

## 低環境負荷エネルギーシステム 実現に向けて

Toward the development of energy system with  
low environmental load

教授 川田 達也  
Professor  
Tatsuya Kawada



Our group focuses on environmentally friendly energy-conversion systems. Special interest is put on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), which have a potential to achieve the highest ever efficiency in converting chemical energy of fossil fuels into electricity. In this year, researches on mechanical reliability of SOFC were performed through collaboration with other research groups inside and outside the university under the financial support by NEDO. We are also exploring the research into finding new materials for energy conversion devices. On the basis of thermodynamics, solid-state chemistry and electrochemistry, we are contributing to clarifying physical and chemical properties of the energy-related materials.

### 研究分野の概要

当研究分野では、環境問題、エネルギー問題の解決に資するテクノロジーとして、固体酸化燃料電池 (SOFC)、プロトン導電体を利用した水素製造・利用技術などに着目し、これらエネルギー有効利用技術の実用化のための基盤研究を行っている。特に、システムに用いられる材料の、使用環境における物理・化学的挙動について、熱力学、固体化学、電気化学を基礎とする解析によって明らかにすることで、最適な材料・デバイス設計のための指針を確立することを目指している。これらの研究は、本学の工学研究科、多元物質科学研究所、エネルギー安全科学国際センター、学際科学国際高等研究センターや、産業技術総合研究所、京都大学、東京大学、九州大学、電力中央研究所、高輝度光科学研究センター、フラインセラムックスセンター、米国・ワシントン大学、ノルウェー・オスロ大学など、国内外の研究グループとの積極かつ継続的な共同研究・交流を通し、促進を図っている。また、SOFC開発企業を始めとする国内メーカー各社との連携を通し、得られた研究成果の社会還元にも努めている。さらに、G30プログラムや本学JYPE等により計5名の留学生を受け入れ、活発な国際交流も図っている。

### 2010年度の研究成果

#### 1. 固体酸化燃料電池 (SOFC) の信頼性・耐久性向上のための基盤研究

太陽光や風力などの再生可能エネルギーは変動が大きく、安定性したエネルギー供給のためには、化石燃料の補助的な利

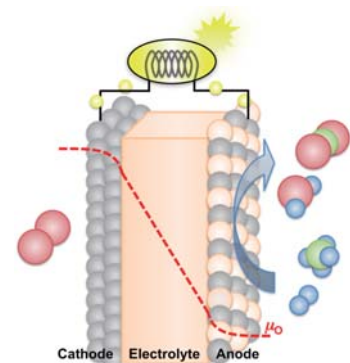
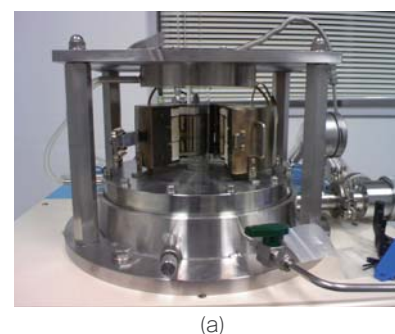


Figure 1 A schematic illustration of a solid oxide fuel cell (SOFC).



(a)

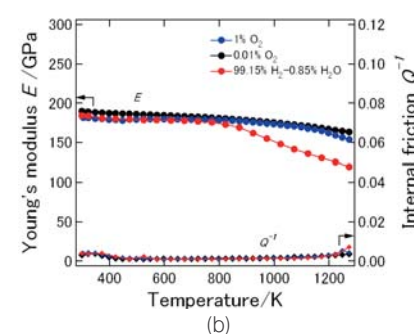


Figure 2 Equipment for the measurement of mechanical properties at elevated temperatures under controlled atmospheres. (Nippon Techno-Plus, EG-HT) (b) Elastic modulus and internal friction of an electrolyte material,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  for SOFC in  $\text{O}_2$ -Ar and  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Ar gases.

用が不可欠である。このため、化学エネルギーを効率よく電気と熱に変換する「コジェネレーション」の技術が注目されている。この中で、セラミックスを電解質として用い、高温 (600℃ ~ 1000℃) で動作する「固体酸化燃料電池」(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は、1 ~ 2kW級の小さなシステムでも最新の大規模火力発電 (コンバインドサイクル) に匹敵する発電効率を達成できる技術として期待されている。

SOFCの本格的な普及のためには、さらなる高効率化、低コスト化に加え、信頼性・耐久性を向上させることが重要である。当研究室では、NEDO委託事業「固体酸化燃料電池システム要素技術開発事業 / 基礎的・共通的課題のための研究開発 / 機械的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立」を受託し、学内外の研究グループやSOFC開発各社と密に連携してSOFCの機械的信頼性の研究に取り組んでいる。

SOFCに使われる酸化燃料材料には、雰囲気ガスに応じて酸素を放出・吸収するものや結晶構造が変化するものがあり、これらの挙動が、局所的な応力の発生や変形を通して、信頼性に深く関係していることが分かってきた。ところが、これまで、このような観点でのデータの取得はほとんど行われてこなかった。当研究室では、温度・雰囲気を制御して各種機械的特性の測定が可能な装置を試作・整備し、基盤データを取得するとともに、これらの挙動に関して材料化学の立場から解明することを試みている。また、各種材料の物理化学的データの取得や、動作条件下での組成・形状安定性についても研究を進めている。

