

論文の内容の要旨

論文題目：

Development and Characterization of Ruthenium Based Anodes for Direct Methane Low Temperature Thin Film Solid Oxide Fuel Cells

(メタン直接改質低温薄膜固体酸化物形燃料電池のルテニウム系燃料極開発とその特性評価)

氏名： 高 木 裕 登

1. 序論

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は近年 1-100kW の発電用から数 10W のポータブル用等まで多様な用途の広がりを見せている。ただし、本格的市場拡大のためにはシステムの一層の簡素化、低コスト化が欠かせない。一般的に燃料電池は水素を燃料とするが、メタンを始めとした入手性に優れた炭化水素系燃料への適合が望まれる。現状の SOFC システムは水素を精製する燃料改質器を搭載することが多く、システム複雑化とコスト増加の要因となっている。また SOFC は通常 800℃ 程度の高温で動作するため安価なステンレス材料を使えない、断熱と熱交換機構のコストが高い等の課題がある。本研究では低温動作可能、かつ直接メタン供給可能な薄膜 SOFC (μ SOFC) の実現を目指し開発を行った。シリコンプロセス技術を用いることにより電解質を 100nm オーダーまで薄膜化しイオン伝導抵抗を低減、ルテニウム (Ru) 系ナノ構造化多孔質燃料極を用いることにより低温域での直接メタン酸化を目指す。Ru は高い融点を持ち、ナノ構造安定性に優れると考えられる。また水蒸気改質等の炭化水素反応系に優れた触媒作用性を持つことも知られている。

2. μ SOFC 熱・電気化学連成シミュレーションモデルの開発

まず発電時の μ SOFC 薄膜温度を評価するため熱・電気化学連成計算モデルを開発、各運転条件下での評価を行った。簡単のため形状は 1 次元円盤型とした (図 1)。 μ SOFC 発電部の厚みは $\sim 100\text{nm}$ で熱容量が小さく、局所セル温度が大きく変化する可能性がある。伝熱機構としてはカソードからの輻射、面内熱伝導、燃料流れとの強制対流熱伝達を考慮、電気化学機構として局所温度に依存した電流-電圧特性、電気化学的損失とオーム抵抗損失による局所発熱を考慮した。以下の条件のセル温度分布への影響を検討した。

- 発電電圧の影響：放射係数 0.3、セル電圧 0.5-0.9V では輻射により中央温度は壁部よりも低くなった。セル発熱は相対的に小さく、輻射放熱分はほぼ壁部からの熱伝導で補われる。セル電圧 0.3V では発熱が大きくなり中央部温度が上昇する (図 2)。

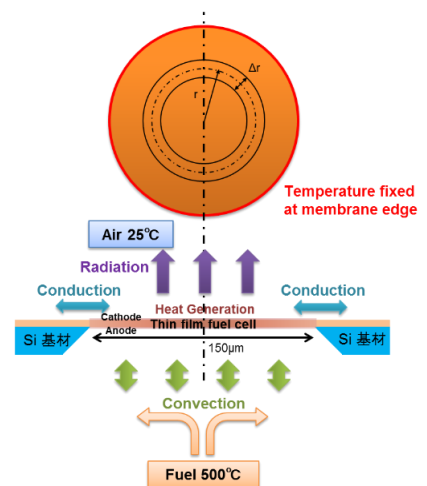


図 1 μ SOFC 熱計算モデル

- 壁部温度の影響：上記同様、セル電圧 0.7V 時には輻射により壁部温度に関わらず中央部は低めとなる。
- 放射係数の影響：セル温度分布は放射係数の影響を強く受け、セル電圧 0.7V 時に放射係数を 0.1 とすると中央部温度低下は 1°C となる。放射係数 0.6 の場合、同温度低下は 10°C である。放射係数を 0 とした場合、中央部温度は壁部に対して 1°C 高くなる。この場合、面内熱伝導により熱が壁部方向に除去される (図 3)。

本研究の発電条件内でのセル温度変化は±10°C程度であり、影響は比較的小さいことが分かった。熱収支にはカソード電極輻射放熱と面内熱伝導が大きく寄与しており、必ずしも薄膜内の発熱が支配的とならない。

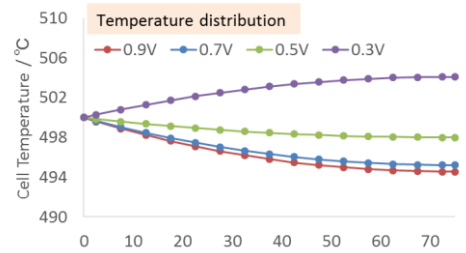


図 2 セル温度 発電電圧依存性

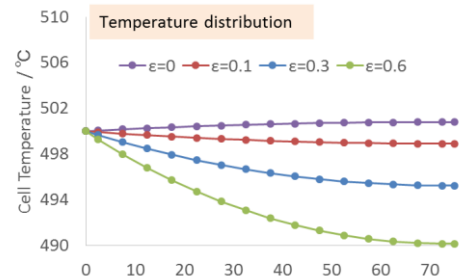


図 3 セル温度 放射係数依存性

3. Ru 金属燃料極の開発

Ru 燃料極を用いた μ SOFC 開発は著者の知る限り世界初であり知見も極めて限られているため、まず Ru 薄膜単体の特性を評価した。具体的には Ru 薄膜を DC スパッタにより基材上に作製、ナノ構造、面内電気伝導、疎密度等物性とプロセスパラメータとの関連性を明らかにした。また発電温度下でのナノ構造安定性評価を行った。続いて Ru 燃料極 μ SOFC (図 4) を作製、様々な燃料供給下での発電特性評価を行った。製膜パラメータの最適化により直接メタン供給、セル温度 500°C で開放電圧 0.96V、出力密度 440 mW/cm² を実現した (図 5)。

