

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	中尾 孝之
論文題目	Studies on Point-Defect Structure of Solid Oxide Fuel Cell Materials and Their Electrochemical Properties （固体酸化物形燃料電池材料の点欠陥構造とその電気化学特性）		
（論文内容の要旨） 固体酸化物形燃料電池（SOFC）は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、特にカソードと固体電解質の高性能化が求められている。そのためには構成材料である電解質および混合導電体電極中の点欠陥を介した酸化物イオンの導電機構と電解質／電極ヘテロ界面における酸化物イオンの移動機構を明らかにする必要がある。そこで本論文では、X線吸収分光法を用いて異なる点欠陥を有する酸化物イオン導電性材料および電子・酸化物イオン混合導電性材料の酸化物イオン導電率とその局所構造の相関の理解を目指している。 序論では、SOFC についての既報論文を概説している。SOFC の電極反応機構は複雑な素反応過程から形成されていると考えられているが、律速過程など、その詳細は明らかにされておらず、それは SOFC 作動条件下である高温かつ種々の雰囲気における電極の化学状態を分析することが困難なためであることを述べている。しかし、その場 X線吸収分光法を用いることで電極反応を直接観察することが可能となる。したがって、電極内部および電極／電解質ヘテロ界面での酸素化学ポテンシャル変化を解明するために、同手法の適用が重要であることを示している。 第 1 部では、格子間酸素を導電種とする酸化物に着目し、点欠陥構造が及ぼす局所構造変化と酸化物イオン導電率の相関を議論した。本論文で用いた酸化物は格子間酸素量や置換元素を変化させることで、その酸化物イオン導電率が向上することを明らかにした。さらに、その酸化物イオン導電率が向上するメカニズムを明らかにするために、格子間酸素量や置換元素を制御した同酸化物の局所構造変化に注目し、広域 X線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS）に基づく局所構造解析を行った。その結果、格子間酸素量や置換元素の制御により、導電経路付近における局所歪みに変化が生じることが明らかとなった。また、その局所歪みと酸化物イオン導電率の活性化エネルギーに相関があることから、格子間酸素量および置換元素が及ぼす局所構造変化と酸化物イオン導電率に相関があることを明らかにした。 第 2 部では、酸素空孔を導電種とするペロブスカイト型酸化物の点欠陥構造が及ぼす局所構造変化と酸化物イオン拡散について考察した。酸化物イオン拡散については種々の酸素分圧下における酸素空孔の自己拡散係数を算出した。種々の酸素欠損量をもつ同酸化物の EXAFS を解析し、酸素空孔導入に伴う局所構造変化を検討した。その結果、酸素空孔			

の形成により、B サイトイオンである遷移金属と酸素で形成される八面体構造に局所的な歪みが生じていることがわかった。酸素空孔導入に伴う酸素空孔の自己拡散係数の活性化エネルギーを議論するために、同酸化物のボトルネックサイズを評価した。ボトルネックサイズの算出には EXAFS の解析により得られた原子間距離を用いて行った。その結果、酸素空孔の自己拡散係数の活性化エネルギーはボトルネックサイズに依存することを明らかにした。

第 3 部では、X 線吸収分光法を SOFC 作動条件下である高温、各雰囲気下、電圧印加条件において測定可能な、その場 X 線吸収分光測定法を開発した。高温各雰囲気下において、モデル電極に過電圧を印加させながら X 線吸収スペクトルを測定し、構造解析を行った。得られた X 線吸収端構造を解析することにより、酸素分圧変化時および印加電圧変化時における電極の酸素化学ポテンシャル変化を算出した結果、電極／電解質界面に過電圧が印加され、酸素化学ポテンシャルドロップが電極表面で生じていることが明らかとなった。これは、カソード反応機構の律速段階が、気相／電極界面における表面反応であることを示している。

さらに本技術を発展させ、ナノオーダーの深さ分解能を有する測定法を開発し、未解明の電極内部および電極／電解質ヘテロ界面における詳細な酸素化学ポテンシャル分布を明らかにしている。本論文の深さ分解能を有する X 線吸収法測定では、二次元検出器 PILATUS を用いており、脱出角度の異なる蛍光 X 線を別々のチャンネルで検出することで、電子構造の深さ方向の変化を解析することができる。第 1 部、第 2 部で取り上げた材料を用いて、電極／電解質ヘテロ界面を構築し、電極内部および電極／電解質ヘテロ界面の酸素化学ポテンシャルをその場観察した。その結果、酸素空孔型電極／酸素空孔型電解質ヘテロ界面の場合、電極内部に酸素化学ポテンシャル分布はなく、電極／電解質ヘテロ界面での酸素化学ポテンシャルドロップも観測されなかった。酸素空孔型電極／格子間酸素型電解質ヘテロ界面においても、電極内部に酸素化学ポテンシャル分布はなく、電極／電解質ヘテロ界面での酸素化学ポテンシャルドロップも観測されなかった。以上の結果より、電子・酸化物イオン混合導電性電極を用いた場合、電極内部および電極／電解質ヘテロ界面で酸素化学ポテンシャルドロップは生じず、カソード反応の律速段階は電極表面反応であることが明らかとなった。

