

## 論文の内容の要旨

論文題目 Ni/YSZ サーメットアノードの高温特性に関する研究

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。この天然ガスを需要地点において高効率で電力と熱に変換でき、大規模自然災害に対して強靱性を有する分散型コージェネレーションの導入促進が望まれている。その中核技術としてカルノーの制限を受けることなく、燃料のもつ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が注目されている。燃料電池の中でも高温で運転される固体電解質形燃料電池(SOFC)は、その高い発電効率と高温排熱から早期に広く普及することが期待されている。SOFC の発電効率と耐久性の更なる向上にはアノード設計が重要となる。アノード材料に用いられる Ni/YSZ (イットリア安定化ジルコニア) サーメットの材料特性は組成、微細構造に大きく依存する。従来の研究は、個々の特性の最適化に主眼が置かれ、アノードに課せられる種々の要件を総合的に考慮して最適化を図るものではなかった。本研究では Ni/YSZ サーメットについて、運転条件における電気伝導度、熱膨張率、熱伝導率といった高温特性と組成、粒径、気孔率の関係を明確化したうえで、電気化学特性に優れたアノードの作製条件を明らかにした。

第1章は緒論であり、本研究の背景となる分散型コージェネレーションの中核技術としての燃料電池の優位性とその種類、および高温で運転する SOFC への期待について述べた。次に SOFC の構成と電気化学理論にもとづく発電原理、開発の歴史、および電池構成材料に要求される電氣的、機械的、熱的性質について概観している。さらに本研究で対象としたアノード材料である Ni/YSZ サーメットの高温特性と組成、原料性状の関係に関する既往の研究について通覧し、最適なアノード設計に資する検討が未だ不十分なことを明確にした上で、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章ではアノード反応サイトである Ni, YSZ, 空隙で構成される有効な三相界面の形成を左右する Ni の繋がり状態を、電気伝導度測定、およびコンピューターシミュレーションにより定量的に解析した。また組成、気孔率の関数として抵抗分極、ジュール発熱の評価に不可欠な Ni/YSZ サーメットの電気伝導度近似式を導出した。電気伝導度測定から、アノード全体に渡る Ni の繋がり (浸透クラスター) が形成される最小の Ni 体積分率 (浸透閾値) が 0.32 であることを見出した。この浸透閾値は、単純立方格子のサイトパーコレーションモデルにもとづくモンテカルロシミュレーション結果 0.324 に一致することを明らかにするとともに、Ni/YSZ サーメットの伝導現象に対する同モデル適用の妥当性を確認した。シミュレーションにより浸透クラスターの形成に関与する Ni は、浸透閾値では含まれる Ni のうちの 20% にすぎないが、Ni 体積分率が 0.44 以上では含まれる Ni の 90% 以上と

なることを明らかにした。Ni/YSZ サーマットの電気伝導度は、1273 K では 1800 ks 間で約 30%経時的に低下するが、この電気伝導度の低下が Ni 粒子の進行による浸透クラスターの部分的切断により生じることを明らかにした。また YSZ 粒子よりも小さな Ni 粒子を用いることにより、浸透閾値が低下することを明らかにした。さらに有効媒質理論にもとづき導出した 1273 K における組成、気孔率を変数とする電気伝導度近似式の妥当性を実測値との比較により確認した。

第 3 章では Ni/YSZ サーマットの 298 K から 1273 K までの平均熱膨張率の組成依存性を明らかにするとともに、Ni と YSZ の熱膨張率のミスマッチに起因する残留応力を評価した。平均熱膨張率は組成に対して混合則から負に偏倚するが、その様相は Ni 体積分率 0.4 近傍を境に異なり、Ni 体積分率が 0.32 より小さい領域では偏倚の程度は大きく、Ni 体積分率の増加に対する熱膨張率増加は小さいが、Ni が浸透クラスターを形成する Ni 体積分率 0.44 以上では、混合則に漸近することを明らかにした。また 1273 K において焼鈍したサーメットについて 298 K において X 線応力測定を行い、Ni に引張応力、YSZ に圧縮応力が存在することを確認した。各粒子に静水圧的引張応力と圧縮応力のみが作用する条件のもとでの計算では Ni、YSZ とともに数 100 MPa の大きな残留応力の存在が予想されるが、実測値はいずれも計算値と符合は一致するものの、その値は約 4 分の 1 から 20 分の 1 以下であることを確認した。それゆえ固体酸化物形燃料電池の起動、停止にともなう昇温・降温においては熱膨張率のミスマッチによる Ni/YSZ サーマットアノードの破壊はないことを明らかにした。この理由は、Ni/YSZ が多孔体であるために計算に用いた緻密体の弾性定数に比較して多孔体の弾性定数が小さいこと、および空隙が緩衝帯として機能することによると推察した。

第 4 章では SOFC の温度分布解析に不可欠な Ni/YSZ サーマットの比熱、熱拡散率、熱伝導率を 1073K から 1273K においてレーザーフラッシュ法により測定し、さらに任意の組成、気孔率を有するサーメットの熱伝導率の近似式を導出した。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、200 K の温度変化に対して 3%にすぎないこと、熱拡散率の温度依存性がないことを明らかにした。また比熱の気孔率依存性はなく、組成に対して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に対して急激に低下することを明らかにした。種々の組成、気孔率を有する Ni/YSZ サーマットアノードから構成される SOFC の温度分布シミュレーションを可能とするために、単純立方格子モデルを適用して修正有効媒質理論にもとづき導出した 1273 K における組成、気孔率を変数とする熱伝導率近似式の妥当性を、実測値との比較により確認した。

第 5 章では分極の小さなアノードを作製するための原料に求められる条件を明らかにすることを目的として分極と粒径の関係、およびアノード反応サイトである三相界面(TPB)の長さとの関係、粒径の関係を電気化学測定、およびコンピューターシミュレーションにより検討した。組成一定 (Ni 体積分率 0.44) のもとでの直流分極測定から、分極と Ni 粒径、および YSZ 粒径の関係を明らかにし、電極反応パラメーターを決定した。次に単純立方格子モデルを適用したモンテカルロシミュレーションにより、単位体積当たり TPB 長と組成、Ni 粒径、および YSZ 粒径の関係を明らかにした。さらに TPB 長の計算結果と電極反応パ

ラメーターにもとづき、分極と粒径の関係式を導出し、粒径の比較的大きな領域で、計算値と実測値が一致することを確認した。本式により、所定の値以下に分極を抑制するための粒径条件を明らかにした。また、粒径の小さな領域で計算値が実測値から乖離する理由が、粒径が小さくなると強固な二次粒子を形成するためであることを確認した。

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た。

以上、本研究では最適な SOFC のアノード設計に不可欠な Ni/YSZ サーメットの高温特性値と組成、気孔率の関係を実験的に検討するとともに、単純立方格子モデルを適用したコンピューターシミュレーションによる電気と熱の伝導現象の解析から任意の組成と気孔率の関数としてそれぞれ近似式を導出し、実測値との比較からモデルの妥当性を示した。さらに同モデルによる解析結果と電気化学測定結果をもとに、分極と Ni 粒径および YSZ 粒径の関係を示し、分極低減に向けたアノード原料の条件を明らかにした。