

学位論文の要旨

氏名	下之菌 太郎
学位論文題目	希土類固溶セリアの電気化学的性質と固体酸化物形燃料電池への応用

固体酸化物形燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC) は、化学エネルギーを電気エネルギーに直接、変換することで高効率な発電が可能である。SOFCは、酸化物イオンの拡散を高めるために約1273 Kで作動する。SOFCの作動温度の低下は、固体電解質の酸化物イオン伝導度の増加及び電解質厚さの減少により達成される。作動温度の低下は、SOFCの寿命の増加を引き起こす。また、構成材料の選択肢を広げる。希土類固溶セリア (rare earth-doped ceria, RDC) は、従来型のSOFCの電解質であるイットリア安定化ジルコニアより高い酸化物イオン伝導度を示す。しかし、この材料は低酸素分圧領域でセリアの還元 ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) にともなう電子伝導度の増加が報告されている。一方で、作動温度の低下は、電解質のオーム抵抗と電極の過電圧を増加させる。本論文では、RDCの電子伝導度、異なる正極を有するSOFCの電気化学特性及びドクターブレード法による電解質薄膜の作製と負極支持型SOFCの発電性能を研究した。

第1章は序論である。SOFCの実用化と発電性能の改善に関する問題及び本研究の目的が記述された。

第2章では、RDCの電子伝導度が研究された。 $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ (La-doped ceria, LDC) の電子伝導度は、Hebb-Wagnerイオンブロッキングセルを用いて直流分極法により773 - 1073 Kの温度範囲で測定された。 $\ln \sigma_e$ (電子伝導度) - E (電圧) 間で予想される線形関係が、0.2 - 1.0 Vの電圧範囲でLDCにおいて測定された。LDCの電子伝導度は、高酸素分圧下 ($P_{O_2} = 10^{-2} - 10^{-8}$ Pa) において $P_{O_2}^{-1/4.3} \sim P_{O_2}^{-1/4.6}$ に比例し、低酸素分圧下 ($P_{O_2} = 10^{-7.5} - 10^{-22}$ Pa) において $P_{O_2}^{-1/6.7} \sim P_{O_2}^{-1/7.1}$ に比例した。電子伝導の活性化エネルギーは、 $10^{-2} - 10^{-14}$ Paの酸素分圧下で1.87 - 1.94 eVであった。 $\log \sigma_e - \log P_{O_2}$ プロットにおいて0.21 - 0.27の傾きを示すホール伝導が、 $10^2 - 10^5$ Paの酸素分圧で測定された。測定された電子伝導度と報告された酸化物イオン伝導度の比較から得られたLDCの酸化物イオン輸率は、773 - 1073 Kの温度で0.96 - 1.00であり、以前報告された値に比べて非常に高い。これらの結果は、サマリウム固溶セリア (Sm-doped ceria, SDC) とガドリニウム固溶セリア (Gd-doped ceria, GDC) において以前報告されたデータと比較された。GDCにおいて報告された電子伝導度は、本章のLDCの電子伝導度と近い値を示した。しかしながら、報告されたSDCは、本章のLDCより高い電子伝導度を示した。

第3章では、高い電気伝導度をもつインジウム錫酸化物 (indium tin oxide, ITO)、 SrRuO_3 、 Co_2RuO_4 が、電解質にGDCと負極にNi-GDCをもつSOFCの正極として研究された。これらのSOFCの電気化学特性は、3 vol%加湿水素燃料を用いて873と1073 Kで測定され、正極に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)をもつSOFCの電気化学特性と比較された。正極にITO, SrRuO_3 , Co_2RuO_4 , LSCFをもつSOFCの開回路電圧は、1073 Kでそれぞれ、0.82, 0.82, 0.57, 0.79 Vであり、最大出力密度は、1073 Kでそれぞれ、71, 328, 183, 113 mW/cm^2 であった。ITO, SrRuO_3 及びLSCF正極での電圧降下は、Ni-GDC負極での電圧降下に比べて大きい。一方で、 Co_2RuO_4 正極での電圧降下は、Ni-GDC負極での電圧降下に比べて小さい。オーム抵抗は、 $\text{Co}_2\text{RuO}_4 < \text{SrRuO}_3 < \text{LSCF} < \text{ITO}$ の順に大きくなり、過電圧は、 $\text{SrRuO}_3 < \text{Co}_2\text{RuO}_4 < \text{LSCF} < \text{ITO}$ の順に大きくなった。 SrRuO_3 粉体は、1073 KでGDC粉体と反応しなかった。一方で、 Co_2RuO_4 粉体は、1073 KでGDC粉体と反応し、 Co_3O_4 と $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を生成した。それゆえ、 SrRuO_3 は、低い過電圧及びGDC電解質との化学的な高い適合性の観点から低温SOFCの正極として有望な材料である。

