

アパタイト型固体電解質を用いた酸素ポンプ用ペロブスカイト型酸化物電極へのPt置換効果

内藤, 康太郎

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/7236520>

出版情報：九州大学, 2023, 修士, 修士
バージョン：
権利関係：



修士論文

アパタイト型固体電解質を用いた酸素ポンプ用 ペロブスカイト型酸化物電極への Pt 置換効果

九州大学 大学院総合理工学府
総合理工学専攻 材料理工学メジャー

機能材料物性学

修士課程 2 年

内藤 康太郎

受理日

2024 年 2 月 9 日

指導教員 (主)

渡邊 賢

(副)

島 江 憲剛

目次

第1章 序論	3
1.1 緒言	4
1.2 各種気体分離法	7
1.2.1 深冷分離法	7
1.2.2 吸着分離法	8
1.2.3 膜分離法	9
1.2.4 酸素ポンプ	11
1.2.5 各種分離法の比較	12
1.3 固体電解質	13
1.3.1 固体電解質について	13
1.3.2 酸化物イオン伝導体	14
1.4 電極材料	19
1.4.1 従来の貴金属系電極材料	19
1.4.2 ペロブスカイト型混合伝導体電極	19
1.4.3 Pt 置換ペロブスカイト酸化物の研究例	21
1.5 本研究の課題	21
1.6 本研究の目的	22
第2章 実験方法	24
2.1 緒言	25
2.2 本研究における各種電極材料	26
2.2.1 Pt 置換ペロブスカイト型酸化物電極材料の合成	27
2.2.2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCNF)と中間層を用いた コンポジット電極材料の合成	27
2.3 電極材料の材料評価方法	28
2.3.1 X 線回折測定(XRD)	28
2.3.2 高温 X 線回折測定(高温 XRD)	29
2.3.3 焼結性評価及び電子伝導性評価のための焼結体作製	29
2.3.4 走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDX)	30
2.3.5 熱重量分析(TG)	30
2.3.6 X 線吸収微細構造(XAFS)	31
2.4 酸素分離用対称セルの作製方法	31
2.5 酸素分離対称セルの微細構造評価	32

2.6 対称セルの電極特性評価方法.....	32
2.6.1 交流インピーダンス(EIS)法	33
2.6.2 直流分極測定.....	36
第3章 Pt置換が価数及び結晶構造へ及ぼす影響.....	37
3.1 緒言.....	38
3.2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)でのPt組成変化の影響.....	38
3.2.1 XAFSによるLa,Sr,Co,Fe,Ptの価数評価.....	38
3.2.2 Pt置換量に伴う結晶構造変化及び濃縮相の変化.....	40
3.3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.75-x}\text{Fe}_x\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.3,0.5,0.7$)におけるFe及びCo組成変化に伴う結晶構造変化及び濃縮相の変化.....	42
3.4 $\text{La}_2\text{Sr}_{1-z}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($z=0,0.3,0.5,0.7$)におけるFe及びCo組成変化に伴う結晶構造変化及び濃縮相の変化.....	45
3.5 本章のまとめ	46
第4章 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2,0.25,0.35$)の物性評価	48
4.1 緒言.....	49
4.2 熱重量分析(TG)による熱安定性.....	49
4.3 HT-XRDを用いた熱膨張係数の算出.....	50
4.4 酸素ポンプ作動温度帯における電子伝導性.....	56
4.5 本章のまとめ	61
第5章 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)を用いたセルでの電気化学特性....	62
5.1 緒言.....	63
5.2 分極曲線及びインピーダンスの変化.....	63
5.3 セル断面観察による元素分布評価	65
5.4 熱膨張係数差による電極特性評価	66
5.5 本章のまとめ	68
第6章 LSCNFと中間層を用いたコンポジット電極の作製に向けた結晶構造に基づく反応性評価.....	69
6.1 緒言.....	70
6.2 各合成方法における結晶構造及び元素分布評価	70
6.3 本章のまとめ	72
第7章 総括	73
7.1 総括	74
7.2 今後の展望.....	76
参考文献	77
謝辞	83

第 1 章

序論

- 1.1 緒言
- 1.2 各種気体分離法
 - 1.2.1 深冷分離法
 - 1.2.2 吸着分離法
 - 1.2.3 膜分離法
 - 1.2.4 酸素ポンプ
 - 1.2.5 各種気体分離法の比較...
- 1.3 固体電解質材料
 - 1.3.1 固体電解質について
 - 1.3.2 従来の酸化物イオン伝導体
 - 1.3.3 *c* 軸配向ボロン置換アパタイト型ランタンシリケート
- 1.4 電極材料
 - 1.4.1 Pt 電極
 - 1.4.2 ペロブスカイト型混合電導体電極
 - 1.4.3 Pt 置換ペロブスカイト型酸化物電極の研究例
- 1.5 本研究の課題
- 1.6 本研究の目的

1.1 緒言

酸素、窒素、アルゴン、水素などの産業ガスは鉄鋼、半導体、航空宇宙、農業、医療など多種多様な分野で使用され、人類の文明社会に欠かせないものとなっている。特に、酸素は窒素に次ぐ生産量を有しており[1-13](Fig.1.1)、産業において非常に需要がある。酸素ガスの利用分野は鉄鋼・非鉄金属、ガラス、化学、バイオテクノロジー、医療、航空産業、建設業、造船業と多岐にわたる。また Fig.2 に示すように日本の酸素ガス市場は約 700 億円前後であり、酸素販売量も約 70~90 億を推移し、産業ガス業界内で大きな市場を有している事が読み取れる。

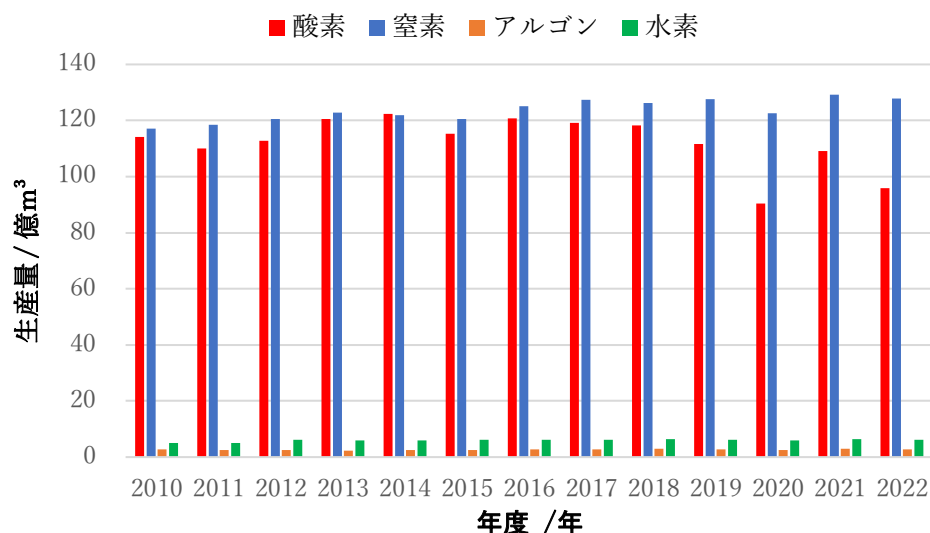


Fig. 1.1 各産業ガスの生産量の推移[1-13]

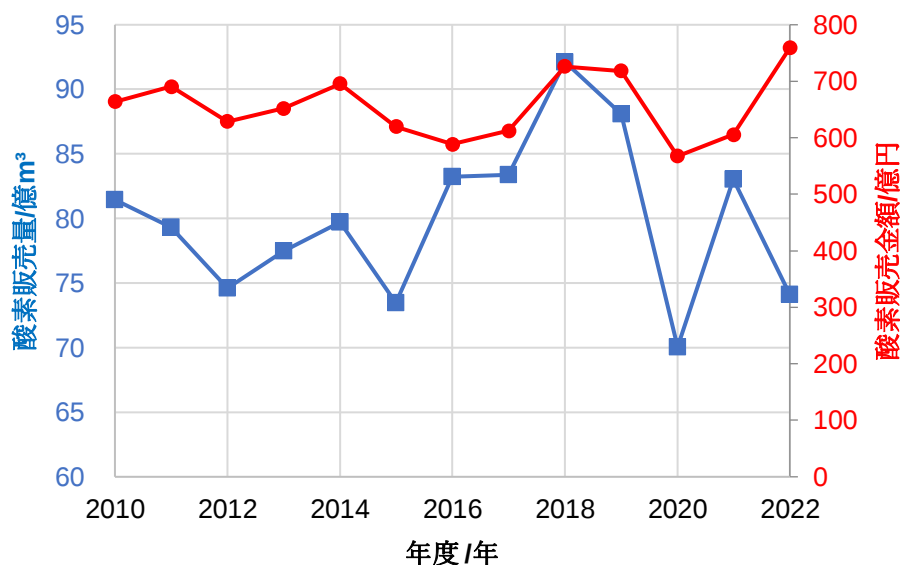


Fig. 1.2 酸素販売量と酸素販売金額

次に酸素の利用分野の具体例について説明する。

鉄鋼業分野では古くから酸素利用が研究され、1930 年代にドイツで高炉への酸素利用が試まれ、1940 年代にスイスで転炉への酸素利用の開発が初めて成功した。また同時期に平炉での酸素精錬がアメリカで実用化された。日本においても 1950 年代に転に導入され、酸素の消費量が大幅に増加した。[14]高炉への酸素供給方法は酸素富化空気製造装置と呼ばれる専用装置を用いて行われる。酸素を利用する点は①窒素より熱の放出が小さく燃焼効率、火炎温度の向上、②窒素除去により排ガス量の低減及び窒素酸化物発生の抑制に繋がり、回収が容易な水と二酸化炭素が発生する。

非鉄金属分野では、銅やニッケルといった非鉄金属の精錬に用いる。原料は主に硫化物であり、酸素を用いて硫黄分を還元し精錬を行う[15]。加えて酸素は燃焼温度を増加させ、溶解を促進させる働きをもつ。また酸素富化空気を炉に導入する事で精錬炉の延命などの対策にも用いられる。

化学品分野では工業原料や化学合成製品の製造時に必要な酸化剤として用いられる。具体例としては塩化ビニルの原料である 1,2-ジクロロエタン[16]、有機合成原料や界面活性剤として用いられるエチレンオキシドの製造時に使用する[17]。またウレタンの原料であるプロピレンオキシド製造の酸化工程においては、クメン酸化を行いクメンハイドロパーオキサイド(クメンヒドロペルオキシド)を得る[18]

半導体分野では半導体製造工程において、シリコンウエハ上でのシリコン酸化膜(SiO_2)の形成を促進する酸化剤としての役割を持つ。この酸化被膜を制御する事で微細な回路形成に役立っている[19]。

発電分野では石炭ガス化複合発電(Integrated coal Gasification Combined Cycle:IGCC)の燃料である石炭のガス化剤の一種として用いられる。IGCC は固体燃料である石炭を反応させ、 CO や H_2 を主成分とする可燃性をもつ石炭ガスを精製させるガス化剤の一種として酸素が用いられる[20]。

航空宇宙分野では液体燃料ロケットにおいて、燃料である液体水素、ケロシン等の酸化剤として液体酸素として主に利用される[21]。また宇宙空間での生命維持としても用いられる。

養殖分野では主に魚の養殖、輸送や加工時の鮮度保持に利用されている。魚介類が生存するには水中の溶存酸素濃度(DO)が 3mg/L 以上が必要とされ、養殖池において酸素濃度を高める事で魚の成長促進と免疫機能を活性化することが重要となる[22]。また酸素濃度が高いほど魚の栄養の消化能力が向上し、飼育効率が上がり、給餌量の削減にも繋がる。

食品分野では生の豚肉、牛肉が包装される際、高純度酸素ガスを用いる事で肉の鮮やかな赤色を長期間保っている。これは肉中のデオキシミオグロビンが酸

素と結合する事で赤色に発色するためである[23]。また生野菜の包装時には低酸素濃度でガス置換包装を行う事で品質保持の役割を担っている[24]。

バイオテクノロジー分野では、液体培地で動植物細胞を培養する際、十分かつ適切な酸素供給が必要とされ、これにより効率的な培養が実現される[25]。動物性細胞だけでなく、細菌を用いた食品の発酵促進においても酸素は重要な役割を担っている。例えば、食酢の製造では、クエン酸や好気性細菌である酢酸菌の発酵に酸素が使用される[26-27]。また、ビールや発泡酒の製造においては、発酵促進だけでなく酵母の活性化にも寄与し、食品中の溶存酸素量を増加させる役割も果たしている[28]。

医療分野においては、生産人口の急速な高齢化に伴い、在宅酸素療法(Home Oxygen Therapy :HOT)の需要が増加している。HOT とは肺疾患により慢性的な呼吸不全(慢性閉塞性肺疾患:COPD)を有する患者の中で安定した症状にある患者に対し行われる[29]。HOT は治療設備がない家庭内などで酸素治療を行い、症状の軽減、QOL の向上を目的に社会復帰を目指している。具体的には健康保険の対象となる慢性呼吸不全、肺高血圧症、慢性心不全、チアノーゼ型先天性疾患が該当する。特に動脈酸素分圧 PaO_2 が平均 50mmHg 前後では COPD と診断され 1 日 15 時間以上の長期酸素投与療法(Long term oxygen therapy:LTOT)が HOT の大部分を占める[30]。また COPD の他にも肺が未発達な状態で生まれた未熟児にも HOT を行う場合がある。未熟児の場合、酸素毒性や圧力による肺の損傷を受ける可能性がある。そのため酸素濃度 30~40%程度の酸素富化空気が有用であり、酸素吸引により息切れの軽減、運動能力向上、入院回数・日数の減少などに繋がる。退院後も HOT を継続的にを行い出生児の 12-13%は HOT を必要としていると言われる[31]。一般的な HOT は自宅で酸素濃縮器を使用するが、装置が大型で携帯性に乏しく、外出時には携帯用酸素ボンベを使用する。従って安全性、コスト、簡便性の観点から装置の小型化が望まれる。酸素吸引法も様々な方法があるが主に鼻カニューラやマスクが一般的に使用され患者の症状に適した吸入気酸素濃度により決まる。鼻カニューレの場合、酸素濃度が約 20-40%、酸素マスクの場合は 40%程度の酸素濃度が必要な場合に用いられる。また現在、国内の HOT の患者数は約 18 万人であり、高齢者の増加と共に年々増加し、今後も更に増加傾向にある事が予想できる。(Fig1.3)

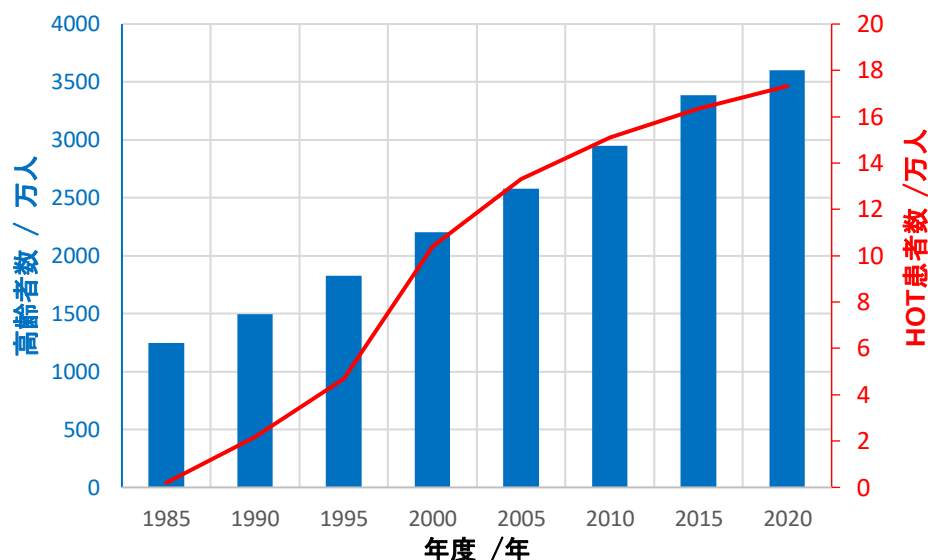


Fig. 1.3 高齢者数及び在宅酸素療法患者数の推移[32-33]

更に近年は軽度の高気圧酸素を用いた酸素カプセルや酸素ルームの活用が進んでいる [34]。これは慢性的な酸素不足により加速する老化を気圧の上昇と酸素濃度の増加によって血中溶存酸素量の増加に繋げ、健康や体力の維持・増進やアンチエイジング効果が期待されている。

1.2 各種気体分離法

1.2.1 深冷分離法

深冷分離法は 1900 年代初頭[35]に開発され、その効率的な酸素製造技術により、現在に至るまで幅広く使用されている。この方法は、不純物の除去、冷却、液化、蒸留の 4 つのプロセスから成り立つ。装置の概略を Fig. 1.4 に示す。最初に、多段階のコンプレッサーを使用して空気を圧縮した後、不純物をフィルターで水と CO₂を取り除く [36]。この段階で圧縮された空気の温度は、CO₂を取り除くために十分に低い温度に制御される。次に、液化した空気は蒸留塔に導かれ、塔頂で窒素が、塔底で酸素が回収される。しかし、深冷分離法は複雑で大規模な装置が必要であり、極低温での分離には多くのエネルギーが消費されるため、高コストとなる。この問題を解決する手段として、石炭ガス化複合発電(IGCC)が挙げられる。先述した通り、IGCC では、ガス化剤である酸素の供給源を酸素分離装置から得ている。そのため IGCC での深冷分離法の使用により発電効率を 30～40%低下させるという報告がある[37]。さらに、Burdyny らは空気圧縮の高効率化によりタービンやコンプレッサー、熱交換の効率を向上させ、20%の省エネルギー化に成功している[38]。Allam はエアーコンプレッサーを空気力学的な観点から設計し、1 日に 1000 トンの生産量を可能にしたと報告している[39]。現

在、アメリカの Air Products & Chemicals 社とドイツの Linde 社は、5000 以上のプラントを有しており、酸素と窒素の産業用途に供給している[40-41]。

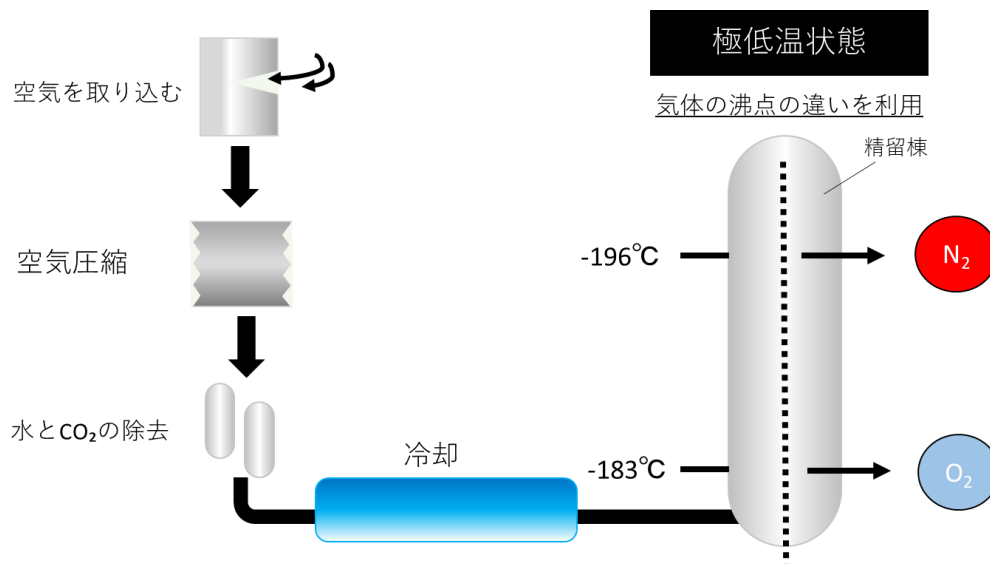


Fig. 1.4 深冷分離法の装置概要

1.2.2 吸着分離法

吸着分離法は気体の吸着量や吸着速度の差異を利用して分離する方法である。その中でも加圧吸着－大気再生法 (PSA 法)、大気圧吸着－真空再生法 (VSA 法)、圧力真空スイング吸着 (PVSA 法)、昇温および降温に伴うガスの収脱着を利用した温度スイング吸着 (TSA 法)、熱圧力スイング吸着 (TPSA 法) などがある[42]。これらの手法は、目的に応じて使い分けられるが、操作が簡便で製造コストが低い PSA 法と PVSA 法の需要が高く、工業用途に留まらず、近年は携帯用医療用酸素濃縮器 (MOC) システムにも導入されている。特に新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) の影響により MOC の需要増加に伴い注目されている [43]。生産規模としては深冷分離法と比較して小規模であり、2013 年にはアメリカの Prexair 社が PVSA 法を用いて 218 トン/日の生産量向上を達成している[44]。世界の大手産業ガスメーカーであるアメリカの Air Products & Chemicals 社、フランスの Air liquid 社、ドイツの Linde 社もこの手法を用いて酸素を生産している[45]。1966 年に日本では初めて神戸製鋼が PSA 空気分離装置を開発し、昭和電工、三菱重工、日本酸素、大阪酸素などがこの技術開発に取り組んできた[46]。吸着材として主に使用されるのはゼオライトである。酸素分離の場合 Li 交換 X 型ゼオライト (LiX)、又は低シリカ X 型ゼオライト (LiLS_x) が利用される[47]。空気分離用ゼオライトは細孔内カチオンと窒素間の四重極子モーメントとの相互作用により選択的に窒素吸着を行い、窒素と酸素の吸着容量の差異を利用する[48]。ま

た吸着種の吸着特性は一般的なゼオライトの場合、 $\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2$ である。そのため酸素純度は約 90~95%となり深冷分離法には劣る。

1.2.3 膜分離法

膜分離法はガス分圧差のみを駆動力として利用し、気体の溶解度や拡散速度の違い、酸素欠陥を介して分離する方法である。このため、深冷分離法や吸着分離法と比較して、装置が簡便で小型化可能であり、エネルギー消費が低く製造コストを抑えることができる。ただし、生産量は深冷分離法や吸着分離法に比べて少なく、10 トン/日から 25 トン/日程度となっている[49]。膜分離法の特徴としては、ガス分離能や生産性が使用される膜材料に大きく依存することが挙げられる。膜材料の開発が進み、膜分離市場は 1970 年代から急速に成長し、性能の向上やアプリケーションの拡大が進んでいる[50]。また膜分離法には大別して有機膜と無機膜の 2 種類が存在する。

1.2.3.1 有機膜

有機膜を用いた分離方法の模式図を Fig. 1.5 に示す。有機膜は多孔質構造を有し、気体分離のメカニズムは、高いガス圧側の膜表面に気体が溶解し、それが膜内に拡散し、最終的には低いガス圧側から脱離することで分離が可能となる。この過程で、ガスの拡散性の差異が分離を引き起こし、ガスの選択性と透過速度はトレードオフの関係にある[51-54]。 N_2/O_2 の分離に関しては、有機膜を使用すると酸素濃度約 20~50%を精製できる[50]。Generon 社によって 1980 年代中頃に開発されたポリ 4-メチル-1-ペンテンは、大気中での酸素分離膜として初めて登場した[55]。しかし、当初は需要が乏しく、特定の分野でのみ利用されている。その後、1990 年頃に Generon 社、Praxair 社、Medal 社が 4-メチル-1-ペンテンのガス選択性向上に成功し、Generon 社はポリカーボネート、Praxair 社はポリイミド、Medal 社はポリアラミドを開発して膜分離市場が拡大した。現在、産業プロセスで実用可能な有機膜には、ポリスルホン(PSF)、特にテトラブロモビスフェノール-A-ポリカーボネート(TB-BisA-PC)、ポリ 2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド(PPO)、ポリイミド(PI)などが存在する。近年では Cu ベースの酸素吸収性金属錯体系イオン液体をキャリアとする促進輸送膜(有機膜)の開発も行われている[56]。イオン液体とはイオンのみ(アニオン、カチオン)から構成する液体の「塩」であり、特に液体化合物の事を指す。促進輸送膜はガス選択性及び可逆性が高い有機膜であり、分離対象ガスを優先的に輸送するキャリアを含有する。

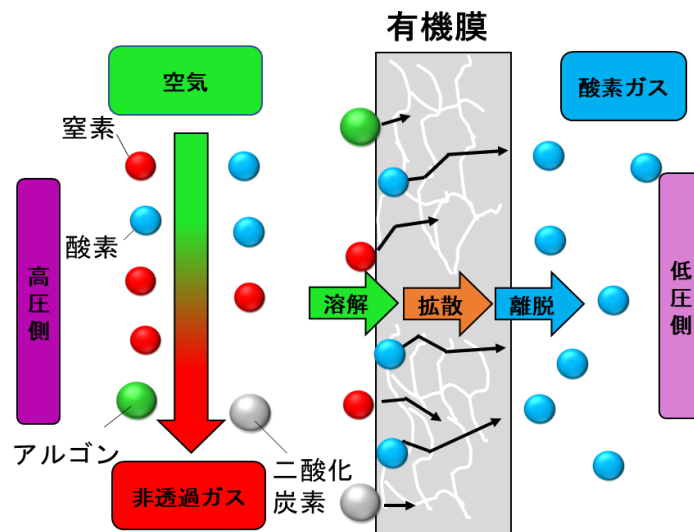


Fig. 1.5 有機膜を用いた酸素分離方法

1.2.3.2 無機膜

無機膜は主にゼオライト膜と混合伝導体膜がある。1.2.2 の吸着分離法にて先述したように吸着剤として使用されているゼオライトは気体の吸着性を利用している。そのためこの吸着特性を利用し、分離膜に応用した事例が多数報告されている[57-62]。Fig. 1.6 にゼオライト膜の分離原理の模式図を示す。気相からゼオライト細孔表面への気体分子の吸着から始まり、細孔を介して分離するため多孔質膜に分類される。性能の向上には、吸着親和性が全体の分離性能において重要な役割を担う[63]。ゼオライトの細孔を通るガスの透過機構は表面拡散によって制御され、吸着サイトへの移動はガス分子のホッピングである[64]。またゼオライト膜は一般的に Ar 及び CO_2 を除去できない場合が多いため、高濃度の酸素分離には適さない。

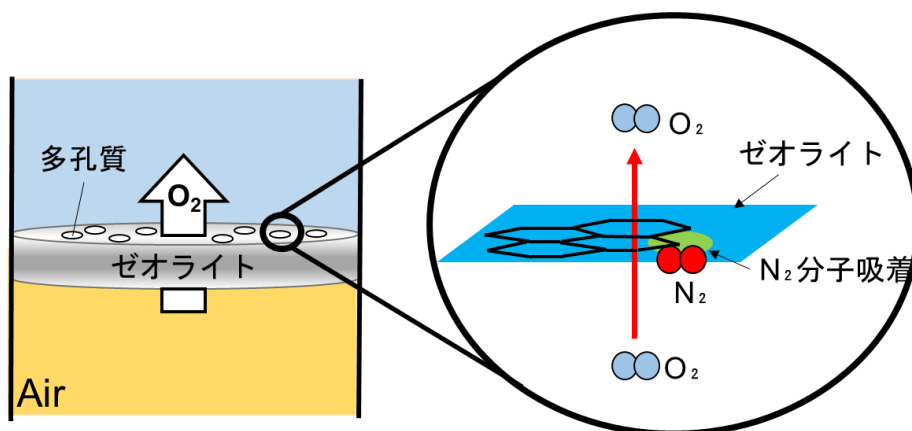


Fig. 1.6 ゼオライト膜による酸素分離

次に混合導電体膜を Fig. 1.7 は固体電解質膜と同様に膜内を酸化物イオン(O^{2-})が移動可能なセラミック材料を用いて分離する方法であり、 O^{2-} のみがイオン伝導するため、理論上は酸素濃度 100%分離が可能である。混合導電体はペロブスカイト型酸化物が代表的な材料として挙げられる。固体電解質膜と異なる点として、膜内を電子またはホールも同時に移動可能である混合導電性を持つことが挙げられる。駆動力は酸素分圧差のみであり、外部回路が必要ないため、省エネルギー型酸素製造デバイスとして期待されている[65]。また有機膜と同様に平面膜の他に中空糸型も存在する[66]。

