

氏 名	まつ い とし あき 松 井 敏 明
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3997 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 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Fundamental studies on intermediate-temperature fuel cells (中温作動燃料電池に関する基礎研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 江 口 浩 一 教 授 小 久 見 善 八 教 授 田 中 功

論 文 内 容 の 要 旨

燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できることから、高効率かつ低環境負荷の電気化学デバイスとして注目されている。特に、200～600℃の中温域で作動する固体電解質型燃料電池は、既存のタイプにはない優れた利点を有しており、開発が望まれている。しかし、本温度域において、高いイオン伝導性を有する電解質材料が無いことが、開発の妨げとなっている。本論文は、中温域で良好なイオン伝導性を有する種々の固体電解質の開発、および電気化学的特性の解明を行い、中温作動燃料電池用の電解質としての可能性および設計指針を検討したものであり、三部から成っている。得られた主な成果は次の通りである。

第一部では、800℃程度の高温下で優れたイオン導電性を示すセリア系酸化物 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, SDC20) に着目し、中温域での使用について検討した。

第一部第一章では、SDC20の400～800℃における電気化学特性を実験結果および理論計算により検討した。セリア系酸化物は還元雰囲気下においてイオン・電子混合導電性を示すため、電解質としての使用には適さないとされている。しかし、作動温度の低減および供給燃料の酸素分圧を高くすることで、開回路および放電時に Ce^{4+} の部分還元を効果的に抑制できることを明らかにした。また、セリア系酸化物を電解質に用いた固体酸化物形燃料電池の中温作動は、効率の面からも有効であることを示した。

第一部第二章では、SDC20を電解質とする単セルを作製し、中温域において混合導電性が開回路電圧に与える影響について検討した。開回路電圧は電極活性と電解質膜厚に依存し、内部短絡に由来する電極／電解質界面の過電圧が原因であることを明らかにした。特に中温域では薄膜電解質として用いるため、高活性な電極材料の開発が要求されることを示した。

第二章では、無機酸素酸塩の一種であるポリリン酸アンモニウム (NH_4PO_3) に着目し、複合体電解質の作製および物性の評価を行った。

第二部第一章では、 $\text{NH}_4\text{PO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{MP}_4\text{O}_{13}$ 複合体電解質 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Si}$) の電気化学特性と構造の相関関係について検討した。燃料電池作動環境下における $(\text{NH}_4)_2\text{MP}_4\text{O}_{13}$ マトリックスの MP_2O_7 への構造変化が、特異なイオン伝導特性をもたらすことを示した。部分的に分解したリン酸塩種およびマトリックス構造がプロトン伝導へ影響することを明らかにした。

第二部第二章では、前章で得られた知見を基に新たな電解質、 $\text{NH}_4\text{PO}_3/\text{TiP}_2\text{O}_7$ 複合体を作製し、中温域における電気化学特性を解析した。アモルファスポリリン酸相と TiP_2O_7 マトリックスの界面が、プロトン伝導機構に重要な役割を果たしていることを示した。また、この複合体を電解質とする燃料電池を作製し、乾燥下250℃において優れた電池性能を示すことを明らかにした。電解質を薄膜化し、実効抵抗を低減することで、電池性能の更なる向上が期待される。

第二部第三章では、種々の金属元素を有するピロリン酸塩を作製し、 NH_4PO_3 複合体中のピロリン酸塩マトリックスがプロトン伝導へ与える影響を比較検討している。ピロリン酸塩マトリックス中の金属種は、イオン伝導相である NH_4PO_3 との化学的親和性に大きな影響を与えており、プロトン伝導メカニズムの違いをもたらすことを示した。X線回折測定は、親和

性の判断に有効であり、アモルファス状態の NH_4PO_3 が高速なイオン伝導に望ましい。ピロリン酸塩の表面塩基性の違いが、界面における酸-塩基相互作用により熱安定性とイオン伝導度へ大きく影響することを明らかにした。

第三部では、無機酸素酸塩を用いる新規なプロトン導電性電解質の作製を試み、燃料電池用材料としての評価を行った。

第三部第一章では、 $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{SiP}_2\text{O}_7$ 複合体を作製し、中温域における構造および電気化学特性を調べた。熱処理中に CsH_2PO_4 と SiP_2O_7 は接触界面で化学反応し、新たなイオン伝導相として $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ が生成することを明らかにした。得られた新たな複合体 $\text{CsH}_5(\text{PO})_2/\text{SiP}_2\text{O}_7$ は、加湿下で高い熱安定性とイオン伝導度を示した。また、燃料電池を作製し、高い電池性能を示すことを明らかにした。

第三部第二章では、前章で得られた知見をもとに、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ 電解質と SiP_2O_7 マトリックスの複合効果について検討した。 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$ 複合体の熱特性および電気化学特性と比較したところ、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ は SiP_2O_7 と良い親和性を示し、高いイオン伝導度をもたらした。イオン伝導相とマトリックスの界面における相互作用に起因すると考えられる。また、測定環境下における相対湿度が非常に小さいにもかかわらず、吸収した水分もプロトンの伝導に重要な役割を担っていることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、中温領域（200-600℃）で良好なイオン伝導性を有する種々の固体電解質の開発、および電気化学的特性の解明を行い、中温作動燃料電池用の電解質としての可能性および設計指針を検討したものである。得られた成果の概要は以下のとおりである。

- (1) 高温下で優れたイオン導電性を示すセリア系酸化物に着目し、中温域での使用について検討した。一般に、セリア系酸化物は還元雰囲気下において混合導電性（イオン-電子）を示すため、電解質としての使用には適さない。しかし、500℃以下における電気化学特性を明らかにし、低温作動および燃料極側の酸素分圧の向上が電子伝導性の抑制に有効であることを示した。また、混合導電性電解質の膜厚、および電極活性が電池性能へ与える影響についても明らかにした。
- (2) 300℃付近で使用可能な電解質として、無機酸素酸塩の一種であるポリリン酸アンモニウム（ NH_4PO_3 ）に着目し、種々のマトリックス材料との複合化による電気化学特性、熱的安定性および電解質構造への影響について検討した。イオン伝導相／マトリックス界面の相互作用が、種々の物性に大きな影響を与えることを明らかにした。また、複合体電解質を用いた燃料電池を作製し、実現の可能性を示した。
- (3) 新規な無機酸素酸塩系電解質として、 $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{SiP}_2\text{O}_7$ 由来の複合体材料を作製した。本複合体は熱処理により組成及び結晶相が変化し、 $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2/\text{SiP}_2\text{O}_7$ となることによって優れたイオン伝導性を示すことを明らかにした。また、2相が共存することにより、安定性にも優れることを示した。本系においてもイオン伝導相／マトリックス界面の相互作用が重要であることを明らかにした。

本論文は、これまで未開拓であった中温域で使用可能な高イオン導電性固体電解質の設計指針および中温作動燃料電池の実現の可能性に関する知見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た結果、合格と認めた。