T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study on creating next-generation fuel cell structures with gas-atomized alloy powders
著者(和文)	仮屋哲朗
Author(English)	Tetsuro Kariya
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10179号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:舟窪 浩,細田 秀樹,吉本 護,北本 仁孝,三宮 工,首藤 登志夫
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10179号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

論文の要約

本論文は「Study on creating next-generation fuel cell structures with gas-atomized alloy powders (ガスアトマイズ合金粉末を活用した次世代型燃料電池構造体の創製に関する研究) 」と題して英語で書かれ、全 5 章で構成されている。

第 1 章「General introduction」では、はじめに燃料電池の特長と市場拡大予測、期待分野、種類、および、主要燃料電池である固体高分子形燃料電池（PEFC、作動温度約 80℃）と固体酸化物型燃料電池（SOFC、作動温度 700～1000℃）の各問題点と共通課題を紹介している。次に、PEFC と SOFC の技術課題に対する現行の解決アプローチとその問題点を明らかにしている。その問題点解決に対する、新たな研究戦略として、燃料電池に現在使用されている素材（カーボン、圧延ステンレス鋼板、セラミックス）の代替として、「合金粉末」を活用する次世代型燃料電池構造体の創製のアプローチを提案している。さらに、合金粉末の様々な製造プロセスや特徴を比較整理し、構造設計と成分設計の高い自由度を特長とする「ガスアトマイズ合金粉末」を活用することを提案し、研究目的、研究アプローチを明らかにしている。

第 2 章「A novel cell structure with porous flow fields consisting of alloy powders for PEFC」では、発電に必要な水素や酸素の供給や生成水排出の機能が求められる燃料電池セパレータの流路構造に、ガスアトマイズ球状合金粉末の真空焼結多孔体を活用することで(Fig.1)、ガス拡散層（カーボン繊維多孔体）との 3 次元的な接触構造を実現し、ステンレス鋼の不動態皮膜が存在する状態でも、課題の界面接触抵抗を低減できることを明らかにしている。さらに、Ni 基合金粉末を適用した場合、不動態皮膜中には Ni が含有され、カーボンやステンレス鋼板の金めっき材の水準にまで界面抵抗を低減できることを見出している(Fig.2)。

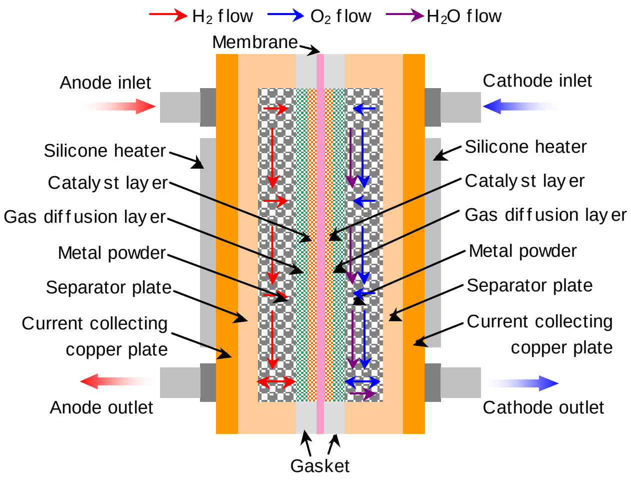

Fig.1 Schematic drawing of the proposed PEFC structures with porous flow fields composed of sintered alloy powders.

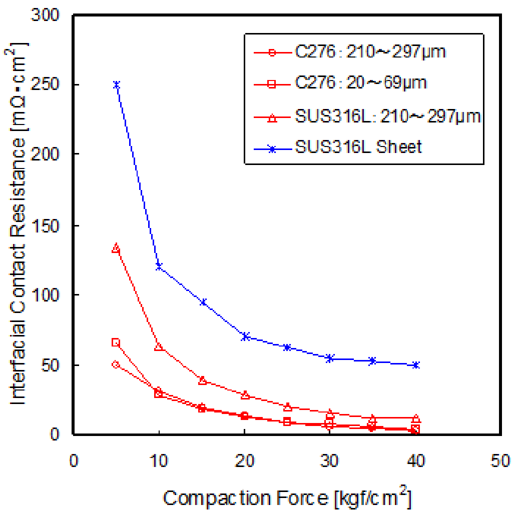

Fig.2 Interfacial contact resistance between flow fields and gas diffusion layers as a function of the compaction force.

また、ガスアトマイズ Ni 基合金粉末の真空焼結体で構成した多孔体流路を活用した発電試験において、約 2 倍近い最大発電出力密度が得られている(Fig.3)。界面接触抵抗の低減に加え、粉末多孔体流路の水素供給性や酸素供給性等の物質移動性の改善も、発電出力向上に寄与しているとインピーダンス評価結果(Fig.4)より推察される。

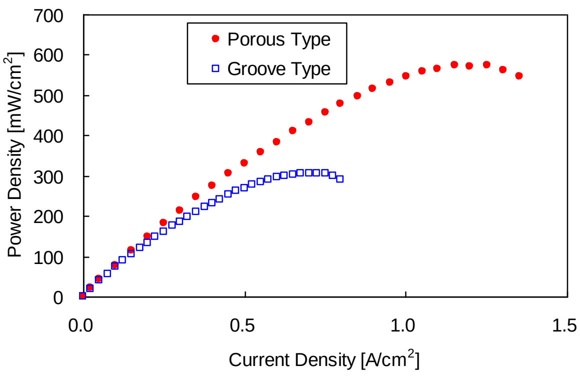

Fig.3 Power densities in single-cell performance tests using a porous flow field structure and a groove type flow field.

