

新任教員紹介

動力機械工学科・助教 吉永昌史

略歴

1976.11 茨城県生まれ
2000.03 日本大学 文理学部 物理学科 卒業
2003.03 日本大学 総合基礎科学研究科 関連理化学専攻修士課程 修了
2006.03 日本大学 総合基礎科学研究科 関連理化学専攻博士課程 修了
博士(理学)取得
2006.04 (株) けいはんな コア研究室 研究員 入社
2008.04 (独) 産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 研究員 入所
2008.04 (独) 産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 研究員 入所
2012.04 現職



担当科目

入門ゼミナール、カーマテリアル、動力機械実験、動力機械実験ゼミナール、自動車環境工学、機械工学演習、卒業研究

研究活動内容

1. 酸化物イオン導電体の結晶構造と相転移挙動 (日本大学大学院)

SOFC の電解質として広く用いられている YSZ は、900℃程度の高温でないと十分な酸化物イオン伝導性が得られないため、高温で高い熱安定性を有する材料を使用しなければならない。このため利用できる材料が限定される。それ故に低温で高い伝導率を示す新規電解質が熱望されている。Ba₂In₂O₅ は 910℃以上で結晶構造変化を伴う相転移により、急激に酸素イオン移動度が上昇し、YSZ より優れた酸化物イオン導電性を示す。本相転移を制御できれば、低温で優れた酸化物イオン導電率を示す相を発現させることができる。そのためには、本酸化物の相転移挙動および結晶構造の詳細な情報が重要である。

本研究では、Ba₂In₂O₅ の 910℃以上の結晶相を低温安定化するために、各種熱分析、幅広い酸素分圧下での X 線回折、放射光 X 線、中性子回折、電気伝導率の測定を実施し、相転移挙動、結晶構造、電気伝導特性の詳細を明らかにした。また、高温相を低温安定化するために、Ba サイトおよび In サイトへ Sr および Ga 置換を試みた。

熱膨張、示差熱天秤および X 線回折の測定により、Ba₂In₂O₅ は従来知られていた 910℃の一次相転移に加えて 1070℃に二次相転移が存在することを初めて明らかにした。¹⁾室温から 1400℃までの電気伝導率は、一次相転移温度より高温で大きく増大し、二次相転移温度より高温では活性化エネルギーの減少が観測された。1070℃以上の結晶構造は立方晶

からの歪みの少ないペロブスカイト型結晶相であることが判った。本高温相の活性化エネルギーは 0.9eV と低く、酸素分圧によらず一定であることが分かった。¹⁾さらに高温のペロブスカイト型結晶相を安定化するために、In サイトに Ga を置換すると、電気伝導率は活性化エネルギーの低い状態で低温側まで安定となり、600~900℃では母体の B Ba₂In₂O₅ より高い値を示すことが判った。還元雰囲気では構造が不安定になるが、大気中では YSZ と同程度の電気伝導率を示す新規電解質の詳細を明らかにした。このように結晶構造と相転移挙動から状態図を描き、酸化物の特性を評価することは新材料探索方法として有効であることを示すことができた。

2. 酸化物系熱電変換材料の探索

(けいはんな)

熱電変換材料とは、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。酸化物系の熱電変換システムは高温に耐えるため、エンジンや SOFC 等の排熱の 2 次利用技術として注目されている。しかし、エネルギー変換効率は 10%程度と低い。熱電変換材料の性能は動作温度に依存するため無次元性能指数 ZT で表され、動作温度 $T(K)$ 、ゼーベック係数 $S(V \cdot K^{-1})$ 、導電率 $\sigma(S \cdot cm^{-1})$ 、熱伝導率 $\kappa(W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1})$ により $ZT = S^2 \sigma T \kappa^{-1}$ で表される。この式が意味するように酸化物の熱電変換性能の向上には、より高い移動度、大きな有効質量とゼーベック係数、低い熱伝導率を合わせ持つことが望まれる。多くの酸化物は金属系材料と比較すると有効質量が小さく

熱伝導率が高い。CaMnO₃ は比較的大きな負のゼーベック係数を示す。電気伝導率を向上させることができれば、熱電変換材料として使用できると考えられる。本研究では、ペロブスカイト構造のCaMn_{1-x}V_xO₃ と岩塩構造のCaOの層状構造であるCa₃(Mn_{1-x}V_x)₂O₇系酸化物に注目した。V⁵⁺をMn⁴⁺サイトへ置換することで、自由電子濃度を増大させ、Mn⁴⁺-O²⁻-Mn³⁺の二重交換相互作用により電気伝導率が増大すると考えた。また、層間にCaOを挿入することで、熱伝導率を抑制できると考えた。本材料の電気伝導率、ゼーベック係数、熱拡散率の測定結果から、熱電材料としての性能を無次元性能指数 ZT より評価した。

