

京都大学	博士 (工学)	氏名	宮崎 一成
論文題目	<b>Studies on proton-conducting ceramic fuel cells for hydrogen-carrier utilization</b> (水素キャリアの利用に向けたプロトン伝導性セラミックス燃料電池に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、高効率な発電デバイスとして注目を集めている。特に、プロトン伝導性セラミックスを電解質とした SOFC(PCFC)は、さらなる効率向上の可能性を秘めており、大きな期待が寄せられている。しかし、将来の水素社会の燃料としての水素にはコストや安全性の課題があり、SOFC の普及に向けて大きな障壁となっている。近年、水素の貯蔵、利用の面で有利となる水素キャリアが提案されている。その一つであるアンモニアは、高温において水素と窒素へ分解するため、SOFC の燃料としての利用が期待されている。本論文では、アンモニア燃料の PCFC への直接利用に向けて、高いアンモニア分解活性を有するアノード材料の開発を行い、発電特性を検討した。また、PCFC のさらなる高性能化に向けて、新たな電解質材料やカソード材料の開発を試みた。</p> <p>第 1 章から第 3 章では、アノード上でのアンモニア分解を促進するために、様々な Ni 系触媒について検討した。第 1 章では、従来から一般的な Ni 系アノード材料に比べ、<math>\text{Ni-Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}</math> がより高いアンモニア分解活性を示すことが明らかになった。<math>\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}</math> は高い塩基性を有しており、アンモニア分解反応の律速段階とされる <math>\text{N}_2</math> の脱離を促進することが示唆された。さらに、<math>\text{Ni-Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}</math> には水素被毒に対する高い耐性が認められ、この特性も優れた触媒活性の一因であることが示された。このサーメットを SOFC のアノードとして利用し、アンモニア燃料供給下 600–700 °C で発電試験を行うと、良好な電池性能が得られた。また、アンモニア燃料中の水蒸気が電池性能に与える影響を評価した。水蒸気の存在により、アンモニア転化率は低下したが、一方、加湿することで電池の抵抗値は抑えられた。直接アンモニア燃料電池の場合、燃料中の水蒸気量の最適化が重要だと考えられる。</p> <p>第 2 章では、アンモニア燃料の濃度や供給流量を変化させることにより、アノード上でのアンモニア分解反応が直接アンモニア燃料電池の発電特性に与える影響を評価した。アノードには、高いアンモニア分解活性と良好な電気伝導性を併せ持つ <math>\text{Ni-Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}</math> サーメットを用いた。アンモニア濃度が高くなるとともに、電池の全抵抗値は増大し、特に物質輸送抵抗に顕著な変化が認められた。アンモニア燃料の供給流量を増加させた場合にも同様に抵抗増大が見られた。アンモニア分解試験により、これらの結果はアンモニア転化率の減少に起因することが示された。また、吸熱的に進行するアンモニア分解によって、電池温度が大きく低下することが明らかになった。</p> <p>第 3 章では、<math>\text{RE}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math> (<math>\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}</math>) の水素還元処理により調製した Ni 触媒を検討した。<math>\text{RE}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math> は、還元処理により Ni と <math>\text{RE}_2\text{O}_3</math> に分解することが示唆された。各酸化物の還元挙動から、Ni と <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> には比較的強い相互作用の存在が認められた。各触媒のアンモニア分解活性を評価したところ、<math>\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math> 触媒が最も高い活性を示し、La サイトを塩基性の高い Sr で部分置換すると、さらに触媒活性が向上した。還元処理</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	宮崎 一成
<p>後の(La,Sr)<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 触媒には、微小な Ni 粒子が形成されており、La 種や Sr 種による Ni 表面の被覆は観察されなかった。K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造を経由した触媒調製は、Ni と担体酸化物間の相互作用の強化および Ni 粒子の微細化に有効であることが明らかになった。</p> <p>第 4 章では、プロトン伝導性固体電解質の開発を検討した。リチウムイオン伝導体として知られる Li<sub>14</sub>Zn(GeO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (LISICON)に着目し、希酢酸中での Li<sup>+</sup>と H<sup>+</sup>のイオン交換を試みた。酸処理前後の格子定数および熱重量分析における重量減少の挙動から、LISICON の格子間 Li<sup>+</sup>が全て H<sup>+</sup>に置換されることが示された。イオン交換試料について、様々な雰囲気中で導電率測定を行ったところ、400–600 °C で極めて高いバルク導電率が得られた。軽水および重水を含む窒素雰囲気における導電率の比には同位体効果が認められ、イオン交換した LISICON がプロトン伝導体であることが強く示唆された。また、水素濃淡電池の起電力測定からも、プロトンが主な電荷担体であることが支持された。</p> <p>第 5 章では、PCFC 用カソード材料の開発を行った。プロトン伝導体 BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCY10)の B サイトへの Co 添加効果を検討した。Co の添加量に依存して、BaCe<sub>0.9-x</sub>Co<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> の導電率および各電荷担体の輸率は大きく変化し、x = 0.20 の酸化物(BCCY20)では、BCY10 のプロトン導電率を維持したまま、電子導電率が飛躍的に上昇した。一般的な酸素還元触媒である La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF)に BCCY20 を複合したところ、電極反応抵抗が大幅に減少し、PCFC の発電性能が向上した。この複合電極は LSCF–BCY10 複合電極よりも高い電極活性を示し、プロトン–電子混合伝導性を有する BCCY20 が酸素還元反応の促進に大きく寄与することが明らかになった。</p> <p>以上、本論文では、アンモニア燃料の直接利用に有効な Ni 系アノード材料の開発を行い、種々の物性評価や触媒活性試験を通して、高活性の要因を明らかにした。また、様々な条件下で直接アンモニア燃料電池の発電試験を行うことにより、その詳細な電気化学特性を示した。さらに、PCFC の高性能化に向けて優れた電解質材料およびカソード材料を開発した。本論文で見出した材料や知見は、今後の SOFC の開発や普及に寄与するものであると考えられる。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文では、プロトン伝導性セラミックス燃料電池の新たな展開として、水素キャリアの一つであるアンモニアを燃料として直接利用するためのアノード材料、燃料電池の高性能化に向けた電解質・カソード材料の開発を行った。得られた成果の概要は以下のとおりである。

