

佃 洋 (山口県) 昭和 36 年 9 月 11 日生

授与年月日 平成 17 年 3 月 18 日

主論文 環境対策に向けた直接発電技術に用いる機能性
セラミック材料に関する研究

論文内容の要旨

地球規模での生活の利便性の向上と今後の人口増加は、電気エネルギーに対する需要が今後も増加することを示唆している。これに対して、地球温暖化等の地球環境への関心の高まりから、価格競争力がありかつ二酸化炭素等の環境負荷物質排出量が少ない高効率発電システムに対する要求が大きくなると考えられる。

機能性セラミックスを利用した高効率発電システムには、熱や化学エネルギーをそれぞれ電気エネルギーに変換するアルカリ金属熱電変換 (AMTEC) や固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 等の直接発電システムがある。本研究では、高効率発電システムを実現するために必要な機能性セラミックスの材料開発を行った。

AMTEC 用固体電解質の γ - Al_2O_3 は、発電時の劣化防止のために組織の微細化が重要となる。本研究では微細組織の γ - Al_2O_3 を製造する方法を検討し、開発した γ - Al_2O_3 の発電評価を実施した。

SOFC では、インターコネクタ材料の選定とセル抵抗の低減に取り組んだ。インターコネクタとして LaCrO_3 が用いられる予定であるが、Cr を含有する酸化物に共通した難焼結性が課題である。本研究では、 LaCrO_3 の焼結性の改善とその熱膨張性を検討した。また、セル抵抗低減では、電極性能と電極/電解質界面の解析から、3 相界面がセル性能に影響していることを見出し、3 相界面量を最大にした焼結型セルを用いたモジュールの発電評価を実施した。

第 2 章では、AMTEC 用固体電解質の γ - Al_2O_3 のクラック進展抑制のため、粒径制御を目的として ZrO_2 添加を検討した。その結果、 γ - Al_2O_3 への ZrO_2 添加は、焼結体密度を向上させた。また、1.85mass%以上の ZrO_2 添加で異常粒の発生は抑制された。これは、粒界部への Zr の濃縮により粒界移動が抑制されたためと考えられる。以上より、 γ - Al_2O_3 固体電解質への ZrO_2 添加が、緻密化と微細化に有効であることが明らかになった。

第 3 章 1 項では、SOFC 用インターコネクタ候補材である LaCrO_3 の焼結性向上を目的とし、Ti 置換と還元雰囲気中で焼結し効果を検討した。その結果、Ti 置

換と還元雰囲気は相乗して、 LaCrO_3 の緻密化を促進することが明らかになった。 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ を還元雰囲気中で焼結すると、 $x=0.05$ 、 0.1 領域で焼結が最も促進される。また、大気中焼結の LaCrO_3 で難焼結性の原因である Cr^{6+} が認められたが、その他の試料では認められず、 Cr^{6+} の生成抑制には還元雰囲気での焼結とCrのTi置換は同様の効果を持つと考えられた。

第3章2項では、Tiを置換した LaCrO_3 の熱膨張特性ならび導電率について検討した。 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ の変態温度は、 $x=0.2$ 以上で室温以下に低下し、線膨張係数は $x=0.2$ 以上でSOFC用電解質の安定化 ZrO_2 に近づく。これらは、熱サイクル時にSOFCセルに発生する応力低減に有効と考えられる。Tiを置換した LaCrO_3 は、置換量の増加に従い導電性が低下する。このためセル性能を防止するには、薄肉化等の形状の工夫や導電率向上のために他元素の複合添加が必要と考えられる。

第3章3項では、SOFCカソードと電解質界面の構造解析を行い、3相界面とセル性能との関係を検討した。交換電流密度と界面量の解析から、3相界面が主たる酸素還元反応領域である可能性を示した。これより、界面での微構造制御では3相界面量を最大にすることが重要と考え、第4章で発電試験を行うセルの開発指針とした。

第4章では、第2章と第3章成果の実用化状況を示した。第2章で開発した ZrO_2 添加 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ - Al_2O_3 固体電解質をAMTECに適用し発電試験を行った。最大出力は電流密度 $0.854\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ において $0.34\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ を達成した。 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ - Al_2O_3 は発電前後で粒内破壊から粒界破壊に変化したのに対して、 ZrO_2 添加 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ - Al_2O_3 は粒内破壊を示した。 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ への ZrO_2 添加が、耐Na性向上に有効であることを示した。

SOFCでは、空気極と電解質界面の3相界面量を最大とした電極を用いたセルの発電試験を実施した。本セルを用いた10kW級モジュールは10.2kWで発電効率46%(LHV)を示し、連続755時間発電を達成した。

第5章ではこれらの実験と考察の総括を示す。地球環境にインパクトの大きな二酸化炭素排出量抑制のために、直接発電高効率発電システムの必要性が今後高まると考えられる。直接発電システムとして、AMTECとSOFCを取り上げ適用材料の開発を行った後、発電試験を実施し、課題を解決するとともに新たな課題提起を行った。これらより、地球環境の保全に対して機能性セラミックス技術が貢献できることを示せたと思われる。