

(論文内容の要旨)

本論文は、従来の固体高分子形燃料電池(PEFC)と固体酸化物形燃料電池(SOFC)の中間の温度で作動する燃料電池に関して、新規固体リン酸塩および酸化物電解質の電気化学特性および機械特性、電極触媒特性などについて検討を行った結果をまとめたものであって、7章から構成されている。

第1章では、373 K以上の温度で作動するリン酸ガラス電解質の電気化学特性およびこれを用いた燃料電池の発電特性を評価した。液相温度以下縮重合法で作製したリン酸ガラスは、従来の熔融急冷法で作製したものよりも7桁以上高い 10^{-3} S/cmの導電率を示した。これは、合成温度を下げたことによって、ガラス内に多くのプロトンが取り込まれたためであると考えられる。また、従来のフッ素系高分子電解質とは異なり、373 K以上でも高い導電率を示すことを確認した。このガラスを用いた燃料電池では、413 Kで 1.0 mW/cm²の出力が得られ、373 K以上でも燃料電池の電解質として作動することを初めて実証した。

第2章では、リン酸ガラス電解質の導電率および発電特性の湿度依存性について詳細に調べた。リン酸ガラスの導電率の湿度依存性は、従来のフッ素系高分子電解質よりも小さく、ほぼドライな雰囲気ではリン酸ガラスの方が高い導電率を示した。これは、フッ素系高分子電解質のようにプロトンと水が結合したヒドロニウム(H_3O^+)イオンが伝導するのではなく、プロトン単体がホッピングすることによってプロトン伝導が実現していることを示唆している。このガラスを用いた燃料電池は、無加湿条件でも発電が可能であり、補機や制御の簡略化によるシステムの低コスト化に寄与することが期待される。

第3章では、SOFCの低温作動化が可能であるアノードサポート型SOFCの機械特性を精密に評価するため、電解質および燃料極材料の弾性定数(ヤング率、ポアソン比など)についてX線を用いて評価した。この方法では、回折面ごとに弾性定数を測定することが可能であり、電解質材料である安定化ジルコニアのヤング率は、結晶面によって163~258 GPaと異なる値を示すことを明らかにした。また、ニッケルとジルコニアの混相多孔質材料である燃料極材料の弾性定数は、それぞれの単相材料とは異なる値を示し、他方の粒子や空隙の影響を受けていることを確認した。

第4章では、放射光からの高輝度軟X線を用いて、実際にアノードサポート型SOFCに発生している熱応力をその場測定した。室温では薄膜電解質に400 MPaの圧縮応力がかかっており、大気雰囲気で昇温したところ1000 Kで内部応力がほぼゼロになった。室温に戻すと内部応力は元の値に戻り、熱応力が発生していることを確認した。また、還元雰囲気で昇降温すると、内部応力は半分程度になったが、これは燃料極基板に含まれる酸化ニッケルが還元されることによって、熱膨張係数が変化したことに起因することを明らかにした。さらに、大気雰囲気中で昇温すると、薄膜電解質に最大で200 MPaの引張応力がかかり、これによってセルの破損を引き起こす恐れがあることを初めて確認した。

第 5 章では、従来 SOFC の電解質材料として用いられているイットリア安定化ジルコニア (YSZ) に代わる新たな材料としてスカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) に着目し、結晶構造、イオン伝導率およびこれを電解質に用いた電解質サポート型 SOFC の低温作動化の可能性について、詳しく調べた。ScSZ では、 Sc_2O_3 を 10 mol% 添加したときに立方晶単相となり、イオン伝導率が最も高くなった。また、 Sc_2O_3 を 4 mol% 添加したときに正方晶単相が得られ、高強度、高靱性を示すことが明らかになった。この正方晶 ScSZ を用いた電解質サポート型 SOFC では、作動温度を 1073 K に下げても 0.46 W/cm^2 の出力が得られ、複数回の酸化-還元サイクルを施しても継続的な発電が可能であることを実証した。

