

京都大学	博士（人間・環境学）	氏名	折笠 有基
論文題目	Material Design for Mixed Conducting Perovskite Type Oxide Cathodes of High Temperature Electrochemical Devices (高温電気化学デバイスにおけるペロブスカイト型混合導電体酸化物正極の材料設計)		
(論文内容の要旨)			
高温電気化学デバイスは、高温環境における高い反応速度という特徴を有し、固体酸化物形燃料電池(SOFC)、高温水電解槽、酸素透過セル、センサなどへの展開がはかられている。その中でも SOFC は、クリーンな発電システムとして実証試験段階にあり、本格普及が期待されている。本格普及へは劣化寿命の予測、作動温度の低減化が求められているが、そのためには SOFC の反応機構を明らかにする必要がある。 第 1 章では、SOFC についての既報論文を概説している。SOFC の反応場は、電極／電解質／気相の三相からなる三相界面であり、これまで、この三相界面における反応機構は不明な点が多く、そのことが反応機構に基づく各種材料設計指針の確立が出来ない主たる要因となっている。しかし、高温デバイス特有の作動条件である高温かつ種々の雰囲気という要因が、材料の化学状態を直接的に観察することを困難にしており、反応機構の解明を妨げている。本論文では、カソードにおける酸素還元反応に焦点を当て、カソード材料として、種々の希土類元素を A サイトに、3d 遷移金属を B サイトにもつペロブスカイト型類縁酸化物を取り上げ、酸素還元反応に影響を及ぼす同酸化物の電子構造、局所構造を明らかにした。また、SOFC 作動条件下での化学状態の分析手法としてシンクロトロン放射光を用いたその場測定法を開発し、これを用いて高温電気化学における酸素還元反応機構の解明を行った。 第 2 章では、ペロブスカイト型類縁酸化物の電子構造に着目し、酸素点欠陥と電子構造との関係を X 線吸収端構造から考察した。本研究で用いたペロブスカイト型類縁酸化物材料では酸素欠損量が電子状態に強く影響を与えていると考えられるため、酸素分圧を精密に変化させ酸素空孔量や格子間酸素量を制御した。酸素欠損量の変化に伴う遷移金属の電荷補償による形式価数変化を X 線吸収端構造から観測することに成功した。さらに詳細に解析することにより、この価数変化が直接的な影響が強いと推測される遷移金属 3d 軌道だけでなく、酸素 2p 軌道に強く影響を及ぼしていることを示した。これより、希土類元素を A サイトに、3d			

遷移金属をBサイトにもつペロブスカイト型類縁酸化物では遷移金属3d軌道と酸素2p軌道が強く混成していることを明らかにした。以上の結果を用いて、これまで未解明であった同酸化物の酸素空孔や格子間酸素を導入した場合の電子構造変化を明らかにし、同材料の電子導電率を比較することによって、高温デバイスの特性にかかわる主要な要因である電子導電機構の推定を行った。

第3章では、ペロブスカイト型類縁酸化物の酸素点欠陥と局所構造の関係に着目した。まず種々の酸素欠損量をもつ同酸化物の広域X線吸収微細構造を解析することで、特定元素周りの局所的な構造変化を一次元情報として明らかにした。この結果とX線回折測定から得られた平均構造を比較することで、酸素空孔導入に伴う局所構造変化を検討した。酸素空孔の発生により、遷移金属と酸素の構造を保ったまま空孔周りの局所環境のみが変化することを示した。また、酸素空孔が与える影響は遷移金属ごとに異なることを明らかにした。各元素周りの局所構造変化を詳細に議論することで、同酸化物における酸素空孔導入モデルを初めて提示した。さらに導電率緩和法により化学拡散係数および表面反応係数を測定し、局所構造変化の結果を比較することにより酸化物イオン伝導機構について検討した。その結果、局所歪みと酸化物イオン伝導とが強い相関を有していることを明らかにした。このことは、高い酸化物イオン導電性をもつ酸化物材料の構造設計指針として、局所歪みの制御が重要であることを示している。