第4章では、Ni-GDC負極で支持されたGDC電解質薄膜が、ドクターブレード法により作製され、正極に SrRuO_3 をもつ負極支持型SOFCの電気化学特性が、3 vol%加湿水素燃料を用いて773-1073 Kの温度範囲で測定された。開回路電圧は、773, 873, 973, 1073 Kでそれぞれ、0.23, 0.46, 0.55, 0.57 Vであった。最大出力密度及び相当する電流密度は、773, 873, 973, 1073 Kでそれぞれ、15 mW/cm^2 と121 mA/cm^2 , 100 mW/cm^2 と439 mA/cm^2 , 234 mW/cm^2 と757 mA/cm^2 , 381 mW/cm^2 と1154 mA/cm^2 であった。正極での電圧降下は、電池全体の電圧降下とほぼ等しい。負極での電圧降下は、非常に小さい。正極での電圧降下に占める過電圧の割合は、温度の増加に伴い増加した。

第5章では、3章と4章で測定されたSOFCの正極での酸素分子と電子の反応機構が、正極で測定されたACインピーダンススペクトルに基づいて議論された。ITO, SrRuO_3 , Co_2RuO_4 正極のACインピーダンスは、酸化剤として空気と燃料として3 vol%加湿水素を供給する発電条件下、773 - 1073 KでGDC電解質上のPt参照極を用いて測定された。ITO及び SrRuO_3 正極のACインピーダンススペクトルは、低い直流電流下で一つの容量性円弧を示し、高い直流電流下で二つの容量性円弧を示した。測定されたACインピーダンススペクトルは、オーム抵抗と抵抗-容量並列回路からなる等価回路でフィッティングされた。容量性円弧から得られた抵抗は、本章で提案された反応機構に基づいて議論された。高周波数領域と低周波数領域の容量性円弧は、それぞれ、 $10^{-6} - 10^{-3} \text{ F}$ と $10^{-1} - 10^2 \text{ F}$ の容量値を示し、電流密度に無関係であった。高周波数の容量及び抵抗は、電極-電解質-空気の三相界面から電解質内部への酸化物イオンの拡散プロセスに対応する。低周波数の容量及び抵抗は、三相界面から電解質表面へ広がった酸化物イオンの電解質内への拡散に対応する。

第6章では、以上の結果を総括し、今後に残された研究について記述した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第279号	氏名	下之菌 太郎
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	堀田 照久	土井 俊哉
		鮫島 宗一郎	

学位論文題目 Electrochemical Properties of Rare Earth-Doped Ceria and Its Application to Solid Oxide Fuel Cell

(希土類固溶セリアの電気化学的性質と固体酸化物形燃料電池への応用)

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、希土類固溶セリア (rare earth-doped ceria, RDC) の電子伝導度を測定することにより、RDCの固体酸化物形燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)電解質としての利用可能な温度範囲と酸素分圧範囲を明らかにした。また、SrRuO₃がRDC電解質の新規の正極材料として研究され、高い電極性能を示すことを明らかにした。さらに、RDC電解質を薄膜化することにより、SOFCの出力の向上を検討した。

第1章はSOFCの実用化と発電性能の改善に関する問題及び本研究の目的が記述された。

第2章では、RDCの電子伝導度が研究された。Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} (La-doped ceria, LDC) の電子伝導度が、Hebb-Wagner イオンブロッキングセルを用いて直流分極法により773 - 1073 Kの温度範囲で測定された。LDCの電子伝導度は、高酸素分圧下 (P_{O₂} = 10⁻² - 10⁻⁸ Pa) においてP_{O₂}^{-1/4.3} ~ P_{O₂}^{-1/4.6}に比例し、低酸素分圧下 (P_{O₂} = 10^{-7.5} - 10⁻²² Pa) においてP_{O₂}^{-1/6.7} ~ P_{O₂}^{-1/7.1}に比例した。電子伝導の活性化エネルギーは、10⁻² - 10⁻¹⁴ Paの酸素分圧下で1.87 - 1.94 eVであった。測定された電子伝導度と報告された酸化物イオン伝導度の比較から得られたLDCの酸化物イオン輸率は、10⁻⁵ Paの酸素分圧下、773 - 1073 Kの温度範囲で0.96 - 1.00であった。

第3章では、高い電子伝導度を示すインジウム錫酸化物 (indium tin oxide, ITO)、SrRuO₃、Co₂RuO₄が、電解質にGDCと負極にNi-GDCを用いたSOFCの新規の正極として研究された。これらの正極の電気化学特性は、873と1073 Kで測定され、よく研究されている正極候補材料のLa_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) と比較された。オーム抵抗は、Co₂RuO₄ < SrRuO₃ < LSCF < ITOの順に大きくなり、過電圧は、SrRuO₃ < Co₂RuO₄ < LSCF < ITOの順に大きくなった。SrRuO₃粉体は、1073 KでGDC粉体と反応しなかった。一方で、Co₂RuO₄粉体は、1073 KでGDC粉体と反応し、Co₃O₄とGd₂Ru₂O₇を生成した。それゆえ、SrRuO₃は、低い過電圧及びGDC電解質との化学的な高い適合性の観点から低温SOFCの正極として有望な材料である。

