

学位論文の要旨

氏名	吉村 幸雄
学位論文題目	サマリウム固溶セリアを電解質とする固体酸化物形燃料電池の電気化学特性

本論文では、次世代のクリーンな発電システムとして注目されている固体酸化物形燃料電池(SOFC)の材料開発とその発電特性を研究した。電解質として、酸化物イオン導電性が高いサマリウム固溶セリア(SDC)に着目した。このSDCを2種類の出発原料を用いて合成した。出発原料の違いによる生成相及び焼結性の比較を行った。また、この電解質を用いた単セルによる発電実験を行った。空気極には反応に伴う過電圧が低いと報告されているストロンチウム固溶サマリウムコバルタイト(SSC)を用いた。電流-電圧特性、交流インピーダンス測定結果から各種の抵抗成分を分離することを行った。これにより、SOFCの出力損失に及ぼす因子を明らかにした。

第1章は序論である。燃料電池の種類を区別し、性質を紹介した。発電出力が大きく、高温で作動する固体酸化物形燃料電池において、電解質の材料、形状及び製造プロセスの比較を行った。また、空気極についてストロンチウム固溶サマリウムコバルタイトを取り上げ、電極での反応モデルを記述した。国内外の研究の現状と問題点を解説した。これに基づき本研究の目的及び方向性について述べた。

第2章では、SDC合成に対して2種類の出発原料を用いて生成相と焼結性の比較を行った。出発原料にシュウ酸塩共沈法のサマリウム固溶セリアと、 Sm_2O_3 と CeO_2 の酸化物混合粉体を用いた。酸化物混合法による粉体で直径10 mmと直径150 mmの成形体を1300~1500°Cで焼結し、緻密な $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 組成の電解質を得ることができた。酸化物混合粉では、1200~1400°Cで2つの生成相が見られたが、1500°C以上の焼結で Sm_2O_3 は CeO_2 に固溶した。シュウ酸塩共沈法によるSDCでは、600~1500°Cの焼結で $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の単相を得た。両方の出発原料において、割れや反りのない直径150 mm、相対密度98%以上の高密度の焼結体を形成できた。共沈法による出発原料では、酸化物混合粉体に比べて均質(1~2 μm)な粒子を持つ焼結体が得られた。

第3章では、サマリウム固溶セリアを電解質とするSOFCの発電特性について調べた。空気極には、酸化物イオン導電性が高く、過電圧が低いと報告されているストロンチウム固溶サマリウムコバルタイト($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$: SSC)を取り上げた。本実験ではSm、Coの硝酸塩と SrCl_2 を混合し、凍結乾燥法を行うことで合成した。この粉体を1200°Cで焼成すると、Srが固溶した

SSCが得られた。これを空気極とし、電解質にSDC、燃料極にNi-SDCを用いた単セルを作製した。3%加湿の水素燃料を用いて、600°Cと800°Cで発電実験を行った。最大出力密度112 mW/cm² (800°C) と13 mW/cm² (600°C) が測定された。発電中の電流-電圧特性及び交流インピーダンス測定より抵抗成分の分離を行った。オーム抵抗と過電圧の分離は、直流法と交流法を併用することで解析することができた。本実験による結果では、空気極によるオーム抵抗が出力損失に支配的であることが分かった。電流密度が小さい領域では空気極の過電圧が大きくなり、電流密度が大きい領域では燃料極による過電圧が大きくなった。

第4章では、空気極のストロンチウム固溶サマリウムコバルタイト (SSC) に電子導電性の高い酸化ルテニウム (RuO₂) を添加することで、発電性能の向上を目指すとともに発電特性を評価した。SSC-RuO₂系空気極は、SSC:RuO₂=50:50 vol%の混合粉体を900~1000°Cで焼成して合成した。電解質にSDC、燃料極にNi-SDCを用いた。3%加湿の水素燃料を用いた800°Cでの発電実験で、最大出力密度170 mW/cm²が測定され、出力向上が確認された。発電中の電流-電圧特性及び交流インピーダンス測定から、オーム抵抗は次の順に小さくなった。電解質>燃料極>空気極。また、反応にともなう過電圧の抵抗は上記のオーム抵抗より小さくなった。過電圧は燃料極より空気極で小さくなった。出力向上には、燃料極付近に存在する水蒸気の関与が示唆された。

第5章では以上の結果を総括し、今後、取り組むべき研究の方向性を示した。サマリウム固溶セリアを電解質とする発電の出力損失は、空気極や燃料極のオーム抵抗及び過電圧に大きく依存した。空気極の電子導電性を高めることで出力は向上したが、電解質の電子導電性も増加した。今後、空気極及び燃料極付近における酸素分圧の影響、参照極と各電極の接続から得られる情報を明確にする必要がある。これによって、反応の素過程とSOFCの出力損失の原因を明らかにし、改善策を考える必要がある。また、薄い電解質の作製も重要な課題である。このことにより低温作動が可能となる。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第228号	氏名	吉村 幸雄
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	末吉 秀一	土井 俊哉
		堀田 照久	

学位論文題目 サマリウム固溶セリアを電解質とする固体酸化物形燃料電池の電気化学特性
(Electrochemical Properties of Solid Oxide Fuel Cell with Sm-Doped Ceria Electrolyte)

審査要旨

本論文は、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の材料開発とその発電特性を研究したものである。サマリウム固溶セリア (SDC) を電解質とする単セルの発電と電流-電圧特性及び交流インピーダンス測定結果から各種の抵抗成分を解析したもので、全文は5章より構成されている。

第1章は序論で、燃料電池の種類と性質を紹介した。発電出力が大きく、高温で作動する固体酸化物形燃料電池において、電解質の材料、形状及び製造プロセスの比較を行った。国内外の研究の現状と問題を解説した。これに基づき本研究の目的及び方向性について述べた。

