

学位論文の要旨

Abstract of Thesis

研究科 School	自然科学研究科
専攻 Division	応用化学専攻
学生番号 Student No.	51D21802
氏名 Name	眞鍋 享平

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

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

学位論文の要旨 Abstract of Thesis

燃料電池システムは水素やメタン等の燃料から電力に高効率にエネルギーを変換するデバイスである。特に家庭用燃料電池システムでは大規模発電所で発生するような未利用熱のロスや送電ロスが無い
ため高効率なエネルギー利用が可能となるため、将来的な更なる普及拡大が望まれる。固体酸化物型燃料電池(SOFC)は運転温度が 700~800 °Cと高く、天然ガス等の炭化水素類を原料として水蒸気改質して得た水素を主成分とする改質ガスを用いる場合には、SOFC の排熱を水蒸気改質の熱源として利用
できるため定置用燃料電池システムとしては高効率化するのに適している。700~800 °Cで運転する
ような 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。

SOFC の更なる普及拡大に向けては燃料電池システムのコストダウンが望まれており、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 °C以下で製造することが望まれている。一方で、SOFC に適用される YSZ は難焼結性材料であり、従来の焼結法により電解質を得るためには 1400 °C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。そこで本研究では 1000 °C以下の従来よりも低温で 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。

第 1 章の緒論では、研究の背景、目的、本論文の構成と概要について述べた。

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無しで 100 MPa、1000 °C-1 時間の HIP 処理した YSZ ペレットと、金属箔カプセル処理有り
で 100 MPa、1000 °C-1 時間の HIP 処理した YSZ ペレットでは相対密度が 60%程度となり一次粒子のネッキング形成も見られず YSZ の焼結は進行しなかった。金属箔カプセル処理を施して 195 MPa 1000 °C-1 時間で HIP 処理した YSZ ペレットでは、相対密度は 60%程度であったものの一次粒子間でのネッキング形成が確認され、YSZ の焼結が進行していることが分かった。更に 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

氏名
Name

眞鍋 享平

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。今後、金属箔カプセル処理時の適切な材料選定や熱処理条件の最適化により、単斜晶への変態を抑制して YSZ 緻密体を形成し、MSC への適用研究を実施していきたい。

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。AD 法を用いた電解質を成膜する際には、MSC の燃料極と金属基板の双方に密着性の良い電解質膜を成膜することが望まれる。まずは、ステンレス基板とガラス基板を用いて、AD 法を用いて成膜した YSZ 電解質の膜質のキャリアガス流量依存性を調べた。両者の基板に対して緻密な YSZ 電解質膜を密着性良く成膜するためには、キャリアガス流量を 2~4 L/min の範囲で成膜することが必要であることを見出した。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。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。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。以上より、AD 法を用いて MSC に適用可能な YSZ 電解質膜を形成できる条件を見出した。

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。ゾルゲル膜は熱処理時に膜が収縮するためクラックが生じやすい。一方で、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結果、例えば仮焼温度 275 °C、昇温時間 20 秒とした仮焼条件と、仮焼温度 350 °C とし昇温時間 20 秒もしくは 300 秒とした仮焼条件でクラック発生を抑制できることを見出した。YSZ 電解質膜を 1000 °C 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。ゾルゲル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。以上より、ゾル法を用いて MSC に適用可能な YSZ 電解質膜を形成できる条件を見出すことができた。

第 5 章では、本研究によって得られた成果を総括した。

以上、本研究では HIP 法、AD 法、ゾルゲル法を用いて 1000 °C 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、各手法の MSC への適用可能性を明らかにした。