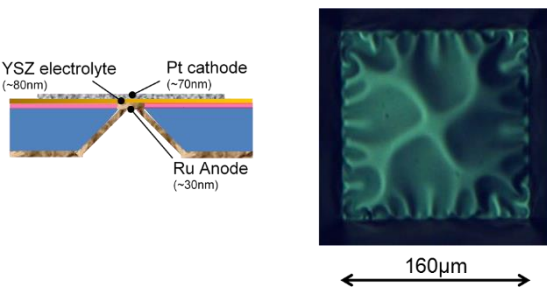


図 4 Ru 燃料極 μ SOFC 外観

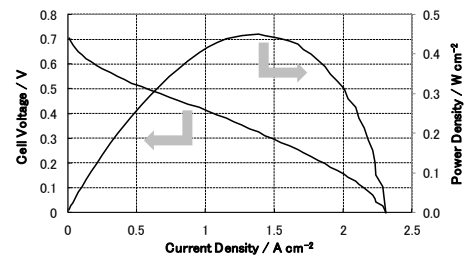


図 5 メタン供給下での発電性能

良好な初期性能試験結果を受けて定電圧発電試験を行ったところ、20-40 分間隔の準周期的な電流振動が観察された (図 6)。水素燃料発電時にはこの振動現象は見られなかった。発電後の電極表面状態を X 線光電子分光法 (XPS) により観察したところ、供給燃料の違い (メタン、水素) により表面酸化状態に顕著な違いがあることが確認された (図 7)。メタン供給下では表面酸化が促進されたのに対し、水素供給下では還元が進むことが分かった。電流振動現象発現中に測定した電流-電圧特性から見かけ交換電流密度の変化

に関する考察を行い、上記電極酸化状態と合わせて分析することにより、Ruの表面酸化と触媒活性低下、アノード分極増加と燃焼反応着火が相互に関係した振動メカニズムを考察した。(図8)

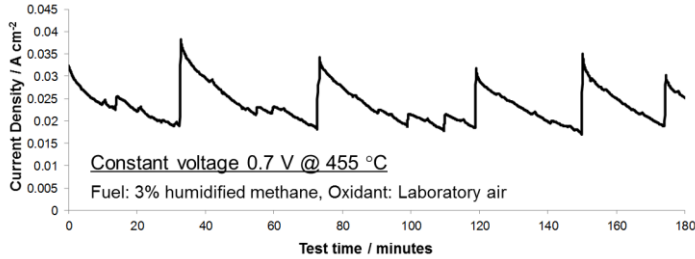


図6 定電圧発電時の電流振動現象

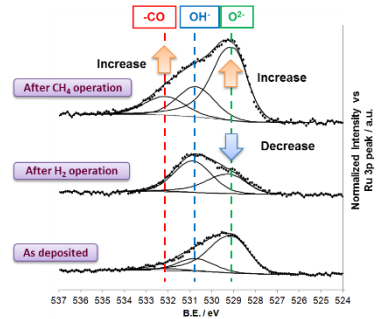


図7 燃料種による電極酸化状態の違い

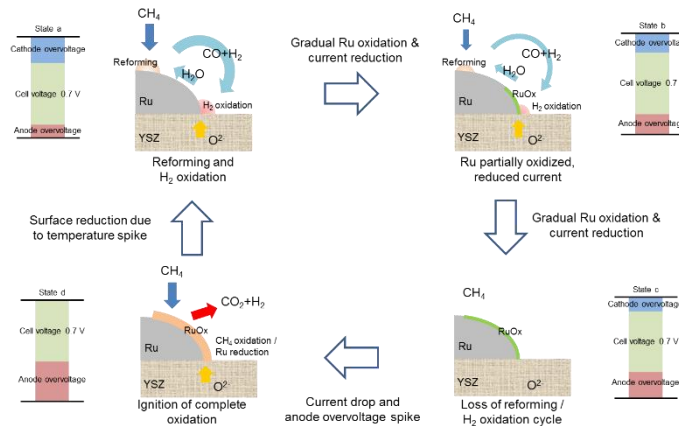


図8 電流振動現象メカニズムの提案

4. Ru-CGO 複合燃料極の開発

Ru電極の発電環境下におけるナノ構造安定性を改善するため、Ru-ガドリニア添加セリア(CGO)複合電極の開発を行った。金属-酸化物複合電極は、純金属電極と比較して構造安定性が高く、従来SOFCではNi-YSZ複合電極がよく用いられる。本研究ではCGOの持つ酸化物イオン伝導性、水素、炭化水素に対する酸化反応活性に着目し、Ruとの複合薄膜電極開発を目指した。まず共スパッタにより作製した複合薄膜単体の組成、ナノ構造、結晶相、電気伝導度の評価を行った。その結果、RuとCGOは分離した相として薄膜内に存在し、スパッタ出力比により組成を制御でき、またスパッタ圧力により薄膜多孔度を制御できることが分かった。作製した複合薄膜と金属Ru薄膜のナノ構造安定性を評価したところ、面内電気伝導性、ナノ構造変化いずれも複合薄膜が優れていることが分かった。

