

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	辻 庸一郎
論文題目	Study on thin film fabrication process and electrode reaction analysis for high efficiency solid oxide fuel cell (固体酸化物形燃料電池の高効率化に向けた薄膜作製プロセスおよび電極反応解析に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>燃料電池は、燃料と酸素の化学反応で生じるエネルギーを電気エネルギーへと変換する化学電池の一種で、一次電池や二次電池と異なり、反応物質(燃料)と酸化剤(空気)を電池(化学発電装置)内部に供給することによって電気エネルギーを発生させる変換器である。燃料電池は原理的に燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため、火力発電所のような熱機関でなく、エネルギー変換効率がカルノー効率に制限されず高効率であるという利点がある。燃料電池のなかで、固体酸化物形燃料電池(SOFC)は700~800°C程度の高温で動作するため、1)電池の内部抵抗が小さい、2)一酸化炭素による触媒被毒がないことと、強酸性条件でないことから、白金等の貴金属電極触媒が不要、3)出口ガス温度が高く高温の廃熱が利用できるため、ボトムリングサイクルが可能であり、総合発電効率が低い、4)炭化水素を燃料とする場合、水素を電池内部の熱で改質生成できる、5)電解質が固体であるために電解液による電極等の腐食の心配がない等の特徴を有する。SOFCは、現在、定置用の燃料電池システム、エネファームタイプSとして実用化されている。さらなる普及のためには電力変換効率の向上が望まれている。本論文は、発電効率の低下に繋がる分極要因の中で、電解質のオーム損とカソードにおける酸素還元反応抵抗に着目して、それらを低減する技術の開発を行った。</p> <p>本論文は6章構成となっており、第1章では、様々なSOFC電解質および電極材料、それらの欠陥化学、酸化物イオン伝導および電極反応メカニズムについて概説している。さらに、SOFCの今後のエネルギーシステムにおける役割を展望しつつ、本論文での研究目的を述べている。</p> <p>第2章では、SOFC電解質としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)に焦点を当て、電解質のオーム損を減らすための薄膜製造プロセスの開発について述べている。従来は多孔質基板を介して、一方から塩化ジルコニウム、塩化イットリウムの混合気体を流し、一方から酸素を流すことにより多孔質基板の細孔をYSZで塞ぎ、その後はYSZを介した電子と酸化物イオンの輸送によりYSZ薄膜を成長させてきた。この方法だと、YSZの電子電導度が小さいために成膜速度が遅くなる。本研究では気相プラズマを電解質として使用する気相電気分解(VED)法による薄膜製造プロセスを新たに開発した。それによってYSZ中の電子の輸送が不必要となり、成膜速度も向上することを示した。さらに、本手</p>			

法が原理的に緻密で均一な薄膜を作製できることを証明している。

第3章では、多孔質基板上にVED法で作製されたYSZ電解質薄膜が緻密であり、ガスリークがないこと、酸化物イオン伝導度は、YSZバルクのものと同様であること、同手法がSOFC電解質として適用可能であり、オーム損を軽減することにつながることを述べている。本手法は原理的に膜厚が等しい緻密な膜が形成されるために電流密度分布が均一になりSOFCの長期安定性にも寄与する。

SOFCの更なる高効率化、低温作動化のためには、過電圧を発生させる電極反応の理解が必要不可欠である。しかし、その電極反応機構の解析は電気化学測定の結果からの推定が主なものであり、電極状態をin situ条件で直接的に観測する評価方法の確立が求められる。第4章では、高温で雰囲気・印加電圧を制御して酸素還元反応を行いながらXAS測定を行うことができる高温電気化学オペランド XAS測定装置を開発した。代表的なSOFCカソード材料／電解質の組み合わせである、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)カソード／ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 電解質、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)／ $\text{Y}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 電解質、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM)カソード／ $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ 電解質に対して、XASを用いた点欠陥構造の変化とそれに伴う電子、局所構造の変化について検討した。LSCおよびLSCFの場合は、XASから得られた価数変化が分極から算出される酸素ポテンシャルと一致することから分極がカソード／気相界面で発生すること、LSMの場合は、XASから得られた価数変化が分極から算出される酸素ポテンシャルよりも小さいことから、分極は固体電解質を透過する酸化物イオンのオーム損によることを解明した。これは、LSCおよびLSCFは電子もしくはホールと酸化物イオンのいずれもが高い伝導度を有する混合伝導体であり、LSMの場合は酸化物イオンの伝導度が小さく電子もしくはホールの伝導度が高い電子伝導体であることに起因することを示した。

第5章では、カソードの分極の要因をさらに詳細に解明するために、分極が発生していることがわかった混合伝導体カソード／気相界面を、表面敏感な評価が可能なオペランド全反射XAS、XRF法を用いて計測した。これにより、電極最表面とバルクには、電子状態、組成分布に大きな違いがあることがわかった。具体的には、電極最表面の領域でCoが極端に還元され、Srが濃縮されていることが明らかとなった。以上のことよりLSCF電極では反応中に表面でSrの組成比率が高いペロブスカイト相が生成していることが示され、これが界面の大きな分極の一因であることを示した。この知見を基に、層状ペロブスカイト構造をもつRuddlesden-Popper型酸化物をLSCF電極に積層させることで電極活性を向上させ、Srが濃縮する現象を抑制することに成功した。

