

氏名	こばやし てる あき 小林 輝 明
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 174 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Development of Materials for Solid Oxide Fuel Cells (固体酸化物形燃料電池材料の開発)
論文調査委員	(主査) 教授 八尾 健 教授 萩原理加 准教授 日比野光宏

論文内容の要旨

本論文は、化石燃料等が持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すクリーンな発電システムである燃料電池において、イオン導電性セラミックスを電解質に用い高い発電効率が期待できる発電システムとして注目されている固体酸化物形燃料電池の材料について研究を進め、多くの有益な知見を得た結果についてまとめたもので、6章から成っている。

第1章は序論である。燃料電池は1839年のグローブ卿の実験により初めてその動作が確認されたものであるが、1950年代になってようやく実用化への開発が始まり、1960年代にアメリカの宇宙飛行船ジェミニへの搭載により、広く知られるようになった。燃料電池は、その電解質材料により分類されるが、なかでも固体酸化物を電解質とする固体酸化物形燃料電池は、燃料として水素のみならず炭化水素も直接用いることができ、高温で高効率の発電が可能となる等の特長を有する。 $Ba_2In_2O_5$ は、低温では酸化物イオン欠陥が規則正しく配位したブラウンミレライト型構造をとるが、約930℃以上では酸化物イオンが不規則に配位して立方晶のペロブスカイト型構造に転移し、高い酸化物イオン導電性を示す。低温においても立方晶のペロブスカイト型構造をとるバリウム—インジウム系関連酸化物を開発することにより、有用な固体酸化物形燃料電池材料が得られると期待される。

第2章では、バリウム—スカンジウム系酸化物の導電特性について論じた。インジウムに替わり原子価が3価一定で安定しているスカンジウムを用いたバリウム—スカンジウム系酸化物において、バリウムならびにスカンジウムの1部をそれぞれランタンならびにジルコニウムで置換すると、立方晶構造をとる酸化物の合成が可能となることを見出した。水素雰囲気中での熱重量分析から、この酸化物が還元性雰囲気中でも安定であることを示した。全導電率測定および電子導電率測定から、高温領域ではホール導電となり、低温領域では、乾燥空気雰囲気中でホール導電と酸化物イオン導電の混合導電、加湿空気雰囲気では、ホール—酸化物イオン—プロトン混合導電となった。低温で作動するプロトン導電性電解質としての可能性が示された。

第3章では、コバルト添加バリウム—インジウム系酸化物の結晶構造と導電特性について論じた。インジウムの1部をコバルトで置換したバリウム—インジウム系酸化物を合成し、X線回折測定により、立方晶のペロブスカイト型構造をとることを示した。さらに、組成式 $BaIn_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x=0.2-0.4$) で表される化合物は、長周期の超格子構造を持つことを見出した。全導電率測定および酸化物イオン輸率測定から、高い酸化物イオン導電性に加えて電子導電性を示すことを明らかにした。新規の優れた混合導電性電極材料となることを示した。

第4章では、鉄添加バリウム—インジウム系酸化物の結晶構造と導電特性について論じた。インジウムの1部を鉄で置換したバリウム—インジウム系酸化物について、X線回折測定により、立方晶のペロブスカイト型構造をとることを見出した。全導電率およびその酸素分圧依存性から、酸化物イオン導電性に加えてホール導電性を示すことを明らかにした。混合導電性の新規電極材料としての可能性を示した。

第5章では、周期律第4周期の種々の遷移金属を添加した、バリウム—インジウム系酸化物について、その欠陥平衡及び

導電担体について考察を行った。インジウムの一部をチタン、バナジウム、クロム、あるいはマンガンで置換したバリウム—インジウム系酸化物は、立方晶のペロブスカイト型構造をとった。全導電率およびその酸素分圧依存性から、チタン、バナジウム、あるいはクロムで置換した場合、酸化物イオン導電性に加えてp型電子導電性を示すことを、マンガンを置換した場合はn型電子導電性を示すことを明らかにした。種々の物性を示す、固体酸化物形燃料電池材料として有望な酸化物を開発することができた。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、化石燃料等が持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すクリーンな発電システムである燃料電池において、イオン導電性セラミックスを電解質に用い高い発電効率が期待できる発電システムとして注目されている固体酸化物形燃料電池の材料について研究を進め、多くの有益な知見を得た結果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ は、低温では酸化物イオン欠陥が規則正しく配位したブラウンミレライト型構造をとるが、約930℃以上では酸化物イオンが不規則に配位して立方晶のペロブスカイト型構造に転移し、高い酸化物イオン導電性を示す。低温においても立方晶のペロブスカイト型構造をとるバリウム—インジウム系酸化物関連物質は、固体酸化物形燃料電池の材料として有用である。
2. ランタンおよびジルコニウムを添加したバリウム—スカンジウム系酸化物は、立方晶のペロブスカイト型構造をとった。水素雰囲気中での熱重量分析より、還元雰囲気中で安定であることを確認した。全導電率測定および電子導電率測定から、電子導電性、酸化物イオン導電性、およびプロトン導電性を併せ持つことを明らかにし、新規電解質材料としての可能性を示した。
3. コバルトを添加したバリウム—インジウム系酸化物は、立方晶のペロブスカイト型構造をとった。全導電率測定および酸化物イオン輸率測定から、高い酸化物イオン導電性に加えて電子導電性を示すことを明らかにした。混合導電性を持つ優れた電極材料としての可能性を示した。
4. 鉄を添加したバリウム—インジウム系酸化物は、立方晶のペロブスカイト型構造をとった。全導電率およびその酸素分圧依存性から、酸化物イオン導電性に加えてホール導電性を示すことを明らかにした。混合導電性を持つ優れた電極材料としての可能性を示した。
5. チタン、バナジウム、クロム、あるいはマンガンを添加したバリウム—インジウム系酸化物は、立方晶のペロブスカイト型構造をとった。全導電率およびその酸素分圧依存性から、チタン、バナジウム、あるいはクロムを添加した場合、酸化物イオン導電性に加えてp型電子導電性を示すことを、マンガンを添加した場合はn型電子導電性を示すことを明らかにした。固体酸化物形燃料電池材料として有望な、種々の物性を示す酸化物を開発することができた。

以上要するに本論文は、固体酸化物形燃料電池の電解質並びに電極材料について、新規なペロブスカイト型構造関連酸化物の開発を行ったもので、学術上、実際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月26日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。