(1)  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$  や  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$  と Ni から構成されるサーメットは、既存の Ni 系アノード材料よりも高いアンモニア分解活性を示すことを見出した。これらの酸化物を複合化することにより、Ni の水素被毒を緩和できることが高活性の一因として示された。また、直接アンモニア燃料電池のアノードとして、これらのサーメットを利用したところ、 $600\text{ }^\circ\text{C}$  程度の中温域において良好な発電特性が得られた。電池性能は、アノードにおけるアンモニア分解活性の影響を強く受けることを明らかにした。

(2)  $\text{RE}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) の水素還元処理により調製した Ni 触媒のアンモニア分解活性を評価した結果、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  を原料としたものが最も高い活性を示した。La を Sr で部分置換すると、触媒活性がさらに向上した。複合酸化物の形成により、還元処理後の触媒における Ni 粒子の分散性が向上し、Ni と担体酸化物間の相互作用が強化されることが明らかになった。

(3) リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  を希酢酸中に浸漬することにより、格子間  $\text{Li}^+$  が全て  $\text{H}^+$  に置換されることを見出した。酸処理した試料は、 $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  において非常に高いバルク導電率を示した。軽水および重水で加湿した雰囲気における導電率測定や水素濃淡電池の検討から、この試料はプロトン伝導体であることが強く示唆された。

(4) プロトン伝導体  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$  に Co を添加すると、電子伝導性が向上することを明らかにした。既存のカソード材料  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  に  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Co},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$  を複合したところ、電極性能が大幅に向上した。プロトン-電子混合伝導性を有する  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Co},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$  の利用により、カソードにおける酸素還元反応場が拡大することを示した。

以上、本論文は、燃料電池およびアンモニア分解触媒のための新規材料の開発に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年6月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。