

審査の結果の要旨

氏名 高木 裕登

本論文は、固体酸化物形燃料電池（SOFC）の本格的市場拡大のためのシステムの簡素化および低コスト化を図るために、500°C程度の低温作動と燃料改質器が不要な直接メタン供給可能な薄膜 SOFC (μ SOFC) の実現を目的とした研究を纏めたものである。半導体製造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させつつ、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実現した。ルテニウムは高い融点を持ち、ナノ構造安定性に優れると考えられ、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が知られている。本論文は大きく三つの内容に分類される。第一に、薄膜 SOFC の熱-電気化学連成シミュレーションモデルにより測定時の温度条件を明確にし、第二に、ルテニウム金属燃料極の製造方法の確立およびその特性評価を行い、第三に、ルテニウムに混合伝導体酸化物であるガドリニア添加セリア (CGO) を混合したコンポジット燃料極の製造方法の確立およびその特性評価を行っている。

まず、 μ SOFC 発電部の厚みは 100nm 程度で熱容量が小さく、局所セル温度が大きく変化する可能性があるため、発電中の μ SOFC 発電部温度を評価するための熱-電気化学連成計算モデルを開発し、各運転条件下での評価を行っている。伝熱機構として輻射、面内熱伝導、燃料流れとの強制対流熱伝達を考慮し、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。その結果、本研究の発電条件内でのセル温度変化は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 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すること、必ずしも薄膜内の発熱が支配的とならないことを示した。

続いて、ルテニウム金属燃料極を作製するにあたり、ルテニウム薄膜単体の特性を評価した。具体的には、ルテニウム薄膜を DC スパッタにより基材上に作製し、ナノ構造、面内電気伝導抵抗、疎密度等の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。

続いてルテニウム燃料極マイクロ SOFC を作製し、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、直接メタン供給したセルは、温度 500°C で開放電圧 0.96V、出力密度 440 mW/cm² を実現した。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、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、具体的には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を明らかにしている。

さらに、ルテニウム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、ルテニウムとガドリニア添加セリア (CGO) コンポジット電極の開発を行い、その製造方法および特性を評価している。まず共スパッタにより複合薄膜単体を作製し、その組成、ナノ構造、結晶相、電気伝導度の評価を行ったところ、ルテニウムと CGO は分離した相として薄膜内に存在すること、スパッタ出力比により組成を制御できること、またスパッタ圧力により薄膜多孔度を制御できることを明らかにした。作製したコンポジット薄膜と金属ルテニウム薄膜のナノ構造安定性を評価し、面内電気伝導性、ナノ構造変化いずれもコンポジット薄膜が優れていることを示した。続いて、Ru-CGO 複合燃料極 μ SOFC を作製し、薄膜ナノ構造、熱機械的安定性、発電特性等の評価を行っている。スパッタ圧力を 40 mTorr とすることで薄膜多孔度を改善することができ、当該条件で μ SOFC を作製したところ機械的に安定した動作を確認し、セル温度 500°C、直接メタン供給で開放電圧 0.97V、出力密度 275 mW/cm² を達成した。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できることを示している。

以上のように、本研究では炭化水素燃料を直接利用できる μ SOFC を実際に製造し、それを用いてルテニウム触媒特有の電圧振動現象や、CGO とのコンポジット化による安定性向上など、工学的に重要な知見が得られている。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。