

氏 名	よし だ ひろ ゆき 吉 田 洋 之
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2361 号
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 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	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Sintering Behaviors and Local Structures of Doped Ceria Compounds for Solid Oxide Fuel Cells (固体酸化物形燃料電池用セリア系化合物の焼結挙動と局所構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 久 見 善 八 教 授 井 上 正 志 教 授 江 口 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体酸化物形燃料電池の電解質材料として注目されているセリア系化合物の焼結性と局所構造に関する研究成果をまとめたものであり、序論及び本文2部5章から構成されている。

序論では、固体酸化物形燃料電池の電解質材料と低温作動固体酸化物形燃料電池の電解質材料として期待されているセリア系化合物について概説するとともに、本研究の背景と目的を述べている。

第1部(第1～3章)では、セリア系酸化物電解質膜の作製時の課題である焼結性の悪さを改善するために、焼結促進剤として酸化ガリウムを少量添加する方法を開発し、酸化ガリウムを添加したときのセリア系化合物の焼結挙動に関する知見を得ている。また、セリア系化合物を用いた燃料極材料を噴霧熱分解法により合成し、そのマイクロ構造と電極特性に関する知見を得ている。

第1章では、酸化ガリウムを添加することにより、セリア系化合物の焼結反応を促進する効果があることを見出している。また、焼結反応時の酸化ガリウムの効果について詳細に解析し、セリアに添加している希土類酸化物(ドーパント)が焼結反応時に酸化ガリウムと反応して液相を形成し、これが焼結反応を促進することを見出している。さらに、酸化ガリウムを少量添加することにより、セリア系化合物の緻密化が促進され、通常より約150℃低い温度で焼成できることを見出している。

第2章では、ドーパントの種類を変えたときの酸化ガリウムを添加したセリア系化合物の焼結挙動を解析している。その結果、ドーパントの種類に関わらず酸化ガリウムの添加により焼結反応が促進されること、ドーパントの種類により酸化ガリウムの焼結促進効果が大きく変化することを見出している。また、酸化ガリウムとドーパントが反応してできる化合物の融点が低いドーパントを用いるほど酸化ガリウムの焼結促進効果が大きいことを見出している。

第3章では、600～800℃で活性の高い燃料極の製造を目指し、セリア系化合物と酸化ニッケルの複合粉体を噴霧熱分解法により合成し、高い活性を示すアノードを作製している。さらに、その内部構造と焼結挙動をSEM、TEMを用いて詳細に解析し、複合粉体の表面付近にセリア系化合物が、内部に酸化ニッケルが分布する構造を持つ事を明らかにした。この粉体を用いることにより、800℃における過電圧が極めて低い良好な特性を示す燃料極を開発することに成功している。

第2部(第4～5章)では、より高いイオン伝導性を持つセリア系化合物の開発に関する指針を得るため、セリア系化合物の局所構造とイオン伝導性との関連性について、実験的なアプローチと理論的なアプローチから論じている。

第4章では、種々のセリア系化合物の酸化物イオン伝導性と局所構造の関連性について、イオン導電率測定とX線吸収微細構造測定により詳細に解析している。単成分をドーブしたセリアの導電率はドーパントのイオン半径と関連することが明らかとなっているが、二成分をドーブしたセリアの場合、各成分をドーブしたセリアのちょうど中間の値を示す。また、イオン導電率は、酸素空孔が格子中に無秩序に分布しているときに最大の値となる。さらに、二成分ドーブセリアの場合には、イオン導電率がそれぞれのドーパントに強く影響を受けている。これは金属イオンに対する酸素配位数のような局所構造が

単一ドーブセリア、二成分ドーブセリアにおいて、イオン伝導性に対して大きな影響を与えることを示すものである。

第5章では、セリア系化合物の局所構造とイオン伝導性の関係について、密度汎関数法を用いた第一原理計算により詳細に検討したセリア系化合物中を酸化物イオンが移動する時の活性化エネルギーを詳細に解析している。単一成分ドーブセリアと二成分ドーブセリアの活性化エネルギーを比較することによって、活性化エネルギーは動く酸化物イオンの最近接カチオンの配列により最も大きな影響を受けることを明らかにしている。また、酸化物イオンの伝導には、局所構造の歪みだけでなく、格子の歪みも大きく影響しているということを見出している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体酸化物形燃料電池の電解質材料として注目されているセリア系化合物の焼結性と局所構造に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. セリア系化合物を作製する際の課題である焼結性の悪さを改善するために、焼結促進剤として酸化ガリウムを少量添加すると効果的であることを見出した。また、セリアに添加する希土類酸化物（ドーパント）が焼結反応時に酸化ガリウムと反応して液相を形成し、これが焼結反応を促進することを見出した。
2. ドーパントの種類を変えたときの酸化ガリウムを添加したセリアの焼結挙動を解析し、酸化ガリウムとドーパントが反応してできる化合物の融点が低いほど酸化ガリウムの焼結促進効果が大きいことを見出した。
3. 噴霧熱分解法により合成した酸化ニッケル-サマリア添加セリア複合粉体を用いて作製した燃料極は理想的なマイクロ構造を示すことを見出し、良好な特性を示す燃料極を開発した。
4. X線吸収微細構造測定により、イオン導電率は酸化物イオン空孔が格子中に均一に分布するときに最大となることを見出した。また、イオン導電率は、移動する酸化物イオンに隣接する陽イオンの影響を強く受けることを見出した。
5. 第一原理計算（密度汎関数法）によりセリア系化合物の酸化物イオン移動の活性化エネルギーを計算し、活性化エネルギーは移動する酸化物イオンに隣接する陽イオンの影響を強く受けることを見出した。

以上要するに、本論文は、固体酸化物形燃料電池の電解質であるセリア系酸化物について、その焼結促進剤を見出して低温で緻密にセリアを焼結する方法を確立するとともに、セリア系酸化物のイオン導電性と局所構造の関係をX線吸収微細構造測定と第一原理計算により詳細に検討し、セリア系化合物のイオン導電性を向上させるための指針を見出したものであり、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、平成16年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。