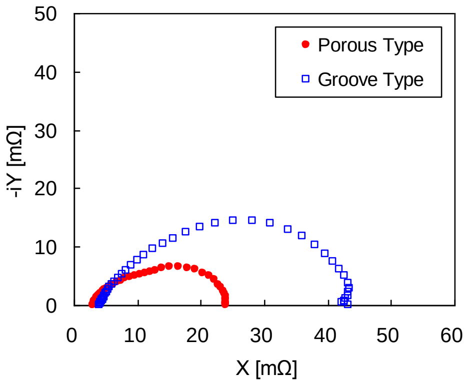

Fig.4 Impedance plots in single-cell performance tests using a porous flow field type separator with C276 sintered powders and a conventional groove type graphite separator.

第 3 章「Optimizing porous flow field structures and resource saving of alloy powders」では、合金粉末多孔体流路の内部にネット状の連結空間を均一に分散させた新たな構造体を提案し、課題である発電出力密度向上（小型高性能化）と圧力損失低減（補機類含むシステム全体の小型化）を両立できることを明らかにしている(Fig.5)。また、圧延性やプレス成形性が劣るため圧延鋼板では適用が難しい Ni レスの高 Cr ステンレス合金(Fe-26Cr, Fe-35Cr 等 mass%）をガスアトマイズ粉末として製造し、その真空焼結体を活用することで、燃料電池内部環境を想定した硫酸浸漬試験において、Ni 基超合金より優れた耐食性が得られることを明らかにし、合金粉末の省資源化の可能性を示している(Fig.6)。

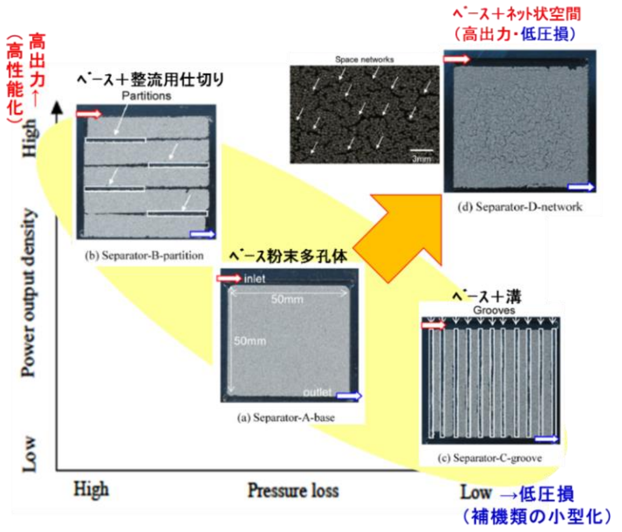

Fig.5 Powder porous flow fields with evenly dispersed space networks.

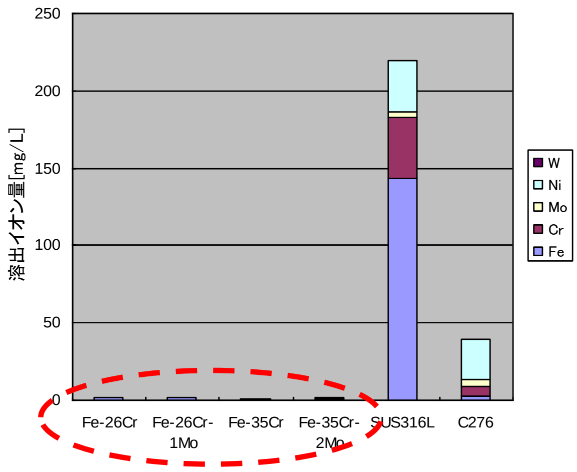

Fig.6 Results of sulfuric acid immersion tests of sintered alloy powders with diameter of 210-297μm.

