

学 位 論 文 題 名

Studies on Fuel Cells using Novel Ion Conductive Materials

(新規イオン伝導性材料を用いた燃料電池に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年,化石燃料の大量消費に伴う地球環境問題の深刻化により,エネルギーの有効利用および低炭素社会の実現が求められている.その方法の一つとして,燃料電池システムの開発が挙げられる.本システムでは,水素などの燃料と酸素の化学反応により,直接電気エネルギーを取り出すことが可能であるため,従来の発電システムよりも高効率であり,CO₂の排出が少ないため,低炭素社会の実現に貢献できる.

本研究は,燃料電池の構成材料であるイオン伝導体に着目し,新規材料の開拓を進めている.固体酸化物形燃料電池(SOFC)においては,炭化水素を直接燃料に用いる内部改質方式を採用した際,アノード触媒上で炭素析出が起こり,活性が低下するという問題がある.そのため,アノード触媒の担体材料を検討することで,炭素析出の抑制を試みた.アルカリ形燃料電池(AFC)においては,従来電解質に KOH 水溶液や高分子膜が用いられているが,耐熱性や安定性が不十分である.そのため,OH⁻伝導性の金属酸化物材料の探索を行った.

第1章[General Introduction]では,研究の背景および燃料電池の一般的特徴と既往の研究を概説し,本研究の目的と本論文の構成を説明した.

第2章[Ni cermet solid oxide fuel cell anodes prepared from nanoparticle Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ solid solutions]では,SOFCにおけるNiサーメットアノードの担体としてY₂O₃-CeO₂-ZrO₂固溶体を用い,その発電性能およびメタンの水蒸気改質反応における炭素析出について検討した.水素を燃料に用いたSOFC発電において,電気化学活性が担体中のCeO₂含有量の増加に伴い向上した.さらに,担体中にCeO₂を含むNiサーメットをメタンの水蒸気改質反応に用いた際,炭素析出が抑制された.本アノード触媒において,CeO₂はより表面に偏在しており,この表面近傍のCeO₂の存在によって電気化学活性が向上し,また炭素析出が抑制されたと考察した.

第3章[Effect of interaction between Ni and YSZ on coke deposition during steam reforming of methane on Ni/YSZ anode catalysts for an internal reforming-SOFC]では,異なる結晶子径を有するイットリア安定化ジルコニア(YSZ)ナノ粒子を出発物質として用いて,SOFCにおけるNiサーメットアノードを調製した.いずれのNiサーメットアノードを用いた場合でもSOFC発電性能は同程度であったが,小さい結晶子径を有するYSZナノ粒子から調製したNiサーメットアノードでは,メタンの水蒸気改質反応において炭素析出が抑制された.小さい結晶子径を有するYSZナノ粒子から調製したNiサーメットアノードは,NiとYSZの相互作用が強く,この強い相互作用は表面水酸基によりもたらされていることがわかった.NiとYSZの相互作用が強いことにより,Ni上に析出した炭素が,YSZ中のO²⁻と反応することで除去されるため,炭素析出が抑制されたと考察した.

第4章「Ion Conduction in Layered Cobalt Oxide Electrolytes」では、層状コバルト酸化物 (LiCoO_2 , NaCo_2O_4 , KCo_2O_4) のイオン伝導性について検討した。 NaOH の濃淡電池を構築した際の膜電位およびイオン伝導時に電解質膜を通過する水の量を測定することで、イオン伝導種を決定した。 LiCoO_2 はカチオン伝導性、 NaCo_2O_4 および KCo_2O_4 がアニオン伝導性を有することが明らかになった。また、 NaCo_2O_4 が AFC の電解質に適用可能であることを見いだした。

第5章「Anion and Electron Conduction of Layered Perovskite Oxides」では、ペロブスカイト型酸化物 ($\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_7$, NaLaTiO_4 , $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$) のイオン伝導性について検討した。いずれの材料も NaCo_2O_4 と同様にアニオン伝導性を有することがわかった。これらの材料を AFC の電解質に用いたところ、いずれの材料を用いた場合でも発電が可能であり、 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ が最も高い性能を示した。また、発電前に還元および加湿処理を行わないと、発電性能が得られなかったことから、還元および加湿処理によってアニオン伝導性が生じることが明らかになった。還元処理により酸素欠陥を形成し、加湿処理により構造内に水がインターカレートされ、この水が酸素欠陥サイトに移動することで OH^- を形成し、この OH^- がアニオン伝導を担っていると考えた。

第6章「Noble metal-free Fe-Co-Ni/C anode catalyst for alkaline fuel cell」では、AFC に用いる卑金属アノード触媒について検討した。 Fe-Co-Ni 担持カーボン (Fe-Co-Ni/C) を調製し、水素を燃料に用いた際の電気化学活性を測定したところ、 Fe-Co-Ni/C に含まれる Fe-Co-Ni 合金成分の結晶子径が小さいほど、得られる電流密度が大きかった。さらに、調製した Fe-Co-Ni/C を、エタノールを燃料に用いた燃料電池のアノードに用いたところ、発電が可能であったことから、 Fe-Co-Ni/C はエタノールの電気化学酸化にも活性を有することが明らかになった。