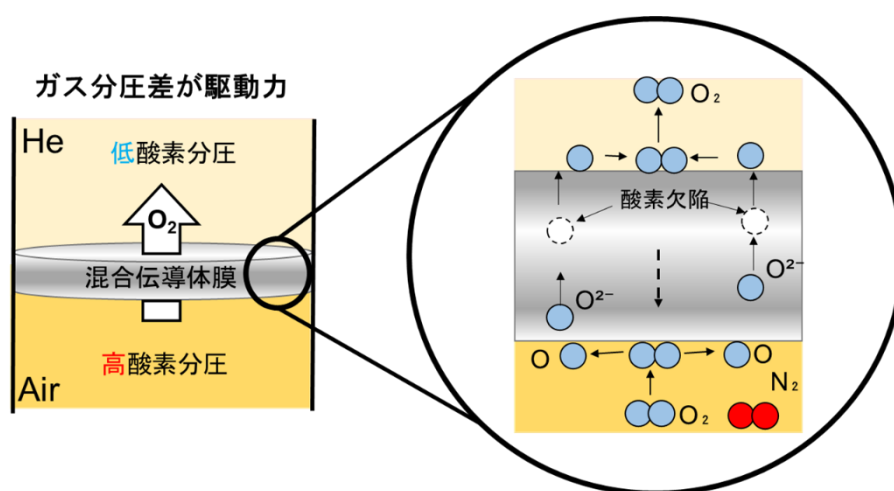


Fig. 1.7 混合伝導体膜による酸素分離

1.2.4 酸素ポンプ

酸素ポンプとは、Fig. 1.8 に示すように、酸化物イオン伝導体の両端に多孔質電極を有する構造を持ち、空気中で電極間に直流電圧を印加することで、電気化学的に酸素のみを分離可能な酸素富化製造法である。セル電極間に直流電圧を印加することで、カソード側に電子が供給され、酸素還元反応が起こる。この酸素還元反応により生じた酸化物イオン(O^{2-})が酸化物イオン伝導体内を伝導し、アノード側へ移動する。アノード側では、酸素発生反応が起こり、 O^{2-} は電子を解離して酸素分子となり放出される。このような一連の O^{2-} の流れを酸素ポンピングという。酸素ポンプも混合導電体膜と同様に、酸化物イオン(O^{2-})が移動可能なセラミックス材料を用いて分離する手法であり、固体電解質を O^{2-} のみがイオン伝導する。そのため、理論上では酸素濃度 100% を分離可能である。また酸素ポンプは駆動力が電圧印加のみであり、コンプレッサー等の圧力差を生み出す設備が必要な混合伝導体膜に比べ、小規模かつ酸素製造量をコントロールしやすいという利点が挙げられる。したがって、自然災害などの緊急時において、酸素ポンプの代替として'オンサイト'で高純度酸素を供給できるシステムとして

医療分野での応用が期待できると考えられる。

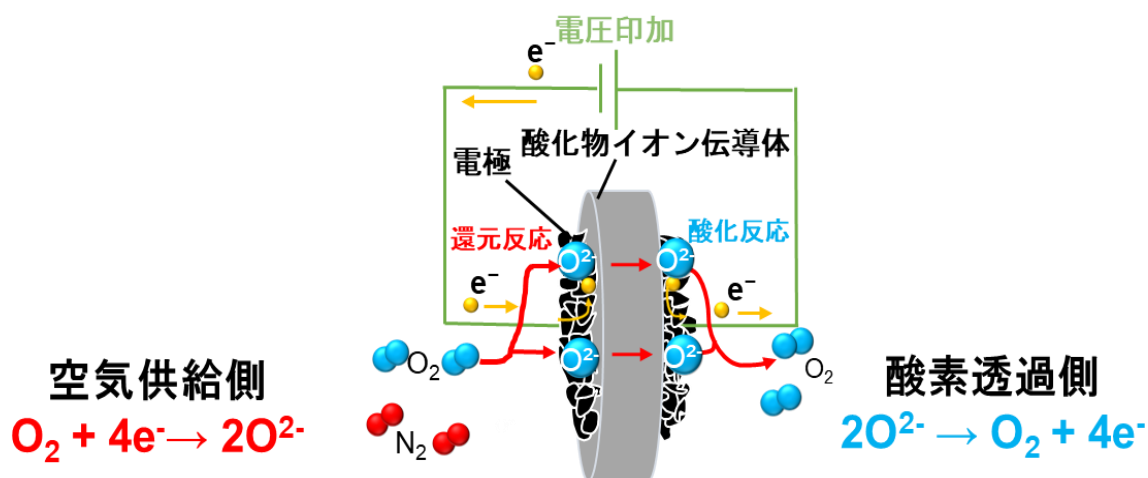


Fig. 1.8 酸素ポンプでの酸素分離

1.2.5 各種分離法の比較

この節では、深冷分離法、吸着分離法、膜分離法、酸素ポンプの代表的な酸素分離法の特徴及び原理について言及した。それぞれの特徴を Table 1.1 に示す。装置の規模としては、深冷分離法>吸着分離法>膜分離法>酸素ポンプの順に小規模となる。純度は酸素ポンプ≒深冷分離≒混合導電体膜>吸着分離法>有機膜=ゼオライト膜の順となる。また、酸素ポンプと膜分離法は、深冷分離法や吸着分離法と比較して、連続分離が可能であるという利点がある。吸着分離法においても、加圧と吸着の塔を2つ設けることで連続的に分離を可能とするように改良されているが、原理的には連続分離ではない。混合導電体膜はガスの濃度勾配を利用して酸素分離を行う手法のため、2種以上のガスが必要となりコストが必要となる。酸素ポンプは高純度な酸素を生成可能であり、駆動力が電圧印加のみで連続分離が可能であることから、低コストで小型な酸素製造デバイスとして期待されている。

Table1.1 各種分離法の比較[65、67]

分離法	純度	始動時間	装置規模	長所	短所
深冷分離	90%以上	hours	大規模	・純度が最も高い ・大量生産に適する	・最も高コスト ・連続的な分離は不可 ・エネルギーの大量消費
吸着分離法	95%程度	minutes	中規模	・低コスト(深冷分離法と比較)	・低純度(深冷分離法と比較) ・連続的な分離が困難
有機膜	～50%	minutes	小規模	・低温においても分離可能 ・連続分離が可能	・低純度 ・機械的、化学的強度に乏しい ・選択性及び酸素透過速度に課題 ・長期安定性に課題
ゼオライト膜	～50%	minutes	小規模	・低温においても分離可能 ・連続分離が可能	・低純度 ・選択性及び酸素透過速度に課題 ・長期安定性に課題
混合伝導体膜	99%以上	hours	小規模	・高純度 ・低コスト ・連続分離が可能	・酸素透過速度に課題 ・長期安定性に課題
酸素ポンプ	99%以上	hours	小規模	・高純度 ・低コスト ・連続分離が可能	・酸素透過速度に課題 ・長期安定性に課題

1.3 固体電解質

1.3.1 固体電解質について

電気伝導体の内、主な電荷キャリアがイオンである物質をイオン伝導体と呼ぶ。イオン伝導体の定義は電子や正孔のキャリア濃度は低くイオン性の格子欠陥濃度が大きいイオン結晶の事を指す。一般的なイオン伝導体は蓄鉛電池やアルカリ電池などに用いられる水溶性塩かつ液系で広く用いられる。また固体であっても食塩水や熔融塩のようにその中をイオンが容易に動き、イオンによる導電現象を示す物質がある。このような物質を「固体電解質」と呼ぶ[68]。近年は室温付近で導電率が一般的に 10^{-3}S/cm^2 以上である固体電解質を「超イオン伝導体」「高イオン導電体」とも呼ばれる[69]。古典的な固体電解質としては Ag^+ イオンを伝導する $\alpha\text{-AgI}$ 、 Na^+ イオンを伝導する $\beta\text{-アルミナ}$ などが存在する。 $\alpha\text{-AgI}$ は AgI の高温相であり、電解質水溶液に相当する高いイオン導電率を示す事が知られている。固体電解質の特徴は特定のイオンのみ伝導に寄与する、移動度が小さく電荷の偏在・分極が起こりやすい、液漏れの危険性がない事から燃料電池、全固体電池、固体電解質型ガスセンサなどに幅広く用いられている[70]。本研究では高温中において、酸化物イオンのみが伝導する酸化物イオン伝導体である固体電解質を用いている。次節では、酸素分離膜における代表的な酸化物イオン伝導体について述べる。

1.3.2 酸化物イオン伝導体

(1) ZrO_2 系化合物

純粋な ZrO_2 は常温では単斜相系、高温状態においては 1440K で正方晶、2640K で立方晶に相転移し、その後 2980K で液相になる事が知られている。この相転移は体積変化が伴うため、特に単斜相から正方晶への相転移において生じる体積収縮率は約 4% であり焼結体の破壊が起こる[71,72]。しかし ZrO_2 の Zr^{4+} サイトに 2 価もしくは 3 価 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+}) の低価数イオンを固溶させる事で高温の立方晶系を室温でも安定化する事ができる。このように異種元素による部分置換により熱的安定性を施したジルコニアを「安定化ジルコニア」という。そのため耐熱用セラミックス材料に用いられる。また安定化ジルコニアは熱安定性だけでなく酸化物イオン伝導性も有している。具体例として Y^{3+} を置換したイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) での酸化物イオン伝導を Fig. 1.9 に示す。 Zr^{4+} に比べ低価数イオンである Y^{3+} が結晶構造内に部分置換すると電荷補償により酸素欠陥が生成する。その欠陥を通じ、酸化物イオンが拡散（酸素イオンホッピング）する事で酸化物イオン伝導性が発現する。一方で欠陥構造は点欠陥モデルで説明する場合、酸化物イオン伝導率は置換量に比例し、増大するはずである。しかし実際にはイオン伝導率は極大点が存在し、最適な置換量が存在する。これは酸素イオン空孔がある濃度に達すると空格子点どうしの会合が発生するためである。そのため一概に置換量を増やせばいいというわけではない。YSZ は主に固体酸化物型燃料電池 (SOFC) や酸素センサの固体電解質として用いられる。

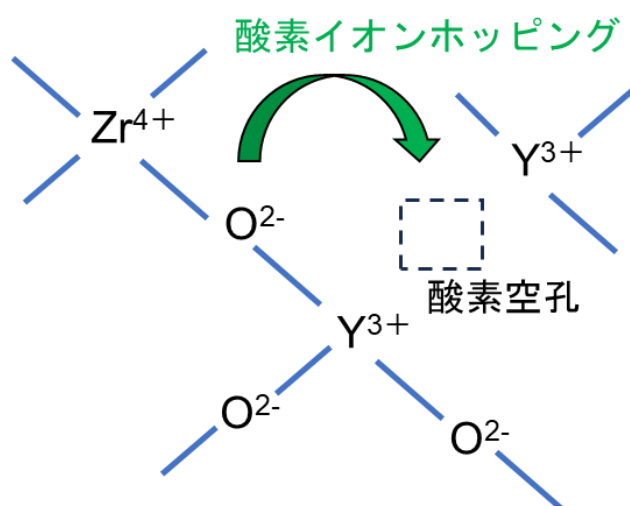


Fig. 1.9 YSZ における酸化物イオン伝導

(2)CeO₂系化合物

CeO₂は組成式 AO₂で表せ、螢石型構造は有する。CeO₂は高温で結晶相の変化が起きず還元反応を起こす事が知られる。CeO₂は高温かつ低酸素分圧下では n 型の電子伝導性を示すという欠点もある ZrO₂に比べ、酸化物イオン伝導性が高い[73]。さらに A サイトに酸素空孔形成の活性化エネルギーが低い (Sm、Gd、La)を置換する事で、更に高い酸化物イオン伝導性が発現する事が知られている。これは Sm ドープ CeO₂(SDC)、Gd ドープ CeO₂(GDC)は部分置換による増加した酸素欠陥を持つ螢石型構造内を酸素イオンホッピングするためである[74]。近年は酸化物イオン伝導体としての活用だけでなく電極-電解質間の反応を抑制するバリアー層（中間層）として SOFC や酸素透過膜の研究において数多く利用されている

(3)LaGaO₃系化合物

LaGaO₃は、組成式 ABO₃で表せ、ペロブスカイト構造を有している。ペロブスカイト構造はA及びBサイトにおける構成元素を変化させると酸化物イオン伝導性に留まらず、磁性特性など様々な機能性を秘めており機能性の宝庫とも呼ばれる構造である。ペロブスカイト構造に関する詳細は 1.4.2 節で述べるため、ここでは LaGaO₃の酸化物イオン伝導性について記述する。Ishihara らによって LaGaO₃ の A サイトに Sr、B サイトに Mg を共ドープされた LaSrGaMg (LSGM)系ペロブスカイト型酸化物が YSZ の代替材料として注目されている[75]。Ishihara らによれば LaGaO₃相に Sr 及び Mg を共置換する事で酸素分圧 10⁻²³Pa-1atm の広い範囲において YSZ より 1 桁高い酸化物イオン伝導性を有している。また燃料電池用酸化物イオン伝導体材料に留まらず、酸素分離膜用の酸化物イオン伝導材料としての研究例も複数報告されている[76]。

(4)アパタイト型ランタンシリケート

アパタイト型構造は、組成式 A₁₀(MO₄)₆X₂ で、A は希土類金属やアルカリ金属、M は Si や Ge などの p ブロック元素、X は O²⁻や OH⁻が入るサイトである。Nakayama らによれば、Ln₁₀Si₆O₂₇(Ln = La、Sm、Gd、Dy、Pr、Nd)で表される六方晶系アパタイト型酸化物において、La を置換した La₁₀Si₆O₂₇は 700℃で、10.8×10⁻³ S cm⁻¹ と YSZ よりも高いイオン導電率を示し、YSZ を使用する場合よりも低温で作動可能である[77]。これにより Fig. 1.10 に示される SiO₄の四面体から成るランタンシリケートが注目を集めている。また、このアパタイト型ランタンシリケートは c 軸方向において、酸化物イオンの高速伝導パスを有している。近年では、La の組成変化や La サイトや Si サイトへの異種元素ドープが研究されている。Table1.2 にこれまでに報告されたアパタイト型構造へ

の元素置換に伴う酸化物イオン伝導率の研究例を示す。さらに、Yoshioka らは Si サイトへの Mg 置換量を変えた結果、Mg を 0.2 置換した $\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ では 700°C での酸化物イオン伝導率が $51 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を示した[78]。これは Mg を置換することで La/Si 比が増加し、酸化物イオンが化学量論以上に存在するために酸化物イオン伝導率が向上した。Yoshioka によれば、La の組成を変化させることで $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ の酸化物イオン伝導度が向上し、La 組成を増やすとその過剰分の酸化物イオンが伝導に寄与する[83]。Vincent らは、La サイトに Ba、Sr、Ca を置換した場合、Ba を置換した $\text{La}_9\text{BaSi}_6\text{O}_{26.5}$ の酸化物イオン伝導率が 700°C で $11.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ までの向上に成功したことを報告した[92]。これは価数の異なるカチオンを置換することで酸素の過剰量が増えたためである。近年は La サイトや Si サイトへの異種元素置換に関する多岐にわたる研究が行われている。以下 Table1.2 に近年のアパタイト型の研究例をまとめた。

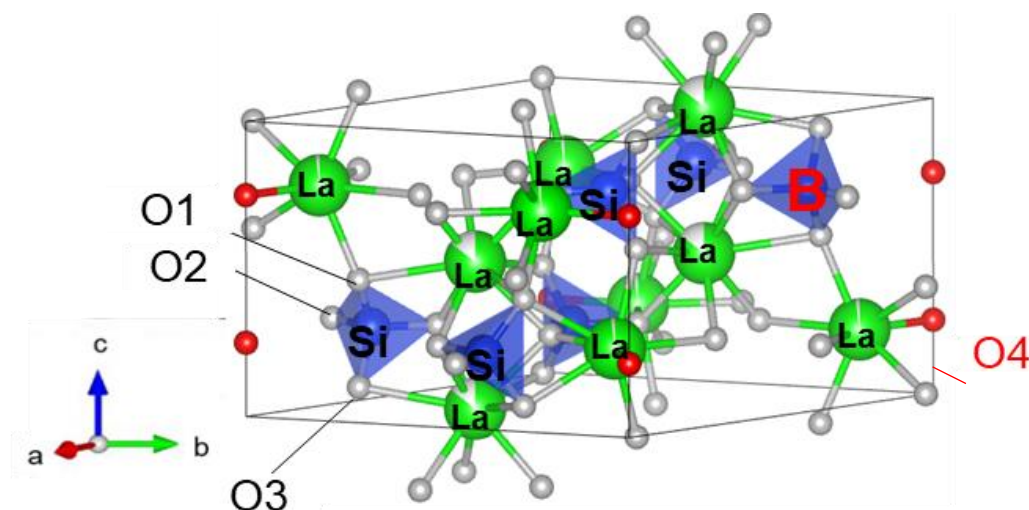


Fig. 1.10 アパタイト型ランタンシリケート

Table1.2 各種アパタイト型ランタンシリケートの酸化物イオン伝導率

組成比	ref	酸化物イオン伝導率(σ) / mS cm ⁻¹				
		σ_{400}	σ_{500}	σ_{600}	σ_{700}	σ_{800}
La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	77	—	—	—	—	17
La ₁₀ Si _{5.8} Mg _{0.2} O _{26.8}	78	—	14	—	51	88
La _{9.5} Si _{5.45} Mg _{0.3} Mo _{0.25} O _{26.25}	79	0.224	—	—	4.8	33.94
La ₁₀ Si _{5.9} W _{0.1} O _{27.1}	80	—	—	—	—	44.5
La ₁₀ Si _{5.6} Al _{0.2} Zn _{0.2} O _{26.7}	81	—	—	—	—	3.24
La ₁₀ Si ₅ Al _{0.9} W _{0.1} O _{26.65}	82	0.203	—	—	—	30.3
La ₁₀ Si ₅ Al _{0.9} In _{0.1} O _{26.5}	82	0.181	—	—	—	21.3
La ₁₀ Si ₅ Al _{0.9} Nb _{0.1} O _{26.6}	82	0.0823	—	—	—	14.5
La _{9.67} Si ₆ O _{26.5}	83	0.135	—	—	—	12
La _{9.33} Si ₆ O ₂₆	83	—	0.023	—	0.27	0.59
La _{9.67} Si _{5.5} Al _{0.5} O _{26.25}	84	—	—	—	—	4.1
La _{9.67} Si _{5.5} Cu _{0.5} O ₂₆	85	—	1.53	—	—	29.3
La _{9.33} Si ₆ NiO ₂₅	86	0.0351	0.167	0.487	1.21	—
La _{9.33} Si ₆ VO _{26.5}	87	—	—	—	—	14.6
La _{9.33} Si _{5.6} P _{0.4} O _{26.2}	88	—	—	—	—	7.27
La _{9.33} Si _{5.5} Sm _{0.2} Al _{0.5} O _{26.05}	89	—	—	—	—	0.256
La _{9.33} Si _{5.7} Ti _{0.3} O ₂₆	90	—	—	0.0907	0.24	—
La _{9.95} Na _{0.05} Si ₆ O _{26.95}	91	—	—	1.43	—	8.21
La _{9.95} K _{0.05} Si ₆ O _{26.95}	91	—	—	1.93	—	11.2
La _{9.95} Li _{0.05} Si ₆ O _{26.95}	91	—	—	0.985	—	6.55
La ₉ SrSi ₆ O _{26.5}	92	—	—	—	—	10
La ₉ CaSi ₆ O _{26.5}	92	—	1.6	—	—	—
La ₉ BaSi ₆ O _{26.5}	92	—	1	—	—	—
La _{9.5} Ba _{0.5} Si _{5.5} Al _{0.5} O _{26.5}	93	—	—	—	—	22.1
La _{9.4} Ba _{0.6} Si _{5.9} W _{0.1} O _{26.8}	94	—	—	8.11	—	1.82
La _{9.33} Pr _{0.5} Si ₆ O _{26.75}	95	—	—	0.48	—	—
La _{9.33} Li _{0.3} Si _{5.5} Cu _{0.5} O _{25.65}	96	—	—	0.927	—	—
La _{7.83} Bi _{1.5} Si _{5.7} Sn _{0.3} O ₂₆	92	—	—	—	—	18.4

このような異種元素置換以外にも c 軸方向への高速伝導パスを有する特性を利用し、 c 軸方向に結晶を意図的に配向させる事で酸化物イオン伝導性の向上を行った研究例もある。Fukuda らは拡散対法と呼ばれる手法で安定相である $\text{La}_{9.33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}(\text{LSO})$ を合成した[97-101]。これは2つの $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の間に La_2SiO_5 を挟んだ圧粉体を接合し、 1600°C でアニール処理を行う事で2種類の酸化物の界面に c 軸に配向した LSO が形成する事を報告している。Suzuki らはスリップキャスト磁場法と呼ばれる、高磁場による結晶のわずかな磁化率の変化を利用した方法で LSO を合成した事を報告している[102]。その他にもアーク法やテンプレート法と呼ばれる合成手法があるが、いずれの方法においても c 軸配向度と量産性の観点のいずれかにおいて課題があった。そこで Ide らは新たに気相法と呼ばれる合成手法を用いて、 Bi_2O_3 蒸気と La_2SiO_5 焼結体による気相/固相反応により c 軸配向度及び量産性に優れた c 軸配向アパタイト型ボロン置換ランタンシリケート (c -LSBO: $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.3}\text{B}_{0.72}\text{O}_{26.2}$) の合成に成功した[103]。 c -LSBO は 400°C 、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高酸化物イオン伝導率を達成し、 400°C の低温帯における既報のアパタイト型酸化物イオン伝導体の中では、最も高いイオン伝導率を有している。これは Fig. 1.11 に示すように、一般的な固体電解質である YSZ の190倍、多結晶 c 軸配向ランタンシリケートの5.8倍の酸化物イオン伝導率であり、中低温度域で動作する電気化学デバイスの固体電解質として有望である事も報告されている。従って本研究では c -LSBO を固体電解質として用いた。

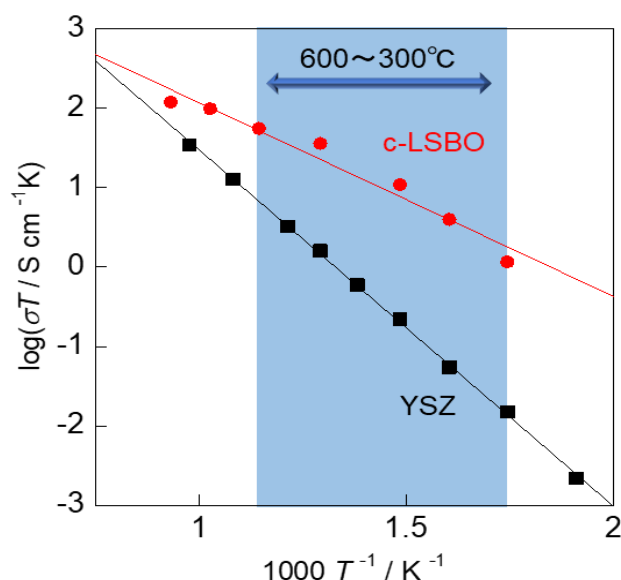


Fig. 1.11 c -LSBO と YSZ の酸化物イオン伝導率のアレニウスプロット

1.4 電極材料

酸素イオン伝導体を使った酸素センサ、酸素ポンプ、燃料電池では、電極材料は「高い電子伝導性」「化学的な安定性」「高い機械的強度」「電極/固体電解質間の接合」が必要とされる。これは、電極材料が電解質材料や他のデバイス材料、あるいは気相のガスと反応することで、デバイスの寿命や特性が著しく低下するためである。また特性低下の一例として高温中での電極/固体電解質間の熱膨張の差異による機械的劣化(クラック)起こるとされている[104]。そのため膨張度が近い材料が好まれる。そのためこのような条件に対処するためには、通常、化学的及び熱力学的に安定性がある Pt などの貴金属系電極が従来の電極材料として用いられてきた。一方でコストの観点から純金属は希少であり、資源も限定的という点が挙げられる。そこで代替電極として、電子と酸化物イオンの両方を電荷担体とするペロブスカイト型混合導電体電極が注目されている。そのため、この節では Pt 電極とペロブスカイト型混合導電体電極に注目し、各電極の特性について述べる。

1.4.1 従来の貴金属系電極材料

(1)Pt 電極

Pt 電極の最大の特徴は、電子伝導性が高く、温度や酸素分圧の変化に依存せず安定である。加えて触媒としても利用され、Pt は酸素を吸着する特性を有する。また Pt 電極の特徴は、その調製法に依存している。これまでにはペースト焼付け法、スパッタリング法、無電解メッキ法などが試されてきた。ペースト焼付け法では、Pt 粉末とガラス粉末または固体電解質と同組成のセラミックス粉末を混合したペーストを固体電解質に塗布し、その後焼き付ける手法である。無電解メッキ法は、塩化白金水溶液とヒドラジンなどの還元剤を使用して固体電解質上に Pt 粒子を析出させる方法で、特徴的な点は複雑な形状の基体への塗布が可能な点である。この無電解電極は、ペースト焼付け法やスパッタリング法と比較して、Pt 粒子が均一な微粒子として調製される。ただし、Pt 電極の欠点はその資源的が限定的な為、コストが高い点が挙げられる。そのため、Pt 電極以上の特性を有し、かつ安価な材料の開発が望まれています。また、固体電解質と組み合わせる場合、高温が必要であることも課題である。

1.4.2 ペロブスカイト型混合伝導体電極

ペロブスカイト型酸化物は先述したように、組成式 ABO_3 で表され Fig1.13 に示した結晶構造を有する。Fig. 1.12 に示すように A サイトにはイオン半径の大きいカチオン、B サイトにはイオン半径の小さいカチオンが入る。この構造では、B サイトの酸化物イオンの配位数は 6 配位であり、酸化物イオンの八面体

の中心に B サイトのカチオンが位置する。B サイトは主に遷移金属などを置換する事が可能である。一方、A サイトの酸化物イオンの配位数は 12 配位である。A サイトに入るカチオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属など、電荷状態に依存し様々な元素を置換できる事が知られている。

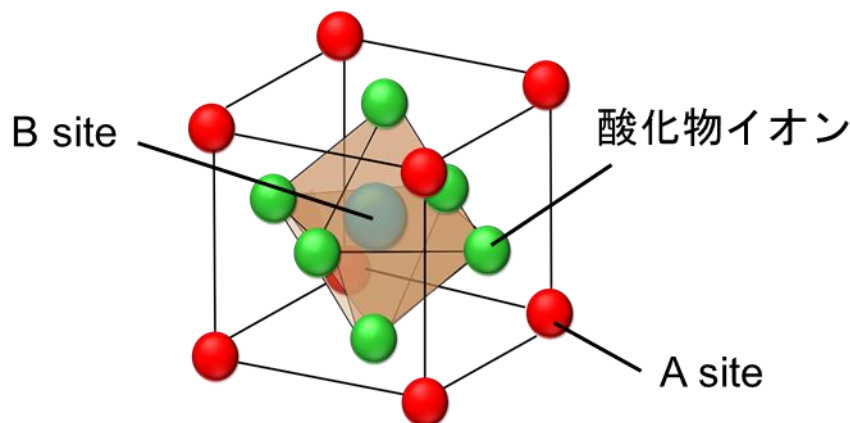


Fig. 1.12 ペロブスカイト型構造

理想的な結晶構造を持つ場合、A-O の距離は、 $a/\sqrt{2}$ で表され、B-O の距離は $a/2$ で表される。ここで、 a は立方晶の格子定数である。更に r_A :A サイトのカチオンのイオン半径、 r_B :B サイトのカチオンのイオン半径、 r_o :酸化物イオンの半径を用いて、各イオン半径の関係を式で表す事ができる。その関係式を式 1.1 に示す。

$$r_A + r_o = \sqrt{2}(r_B + r_o) \quad (1.1)$$

しかしながら実際はペロブスカイト構造を保つ限りではあらゆる組成変化が格子定数の変化に反映するようにしなければならない。そのためアニオン-カチオン結合長の比を用い、どのイオンの組み合わせがペロブスカイト相を形成しやすいか判別するため、Goldschmidt[105]によって許容因子: t (トレランスファクター)が提案された。以下、その式を式 1.2 に示す。

