

学位論文審査結果の概要

氏 名	Deni Shidqi Khaerudini
学位論文審査委員氏名	主査 阿 布 里 提
	副査 官 国 清
	副査 笹 川 和 彦
	副査 宮 永 崇 史
	副査 久 保 田 健
論 文 題 目	Development of Bismuth Oxide Based Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell(SOFC)(ビスマス系酸化物をベース材料とした中温作動型 SOFC セルの開発)
審査結果の概要（2,000字以内）	
<p>固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高温作動及び高温製造プロセスは、構成材料の劣化進行と材料の選択を著しく制限するため、SOFC 製造プロセス及び作動温度の低温化が求められており、そのために、低温作動でもその特性を損なわない範囲で高性能を示す新しい電極と電解質を開発することが重要課題で、電子導電性とイオン導電性を併せ持つ混合導電性材料の開発が極めて有効である。本論文は、中温域(600-800℃)でも優れたイオン伝導度を持ち、より低温作動型 SOFC の電解質またはカソード用材料としても有望視されているビスマス系酸化物に着目し、その結晶構造と高いイオン導電度及び電気化学特性との相関関係などを調べた研究成果を述べたものである。本論文は英語で書かれており全部で8つの章から構成されている。</p> <p>第1章では、研究の背景と既往の研究について述べている。ここでは、SOFC の原理からその性能上重要となる電極構造及び材料の技術動向について概説し、特に SOFC の実用化に資する作動温度の低減に関する知見及び本論文における課題解決に向けたアプローチ方法について述べている。</p> <p>ビスマス系酸化物は限られた温度でしか化学的に安定せず合成が難しい材料である。第2章では、様々な酸化物イオン伝導体の現状課題を挙げ、SOFC の電解質とカソードとしてビスマス系酸化物の応用可能性を検討し、その調製方法や結晶構造、基礎物性などについて述べた後、電極とセルの作製プロセス及びそれらの電気化学測定評価方法について記載されている。</p> <p>第3章では、研究対象物質として選んだビスマス層状構造酸化物について、結晶相移転温度による酸素イオンの電導性に及ぼす変化について定量的に調べている。バナジウム酸ビスマス($\text{Bi}_4\text{M}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-\delta}$)ペロブスカイト型構造)中の V サイトの置換量、焼結温度、焼結時間を様々に変えて試料を調製した結果、Mg と Nb で置換した試料は、酸素空孔位置が無秩序化した高温 γ 相が低温まで安定し、比較的低温でも非常に高いイオン導電率を示すことを明らかにしている。</p> <p>第4章では、SOFC のカソード材料としてのビスマス系酸化物のイオン/電子混合導電性について検討している。ここで Nb 置換よりも活性化エネルギーが低くイオン導電率が高い BiMgVO_x を検討対象に選び、LSC($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3\pm\delta}$)と一体焼結によって、陽イオン種と橋かけ可能な陰イオン種を導入して二次元導電界面を構築し、ビスマス系酸化物の弱点である低電子伝導率を強化することで高性能化を図っている。電気化学測定評価によって 700℃における BiMgVO_x 単独セル及び $\text{BiMgVO}_x/\text{LSC}$ 混合セルの比較検討を行った結果、LSC との混合により酸素イオンを伝導する酸素空孔チャンネルを増やすと同時に電子抵抗も減らし、導電率を倍近くまで高めたことを明らかにしている。</p> <p>第5章では、より高い酸素イオン・電子混合導電性を有するビスマス系酸化物を得るために、これまでの手法と異なるビスマス層状ペロブスカイト型化合物の製造方法によって、電極/電解質界面の分極抵抗の低減及び電気化学特性の向上について検討を行っている。バナジウム酸ビスマス組成の Bi^{3+}</p>	

が構造上の安定化と酸素欠陥増加への寄与が大きいため、AサイトをBi³⁺で置換した(Bi_{0.4}Sr_{0.6})_xCo_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}(BiSCF)(x=0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1)カソードを用いた結果、BiSCF(x=0.8)のときに700℃での界面抵抗は最も低い0.1Ωcm²となり、他に良く使用されるLSCF(0.18Ωcm², 800℃)及びLSM(4.08Ωcm², 800℃)と比較しても良い結果を示している。また、その結果について、電気化学インピーダンスの高周波回路測定と低周波測定の相違点からも説明している。

