

氏名	志村 和樹
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工博甲第404号
学位授与年月日	平成29年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラム
学位論文題目	Performance and Durability of (LaSr)(CoFe)O _{3-δ} /Doped Ceria Composite Oxygen Electrodes for Reversible Solid Oxide Fuel Cells (可逆作動固体酸化物形燃料電池用の(LaSr)(CoFe)O _{3-δ} /セリア系複合酸素極の性能と耐久性)
論文審査委員	主査 教授 内田 裕之 教授 熊田 伸弘 教授 柿沼 克良 教授 Manuel E. Brito 客員准教授 亀田 常治 Curtin 大学（豪州）教授 Sang Ping Jiang

学位論文内容の要旨

本論文は、出力の変動が激しい太陽光、風力等の再生可能電力を、水素ガスを媒体として高効率・低コストに蓄電して平準化できる高温水蒸気電解水素製造／固体酸化物燃料電池可逆作動セル（可逆作動固体酸化物セル, Reversible Solid Oxide Cell, R-SOC）用の、高性能・高耐久酸素極開発に関する研究である。

第1章では、再生可能電力導入の背景、水素貯蔵の優位性、本研究課題が述べられている。再生可能電力の導入が世界的に増加している。しかし、太陽光発電や風力発電には出力変動が大きいことに加え、発電量が電力需要と必ずしもマッチしない問題がある。水素は大規模な長期貯蔵媒体として有望である。イットリア安定化ジルコニア（Yttria-stabilized zirconia, YSZ）電解質等を用いる固体酸化物形電解セル（Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC）は電解水素製造法の中で最も高い変換効率が期待できる。このセルを逆作動させると固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）として高効率発

電を行うことができる。このような可逆固体酸化物セル (R-SOC) は、我々が現在直面しているエネルギー・環境問題を解決する有望な技術の 1 つであるが、性能と耐久性に課題が有り、これまで実用化していない。

第 2 章では、R-SOC の電解/電池モードでの作動原理、構成材料、酸素極の劣化挙動等、解決すべき課題が述べられている。酸素極には高活性な $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) が用いられているが、YSZ 電解質と固相反応して劣化しやすいため、Gd または Sm をドーピングしたセリア (GDC または SDC) 中間層が必要である。

第 3 章では、中間層に用いる緻密で均一な SDC 薄膜調製法の確立について述べられている。良好な無機薄膜が作製できるオクチル酸塩に注目し、オクチル酸 Ce、Sm のトルエン溶液を YSZ 電解質にスピスコート・熱分解を繰り返すことで、緻密で均一な SDC 薄膜の調製に成功した。この方法は、低コスト・大面積化が容易な有望な方法である。

第 4 章では、YSZ 電解質の両面に上記の SDC 中間層を形成し、その上に LSCF-SDC 複合酸素極を取り付けた対称型セルを作製した。そして、固相反応を加速する 900°C 、電流密度 0.5 A cm^{-2} 一定で連続運転を行い、劣化挙動を調べた。LSCF-SDC 酸素極は、5500 時間の連続試験の間、アノード過電圧、カソード過電圧ともに初期性能をほぼ維持した。他方、アノード部のオーム抵抗 (R_A) は初期値をほぼ維持したが、カソード部のそれ (R_C) は 4000 時間までわずかに増加し、その後安定した。電極の微細構造を SEM-EDX で観察したところ、アノード側では LSCF 中の Sr が SDC 中間層の粒界、空隙に沿って内部に層状に分布していたが、YSZ 電解質界面までの到達は観察されなかった。他方、カソード側は SDC 中間層の緻密部分では Sr の拡散はほぼ見られなかったが、空隙部分に沿って Sr が拡散し、YSZ 電解質の界面まで到達している様子が一部観察された。YSZ 界面への Sr 拡散により高抵抗性の SrZrO_3 が生成して R_C が増加した可能性が考えられるが、その変化はわずかなものであり、緻密で均一な SDC 中間層が耐久性確保に重要であり、中間層をさらに均質にすると劣化を抑制できることを明らかにした。

