

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	中温作動に向けた燃料極支持平板型固体酸化物形燃料電池の開発
Title(English)	Development of the anode supported planar type solid oxide fuel cell for intermediate temperature operation
著者(和文)	大類 姫子
Author(English)	Himeko Orui
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9303号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,大坂 武男,川路 均,中村 二郎,平山 雅章,荒井 創
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9303号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士（工学） Doctor of
学籍番号： Student ID Number			指導教員（主）： Academic Advisor(main)	菅野了次
学生氏名： Student's Name	大類姫子		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	平山雅章

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

中温域で作動する実用レベルの固体酸化物形燃料電池を開発するため、活性の高い酸化物材料の燃料極支持型セルへの適用を試みた。電解質には高いイオン伝導性を有する Sc_2O_3, Al_2O_3 安定化 $\text{ZrO}_2(\text{SASZ})$を、燃料極には Ni-SASZ サーマットを、空気極には電解質と熱膨張率が近く高い電子伝導性を示す $\text{LaNi}(\text{Fe})\text{O}_3(\text{LNF})$を適用し、燃料極を支持体とした燃料極支持平板型構造のセルを作製し、各電極材料の電極特性の評価を行った。 本論文は第一章 緒言、第二章 実験方法、第三章～第六章 本文、第七章 結言で構成されている。第三章～第六章の概要を以下に示す。 第三章では 8YSZ, SASZ を燃料極の Ni-ジルコニアサーメットに適用した際の電気的特性への影響について評価を行った。粒子径の異なる NiO、組成の異なるジルコニアを用いた燃料極サーメットの還元特性を評価し、還元条件が燃料極の電気的特性に及ぼす影響について報告した。いずれの燃料極においても 800°Cで還元を行ったときは高い電子伝導性を示したが、800°Cまでの昇温過程において還元を行った場合には Ni-8YSZ では導電率は低下し、Ni-SASZ ではイオン伝導が支配的となった。サーメット中の Ni のパーコレーション状態を FE-SEM 分析により解析し、ジルコニア組成や還元条件が還元反応速度に及ぼす影響について考察した。燃料極還元反応の速度論的な解析から還元初期の速い、一定速度の核形成がサーメット中での安定した Ni-Ni 接合形成において重要であると考えられた。 第四章において Sc_2O_3 安定化 $\text{ZrO}_2(\text{ScSZ})$もしくは SASZ を適用した Ni-ジルコニアサーメット燃料極の長期安定性について評価を行った。800°Cにおいて 600 時間導電率の安定性を評価した結果、Ni-ScSZ では時間とともに導電率の低下が見られたが、Ni-SASZ では大きな変化は見られず安定した特性を示した。導電率の低下は燃料極中の Ni の凝集によるもので、燃料極へのアルミナの添加により運転雰囲気下での Ni の凝集が抑えられ長期特性が改善されることがわかった。NiO-ScSZ に Al_2O_3 を添加することにより初期の導電率は低下するが、アルミナを 3mol%以上添加することにより 600 時間以上安定した導電率を維持することが確認された。XRD の結果からアルミナを添加した燃料極では焼成過程において燃料極中に NiAl_2O_4 のスピネル相が形成されることがわかった。このスピネル相が 800°Cにおいてゆっくりと還元され準安定相である $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ となり、Ni の長期的な安定に寄与している可能性が示唆された。 第五章では LNF の SOFC の空気極への適用の可能性を調べるため、LNF の焼成温度と SASZ との反応性、電極特性への影響についてコインサイズの燃料極支持型セルを用いて評価を行った。XRD の結果から LNF 空気極を 1000°C以上の高温で形成すると電解質との界面に高抵抗な $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を形成することが確認された。作製したセルで高電流密度での定電流通電処理を行うことにより LNF/SASZ 界面抵抗は通電前の 1/10 以下に減少した。その結果 LNF を 1000°Cで形成したセルにおいて 800°Cにおいて $1.56\text{W}/\text{cm}^2$ と最も高い発電特性を確認した。これらの結果から、LNF は中温作動 SOFC の空気極として有望であると考えられた。 第六章においては実用サイズの燃料極支持型セルの開発を目的とし、燃料極の材料や微細構造が気孔率、細孔径、燃料極支持型セルの平坦性、出力特性といったセル特性に及ぼす影響について評価を行った。燃料極支持型セルの燃料極構造を検討するため、粒子径の異なる NiO を用いて 2 種類の燃料極を作製した。微細な NiO を用いて作製した燃料極は高い電極活性を示し、粗粒の NiO を用いた燃料極は良好なガス拡散性を示した。これらの燃料極を組み合わせた燃料極基板を構成することで高い電極活性とガス拡散性を両立するセルを実現した。さらにセル構成部材の厚みの調整によりセルの反りの抑制が可能であることがわかった。セルの反りの抑制によりセル/セパレータ間の接触抵抗が抑制され、合金系ホルダーを用いた大口径セルの評価において出力特性の向上が確認された。このようにして作製した外径 60-, 100-, 120-mm の燃料極支持型セルでは電極面積に比例した出力が得られ、これらのセルで発電効率 53%(LHV)という高い値を確認した。これらの結果から SASZ と LNF を適用したセルが実用レベルの中温作動用のセルスタックへ適用できる可能性が示された。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	菅野了次
学生氏名 : Student's Name	大類姫子		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	平山雅章

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The main purpose of this study is to develop SOFCs for intermediate-temperature operation for actual use. This thesis deals with the study of application of Sc_2O_3 - Al_2O_3 stabilized ZrO_2 (SASZ) for electrolyte and anode cermets, LNF for cathode and the scaling up of the anode-supported planar type cell. The contents of this thesis are summarized as follows.

Chapter 1 describes the introduction of this thesis and Chapter 2 describes the experimental techniques.

In Chapter 3, the reduction behavior of several types of anodes made with different NiO particle sizes or different zirconia compositions (i.e., 8YSZ, SASZ) is investigated and the effect of the NiO reduction conditions on the cermet characteristics is reported.

Chapter 4 describes the anode cermets fabricated with different zirconia compositions (ScSZ or SASZ) and investigates the long-term stability of the electrical conductivity. In particular, we focus on the effect of Al_2O_3 in the NiO- ScSZ on the electric conductivity and on nickel sintering in the operating atmosphere. From these results, it was clarified that the Ni-SASZ showed stable characteristics under intermediate temperature operation.

In chapter 5, the relationships among LNF sintering temperature, its reactivity with SASZ, and anode-supported cell performance were investigated. We also demonstrate the drastic effect of preliminary loading at a very high current density on LNF/SASZ interfacial resistance. The cell with LNF sintered at 1000°C has the maximum power density of 1.56 W/cm^2 at 800°C .

Chapter 6 examines the dependence of the anode materials and structure on the cell characteristics, including porosity, pore size, and the flatness of the anode-supported cell, and the power generation performance. Using the results, we fabricated large anode-supported cells with diameters of up to 120 mm. We also investigate the characteristics and performance of the larger scale cells. This performance indicates that the cells using SASZ and LNF show sufficiently high potential for developing the multicell stack for an actual power generation system.

Chapter 7 summarizes the results and important findings of this study.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).