

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 systems
with low environmental load

教授 川田 達也
Professor
Tatsuya Kawada



准教授
雨澤 浩史
Associate Professor
Koji Amezawa

We are carrying out basic researches on the technologies which are necessary for efficient use of energy, e.g. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and hydrogen production systems, etc. The materials used in those systems are studied and optimized on the basis of thermodynamics, solid state chemistry, and electrochemistry. Associate professor, K. Amezawa, joined since the beginning of this fiscal year, and has expanded the research area to in-situ X-ray absorption and the development of new proton conductors. Researches are carried out in collaboration with other groups inside and outside the university. Collaboration with University of Washington was also made through a short stay of graduate student under the support of 21COE program.

研究の分野の概要

当研究室は、固体酸化燃料電池（SOFC）や水素透過膜を利用した水素製造など、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、これらのシステムに用いられる材料が、その置かれた環境でどのように振る舞うかを、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、最適な設計に資することを目指している。本年度からは雨澤准教授が着任し、放射光を利用したX線吸収微細構造（XAFS）測定や新規プロトン導電体の開発等に研究の幅を広げている。学内外の研究グループとの共同実験を実施するとともに、21世紀COE「ナノテクノロジー基盤機械科学フロンティア」に参加し、学生の短期留学を通してワシントン大学とも共同研究を行っている。

2007年度の研究成果

1. 固体酸化燃料電池（SOFC）のための高性能／高耐久性電極材料

燃料電池は火力発電に変わる発電システムとして、あるいは家庭用やオンサイトの熱電気併給（コージェネレーション）システムとして、実用化に向けた研究が行われている。燃料電池は、用いる電解質の種類によってその用途が異なるが、酸化物イオン（ O^{2-} ）を通すセラミックスを電解質とする固体酸化燃料電池（SOFC）は、動作温度が高いため、多様な燃料を高効率で利用できるという特長があり、各種の定置用コージェネレーションシステムとして期待されている。本年度からは国内でも家庭用／小規模事業用 SOFC の実負荷サイトでの実証研究が開始され、本格的な実用化を目指した研究が加速しつつある。本研究では、コスト低減に必要なエネルギー密度の向上、材料の耐久性／信頼性の確保など、実用化をささえる基盤技術の研究を行っている。

(a)SOFC 空気極：酸素の動きを見る

SOFCの空気極では、導電性酸化物が用いられるが、負荷変動に伴う結晶格子の膨張／収縮による界面応力の発生や、ポテンシャル勾配の連続的印加に起因する形態の変化が耐久性／信頼性に影響することが指摘されている。これらの現象は、電極反応時の酸素の輸送経路と密接な関係がある。そこで、同位体と二次イオン質量分析を用いた酸素輸送経路の可視化（産業技術総合研究所との共同研究）や、放射光を利用したX線吸収微細構造（XAFS）の測定の制御雰囲気／通電下でのその場測定（京都大学、高輝度光科学研究センターとの共同研究）の手法を開発し、電極反応時の酸素の輸送経路とその影響を明らかにする研究を進めている。また、これらの手法を用いて、昨年度までに $(La,Sr)CoO_3/(La,Sr)_2CoO_4$ ヘテロ界面で気固相酸素交換反応の特異な促進効果があることを見いだした。本年度は、この系についてモデル電極を用いた詳細な解析（図2）を進めるとともに、この効果を利用して電極特性が高性能化し得ることを実証した。この分野の基礎研究は、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）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」として実施している。

(b) SOFC 燃料極：耐久性向上のための最適設計

通常、SOFCの燃料極には、ニッケルとセラミックスの複合体（サーメット）が用いられる。サーメット電極の耐久性には、ニッケルの焼結や酸化還元に基づく微細構造の変化が大きく影響するが、その機構や電極反応抵抗へ及ぼす影響の詳細は明らかにされていない。本年度は、特に、燃料極出口付近での燃料不足条件での電極の挙動に焦点をあて、電極過電圧による界面の酸化傾向と電極反応抵抗・集電抵抗の増大の関連性を、交流インピーダンスの詳細な解析

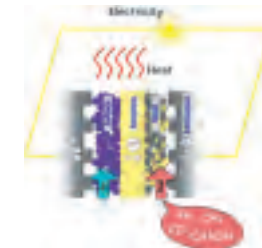


Fig. 1 Schematic illustration of a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

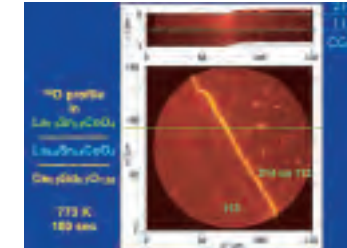


Fig.2 Gas-solid oxygen exchange at an oxide hetero-junction. Visualization of the reaction site by isotope exchange and secondary ion mass spectrometry.