Sol-Gel 法により Ca₃(Mn_{1-x}V_x)₂O₇ の固溶性粉体を調製する条件を明らかにした。CaO を CaMn_{1-x}V_xO₃ の層間へ挿入したことで、キャリアドーピングにもかかわらず、熱伝導率の上昇を抑制することに成功した。その結果 x=0.02 の組成において、Ca₃Mn₂O₇ の ZT より二桁増大させることに成功した。酸化物の特徴を組み合わせて材料を設計する方法は、現在の研究課題である耐炭素析出形燃料極の設計にも活かされている。

3. SOFC の燃料極での炭素析出挙動

(産業技術総合研究所)

SOFC は他の燃料電池とは異なり、高温で運転するため、理論上は燃料として純水素以外にも都市ガス、LPG や灯油などの炭化水素を幅広く利用できるという特色をもつ。インフラの整備された燃料が利用できることは SOFC の適用性拡大に対して非常に重要である。しかしながら、燃料極に炭化水素が直接導入されると炭素析出が起こり、その結果燃料極の閉塞や剥離、破壊を引き起こすという問題がある。このような問題の回避には、炭素析出を予見し、制御する技術が必要不可欠である。一般に炭素析出は、運転温度や燃料加湿などのパラメータによることが知られていたが、近年、産総研のグループは、ニッケル金属(Ni)とともに燃料極を構成する酸化物について、ジルコニア(ZrO₂)系酸化物とセリア(CeO₂)系酸化物では炭素析出に相違がみられることを報告している。この炭素析出への酸化物の影響を詳細に理解することは、燃料極の劣化予測や炭素析出への耐性を強化する上で重要である。

本研究は、炭素析出に対する、酸化物の種類と Ni の形状の影響を調査し、炭素析出の予測や抑制技術を開発することを目指す。Ni-酸化物界面での炭素析出をミクロな視野で観察するため、モデル電極を用い、その場観察およびラマン分光法により、ZrO₂ と CeO₂ 基板上の Ni にいつ、何処に、どこにどのような炭素が析出するのかを詳しく調査した。

モデル電極を 650°C、メタン中で焼鈍し、その場

を光学顕微視野で観察した。炭素析出挙動の観察には顕微レーザーラマン分光光度計を用いた。Fig. 1 に Ni/YSZ および Ni/GDC の界面付近の炭素分布および炭素のラマンスペクトルを示す。Ni/YSZ は Ni 膜の表面のみに炭素析出し、Ni/GDC では Ni と GDC の界面数 μm の幅で炭素析出を観察した。炭素はどちらも D バンドのピークが強く、同種の炭素であることが明らかになった。Ni/GDC への炭素析出挙動は従来の 2 次イオン質量分析計(SIMS)を用いた観察や光学顕微鏡観察では、はっきりとは観察されておらず、今回初めて明らかになった。^{2,3)}炭素を高感度分析できる顕微ラマン分光法とモデル電極を用いるとニッケル-酸化物界面の数 μm の情報まで検出することが可能となった。この方法は、非破壊かつ高分解能であるため、SOFC 運転時のその場観察も可能となる。しかし、このような微細エリアでの炭素析出挙動の反応モデルは現在のところ不明である。

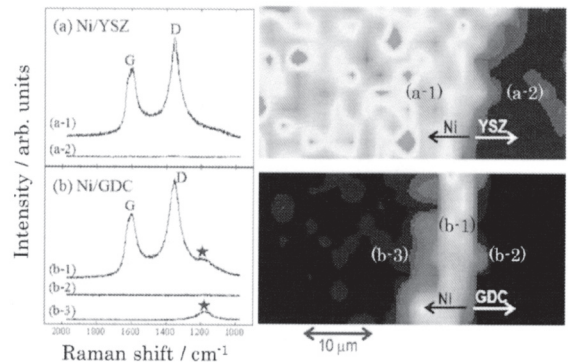


Fig. 1 炭素析出後のモデル電極 Ni/YSZ および Ni/GDC 表面のラマンスペクトルおよび炭素分布

4. 今後の研究活動

今後はこれまでの研究を発展させるとともに、SOFC および蓄電池と SOFC のハイブリッドの自動車用動力源への応用を検討する。また、SOFC は水素だけでなく軽油などの炭化水素燃料でも原理上は運転可能であるが、燃料中のコンタミが電極を劣化させることが問題となっている。この問題を解決するために、燃料極の改良を行って、軽油で劣化しない SOFC を開発する。

参考文献

- 1) M. Yoshinaga, T. Fumoto, T. Hashimoto, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) A1221.
- 2) M. Yoshinaga, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y-P. Xiong, M. E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, Solid State Ionics, 192 (2011) 571.
- 3) M. Yoshinaga, H. Kishimoto, M. E. Brito, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, Journal of Ceramic Society of Japan, 119 (2012) 307.