

氏 名 よし おか しょう じ
吉 岡 省 二
学位(専攻分野) 博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号 論 エ ネ 博 第 1 号
学位授与の日付 平 成 10 年 5 月 25 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 Electrochemical Behavior of Electrolyte for High Temperature Fuel Cells
(高温型燃料電池電解質の電気化学的挙動)

(主査)

論文調査委員 教授 伊藤靖彦 教授 八尾 健 教授 尾形幸生

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は電解質の異なる三種類の高温型燃料電池、すなわちリン酸型燃料電池 (PAFC)、熔融炭酸塩型燃料電池 (MCFC)、高温固体電解質型燃料電池 (SOFC) を対象として、これらの主要な寿命特性支配因子を抽出・整理するとともに、実験と数値解析に基づいて寿命特性の向上を果たした結果について論述している。

緒言では、各燃料電池の特徴と本研究の背景を述べ、寿命特性に関わるそれぞれの燃料電池が抱える問題点を抽出・整理して説明している。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第1章では、PAFCのリン酸飛散メカニズムの研究で必要となる特殊な実験装置や実験手法および分析手法を確立した結果について述べ、リン酸の飛散する速度が燃料または酸化剤であるガスの供給量、温度、発電時の電流密度に依存して増大することを明らかにし、そのメカニズムの考察から、ガスの流れで誘起されるリン酸の輸送過程を律速段階とした数値モデルでこの現象を定量的に説明している。

第2章では、PAFC単セル平面内に局所的な低温部を設けた実験装置を用いて、ガス出口の一定領域を冷却することにより、高温部で蒸発したリン酸を凝縮させることができ、飛散速度を抑制できることを明らかにしている。また、ガス流量が小さいほど多くのリン酸が凝縮し、ガスが冷却される速度が律速過程となっていることを実験および数値解析から明らかにしている。

第3章では、MCFC電解質マトリクス内の金属ニッケル析出/短絡について述べている。この一連の現象はカソードであるNiOが酸化剤ガス中の二酸化炭素との反応により電解質中に Ni^{2+} として溶出することが原因であるとされているが、このNiOの溶出速度がこれまで明らかとなっていた CO_2 分圧の他に、カソード多孔内の電解質量にも依存することを明らかにしている。また、金属ニッケルの析出形態及びその経時変化の詳細な観察と考察から、二酸化炭素分圧等のMCFC運転条件や電解質マトリクスの厚さに依存した短絡発生までの時間(寿命)を数値解析的に求めている。

第4章では、MCFCの電解質として、従来の $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ に替わって $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ を用いたときの優位性について述べている。 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 電解質の物性としてこれまで知られていたイオン導電率の高さに加えて、加圧下における電極反応の分極が相対的に小さいことを実験的に明らかにし、加圧下において高効率発電が実現できることを初めて示している。一方、低酸素分圧、低二酸化炭素分圧下では逆に分極は $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 電解質を用いたときよりも大きくなり、放電特性が低下することを実験的に明らかにしている。

第5章では、MCFCにおける $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 電解質の寿命特性に関する優位性について述べている。すなわち、この電解質を用いれば、カソード溶解によるニッケル析出が抑制できることを実験的に示している。これについて、化学的指標である相対的塩基度の概念を新たに導入することにより、 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ と $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ における Ni^{2+} の溶解度の違いを説明し、Ca、Mg等のアルカリ土類金属炭酸塩の添加効果についても溶解度の違いで説明することに成功している。また、ステンレス (SUS316) に対する腐食も $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ と大きな差がないことを示している。

第6章では、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を電解質とするSOFCにおける単極エントロピー変化測定の実験装置、方法及びその解析評価法について述べている。空気雰囲気における実験から、酸素の還元反応 ($1/4\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{O}^{2-}$) であるカソード反応のエントロピー変化によるSOFCのカソード気固界面での熱収支は、1000℃において発熱であることを示している。また、アノード反応については熱力学的な考察から、高濃度水素雰囲気における水素の酸化反応 ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$) のエントロピー変化による熱収支は吸熱であると予測している。

第7章ではSOFCのアノード反応のエントロピー変化について、水素／水蒸気濃度比を変化させた雰囲気中で測定した結果を示している。この測定値は6章での予測値と一致しており、単極エントロピー変化評価手法の妥当性を示している。

第8章では円筒型SOFCを例にあげて、エントロピー変化による発熱／吸熱、抵抗、分極による発熱を考慮した電極、電解質断面方向の温度分布について述べている。電極反応他による発熱／吸熱により、固体電解質内における温度勾配が大きくなることを明らかにしている。

第9章では平板型SOFCを例にあげて、一般的に用いられる電極、電解質材料における温度分布、熱応力分布について述べている。温度分布によって生じる熱応力はYSZ多孔体基板／カソード界面およびカソード／YSZ固体電解質界面で大きい値を示していることから、ヒートショックによる電池の破壊を防ぐためには、特にカソード材料に熱膨張係数がYSZに近いものを選択する必要があることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電解質の異なる三種類の高温型燃料電池、すなわちリン酸型燃料電池 (PAFC)、熔融炭酸塩型燃料電池 (MCFC)、高温固体電解質型燃料電池 (SOFC) を対象として、主要な寿命特性支配因子とその対策についての研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. PAFCの電解質であるリン酸が電池外部へ蒸発・飛散する速度は、燃料または酸化剤であるガスの供給量、温度、発電時の電流密度に依存して増大することを明らかにした。また、ガス出口の一定領域を冷却すれば、一度蒸発したリン酸を電池内部で凝縮させて飛散を抑制することができ、PAFCの長寿命化が可能であることを、小型電池を用いた模擬実験と数値解析により明らかにしている。

2. MCFCの寿命を制限するカソード (NiO) の溶解反応によるニッケルの電解質マトリクス内での析出速度がカソードの多孔度と多孔内の電解質フィルレベル (体積占有率) に依存して増大することを見だし、ニッケル析出形態の詳細な観察から、析出ニッケルはカソードからアノード方向へ伸長して両電極を電解質内で短絡することを明らかにした。また、この内部短絡による寿命低下と電池の運転条件、電池構成部材との関係について数値解析による考察を加え、定量的に把握することに成功している。

3. MCFCの電解質の物性に関して、化学的指標である相対的塩基度の概念を新たに導入することにより、電解質を $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ から $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ に変えるとカソード溶解が抑制されるメカニズムを説明することに成功している。また、 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 電解質を用いることによって、導電率が向上し、加圧下における電極反応の分極低下の割合が従来よりも大きくなることから、高い発電効率が得られることを初めて明らかにしている。

4. SOFCのアノード、カソードそれぞれの電極反応に基づくエントロピー変化による発熱量を評価し、電池内部で発生する温度および熱応力分布を示し、SOFCの材料設計に対する重要な指針を示している。

以上要するに本論文は、燃料電池の寿命特性および発電効率の向上に対する指針・方策を電解質の視点から明確に示したもので、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 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年4月7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。