

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	伊奈 稔哲
論文題目	Study on Cathodic Reaction Mechanism of All Solid State Electrochemical Devices (全固体電気化学デバイスにおけるカソード反応機構の解明)		
(論文内容の要旨)			
化学エネルギーを電気エネルギーに高効率で変換する燃料電池、電気エネルギーの貯蔵媒体である二次電池は、今後の環境問題、エネルギー問題を解決するキーデバイスである。特に、固体電解質を用いる固体酸化物形燃料電池（SOFC）および、全固体リチウムイオン二次電池（LiB）は、電極、電解質がすべて固体から構成されており、高い安全性を有することから本格的な実用化が期待されている。実用化のためには、カソードにおける高い反応抵抗の低減が必須であるが、いずれの反応過程が律速となっているかは明らかとなっていないため、材料設計指針が確立されていなかった。 このような背景の下、本論文では、SOFC カソードおよび、LiB カソードにおける反応に焦点を当てた。SOFC カソード材料として希土類 3d 遷移金属ペロブスカイト型類縁酸化物を取り上げ、新たに開発したシンクロトロン放射光を用いた「その場」測定法を用いて SOFC 作動条件下における酸素還元反応機構の解明を行った。また、LiB では層状岩塩型酸化物カソード材料を取り上げ、深さ分解能を有する新規測定法により電極／電解質界面構造を明らかにした。さらに、律速過程の反応速度の向上のため、界面の構造設計を行った。 第1編では、SOFC のカソード材料として、ペロブスカイト類縁構造を有する希土類ニッケル酸化物に着目した。希土類ニッケル酸化物は格子間酸素による酸化物イオン - 電子混合導電性を有し、電解質材料と近い熱膨張係数を持ち、熱的安定性が高いという特徴を有する次世代 SOFC カソード材料として適用出来る可能性がある。 第1章および第2章では、希土類イオンサイトの置換により、種々の酸素欠陥種を有する材料を作製した。それに対して X 線吸収分光法を適用し、酸素点欠陥と電子構造との関係を X 線吸収端近傍構造（XANES）から考察した。希土類イオンサイトの置換により、含酸素欠陥種とその量の制御が可能であることを示し、種々の酸素欠陥種を有する系の電極特性を比較して、含酸素欠陥種として格子間酸素を有する系が最も高い電極性能を有することを明らかにした。これは、従来の酸素空孔を介する酸化物イオン導電機構に代わる新たな材料設計指針の可能性を見出すものである。 第3章では SOFC カソードとして高いポテンシャルを有することが分かった格子間酸素系カソードについて、電極特性を支配する因子であると考えられる表面交換反応係数および酸化物イオン導電率を導電率緩和法により決定した。その結果、表面交換反応係数と酸化物イオン導電率に強い相関が認められた。酸化物イオン導電率を支配する構造因子を検討した結果、酸化物イオン伝導は酸化物イオン伝導経路上のボトルネックの大きさにより決定されていることを明らかにした。			

以上、第1編では、SOFCの新規カソード材料として格子間酸素系の希土類ニッケル酸化物が高い電極性能を有していること、さらに、その表面交換反応係数および酸化物イオン導電率を支配する因子を解明した。

第2編では、格子間酸素系カソードの律速過程を明らかにするために、高温電気化学デバイスの作動条件である、高温、雰囲気制御下、電圧印加時に測定できる、「その場」X線吸収法を開発し、同系に適用した。XANES から、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ポテンシャル変化を算出した結果、過電圧を印加することにより、カソード中の酸素の化学ポテンシャルが Nernst 式に従い変化していることを明らかにした。これは、カソード／気相界面において酸素の化学ポテンシャルが急激に変化していることになり、界面反応が律速過程であることを意味する。本結果は、高温デバイスにおける格子間酸素系材料の律速過程をはじめて明らかにしたものであり、第1編第3章の結果とあわせると、電極特性の向上には酸化物イオン伝導のボトルネックサイズを制御し、表面交換反応係数を向上させることが有効であることを示した。

第3編では、律速過程の反応速度の向上のため、SOFCのカソード表面および LiB のカソード／固体電解質における反応に影響を与える因子の制御により、表面・界面反応速度の向上を試みた。

第5章では SOFC について電極／電解質界面のミスマッチを利用した、力学的な歪みによりボトルネックサイズを制御することで、電極特性の向上を目指した。希土類ニッケル酸化物エピタキシャル薄膜を用い、種々の圧縮応力のかかる場合を比較した。深さ分解 X 線吸収分光法により、圧縮応力がかかる系では、格子のミスマッチは電極／電解質界面にて生じており、界面から離れるほど緩和されるものの、電極表面においても完全には緩和しないことが分かった。圧縮応力によりボトルネックサイズが制御出来ること、ボトルネックサイズを増大させることにより、過電圧の低減が可能であることを示した。

第6章では LiB について電極／電解質界面の電荷移動反応が律速過程であることを明らかにし、界面での歪みが反応速度を支配していることを示した。層状岩塩型 LiCoO_2 カソードを用い、界面歪み低減のために電極／電解質界面に中間層の導入を行った。中間層として NbO_2 を導入することにより電極／電解質界面の電荷移動反応の活性化エネルギーが減少することを見出した。その原因を、深さ方向に分解能を有する X 線吸収分光法により計測した結果、電極／電解質界面において LiNbO_3 と LiCoO_2 の混合層が形成されることで、充電過程における急激な Co-O 結合距離の変化が抑制され、このことが充電過程における LiCoO_2 の体積変化から生じる界面での歪みを緩和していることが明らかになった。この結果は全固体電気化学デバイスの界面における反応に影響を与える因子を明らかにし、歪み等の構造変調を利用した高性能電極材料の設計指針を提示したものである。

