

# 低環境負荷エネルギーシステム 実現に向けて

教授  
川田 達也

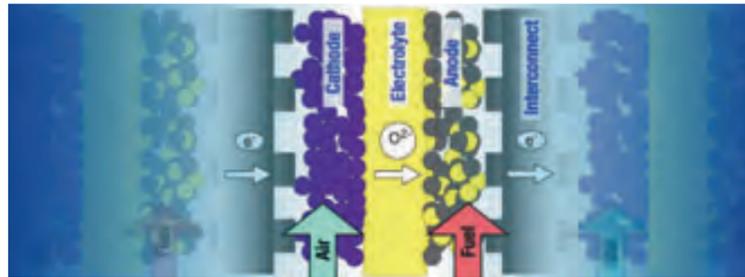


図1. 固体酸化燃料電池の概念図

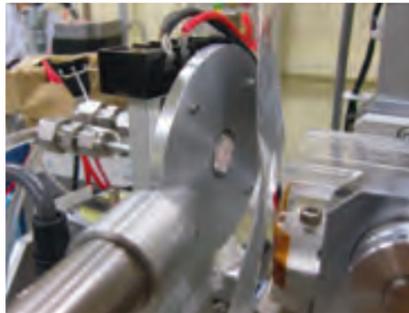


図3 大型放射光施設 (Spring8) BL37XUを利用した高温マイクロ XAFS 測定。



図2. 大型放射光施設 (Spring8) BL01Bを利用した高温電気化学 in situ XAFS 測定。

## 研究の分野の概要

当研究室は、環境負荷の小さなエネルギー利用形態を模索することを中心的な課題として、2006年5月よりスタートした。現在は、セラミックスを使った次世代型の燃料電池（固体酸化燃料電池：SOFC）と、水素ステーションのためのメンブレンリフォーマに着目し、これらの技術の実用化を促進するために、化学熱力学・固体電気化学の立場から、性能向上、コスト削減、信頼性向上を目指した研究を行っている。本年度は学生の配属がなかったため、多元物質科学研究所を始めとする学内外の研究グループとの共同実験を軸に研究を展開した。

### 2006年度の研究成果

#### 1. 固体酸化燃料電池 (SOFC) のための高性能電極材料

##### (a) 高温ナノイオニクス

固体酸化燃料電池は、酸化イオン ( $O^{2-}$ ) を通すセラミックスを電解質として利用する燃料電池 (図1) で、他のタイプの燃料電池に比べて高温で動作するために、電極反応の抵抗が小さく高い効率が得られること、水素以外の様々な可燃性ガスを燃料として使えること、排熱の利用価値が高いこと、などの特長がある。現在では、実用化に向けて、より低い作動温度で高いエネルギー密度を実現し、コストを低減させる研究が行われている。このためには、燃料ガスや酸素と、電極/電解質との間の反応を

解明し、電極のデザインを最適化することが重要である。この分野の基礎研究として、科学研究費補助金特定領域研究「高温ナノイオニクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア」(平成16年度～平成20年度)に参加し、計画研究「高温固体表面の動的挙動の計測による nano-NEMCA 効果の検証」を実施している。ここでは、イオンを通す酸化物の界面のナノ領域の物性が、界面反応にどのように影響するかを、各種のその場計測を通して解明することを目指している。本年度は、京都大学との共同研究により、放射光を利用した X 線吸収微細構造 (XAFS) の測定を、制御された雰囲気下で、通電しながら行う手法を開発した (図2、3)。これによって、電極の過電圧と電極物質の酸化・還元状態を対応させて理解することが可能となった。

また、セラミックス中の酸素の通り道を可視化する研究を、産業技術総合研究所と共同で行った (図4)。これは、酸素の同位体 ( $^{18}O$ ) を使って拡散経路をマーキングし、それを二次イオン質量分析計 (SIMS) で可視化するもので、本年度は、中温作動型 SOFC の電極として用いられる (La,Sr)CoO<sub>3</sub> 系酸化物について、モデル試料を作製して測定を行った。この結果、この物質と近い構造をもつ (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> を共存させることで、表面反応速度が劇的に向上することを見いだした。上述した X 線吸収の測定と併せて、この現象の解明と、SOFC 電極の高性能化へ