#### 2. SOFCの高性能電極の開発

現在開発が進められているSOFCは700℃ ~ 900℃で動作



准教授  
雨澤 浩史  
Associate Professor  
Koji Amezawa

しているが、耐久性を向上させ、材料コストを低減させるには、作動温度を低減させることが有効である。しかし低温化は同時に内部抵抗を増大させることになるため、低温でも高性能に動作する電極の開発が急がれている。当研究室では、高性能空気極材料として知られている  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$  の表面に、類似構造をもつ  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CoO}_4$  相を接触させると、低温での反応速度が大幅に増大する現象を見だし、その機構について研究を進めてきた。本年は、この界面の熱力学的な安定性について検討するとともに、界面の形成が局所組成と電気化学特性に与える影響を明らかにした。

#### 3. 放射光を用いた新規その場計測技術の開発とその応用

SOFCに代表される高温電気化学デバイスの高性能化、高信頼性化を達成するためには、デバイスの作動条件下における各種構成材料 (電解質、電極など) の物理・化学状態を明らかにし、電極反応やイオン伝導のメカニズムを明らかにすることが必要不可欠である。当研究室ではこれまでに、放射光を用いたX線吸収分光法に着目し、京都大学、高輝度光科学研究センターとの共同研究のもと、高温、制御雰囲気下での材料評価が可能な分析手法の確立について研究を行ってきた。なかでも本年度

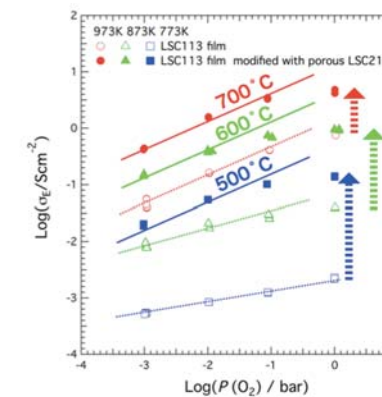
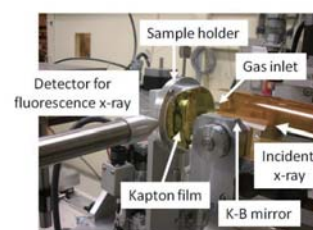
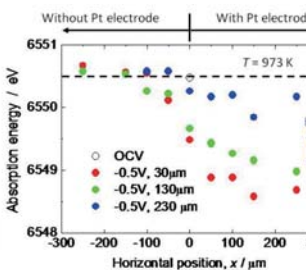


Figure 3 Electrochemical performance (area specific conductivity) of a  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LSC113) dense film electrode (open symbols). Modification of the surface with a porous layer of  $\text{LaSrCoO}_4$  (LSC214) enhanced the performance (closed symbols) especially at lower temperatures.



(a)



(b)

Figure 4 (a) Experimental apparatus for in situ micro XAFS measurements at SPring-8. (b) Oxygen potential distribution in an Mn-doped YSZ electrolyte with a dense Pt thin film cathode under operation.

は、 $\mu\text{m}$ オーダーの位置分解能での評価が可能なその場マイクロXAFS法、数10 ~ 100msecオーダーの時間分解能での評価が可能なその場時間分解XAFS法などを適用し、SOFC電極における反

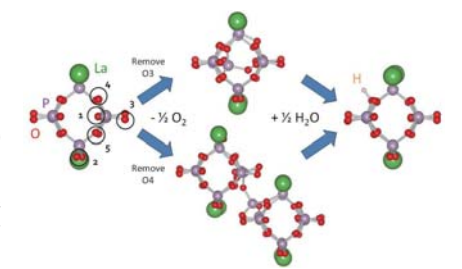


Figure 5 Defect structures in proton conducting  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ , predicted by the first principle calculation.

応機構、電解質における酸素ポテンシャル分布の解析に成功した。また昨年度に引き続き、深さ方向にnmオーダーの分解能での評価が可能なその場深さ分解XAFS法を用い、nm薄膜における特異なイオン伝導性について調べ、異種材料界面における構造変調が特性に影響を及ぼしていることを示した。なお本研究は、科学研究費補助金、本学学際科学国際高等研究センタープログラム研究の一部として実施した。

#### 4. 新規プロトン導電性セラミックス材料の開発

環境調和性に優れた水素エネルギーサイクルは、地球温暖化や化石燃料枯渇と言った問題を解決する、新たなエネルギーサイクルとしてその実現が期待されている。水素エネルギーサイクルを実現するためには、水素の安価で効率的な製造・精製手法ならびに使用方法の確立が不可欠である。プロトン導電性セラミックスは、燃料電池や水素センサー用電解質、水素分離精製膜として注目される材料である。当研究室では、 $\text{LnP}_3\text{O}_9$  を始めとする種々の希土類オキソ酸塩を母体としたセラミックスを用い、既存材料に比べ、科学手安定性に優れた新規なプロトン導電体、プロトン電子導電体の開発に成功している。本年度は、これまでに用いてきた電気化学的手法、分光学的手法に加え、第一原理計算に基づく計算科学的手法を導入し、これらの材料における欠陥構造ならびにプロトン伝導の発現メカニズムを明らかにした。また、これらの知見に基づき、希土類オキソ酸塩を母体としたプロトン導電性セラミックスの高性能化のための指針を示した。

#### 5. 学会活動等

MODVAL7 (3月、スイス・Morges)、STAC4 (6月、横浜)、MS&T2010 (10月、米国・Houston) において、川田が招待講演を行った。SSPC15 (8月、米国・Santa Barbara) では、雨澤が招待講演を行った。また、国内学会・シンポジウム等において、川田が4件、雨澤が4件の招待・依頼講演を行った。さらに、川田は、第42回電気化学セミコンファレンス (12月、山形・天童)、雨澤は、第5回固体イオニクスセミナー (3月、宮城・岩沼)、第36回固体イオニクス討論会 (11月、仙台) の開催、運営に携わった。その他、SOFCの普及のために、日本電機工業会等に協力して、標準化の整備や研究の推進に関する活動を行った。