第 5 章では、SDC 中間層が一般的に知られている耐久性に対する影響だけでなく、分極性能にも大きな影響を与えることを初めて明らかにした。上記のオクチル酸塩の塗布・熱分解から調製した中間層と、硝酸塩の塗布・熱分解で調製した n -中間層に、気孔率・厚さ等の微細構造を全く同じに制御した LSCF-SDC 複合酸素極を取り付け、分極特性を調べた。作動温度が 900°C では、アノード反応及びカソード反応ともに殆ど同じ電極性能が観察された。しかし、温度が 800°C まで下がると o -中間層を用いたセルの特性が高くなった。その原因について電気化学的特性指標並びに SEM-EDX によって微細構造を解析し、 o -中間層を用いると、酸化物イオンの均一な移動パスが形成され、有効反応領域が広がることを初

めて明らかにした。

第 6 章では、総括として本研究の主要な結果をまとめている。

これらの成果は、R-SOC の低コスト化、耐久性、効率の向上のみならず、電気化学、触媒化学分野の発展におおいに貢献するものである。

論文審査結果の要旨

本論文は、出力の変動が激しい太陽光、風力等の再生可能電力を、水素ガスを媒体として高効率・低コストに蓄電し、必要な時に高効率発電して平準化できる高温水蒸気電解水素製造／固体酸化物燃料電池可逆作動セル（可逆作動固体酸化物セル R-SOC）用の、高性能・高耐久酸素極開発に関する研究である。

第 1 章では、再生可能電力導入の背景、水素貯蔵の優位性、本研究課題が述べられている。本章における重要課題発見と解決方法に関する論理の展開は適切であった。

第 2 章では、R-SOC の電解／電池モードでの作動原理、構成材料、酸素極の劣化挙動等、解決すべき課題が述べられている。酸素極には高活性な $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-6}$ (LSCF) が用いられているが、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質と固相反応して劣化しやすいため、Gd または Sm をドーブしたセリア (GDC または SDC) 中間層が必要である。既往の研究の認識は、本研究の位置づけに必要であり、適切であった。

第 3 章では、中間層に用いる緻密で均一な SDC 薄膜調製法の確立について述べられている。良好な無機薄膜が作製できるオクチル酸塩に注目し、オクチル酸 Ce、Sm のトルエン溶液を YSZ 電解質にスピコート・熱分解を繰り返すことで、緻密で均一な SDC 薄膜の調製に成功した。この方法は、低コスト・大面積化が容易な有望な方法である。

第 4 章では、YSZ 電解質の両面に上記の SDC 中間層を形成し、その上に LSCF-SDC 複合酸素極を取り付けた対称型セルを作製した。そして、固相反応を加速する 900°C 、電流密度 0.5 A cm^{-2} 一定で 5500 時間の連続運転を行い、劣化挙動を調べた。1) 緻密で均一な SDC 中間層が固相反応を従来にないレベルで抑制していること、2) 試験前の状態で Sr, Zr, Fe, Ce 等の構成元素の相互拡散が殆ど無視できており、比較的低温 (1050°C)、短時間での電極調製が重要なこと、3) アノード分極では LSCF から YSZ 電解質へ向けての Sr の拡散が SDC 中間層内にとどまっていること、4) カソード分極では SDC 中間層／YSZ 界面に Sr が到達しており、オーム抵抗の僅かな増加が、高抵抗の SrZrO_3 生成により説明できること、5) Sr の拡散が SDC 中間層内の粒界や空隙部に沿って起こっていたため、中間層をさらに

均質にすると劣化を抑制できることを明らかにした。これらの新規な知見は、十分な実験データに裏打ちされており、酸素極高耐久化の指針は極めて価値が高い。

第 5 章では、SDC 中間層が一般的に知られている耐久性に対する影響だけでなく、性能にも大きな影響を与えることを初めて明らかにした。上記のオクチル酸塩の塗布・熱分解から調製した o-中間層と、硝酸塩の塗布・熱分解で調製した n-中間層に、気孔率・厚さ等の微細構造を全く同じに制御した LSCF-SDC 複合酸素極を取り付け、分極特性を調べた。その結果、作動温度が 800°C まで下がると o-中間層を用いたセルの特性が高くなり、その原因が SDC 中間層を経たの酸化物イオンの均一な移動パス形成にあることを初めて明らかにした。

これらの成果は、R-SOC の低コスト化、耐久性、効率の向上のみならず、電気化学、触媒化学分野の発展におおいに貢献するものである。

以上により、博士論文審査に合格と判定した。