第4章では、NiO-GDCに支持されたGDC電解質薄膜が、ドクターブレード法により作製された。さらに、正極にSrRuO₃を用いた負極支持型SOFCの電気化学特性が、3 vol%加湿水素燃料を用いて773 - 1073 Kで測定された。開回路電圧は、773, 873, 973, 1073 Kでそれぞれ0.23, 0.46, 0.55, 0.57 Vであり、電解質の電子伝導度を考慮して計算される値よりも低かった。低い開回路電圧は、電解質の電子導電性により生じる内部電流の影響として考察された。最大出力密度及び相当する電流密度は、873 Kで100 mW/cm²と439 mA/cm²であり、1073 Kで381 mW/cm²と1154 mA/cm²であった。

第5章では、正極上の電気化学的反応機構が、3章と4章で測定された正極のACインピーダンススペクトルに基づいて議論された。厚さ約600 μmのGDC電解質上のITO及びSrRuO₃正極のACインピーダンススペクトルは、低い直流電流下で一つのキャパシティブループを示し、高い直流電流下で二つのキャパシティブループを示した。キャパシティブループは、電解質表面の拡散プロセスとして考察された。一方、負極支持型GDC電解質薄膜上のSrRuO₃正極のACインピーダンススペクトルは、低周波域にインダクティブループを示した。インダクティブループは、薄膜化により増加した内部電子電流の影響として考察された。

第6章では、以上の結果を総括し、今後に残された研究について記述した。

以上、本論文では、希土類固溶セリアの固体酸化物形燃料電池への応用に関して多くの知見を与えており、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する。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第279号	氏名	下之菌 太郎
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	堀田 照久	土井 俊哉
		鮫島 宗一郎	
<p>2008年2月7日に審査委員4名とその他11名の聴講者に対して、下之菌氏の論文発表会が開催された。下之菌氏が申請論文の内容について約45分の説明を行った。その後、その内容に対する質疑応答が45分間行われた。質疑応答の主要なものは以下の通りである。</p> <p>1. 薄膜電解質を用いたセルの開回路電圧の低下に対して、内部電流の増加の影響を考えているが、内部電流は電解質厚さのみに依存するか。 (答) 厚膜電解質と薄膜電解質を用いたセルの発電において酸素分圧などの条件は同じであるため、内部電流は電解質厚さのみに依存する。</p> <p>2. 薄膜電解質表面の走査型電子顕微鏡写真で観察される開気孔からのガスリークの影響は無いか。 (答) 排気ガスの流量は導入ガスの流量より2-3%低下しており、ガスリークが確認された。ガスリークはシール部分と開気孔のいずれの影響であるか判断できない。しかしながら、薄膜電解質の開気孔は、断面観察から貫通孔ではないと考えられる。</p> <p>3. 5章で提案された正極上の電気化学的反応機構の根拠はどこにあるのか。 (答) 正極で測定されたACインピーダンススペクトルから正極上の反応機構について考察した。しかしながら、提案された電解質表面上の酸化物イオンの拡散プロセスの実証はできなかった。</p> <p>4. 3章で調査された正極において、ACインピーダンススペクトルの解析はどうなっているか。 (答) GDC電解質との化学的な安定性及び電子導電性を示すという理由から、ITOとSrRuO₃の比較は容易である。ACインピーダンススペクトルから得られたオーム抵抗及び円弧部分の抵抗は、いずれもSrRuO₃正極においてITOよりも低下した。このことは、SrRuO₃正極の電子導電性が高いこと及びSrRuO₃正極上の反応が活性化されていることを示している。</p> <p>5. ITOとSrRuO₃のACインピーダンススペクトルに違いは見られるか。 (答) ITOとSrRuO₃のACインピーダンススペクトルは似ており、これらの正極は類似の反応機構であると考えられる。</p> <p>6. SrRuO₃正極のACインピーダンススペクトルにおいて、新たな円弧が生じるときの参照極に対する正極の電位はどの程度か。La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM)などで報告されている高過電圧下で生じる酸素空孔によるLSM内の酸化物イオンの導電パスについてはどのように考えているか。 (答) 100 mV程度であり、新たな円弧を生じるときの還元雰囲気はそれほど強くない。したがって、SrRuO₃内の酸素空孔の生成が、新たに生じた円弧に及ぼす影響は小さいと考えられる。</p> <p>上記のように下之菌氏は、与えられた質問に対して得られたデータを基に妥当な回答を行った。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名の審査委員は申請者が大学院博士後期課程修了者としての学力を有していると判断し、最終試験を合格とした。</p>			