第4章では、X線吸収分光法を高温電気化学デバイス作動条件である、高温、各雰囲気下、電圧印加時に測定できるよう、その場X線吸収分光測定装置の設計を行った。さらに、本技術をさらに発展させ、放射光マイクロビームを用いて、マイクロメートルオーダーの位置分解能をもつ測定が可能となるように測定装置を改良した。実際に、本装置を用いて、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、その解析を行った。モデル電極はパルスレーザーアブレーション法を用いて、SOFCの薄膜電極を作製し、これをその場測定の対象とした。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ポテンシャル変化を算出した。両者が一致したことより、電圧印加時には酸素ポテンシャルが空気極／気相表面において急激に変化していることを示すことに成功した。本結果より、高温デバイスの電極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はじめて明らかにした。これは、低温における電気化学系とは大きく異なる点であり、高温電気化学系電極材料設計にとって極めて重要な知見である。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高温ヘテロ接触界面におけるイオン移動現象を支配する因子を明らかにし、イオン移動速度を制御した高機能電極の構築とその設計指針を確立することを目的としている。この目的のために、電解質（イオン伝導体）と電極（電子伝導体あるいは混合伝導体）とのヘテロ接触界面近傍におけるイオン移動現象に寄与する諸性質の包括的理解が必要不可欠であり、主に放射光を用いるその場測定手法を開発し、電気化学反応が進行している反応場の情報を測定することにより、反応機構の解明を行っている。

第1章では、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。SOFCの電極反応機構については、これまでほとんど明らかにされていないこと、その解明のためには、反応が進行している状態での、反応場である電極／電解質／気相の三相からなる三相界面の直接観測が必要であることを示している。

第2章及び第3章では、様々な酸素点欠陥量のAサイトにLaおよびSr、BサイトにCoおよびFeを有する混合伝導体電極(LSCF)材料を、酸素分圧を精密に制御して作製し、その電子及び局所構造をX線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES)および、広域X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)によって明らかにしている。酸素分圧が減少するにつれ、吸収端エネルギー位置は低エネルギー側にシフトしており、このことは電気的中性条件にしたがって酸素空孔導入による電荷補償をCoが担っていることを示している。このCo *K* 吸収端エネルギー位置とヨードメトリー法で定量したCoの形式価数の間には良い相関が確認され、酸素ポテンシャルがCoの形式価数で評価しうることを明らかにしている。また、EXAFS解析により、導入された酸素空孔が、Fe周囲に存在することなどの知見を得ている。これまでこのような点欠陥構造と電子・局所構造との関係を明らかにした例はない。

さらに、第4章では、その場XANES法により、酸化物イオン伝導体上／緻密混合伝導体薄膜電極界面反応の反応機構の解明を行っている。開回路状態において酸素分圧を変化させたときの緻密混合伝導体薄膜電極における、Co *K* 殻 XANES より、雰囲気中の酸素分圧が下がるにつれ吸収端エネルギー位置が低エネルギー側にシフトしており、酸素空孔の生成に伴いCoの形式価数が下がったことに対応していることを示した。一方、酸素分圧を固定して電圧を印加したときのCo *K* 殻 XANES より、吸収端エネルギー位置は印加電圧によって変化し、カソード側／アノード側に分極すると、それぞれ低／高エネルギー側にシフトした。すなわちカソード側／アノード側の分極

が電極中の酸素ポテンシャルの減少／増加と対応し、Co の形式価数の低下／増加として観測されたことを示している。

以上の結果より、酸化物イオン伝導体電解質上の緻密混合伝導体薄膜電極では、分極によって電極内の酸素ポテンシャルが変化し、その変化量が対応する酸素分圧変化によるものとほぼ一致することが判明した。すなわち、分極時の電極付近の酸素ポテンシャルは、電極表面で酸素ポテンシャルが変化していることが判明した。したがって、混合伝導性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が確認された。本研究で用いたその場 XANES 法は、高温におけるヘテロ接触界面での種々の酸素雰囲気・分極下における電極の状態を直接的・定量的に観測した初めての研究である。

これまでの高温電気化学系における電極反応評価は局所平衡の考え方を前提に行われてきたものの、実際の系において局所平衡が成立するか否かを直接的・定量的に証明した実験結果はこれまで皆無であった。既存の実験方法は電極反応に付随的な物理現象を観測し、解釈しているにすぎなかったためであり、電極状態をその場観測する評価方法が未確立であるためである。したがって高温ヘテロ接触界面の反応条件下における電極のその場状態を直接評価する手法の確立は渴望されてきた。本論文で示されたその場 XANES 法は、高温電気化学デバイスにおけるヘテロ接触界面のイオン移動現象を、現象が起こる雰囲気、温度で、測定することができる方法であり、高温ナノイオニクス現象の解明に大きな役割を果たすと期待できる。

また、この方法論を高温電気化学デバイスにおける電極反応に適用した結果、燃料電池カソード反応である酸素還元反応の律速過程は、電極／気相界面における反応であることを示している。従来の低温の電解質溶液を用いた電気化学系においては、律速過程は電極／電解質界面における電荷移動過程である場合が多く、本論文は、高温電気化学系における反応機構解明の端緒を与えるものである。

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 22 年 1 月 26 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