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (1.2)$$

t は室温状態の場合に適応する事ができ、 $t=1$ の時は理想的なペロブスカイト構造、 $1 < t$ 、 $0.71 < t < 1$ の場合は理想的な構造から歪んだペロブスカイト構造を形成するとされる。具体的にはアニオンが酸化物イオンの場合、 $1 < t$ の時、つまり A が大きく B が小さい場合は AX_3 層は六方最密充填構造を好み、六方晶もしくは正方晶が形成される。 $0.71 < t < 1$ の場合では、 $t=0.71-0.9$ までは直方晶、単斜晶、菱面対称といった八面体の歪み、傾きが生じた構造となる。一方で $t < 0.71$ の場合、歪みが大きくペロブスカイト構造ではなくなり、イルミナイト構造という別の構造となる[106]。結晶構造としては、前述のイオン半径に

加えて、電気的中性条件がある。A サイトの元素の電荷と B サイトの元素の電荷の総和が酸化物イオンの電荷に等しくならなければならない。さらにペロブスカイト型酸化物は、A サイトと B サイトともに異種元素による部分置換でき、ペロブスカイト型構造を保持したまま、多数の化合物が得られる。A サイトと B サイトに低価数のカチオンを部分置換した場合、電気的中性を保つために、酸素欠陥を生じる。これにより酸化物イオン導電性を発現し、そのときの組成式は $ABO_{3-\delta}$ で表される。

1.4.3Pt 置換ペロブスカイト酸化物の研究例

貴金属置換ペロブスカイト酸化物の研究は 1970 年の Meadowcroft の報告 [107] の後、貴金属代替触媒を念頭に置いた排ガス浄化触媒への応用研究が盛んにおこなわれるようになった。また Nishihata ら [108] が開発した自己再生能をもつ「インテリジェント触媒」を応用し Tanaka ら [109] が Pt をペロブスカイト型酸化物に初めて置換させ、自動車用排ガス触媒特性を向上させた例を報告している。近年では触媒研究に留まらず、主に燃料電池 [110] や可逆対称固体酸化物電池 (r-SSOC) [111] の分野で電極触媒として研究が進んでいる。r-SSOC 用電極の研究ではインテリジェント触媒での自己再生能の特徴を応用している。還元雰囲気中である燃料極側に Pt 置換ペロブスカイト型酸化物を適用し、作動中に析出する Pt を合金化し電極上に形成することで高濃度担持ができ、電極特性の向上を報告している。このように約 6% 未満の微量置換したペロブスカイト型酸化物を還元雰囲気中で析出させ、他の金属と Pt を合金化させる研究例が多数ある。しかし Pt を高濃度置換させたペロブスカイト型酸化物を大気雰囲気中で酸素ポンプ用電極として用いた研究例は報告がない。

1.5 本研究の課題

1.2 節で先述した通り、酸素ポンプは医療用小型酸素濃縮器として応用が期待されている。また酸素ポンプは産業分野で必要な SOFC や電流測定式ガスセンサといった電気化学デバイスの同じメカニズムを有しており、これらデバイスの要素技にもなっている。

電気化学デバイスに用いられる一般的な固体電解質として YSZ が長年利用されており、YSZ を利用した酸素ポンプも多数報告されている。具体例として spin らは電極に $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM)、固体電解質として YSZ を用いることで、800°C において 50W 出力時に 150 mL min^{-1} の酸素透過流速が得られることを報告している [112]。一方で作動温度が 800°C と高温であるため消費電力が高く、作動温度の低温化が必要である。YSZ は Fig1.11 で示したように低温帯で

の酸素イオン伝導度が低く、低温帯でも高い酸化物イオン伝導度を有する新規固体電解質が必要である。そのため本研究室ではランタンシリケートの Si サイトに B を置換して酸化物イオン導電率を向上させるとともに、*c* 軸方向に配向させることで、400°Cにおいて YSZ の 190 倍もの酸化物イオン導電率である $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を示す、*c* 軸配向アパタイト型ボロン置換ランタンシリケート (*c*-LSBO : $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{26.2}$) に注目している。そして電極に LSCF 系ペロブスカイト型酸化物(LSCNF: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ 、中間層に Sm ドープ CeO_2 (SDC)を適用した酸素分離用対称セルにて 600°C、直流電圧 1.5V 印加時に $3.5 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ の酸素透過流量が得られたことを報告している[113]。しかしながら実用化を目指すには、更なる電極の電気化学特性の改善、加え電極/固体電解質間の接合を改善する必要性がある。

1.6 本研究の目的

近年、この対称セルでの酸素分離特性向上を図る研究を推進する一方、対称セルの電極上に形成した Pt 集電層から Pt がペロブスカイト酸化物電極内に拡散する可能性が示唆された。その際の対称セルのモデル図及び LSCNF 電極内を STEM-EDX で元素分析した際の Pt 含有量を Fig1.12 に示す。元素分析を行った結果、推定される組成式は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Bi}_{0.17}\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.28}\text{Ni}_{0.01}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_3$ であった。既報の Pt 置換ペロブスカイト酸化物電極の報告例では、1.4.3 節で先述したように既報で報告されている研究例では約数%Pt を微量置換されたものが報告されているが約 25%も Pt 置換されたペロブスカイト酸化物の報告例は無い。また酸素ポンプ用電極に応用した研究例も行われていない。従って本研究で Pt 置換ペロブスカイト型酸化物の結晶構造や電子伝導性、熱安定性といった材料物性についても調査しつつ、酸素分離用対称セルに適用し、電気化学特性への影響を調べた。

第 1 章では酸素の利用分野、酸素の製造方法、固体電解質と電極材料、固体電解質を用いた酸素ポンプ、酸素ポンプの課題、本研究の目的を述べる。

第 2 章では、ペロブスカイト酸化物電極粉末の諸々の合成法について述べ、本研究で用いた合成条件について述べる。また Pt 置換ペロブスカイト型酸化物において熱安定性、電子伝導性及び焼結性など各種材料特性の実験方法を説明する。

第 3 章では、Pt 置換 LaSrCoFe 系ペロブスカイト型酸化物電極として $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x(x=0,0.1,0.2,0.25,0.35)$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.75-y}\text{Fe}_y\text{Pt}_{0.25}(y=0,0.3,0.5,0.7)$ 、 $\text{La}_z\text{Sr}_{1-z}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}(z=0.2,0.4,0.6,0.8,1)$ を AMP 合成し、XRD 測定から結晶構造、格子体積の変化及び SEM-EDX から濃縮相の変化について調査する。

第 4 章では、Pt 置換ペロブスカイト酸化物 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x(x=0,0.1,0.2,0.25,0.35)$ に

において高温 XRD を用いて高温での結晶構造及び熱膨張係数を算出する。また TG を用いて熱安定性について検討する。また電子伝導の温度依存性及び酸素分圧依存性について検討する。

第 5 章では $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) を対称セルに適用し、直流電圧印加試験 (600°C、Air) 及び交流インピーダンス測定を行い電極特性の評価を行う。またセル断面における元素分布評価を行うと共に電極と固体電解質である $c\text{-LSBO}$ 、中間層である SDC との熱膨張係数差から固体電解質/電極界面の接合についても考察する。

第 6 章で従来から用いられてきたペロブスカイト型酸化物電極の一種である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCNF) と中間層である $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) または $\text{La}_{0.49}\text{Ce}_{0.49}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ (LSDC) を用いたナノコンポジット電極の作製に向けた 2 相間の反応性の有無について結晶構造の観点から調査した。

第 7 章では、本研究の総括を行い、Pt 置換ペロブスカイト型酸化物の更なる材料特性の解明及び電極特性の向上に向けた今後の展望について述べる。

第 2 章

実験方法

2.1 緒言

2.2 試料調製

2.2.1 各種電極材料粉末の合成方法

2.2.2 対称セル作製方法

2.3 電極材料の評価方法

2.3.1 X 線回析測定(XRD)及び高温 X 線回折測定(高温 XRD)

2.3.2 走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDS)

2.3.3 熱重量測定(TG)

2.3.4 電子伝導率測定

2.3.5 X 線吸収微細構造(XAFS)

2.4 対称セルの微細構造の評価方法

2.4.1 SEM-EDS による対称セル断面の観察

2.5 対称セルの電気化学特性の評価方法

2.5.1 交流インピーダンス測定

2.5.2 直流電圧印加試験 (I-V 測定)

2.1 緒言

本章では、混合伝導体ペロブスカイト型酸化物電極及び中間層の各種合成方法について記述した後、電極材料の物性評価方法について述べる。

2.2 ペロブスカイト型酸化物の各種合成方法の例

(1)固相法

ペロブスカイト型酸化物に限らず、多くのセラミックス材料は金属酸化物や炭酸塩を混合して焼成する「固相法(セラミック法)」で調製されてきた[114]。特に工業用途で古くから単純かつ汎用的な合成法として広く用いられている。固相法は固体状態での遅い拡散による出発酸化物粉末間の反応に基づいているため、反応を完了させるためには融点の $2/3$ 以上といった高い温度(通常 1000°C 以上)と長時間を要する。これらの合成条件は粒子の成長と低比表面積の合成物が得られるため、金属の分散性が悪く、均一な目的組成物が得づらいといった点が挙げられる[115]。

(2)共沈法

不均一組成となる固相法の改善的な合成法として液相合成法がある。共沈法は古くから用いられている液相合成の一種である。合成法は目的組成の金属イオンを含む水溶液に塩基性物質を添加する事で複数の難溶性金属塩を同時に濾過、乾燥させる事により、均一性の高い沈殿物が得られる。そしてこの沈殿物の焼成により目的組成が得られるという特徴をもつ合成法である。共沈法は沈殿物中の金属が高分散である事から、固相法に比べ、数 nm と小さな粒径が得る事ができる。しかし異種金属イオン間において溶解度の相違がある場合溶液の不均一性(pH の局所的増加)により析出場所が不均一化し、均一組成が得られるのは限定的である事が留意点として挙げられる[116]。

(3)逆均一沈殿(RHP)法

均一沈殿法とは反対に、逆均一沈殿法は激しく攪拌したアルカリ水溶液液中に金属硝酸塩混合溶液を滴下して行う合成法である。Taraoka らによると多量の OH⁻ 中に少量の金属カチオンを加えるため、金属カチオン周辺の pH は直ちにアルカリ側に移動すると述べている[117]。そのため急激な核生成が発生し、用いた種々の金属の溶解度に差異がある場合でも水酸化物の生成速度はほぼ等しくなる事から均一な組成、及び高比表面積のペロブスカイト型酸化物粉末が得られると考えられている。しかし合成に Ca、Sr、Ba を用いる場合 Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂ が生成する pH は約 13~14 であり、非常に高 pH である。そのため、高 pH のアルカリ水溶液が必要となり、安全性や利便性に欠ける。

(4)有機錯体法

有機酸錯体法は出発原料である金属硝酸塩や酢酸塩をクエン酸やリンゴ酸などを用いた有機酸水溶液に溶解させ、蒸発乾固・焼成を行うことで目的とする酸化物を得る手法である。この方法では、金属イオンと有機酸で錯形成させることで、異種金属元素が均一に分散した前駆体を得られ、固相法や他の液相法に比べ、目的のペロブスカイト型酸化物を均一な組成を低温で作製できるという特徴があり簡便な合成法である。更に Teraoka によると 5 種類の有機酸を用いて合成を行った所、リンゴ酸を用いたアモルファスリンゴ酸錯体法(AMP 法)を用いた合成酸化物が最も高い比表面積を有している事を報告している[118]。そのため本研究では AMP 法を用いて Pt を置換させた LaSrCoFe 系ペロブスカイト型酸化物を合成した。

2.2 本研究における各種電極材料

本研究で用いた電極材料に関する試薬の一覧を以下の Table2.1 に示す。

Table2.1 各種原料

電極材料		
試薬名	純度 / % 濃度 g/L	製造会社
硝酸ランタン六水和物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸ストロンチウム $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	98.0	キシダ化学(株)
硝酸コバルト六水和物 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸鉄(III)九水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
ジニトロジアミン白金硝酸液 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	50	田中貴金属工業(株)
DL-リンゴ酸 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	99.0	富士フィルム和光純薬(株)
アンモニア水 NH_3	28.0~30.0	富士フィルム和光純薬(株)
有機バインダー		
試薬名	純度 / %	製造会社
α -テルピネオール	98.0	富士フィルム和光純薬(株)
エチルセルロース	95.0	東京化成工業(株)
Ptペースト		
試薬名	型番	製造会社
Ptペースト (フリット有)	TR7905	田中貴金属工業(株)
Ptペースト (フリット無し)	TR7091T	田中貴金属工業(株)

2.2.1 Pt 置換ペロブスカイト型酸化物電極材料の合成

ペロブスカイト型電極材料粉末は、アモルファスリンゴ酸塩前駆体法(AMP 法)を用いて合成した[119]。Fig. 2.1 に Pt 置換 LaSrCoFe 系ペロブスカイト型酸化物における合成のフローチャートを示す。

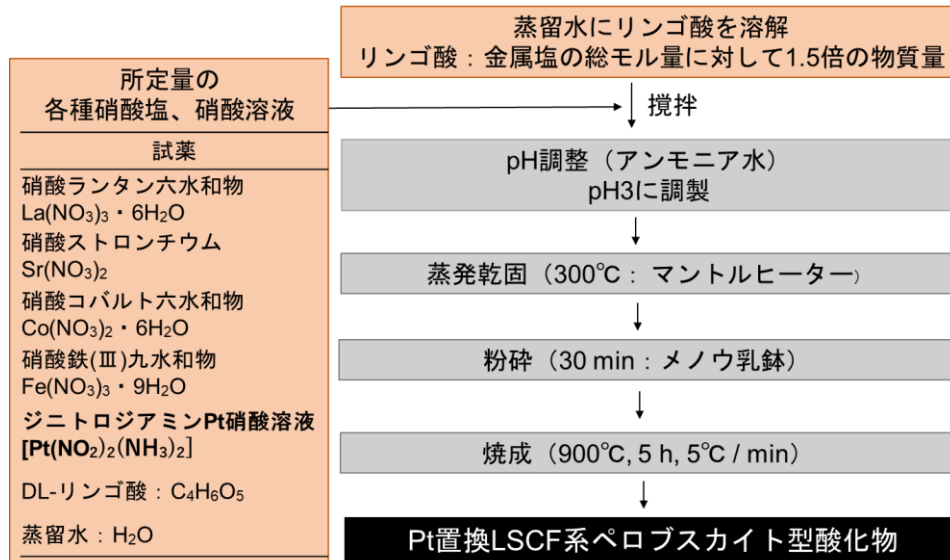


Fig. 2.1 Pt 置換ペロブスカイト型酸化物のフローチャート

各金属塩の総モル量に対して 1.5 倍量の DL-リンゴ酸を蒸留水に溶解させ、目的酸化物の化学量論比になるように金属硝酸塩を加え溶解させることで前駆体溶液を得た。その後、この前駆体溶液にアンモニア水を添加することで、pH=3 に調整し、300℃で蒸発乾固することで前駆体粉末を得た。得られた前駆体粉末をメノウ乳鉢で 30 分程度粉碎し、卓上小型電気炉(デンケルハイデンタル株式会社、KDF-S70)を用いて大気中 900℃で 5 時間(昇温速度:5℃/min)焼成することで Pt 置換ペロブスカイト型酸化物粉末を得た。「」内に本論文での表記方法を示す。Pt 置換 LSCF 系ペロブスカイト型酸化物 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) 「 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ 」、 $\text{La}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2,0.4,0.6,0.8,1$) 「 $\text{L}_y\text{S}_{1-y}\text{CFP}$ 」、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-z}\text{Fe}_z\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($z=0,0.3,0.5,0.7$) 「 $\text{LSC}_{1-z}\text{FzP}$ 」)とする。

2.2.2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCNF)と中間層を用いた

コンポジット電極材料の合成

従来から用いられている Ni 置換 LSCF 系ペロブスカイト型酸化物 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 「LSCNF」)を Pt 置換ペロブスカイト電極と同様の条件及び手順で AMP 法を用いて合成した。また中間層においても同様に AMP 法により $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ 「SDC」及び $\text{La}_{0.49}\text{Ce}_{0.49}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ 「LSDC」を合成した。

SDC 及び LSCD の AMP 合成時、pH2.3 以上では沈殿物が生じたため、pH2.2 に調節して行った。

コンポジット電極材料においては LSCNF 及び中間層である SDC 又は LSCD を用いて 3 種類の混合方法を用いた。(a)LSCNF と LSCD の構成元素を含む硝酸塩を前駆体溶液中に全て溶解させ AMP 合成を行う「AMP 一括混合」、(b)予め SDC のみを AMP 合成し、LSCNF の AMP 合成時の前駆体溶液中に SDC を加え、AMP 合成をする「SDC 混合合成」、(c)予め個別に AMP 合成を行った LSCNF、SDC、LSCD を LSCNF-LSCD、及び LSCNF-SDC の組み合わせでそれぞれボールミルによる混合後、焼成を行った「機械混合」の 3 種類の合成方法を用いた。以下にコンポジット電極材料の合成における複数の混合方法について Fig. 2.2 に示す。

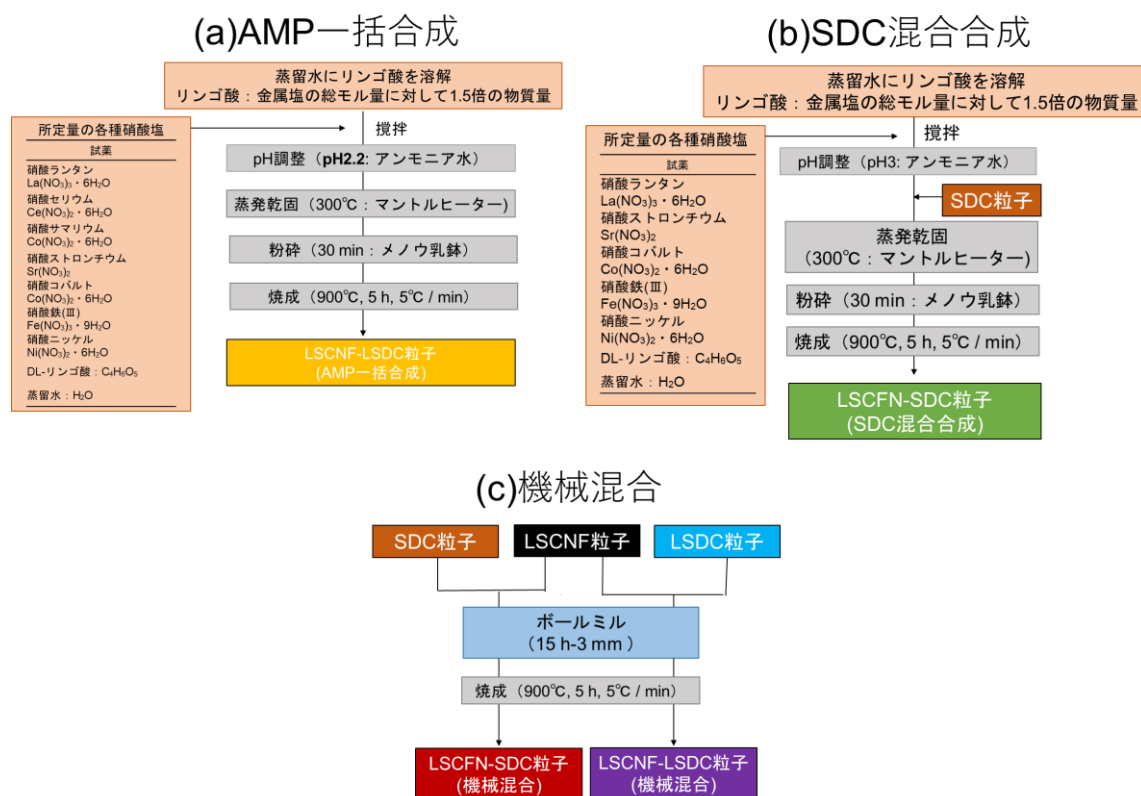


Fig. 2.2 各合成方法によるコンポジット
(a)AMP 一括合成(b) SDC 混合合成(c)機械混合

2.3 電極材料の材料評価方法

2.3.1 X 線回折測定(XRD)

合成した試料に対し、結晶構造の同定および格子定数の算出に粉末 X 線回折装置(株式会社リガク製：MiniFlex600)を用いた。また解析には、統合粉末 X 線

回析ソフトウェア(株式会社リガク製：PDXL2)を用いた。X線源はCuK α 線、Niフィルターを用いた。測定条件はスキャンスピード 2°/min、スキャンステップ 0.02°、測定範囲を 10°～90°とした。

2.3.2 高温 X 線回折測定(高温 XRD)

高温帯における結晶構造及び熱膨張係数を調査するため、LSC_{0.7-x}FP_x($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)に対し、中央分析センターの高温 XRD 測定装置(株式会社リガク製：SmartLabSE)を用いた。高温測定では赤外線加熱高温装置(ReactorX)を用い、室温から 800°Cまで 100°C間隔ずつ昇温し、大気中での各温度帯での結晶構造を測定した。測定条件はスキャンスピード 5°/min、スキャンステップ 0.02°、測定範囲を 10°～90°に設定した。解析では粉末 X 線回析ソフトウェア(株式会社リガク製：SmartLab studioII)を用い、結晶構造の同定と格子定数から熱膨張係数を算出した。熱膨張係数は温度(T)を横軸、縦軸に各温度帯での格子定数(L)をプロットし、その傾き(dL/dT)から式 2.1 を用いて熱膨張係数 α を算出する。L₀は室温での格子定数である。

$$\alpha=1/L_0 \times dL/dT \quad (2.1)$$

2.3.3 焼結性評価及び電子伝導性評価のための焼結体作製

LSC_{0.7-x}FP_x($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)における焼結体の焼結性評価、また酸素ポンプ作動温度帯での電子伝導性の酸素分圧依存性及び温度依存性を調査するため焼結性評価用焼結体、電子伝導性評価用棒状焼結体をそれぞれ作製した。ディスク成形はボールミル(3mm,10h)による粉砕を行った焼成粉末に対し成形機(10mm Φ)を用いた一軸成形(3.5Mpa)を行った後に油圧プレス機を用いた冷間等方圧プレス(CIP)を 260kgfで行った。卓上小型電気炉にて 1200°C(大気中、5h、昇温速度:5°C/min)で行った焼結体を焼結性評価用、電極焼き付け温度である 900°C(大気中、5h、昇温速度:5°C/min)で行った焼結体を電子伝導性評価用とした。各焼結体を作製し、嵩密度(厚み、重量)、理想密度を算出し相対密度を求めた。その後電子伝導性評価用はダイヤモンドカッター(マルトー(株))を用いて棒状に切りだし、焼結体の全面に対し研磨紙(#600~15000)を用いて研磨を行った。切断した焼結体には 4箇所 Pt ペースト(フリット無し)を塗布した上で金線を付け、卓上小型電気炉にて大気中 750°C、1時間(昇温速度:5°C/min)で焼き付けた。電子伝導率の測定はまた Pt 塗布時は短絡防止のため、カーボンテープでマスキングを行った。電子伝導率の測定は Fig. 2.3 で示す実験装置で測定を行い、電子伝導率(σ)を評価した。測定条件は、酸素濃度を 4-20%(4%毎)、20-100%(20%毎)で行った。測定温度 400～600°C、印加電流：10～30mA(ステップ：5mA)とした。得られた結果を基に縦軸に電圧値、横軸に印加電流値としてプロットし、式 2.1

に示すオームの法則より最小二乗法から得られた傾きから抵抗値を算出した。その後、算出した抵抗値と、Fig. 2.4 に示した四端子法により測定した焼結体の厚みと電極面積を用いて、式 2.3 により電子伝導率を算出した。

$$R = V / I \quad (2.2)$$

R は抵抗値[Ω]、 V は印加電圧[V]、 I は電流値[A]である。

$$\sigma = (1 / R) \times (d / S) \quad (2.3)$$

σ は電子伝導率[S cm⁻¹]、 d は電位端子間の距離[cm]、 S は電極面積[cm²]である。

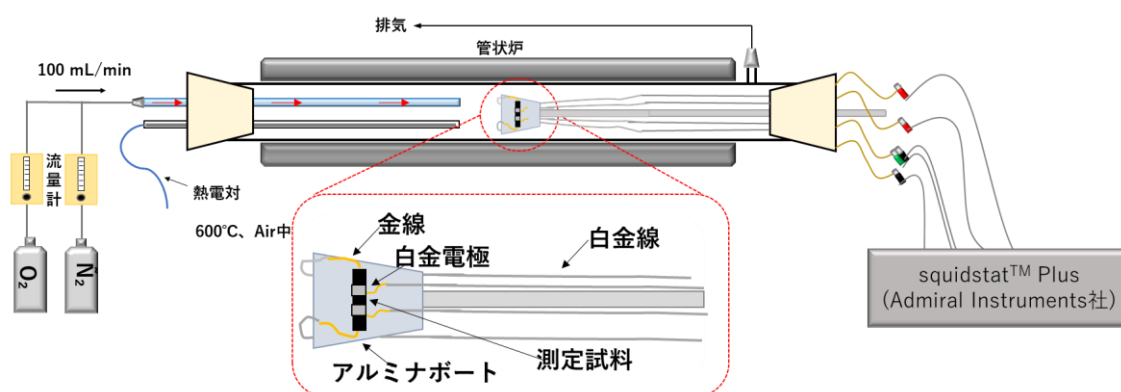


Fig. 2.3 電子伝導率測定時の電気化学測定実験装置

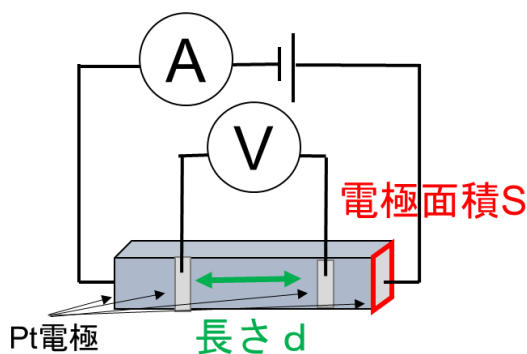


Fig. 2.4 四端子法を用いた電子伝導用棒状焼結体

2.3.4 走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDX)

電極材料粉末および電子伝導測定用の焼結体表面に対して、卓上走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製：JCM-7000 NeoScope)を用いて SEM 観察・EDS 測定を行った。

2.3.5 熱重量分析(TG)

LSC_{0.7-x}FP_x($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)における酸素脱離に伴う熱安定性を調査するため熱重量測定(TG 測定)を用いた。測定には、熱分析装置(セイコーインスツル

株式会社製：TG/DTA6300)を用いた。測定条件を Fig. 2.5 にまとめた。流通ガスは Air、N₂ の 2 種類を用いた。前処理として Air 雰囲気下で 450°C まで 10°C/min で昇温した後に 10°C/min で室温まで降温させ、N₂ に切り替えて 30 分保持した。その後、2°C/min で 900°C まで昇温させた後に、2°C/min で室温まで降温させた。

