

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Improvement in Electrochemical Performance of Micro-/Nano-Structure Controlled Anodes Using Yttrium-Doped Barium Zirconate for Solid Oxide Fuel Cells
著者(和文)	島田寛之
Author(English)	Hiroyuki Shimada
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9267号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊原 学,岡田 哲男,石谷 治,小松 隆之,八島 正知
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9267号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨 (和文2000字程度)

(Summary)

報告番号	乙 第 号	氏 名	島田 寛之
<p>(要 旨)</p> <p>本論文は「Improvement in Electrochemical Performance of Micro-/Nano-Structure Controlled Anodes Using Yttrium-Doped Barium Zirconate for Solid Oxide Fuel Cells」と題し、全7章から構成されている。</p> <p>第一章「Introduction」では、固体酸化物燃料電池は (SOFC) の高効率電源としての可能性、炭化水素系燃料を直接発電に用いることの利点と課題を述べている。</p> <p>第二章「Review」では、材料の化学的性質・電極微細構造をキーワードに既往の研究を調査し、SOFC の実用電極である三次元的多孔質電極の反応機構について詳細に議論するためには、材料と構造の両側面を考慮することの必要性を指摘している。出力や耐久性等の基礎性能は、電極材料の化学的性質に大きく依存するが、異なる材料を用いて電極を構成した際には、その微細構造も大きく変化する。電極微細構造は、材料物性と並び、電極特性を決定する重要な因子であるため、評価を困難にすることが大きな課題となっており、既往の材料に関する研究は、実電極である三次元的多孔質電極の反応機構の議論にまで踏み込めずにいた。この課題に対し、電極微細構造制御手法を確立することにより、材料の化学的性質を明らかできる可能性、そして三次元多孔質電極の反応機構に対する新たな知見が得られる可能性を示唆し、その具体的な手法について述べている。従来は電解質材料として検討が行われてきたペロブスカイト型プロトン伝導体イットリウム添加バリウムジルコネート (BZY) について、これらが有する雰囲気により正孔、酸化物イオン、プロトンキャリアとする物性に注目し、水素及び炭化水素を燃料とした際に燃料極材料として活用することを提案、そして、電極微細構造を高度に制御できる手法として、噴霧熱分解法とインクジェット式水溶液滴下法を提案している。</p> <p>第三章「Highly Dispersed Anodes for Solid Oxide Fuel Cells Using NiO/YSZ/BZY Triple-Phase Composite Powders Prepared by Spray Pyrolysis」では、噴霧熱分解法によりNiO/YSZ/BZY複合粒子と比較用のNiO/YSZ複合粒子の合成と、複合粒子から作製したNi/YSZ/BZY燃料極特性について述べている。超音波噴霧部、熱分解・合成用電気炉と捕集部から構成される噴霧熱分解装置を用い、諸条件を最適化することにより、過去に例のない3材料から構成される複合粒子を得ることに成功したことを報告している。分析により、三相複合粒子に含まれるNiO, YSZ, BZYは互いに安定であること、また一次粒子径は10nmと非常に微細なものであることを示している。また、一般的に、噴霧熱分解法で作製した複合粒子は数十nmの一次粒子が凝集して1μm程度の二次粒子を形成するが、作製した複合粒子においても、二次粒子の内部に一次粒子である各材料が高分散しており、この複合粒子より作製したNi/YSZ/BZY燃料極ではBZYは均一に分散していたことを確認している。Ni/YSZ/BZY燃料極はNi/YSZ燃料極と比較し、燃料として3%加湿水素時、ドライメタン時ともに燃料極特性が大きく向上し、特にドライメタン時に顕著であることを明らかにしている。</p>			

第四章「Effect of Yttrium-Doped Barium Zirconate on Reactions in Electrochemically Active Zone of Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes」では、ドライメタン燃料時にBZYが影響している燃料極反応の特定について述べている。ドライメタン発電における燃料極反応は、電気化学反応、熱分解反応、改質反応、炭素除去反応に区別できる。Ni/YSZ燃料極の電気化学的有効膜厚を規定し、確立した噴霧熱分解法によりその内外にBZYを添加、電気化学特性について検討した結果から、燃料極特性向上は、第一に電極反応場の付近に存在しているBZYが電気化学反応を促進し、次いでその生成物である水が炭素の析出を抑制することによるものであることを見出している。