第6章では、本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

地球温暖化やエネルギー資源の枯渇といったグローバルな問題を解決するための手段の一つとして、現在の火力発電に代わる高効率な発電デバイスである燃料電池が注目されている。化石燃料に代わる太陽光、風力、地熱などの自然エネルギーを用いて、水電解により製造された水素を用いる燃料電池は、二酸化炭素を放出しないクリーンな電源である。SOFCは、燃料電池の中で最も高い発電効率を有し、現在実証試験が行われているが、その本格的普及には、さらなる発電効率の向上が求められている。SOFC単セルは、燃料の酸化反応が進行するアノード、酸化物イオン伝導を担う固体電解質、酸素の還元反応が進行するカソード、から構成されている。発電効率を向上させるためには優れた特性を示す材料を開発する方法があるが、現在使用されているアノード、固体電解質、カソードは既にデバイス化に成功しており、大幅な変更を行うとデバイス設計そのものを根本的に見直す必要がある。そこで、本論文では、既存の材料を用いた上で、分極の要因を一つずつ解決するという対策に焦点を当て、固体電解質の薄膜化によるイオン伝導抵抗の軽減、カソード材料の高活性化による反応過電圧の削減を目指している。

第1章では、SOFCの材料と構成、これまで行われてきた発電効率の向上についての既報の成果を概説している。

第2章および第3章では、固体電解質の薄膜化によるイオン伝導抵抗削減を目指し、緻密薄膜の製造法の開発を行った。従来、多孔質基板の上に、YSZ固体電解質を製作するためには、片側から酸素、もう一方から塩化イットリウムと塩化ジルコニウムの混合蒸気を流す、EVD法と呼ばれる手法が用いられてきた。この方法では、酸素と塩化イットリウムと塩化ジルコニウムの混合蒸気が接触して形成されるYSZにより多孔質基板の穴が塞がれ、その後はYSZを介しての酸化物イオンと電子が同時に移動することによりYSZが成長する。しかし、YSZの電子伝導度は小さいために、膜成長速度が遅いという問題があった。この問題を解決するために、塩化イットリウムと塩化ジルコニウムの混合蒸気中でグロー放電プラズマを形成し、プラズマを電解質とした電気分解法により、YSZ薄膜の形成を行う、VED法を開発した。この方法では、電子は電気分解中に外部回路を流れ、YSZ中の電子の伝導は必要ないため成膜速度が大きくなる。このことは、成膜速度の測定により確認されている。その後の原料ナノ粒子の合成とそれを用いた焼成という安価な膜合成法が実現したために工業化はされなかったが、プラズマを電解質として電気分解を行うというプロセスは本手法が初めてであり、学術的に高く評価できる。

第4章では、カソード反応機構を明らかにするために、温度と酸素分圧を制御しながら電位を制御できるオペランドXAS法を開発した。カソード材料は、典型的な材料

であるLSC、LSCF、LSMを用い、固体電解質はそれぞれの材料と化学的に反応しないものを用いている。酸素分圧を変えることで酸素空孔の状態を制御した、カソード材料の局所構造をその場深さ分解XAS法で解析し、電極/電解質界面および電極内部の酸素化学ポテンシャルの測定結果から各カソードの律速過程を明らかにした。LSC、LSCFでは、分極がカソード/空気界面で生じていることから、カソード表面での酸素の吸着・解離過程が律速過程であること、LSMの場合は、カソード中で分極が生じていることから、カソード中の酸化物イオンのイオン伝導過程が律速過程であることを明らかにした。通常、電気化学反応は、電極/電解質界面で分極が生じることが多いために、今回明らかにした反応機構は高温における固体セル系で見られる特異なものであるとすることができ、SOFCの電極設計にとって極めて重要な知見を与えるものである。

第5章では、分極がカソード/空気界面で生じているLSCに着目している。カソード表面では分極を駆動力として、バルクと異なる空間電荷層が存在している可能性があり、ペロブスカイト酸化物中のSr濃度と点欠陥量に応じて、酸素表面反応係数と酸素空孔拡散係数が大きく変化している可能性がある。この現象を解明するためには電極反応中のカソード最表面（気相/カソード界面）の評価が必要となる。表面の情報を測定可能なその場全反射XAS、XRF手法を適用し、電極最表面の領域でCoが還元され、Srが濃縮されていることを明らかにした。Srの濃縮を抑制するために、還元雰囲気でも安定なRuddlesden-Popper型酸化物をLSCカソードに積層させることで電極活性を測定したところ、活性が向上し、Sr濃縮を抑制することに成功した。これらの結果は、放射光を用いた新規な高度解析技術を駆使して反応機構を解明し、それから得られた設計指針に基づいて材料の設計を行い、実際の性能向上につなげたものであり、試行錯誤でこれまで行われてきた材料開発の手法を脱却し、迅速な材料開発を可能にした成功例として、学術的にも工業的にも高く評価できる。

本論文の研究成果は、SOFCを用いた定置型分散電源普及のための、SOFCの発電効率向上の実現に大きく貢献するものである。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する関連環境学専攻物質関連論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月20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。

要旨公表可能日： _____ 年 _____ 月 _____ 日以降