

氏 名	かわのみつのぶ 川 野 光 伸
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2937 号
学位授与の日付	平 成 20 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 Ni-Samaria-doped Ceria Cermet Anode for Solid Oxide Fuel Cells (固体酸化物形燃料電池のNi-サマリアドープセリアサーメット燃料極に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 江 口 浩 一 教 授 小 久 見 善 八 教 授 西 本 清 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) の燃料極材料として、電気化学的活性、改質活性ともに高いニッケル (Ni) とセリア系酸化物のうち最も導電性の高いサマリアドープセリア (Samaria-doped ceria: SDC) を混合した Ni-SDC サーメットについて検討したものであり、1 章と 2 章からなる Part 1、3 章、4 章、5 章からなる Part 2 によりなっている。

Part 1 では、原料溶液を超音波振動子などで霧状にし、生成した液滴を加熱して乾燥、熱分解させることにより、構成物質が複合化した活性の高い微粒子を合成する方法である噴霧熱分解法により NiO-SDC 複合微粒子を合成し、それを Ni-SDC 燃料極の原材料として用いることにより、高性能な低温作動 SOFC 燃料極の開発を行った。

1 章では、噴霧熱分解合成において、原料溶液への硝酸、酢酸の添加量が、合成された NiO-SDC 複合微粒子の形状、ならびにそれを燃料極材料に用いた場合の燃料極性能に及ぼす影響について検討した。酢酸と硝酸イオンが共存する強酸性の原料溶液から合成された NiO-SDC 複合微粒子は、比表面積が大きく球状の微粒子となることがわかった。原料溶液中の酢酸と硝酸イオンの熱分解反応を利用することによって、合成される NiO-SDC 複合微粒子の形状が制御できることを明らかにした。また、この球状の NiO-SDC 複合微粒子を SOFC 燃料極材料に用いた場合、作動温度 750℃ にて、性能が高く安定した発電が可能なることもあわせて確認された。球状微粒子の場合に良好な燃料極の伝導ネットワークが形成されることが示唆されるとともに、低温作動 SOFC 燃料極を目標とした合成方法の最適化が図られた。

1 章で合成された NiO-SDC 複合微粒子は内部が NiO で、表面が SDC の被覆型の複合微粒子であったが、NiO と SDC が広い接触面積を有する分散型の複合微粒子を合成し、それを燃料極材料に適用することにより、さらに高性能化が図れると期待される。そこで 2 章では、キレート試薬として使用されるクエン酸を原料溶液に添加することにより、NiO と SDC が微粒子内で細かく分散した分散型複合微粒子の合成に成功した。また、この分散型構造を有する複合微粒子に熱処理を加えることによりさらに高活性な燃料極材料になることを見出した。

Part 2 では、Ni-SDC 燃料極における炭化水素燃料の直接内部改質反応に着目し、種々の検討を行った。

3 章では、Ni-イットリア安定化ジルコニア (Yttria-stabilized zirconia; YSZ)、Ni-スカンジウム安定化ジルコニア (Scandia-stabilized zirconia; ScSZ)、ならびに Ni-SDC のサーメット燃料極における直接内部改質反応について、メタン、プロパンを燃料として炭素析出挙動ならびに発電特性を検討した。メタンを供給した場合の炭素析出量は、Ni-ScSZ サーメットの方が Ni-YSZ サーメットの場合に比べ少なく、水蒸気/炭素比 (S/C) が低い加湿プロパンで発電させた場合でも良好な発電を示した。これは酸化物の影響により、炭素の析出しやすさが異なり、それがセル性能に影響することを示すものである。Ni-SDC サーメットは他のサーメットと挙動が異なり、メタンを供給した場合の炭素析出量は他のサーメットに比べて最も多かったにもかかわらず、低 S/C の加湿プロパンでも安定した発電が行え、しかもプロパン発電前後で燃料極の

劣化も確認されなかった。Ni-SDC サーマットには、Ni-YSZ、Ni-ScSZ と異なり、通電時に析出した炭素が、すみやかにガス化除去される触媒作用があることが示唆された。これは、セリアの不定比性と結晶構造の変化によると推察した。