第 6 章では、ScSZ を SOFC の燃料極にも適用し、低 Steam / Carbon (S/C) 比のメタン燃料を供給したときの電極触媒特性や発電特性を評価した。水素燃料供給時は、Ni-ScSZ 燃料極と従来の Ni-YSZ 燃料極ではほとんど性能に差が見られなかったが、低 S/C 比のメタンを供給すると Ni-ScSZ 燃料極の方が高い性能を示し、耐久性も優れていることを見いだした。発電後の燃料極の微細構造を観察したところ、Ni-YSZ では Ni 触媒を覆うようにアモルファスのカーボンが析出していたのに対して、Ni-ScSZ ではウィスカー状で結晶性の高いグラファイトが極少量析出しており、Ni 触媒表面が比較的クリアであることを明らかにした。

第 7 章では、これまでの評価結果を踏まえ、最も性能の高かった ScSZ 電解質および Ni-ScSZ 燃料極を用いて 1 kW SOFC システムを試作し、中温度作動型燃料電池の実現可能性について検証した。空気比 $\lambda = 0.35$ の条件にて部分酸化改質を行ったところ、 H_2 30 vol.%, CO 13 vol.% の改質ガスが安定して得られ、ランタンを添加したフェライト系ステンレスが耐熱性に優れ、SOFC のインターコネクターに適していることを見いだした。実際に 80 セルを積層したスタックを用いて 1 kW システムを試作し、水素燃料供給時に出力 1580 W、発電効率 43 % (LHV)、都市ガス供給時に出力 910 W が得られ、中温度作動燃料電池が小型システムに適していることを実証した。

本論文により、リン酸ガラス電解質を用いた燃料電池は、発電出力が mW レベルであったが、従来の PEFC では性能が得られない 373 K 以上の温度領域や低湿度雰囲気下でも高い発電性能を示すことを見いだした。また、1073 K 以下の温度領域で高性能が得られるアノードサポート型 SOFC は、再酸化時において薄膜電解質に引張応力がかかるため、現状では信頼性確保に課題はあるものの、X 線を用いた内部応力の評価に基づく設計指針を確立した。ScSZ 電解質を用いた SOFC は 1073 K 以下の温度領域でも十分な性能を示し、燃料極に適用した場合でも特にメタン燃料供給時の耐久性向上に寄与することを実証した。以上、373 K 以上 1073 K 以下の中温度で作動する燃料電池の実用化に向けて、学術上および實際上多くの知見を得た。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、従来の固体高分子形燃料電池(PEFC)と固体酸化物形燃料電池(SOFC)の中間温度で作動する燃料電池に関して、新規固体リン酸塩および酸化物電解質の電気化学特性および機械特性、電極触媒特性などについて検討を行ったものである。得られた成果の概要は以下のとおりである。

- (1) 従来の PEFC よりも高温で作動する燃料電池の電解質としてリン酸ガラスに着目し、発電性能およびイオン伝導機構について検討した。373 K 以上の高温および低加湿雰囲気下においても性能低下は見られず、mW レベルの出力を得た。この結果、従来の高分子よりも耐熱性が高く、高温または低加湿下でもプロトン伝導が可能であることを明らかにした。
- (2) 従来の SOFC よりも低温で作動する燃料電池として電解質を薄膜化した燃料極支持型 SOFC に着目し、大きな問題となる熱応力の評価を行った。放射光からの高エネルギーX線によるその場測定により、薄膜電解質と燃料極基板の熱膨張係数の差に起因する巨大な熱応力が薄膜電解質に発生していること、燃料極に含まれる金属ニッケルが再酸化する際に引張応力が発生し、薄膜電解質の破損を引き起こす恐れがあることを明らかにした。
- (3) SOFC の低温作動化のもう 1 つの方法としてスカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)材料に着目し、電解質および燃料極に適用した時の電気化学特性および電極触媒特性を評価した。4 mol%スカンジウムを添加した ScSZ は高強度、高靱性を有し、Ni-ScSZ 電極はメタン燃料供給時の活性、耐久性に優れていることを明らかにした。また、これらの材料を用いた 1kW システムを評価し、中温度作動型燃料電池の優位性を実証した。

以上の成果は、リン酸ガラスおよびスカンジウム安定化ジルコニア電解質の電気化学特性および機械的特性、電極触媒特性などを理解することにより、従来の PEFC と SOFC の中間温度で作動する燃料電池を開発する上での指針を与えたものであり、学術上および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 21 年 1 月 27 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。