

## 審査の結果の要旨

氏名 川島 健

天然ガスは化石燃料の中で温室効果ガスの排出が最も少なく供給安定性に優れ、低炭素社会の早期実現に向けた重要なエネルギー源である。この天然ガスを高効率で電力と熱に変換できる分散型コジェネレーションシステムの中核技術が、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池である。高温で運転される固体電解質形燃料電池(SOFC)は発電効率と熱回収を合わせた総合効率が高く、機器構成が単純で低コスト化に有利であることが知られているが、発電効率と耐久性のさらなる向上が課題である。発電効率向上のためには、電解質抵抗と電極過電圧(分極)の改善による内部抵抗の低減が必要であり、特にアノードの性能向上が大きな課題である。商品化されたSOFCのアノード材料には、多孔質Ni/YSZ(イットリア安定化ジルコニア)サーメットが用いられているが、その高温熱物性や電極特性は組成や微細構造に大きく依存する。本研究はサーメットアノードの性能向上を目的として、電気伝導度、熱膨張率、熱伝導率といった運転条件におけるコンポジットの諸物性と組成、NiとYSZの粒径、気孔率の関係を明確化するとともに、優れた電気化学特性とコンポジットの諸特性の最適化をともに実現するためのサーメット材料の設計指針を明らかにしたものであり、6章から構成される。

第1章は緒論であり、本研究の背景となる分散型コジェネレーションシステムの中核技術としての燃料電池の位置づけ、高温で運転するSOFCの材料構成とその特徴、電池構成材料に要求される電気、機械、熱的特性について概観している。また本研究で対象とするサーメットアノード材料の諸特性と組成、原料性状の関係に関する既往の研究を総括し、アノード材料の設計指針検討の必要性を指摘するとともに、本研究の目的を述べている。

第2章では、Ni、YSZ、空隙から構成されるサーメットアノードのパーコレーション(浸透)による電気伝導について検討している。ガス浸透チャンネルが十分に存在する多孔質Ni/YSZサーメットでは、イオン伝導と電子伝導の二重浸透状態の実現が必要であるが、中間組成付近ではNi浸透クラスタ形成によって支配されることを電気伝導度測定から示すとともに、モンテカルロシミュレーションにより解析した。様々な粒径と組成比を有するサーメットについての実験結果から、アノード全体にわたるNi浸透クラスタが

形成される浸透閾値 (Ni体積分率) が単純立方格子の理論値である0.32と一致することを確認した。また有効媒質理論および修正有効媒質理論から組成、気孔率を変数とする電気伝導度の近似式を導出し、実測値との比較によりその有効性を確認した。

第3章では、多孔質Ni/YSZサーメットの298~1273 Kにおける平均熱膨張率の組成依存性が、混合則から僅かに負に偏倚することを明らかにするとともに、NiとYSZの熱膨張率の相違による残留応力を評価した。X線応力測定より、Niに引張応力、YSZに圧縮応力が存在するが、気孔による多孔体の弾性定数の低下や空隙の緩衝による応力緩和が起こるために、理論予測値の1/4~1/20程度の残留応力になることを見出した。この結果より、SOFCの起動・停止に伴う温度変化ではアノード破壊が生じないと推定した。

第4章では、SOFCの温度分布解析に必要な多孔質Ni/YSZサーメットの比熱、熱拡散率、熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定し、任意の組成、気孔率を有する多孔質サーメットの熱伝導率の近似式を単純立方格子に対する修正有効媒質近似によって導出するとともに、実測値と比較してその妥当性を確認した。比熱、熱伝導率は正の温度依存性を示すがその変化は小さく、熱拡散率は温度依存性を示さない。比熱は気孔率に依存せず、NiとYSZ組成に対する混合則が成立するが、熱拡散率と熱伝導率は気孔率の増大とともに急激に低下することが明らかになった。

第5章では、多孔質Ni/YSZサーメットを構成するNiとYSZの粒径とアノード過電圧の関係を直流分極測定により調べ、Butler-Volmer式で表現される電極反応パラメータを推定するとともに、アノード反応サイトである三相界面 (TPB) の長さとの関係、粒径の関係を単純立方格子に対するモンテカルロシミュレーションにより検討した。さらに計算より求めたTPB長と電極反応パラメータから、アノード過電圧をNiとYSZの初期粒径により表すことができることを示した。提案した計算式は粒径の比較的大きな領域で実測値と良い一致を示すが、粒径が小さい領域では二次粒子形成が起こるために偏倚が生じた。

第6章では第1章から第5章までを総括し、本研究で得られた成果をまとめるとともに、SOFC実用化に向けた開発における本研究成果の貢献について総括した。

以上をまとめると、本研究はSOFCの最適アノード設計に不可欠な多孔質Ni/YSZサーメットの複合材料としての特性と構成材料の関係を統一的に理解する方法を示すとともに、分極抵抗低減のためのアノード材料の満たすべき条件を明らかにしたものである。その成果はグリーンエネルギーデバイスの材料設計に資するものであり、材料工学に対する貢献は大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。