4 章では、1 章で最適化した被覆型 NiO-SDC 複合微粒子を原料に用いた直径 6 mm ϕ の燃料極における水素およびメタン燃料での発電特性を種々の作動温度において検討した。700, 800 $^{\circ}$ C のメタン供給時のセル性能は、1000 $^{\circ}$ C の場合に比べ、かなり低かった。開回路電圧から各系におけるメタン改質率の推定する方法を提案し、その改質率と、インピーダンス測定の結果から 700, 800 $^{\circ}$ C の低温における低いメタン改質率がセル性能の低下につながったと結論した。また発電後の電極観察により 700, 800 $^{\circ}$ C では 1000 $^{\circ}$ C に比べ多くの炭素析出が観察されたため、小型セルにおいては、炭素析出が低温での劣化要因になることを指摘するとともにメタン直接内部改質に適した燃料極構造を確認した。

5 章では、Ni-SDC 燃料極が 120mm ϕ の実サイズセルにおける発電をメタン直接内部改質、外部改質、水素供給の 3 種の場合で比較した。700, 750 $^{\circ}$ C では、どのメタン改質率の燃料を供給しても、水素燃料と同等のセル性能を示し、実サイズセルにおいては直接内部改質反応が十分に進行することを示した。これは、4 章と比較してセルの大型化に伴い、燃料極でのメタン改質が十分低い空間速度で進行し、改質率が高くなったためと考えられる。一方、600, 650 $^{\circ}$ C の発電では、メタン改質率の低い燃料を供給した場合に、セル性能の劣化や限界電流の低下が認められた。作動温度の低下に伴い、燃料極でのメタンの改質率が低下し、燃料として消費される水素と CO が不足したためであると考えられる。このため、各条件で求めた限界電流の値から燃料種の濃度を見積もり、燃料不足の影響を明らかにした。さらに、メタン直接供給、750 $^{\circ}$ C にて 5.5 時間程度の試験を行ったが、全く発電性能の劣化がなく、実サイズセルにおけるメタン直接内部改質による安定した発電の可能性が示された。

以上、本論文では、噴霧熱分解合成により低温度でも高い活性のある Ni-SDC 燃料極を開発し、かつ Ni-SDC 燃料極が通電時、高い炭素除去能力を有する事を見出した。また、実サイズの Ni-SDC 燃料極では、700–750 $^{\circ}$ C の温度領域においてメタン直接内部改質による発電が劣化なく行えることも見出し、今後の SOFC の燃料極開発の発展に寄与するものであると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) の燃料極材料として、電気化学的活性、改質活性ともに高いニッケル (Ni) とセリア系酸化物のうち最も導電性の高いサマリアドープセリア (Samaria-doped ceria: SDC) を混合した Ni-SDC サーマットについて検討したものである。得られた成果は以下のとおりである。

- (1) 噴霧熱分解法で合成した NiO-SDC 複合微粒子を Ni-SDC 燃料極の原材料として用いることにより、高性能な SOFC 燃料極の開発を行った。噴霧熱分解合成時の原料溶液中の酸の種類や添加量によって、球状複合微粒子の形状を制御する方法を明確にし、燃料極材料に供することによって発電性能の向上を達成した。また、クエン酸を添加することにより、NiO と SDC が細かく分散した複合微粒子への構造最適化を図り、さらに合成中にこれに熱処理を加えることにより高活性な燃料極材料になることを見出した。
- (2) Ni-SDC サーマットにおける炭素析出挙動と通電時の電気化学的特性の評価の結果、同サーマット上では炭化水素燃料の供給により多くの炭素を析出するにもかかわらず、発電は安定して行えることから、Ni-SDC サーマットには通電時に析出した炭素がすみやかにガス化除去される活性な触媒作用があることを明確にした。
- (3) 小面積の Ni-SDC 電極にてメタン直接内部改質を行い、開回路電圧からメタン改質率の推定する方法を提案した。その結果、低いメタン改質率と炭素析出がセル性能の低下の要因であると結論した。一方、大面積の実サイズ Ni-SDC 電極を用いると、作動温度 700–750 $^{\circ}$ C において、直接内部改質は外部改質と同等の発電性能が達成できることを確認し、大型 Ni-SDC 電極において、メタン直接内部改質が性能低下の要因とはならないことを明らかにした。

以上、本論文は、SOFC 燃料極の一つである Ni-SDC サーマットを高性能化する原材料の作製法を示すとともに、炭化水素燃料を用いた Ni-SDC サーマットによる発電挙動に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、實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 20 年 2 月 12 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。