしており、SOFC のアノード材料の開発に大きく貢献すると考えられる。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文では、Ni系およびセラミックス系アノードについて、作製法、結晶構造、燃料極触媒活性と安定性について系統的に検討を行った。得られた成果の概要は以下のとおりである。

- (1) NiO-スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)粉末を機械混合法および共沈法で調製したところ、それぞれの粉末中の ScSZ は異なる結晶相を示した。この結果は共沈法で調製した試料の粒子径が小さく、NiO と ScSZ との固相反応が容易に進行したことに起因することを明らかにした。
- (2) 還元雰囲気下で熱処理した Ni-ScSZ の微構造を走査型電子顕微鏡で観察した。高温で処理することにより繊維状のジルコニアと凹凸の表面を有するニッケル粒子が生成することを明らかとした。繊維状のジルコニアの生成はニッケル粒子とジルコニア相の界面反応に起因することが示唆された。
- (3) Ni-イットリア安定化ジルコニア(YSZ)と Ni-ScSZ についてメタン燃料中での炭素析出とその酸化挙動を検討した。析出炭素の形態と結晶性はジルコニア中から還元析出した Ni 粒子の大きさに強く依存することが明らかとなった。Ni-ScSZ では棒状炭素、Ni-YSZ ではアモルファス状炭素が生成することが分かった。
- (4) 電子伝導性を有するイットリアドープ SrTiO<sub>3</sub> (YST)を、YSZ やサマリウムドープセリア(SDC)と複合化させ、それらのアノード材料としての特性を検討した。YST-YSZ アノードと比較して、YST-SDC アノードは優れた性能を示すことを明らかとした。この結果は SDC の高い導電率と燃料酸化活性に起因する。さらに、YST-SDC に少量の Ni 成分を添加したアノードについて、低加湿メタン燃料、高加湿水素燃料、酸化・還元サイクル下における性能および安定性を評価した。低加湿メタン燃料の場合、通常使用される Ni サーメットアノードと比較して、高い安定性を示し、炭素析出の影響が小さいことが明らかとなった。また高加湿水素燃料、酸化・還元サイクルの条件においても、安定した性能を示し、提案した Ni/YST-SDC 複合材料の有効性を示した。

以上の結果、本論文は固体酸化物形燃料電池用アノードの開発に関する重要な指針を与えるものであり、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24年1月25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。