

審査の結果の要旨

氏名 金容兌

本論文“Polarization and microstructure characteristics of solid oxide fuel cell composite cathodes (固体酸化物形燃料電池コンポジット空気極の分極特性および電極微細構造に関する研究)”は、次世代の高効率エネルギー変換デバイスとして期待されている固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高性能化と信頼性向上に向け、酸化物イオン電子混合伝導体(Mixed Ionic Electronic Conductor; MIEC)材料である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) および $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) と、高いイオン伝導性を有する $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) のコンポジット空気極の設計指針を得ることを目的に行った研究について纏めたものである。SOFCは、近年のエネルギー資源問題の顕在化に伴って早期の実用化が期待されているが、一層の高効率化・高信頼性・低コストの両立が求められている。その中でも空気極は過電圧の大きな割合を占めることから、高性能と高信頼性を達成するために多大な努力が払われている。現在主流となっている空気極は、LSCF 等の MIEC 材料で構成される場合がほとんどである。これは、MIEC 材料では MIEC/空隙の二相界面(Double Phase Boundary; DPB)で電気化学反応が生じることから、大きな反応活性面積による高性能化が期待できるためである。一方、近年 MIEC 材料と高イオン伝導体材料をコンポジット化することで空気極特性が向上する研究例が報告されるようになってきた。有効イオン伝導率の向上により、反応領域が拡大する効果は従来から指摘されていたが、この材料系ではこれまであまり注目されてこなかった三相界面(Triple Phase Boundary; TPB)反応が寄与している可能性もあるなど、その性能向上メカニズムの詳細は明らかではない。空気極の一層の高効率および高信頼性を実現するためには、コンポジット空気極の性能向上因子を定量化し、それに基づいた設計指針を示す必要がある。そこで本論文では、混合伝導体材料(LSCF または LSC)および高イオン伝導体材料(GDC)の体積分率や粒径を系統的に変化させたコンポジット空気極の過電圧特性を測定し、収束イオンビーム走査型電子顕微鏡(Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy)を用いて電極微細構造パラメータを定量化するとともに、過電圧予測シミュレーションを実施することで、有効イオン伝導率、DPB (表面) 反応、TPB (三相界面) 反応の寄与を定量化した。そして、それに基づいてコンポジット空気極の一層の高効率化に向けた設計指針を提案した。さらに、高性能 MIEC 材料である LSC と GDC コンポジット空気極の発電に伴う経時変化を評価した。以下、本論文の主な内容を紹介する。

第 1 章では、本研究で対象とする SOFC 空気極の重要性、またそれに対する本研究の意義と目的について述べている。MIEC-高イオン伝導体コンポジット空気極の従来の研究例、および FIB-SEM や数値解析手法等の近年の進展について紹介している。第 2 章では、LSCF-GDC および LSCF-GDC 空気極を用いた

ボタンセル実験に関して、電流電圧特性、交流インピーダンス測定、FIB-SEMを用いた電極の3次元微細構造定量化手法について説明している。また、格子ボルツマン法(Lattice Boltzmann Method; LBM)による過電圧予測シミュレーション手法について解説している。第3章では、LSCF-GDC コンポジット空気極に対し、LSCF 比表面積および TPB 密度を系統的に変化させるために、体積分率を LSCF : GDC = 100 : 0 vol.% から 20 : 80 vol.% まで変化させたサンプルを用いて、分極抵抗および 3 次元構造パラメータの測定結果について述べている。また、得られた結果を用いて LBM シミュレーションを実施し、有効イオン伝導率促進効果に加えて、局所 DPB 反応活性および局所 TPB 反応活性について、定量的な評価結果について報告している。体積分率を系統的に変化させた実験結果を再現するためには、LSCF-GDC コンポジット空気極においては TPB 反応と DPB 反応が同オーダーで寄与していることを定量的に示した。多孔体電極において TPB 反応の寄与を定量化したのは、本研究が世界で初めてである。第4章では、LSCF イオン伝導率の文献データについて紹介し、上記 LBM シミュレーションの予測結果に対する感度分析を行った結果について述べている。また、その評価に基づいて本実験で用いたサンプルの有効反応厚みを LBM 計算から見積もったところ、約 40 ミクロンとなった。第5章では、LSC-GDC コンポジット空気極に対し、体積分率を LSC : GDC = 100 : 0 vol.% から 20 : 80 vol.% まで変化させたサンプルを用いて、分極抵抗および 3 次元構造パラメータの測定結果について述べている。LBM シミュレーションを用いて局所 DPB 反応活性および局所 TPB 反応活性を定量的にした。LSCF よりも高性能な LSC においても、TPB 反応が大きく寄与していることを示した。第6章では、LSCF および GDC の粒径を変化させたサンプルを作製し、LSCF 比表面積および TPB 密度の影響を評価した結果を報告している。粒径を変えた場合も、体積分率を変化させた場合と同じモデルで表面反応や三相界面反応の影響を再現できることを示した。以上の結果から、細かい粒子を用いて TPB 反応を顕在化させた上で、高いイオン伝導率のピラーを挿入する等の手段で有効イオン伝導率を促進することで、コンポジット空気極の高性能化を実現することができる見通しが得られた。第7章では、LSC-GDC コンポジット電極の発電中における経時変化を評価した結果について報告している。GDC 混合割合が多い方が、安定であることが示された。第8章では、本研究で得られた結論を述べている。

このように、本論文は MIEC-イオン伝導体コンポジット空気極の性能向上因子を系統的かつ定量的に測定したものであり、学術的な価値はもちろんのこと、実用的にも非常に有用な知見が得られた。

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。