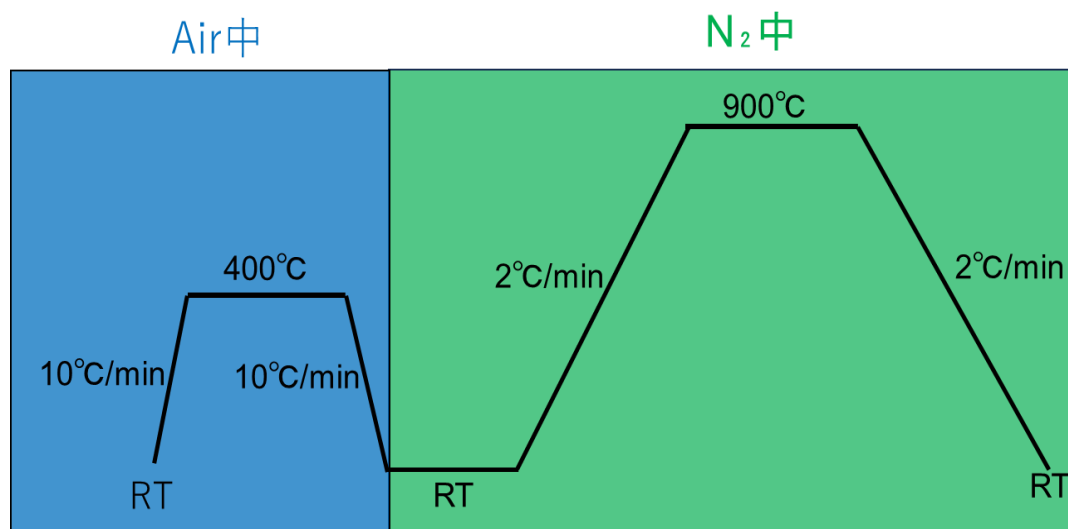


Fig. 2.5 TG 測定における温度プログラム

2.3.6 X 線吸収微細構造(XAFS)

Pt 及び構成元素の価数評価のため LSC_{0.7-x}FP_x($x=0, 0.25$)に対し、X線吸収微細構造(XAFS)を行った。測定及び解析は共同研究先である三井金属鉱業(株)に依頼した。また測定場所は高エネルギー加速器研究機構(KEK)、ビームラインは Photon Factory(BL-12C)で行った。測定手法は透過法を用い、標準試料として La(La₂O₃)、Sr(SrTiO₃)、Co(Co-foil、CoO、Co₃O₄、LiCoO₂)、Fe(Fe-foil、FeO、 α -Fe₂O₃)、Pt(Pt-foil、PtCl₂、PtO₂)を用いた。

2.4 酸素分離用対称セルの作製方法

LSC_{0.7-x}FP_x($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$)においては湿式粉碎後、ボールミル粉碎(3mm, 10h、1mm 15h により粉碎処理を施し、対称セル作製の電極粉末を得た。また各対称セルは、スクリーン印刷法により作製した。Fig. 2.6 に各電極材料を用いた場合の対称セル作製のフローチャートを示す。 α -テルピネオールに対し、約 5wt%のエチルセルロースを加えホットプレートを用いて 100°C に加熱しながら攪拌・溶解させ有機バインダーを得た。この有機バインダーと AMP 法で合成した電極粉末を質量比 2:1 で混合することで電極ペーストを作製した。続いて、スクリーン印刷機(ミタニマイクロニクス株式会社製：MEC-2400)を用いて c-LSBO ディスク上に電極ペースト塗布し、120°C で 30 分乾燥させた。裏面にも

同様の操作を行い、卓上小型電気炉を用いて大気中 900°Cで 5 時間(昇温速度:5°C/min)焼き付けた。その後、集電層として Pt ペーストを同様にスクリーン印刷で電極の両面に塗布し、同様の卓上小型電気炉(日陶科学株式会社製: NHK-170)を用いて大気中 750°Cで 1 時間(昇温速度:5°C/min)焼き付け、作製した対称セルの模式図を Fig. 2.7 に示す。

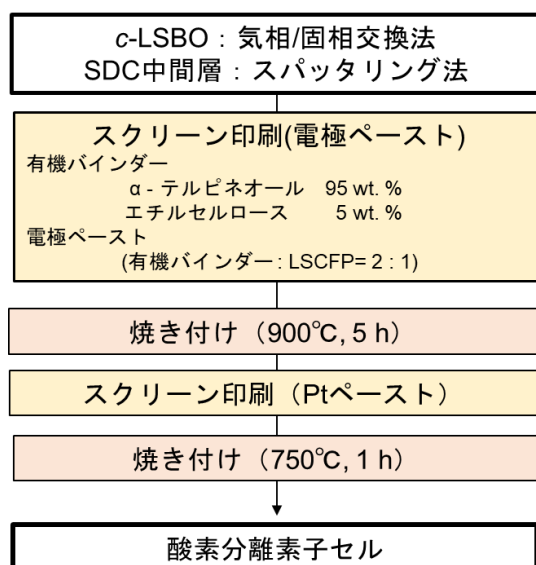


Fig. 2.6 酸素分離用対称セルの作製方法

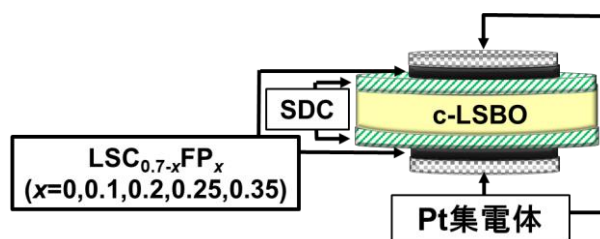


Fig. 2.7 対称セルの模式図

2.5 酸素分離対称セルの微細構造評価

対称セルの断面での電極内の元素分布評価として、卓上走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製: JCM-7000 NeoScope)を用いて SEM 観察及び EDS 測定を行った。

2.6 対称セルの電極特性評価方法

各対称セルの電気化学特性は、Fig.2.8 に示す装置を用いて評価した。対称セルは Fig. 2.8 に示すように Pt 線を取り付けた 2 枚のアルミナ板に挟み込むようにセットし、アルミナナットとアルミナボルトを用いて固定した。また、合成 Air

を流量 100 mL min^{-1} で一定になるようにした。

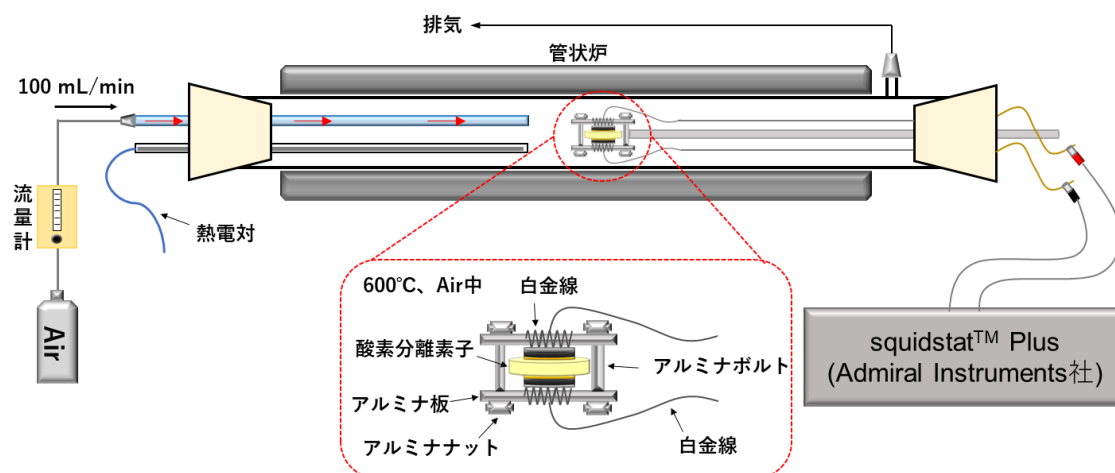


Fig. 2.8 電気化学測定評価装置

2.6.1 交流インピーダンス(EIS)法

交流インピーダンス測定では、電解液や固体電解質に対し、抵抗、コンデンサー、コイルを組み合わせた等価回路を用いて、フィッティング解析を行い、これらのパラメーターを算出するで、イオンの拡散速度、電極の腐食、電極反応機構、電荷移動反応と物質移動過程の分離などを評価することが可能である。焼結体は微小な結晶の集合体であり、バルク(1つ1つの粒子)内のイオン伝導に関する挙動、粒界(粒子同士が接触する界面)でのイオン伝導に関する挙動、電極/固体電解質界面でのイオン伝導の挙動はそれぞれにおいて応答時間が異なるため、その結果がインピーダンス応答に反映される。これらの抵抗成分には、バルク抵抗(Rb)、粒界抵抗(Rgb)、電荷移動抵抗(Rct)などが存在し、直流を印加した場合は、先述した抵抗成分の総和が全体の抵抗となる。交流インピーダンス測定では、これらの抵抗成分における緩和時間が異なるために、周波数応答も異なり、それぞれ対応する抵抗成分に分離が可能である。Fig. 2.9 に一般的な拡散が関与した際のインピーダンス応答を示した場合のナイキストプロットを示す。ナイキストプロットの領域は主に3つに分ける事ができる[120]。

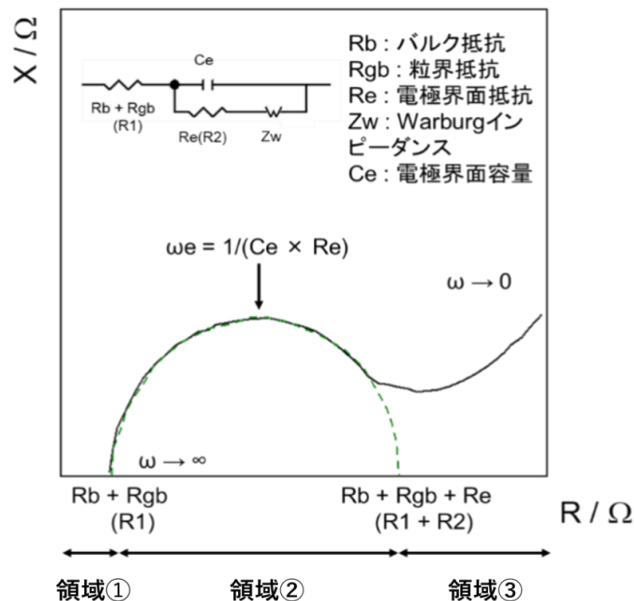


Fig. 2.9 一般的なナイキストプロット

領域①

高周波領域であり、 R_b 及び R_{gb} が現れる。焼結体である固体電解質の場合、 R_b と R_{gb} が重なる事が知られており、分離が困難である。そのため R_b 及び R_{gb} は一つの抵抗として考える。高いイオン伝導率を有する固体電解質の場合、イオンの移動が高速すぎるため容量は無視し、 $R_b + R_{gb}$ を直列回路で示す。

領域②

中間領域である領域②は電極の抵抗成分が現れる。焼結性の低い圧粉体や、表面が粗い試料などで実際に交流インピーダンス測定を行うと理想的な半円とは異なりつぶれた半円で現れる。これは実際の試料中では試料中の誘電体の周波数に対する応答時間が一樣ではないためである。

領域③

低周波領域では電極反応に関する物質の拡散を表している。電極/固体電界質界面における酸化還元反応に起因する電解移動は固体電解質の粒界やバルク、電極内部に比べ時間に対する周波数応答が遅い事が知られている。これは周波数が低くなるほど酸化還元反応が進行し、拡散律速により電極/固体電解質界面近傍の濃度勾配が大きくなるためである。この伝導種の濃度勾配によるインピーダンスを Warburg インピーダンスといい、複素平面上の実軸(Z)に対し 45° で現れる。

次に、対称セルにおけるキャパシタンスと抵抗成分について説明する。Fig2.10 にこの対称セルのナイキストプロットの一例を示す。Fig. 2.10 に示すように、ナ

イキストプロットは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で構成されており、 R_1 は接続抵抗(白金リード線、測定用のセルの抵抗、固体電解質のバルク抵抗、電極/固体電解質の接触面積)、 R_2 は界面抵抗、 R_3 および R_4 は分極抵抗(電極の粒内や粒界)であると考えられる。

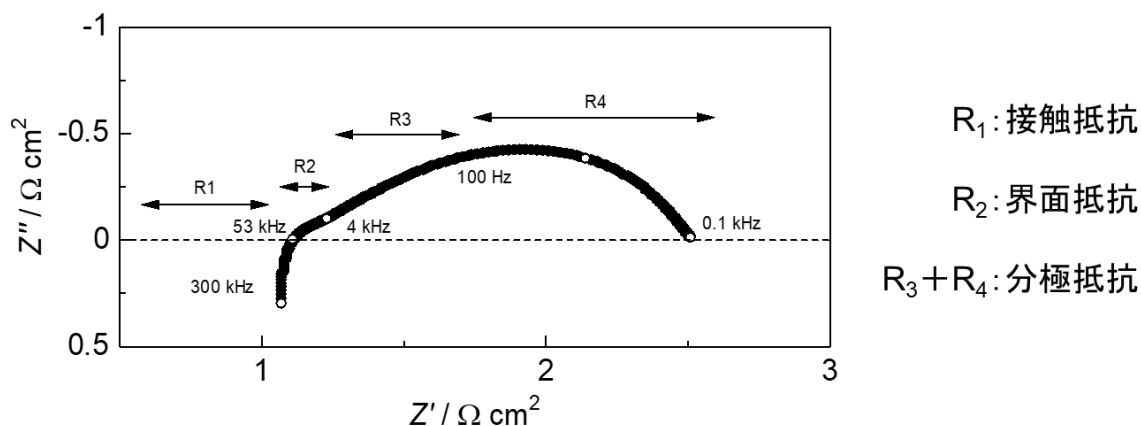


Fig. 2.10 対称セルのナイキストプロット

そして、測定したナイキストプロットに対して Fig. 2.11 に示す等価回路を用いて解析することで、各抵抗成分を見積ることができる。等価回路図を用いて円弧成分を解析すると R-CPE の並列回路において、抵抗値 R と CPE-T と CPE-P の値を算出できる。この値を式 2.4 に用いて容量成分を算出できる。

$$C = R^{n-1/n} \times Q^{1/n} \quad (2.4)$$

ここで、CPE-T は Q で CPE-P は n である。この容量成分より、その半円の抵抗成分がどの抵抗成分に該当するか推察できる。また $L1$ はリアクタンス(非抵抗部分)でありナイキストプロットの虚軸(Z')が正の部分にあたる。

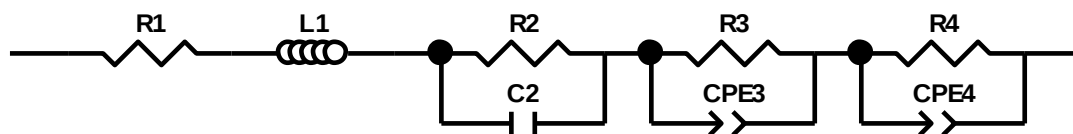


Fig. 2.11 解析に用いた等価回路

本研究では、測定には Squitstat™ Plus (Adminal instrument 社) または Interface1000 (Gamry Instruments 社)を用いて交流インピーダンス測定を行った。本実験では開回路電圧(OCV)でのインピーダンス測定を行った。条件は振幅電圧：0 mV、測定周波数領域：300 kHz-0.1 Hz、測定温度 600°C、雰囲気：Air とした。

2.6.2 直流分極測定

得られた電流密度から酸化物イオン電流効率 100 %として酸素透過速度（1 分間に単位面積当たり透過する酸素の体積(mL)）をファラデーの電気分解の第二法則（式 2.12）式及び完全気体の状態方程式（式 2.13）より見積もることができる。

$$n = It / zF \quad (2.5)$$

$$PV = nRT \quad (2.6)$$

本研究においては、圧力と温度については STP(標準温度と標準圧力、standard temperature and pressure)を採用した。

n =透過酸素の物質量(mol)、 I =電流密度($A\ cm^{-2}$)、 t =時間(min)、 z =反応電子数(-)、 F =ファラデー定数($9.6485 \times 10^4\ C\ mol^{-1}$)、 R =気体定数($8.3144\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)、 P =標準圧力($10^5\ Pa$)、 T =標準温度($298.15\ K$)、 V =単位体積当たりの透過酸素体積($mL(STP)\ cm^{-1}$)である。(式 2.5)及び(式 2.6)式より、酸素透過速度($V/t : mL(STP)\ cm^{-1}\ min^{-1}$)を求める(式 2.7)式が導かれる。

$$V / t = IRT / zFP \quad (2.7)$$

以下に本実験で行った直流電圧印加試験の条件を示す。

印加電圧：0～1500 mV（ステップ：0～200mV までは 25mV、200～1500mV までは 100mV）、各印加電圧の保持時間：10 分、測定温度：600℃、測定雰囲気：Air($100\ mL\ min^{-1}$)で測定を行い、各印加電圧における電流密度を得た。

第 3 章

Pt 置換が価数及び結晶構造 へ及ぼす影響

3.1 緒言

3.2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) での Pt 組成変化の影響

3.3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.75-y}\text{Fe}_y\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0,0.3,0.5,0.7$) での
Fe 及び Co 組成変化の影響

3.4 $\text{La}_z\text{Sr}_{1-z}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($z=0.2,0.4,0.6,0.8,1$) での
La 及び Sr 組成変化の影響

3.5 本章のまとめ

3.1 緒言

本章では Pt 置換 LaSrCoFe 系ペロブスカイト型酸化物電極 ($\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)、 $\text{「LSC}_{0.75-y}\text{F}_y\text{P」}$ ($y=0,0.3,0.5,0.7$)、 $\text{L}_z\text{S}_{1-z}\text{CFP}$ ($z=0.2,0.4,0.6,0.8,1$)) を AMP 合成し、XRD 測定から結晶構造、格子体積の変化及び SEM-EDX から濃縮相の変化について調査した。また許容因子 t に関して式(2.1)を用いて計算し、解析結果の結晶系と適合するかを検討した。

3.2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) での Pt 組成変化の影響

各硝酸塩及び硝酸溶液から AMP 合成を行い、前駆体を 900°C 焼成し $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) を得た。

3.2.1 XAFS による La, Sr, Co, Fe, Pt の価数評価

AMP 合成後、 900°C 焼成を行った $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0,0.25$) に対し、XAFS 測定を依頼した。各構成元素の吸収端 La- L_3 、Sr- K 、Co- K 、Fe- K 、Pt- L_3 の XANES スペクトルを Fig. 3.1 に示す。

Fig3.1 (a) から La_2O_3 と同じ結合エネルギー上に位置しているため La は 3 価である。また (b) の Sr では SrTiO_3 と同様であるため 2 価である。(c) では LiCoO_2 と結合エネルギーが近く、ピーク形状が最も近いいため Co は 3 価と考えられる。また $x=0.25$ は $x=0$ に比べわずかに還元方向にシフトしていた。(d) の Fe は Fe_2O_3 に近く 3 価である。(e) の Pt は PtO_2 と同じエネルギーのため 4 価である事がわかった。Pt の価数は他に 2 価が存在する事が知られているが LaSrCo 系ペロブスカイト酸化物を用いた電気触媒に Pt ドープを行った Anuj らの研究においても XPS を用いて Pt^{4+} が確認されている[121]。従って $x=0$ 及び $x=0.25$ の価数評価の結果を Table3.1 に示す。Table3.1 から $x=0.25$ では La、Sr、Co、Fe において $x=0$ との価数変化は無いと考えられる。また EXAFS 領域の解析より Pt^{4+} は 6 配位である事がわかった。そのため B サイトに Pt^{4+} が固溶していると考えられる。

Table3.1 XANES による価数評価

吸収端	$x=0$	$x=0.25$
La- L_3	3 価	3 価
Sr- K	2 価	2 価
Co- K	3 価	3 価
Fe- K	3 価	3 価
Pt- L_3	-	4 価

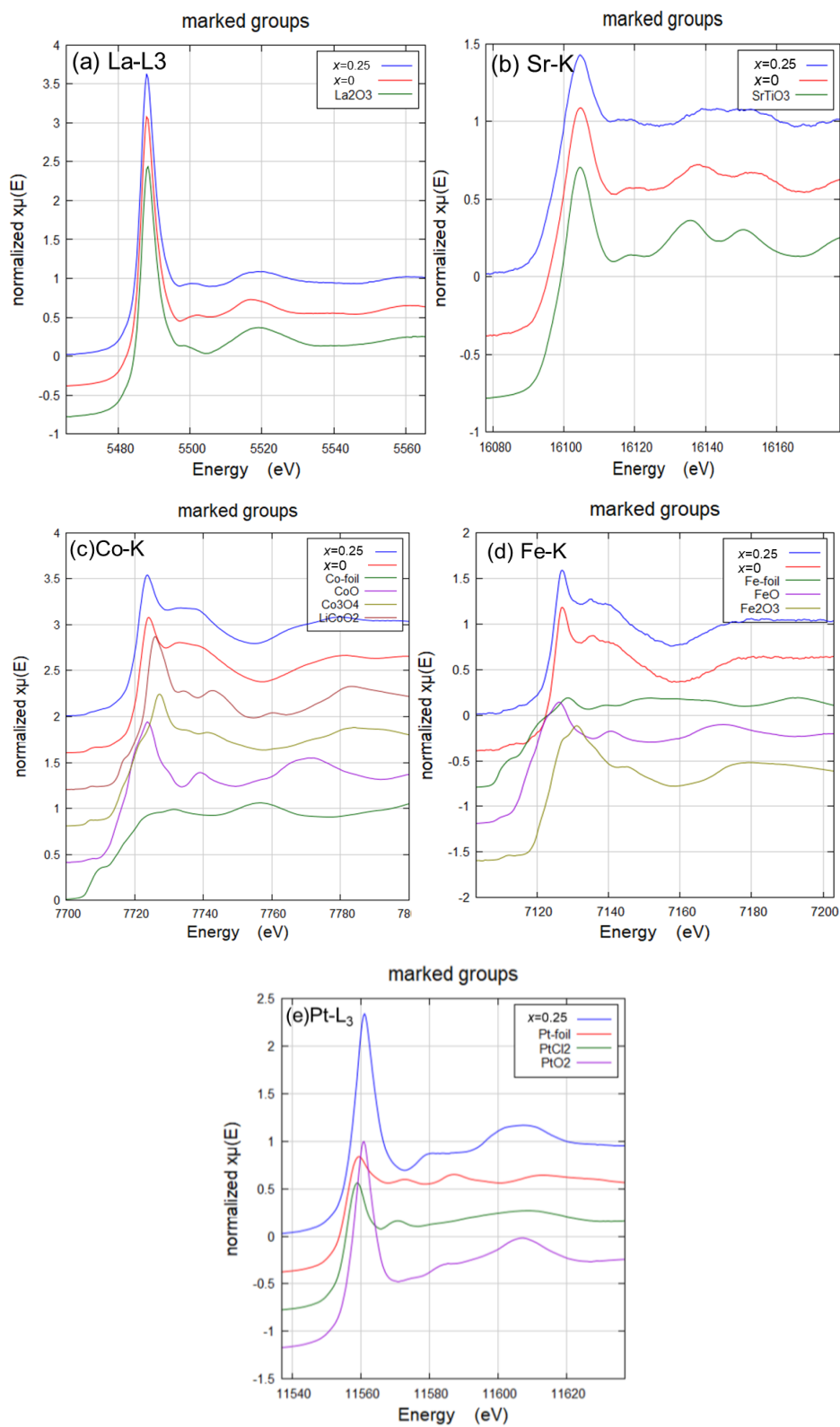


Fig. 3.1 LSC_{0.7-x}FP_x ($x=0, 0.25$) の XANES スペクトル
 (a) La-L₃ (b) Sr-K (c) Co-K (d) Fe-K (e) Pt-L₃ 吸収端

3.2.2Pt 置換量に伴う結晶構造変化及び濃縮相の変化

900°C焼成後粉末に対し、XRD 測定を行った各組成における XRD パターンとリートベルト解析による結晶構造の同定結果を Fig. 3.2 に示す。結晶構造内に含まれる組成数(Z 値)、及び式(1.2)から算出した許容因子 t を Table3.2 に、また格子定数及び算出した格子体積を Fig. 3.3 にそれぞれ示す。許容因子 t は XAFS 測定より特定した Co 及び Pt の価数のイオン半径を Table3.3 に示す。

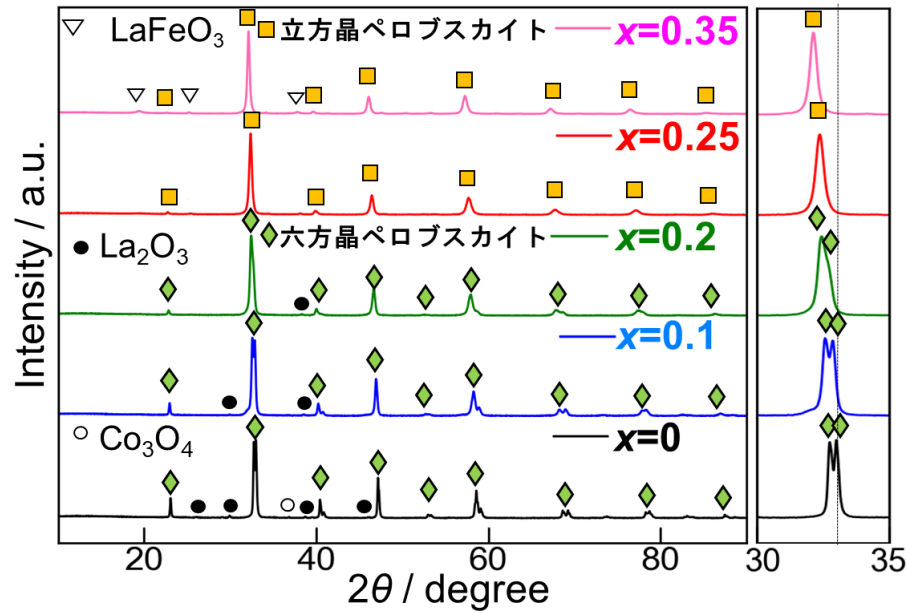


Fig. 3.2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) の XRD パターン (大気中 900°C、5h 焼成)

Table3.2 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) でのリートベルト解析結果
及び許容因子の算出

x	同定した 結晶系	Z 値	格子定数 $a/\text{\AA}$	格子定数 $b/\text{\AA}$	格子定数 $c/\text{\AA}$	許容因子 t
0	六方晶	6	5.4633	5.4633	13.209	1.01~0.972
0.1	六方晶	6	5.4555	5.4555	13.5232	1.00~0.971
0.2	六方晶	6	5.5279	5.5279	13.4467	1.00~0.970
0.25	立方晶	1	3.9103	3.9103	3.9103	0.998~0.970
0.35	立方晶	1	3.9390	3.9390	3.9390	0.994~0.969

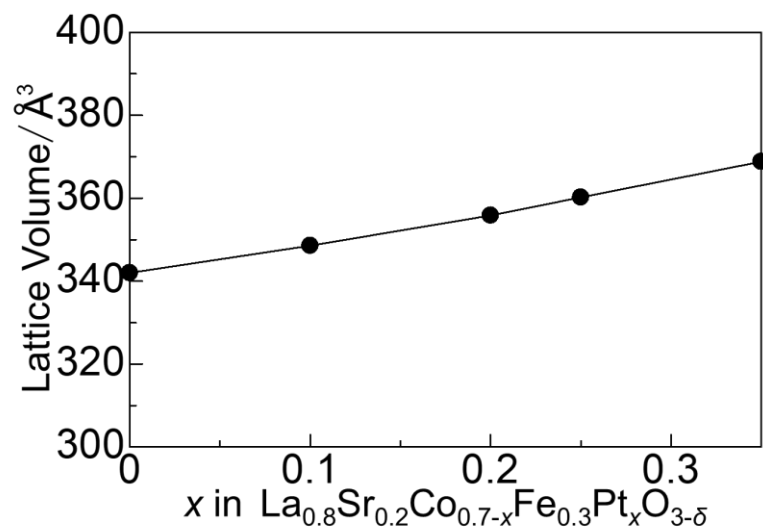


Fig. 3.3 格子体積変化での Pt 置換量依存性

Table 3.3 XAFS 測定より特定した構成元素のイオン半径[122]

