

京都大学	博士(工学)	氏名	楊 鈞
論文題目	<b>Studies on Polarization Behavior and Microstructure of Strontium-doped Lanthanum Manganite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells</b> (固体酸化物形燃料電池のためのストロンチウムドープランタンマンガンナイトカソードの分極挙動と微構造)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>固体酸化物形燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC) は、高い効率を達成可能なクリーンな発電技術として期待されている。SOFC を実用化するためには、安定した高い性能を持つカソードが不可欠である。本論文は、カソードとして最も一般的に使用されている Sr をドーブした <math>\text{LaMnO}_3</math> 系ペロブスカイト型酸化物、<math>(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3</math> (LSM) のカソード分極挙動、及び大電流下で発電した際の LSM とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の界面の微構造変化について検討したものであり、5章からなっている。</p> <p>第1章では、YSZ 電解質上の <math>(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.97}\text{MnO}_3</math> (LSM97) カソードの通電分極下及び通電停止にともなうインピーダンスの緩和挙動について検討した。カソード分極した際に、LSM97 カソードのインピーダンスは顕著に減少した。また、通電停止により、インピーダンスは増大し、通電前の状態に戻る傾向がみられた。比較のために、<math>\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3</math> (LSC) を用いて、同様の分極に対する挙動を観察したところ、分極により LSC の性能は初期に急激に低下、次いで緩やかに上昇し、その後の緩和挙動は二段階となるなど LSM97 とは異なる挙動を示した。サマリウムドーブセリア (SDC) を電解質とカソードの間に中間層として使用した場合、これら二種類のカソードの分極時の性能変化を大幅に抑制できた。以上の結果に基づいて、LSM のカソードの通電効果のメカニズムを明らかにした。</p> <p>SOFC の頻繁な起動停止、負荷変動などによる電流変化は LSM の性能へ影響を与える。第2章では、過渡電流変化による三相界面近傍の酸素濃度と LSM97 の酸素欠陥濃度の変化を仮定することで、LSM97 カソードの分極挙動のシミュレーションを行った。通電直後に LSM97 の電位は急激に低下、その後徐々に上昇というように、二段階で変化することがわかった。シミュレーションの結果と実験結果がよく一致し、欠陥濃度などの仮定が妥当であることが示された。</p> <p>第3章では、ペロブスカイト型酸化物 <math>\text{ABO}_3</math> の A/B 比が定比からずれた LSM において、大電流で発電した際の性能と微構造の変化を調べた。A-site 欠損となる LSM97 のインピーダンスは、大電流で発電すると、初期に顕著に増大し、その後徐々に減少した。SEM 観察より発電中、YSZ 上に緻密な LSM 層が形成したことがわかった。LSM97-YSZ 界面の微構</p>			

氏名	楊鈞
----	----

造変化について、集束イオンビーム走査電子顕微鏡（FIB-SEM）を利用して定量的に分析した結果によると、この緻密な LSM 層の形成により活性化三相界面の長さが大幅減少していることがわかった。A-site を定比よりも過剰に仕込んだ $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1.03}\text{MnO}_3$ （LSM103）においては、緻密化現象も性能の低下も観察されなかった。以上の結果に基づいて、LSM の緻密化現象の機構を明らかにした。

第 4 章では、YSZ 電解質と LSM97 カソードの間に、多孔質の YSZ または SDC の中間層を挿入した際のカソードの安定性について検討した。YSZ 中間層を挿入した場合、通電中に分極抵抗が増大せず安定した性能を示した。FIB-SEM を利用して、LSM97 と YSZ 中間層の界面の微構造を定量的に分析した結果、SDC 中間層を使用した場合、YSZ 中間層を使用した場合よりも、LSM97 カソードはインピーダンスが低下するなど性能が向上し、長期間にわたり性能が維持されることが明らかになった。LSM97 と SDC 中間層の界面の微構造変化について、電子顕微鏡を用いて分析した。

第 5 章では、LSM97/YSZ の複合カソードにおける酸素還元反応をインピーダンス解析により検討した。LSM97/YSZ 複合カソードの分極と緩和挙動を LSM97 カソードと比較した。LSM97 の集電層を電極最上部に設置すると、LSM97/YSZ 複合カソードの電荷移動過程に起因する分極抵抗が減少した。さらに、LSM97 の集電層を用いた LSM97/YSZ 複合カソードが LSM97 電極よりも安定した高い性能を示すことを明らかにした。長時間発電による、この複合カソード内の粒子の凝集挙動についても観察を行った。

以上、本論文では、LSM 系カソードの分極挙動と、その変化について組成変化や微構造変化に基づき明らかにした。分極による LSM カソードと YSZ 電解質の界面における LSM の緻密化現象について明確にした。この現象は SOFC の劣化の主たる原因と考えられるため重要であり、性能と長期安定性の向上に関する指針を与えるものである。

氏名	楊 鈞
----	-----

(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カソードとして使用されるストロンチウムドープラントマンガンナイト ( $(La_{1-x}Sr_x)_yMnO_3$ , LSM) の分極挙動や過渡応答挙動、通電にともなう LSM と電解質の界面の微構造変化を明らかにしたものである。得られた成果の概要は以下のとおりである：

(1) イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 固体電解質上の  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}MnO_3$  (LSM97) カソードの通電初期に観察される分極抵抗の低減について検討した。ストロンチウムドープラントマンガンナイト ( $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ , LSC) カソードの結果と比較することで、LSM97 カソードの通電効果がカソード分極にともなう不定比性の変化によることを明らかにした。さらに、このメカニズムに基づき、過渡電流変化による三相界面近傍の酸素濃度の変化を仮定することで、LSM97 カソードの分極挙動のシミュレーションに成功している。分極にともなう三相界面近傍の局所的酸素分圧変化及び LSM97 の通電にともなう不定比性の変化などにより、カソード電位は二段階で変化することを明らかにした。このシミュレーションにより負荷変動にともなう電流応答を再現できた。

(2) 大電流下で発電した場合、LSM97 は YSZ 電解質表面に移動して広がり、界面に緻密な LSM 層が形成されることを明らかにした。この構造変化により、LSM97 カソードの分極抵抗が増大した。LSM の A サイトの定比組成からのずれについて検討し、LSM の緻密化現象が A サイト組成に強く依存することを明らかにした。この緻密化を抑えるため、多孔質の YSZ またはサマリアドープセリア ( $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ , SDC) を中間層として LSM97 カソードと YSZ 電解質の間に導入し、発電を行った。多孔質の中間層を使用した場合、LSM97 の緻密化は進行せず、分極抵抗の増大が抑えられることを明らかにした。

(3) LSM97 と YSZ から成る複合電極の分極挙動を明らかにするために、LSM97 カソードの結果と比較した。電解質に接する部分に LSM97/YSZ 複合カソードを、その上部に LSM97 の集電層を用いた電極構造とすることにより、LSM97 カソードに比較して性能や微構造がより安定となることを明らかにした。

以上、本論文は、固体酸化物形燃料電池に広く使用されるペロブスカイト型酸化物系カソードの分極挙動と劣化機構を理解する上で重要な知見を与えるものであり、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 (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 8 月 19 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。