

京都大学	博士 (工学)	氏名	韓 東麟
論文題目	Doping Behavior of Cations in Perovskite-type Oxide Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells (プロトン伝導セラミック型燃料電池に用いるペロブスカイト型酸化物材料における陽イオンのドーピング挙動)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、プロトン伝導セラミック型燃料電池の電解質ならびにカソード材に使用することを目的に、ペロブスカイト型酸化物にドーピングした陽イオンの挙動を評価したものであり、7章からなっている。</p> <p>第1章は、序論であり、ペロブスカイト型酸化物の結晶構造、プロトン伝導機構ならびに、プロトン伝導セラミック型燃料電池の動作原理、カソード反応メカニズム、カソード材料などを紹介する共に、本研究の位置付けと目的の設定を行っている。</p> <p>第2章では、Ba欠損量の異なる試料を用いて、ドーパントである Sc, Y, Sm, Eu と Dy のサイト分配性について、格子定数の変化と熱力学的解析に基づく研究を行った。その結果、Sm と Eu は A と B の両サイトを占有し、両性ドーパントであることが確認された。一方、大部分の Sc, Y と Dy は B サイトを占有することが明らかになった。</p> <p>第3章では、粉末 X 線回折パターンを用いて、リートベルト解析により、Y のサイト分配性の解明に挑戦した。3 価の Y と 4 価の Zr 陽イオンでは、互いの散乱因子が非常に近く、通常の Cu Kα などの特性 X 線では、精度よく解析できない。そこで、放射光施設において、元素の吸収端の異常分散効果を利用し、Y の K の吸収端近傍のエネルギー (16.908 keV ならびに 17.026 keV) を有す X 線を用いて、粉末 X 線回折を行った。分析用の試料の焼結プロセスは、まず 4 °Cmin⁻¹ の昇温速度で 1600 °C の焼結温度まで昇温し、24 h 保持した後、炉冷を行った。さらに、もう一度 4 °Cmin⁻¹ で 1600 °C まで昇温し、24 h を保持した後、室温にクエンチした。測定した結果、Ba が若干欠損した Ba_{0.9}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3.5} の試料では、Y₂O₃ および二つのペロブスカイト構造の共存が確認された。ペロブスカイト構造では、Y 濃度の大きな違いがあると考えられ、Y-poor のペロブスカイト構造では、殆どの Y は A サイトを占有すると考えられた。また、もう一つの Y-rich の構造では、Y は A と B 両サイトを占有すると考えられる。一方、定比組成である BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3.5} の試料でも、二つのペロブスカイト構造が共存すると考えられる結果が得られたが、この場合には、Y 濃度に大きな差はなく、また全ての Y は B サイトを占有することがわかった。しかし、これらの試料の相関係は報告されている BaO-ZrO₂-YO_{1.5} の三元系状態図とは異なり、該当焼結プロセスで得られた試料は非平衡状態であると考えられた。そこで、試料を急速に 1600 °C まで昇温し、熱処理した後、室温にクエンチするというプロセスを採用し、もう一度試料を作製した。XRD ならびに TEM-EDX で分析した結果、この様な方法で作製した試料において、Ba 欠損の有無によらず、ペロブスカイト構造は一つのみ観察され、相関係が焼結プロセスに依存することが解明された。また、Ba 欠損量が多い試料では、面欠陥の存在が確認できた。これは、Ba 欠損にともなって、プロトン伝導度が大きく損なわれるという報告と併せて考えると、面欠陥がプロトン伝導低下の要因になっていることを示唆している。</p> <p>第4章では、17.026 keV のエネルギーを有す放射光での粉末 X 線回折パターンを用</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	韓 東麟
<p>いて、リートベルト解析により、Sc, Sm, Eu と Dy のサイト分配性の解明を行った。その結果、第 2 章の結果と一致し、Sc は B サイトのみを占有、Sm と Eu は両性ドーパントであることが明らかになった。また、一部分の Dy は A サイトを占有することが検出されたが、それは、無視できる量と考えられる。</p> <p>第 5 章では、Dy をドーブした場合について詳細に検討を行った。これまでの研究で明らかのように Dy は主に B サイトを置換する元素であるので、BaZrO₃ に Dy をドーブすると、電気的中性の条件を満たすために、酸素空孔が生成し、加湿雰囲気下で水を吸収し、プロトン伝導性が発現する可能性がある。しかし、Dy を BaZrO₃ にドーブすると、Y の場合とは異なり、黒色の焼結体を得られた。経験的に、酸化物における黒色の発現は、電子的欠陥の生成を伴うことが多い。従って、プロトンと電子の混合伝導体である可能性も考えられた。そこで、BaZr_{0.8}Dy_xY_{0.2-x}O_{3-δ} の仕込み組成を有す試料を作製し、物性を詳細に調査した。その結果、酸素雰囲気下で焼結した試料の単位格子体積は、Dy 濃度が増えるに従って減少することがわかった。一方、水素雰囲気下で熱処理すると、Dy をドーブした試料の単位格子体積は、酸素雰囲気よりも大きくなった。これは、酸素雰囲気下では、Dy イオンが 3 価以外に、一部分は 4 価として存在したことが原因と考えられる。また、伝導率測定結果により、加湿雰囲気と平衡する場合でも、プロトン伝導性は、酸素ポテンシャルに大きく左右されることが判明した。すなわち、本試料は、低酸素ポテンシャルでは、Y をドーブした場合と同等の優れたプロトン伝導性を有す一方、大気などの高酸素ポテンシャル雰囲気では、混合伝導体であるとの期待に反してプロトン伝導性が失われ、電子伝導性も明瞭には発現しないことを実験的に確認した。しかし、本研究では、初めて酸化物中の 4 価の Dy の存在を明瞭に確認した点で、大変興味深い結果である。</p> <p>第 6 章は、プロトンと電子の混合伝導体の候補として、既に知られているプロトン伝導体の La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ} (LSS) ならびに、電子伝導性を有する La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (LSF) から発想し、LSS の一部の Sc を Fe で置換することにより得られる新材料 (La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSSF)) の可能性を考え、研究を行った。その結果、LSS にわずかに Fe が混入するだけで、質量作用則以上に大きくプロトン濃度が減少することを実験的に明らかにし、Fe は LSS の物性を大きく変化させ、プロトン伝導を妨げる元素であることを明らかにした。</p> <p>第 7 章は、結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、プロトン伝導セラミック型燃料電池の電解質ならびにカソード材に使用することを目的に、ペロブスカイト型酸化物にドーブした陽イオンの挙動を評価したものである。概要を以下に記す。