元素	価数	イオン半径 / $\text{\AA}$
La	3 価	1.36
Sr	2 価	1.44
Fe	3 価	0.645 (High spin)
		0.55 (Low spin)
Co	3 価	0.61(High spin)
		0.545(Low spin)
Pt	4 価	0.625

リートベルト解析を行った結果、Pt 組成が増加するにつれ全体のピークが徐々に低角度側へピークシフトしていた。また徐々に格子体積も増大した。これは Table 3.3 で示すように低スピン状態の Co^{3+} よりもイオン半径が大きな Pt^{4+} がペロブスカイト格子内に固溶し、格子膨張が徐々に起きたと考えられる。また前節で述べた XAFS 測定でも $x=0.25$ の Pt- L_3 吸収端において Pt の価数が 4+ である点も同様の結果を示唆している。加えて結晶系が六方晶から立方晶へと相転移している事も新たに明らかになった。この相転移は許容因子の結果から説明できる。式(2.1)から算出した許容因子では $t > 1$ で六方晶、 $0.9 < t < 1$ で立方晶となる。 t を算出したところ、概ね理論と同様の結果を示した。そのため $x=0.2 \sim 0.25$ で理想的なペロブスカイト格子ができると考えられる。

次に 900°C 焼成粉末に対し、SEM-EDX 観察を行った。各組成の SEM 像を Fig 3.4 に示す。Fig. 3.4 から $x=0 \sim 0.1$ では顕著に La 濃縮相が見られた。これは XRD の結果で示した La_2O_3 だと考えられる。また $x=0.35$ で Sr 濃縮相がやや見

られるが、これは XRD で検出されていない事から合成時に不均一だった硝酸 Sr が酸化ストロンチウムになった可能性が高い。一方で $x=0.1\sim0.35$ において Pt 濃縮相は全く見られず Pt の固溶限が非常に高い事が推察される。 Fe^{3+} のイオン半径が $0.61\text{\AA}$ (High spin)、 $0.545\text{\AA}$ (Low spin)、及び Table 3.3 から、仮に Co^{3+} が低スピン状態だと仮定すると Pt^{4+} イオンが最もイオン半径が大きい事になる。そのため Pt 組成の割合が高い状態で Fe 及び Co の組成を変化させると Pt が析出するはずである。従って次節では Pt 組成を固定し、同じ B サイト原子である Fe 及び Co 組成比を変化させた。

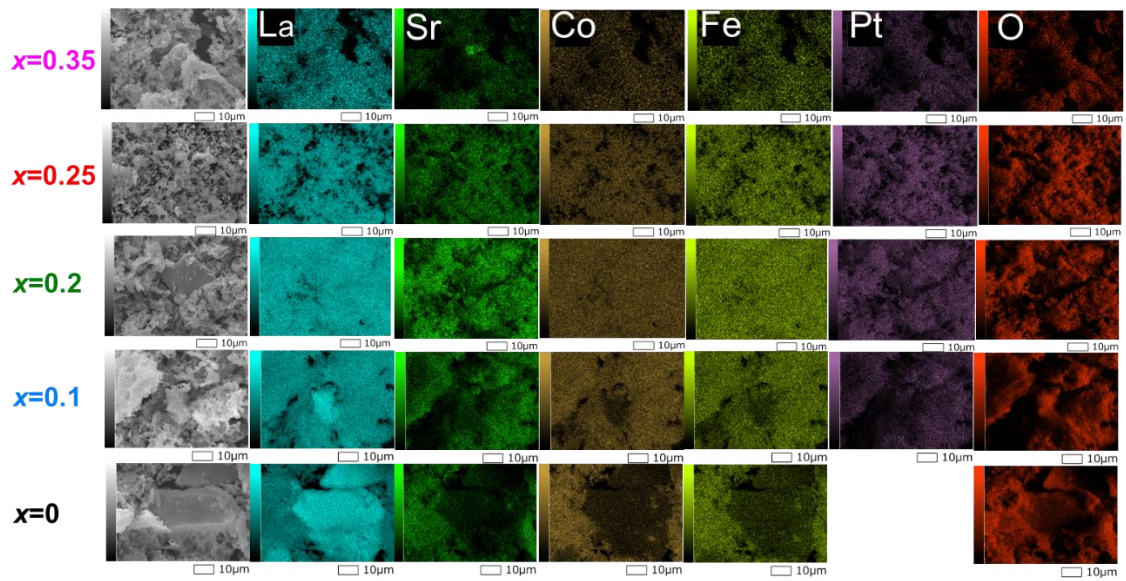


Fig. 3.4 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) の 900°C 焼成後粉末の SEM-EDX 像

3.3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.75-x}\text{Fe}_x\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7$) における Fe 及び Co 組成変化に伴う結晶構造変化及び濃縮相の変化

3.2 節と同様に AMP 合成後、 900°C 焼成を行った $\text{LSC}_{0.75-y}\text{F}_y\text{P}$ ($y=0, 0.3, 0.5, 0.7$) に対し XRD 測定を行った XRD パターンとリートベルト解析による結晶構造の同定結果を Fig. 3.4 に示す。また Z 値、及び式 (1.2) から算出した許容因子 t を Table 3.4 に、また格子定数及び算出した格子体積を Fig. 3.5 にそれぞれ示す。また $y=0.3$ は前節で述べた $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0.25$) と同組成である。

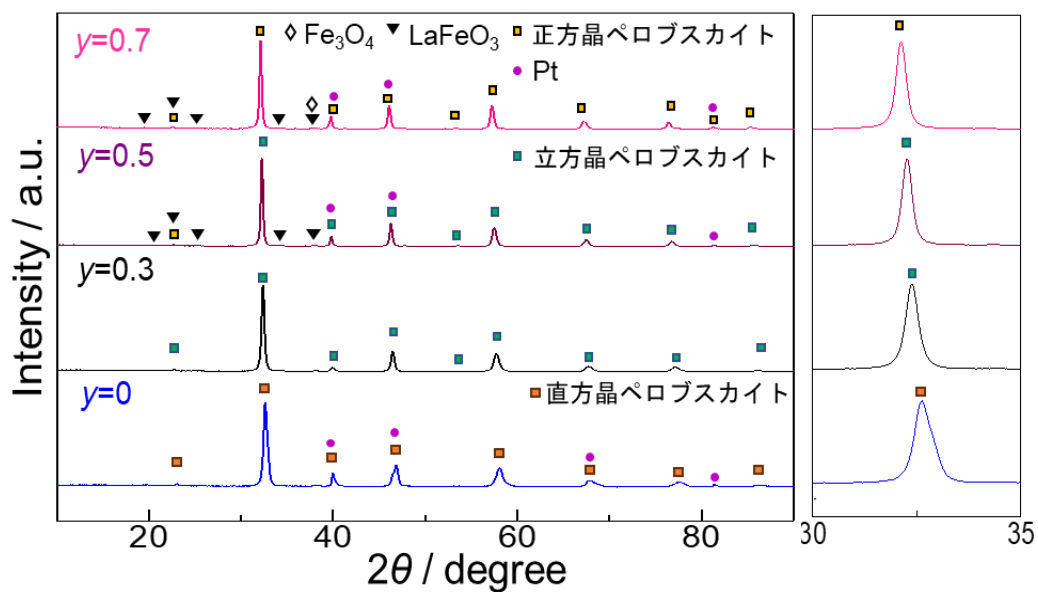


Fig. 3.5 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.75-y}\text{Fe}_y\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0, 0.3, 0.5, 0.7$) の XRD パターン
(大気中 900°C、5h 焼成)

Table 3.4 $\text{LSC}_{0.75-y}\text{F}_y\text{P}$ ($y=0, 0.3, 0.5, 0.7$) でのリートベルト解析結果
及び許容因子の算出

y	同定した 結晶系	Z 値	格子定数 $a / \text{\AA}$	格子定数 $b / \text{\AA}$	格子定数 $c / \text{\AA}$	t
0	直方晶	4	5.4762	5.5324	7.8265	0.999~0.975
0.3	立方晶	1	3.9103	3.9103	3.9103	0.998~0.970
0.5	立方晶	1	3.9265	3.9265	3.9265	0.998~0.974
0.7	正方晶	4	5.5757	5.5757	7.8755	0.997~0.963

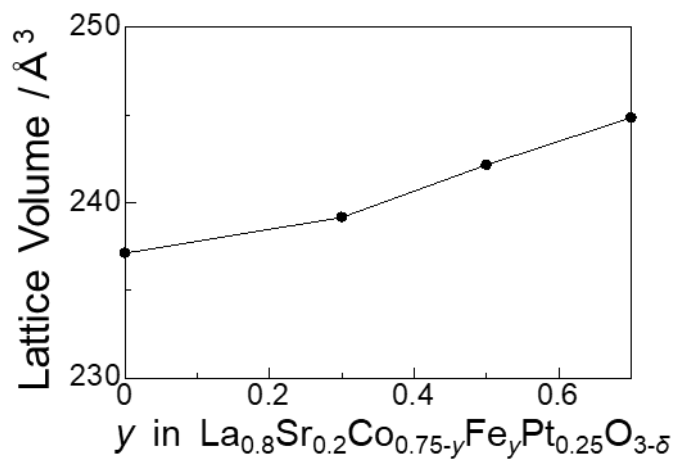


Fig. 3.6 格子体積変化での Fe 置換量依存性

リートベルト解析から Fig. 3.5 に示すように $y=0.3$ 以外では金属状態の Pt ピーク及び二次相として Fe 酸化物が確認された。また $y=0.3$ 以外の全組成では正方晶や直方晶と歪んだ構造が確認された。許容因子を計算した結果を Table 3.4 に示す。 $y=0.3$ 以外では許容因子に従わなかった。これは Pt が多数析出する事で、仕込み組成に比べ合成された実際の組成が異なる事を示唆している。さらに Fig. 3.7 に示す SEM-EDX 像でも $y=0.3$ 以外の全組成で Pt 濃縮相が実際に確認できた。Fig. 3.6 に示す $y=0.3-0.7$ の格子体積の増大は Fe と Co のイオン半径差によるものと考えられる。Table 3.3 に示すように Fe 及び Co が 3 価の場合、仮に Fe の High spin 状態が存在するとすれば、イオン半径は $\text{Fe} > \text{Pt} > \text{Co}$ となる。そのため $y=0.3$ 以上の Fe 置換量を増加させると Co よりイオン半径が大きい Pt がペロブスカイト格子内より析出するのは容易であると考えられる。しかし一方で $y=0$ でも金属状態の Pt のピーク及び Pt 濃縮相が見られている。Fig 3.6 の $y=0$ の SEM-EDX 像では Sr 濃縮相も見られた。そのため B サイトでの Co 及び Pt のいずれかで価数変化が生じ A サイトの Sr が析出した可能性がある。いずれにせよ $y=0$ における Pt 析出は今後詳細な検討が必要と考えられる。

本節及び前節では主に Co、Fe、Pt の B サイト元素の組成変化について調査した。従って次節では A サイト元素である La、Sr の組成変化について述べる。

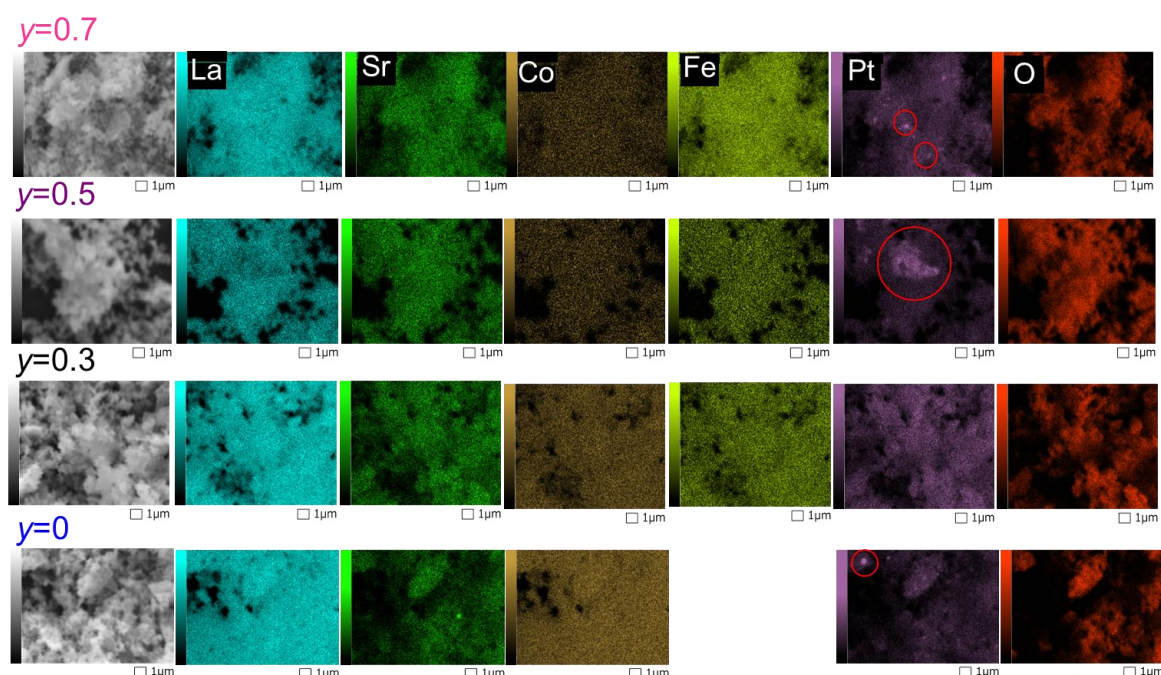


Fig. 3.7 $\text{LSC}_{0.75-y}\text{F}_y\text{P}$ ($y=0, 0.3, 0.5, 0.7$) の 900°C 焼成後粉末の SEM-EDX 像

3.4 $\text{La}_z\text{Sr}_{1-z}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($z=0,0.3,0.5,0.7$)における

Fe 及び Co 組成変化に伴う結晶構造変化及び濃縮相の変化

3.2 節と同様に AMP 合成後、900°C焼成を行った $\text{L}_z\text{S}_{1-z}\text{CFP}$ ($z=0.2,0.4,0.6,0.8,1$) に対し XRD 測定を行った XRD パターンとリートベルト解析による結晶構造の同定結果を Fig. 3.8 に示す。また Z 値、格子定数、及び式(1.2)から算出した許容因子 t を Table 3.5 に、また格子定数から算出した La 置換量での格子体積変化を Fig 3.9 にそれぞれ示す。また $z=0.8$ は 3.2 節で述べた $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0.25$) と同組成である。

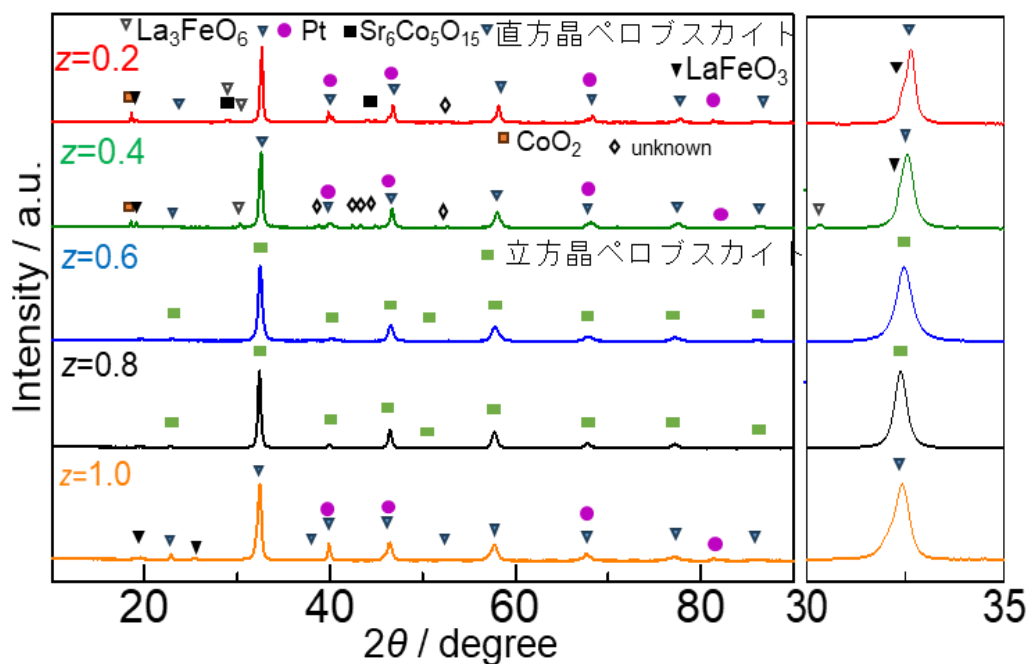


Fig. 3.8 $\text{La}_z\text{Sr}_{1-z}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($z=0.2,0.4,0.6,0.8,1.0$) の XRD パターン (大気中 900°C、5h 焼成)

Table 3.5 $\text{L}_z\text{S}_{1-z}\text{CFP}$ ($z=0.2,0.4,0.6,0.8,1$) でのリートベルト解析結果 及び許容因子の算出

z	同定した 結晶系	Z 値	格子定数 $a/\text{\AA}$	格子定数 $b/\text{\AA}$	格子定数 $c/\text{\AA}$	t
0.2	直方晶	4	5.4936	5.4853	7.7692	1.02~0.986
0.4	直方晶	4	5.4809	5.5165	7.781	1.01~0.981
0.6	立方晶	1	3.9119	3.9119	3.9119	1.00~0.975
0.8	立方晶	1	3.9103	3.9103	3.9103	0.998~0.984
1.0	直方晶	4	5.5131	7.8123	5.5279	0.992~0.964

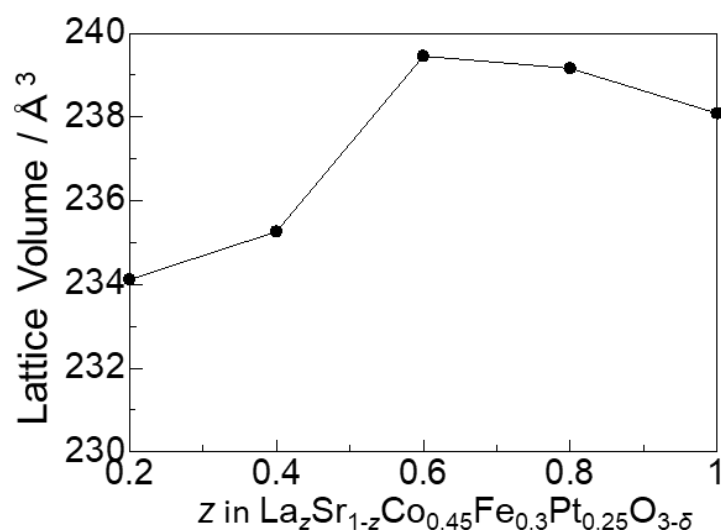


Fig. 3.9 格子体積変化での La 置換量依存性

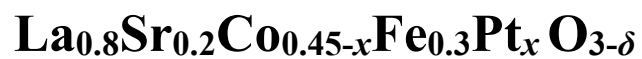
リートベルト解析から Fig. 3.8 に示すように $z=0.8$ 及ぶ 0.6 以外では金属状態の Pt ピーク及び多数の二次相が確認された。また $z=0.8$ 及ぶ 0.6 以外では直方晶であり歪んだ構造が確認された。許容因子 t を計算した結果を Table 3.5 に示す。許容因子は $z=0.6, 0.8$ 以外は一致しなかった。これは前節でも先述した通り Pt 析出により仕込み組成と実際に合成された組成が異なっている事を示唆し、実際に多数の二次相も確認された。また Fig. 3.9 に示した格子体積変化では、Table 3.3 よりイオン半径比は $\text{La} < \text{Sr}$ であるため、 $z=0.6-1.0$ においては La 組成が増えるにつれ格子収縮が起こった。一方で、 $z=0.2-0.6$ では逆に格子膨張が見られた。これは A サイトとの電気的中性を保つため B サイト原子の酸化によるイオン半径低下の可能性が考えられる。その場合 Pt は 4 価が最高価数であるため Fe もしくは Co が酸化されている可能性が高いと思われる。

3.5 本章のまとめ

本章では Pt 置換 LaSrCoFe 系ペロブスカイト型酸化物である $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$)、 $\text{LSC}_{0.75-y}\text{F}_y\text{P}$ ($y=0, 0.3, 0.5, 0.7$)、 $\text{L}_z\text{S}_{1-z}\text{CFP}$ ($z=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) を AMP 合成した。また XAFS 測定から各構成元素がペロブスカイト格子内での価数を特定し、各組成群において結晶構造及び濃縮相の調査を行った。B サイト組成変化の検討として Pt 置換量依存では、Pt 置換量が増加にするにつれ、六方晶から立方晶へと相転移が起こり、 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0.35$) まで Pt が固溶する事が明らかになった。一方で Fe 置換量依存では特異的に $\text{LSC}_{0.75-y}\text{F}_y\text{P}$ ($y=0.3$) のみ Pt が固溶した。また A サイト組成変化の検討でも $\text{L}_z\text{S}_{1-z}\text{CFP}$ ($z=0.6, 0.8$) において特異的に Pt が固溶し同様の傾向を示した。従って Pt 固溶源は格子体積の大きさだけでなく、電荷補償が複雑に関連していると考えられ、酸素欠陥量の定量など更なる検

討が必要である。本研究では Pt 固溶源が広いと考えられる $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) に注目し、第 4 章で各組成での焼結性、熱安定性及び電子伝導性といった物性評価の詳細を述べる。

第 4 章



($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$)の物性評価

4.1 緒言

4.2 HT-XRD を用いた熱膨張係数の変化

4.3 TG による熱安定性

4.4 焼結性及び電子伝導性

4.5 本章のまとめ

4.1 緒言

本章では Pt 置換ペロブスカイト酸化物 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) においては高温 XRD を用いた熱膨張係数の算出及び TG を用いた格子内酸素脱離温度から熱安定性を評価した。また電子伝導性における酸素分圧依存性及び温度依存性について調査した。

4.2 熱重量分析(TG)による熱安定性

$\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) について、酸素脱離に伴う熱安定性を調査するため熱重量分析を用いて調査した。Fig.4.1 に Air 前処理後、 N_2 雰囲気中 900°C で行った TG 及び DTG 曲線を示す。

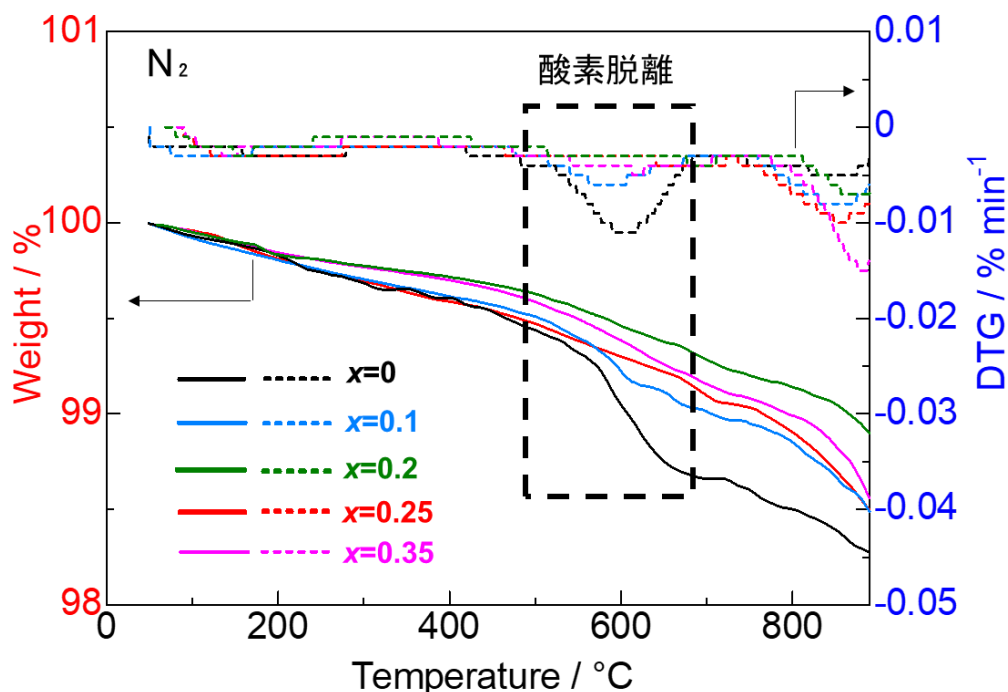


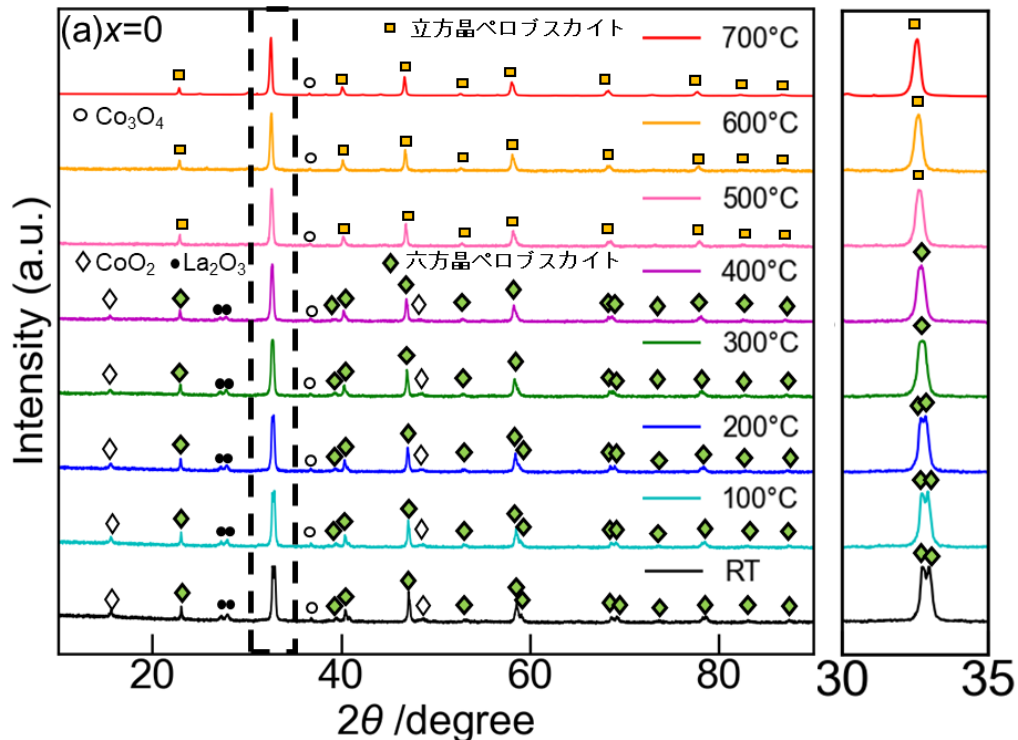
Fig. 4.1 TG 及び DTG の変化(N_2 雰囲気中)