以上、本論文では全固体電気デバイスのカソード反応の律速過程を明らかにし、界面での構造変調の制御により電極特性の向上が可能であることを示した。これらの成果は、全固体電気デバイスの高性能カソード設計指針を与えるものである。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、全固体電気化学デバイスの本格実用化に向けて、性能を決定している律速過程の解明を行い、新たに開発した高輝度放射光を用いた「その場」分析手法を用いて、表面もしくは界面における反応が律速過程であることを明らかにしている。その上で、律速過程となる界面における現象を解明し、界面反応を促進するための表面もしくは界面の構造設計の方法論の確立を試みている。

General Introduction では、全固体電気化学デバイスについてのこれまでの研究をまとめている。特に、固体酸化物形燃料電池および、全固体リチウムイオン二次電池のカソード材料に焦点を当て、カソード反応における高い過電圧を解決するために検討されている方策について、電極反応機構に焦点を当てて具体的に述べている。固体酸化物形燃料電池のカソードについて、律速過程の解明が必要であること、そのためには実際の固体酸化物形燃料電池作動条件下において電極の電子構造を直接観察することが必要であることを示している。また、全固体リチウムイオン二次電池ではカソード／電解質界面における高い電荷移動抵抗が問題となっており、界面において反応に影響を与える因子を明らかにすることが必要であり、そのためには界面の電子構造と局所構造を直接観察することが必要であることを述べている。

第1編では、固体酸化物形燃料電池の新規カソード材料として、ペロブスカイト類縁構造を有する希土類ニッケル酸化物に着目している。

第1章および第2章では希土類イオンサイトを置換することにより、含酸素欠陥種の制御が可能であることを明らかにしている。さらに、それぞれの系の電極特性を比較することで、格子間酸素を有する系が最も高い電極性能を有することが示されている。

第3章では格子間酸素を有する系について、電極特性を支配する因子の解明を試みている。導電率緩和法から求めた表面交換反応係数と酸化物イオン導電率、局所構造から求めた酸化物イオン伝導経路上のボトルネックサイズ、さらには電極特性との比較を行っている。これにより、表面交換反応係数と酸化物イオン導電率に相関があること、電極特性の向上にはボトルネックサイズを変化させ酸化物イオン導電率と、それに伴う表面交換反応係数の向上が有効であることを示している。第1編の結果から、固体酸化物形燃料電池の新規カソード材料として格子間酸素を介した導電性を有する希土類ニッケル酸化物が有望であり、また、その電極特性の制御方法が得られたことは実用的観点からの意義が大きい。

次に第2編では、全固体電気化学デバイスの律速過程の解明を目的に、その場電気化学 X 線吸収分光法を用い、固体酸化物形燃料電池作動条件下での電極の過電圧分布を直接観察している。格子間酸素系材料の緻密薄膜をカソードとし、X 線吸収端近傍構造から電極の酸素ポテンシャル変化を評価している。分極による電極内の酸素ポテンシャル変化と酸素分圧変

化による変化が一致することから、分極時の電極の酸素ポテンシャルは、カソード／気相界面において急激に変化していることを明らかにしている。これは、格子間酸素系緻密電極におけるカソード反応は表面反応律速であることを示している。本結果は、高温デバイスにおける格子間酸素系材料の電極反応は、電極表面の酸素吸着・解離反応が律速過程であることを直接観察から初めて明らかにしたものである。

第3編では、律速過程である界面反応の反応速度の向上のため、固体酸化物形燃料電池と全固体リチウムイオン二次電池について界面の構造設計を行っている。

第5章では固体酸化物形燃料電池について電極／電解質界面のミスマッチを利用した、力学的な変調によりボトルネックサイズを制御することで、更なる電極特性の向上を目指している。格子間酸素系エピタキシャル薄膜をモデル材料として用い、種々の圧縮応力のかかる系を比較し、歪みにより、易動度とキャリアイオン濃度の制御が可能であること、引っ張り応力を用いることによって、高い活性を示す電極の作製が期待できることが示されている。

第6章では全固体リチウムイオン二次電池について電極／電解質界面の電荷移動反応が律速過程であることを示し、電荷移動抵抗の低減のために中間層 NbO_2 の導入を行っている。中間層の導入により LiCoO_2 電極／電解質界面に LiNbO_3 と LiCoO_2 の混合層が形成され、充電過程における脱リチウムによる LiCoO_2 の体積変化から生じる界面での応力を緩和し、結果として電荷移動過程の活性化エネルギーを減少させることを示している。第3編の結果は、全固体電気化学デバイスの界面反応に影響を与える因子を明らかにし、力学的歪みを利用した電極材料設計というこれまでに無い材料設計の概念を提示したものである。

これまでの固体酸化物形燃料電池と全固体リチウムイオン二次電池などの全固体電気化学デバイスにおける界面反応機構解明のための手法は、電気化学測定と計算化学的手法からの類推がほとんどであり、作動条件下での直接観察を行った例はない。本研究はその場 X 線吸収分光法を用いて全固体電気化学デバイス作動条件下での律速過程を明らかにした初めての結果である。さらに、直接観察の結果、界面での反応に影響を与える因子を明らかにし、力学的歪みの制御により電極特性の向上が可能であることを示しており、全固体電気デバイスの高性能カソード設計指針を与えた。本学位申請論文は、今後の環境問題、エネルギー問題を解決するキーデバイスである全固体電気化学デバイス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、平成24年1月12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