第7章「General conclusions」では、本研究を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	上 田	渉
副 査	教 授	増 田	隆 夫
副 査	教 授	向 井	紳
副 査	教 授	幅 崎	浩 樹
副 査	准教授	竹 口	竜 弥

学 位 論 文 題 名

Studies on Fuel Cells using Novel Ion Conductive Materials

(新規イオン伝導性材料を用いた燃料電池に関する研究)

近年、化石燃料の大量消費に伴う地球環境問題やエネルギーの有効利用の面から新しい対応技術が求められている。その一つとして、燃料電池システムが挙げられる。水素などの燃料と酸素の化学反応により、直接電気エネルギーを取り出すことが可能であるため、従来の発電システムよりも高効率であり、かつ CO_2 の排出が少なく、低炭素社会の実現に貢献できる。しかしながら、代表的な固体酸化物形燃料電池 (SOFC) では、炭化水素を直接燃料に用いる内部改質方式を採用した際、アノード触媒上で炭素析出が起こり、活性が低下する問題がある。また、アルカリ形燃料電池 (AFC) においては、従来電解質に KOH 水溶液や高分子膜が用いられるが、耐熱性や安定性が不十分であるなど問題が多くある。

本論文は、以上の背景の下、燃料電池の基本構成材料であるイオン伝導体の新規材料開拓を目的としている。加えて、アノード触媒の担体材料の新規形態を検討し、その性能向上を図ることを目的としている。

第1章 [General introduction] では、研究の背景および燃料電池の一般的特徴と既往の研究を概説し、本研究の目的と本論文の構成を説明している。

第2章 [Ni cermet solid oxide fuel cell anodes prepared from nanoparticle $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions] では、SOFC における Ni サーメットアノードの担体として $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体を用い、その発電性能およびメタンの水蒸気改質反応における炭素析出について検討している。水素を燃料に用いた SOFC 発電において、電気化学活性は担体中の CeO_2 含有量の増加に伴い向上し、くわえてメタンの水蒸気改質反応において炭素析出が抑制されることを見出している。 CeO_2 は表面に偏在して電気化学活性を向上し、同時に炭素析出を抑制すると考察している。

第3章 [Effect of interaction between Ni and YSZ on coke deposition during steam reforming of methane on Ni/YSZ anode catalysts for an internal reforming-SOFC] では、異なる結晶子径を有するイットリア安定化ジルコニア (YSZ) ナノ粒子を用いて、SOFC 用 Ni サーメットアノードを調製し、結晶子径効果を検討している。SOFC 発電性能は同程度であったが、小さい結晶子径を有する YSZ ナノ粒子からなる Ni サーメットアノードでは、メタンの水蒸気改質反応において炭素析出が抑制されることを見出している。Ni と YSZ の相互作用は表面水酸基によりもたらされ、強いほど Ni 上に析出した炭素が YSZ 中の O^{2-} と反応して容易に除去されるため、炭素析出が抑制されると考察

している。

第4章 [Ion conduction in layered cobalt oxide electrolytes] では、層状コバルト酸化物が AFC 用の新規固体電解質として機能することを見出し、その基礎研究として、 LiCoO_2 、 NaCo_2O_4 、 KCo_2O_4 のイオン伝導性について新規な方法で検討している。 NaOH の濃淡電池を構築した際の膜電位およびイオン伝導時に電解質膜を通過する水の量を測定することで、 LiCoO_2 はカチオン伝導性、一方 NaCo_2O_4 および KCo_2O_4 は OH^- イオン伝導性を有することを明らかにし、 NaCo_2O_4 が AFC の電解質として有効であると結論している。

第5章 [Anion and electron conduction of layered perovskite oxides] では、各種ペロブスカイト型酸化物 ($\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{LaSr}_2\text{CoMnO}_7$ 、 NaLaTiO_4 、 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$) の OH^- イオン伝導性を調べるとともに、発電性能を検討している。いずれの材料も NaCo_2O_4 と同様に OH^- イオン伝導性を有することを検証し、実際にこれらの材料を電解質に用いた発電が可能であり、 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ が最も高い性能を示すことを初めて見出している。電解質の還元と加湿処理を行わないと発電性能が得られないことから、還元によってペロブスカイト構造に酸素欠陥が生成し、引き続き加湿処理により構造内に水がインターカレートされ、この水が酸素欠陥サイトに移動することで OH^- を形成し、 OH^- イオン伝導が発現すると考察している。

第6章 [Noble metal-free Fe-Co-Ni/C anode catalyst for alkaline fuel cell] では、AFC に使用可能な卑金属アノード触媒について検討している。 Fe-Co-Ni 合金成分の結晶子径が異なる Fe-Co-Ni 担持カーボン (Fe-Co-Ni/C) を調製し、水素を燃料に用いた電気化学活性を比較している。電流密度が Fe-Co-Ni 合金成分の結晶子径が小さいほど高くなる依存性を見出している。調製した Fe-Co-Ni/C はエタノールの電気化学酸化にも活性を有することも見出している。

第7章 [General conclusions] では、本研究を総括した。

これを要するに、著者は、還元・加湿処理層状金属酸化物が OH^- イオン伝導体になることを初めて見出し、これを基に新しいアルカリ形燃料電池の構築に成功したもので、固体物質の基礎化学のみならず燃料電池分野の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。