

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 村中 実

本論文は、「固体酸化物燃料電池用Agカソードにおける電極反応メカニズムの解明」と題し、7章から構成されている。水素エネルギーシステムの重要な構成要素として燃料電池が注目されており、その中でも電解質に固体酸化物膜を用いた固体酸化物燃料電池（SOFC、Solid Oxide Fuel Cell）は、各種燃料電池の中で発電効率が最も高いという利点を有する。SOFCの運転温度は800-1000℃と高温であるが、運転温度を500-600℃まで下げることにより、コストダウンや長寿命化、短時間起動が可能となる。しかし、運転温度を下げることにより、カソード反応抵抗は著しく増大するため、中低温域でも十分な活性を備えたカソード材の開発が期待されている。Agは、500-600℃においても高い酸素吸着解離能を有するため中低温SOFC用カソード材として提案されてきたが、Agが電極反応に寄与するメカニズムや最適な微細構造は明らかになっていない。そこで、本論文は、カソード中Agにおける電極反応メカニズムを解明し、理想的な電極構造を有するAg含有カソードを設計・作製することを目的としている。

第1章では、序論として、中低温作動固体酸化物燃料電池とAgカソードに関する研究背景を整理した上で、本研究の目的と概要が述べられている。

第2章では、運転温度におけるAgの存在状態について説明している。SOFC用電解質材とAgの粉末を運転温度で保持した後に、X線回折法にて分析した結果、いずれの電解質材とも反応相を形成せず、Agメタルとして存在しているとしている。また、500℃・100%O₂中にて、Ag電極の電位を0~-500mVの範囲で変化させ、Ag電極をカソード分極状態にした後に、走査型電子顕微鏡で観察した結果、Agは電解質中や電解質上を拡散したりせずに、電解質表面に存在すると述べている。

第3章では、緻密薄膜Agカソードの作製方法について述べている。Agカソードの電極反応メカニズムを、膜厚、面積およびAg粒径の異なったAg緻密薄膜カソードを用いて電気化学的手法により解明するために、熱的に安定なAg緻密薄膜カソードを作製する必要がある。そこで、論文提出者は、RFマグネトロンスパッタリング法によりAg中に電解質材を分散させることにより、長時間アニール後も微細構造が維持され、Ag粒径を制御できるAg緻密薄膜作製手法を考案し、その作製方法について述べている。

第4章では、交流インピーダンス法によりAgカソードの反応メカニズムについて議論している。膜厚、面積およびAg粒径の異なる緻密薄膜Agカソードを用いて、交流インピーダンス法によってカソード反応抵抗を測定することにより、Agカソードの反応メカニズムを議論している。酸素の吸着・解離・拡散過程では、酸素原子の拡散が律速過程であり、

酸素原子はカソード中のAg粒界を拡散していると述べている。

第5章では、同位体酸素交換と飛行時間型2次イオン質量分析法（TOF-SIMS、Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）観察によりAgカソードの反応メカニズムについて議論している。同位体酸素交換を行ったAgカソード中の同位体酸素分布をTOF-SIMSを用いてマッピングした結果、Agカソード表面とカソード・電解質界面に同位体酸素が強く見られ、Ag粒界近傍に酸素濃度の高い領域が見いだされた。よって、酸素はAgカソード表面全面で吸着解離し、Agカソード中のAg粒界近傍を拡散し、Agカソードと電解質の界面を拡散し、カソード全面から電解質に潜り込むと結論している。

第6章では、第4章と第5章で得られた知見を総括した後に、理想的な電極構造をもつAg含有カソードを設計・作製し、理想的な電極構造をもったAg含有カソードが本研究で作製したAg含有カソードの中で最も良い性能を示すことを確認している。Ag中の酸素拡散抵抗が律速過程であることから、Agカソード中の酸素拡散距離は短い方が良く、Ag中の酸素の拡散経路がAg粒界近傍であることから、Ag粒径は小さく保たれた構造が良いと述べられている。本章では、カソード中酸素拡散が速い中低温SOFC用酸化物カソードである $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ に微小Ag粒が分散され、750℃3時間で焼き付けられたAg含有量が50wt%のAg-LSCFサーメットカソードにおいて、Ag粒径が小さく、Ag中の酸素拡散距離が短く、Ag表面積をカソードネットワークが細くなりすぎない範囲で広いカソード構造を有し、最も良い性能を示すと結論している。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果がまとめられている。

以上を要するに、SOFC用Agカソードにおいて、酸素原子は、Agカソード表面全面で吸着解離し、Agカソード中のAg粒界近傍を拡散し、Agカソードと電解質の界面を拡散し、カソード全面から電解質に潜り込むことが明らかになり、カソード材としてAgを用いるときは、Agの粒成長が抑制された細かな粒子状態を保ち、Ag表面積が最大化するような多孔質なカソード構造において、最大限の性能を発揮することが示されている。本研究により、500-600℃においても高い酸素吸着解離能を有するAgの電極反応に寄与するメカニズムが明らかにされ、最適な微細構造が示されたことは、高性能なAg含有カソードの開発に新たな知見を加えるもので、学術的な価値とともに工業的な利用価値が極めて高い。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。