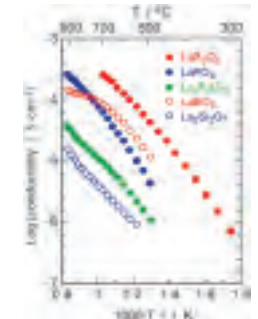


Fig.3 Proton conductivity of lanthanum phosphate, borate, and silicate.

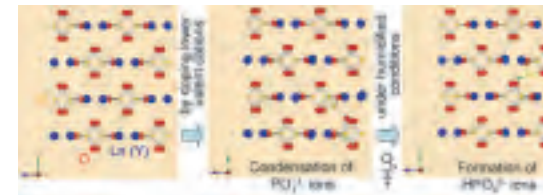


Fig.4 Proton conduction mechanism of phosphate based materials.

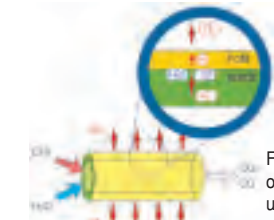


Fig.5 Schematic illustration of hydrogen production using Pd membrane.

により明らかにした。（東京ガスとの共同研究）

また、石油系燃料を用いる小規模 SOFC システムでは、炭素析出や、起動停止時の酸化還元に対する耐性のある電極の開発が求められている。昨年度までに、酸化セリアをベースとする電極について、等価回路解析の手法を構築し、最適な電極構造の設計指針を提案した。本年度はこれを実現するための速度論パラメータを取得することを目指し、Ni-CeO₂ 複合電極の応答を解析した。（石油産業活性化センターからの受託研究）

2. 新しい燃料電池用電解質材料の開発

現在、自動車用燃料電池として開発されている固体高分子形燃料電池（PEFC）は、室温付近で動作し起動・停止が容易などのメリットがあるが、一方、燃料中の不純物に敏感で高純度な水素燃料しか利用できない。これに対して固体酸化物形燃料電池は燃料の選択の自由度が大きい、車載用として用いるには作動温度が高すぎるとされる。このため、特に自動車用燃料電池の本格的な実用化に向けて 300℃～600℃程度で動作する新たな電解質の開発が待たれている。プロトンを導電する無機固体電解質材料は、この領域の用途に向けて期待されているが、従来の酸化物をベースとする材料は安定性などの面で問題があった。当研究室では、既存材料とは異なる、酸素酸塩ベースの材料を用い、良好な中高温プロトン伝導性を示す多くの新規材料の創製に成功した。またこれらの材料におけるプロトン伝導性の発現メカニズムについて、分光学的手法や計算化学を用いたアプローチにより

検討している（NEDO プロジェクト、トヨタ自動車との共同研究）。

3. 水素製造用 Pd 系合金膜の表面反応の解析

天然ガスを利用して高純度な水素を製造する膜分離改質技術の基礎研究を行っている。天然ガスは、改質と精製を経て水素に転換されるが、高純度な水素を得るためには、水素のみを他のガスから分離する必要がある。水素分離型改質器では、水蒸気改質反応とパラジウム系水素透過膜を利用した水素分離とを同時に行うことで、シンプルかつコンパクトなシステムで、水素を高効率に製造できる。

当研究室では、Pd 膜上での水素の溶解反応と、それに及ぼす不純物ガスの影響を明らかにすることで、より効率よく水素を分離するためのシステムの開発に寄与している。（NEDO プロジェクト）

4. 学会活動等

5月にウクライナのドネツクで行われた水素エネルギーに関する国際会議（Hydrogen Economy & Hydrogen Treatment of Materials "HTM-2007"）で、博士課程後期学生（宇根本篤）が膜分離改質に関する基調講演を行い、これにより“Excellent Scientific Achievement Award”を受賞した。7月にタンザニアのアルーシャで行われた International Conference on Electroceramics では、川田が招待講演を行った。また、雨澤は、ノルウェーとの学術交流の一環として12月に琵琶湖にて二国間会議を開催した。その他、SOFCの普及のために、日本電機工業会等に協力して、標準の整備や研究の推進に関わる活動を行っている。