第 4 章「A novel cell structure for low-temperature SOFC using porous stainless steel support combined with hydrogen permeable layer and thin film proton conductor」では、重要課題の低温作動型（400℃～600℃）SOFC 開発に関する新たな構造体として、低温作動域でイオン電導性に優れるプロトン（H^+）伝導性酸化物薄膜とガスアトマイズ合金粉末多孔体の複合体を活用し、さらに中間層として水素透過膜を適用することを提案している。水素透過膜適用の目的は、合金粉末多孔体の空孔を水素透過膜で封孔し、水素供給性の確保とプロトン伝導膜の薄膜化（イオン伝導性向上）を狙うこと、および、様々な水素源（都市ガス、メタノール、石油等）が利用可能な SOFC において、純度の高いプロトンのみを反応界面に供給し高効率化を狙うこととしている。本研究では Pd を用いているが、より安価な水素透過金属（Nb や V 等）による代替も可能としている。熱膨張特性の制御による構造安定化も検討し、「フェライト系ステンレス合金粉末（Fe-17Cr,mass%）多孔体＋水素透過膜(Pd めっき膜、厚さ 5~15μm)＋プロトン伝導性薄膜（$Sr(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_{3-\delta}$、厚さ 1.2μm）＋カソード薄膜（$(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$、厚さ 100nm）」からなる新たな低温作動型 SOFC 構造体を提案している(Fig.7)。さらに試作セル(Fig.8)の発電試験において、400℃での低温発電性能を本構造体において初めて実証している(Fig.9)。また、三相反応界面の増大を狙った柱状カソード構造の適用によって、発電出力密度が向上することを基礎実験で明らかにしており、今後の性能改善に必要な要素技術検討の方向性を示している。

第 5 章「General conclusions and future works」では、これまでの結果の総括と、今後の展望について述べている。

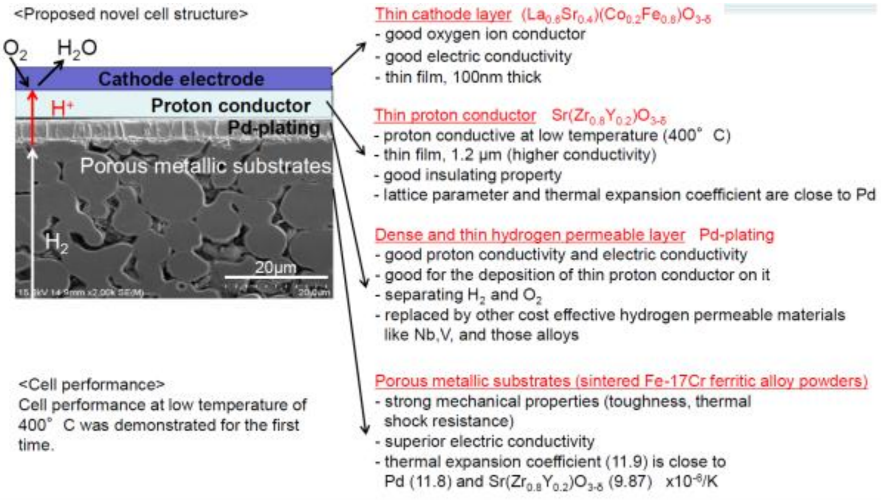

Fig.7 The cell structure in this study, using ferritic alloy powders combined with hydrogen permeable layer, proton conductive Sr(Zr0.8Y0.2)O3-δ layer, and cathode layer of (La0.6Sr0.4)(Co0.2Fe0.8)O3-δ.

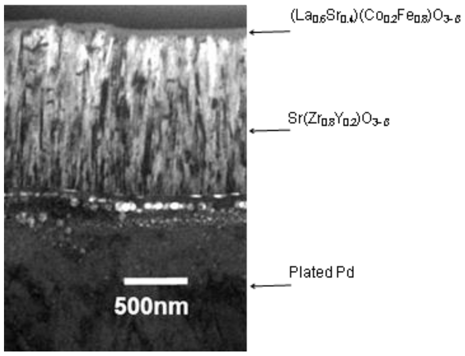

Fig.8 Cross-sectional TEM image of Sr(Zr0.8Y0.2)O3-δ and (La0.6Sr0.4)(Co0.2Fe0.8)O3-δ layers deposited on plated Pd.

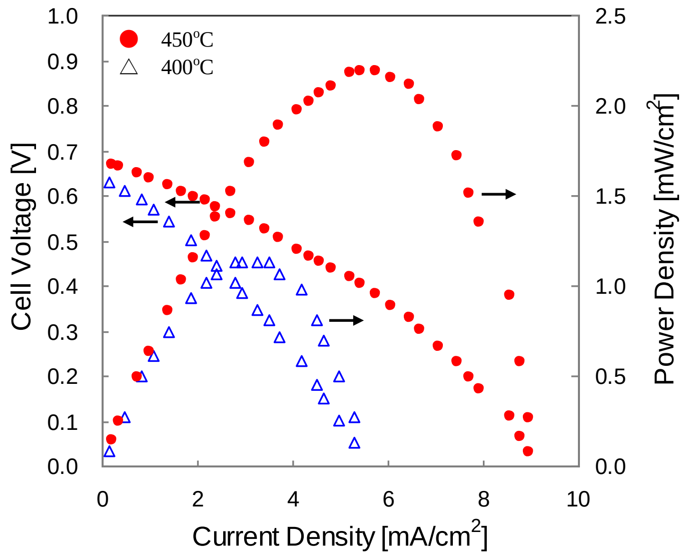

Fig.9 Current density – cell voltage and current density – power density curves of the prepared cell measured at 400°C and 450°C.