

京都大学	博士（工学）	氏名	Vandana Singh
論文題目	Development of High Performance Electrodes for High Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells (高温固体酸化物電解セルにおける高性能電極の開発)		
(論文内容の要旨) 固体酸化物形燃料電池(SOFC)と固体酸化物形電解セル (SOEC) は化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換デバイスとして注目される。電解セルは電気エネルギーから化学エネルギーへの変換プロセスである。これらの化学エネルギー—電気エネルギーの相互変換技術は温室効果ガスの削減に重要な役割を将来持つと期待される。特に二酸化炭素:CO₂の還元をとともなうSOECは高効率な一酸化炭素あるいは合成ガス生成プロセスとして注目されるが、セル構成材料や基本的特性などまだ明らかでない点も多い。本論文は 固体酸化物形電解セル (SOEC)による主としてCO₂電解を行い、SOECに適する電極材料を明らかにすることを目的とし、全5章から成る。 第1章では、 CO₂電気化学的還元においてカソードにCO₂を含む混合気体を供給し、Ni-YSZ電極の分極特性を測定した。CO₂と混合する還元ガスの種類によって電気化学的CO₂還元に分極特性は変化し、COよりもH₂が適することがわかった。H₂が共存すれば、たとえ少量であっても逆水性ガスシフト反応の触媒反応が電極上で進行するために、CO₂ 還元が促進される。一方、水素成分が含まれないCO₂ /CO系の混合ガスにおいては電流密度が低下した。電解セルの安定性について検討を行った結果、構成部材によって、高電流密度領域で電極の剥離などの致命的な劣化が進行した。特にランタニストロンチウムマンガン酸化物（LSM）-YSZ混合物アノードにおいて、劣化及び剥離が顕著に進行した。 第2章では 2種のNi基カソード、Ni-YSZ及びNi-サマリアドープセリア(Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}, SDC)を用いて高温CO₂ 電解セルの性能を比較した。Ni-SDCカソードはNi-YSZカソードよりも電解において高い性能を示した。この挙動はSDCが還元状態で電子伝導性を有することと関連している。したがってNi-SDCではより還元雰囲気ほど開回路状態におけるインピーダンスは小さくなった。すなわち、Ni-SDCカソードにおいてはCO₂/H₂混合ガス中のCO₂ 分圧が小さく、H₂分圧が大きいほどインピーダンス小さくなり、高性能となる。この結果は混合ガス中の酸素分圧に大きな影響を受けたものと考えられ、還元雰囲気が強くなるほどSDCの電気伝導度が向上することによる。 第 3 章においては、カソード及びアノード中の酸化物材料の電解セル性能に対する影響につ			

京都大学	博士（工学）	氏名	Vandana Singh
いて検討した。1000℃の高温において Ni-YSZ 及び Ni-ガドリニアドープセリア (GDC)をカソードとした SOEC の性能について比較した。電解条件下、Ni-GDC カソード中の GDC は、電子 - イオン混合伝導性を示し、電極活性も高いため、高い性能がもたらされた。さらに、ランタニストロンチウムコバルト鉄酸化物 (LSCF)アノードとランタニストロンチウムマンガン酸化物(LSM)と YSZ の混合酸化物アノードを比較した結果、Ni-GDC カソードと LSCF アノードの使用において 900℃において-0.90 A cm^{-2} の電流密度で安定な動作が可能であり、劣化は見られなかった。さらにこれらのカソードとアノードを使用した電解セルでは 1000 °C で-1.20 A cm^{-2} の電解により 9 時間以上安定な動作を確認できた。 第 4 章では電極の調製法による CO₂ 電解性能への影響について検討した。Ni-GDC を噴霧熱分解法 (SP)及び機械的混合法(MM)により作製し、カソードとして使用した。SP 法によって調製したカソードでは、MM 法によるカソードに比較して、高い性能と安定性が得られた。また発電試験前後での 3 次元微構造観察を集束イオンビーム-走査電子顕微鏡 (FIB-SEM) によって行ったところ、SP 法によって調製したカソードの方が MM 法の場合よりも反応の舞台である三相界面密度も高く、このことが高性能化に結びついていると判断された。このように本研究において SOEC のカソード材料の設計指針が示された。 第5章ではランタンドープストロンチウムチタン酸化物 ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$, LST)をNi-YSZに添加したカソードを用いてCO₂電解を行った。LST-YSZ-Niから成る他成分系カソード、YSZ電解質とLSCFアノードから構成されるセルを作製し、LST-YSZ-Ni カソードの最適組成を探索した。LST及びYSZを多く含む組成では、LST中のTiが還元状態で電子伝導体として作用し、イオン伝導体であるYSZとして組み合わせられるため、高いCO₂電解還元性能を得ることができた。また、LSTが電子伝導体として、電極内の集電に効果を持つため、焼結しやすいNiの量を低減でき、微構造の安定化がもたらされた。 以上本論文に述べたように SOEC の安定で高性能な動作には、電子 - イオン混合伝導性のカソード材料の開発が有効であり、アノードでも混合伝導性の材料が重要である。これらの使用により、電極反応の領域が拡大され電流集中による様々な劣化の対策となる。			