第五章「Electrochemical Behaviors of Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Anodes with Distribution Controlled Yttrium-Doped Barium Zirconate by Ink-Jet Technique」では、インクジェット法の確立およびBZYが電気化学反応を促進するメカニズムについて述べている。プリンター等で用いられているインクジェット技術を電極作製に応用することを考案し、膜厚方向に異なるBZY分布を持つ燃料極を作製することに成功している。さらに、これらの燃料極の電気化学特性から、電気化学的有効膜厚内におけるBZY分布と燃料極特性の相関性を見出している。BZY添加量が同量であっても、その分布によって燃料極特性は異なり、BZYを燃料極表面近傍には多量、電解質近傍には少量添加することが特性向上に効果的であり、これは燃料極内の酸素活量分布と相関性があることを示唆している。酸素活量は燃料極内で電解質側から、燃料極表面に向かって減少していく。酸素活量が低い領域にはBZY多量添加が、高い領域にはBZY少量添加が効果的であり、また、反応種の三相界面における被覆率の観点からは、酸素被覆率が酸素活量に依存性を示すことから、BZYは酸素被覆率を増加させる効果があることを明らかにしている。

第六章「Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells with Yttrium-Doped Barium Zirconate for Direct Methane Operation」では、従来のSOFCを上回る高効率を実現する可能性があるとされているプロトン伝導SOFC（プロトン伝導体を電解質に用いたSOFC）において、燃料極にBZYを混合させる効果について検討を行っている。既往の研究では、プロトン伝導SOFCには水素しか燃料して用いることができないとされてきたが、本研究ではBZYにおける2つの重要な要素「プロトンと酸化物イオンの両イオン伝導性」と「Ni/BZY燃料極のメタン発電時の高活性」を見出し、かつ併用することで、低加湿条件でのメタン発電に成功している。

第七章「Conclusion」では、本研究で得られた知見を総括するとともに、その成果の有用性について述べている。

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	島田 寛之
<p>(要 旨)</p> <p>Solid oxide fuel cells (SOFCs) are expected to be a high efficiency power generator in extensive applications. In addition, the direct use of dry or low-humidified hydrocarbons as fuel in SOFCs is attractive because such use leads to an improvement in overall efficiency and in simplicity of a system. The electrode performance of SOFCs is mainly determined by the chemical activity of materials and the electrode micro-/nano-structure. In this thesis, the mechanism to improve electrode performance in methane (CH₄) fuel operation by these factors was discussed in detail. A perovskite-type proton conducting ceramic of yttrium-doped barium zirconate (BZY) was used as a catalytic material for anodes. Also, the anode micro-/nano-structure and the distribution of BZY were controlled by spray pyrolysis and ink-jet infiltration methods. In conclusion, this thesis showed the following results. (i) Two micro-/nano-structure control techniques, namely, spray pyrolysis and ink-jet infiltration, were successfully developed. (ii) The addition of the optimum amount of BZY in these micro-/nano-structure control techniques significantly improved anode performance in operation using both H₂ and CH₄ fuels. Improvement in performance by adding BZY was particularly apparent in operation with dry CH₄ fuel. The optimum amount of infiltrated BZY varied in accordance with the increasing gradient of BZY concentration from the electrolyte side towards the anode surface side. Also, in a proton-conducting SOFC using low humidified CH₄ fuel, BZY contributed to achieve a stable operation and to improve anode performance. (iii) The main role of BZY is to enhance the electrochemical reactions in Ni/YSZ cermet anodes. Also, the anode performance significantly depended on the distribution of BZY. The optimum amount of added BZY was related to oxygen chemical potential in anodes, suggesting that proton conducting ceramics might have characteristics to increase adsorbed oxygen at catalyst surface.</p>			