以上、本論文は高温系電極反応進行時の電極の状態を X 線吸収法により直接観察し、SOFC のカソード反応では電極表面の酸素吸着・解離反応が律速過程であることを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高温系燃料電池カソードにおける反応機構の解明を目指し、電極内部および電極／電解質ヘテロ界面における酸素化学ポテンシャル分布を明らかにすることを目的としている。この目的のために、異なる点欠陥構造を有する電極／電解質ヘテロ界面を構築し、各バルク材料の酸化物イオン移動速度を制御している因子の解明と、深さ分解を有するその場観察手法を開発し、電極内部および電極／電解質ヘテロ界面における酸素化学ポテンシャル分布の解明を行っている。

序論では、主に固体酸化物形燃料電池 (SOFC) についてのこれまでの研究をまとめている。特に、SOFC の複雑なカソード反応機構を解明するにあたり、異なる点欠陥構造を有する電極と電解質に焦点を当てて、具体的に述べている。さらに、カソード反応機構の解明には、実際の SOFC 作動条件下における電極内部および電極／電解質ヘテロ界面の酸素化学ポテンシャルを直接観察することが必要であることを示している。

第 1 部では、高い酸化物イオン導電率を有するランタンゲルマネートにおいて、格子間酸素量と置換元素量を制御した。その結果、格子間酸素量が増加することで酸化物イオン導電率とその活性化エネルギーが増加していることを示した。さらに、Ge サイトを価数の低い Al で置換固溶させることにより、酸化物イオン導電率とその活性化エネルギーが変化することを示した。また、放射光を用いた EXAFS 測定により、格子間酸素量、置換元素が、局所構造、特に局所歪みに変化をもたらしていることを示した。さらなる詳細な解析により、酸化物イオン導電率の増大は、導電経路上の四面体構造の局所歪みの増大を反映して生じることを明らかにした。本論文は本材料の酸化物イオン導電率の向上には、四面体構造の局所構造を制御することが重要であることを示しており、これまで未解明であった酸化物イオン導電率が局所構造に影響されることを明らかにした。これまで酸化物イオン導電率については平均構造からの解釈にとどまっていたが、本論文では、酸化物イオン導電率と局所構造との関係を明らかにした。この成果は、格子間酸素を導電種とする固体電解質材料の構造設計指針を与えるものである。

第 2 部では、高い電子・酸化物イオン混合導電率を有する La および Sr を A サイトに、Co を B サイトにもつペロブスカイト型酸化物に着目し、様々な酸素点欠陥量を有する電子・酸化物イオン混合導電性電極材料を、酸素分圧を制御して合成し、その局所構造を EXAFS 解析することによって点欠陥構造が及ぼす酸化物イオン拡散の影響を明らかにしている。酸化物イオン拡散については導電率緩和法を用いて、各酸素分圧下における酸化物イオン拡散とその活性化エネルギーを算出し、活性化エネルギーが酸素分圧により変化することを示した。点欠陥構造が及ぼす活性化エネルギーの変化を議論するために放射光を用いた EXAFS 解析

から算出した原子間距離を用いて、酸素空孔形成に伴うペロブスカイト構造のボトルネックサイズを算出した。各酸素分圧下におけるボトルネックサイズと酸化物イオン拡散の活性化エネルギーに相関があることを示した。これまでに酸化物イオン拡散については平均構造からの解釈にとどまっていたが、本論文では、酸素空孔が形成する局所構造を解析し、点欠陥構造が及ぼす酸化物イオン拡散への影響を明らかにした。この成果は、混合導電性 SOFC 電極材料の構造設計指針を与えるものであると評価できる。

第 3 部では、その場深さ分解 X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES) により、電極内部および電極/電解質ヘテロ界面での酸素化学ポテンシャル分布の解明を行っている。深さ分解 XANES を用いて、電子・酸化物イオン混合導電性電極の電極内部および電極/電解質ヘテロ界面の酸素化学ポテンシャル分布を解析した結果、電極内部および電極/電解質ヘテロ界面の酸素化学ポテンシャルは一定であることを明らかにした。電子・酸化物イオン混合導電性電極の酸素化学ポテンシャルドロップは電極表面で生じていることから、電極に過電圧を印加した際、電極表面で急激に酸素化学ポテンシャルが変化し、内部および電極/電解質ヘテロ界面では大きな過電圧がかからないことを意味する。同解析手法を用いて、異なる点欠陥構造を有する酸素空孔型電極/格子間酸素型電解質から構成される系について、電極内部および電極/電解質ヘテロ界面での酸素化学ポテンシャルを評価した。格子間酸素型電解質を用いても、電極内部および電極/電解質ヘテロ界面の酸素化学ポテンシャル分布は一定であり、電極に過電圧を印加した際、電極表面で急激に酸素化学ポテンシャルが変化し、内部および電極/電解質ヘテロ界面では律速過程にならないことを明らかにした。

これまでの SOFC のカソード反応機構は電気化学測定からの推定が主流であったが、本論文では、その場観察手法の導入によりカソード反応機構の解明を行った。特に、本研究はその場深さ分解 X 線吸収分光法を用いて、すべての界面とバルク内部でのポテンシャル分布を明らかとすることに成功しており、高温電気化学系における電極反応機構を明らかにした研究として高く評価される。したがって、本学位申請論文は、今後の低炭素社会のキーデバイスである SOFC の実用化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・技術のあり方を探求する関連環境学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、平成 23 年 1 月 5 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。

Web での即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降