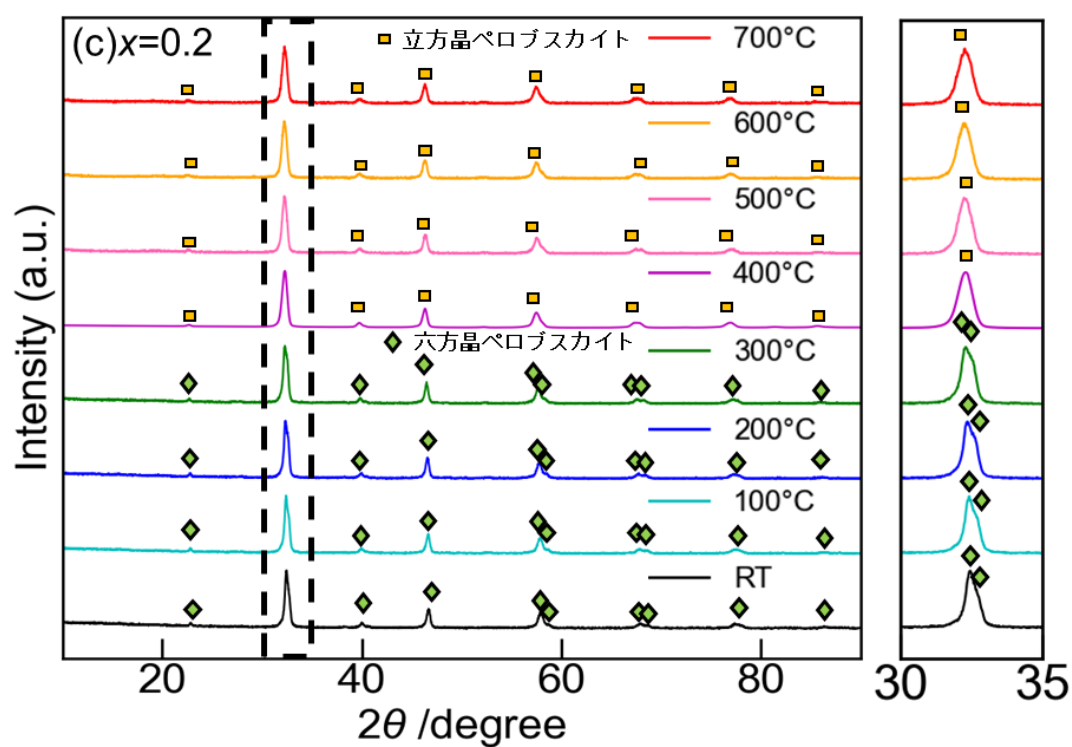
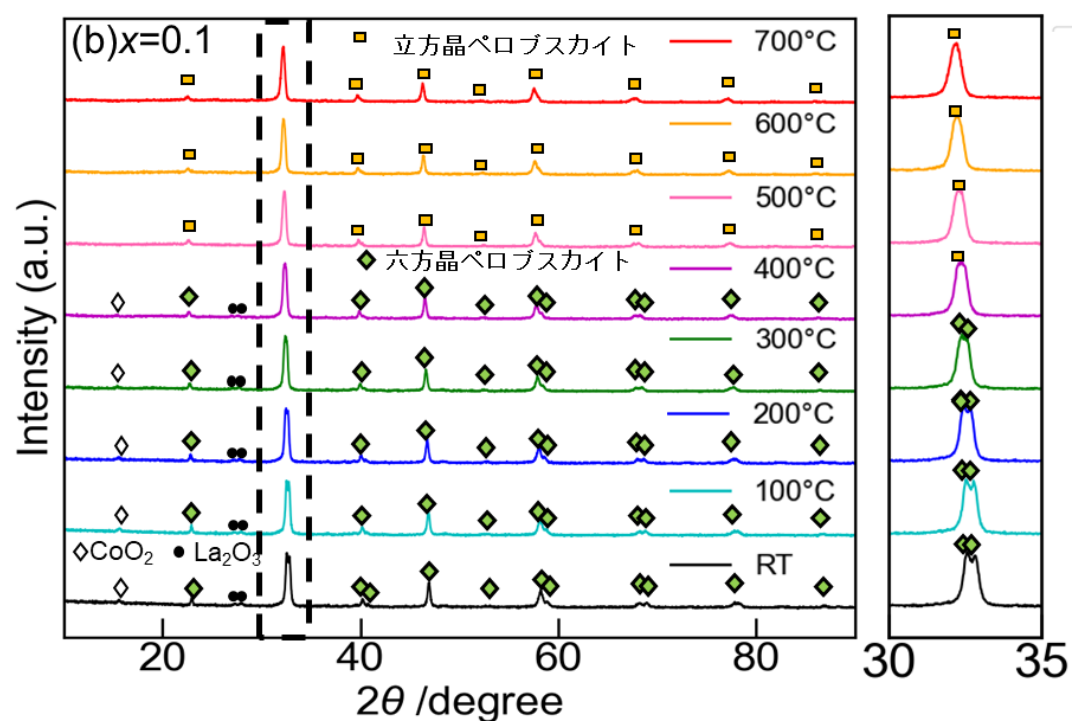
LSCF 系ペロブスカイト酸化物での酸素不定比性の差異は高温及び還元雰囲気中での重量減少で評価ができる。Fig. 4.1 の TG 及び DTG の結果に示すように Pt 無置換である $x=0$ では約 500°C 付近から顕著な重量減少が見られた。文献値でも同様の温度からの重量減少が確認されている[123]。一方で Pt 置換を行った組成では約 800°C から顕著な重量減少が見られ、Pt 置換の有無により重量減少の温度帯が異なることがわかった。これは Pt 置換による酸素欠陥量の減少を示唆していると考えられる。これは Co^{3+} サイトへの Pt^{4+} によって電荷補償の観点からも酸素欠陥の減少が考えられることと一致する。従って Pt 置換を行うと熱安定性が高く、酸素欠陥が減少している可能性が示唆された。

4.3 HT-XRD を用いた熱膨張係数の算出

$\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) について室温から 700°C まで 100°C ずつ昇温した際の高温 XRD 測定を行った。Fig. 4.2 に各組成の各温度帯の XRD パターンを示す。また Fig. 4.3 に温度変化に対する格子定数変化を示し、この傾きから式 (2.1) を用いて熱膨張係数 α を算出した。

高温 XRD 測定の XRD パターンから $x=0\sim 0.2$ において、室温では六方晶を有していたが 300°C もしくは 400°C 以上では立方晶に相転移する事がわかった。一方で $x=0.25-0.35$ は室温から高温帯まで立方晶を維持していた。また室温状態での Pt 置換依存でも Pt 置換量が増加するにつれ、同様に六方晶が立方晶に相転移している。つまり Pt 置換により熱安定性が向上しているといえる。これは前節で述べた TG の結果とも合致する。また 2.1 節で示した XRD には二次相として CoO_2 が見られなかったが、これは Co_3O_4 の分解だと考えられる。また $x=0-0.2$ では高温相では二次相が見られないのは高温状態における格子膨張に伴い La 及び Co 酸化物がペロブスカイト格子内に固溶している可能性がある。一方で $x=0.35$ には熱安定性の高い LaFeO_3 が高温状態においても存在していた。





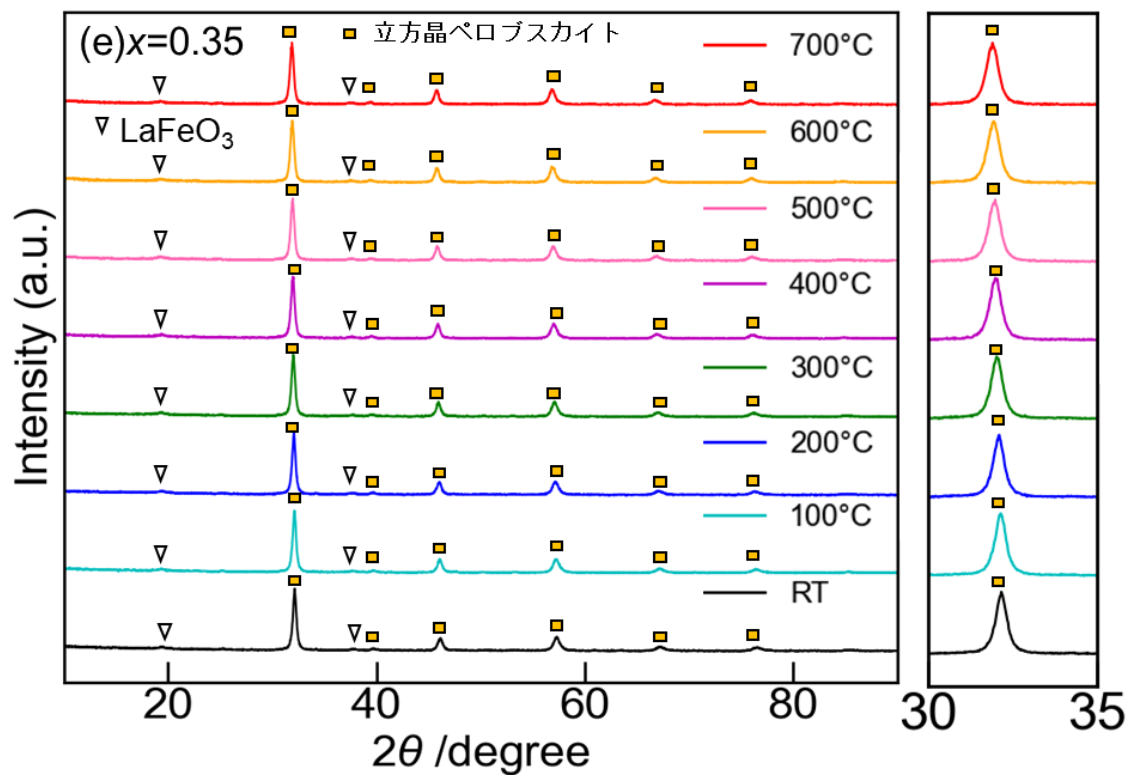
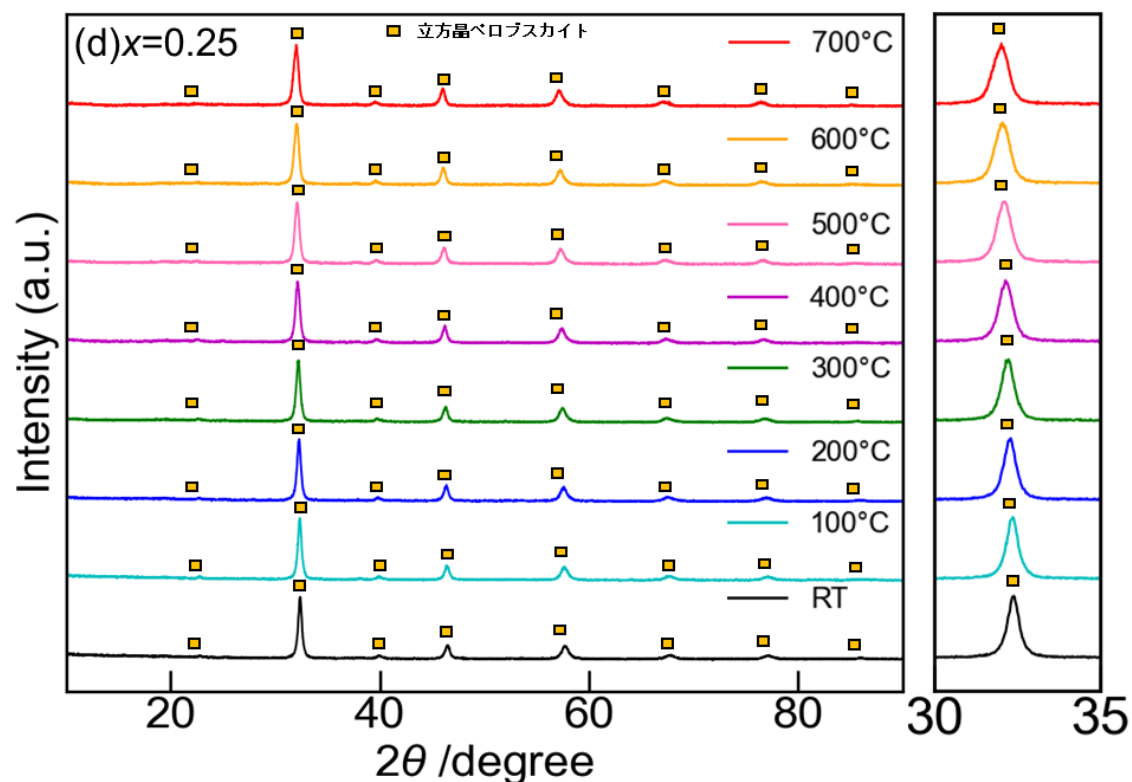


Fig. 4.2 LSC_{0.7-x}FP_x における高温相の XRD パターン
(a) $x=0$ (b) $x=0.1$ (c) $x=0.2$ (d) $x=0.25$ (e) $x=0.35$

次に高温 XRD のリートベルト解析から得られた格子定数の温度依存性の関係を Fig4.3、各組成における熱膨張係数を Table4.1 に示す。

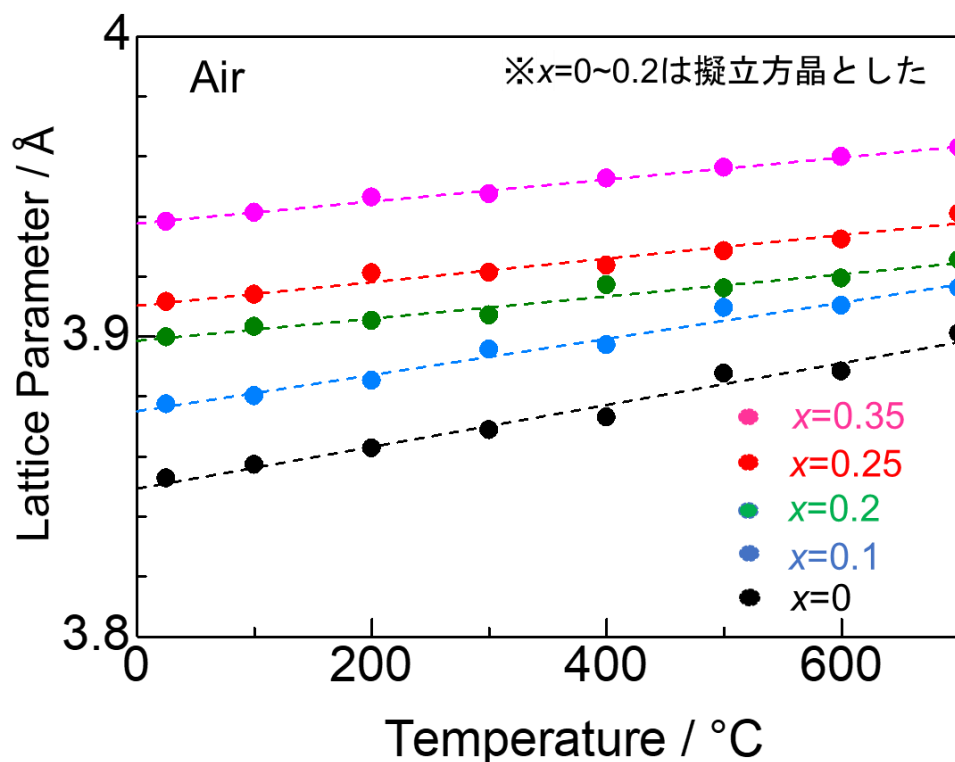


Fig. 4.3 LSC_{0.7-x}FP_xにおける格子定数の温度依存性

Table4.1 各組成における熱膨張係数のまとめ

x	$dL/dT(10^{-5})$	熱膨張係数 $\alpha(10^{-6}/K)$
0	6.97	18.1
0.1	6.03	15.6
0.2	3.69	9.46
0.25	3.92	10.0
0.35	3.65	9.27

熱膨張係数を算出する際、 $x=0-0.2$ は擬立方晶とした。式 (2.1) を用いて熱膨張係数を算出した所、Pt 置換量増加に伴い、熱膨張係数が低下する傾向が見られた。LSCF 系ペロブスカイト酸化物は「純粋な」熱膨張と化学膨張の 2 種類の膨張がある事が知られている[124]。純粋な熱膨張の場合、格子振動の活性化によるものである。一方で、化学膨張とは酸素不定比性に伴う膨張をあらわす。すなわち酸素欠陥量が多い構造は化学膨張を起こりやすいといえる。これは構造内に酸素欠陥があるとカチオン間の距離が近づき、カチオンどうしの反発が大きくなるためである。よって Pt 置換量増加に伴う熱膨張係数 α の低下は化学膨

張の低減によるものと考えられる。 Co^{3+} サイトに Pt^{4+} を置換すると電荷補償の観点からも酸素欠陥を減少させるため、化学膨張の抑制だと考えられる。

また熱膨張係数は電極/固体電解質間の接合や複合化を行う場合、熱膨張係数がある場合、電極のクラックや電極剥離といった機械的劣化が指摘されている。そのため熱膨張係数差が小さな材料が好まれる。酸素ポンプ用固体電解質 *c*-LSBO 及び中間層 SDC の熱膨張係数はそれぞれ $9.7 \times 10^{-6} / \text{K}$ (30°C - 1000°C)、 $11.4 \times 10^{-6} / \text{K}$ (50°C - 500°C)[125]である。そのため $x=0.2$ - 0.35 の熱膨張係数は非常に近い値を示し、電極/固体電解質の界面接合に有利な可能性があることが示唆された。

4.3Pt 置換に伴う焼結性評価

焼成後 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) に対し、ボールミル粉碎(3mm, 15h)を行い、焼結性評価用焼結体を 1200°C で焼結させ作製した。各組成において作製した焼結体表面の SEM 画像を Fig. 4.4 に、また相対密度の変化を Fig. 4.5 に示す。

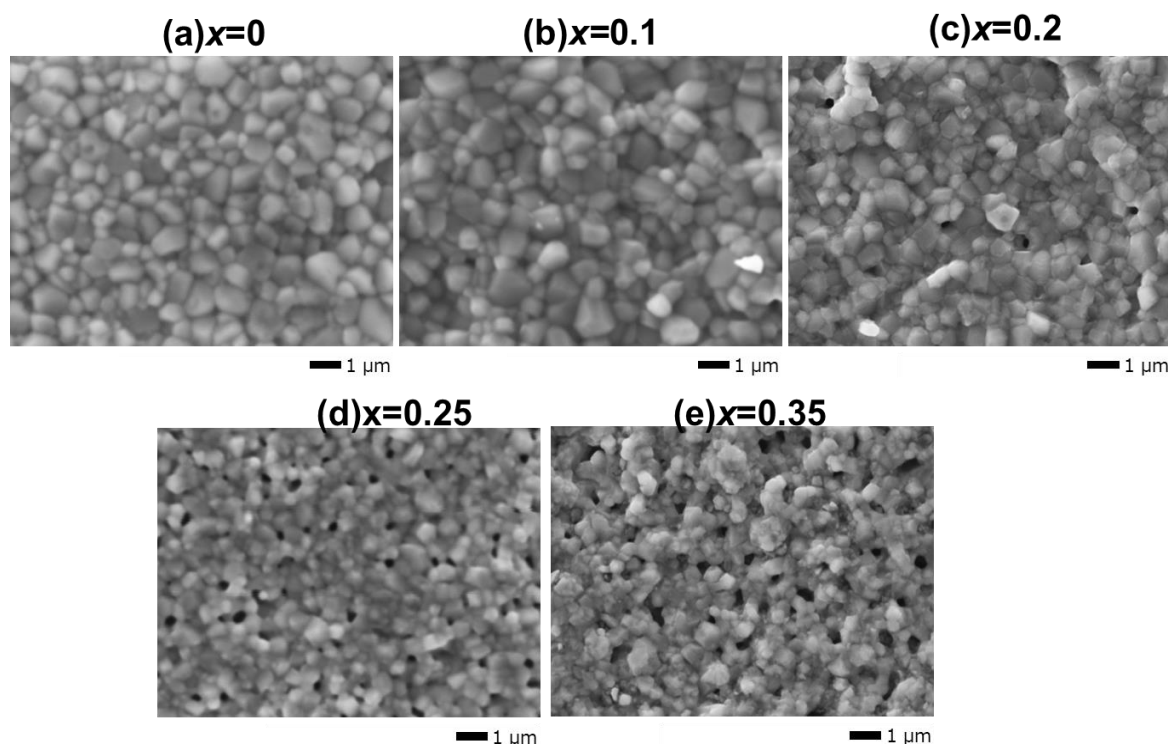


Fig. 4.4 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ を用いた 1200°C 焼結体の表面 SEM 画像
(a) $x=0$ (b) $x=0.1$ (c) $x=0.2$ (d) $x=0.25$ (e) $x=0.35$

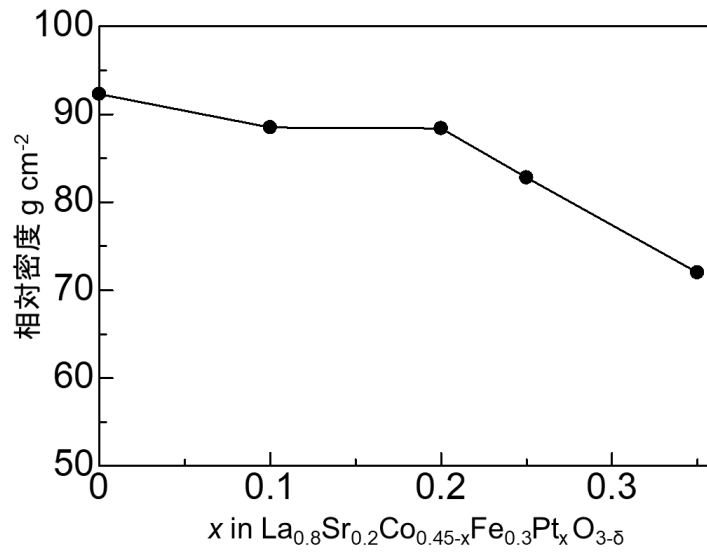


Fig. 4.5 Pt 置換依存性による相対密度変化

LSC_{0.7-x}FP_x($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)を 1200°Cで焼結を行うと Pt 組成が増加するにつれ粒成長が抑制され、開気孔部の割合が増加していく事から難焼結性を示す事がわかった。また Fig4.5 に示した相対密度でも同様の傾向が得られた。従って難焼結性を示した要因を調査するため、1200°C焼結体の表面を研磨した後の SEM-EDX 及び XRD を Fig. 4.6 及び Fig. 4.7 に示す。

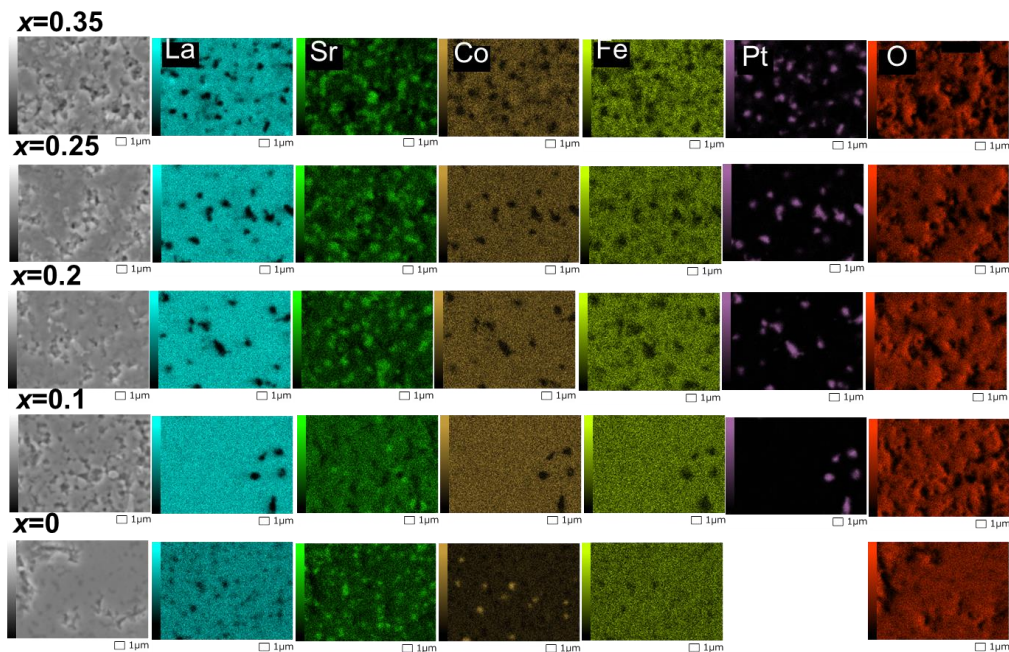


Fig. 4.6 研磨後の 1200°C焼結体の表面の SEM-EDX 像

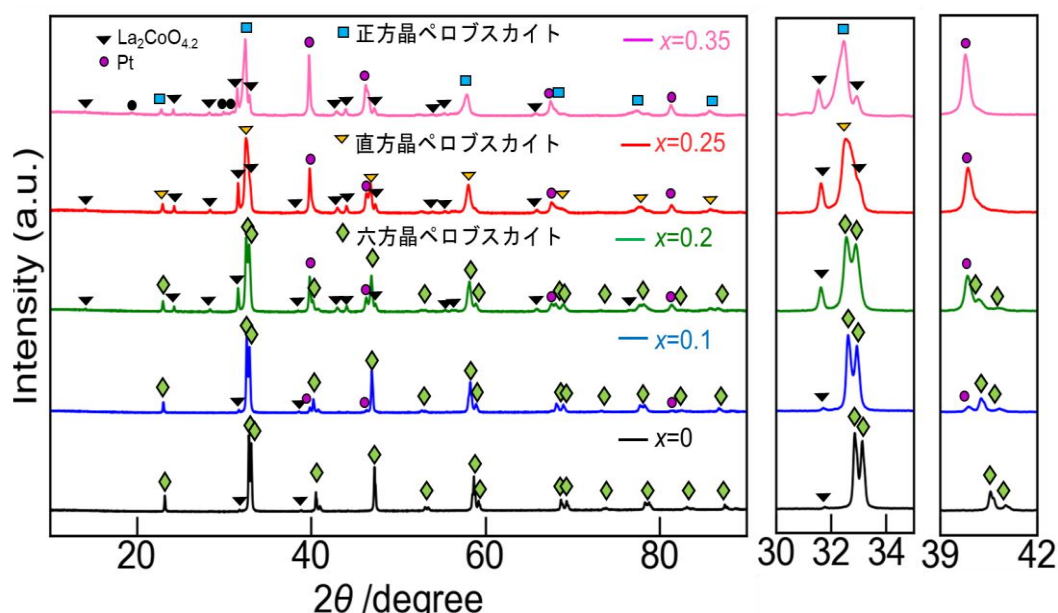


Fig. 4.7 メノウ粉碎を行った 1200°C焼結体粉末の XRD パターン

Fig. 3.5 及び Fig. 3.6 から 1200°C焼結すると、ペロブスカイト格子内から Pt 及び Sr が多数析出し、全組成において立方晶は確認されず、正方晶、直方晶、六方晶といった歪みがある結晶系に変化していた。また金属 Pt の析出量の増加は Pt 組成依存性に依拠して増加している事が XRD において約 40°のピーク強度の増加及び SEM-EDX の Pt 濃縮相の増加から読み取れる。従って難焼結性はペロブスカイト格子内に固溶していた Pt が多数析出し、金属 Pt として相を形成したと考えられる。金属 Pt は融点が 1769°Cと高温であるため 1200°Cでは拡散が小さいと予想される。Pt 濃縮相の形成は焼結過程での物質移動に伴う元素拡散にて $\text{Pt}^{4+} > \text{Co}^{3+}$ のイオン半径差により、イオン半径が大きな Pt^{4+} が優先的に析出したためと考えられる。また $x=0$ では Co 濃縮相が見られたが $x=0.1$ 以上では見られなかった。Fig. 3.2 で示した 900°C焼成後の XRD ピークで $x=0$ のみ Co_3O_4 のピークが見られたので不純物相として凝集した可能性が考えられる。

