

## 審査の結果の要旨

キム ドンヨン

氏名 金 炯 永

限られた地球のエネルギー資源を高い効率で電気エネルギーへと変換するデバイスは、持続可能な社会を構築するために不可欠な技術である。多様な新技術の中でも高い総合エネルギー変換効率を有する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の実用化研究が進んでいる。このなかで次世代型 SOFC として期待されているのが、プロトン伝導を示す酸化物プロトニクス材料を電解質に用いた中温度域で作動するプロトン伝導型 SOFC ( $H^+$ -SOFC) である。低温作動が可能であるために多様な材料選択が可能であるとともに長寿命化が期待され、次世代 SOFC として注目されている。既に実用化されている酸化物イオン伝導体を用いた SOFC に比較して研究開発の歴史が短いため、高いプロトン伝導性を有する酸化物系プロトン伝導性電解質の探索が主に行われていた一方で、燃料電池を構成する酸化物カソードの研究がほとんど行われていないというのが現状である。高い電極活性を有し、プロトンと電子またはホールの混合伝導性 (MIEC) を有する酸化物の開発は  $H^+$ -SOFC を実現するための重要な鍵であるが、十分な性能を有する材料は発見されていない。本研究では均一相におけるパーコレーション伝導に着目し、プロトンと電子伝導の二重パーコレーション性を有する単相酸化物カソードで実現しようとするものであり、全 5 章から構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、および  $H^+$ -SOFC について概観するとともに、その実現に必要な混合伝導性カソードに要求される特性についてまとめている。これを実現するために注目したパーコレーション現象の概念とその特徴について詳述するとともに、単相酸化物中の二重パーコレーションによるプロトン電子 (ホール) 混合伝導性の実現の原理を示し、最もプロトン伝導度が高く化学的安定性にも優れた  $BaZrO_3$  をマトリックスとする固溶体を対象とする本研究の目的を明確化している。

第 2 章では、試料の合成法に関してまとめるとともに、パーコレーション伝導の実現に必要な高い固溶度について状態図的検討を行った結果をまとめている。 $BaZrO_3$  系は難焼結性で緻密な単相を得るのが困難な系として知られており、合成方法によって均一性や密度が大きく異なることが知られている。本研究で検討した合成法であるペッチーニ法の最適化について詳述するとともに、得られた  $BaZrO_3$ - $BaFeO_3$  系固溶体の相関係について検討している。本系は高温では全率固溶 (立方晶) を示すが、低温では  $BaFeO_3$  側で菱面体晶、正方晶

が現れることを明らかにしている。

第3章では、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系についての電子構造と欠陥化学に関する測定結果をまとめている。本研究では様々な組成の試料に酸化還元熱処理を施して調製した試料を対象として、シンクロトロン放射光を利用した軟X線吸収分光法（XAS）により非占有準位と共鳴軟X線発光分光法（RXES）および共鳴非弾性X線散乱分光法（RIXS）を用いて占有準位を観察した。 $\text{BaZrO}_3$ の広いバンドギャップ中に、 $\text{Fe}3d-02p$ から成る $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と類似の準位がほぼリジッドバンド的に形成されるという電子構造を明らかにした。また $\text{Fe}^{3+}$ が3+の原子価を維持しながら $02p$ からなるアクセプタ準位の密度が変化することにより酸化還元が生じる（ $\text{Fe}3d^6L \rightleftharpoons \text{Fe}3d^7\bar{L}$ ）ことを見だし、これがp型伝導キャリアの起源であると結論した。また、この電子構造変化の観察と酸素不定比性と電子伝導度測定に基づいて、欠陥化学モデルを検討して欠陥種の酸素分圧依存性を表したBrouwer図を提案している。

第4章では、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系の電気伝導度と熱起電力測定による電気輸送特性の解析と起電力法による輸率測定の結果を詳述している。本系ではホールが主なキャリアであり、全電気伝導度は $x=0.25$ 付近で大きく特性が変化する典型的なパーコレーション型伝導を示すことを発見した。これがキャリア濃度の変調ではなく移動度に起因することを、電子分光結果の解析ならびに電気伝導度と熱起電力測定と併せて得られるJonkerのプロットから示した。伝導度の異なる二成分を機械的混合したコンポジットに対する従来のボンドパーコレーション伝導モデルを修正して、ドーパントからのキャリアの供給を考慮に入れた新たなモデルを提案し、これが本系の電気伝導度を良く再現できることを示した。さらには輸率測定をもとに、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系では酸化物イオン伝導はホール伝導と同様にパーコレーション伝導に従うが、プロトンは不純物あるいは $\text{Y}^{3+}$ などのプロトン欠陥を生成するドーパントに依存してFeとは独立に振る舞うことを示し、二重パーコレーションが可能であることを実験的に示している。

第5章は結論であり、本博士論文の結論をまとめている。さらには類似の系である $\text{SrTiO}_3\text{-SrFeO}_3$ 系の解析を行い、多量にドーパントを含む系におけるパーコレーション伝導がキャリアのトラップとともに現れる一般的な現象であると結論し、高ドーパント濃度領域でしばしば観察される非線形関係がパーコレーション伝導と関係すると推定している。これまでの様々なホッピング伝導に関する理論との相互の関係についてまとめるとともに、これまでほとんど検討されてこなかった単相パーコレーション伝導の可能性と将来の展望についてまとめている。

以上を要するに、本研究は単相中で起こるパーコレーション伝導の発現を実験的に明らかにするとともに、これを利用して二重パーコレーションという新しいイオン/電子（ホール）伝導体の設計指針を提案・検証したものであるが、同時に多量にドーパントを含む物質系の電気輸送特性の非線形現象を説明する新しい考え方を提案しており、混合伝導性酸化物の材料化学に対する貢献は大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。