

氏名	眞鍋 享平
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第 7137 号
学位授与の日付	2024年 9月 25日
学位授与の要件	自然科学研究科 応用化学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	イットリア安定化ジルコニア電解質膜の低温成膜技術に関する研究
論文審査委員	教授 岸本 昭 教授 後藤 邦彰 准教授 寺西 貴志
<b>学位論文内容の要旨</b>	
<p>高効率期待できる700~800℃で運転するような固体酸化物型燃料電池(SOFC)システムの電解質材料にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が一般的に用いられている。YSZ電解質には良好なイオン伝導性とガスバリア性が要求されるため、立方晶の結晶構造を有する緻密なYSZ電解質膜を適用する必要がある。金属支持型セル(MSC)は高価なセラミック材料の使用量低減等が期待できるため有望な次世代セルの一つとして位置付けられている。MSCでは支持体に金属を用いることにより生じる制約から、例えば1000℃以下で製造することが望まれている。一方で、YSZは難焼結性材料であり、通常1400℃程度の高温焼成が必要とされており、MSC作製の大きな課題となっていた。本研究では1000℃以下の低温でYSZ電解質を形成できる成膜技術の研究を行い、MSCへの適用可能性を明らかにした。</p> <p>熱間静水圧加圧(HIP)法を用いて、1000℃以下でのYSZ電解質形成の可能性を研究した。金属箔カプセル処理を施して195MPaの加圧条件で1000℃-10時間で焼成すると相対密度が93%まで向上し、YSZの緻密化が進行することを明らかにした。一方で、金属箔カプセル処理を施してHIP処理したサンプルでは、結晶構造が立方晶から単斜晶への相変態していることも確認された。相変態の要因は金属箔からの金属元素拡散を抑制するために塗布した窒化ホウ素からのホウ素拡散による影響と推定した。</p> <p>エアロゾルデポジション(AD)法を用いて1000℃以下でのYSZ電解質形成の可能性を研究した。キャリアガス流量を4L/minで燃料極を積層した金属基板上に成膜したYSZ電解質膜は、十分高い相対密度を有しており、金属基板および燃料極の両者に密着していることを確認した。また、電解質として機能しうる立方晶であることをXRDにより確認した。</p> <p>ゾルゲル法を用いて1000℃以下でのYSZ電解質形成の可能性を研究した。ゾルゲル膜のクラックの発生を抑制できる仮焼条件を調べた結果、例えば仮焼温度275℃、昇温時間20秒とした仮焼条件等でクラックの発生を抑制できることを見出した。YSZ電解質膜を1000℃で焼成すると電解質として機能しうる立方晶になることをXRDにより確認した。</p> <p>AD法及びゾルゲル法により形成した電解質を備えたMSCの性能をそれぞれ評価し、電解質として機能することをそれぞれ確認した。</p>	

## 論文審査結果の要旨

金属支持型セル (MSC) は固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の次世代のセル構成である。ここに用いられるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質の低温成膜技術について検討した。MSCは支持体として金属を用い一体焼結により作製されるため、1000℃以下でYSZを焼結する技術が必要となる。本博士論文では熱間静水圧加圧 (HIP) 法、エアロゾルデポジション (AD) 法、ゾルゲル法について適用性を比較した。

第2章では、熱間静水圧加圧 (HIP) 法を用いて 1000 °C 以下での YSZ 電解質形成の可能性を研究した。HIP 処理時の金属箔カプセル処理の適用、加圧条件、焼成時間を変えて YSZ ペレットを作製し、相対密度評価と結晶構造解析を行った。金属箔カプセル処理を施して195 MPa の加圧条件で 1000 °C の熱処理時間を 10 時間まで延長すると相対密度が 93 % まで向上し、比較的緻密な YSZ を形成できることが明らかになった。一方で、金属箔カプセル処理を施して HIP 処理したサンプルでは結晶構造が立方晶から単斜晶への相変態していることも確認された。相変態の要因は金属箔からの金属元素拡散を抑制するために塗布した窒化ホウ素からのホウ素拡散による影響と推定した。

第3章では、エアロゾルデポジション (AD) 法を用いて 1000 °C 以下での YSZ 電解質形成の可能性を研究した。燃料極を積層した金属基板上にキャリアガス流量を 4 L/min で成膜した YSZ 電解質膜は、十分高い相対密度を有しており、金属基板および燃料極の両者に密着していることを確認した。AD 法により形成した電解質を備えた MSC の性能を評価し、電解質として機能することを確認した。

第4章では、ゾルゲル法を用いて 1000 °C 以下での YSZ 電解質形成の可能性を研究した。ゾルゲル膜を電解質として用いるためにはガスバリア性が必要となるため、クラック発生を抑制して YSZ 電解質膜を形成する必要がある。ゾル溶液のTG-DTA 分析より、ゲル膜の温度が 255 °C 付近で急峻な重量減少が見られたため、255 °C 付近の温度域に着目してクラック発生を抑制できる仮焼条件を調べた。255°C 以上に急速昇温し仮焼することによりクラックの発生を抑制できることを見出し、その理由を考察した。この条件で形成した電解質を備えた MSC の性能を評価し、電解質として機能することを確認した。

以上のように本論文では次世代の燃料電池のセル構成である金属支持型セル (MSC) に適用可能な電解質の低温焼結について検討した。このうち AD 法およびゾルゲル法について、MSC に必要な密着条件および気密性を得る条件とその理論的裏付けをおこなっており、博士の学位に値すると判定した。