4.4 酸素ポンプ作動温度帯における電子伝導性

$\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) における酸素ポンプ作動温度帯での電子伝導度を調査するため、電子伝導性評価用焼結体を電極焼き付け温度である 900°C(大気中、5h、昇温速度:5°C/min)で焼結を行い、棒状に切断した。その後 Pt 電極を焼き付け、4 端子法を用いて酸素ポンプ作動温度帯(400-600°C)、酸素濃度 2-100%で測定した。Fig. 4.8 に 900°C焼結後の相対密度、Fig. 4.9 に各温度での電子伝導性の酸素分圧依存性、Fig. 4.10 に酸素濃度 21%中で測定した Pt 組成依存性に伴う電子伝導度の変化をそれぞれ示す。

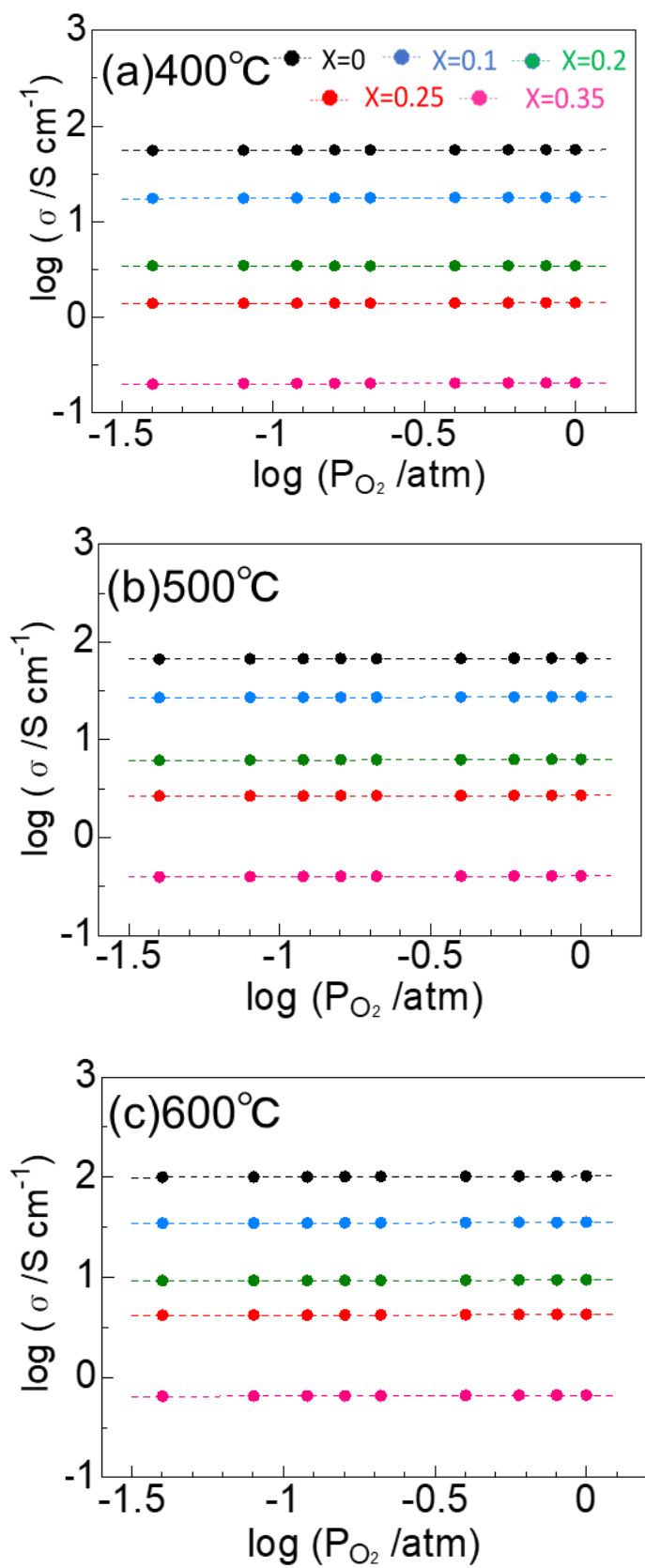


Fig. 4.8 電子伝導度の酸素分圧依存性(a)400°C(b)500°C(c)600°C

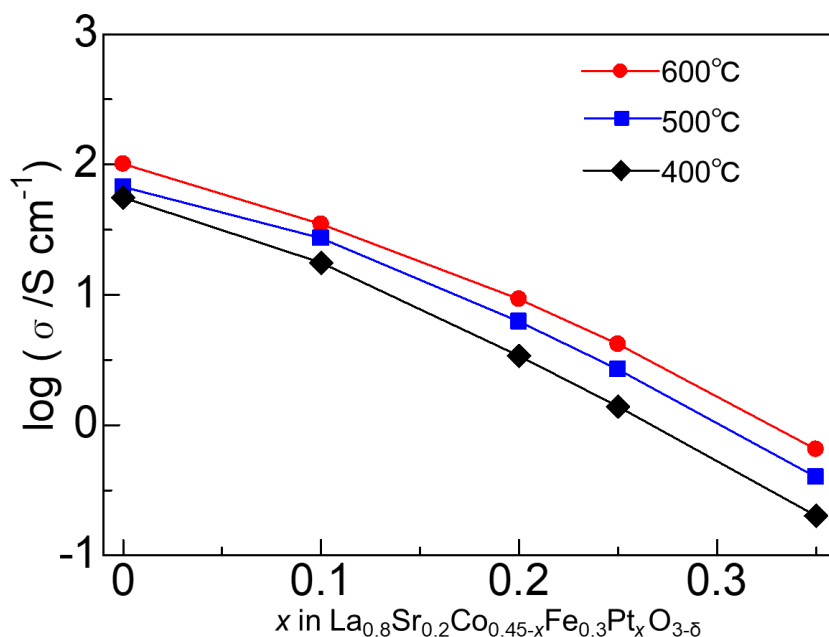


Fig. 4.9 電子伝導度の Pt 組成依存性(酸素濃度 21%、400°C-600°C)

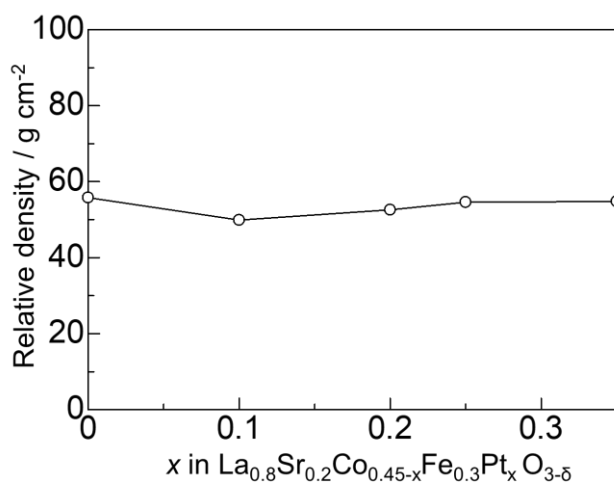


Fig. 4.10 900°C焼結体の Pt 組成依存性

Fig. 4.10 より相対密度は全組成で約 50-55%と 900°Cでは焼結がほぼ等しく進行していないことが読み取れる。また Fig. 4.9 より $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) での電子伝導性は 400°C-600°Cの温度で酸素分圧依存性が無かった。混合伝導体の場合、イオン伝導及びホール・電子伝導であるため、Fig. 4.11 の黄色の線で示したような曲線が表れ、酸素分圧依存性を示す。また電子伝導度が酸素分圧に対し $1/4$ 乗になるときは p 型混合伝導、 $-1/4$ 乗になるときは n 型混合伝導、p 型伝導と n 型伝導の中間領域は酸素分圧依存性がないイオン伝導領域を示す[106]。ま

た半導体的な酸化物では、酸素分圧に対し $1/6$ 乗になるときは p 型伝導、 $-1/6$ 乗になるときは n 型伝導を示す。キャリアである電子またはホールが過剰にある金属的な酸化物は酸素分圧依存性を示さない[126]。よって金属的な酸化物だと考えられる。一方で Fig. 4.9 では温度上昇に伴い、やや電子伝導度が上がった。金属的な酸化物は温度上昇により、高濃度のキャリア間の衝突頻度が増すため電子伝導率が低下する傾向がある[127]。一方で半導体的な酸化物は温度が上昇するにつれ、伝導性が上がる傾向にある。そのため金属的な酸化物と半導体的な酸化物の中間に位置する酸化物だと考えられる

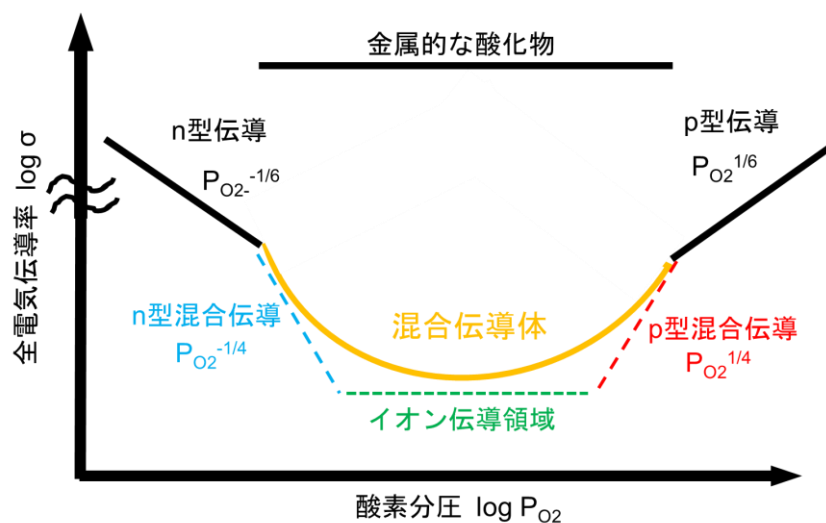


Fig. 4.11 全電気伝導率と酸素分圧の関係のモデル図

また Fig. 4.8 及び Fig. 4.9 において、電子伝導率の Pt 組成依存性も見られ Pt 置換量が増加するにつれ伝導率が低下した。Pt 置換による電子伝導性低下の要因を調査するため 900°C で焼結させた焼結体の XRD 及び表面の SEM-EDX 観察を行った。その結果を Fig. 4.12 及び Fig. 4.13 に示す。

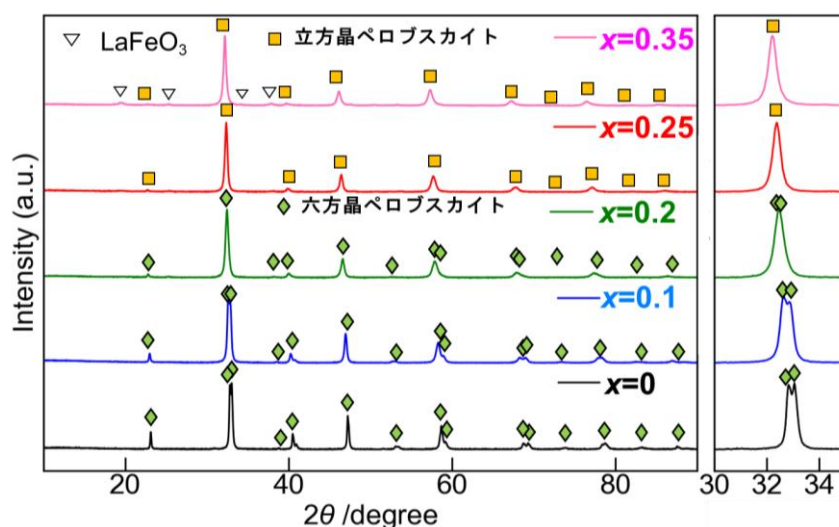


Fig. 4.12 メノウ粉碎後の 900°C焼結体の XRD パターン

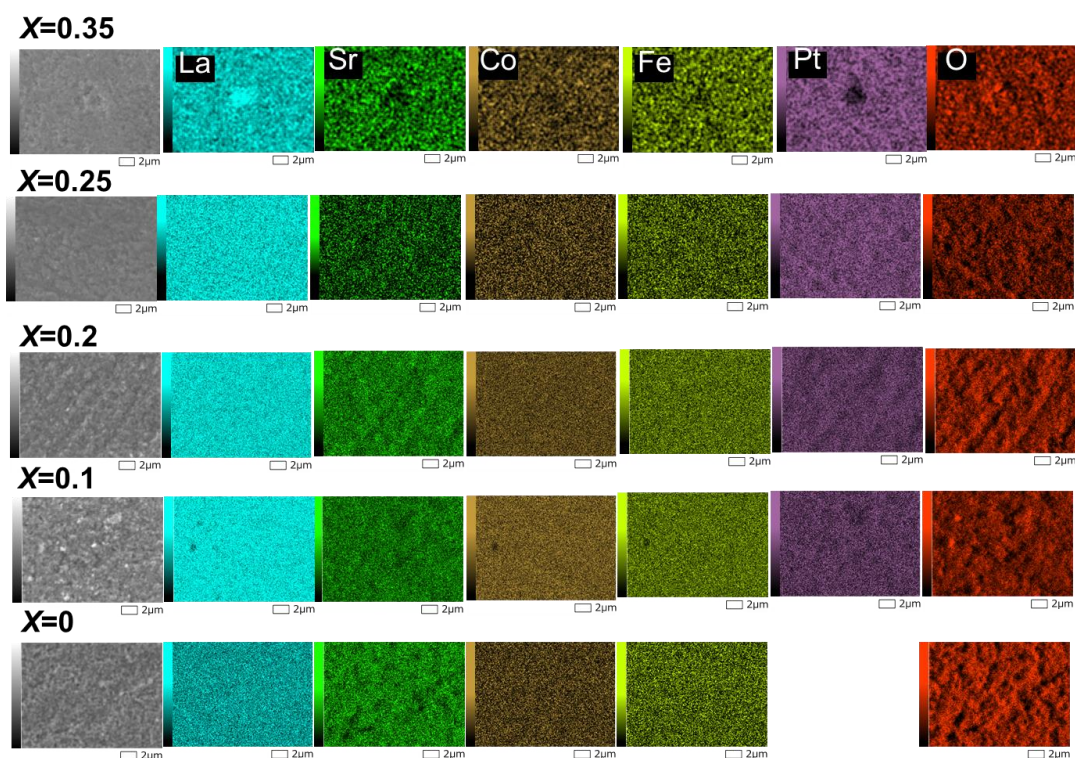


Fig. 4.13 900°C焼結体の表面の SEM-EDX 像

Fig. 4.12 の 900°C焼結体の XRD では、AMP 合成後での焼成後粉末の XRD と同じ構造であり、 $x=0-0.25$ では単層ペロブスカイト酸化物を形成していた。一方で $x=0.35$ では、焼成粉末後の XRD で見られた LaFeO_3 が 900°C焼結体の粉末にも含まれていた。Fig. 4.13 の SEM-EDX では $x=0.35$ では La 濃縮相が見られ、XRD で見られた LaFeO_3 の可能性が高い。その他の組成では特に濃縮相が

見られなかった。従って $x=0-0.25$ においては二次相の形成による電子伝導性の低下ではないことがわかった。

Pt 置換は Co サイトに対し行ったため、イオン半径差(d 軌道の大きさ)によるものだと考えられる。Co³⁺は 3d⁶ 軌道、Pt⁴⁺は 5d⁶ 軌道を取り、d 軌道の大きさが異なる。一般的にペロブスカイト型酸化物の電子伝導性は正八面体の中心にある遷移金属イオンの 2 つの縮退した d 電子軌道(t_{2g} 準位、e_g 準位)の重なり方で議論される。金属的な酸化物は d 電子が非局在化する場合、半導体的な酸化物及び絶縁体は d 電子が局在化する事が知られている[128]。Pt 組成増加に伴う相転移により中心の八面体の結合角が変化し、d 電子が局在化する傾向へと変化している可能性があると考えられる

4.5 本章のまとめ

本章では熱安定性として Pt 置換ペロブスカイト酸化物 LSC_{0.7-x}FP_x($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)において TG による酸素欠陥量の差異、さらに高温 XRD から高温状態の結晶構造及び熱膨張係数の算出を用いて熱安定性に関して評価した。その結果、Pt 置換量の増加により酸素欠陥が減少する傾向を見せた。

また Pt 置換量が多い $x=0.25-0.35$ では室温から高温帯において立方晶状態の安定化、及び化学膨張の抑制がおこる。そのため Pt 置換量増加に伴う電荷補償により構造内での酸素物イオンも増加している可能性がある。それに伴い、室温から高温状態で安定な立方晶状態に構造的に変化したと考えられる。

また電子伝導性では主に酸素分圧依存性、温度依存性、Pt 組成依存性の 3 つ依存性から考察し、混合伝導体、金属的な酸化物、半導体的な酸化物のいずれかについて考察した。その結果 Pt 置換を行うと半導体領域に近い金属的な酸化物の性質を示した。

第 5 章

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}(x=0,0.1,0.2,0.25,0.35)$

を用いた対称セルの電気化学特性

- 5.1 緒言
- 5.2 分極曲線及びインピーダンスの変化
- 5.3 セル断面観察による元素分布評価
- 5.4 熱膨張係数差による電極特性評価
- 5.5 本章のまとめ

5.1 緒言

第 5 章では $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) を対称セルに適用し、直流電圧印加試験(600°C 、Air)及び交流インピーダンス測定を行い電極特性の評価を行った。また電極焼き付け時、Pt 焼き付け時、電気化学測定後での対称セルの断面に対し SEM-EDX を用いて元素分布評価を行い、各焼き付けプロセスでの電極層内の濃縮相の変化について調査した。

5.2 分極曲線及びインピーダンスの変化

$\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) を用いたセルで直流印加試験(600°C 、Air)を行った結果を Fig. 5.1 に示す。X 軸は電圧[V]、Y 軸に電流密度 [mA cm^{-2}]、R 軸に式 (2.7) から算出した単位面積当たりの酸素透過流量[を示す。また Fig. 5.2 に開回路電圧時のナイキストプロット、Fig. 5.3 にフィッティングから算出した接触抵抗、界面抵抗、分極抵抗の値をそれぞれ示す。

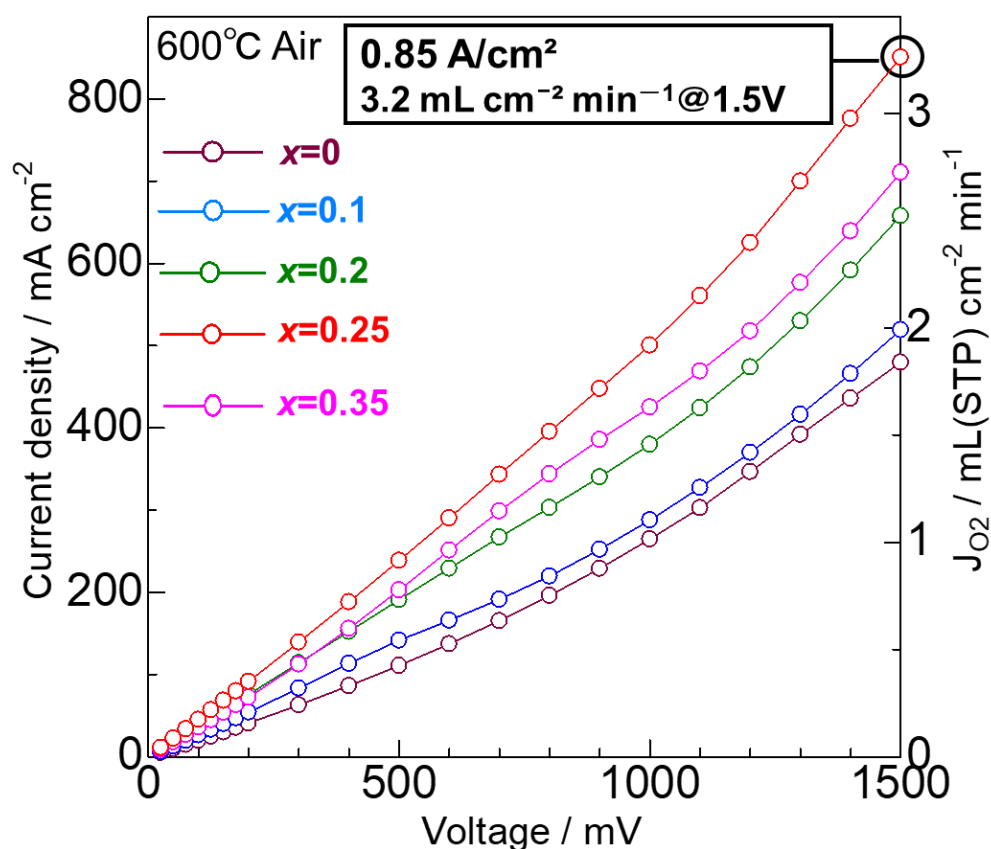


Fig. 5.1 I-V プロット(600°C 、Air)

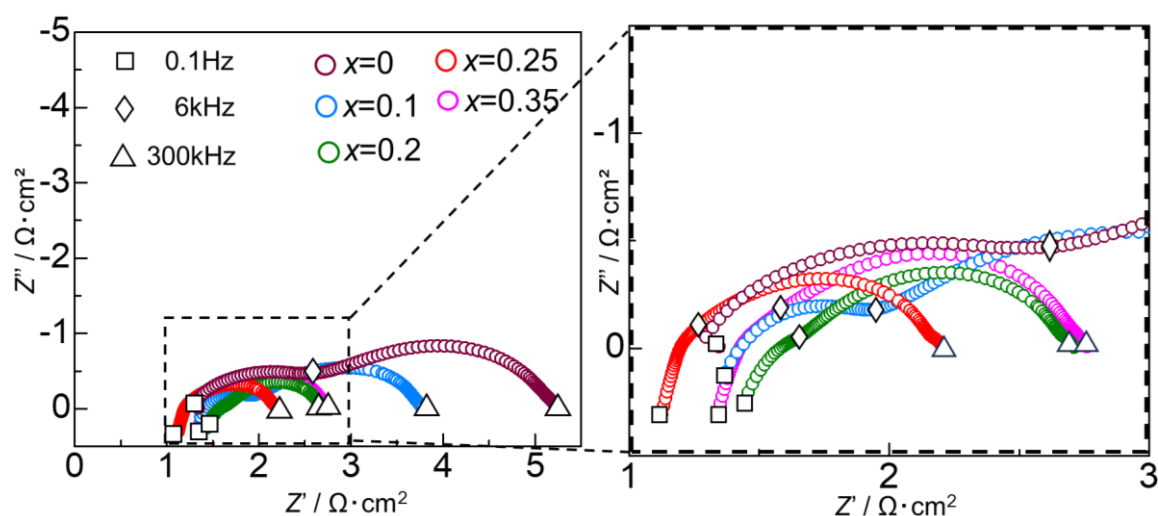


Fig. 5.2 開回路電圧(OCV)時のナイキストプロット

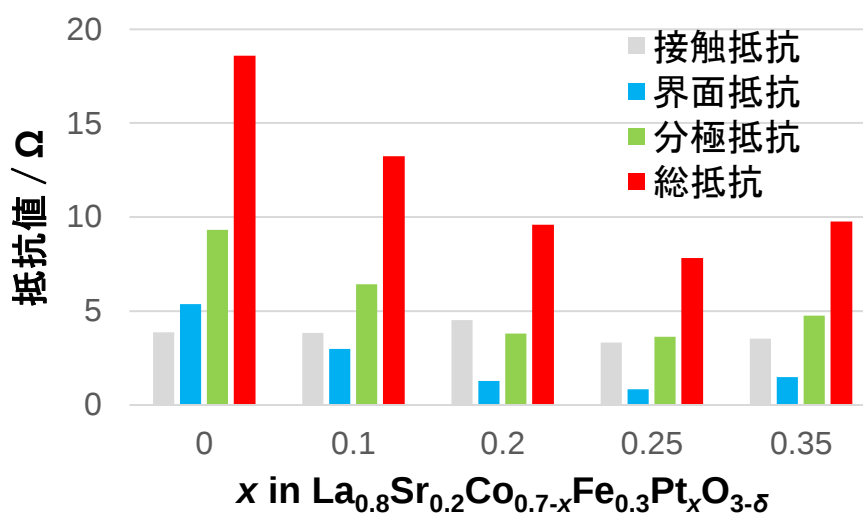


Fig. 5.3 各抵抗成分の Pt 組成依存性

Fig. 5.1 より $x=0-0.25$ までは電流密度が増加しつつ、 $x=0.35$ では $x=0.25$ に比べ電流密度が低下した。また $x=0.25$ は特異的に低電位から高電位まで常に高い電流密度を推移し、1.5V 印加時 $0.85\text{A}/\text{cm}^2$ と最も高い電極活性を示しました。また Fig. 5.2 に示した開回路電圧時(OCV)のナイキストプロットでも Pt 組成が増加するにつれ抵抗成分が減少する傾向が見られ、Fig. 5.3 にフィッティングから求めた各抵抗成分において、接触抵抗は全組成でほぼ変化がなかった。一方で界面抵抗及び分極抵抗の減少は Pt 組成依存性があり、 $x=0-0.2$ では Pt 組成が増加するにつれ減少した。従ってこれら抵抗成分の要因を調査するため、セル断面に対し元素分析を行った。

5.3 セル断面観察による元素分布評価

対称セルにおいてペロブスカイト型酸化物電極焼き付け後、及び電極上に Pt 焼き付けを行った後の SEM-EDX 画像を Fig. 5.4 及び Fig. 5.5 にそれぞれ示す。

