

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	高プロトン輸率とCO <sub>2</sub> 耐性を有する固体酸化物燃料電池電解質材料の開発
Title(English)	
著者(和文)	李新宇
Author(English)	Xinyu Li
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9954号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊原 学,石谷 治,八島 正知,岡田 哲男,小松 隆之
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9954号, Conferred date:2015/9/25, 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

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)
学生氏名： Student's Name	李 新宇		指導教員 (主)： 伊原 学 Academic Advisor(main)
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「高プロトン輸率と CO<sub>2</sub> 耐性を有する固体酸化物燃料電池電解質材料の開発」と題し、全 9 章から構成されている。

第一章「研究背景」では、燃料電池が高効率な電源として期待できることを説明し、更に中温型(500℃～700℃)で動作する燃料電池を開発できれば、従来の燃料電池より優れた性能が得られることについて述べた。

第二章「中温型燃料電池の開発」では、中温型(IT)固体酸化物燃料電池(SOFC)を開発するため、新しい電解質材料の開発が最も重要であることを述べた。酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)伝導型 SOFC と比較し、プロトン(H<sup>+</sup>)伝導型 SOFC は高い出力密度と高い燃料利用率の両立が可能のため、高いプロトン輸率を持つ材料を開発する必要がある。更に、実用化できる電解質材料を開発するためには、高い伝導率を持つだけでなく、材料の化学的安定性が必要である。特に炭化水素系燃料の改質ガスで発電する場合には CO<sub>2</sub> が発生するため、CO<sub>2</sub> 耐性が望まれる。以上のことから、実用化できる中温型 SOFC を開発するためには、高伝導率、高プロトン輸率、CO<sub>2</sub> 耐性を有する新しい電解質材料の開発が必要不可欠であることを述べた。

第三章「高伝導率、高プロトン輸率及び CO<sub>2</sub> 耐性の電解質材料の開発方針」では、Ruddlesden-Popper 構造に着目し、単純ペロブスカイト構造の伝導性を向上させ、更に、層状構造によってプロトン輸率を向上させる設計方針を立てた。①単純ペロブスカイト構造の伝導性向上について、ペロブスカイト構造を有する材料の電気伝導特性を調べ、高いプロトン伝導性を得るための知見について考察した。②層状構造の材料ではペロブスカイト層以外に rock salt 層が存在し、この層の存在によって酸化物イオン伝導性のみが抑えられるため、高いプロトン輸率の実現が可能であると考えられる。以上のことから、①と②を組み合わせた材料開発方針を本論で初めて提案したことを述べた。

第四章「実験方法」では、材料の合成方法、化学的安定性およびイオン伝導特性の評価方法などについて述べた。

第五章「Pr をドーピングした Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 材料の電気伝導性」では、ペロブスカイト構造を有する材料 PBI(Pr をドーピングした Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の電気伝導特性について調べた。構造の対称性が良いほど、また、構成元素の電気陰性度が低い(材料の塩基性が高い)ほど、より高いプロトン伝導性が得られる傾向が見られた。そして、層状構造の中で、構造の対称性と塩基性が高い、PBI と近い組成を持つ PrSrInO<sub>4</sub> 系材料を探索する理由について述べた。

第六章「Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>InO<sub>4</sub>(x=0, 0.1, 0.2)系材料の電気伝導性」では、今まで調べられていなかった PrSrInO<sub>4</sub> 系材料の電気伝導特性を調べ、プロトン伝導性を持つことを初めて明らかにした。また、顕著な酸化物イオン伝導性が観察されず、比較的高いプロトン輸率を持つことがわかった。一方、発電実験における起電力は低く、更にプロトン輸率を向上させる必要が生じた。そこで、構造の対称性および元素の電気陰性度(材料塩基性の指標)に注目し、元素周期表における元素の中で、Pr、Ba と Sc で構成した材料は PrSrInO<sub>4</sub> 系材料より優れた電気伝導特性が得られる可能性が高いという考えを述べた。

第七章「Pr<sub>2-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(x=0, 0.2, 0.5)系材料の電気伝導性」では、Pr、Ba と Sc で構成した層状構造を持つ Pr<sub>2</sub>BaSc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系材料の化学的安定性及び電気伝導特性について調べた。x ≤ 0.2 の組成を持つ材料であれば CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 全ての雰囲気中で安定であることがわかった。そして、Pr<sub>2</sub>BaSc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は顕著なプロトン伝導性はなく、主なイオン伝導種は酸化物イオンであることがわかった。一方、Ba をドーピングした Pr<sub>1.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の伝導率は 600℃以下の温度範囲で YSZ より高く、更に顕著な酸化物イオン伝導性はなく、主なイオン伝導種はプロトンであることがわかった。以上のことから、高伝導率、高プロトン輸率、CO<sub>2</sub> 耐性を有する新しい電解質材料 Pr<sub>1.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の開発に成功したことを述べた。

第八章「総括」では、本研究で得られた知見を総括するとともに、新電解質材料の開発に成功したことを述べた。

第九章「今後の課題」では、PrSrInO<sub>4</sub> 系、Pr<sub>2</sub>BaSc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系以外に有望な層状構造材料、イオン伝導メカニズムの解明に必要な実験、プロトン伝導率の分離手法などについて述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : 博士 (理学)
学生氏名 : Student's Name	李 新宇		指導教員 (主) : 伊原 学 Academic Advisor(main)
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Traditional solid oxide fuel cells (SOFC) operate at 900°C ~1000°C. However, the reliability durability and stability of the SOFC system can be improved by lowering the operation temperature to 500°C to 700°C. This type of SOFCs also called intermediate temperature SOFCs (IT-SOFCs). One of the strategies is the use of ceramic materials with high proton conductivities as electrolyte for IT-SOFCs, also called proton conducting SOFCs (PC-SOFCs). For PC-SOFCs when proton transfer number is 1, since the water was generated at cathode, open current voltage (OCV) calculated by the Nernst equation should be kept high under high fuel utilization. Thus PC-SOFCs with high proton transfer number provide an opportunity to develop a system with both high power density and high fuel utilization. The development of proton conductor mainly focused on the materials with perovskite structure. However materials with both high conductivity and CO<sub>2</sub> tolerance has not been found. On the other hand, when reformed gas from hydrogen carbon was used as fuel, the fuel must contain CO<sub>2</sub>. Therefore, even though some proton conductor exhibit high conductivity, poor CO<sub>2</sub> tolerance made them difficult to use reformed gas as fuel. In this research, chemical stability and electrochemical properties of related perovskite structure, namely, Pr doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Brownmillerite structure and PrSrInO<sub>4</sub>, Pr<sub>2</sub>BaSc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with Ruddlesden-Popper structure were studied. Based on experiment results, proton conductor electrolyte materials of Pr<sub>2-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x=0, 0.2) showed good stability in O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> atmosphere. Also, Pr<sub>1.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> showed higher conductivity than traditional electrolyte material YSZ below 600°C. Further more, since the presence of rock salt layer remarkably suppress the oxide ion conductivity, therefore, proton transfer number of Pr<sub>1.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was improved. Here we succeed to develop a new proton conductor Pr<sub>1.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> electrolyte material with high proton transport number, high conductivity and good chemical stability against CO<sub>2</sub>.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).