第6章では、BiSCFの電気化学特性をさらに強化するために、Bi_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}(BiSCF3737)の化学量論的な組成制御によって、ペロブスカイト型酸化物Bi³⁺サイトの構造評価を行っている。BiSCF3737はカソード材料として用いる時、粒子内部に空孔を有するユニークな立方六面体状の結晶が形成し、それにLSMを加えることによって多孔性と三相界面が拡張された微細構造が見られた。BiSCF、LSCF、LSCF50-BiSCF50をそれぞれカソードに用い、700℃においてセルの電気化学測定評価を行った結果、最大出力はそれぞれ0.505、0.195、0.802W/cm²となり、BiSCF3737は低い抵抗率と高い特性を有することを明らかにした。

第7章では、上記BiSCF/LSCF混合物カソード材料を単一相にするために、新規(Bi_{0.15}La_{0.27}Sr_{0.53})_x(Co_{0.25}Fe_{0.75})O_{3-δ}(BiLSCF)単一相のカソード材料を創生している。その結果、BiLSCF_{0.9}が最も低い電気抵抗を示し、700℃、650℃、600℃、550℃において、BiSCF/LSCFがそれぞれ示した0.040、0.062、0.112、0.234Ωcm²に対し、BiLSCF_{0.9}がそれぞれ0.039、0.058、0.108、0.219Ωcm²とより低い電気抵抗であることを示した。これは分子間相互作用の働きが電子の遷移を起こすために寄与したと説明している。

第8章では本論文を総括するとともに、第2章から第8章までの研究成果を要約し、今後の研究開発の展望を示している。

以上を要するに、本論文は、ビスマス系酸化物の結晶構造と酸化物イオン電導と電子電導相関を解明するとともに、SOFCカソード材料に用いた電気化学特性を明らかにしたものである。本論文で得られた知見は、ビスマス系酸化物をベースとしたSOFC材料の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。

学位論文の基礎となる参考論文

- | | |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1) 題名 | Performance assessment of Bi _{0.3} Sr _{0.7} Co _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ} -LSCF composite as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} electrolyte(La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} 電解質を用いた中温型SOFC用Bi _{0.3} Sr _{0.7} Co _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ} -LSCFカソードの特性評価) |
| 著者 | <u>Deni S. Khaerudini</u> , G. Guan, P. Zhang, X. Hao, Z. Wang, C. Xue, Y. Kasai, A. Abudula. |
| 公表の方法 | Journal of Power Sources, 298巻, 269-279頁に掲載 |
| 公表の年月 | 2015年12月 |
| (2) 題名 | Evaluation of (Bi _{0.4} Sr _{0.6}) _x Co _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ} (x=0.7,0.8,0.9,1.0,1.1) perovskite type oxide as potential cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells (中温作動型SOFC用ペロブスカイト酸化物型カソード(Bi _{0.4} Sr _{0.6}) _x Co _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ} (x=0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1)の開発) |
| 著者 | <u>Deni S. Khaerudini</u> , G. Guan, P. Zhang, X. Hao, Z. Wang, Y. Kasai, K. Sasagawa, A. Abudula. |
| 公表の方法 | International Journal of Hydrogen Energy, 40巻, 11011-11021頁に掲載 |
| 公表の年月 | 2015年9月 |
| (3) 題名 | Oxide ion conductors based on niobium-doped bismuth vanadate conductivity and phase transitions features (酸化物イオン導電体におけるバナジン酸ビスマスのニオブドーピング効果:伝導率と相転移特徴) |
| 著者 | <u>Deni S. Khaerudini</u> , G. Guan, P. Zhang, A. Abudula |
| 公表の方法 | Ionics, DOI: 10.1007/s11581-015-1518-8 |
| 公表の年月 | 2015年8月 |
| (4) 題名 | Structural and conductivity characteristics of Bi ₄ Mg _x V _{2-x} O _{11-δ} (0 ≤ x ≤ 0.3) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC application (中温作動型SOFC用Bi ₄ Mg _x V _{2-x} O _{11-δ} (0 ≤ x ≤ 0.3)電解質の構造及び導電特性) |
| 著者 | <u>Deni S. Khaerudini</u> , G. Guan, P. Zhang, X. Hao, Y. Kasai, K. Kusakabe, A. Abudula. |
| 公表の方法 | Journal of Alloys and Compounds, 589巻, 29-36頁に掲載 |
| 公表の年月 | 2014年3月 |