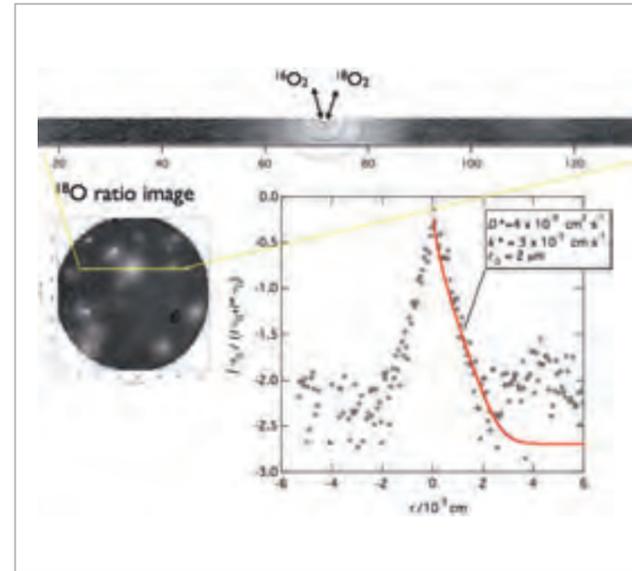


図4. 同位体交換/SIMS測定による、(La,Sr)CoO<sub>3</sub> / (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>ヘテロ界面での気-固相酸素交換の可視化。

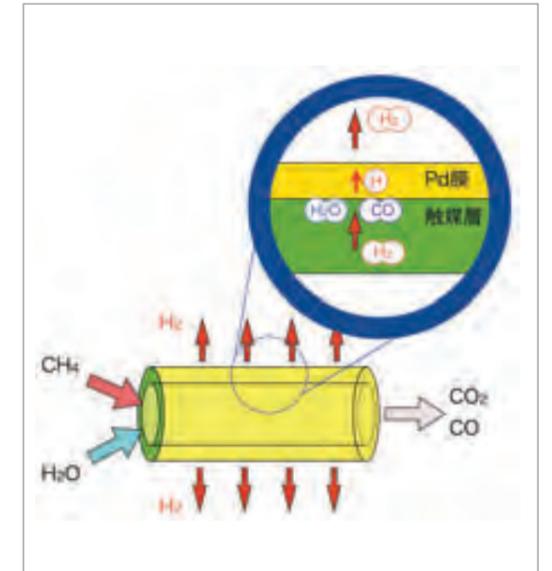


図5. Pd膜の水素透過能を利用した水素製造メンブレンリフォーマの模式図。

の応用に向けた研究に取り組んでいる。

#### (b) 炭化水素ガスを燃料とする SOFC 燃料の最適設計

石油産業活性化センターからの委託を受け、SOFC の酸化燃料電極の設計に関する研究を進めた。従来の SOFC の燃料極はニッケルを中心とするサーメット (金属-セラミックス複合体) を用いるが、石油系燃料を用いるシステムでは、炭素析出や、起動停止時の酸化還元による劣化の可能性が指摘されている。そこで、電子とイオンを同時に伝導する酸化物を用いて電極とする可能性について多元物質科学研究所と共同で検討した。このような酸化物の中では酸化セリウム系が比較的良好な特性を示すことが、これまでの研究からわかっている。そこで、酸化セリウム系電極の電気化学的応答を詳細に調べて、電極層中、どの程度の範囲が実際の電気化学反応に寄与しているのかを見積もった。さらに、この結果をもとに、電極反応場の設計のための等価回路解析の手法を構築した。

#### 2. 水素製造用メンブレンリフォーマの表面反応の解析

東京ガスが中心として行っている NEDO のプロジェクト (「高効率水素製造メンブレン技術の開発」) に参加し、天然ガスを利用して高純度な水素を製造するメンブレンリフォーマのための基礎研究を行っている。現在、水素の製造は主に天然ガスなどを水蒸気と反応させて改質する方法が用いられているが、自動車用燃料電池などの燃料として使う水素は高い純度が要求されるため、大掛かりな分離プロセス

が必要であった。パラジウムが水素を選択的に透過する性質を利用して、この改質/分離プロセスを一つの反応器で行うのがメンブレンリフォーマである (図5)。ここでも、SOFCと同様に、固体表面と気相との間の反応速度が重要となる。今年度は、改質ガス中に存在する一酸化炭素や水蒸気などの共存ガスが表面反応速度に及ぼす影響を、水素透過量の精密な測定から定量化し、最適な膜厚を算出する方法を提案した。

#### 3. エネルギー環境シズネットワーク

水素エネルギーや燃料電池などの環境低負荷エネルギー関連技術について、研究科内外で様々なフェーズで行われている研究の情報を統合し、研究者間で共有するとともに外部に対して情報発信する方法を模索している。本年度は1月31日に東京ガス技術研究所長安田勇氏をお招きして講演会を開催し、情報交換を行った。

#### 4. 学会活動等

European Materials Research Society(5/28-6/2)、Materials Science and Technology 2006 (10/15-10/19)、韓国 SOFC 研究会 (11/1) 等で招待講演を行った。SOFC の普及のための標準の整備に向けて、電気化学会 SOFC 研究会の中に標準化情報連絡会を設置した。また、新エネルギー総合展示会:NE-EXPO 仙台 (夢メッセ宮城 12/8-9) において、みやぎ産業振興機構のブースにポスターを展示した。