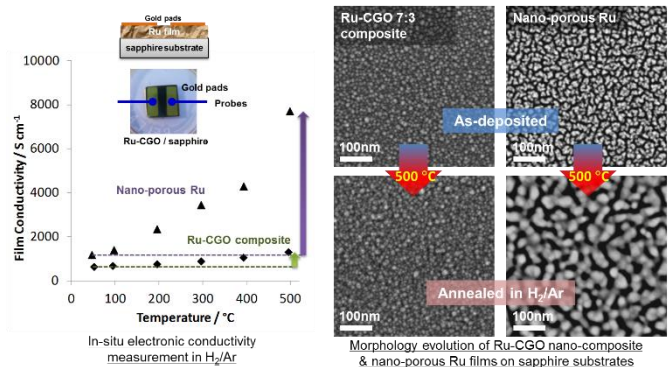


図9 Ru-CGO 薄膜のナノ構造安定性評価

た (図9)。

薄膜特性評価後、Ru-CGO 複合燃料極 μ SOFC を作製、薄膜ナノ構造、熱機械的安定性、発電特性等の評価を行った。 μ SOFC 上の複合薄膜は基材上薄膜と同等の滑らかな構造を示した。スパッタ圧力 10mTorr で製膜した複合燃料極 μ SOFC は昇温、メタン供給時に破断することが多いことが分かった。スパッタ圧力を 40mTorr とすることで薄膜多孔度を改善することができ、該条件で μ SOFC を作製したところ機械的に安定した動作を示した (図10)。さらに Ru-CGO 組成を最適化、セル温度 500°C、直接メタン供給で開放電圧 0.97V、出力密度 275mW/cm² を達成した (図11)。発電前後のアノード電極を分析したところ、Ru-CGO アノード電極では形態変化が抑制され構造安定性の改善が確認された。

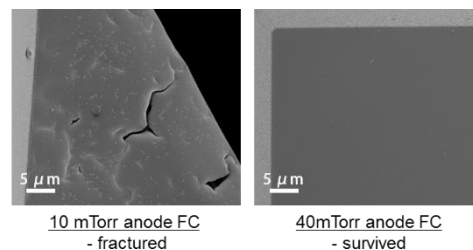


図10 μ SOFC 機械的安定性の改善

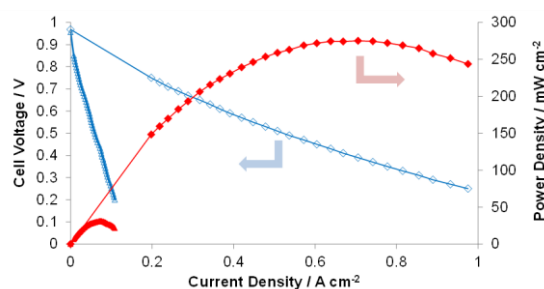


図11 Ru-CGO μ SOFC 発電特性

5. 結言

本研究では直接メタン供給可能な μ SOFC の実現を目指し、Ru 系薄膜電極の開発を行った。まず発電時の薄膜温度場をするため、 μ SOFC の熱・電気化学連成次元計算モデルを開発、局所温度と電流密度分布の評価を行った。カソード電極からの輻射伝熱と薄膜面内方向の熱伝導が支配的メカニズムであり、局所温度分布は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 程度であることが分かった。ナノポーラス Ru 電極を適用した μ SOFC では 500°C 領域、直接メタン供給下で $>400\text{mW}/\text{cm}^2$ の出力密度を達成した。定電圧発電時に準周期的電流振動現象が観察されたため、電極表面酸化状態の変化に基づいた振動メカニズムの考察を行った。さらに電極ナノ構造の安定化を目指し、Ru-CGO 複合電極の開発を行った。発電温度でのナノ構造安定性を評価したところ、複合電極は金属電極と比較して面内電気伝導度の変化が 1/10 以下であり、形態変化が効果的に抑制された。薄膜多孔度の最適化により発電環境下の面内応力を制御、 μ SOFC のアノード電極として適用し、直接メタン供給下で $275\text{mW}/\text{cm}^2$ の出力密度を得た。発電後の電極形態変化を金属電極と比較したところ、複合電極の優れた形態安定性が確認された。本研究の Ru 系アノードを用いた μ SOFC により 500°C 領域での直接メタン供給発電の可能性が示され、今後大面積化等の課題を解決することにより新たな発電デバイスの創出に寄与すると考えている。