第2章では、SDC合成に対して2種類の出発原料を用いて生成相と焼結性の比較を行った。出発原料にはシュウ酸塩共沈法のサマリウム固溶セリアと、 Sm_2O_3 と CeO_2 の酸化物混合粉体を用いた。酸化物混合粉体では 1500°C 以上の焼結で Sm_2O_3 は CeO_2 に固溶し、緻密な $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 組成の電解質を得ることができた。シュウ酸塩共沈法によるSDCでは、 $600\sim 1500^\circ\text{C}$ の焼結で $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の単相を得た。両方の出発原料において、割れや反りのない直径150 mm、相対密度98%以上の高密度の焼結体を形成できた。共沈法による出発原料では、酸化物混合粉体に比べて均質 ($1\sim 2\mu\text{m}$) な粒子を持つ焼結体が得られた。

第3章では、サマリウム固溶セリアを電解質とするSOFCの発電特性について調べた。空気極には、ストロンチウム固溶サマリウムコバルタイト ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$: SSC) を取り上げた。本実験ではSm、Coの硝酸塩と SrCl_2 を混合し、凍結乾燥法を行うことで合成した。この粉体を 1200°C で焼成すると、Srが固溶したSSCが得られた。これを空気極とし、電解質にSDC、燃料極にNi-SDCを用いた単セルを作製した。3%加湿の水素燃料を用いて、 600°C と 800°C で発電実験を行った。最大出力密度 112 mW/cm^2 (800°C) と 13 mW/cm^2 (600°C) が測定された。発電中の電流-電圧特性及び交流インピーダンス測定より抵抗成分の分離を行った。本実験による結果では、空気極によるオーム抵抗が出力損失に支配的であることが分かった。

第4章では、SSCに電子導電性の高い酸化ルテニウム (RuO_2) を添加した空気極を用いた電池で、最大出力密度 170 mW/cm^2 (800°C) が測定された。オーム抵抗は、電解質>燃料極>空気極の順で小さくなることが分かった。また、この空気極での過電圧はほとんど0 Vとなった。

第5章では以上の結果を総括し、今後、取り組むべき研究の方向性を示した。

以上、本論文はサマリウム固溶セリアを電解質とする燃料電池に関し、発電中の出力損失の要因を明らかにし、学術的に高く評価できる。よって、審査委員会は博士 (工学) の学位論文として合格と判定した。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 228 号	氏名	吉村 幸雄
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	末吉 秀一	土井 俊哉
		堀田 照久	

平成18年2月10日に審査員4名とその他13名の聴講者に対して、吉村氏の論文発表会が開催された。吉村氏が申請論文の内容について約30分の説明を行い、その後、論文内容に対する質疑応答が行われた。質疑応答の主要なものは以下のとおりである。

1. 空気極のストロンチウム固溶サマリウムコバルタイト (SSC) にRuO₂を混合したことで過電圧が低下したメカニズムは？
(答) 過電圧は反応にともなう抵抗に由来する。SSCは酸化物イオンと電子の混合導電体である。RuO₂はSSCに比べると2桁ほど抵抗率が低い。そのため、RuO₂を混合することで電極の電子伝導度が高くなり、酸素との反応がスムーズに進み、過電圧が低くなった。さらに、SSCとRuO₂との界面が増え、酸素との反応場が増えたことも一因である。
2. SSC-RuO₂空気極では過電圧が0Vになっている。交流インピーダンス結果はどうなっているか？
(答) SSCを空気極に用いたときの結果に比べると、抵抗値は一桁ほど小さくなっている。複素インピーダンスの測定で半円が観察された。このコール・コールプロットのオーム抵抗分の電圧降下と空気極での電圧降下はほとんど等しくなった。従って、発電中の過電圧は0Vと解析された。
3. SSCとSSC-RuO₂空気極の交流インピーダンス測定で、容量成分は変化しているのか？
(答) それらの比較は行っていない。後ほど確認する。
4. 同じセル構造で、出力密度は他の文献値より小さくなっている。どこが異なるのか？また、燃料極におけるNiの混合量の違いはあるか？
(答) 本実験では、SSC単一相を合成した。しかし、SSCの過電圧と電気抵抗が他の報告より大きくなった。このことから、出力には電解質ではなく電極が影響している。電解質との反応相や剥離はないことを確認しており、電解質との界面の影響は少ない。燃料極のNi量の違いについては調査する。
5. SSC-RuO₂空気極のセルで開放起電力が低い。なぜか？
(答) 燃料極付近において水蒸気の拡散速度が遅く、酸素分圧が高くなったと推測している。電極構造を制御することで、改善が図られると思われる。
6. 発電出力を向上させるには、電極構造はどうあるべきか？
(答) 出力を向上させるために電解質の薄膜化が行われている。そのためには、電極を支持体として用いなければならない。電極には、力学的な強度と素早い表面反応が求められる。反応は電解質近傍で起こり、厚すぎるとガスの拡散が難しくなる。
7. 反応の素過程と等価回路の関係はどうなっている？
(答) ひとつの素過程を抵抗とコンデンサの並列回路として仮定している。5つほどの素過程を推測している。①酸素の気相拡散、②吸着・脱離、③空気極上での解離と表面拡散、④空気極内での酸化物イオンの拡散、⑤電解質への酸化物イオンの拡散。しかし、素過程と等価回路を対応させることは実験的には難しい。

上記のように申請者に与えられた質問に対して明瞭かつ的確に回答した。これらの質疑応答の学術レベルは高いものであった。以上に基づき、4名の審査員は申請者が大学院後期課程修了者としての学力を有しており、最終試験を合格と判定した。