- (1) ペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) である $BaZrO_3$ にドーブした Sc, Y, Eu, Sm, Dy のサイト分配性を、 Ba 欠損量の異なる試料の単位格子体積比較法ならびに、放射光回折パターン解析法の二つの方法により調べた。その結果、 Sc は B サイトのみを占有することがわかった。 Eu と Sm は A と B サイト両方を占有し、両性ドーパントであることが確認された。一方、 Dy と Y は主に B サイトを占有したが、 Ba 欠損量が増えるに従って、一部分のドーパントイオンが A サイトを占有することがわかった。また、 Y をドーブした場合、 Ba 欠損量が多い場合には、顕著な面欠陥構造の存在が確認でき、プロトン伝導低下の新たな原因の一つを示した。 $BaZrO_3$ におけるドーパントのサイト分配性はプロトン伝導性に発現にとって、重要なパラメーターであり貴重な成果であると認める。
- (2) $BaZrO_3$ にドーブした Dy の酸化状態の雰囲気依存性を調べた。その結果、酸素雰囲気下では、 Dy イオンは 3 価以外に、一部分は 4 価として存在することが確認された。また、低酸素ポテンシャル雰囲気では、本試料は、 Y をドーブした試料と同等の非常に優れたプロトン伝導性を有す一方、高酸素ポテンシャル雰囲気では、加湿雰囲気下でもプロトン伝導性が失われることが確認された。これまでに酸化物中では、4 価の Dy の明瞭な報告はなく、大変興味深い。
- (3) プロトン伝導セラミック型燃料電池のカソード材料に応用するプロトンと電子混合伝導体の探索として、混合伝導体の候補である $La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ の作製ならびに物性研究を行った。結果、わずかに Fe が混入するだけで、質量作用則以上に大きくプロトン濃度が減少することを実験的に明らかにし、 Fe はプロトン伝導を妨げる元素であることを確認した。

以上、本論文は、 $BaZrO_3$ 中の各種ドーパントイオンのサイト分配性、ならびに Dy の酸化数に関して貴重な知見を得、また、プロトン伝導セラミック型燃料電池のカソードに用いるプロトンと電子の混合伝導体についても有意義な探索を行ったものであり、学術上、産業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、平成 23 年 7 月 26 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、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。