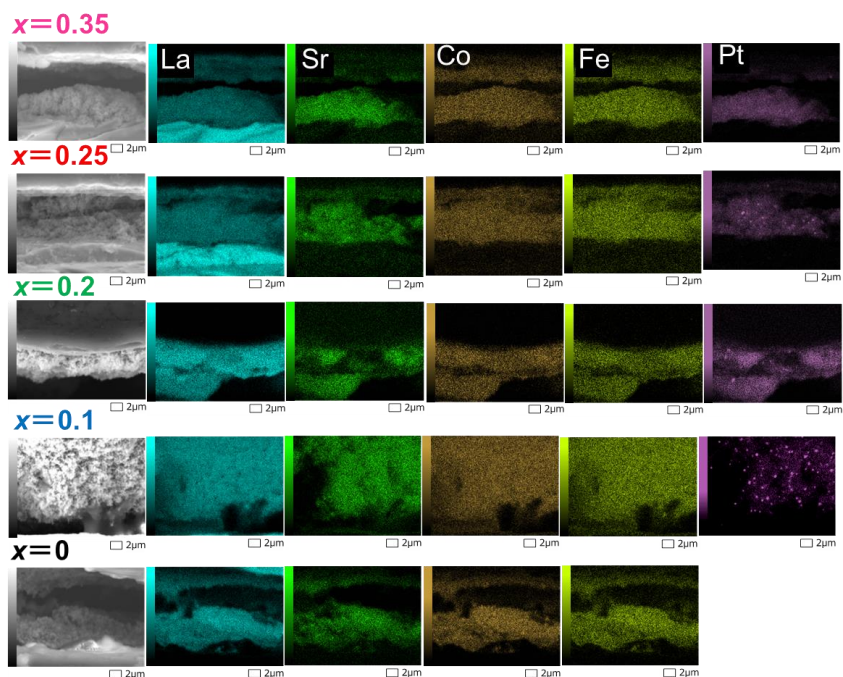


Fig. 5.4 ペロブスカイト型酸化物電極のみを焼き付け後の SEM-EDX 像

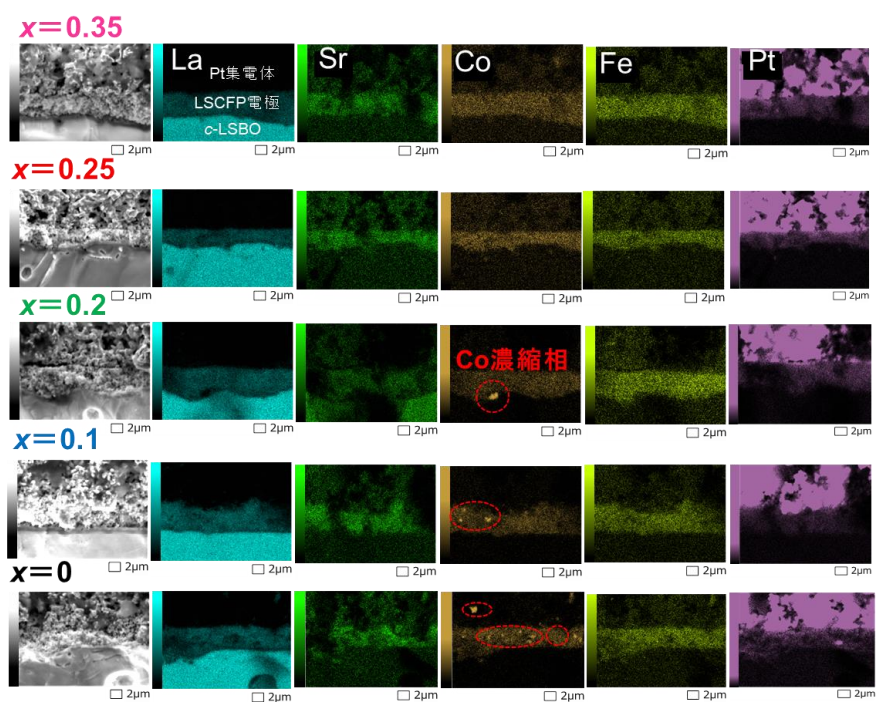


Fig. 5.5 電極上に Pt 集電層を焼き付け後のセル断面の SEM-EDX 像

Fig. 5.4 と Fig. 5.5 を比較すると、ペロブスカイト型酸化物電極のみを焼き付けた場合、 $x=0.1$ 以外は Co 濃縮が見られなかったが、 $x=0-0.2$ において Pt 焼き付け後には Co 濃縮相が見られた。 $x=0.1$ の電極のみを焼き付けた場合に Co 濃縮が見られたのは焼成粉末由来であり、Fig. 3.1 でも XRD に Co_3O_4 が見られた。また $x=0.1$ において電極のみを焼き付けた場合、顕著に Pt 濃縮相が見られたが、同じ組成において Pt 焼き付け後には Pt 濃縮相が見られなかった。4.3 節で Pt 置換により立方晶状態が安定化することを高温 XRD から言及した。すなわち、 $x=0-0.2$ の時は電極内の Pt 含有量が少ない。物質の濃度勾配が存在する場合、拡散がおきる。そのため Pt 集電層からの Pt 拡散により、高温状態で相転移した立方晶を安定化させるため拡散してきた Pt が置換し、Co を脱離する。よって Co 濃縮相の形成がおこる。一方で $x=0.25$ 以上の場合、既に AMP 合成時にペロブスカイト格子内に Pt が多数置換し、室温において立方晶が既に安定化していると考えられる。そのため更なる Pt 置換が起こらず構造から Co の脱離も起こらない。よって Co 濃縮相の形成が起きないと考えられる。これは Fig. 5.4 及び Fig. 5.5 を比較すると $x=0-0.2$ において、電極のみは Co 濃縮がなく Pt 濃縮相が多数あるが、電極上に Pt 集電層焼き付け後では、反対に Co 濃縮相があり、Pt 濃縮相がほとんどないことから同様の結果を示している。

5.4 熱膨張係数差による電極特性評価

複数の材料を用いて素子化を行う場合、材料界面で発生する機械的な相互作用の考慮が必要となる。固体電解質と電極の界面接合においても高温動作中及び電極焼き付け時において、Fig. 5.6 に示すような熱膨張係数の差により電極剝離やクラックといった機械的劣化に伴う電極特性の低下が生じることが知られている。そのため固体電解質の熱膨張係数に近い熱膨張係数を持つ電極が望まれる。従って今回、高温 XRD から得られる各温度帯での格子定数から式 2.1 を用いて $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) の熱膨張係数を調査し、固体電解質である *c*-LSBO、また中間層である SDC との熱膨張係数差を比較し電極特性に与える影響について考察する。よって各 Pt 組成における既報の *c*-LSBO 及び SDC[129]との熱膨張係数差と電流密度の関係を Fig. 5.7 に示す。

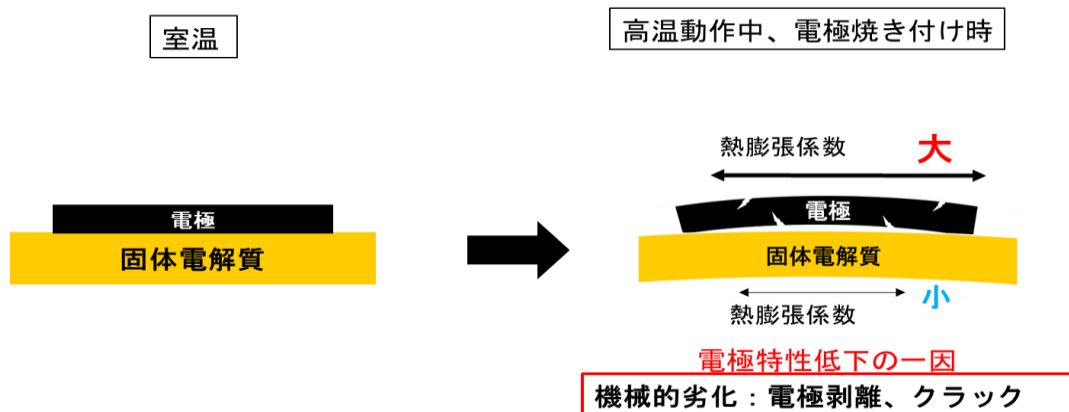


Fig. 5.6 熱膨張係数の差による機械的劣化のメカニズム

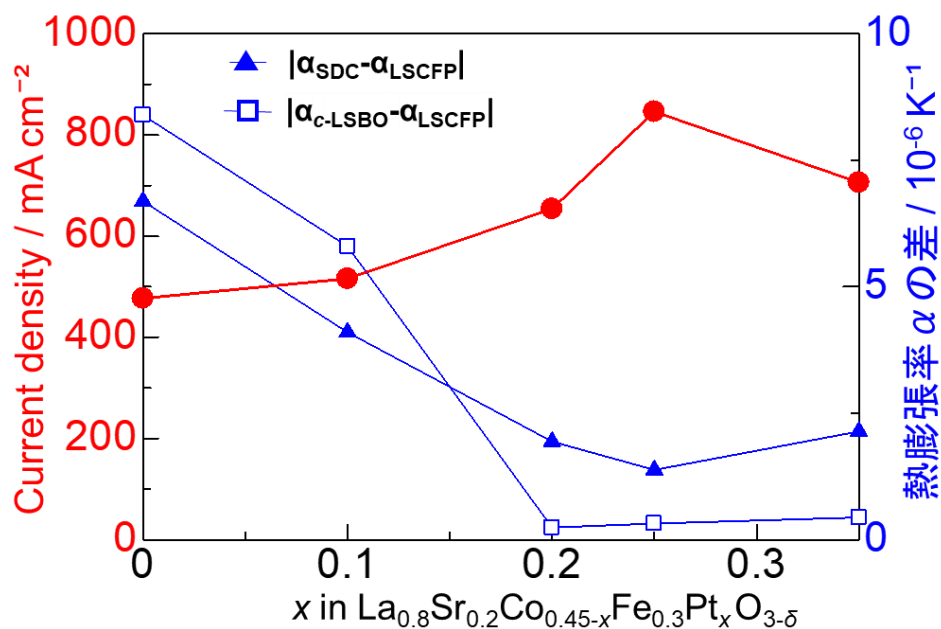


Fig. 5.7 熱膨張係数差と電流密度の関係

Fig. 5.7 に示した $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FP}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) と c-LSBO 及び SDC との熱膨張係数差において $x=0.2$ 以上では熱膨張係数差が 0 に近づいた。これは 4.2 節より酸素不定比性による化学膨張について言及した通り、 Co^{3+} サイトへの Pt^{4+} が置換するため酸素欠陥が減少する方向に行く。そのため酸素不定比性が小さくなり化学膨張が抑制される。従ってこの熱膨張係数差が 0 に近づき電極特性が向上した一因とも考えられる。

5.5 本章のまとめ

LSC_{0.7-x}FP_x($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$)を対称セルに適用し、直流電圧印加試験(600°C、Air)及び交流インピーダンス測定を行い電極特性の評価を行った。その結果、直流印加試験で、 $x=0.25$ が低電位から高電位にかけて、特異的に最も高い電流密度及び単位面積当たりの酸素透過流量を示した。また OCV における交流インピーダンスにおいても $x=0.25$ が最も総抵抗が小さく、Pt 組成が増加するにつれ分極抵抗及び界面抵抗が減少する傾向を示した。

さらに SEM-EDX による対称セルの断面観察では、電極のみの場合、Co 濃縮相が見られない一方 Pt 焼き付け後においては反対に Co 濃縮相形が見られた。そのため $x=0.25$ 以上では Co 濃縮相形成が抑制されているため分極抵抗及び界面抵抗を減少させたといえる。分極抵抗では、電極反応である酸素交換反応を阻害する Co 濃縮相の抑制により電極内の反応場が増加したと考えられる。また Co 濃縮相の形成が抑制されるにつれ、Co 濃縮相とペロブスカイト相の界面が減少する点、さらに熱膨張係数差が縮まり、機械的な電極劣化も抑制される可能性が示唆される点が考えられる。

第 6 章

LSCNF と中間層を用いた コンポジット電極の作製に向けた 結晶構造に基づく反応性評価

6.1 緒言

6.2 各合成方法における結晶構造及び元素分布評価

6.3 本章のまとめ

6.1 緒言

電極/固体電解質/気相間の三相界面では酸素交換反応が発生し、固体電解質中の伝導キャリアである酸化物イオンが生成する。三相界面の密度が増加する事で電極反応が促進し、電極性能が向上することが知られている[]。そのためより電極反応の反応場である三相界面の密度増加の手法として電極材料のコンポジットが挙げられる。従って第7章では従来から用いられていたペロブスカイト型酸化物電極の一種である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCNF) と中間層である $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) または $\text{La}_{0.49}\text{Ce}_{0.49}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ (LSDC) のコンポジットを複数の合成手法を用いて作製した。そして LSCNF と SDC、LSCNF と LSDC 間の反応性を XRD 及び SEM-EDX により評価した。

6.2 各合成方法における結晶構造及び元素分布評価

LSCNF と SDC を用いた SDC 混合合成、機械混合そして LSCNF と LSDC を用いた AMP 一括合成、機械混合で得た前駆体を 900°C 焼成した後の XRD パターンを Fig.7.1 に示す。また Fig.7.2-7.5 に各合成での 900°C 焼成粉末の SEM-EDX 像を示す。

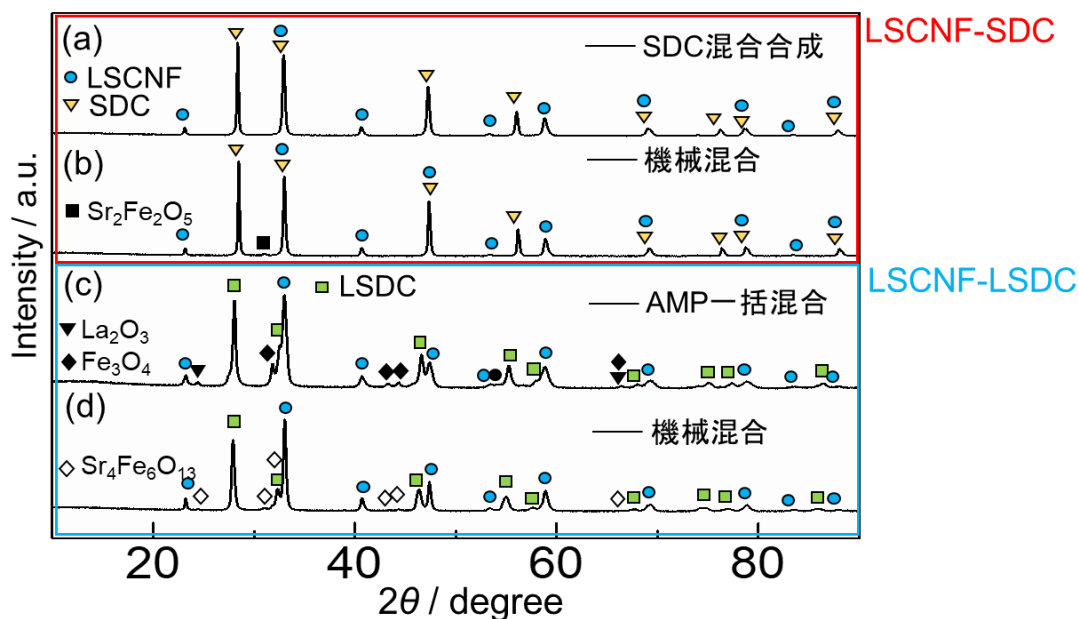


Fig. 6.1 LSCNF-SDC 及び LSCNF-LSDC コンポジットの各合成方法における XRD パターン (a) SDC 混合合成 (b) 機械混合 (c) AMP 一括混合 (d) 機械混合

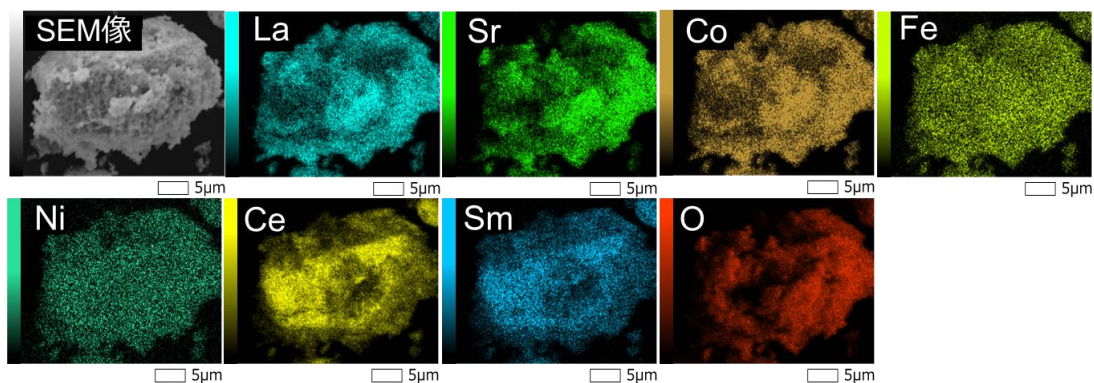


Fig. 6.2 LSCNF-SDC(SDC 混合合成)の焼成粉末の SEM-EDX 像

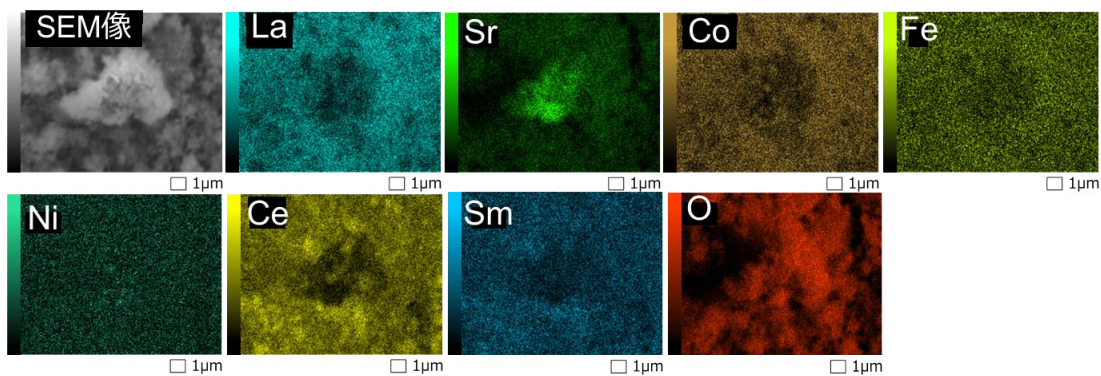


Fig. 6.3 LSCNF-SDC(機械混合)の焼成粉末の SEM-EDX 像

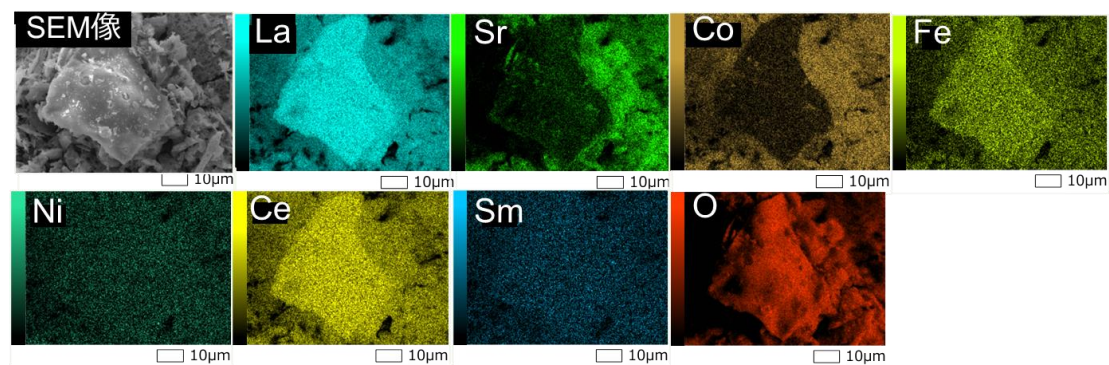


Fig. 6.4 LSCNF-LSDC(AMP 一括合成)の焼成粉末の SEM-EDX 像

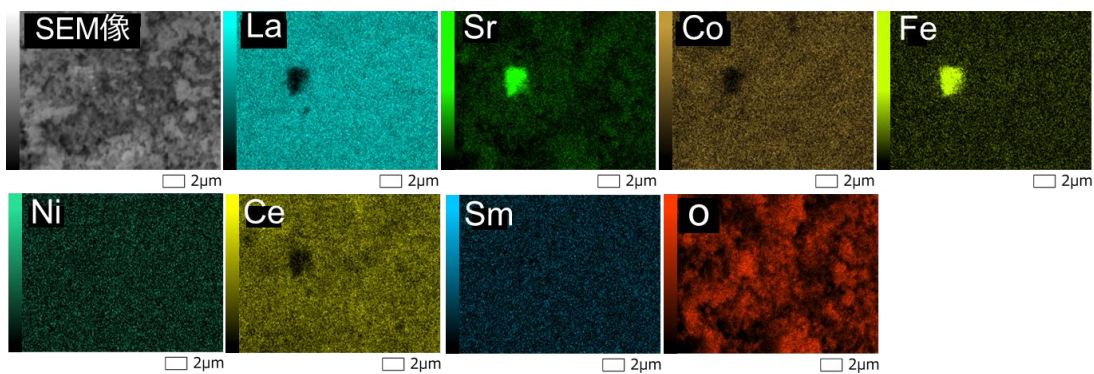


Fig. 6.5 LSCNF-LSDC(機械混合)の焼成粉末の SEM-EDX 像

Fig. 6.1 より SDC 混合合成を行った LSCNF-SDC のみ LSCNF と SDC の 2 相がそれぞれ単層で存在していた。Fig. 6.2 においても LSCNF の凝集体内に SDC が混ざり、第二相を示唆するような濃縮相は見られなかった。一方でそれ以外の合成方法では不純物相が多数できた。LSCNF-SDC、LSCNF-LSDC の機械混合を比較すると LSCNF-SDC の方が、比較的反応性が低いことが読み取れる。LSCNF と LSDC は La の濃度勾配が小さいため熱力学的に安定だと予想に反する結果となったこれは Fig. 6.3 及び Fig. 6.5 に示すように Sr もしくは Fe 系酸化物を形成している点から、LSCNF の熱安定性が低く、分解している可能性が高い。そのため SDC 中の存在する La 量により LSCNF との反応性が変化している可能性がある。

6.3 本章のまとめ

LSCNF と SDC または LSDC との反応性の結果の一覧を Fig7.6 に示す。

	LSCNF-LSDC		LSCNF-SDC	
合成方法	機械混合	AMP一括合成	機械混合	SDC混合合成
2相間の反応性	高	高	中	低
不純物相	有	有	有	無
コンポジットの作製	×	×	×	○

Fig. 6.6 各合成方法での反応性、不純物相の有無、コンポジット作製の結果

Fig. 6.6 より LSCNF-SDC での SDC 混合合成では LSCNF と SDC 間の反応性が低いために不純物相も形成されないことからコンポジット作製に最も適していると分かった。また今後はより LSCNF と SDC がナノレベルでのコンポジットを行うためにも粉砕した SDC を用いてコンポジット作製を行った上でセル上に焼き付けた際の反応性も考慮した電極開発が必要になると考えられる。

第 7 章

総括

- 7.1 総括
- 7.2 今後の展望

7.1 総括

酸化物イオン伝導体を用いた酸素ポンプは、電圧を印可することで電気化学的に酸素のみを分離できるため、医療用の小型酸素濃縮装置として応用が期待されている。これまでに、我々は、400°Cにおいて 16 mS cm^{-1} と高い酸化物イオン伝導を示す *c* 軸配向アパタイト型ボロン置換ランタンシリケート (c-LSBO) を用いた酸素濃縮素子を検討してきた。中間層に Sm ドープ CeO_2 (SDC)、電極に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFN) を適用した対称セル型酸素分離素子が、直流電圧 1.5 V 印加下、600°Cにおいて、 $3.5 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ の酸素透過流量 (1.0 A cm^{-2}) と高い性能を有することを実証している。一方で電極内の元素分析により、電極内の推定組成が $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Bi}_{0.17}\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.28}\text{Ni}_{0.01}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_3$ であり、Pt 集電層からの Pt の拡散及び、Pt のペロブスカイト格子への置換が示唆された。しかしペロブスカイト型酸化物への Pt 置換の報告例は置換量約数%と微量置換が多く高濃度に置換させた報告例はない。そのため本研究では、酸素ポンプ用電極として高濃度 Pt 置換をペロブスカイト型酸化物に行い、酸素ポンプ用電極としての電極特性を調査した。更に Pt 置換ペロブスカイト型酸化物の結晶構造、価数、電子伝導性、熱安定性といった材料物性についても調査した。

第 3 章では Pt 置換 LaSrCoFe 系ペロブスカイト型酸化物である $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FPx}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$)、 $\text{LSC}_{0.75-y}\text{FyP}$ ($y=0, 0.3, 0.5, 0.7$)、 LzS1-zCFP ($z=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) を AMP 合成した。また XAFS 測定から各構成元素がペロブスカイト格子内での価数を特定し、各組成群において結晶構造及び濃縮相の調査を行った。B サイト組成変化の検討として Pt 置換量依存では、Pt 置換量が増加にするにつれ、六方晶から立方晶へと相転移が起こり、 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FPx}$ ($x=0.35$) まで Pt が固溶する事が明らかになった。一方で Fe 置換量依存では特異的に $\text{LSC}_{0.75-y}\text{FyP}$ ($y=0.3$) のみ Pt が固溶した。また A サイト組成変化の検討でも LzS1-zCFP ($z=0.6, 0.8$) において特異的に Pt が固溶し同様の傾向を示した。

第 4 章では本章では熱安定性として Pt 置換ペロブスカイト酸化物 $\text{LSC}_{0.7-x}\text{FPx}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.35$) において TG による酸素欠陥量の差異、さらに高温 XRD から高温状態の結晶構造及び熱膨張係数の算出を用いて熱安定性に関して評価した。その結果、Pt 置換量の増加により酸素欠陥が減少する傾向を見せた。また Pt 置換量が多い $x=0.25-0.35$ では室温から高温帯において立方晶状態の安定化、及び化学膨張の抑制がおこる。そのため Pt 置換量増加に伴う電荷補償により構造内での酸素物イオンも増加している可能性がある。それに伴い、室温から高温状態で安定な立方晶状態に構造的に変化したと考えられる。また電子伝導

性では主に酸素分圧依存性、温度依存性、Pt 組成依存性の 3 つ依存性から考察し、混合伝導体、金属的な酸化物、半導体的な酸化物のいずれかについて考察した。その結果 Pt 置換を行うと半導体領域に近い金属的な酸化物の性質を示した。

第 5 章では LSC0.7-xFPx ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) を対称セルに適用し、直流電圧印加試験 (600°C 、Air) 及び交流インピーダンス測定を行い電極特性の評価を行った。その結果、直流印加試験で、 $x=0.25$ が低電位から高電位にかけて、特異的に最も高い電流密度及び単位面積当たりの酸素透過流量を示した。また OCV における交流インピーダンスにおいても $x=0.25$ が最も総抵抗が小さく、Pt 組成が増加するにつれ分極抵抗及び界面抵抗が減少する傾向を示した。

さらに SEM-EDX による対称セルの断面観察では、電極のみの場合、Co 濃縮相が見られない一方 Pt 焼き付け後においては反対に Co 濃縮相形が見られた。そのため $x=0.25$ 以上では Co 濃縮相形成が抑制されているため分極抵抗及び界面抵抗を減少させたといえる。分極抵抗では、電極反応である酸素交換反応を阻害する Co 濃縮相の抑制により電極内の反応場が増加したと考えられる。

また Co 濃縮相の形成が抑制されるにつれ、Co 濃縮相とペロブスカイト相の界面が減少する点、さらに熱膨張係数差が縮まり、機械的な電極劣化も抑制される可能性が示唆された。

第 6 章では LSCNF 及び SDC、LSDC の反応性では LSCNF-SDC での SDC 混合合成では LSCNF と SDC 間の反応性が最も低くコンポジット作製に最も適していることが分かった。

以上より $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.75-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,0.1,0.2,0.25,0.35$) 粉末及びこの電極を用いた対称セルを作製し、電極特性の変化を解明した。その結果、Pt 置換効果による電極活性向上の理由として①Pt 集電層からの Pt 拡散に伴う Co 濃縮相形成抑制、②室温から電気化学測定温度域までの立方晶構造の安定化、③立方晶構造安定化に伴う化学膨張の抑制があることが明らかになった。よって高濃度貴金属置換ペロブスカイト酸化物による電極性能向上の可能性が示す事ができた。

7.2 今後の展望

本研究では、酸素ポンプの更なる高性能化に向けて、高濃度 Pt 置換ペロブスカイト型酸化物を用いることで電極性能向上の可能性を見出すことができた。またペロブスカイト型酸化物への高濃度 Pt 置換に関する研究例は報告がないため、学術的または産業的な価値を秘めている。そして従来電極として用いられる Pt 電での Pt 使用量の削減にも貢献できる可能性が考えられる。

本研究では主に組成変化による電極特性の変化については結晶構造、微細構造に焦点を置いた。しかし Pt 置換による電極表面上での酸素交換反応定数や酸化物イオンの拡散定数といった電極反応そのものの変化についての直接的な検討はまだ行えていない。また対称セルにおける電気化学測定中での価数変化や結晶構造変化など実デバイスにおける検討も行えていない。そのため今後実用的な電極としてデバイス化を行うためには他のペロブスカイト型酸化物電極との酸素交換反応定数や拡散定数の比較、in situ 中での検討が必要である。また 3.4 節での A サイト元素の組成変化に関する検討において $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ 電極と同様に単層のペロブスカイト酸化物ができた。Sr 量が多い $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.3}\text{Pt}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ では酸素欠陥量が多い傾向があり、酸化物イオン伝導性も高い可能性がある。そのためホール伝導と酸化物イオン伝導の両方が高い理想的な混合伝導体電極を作製できる可能性がある。また Pt 置換量を更に増やし、ペロブスカイト格子中の Pt 固溶源を詳細に調査することで、相図を作製することができる。作製した相図を元に B サイト中の最適な Pt 量を知る事ができるため今後の検討が必要だと考えられる。

参考文献

- [1] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2010 年
- [2] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2011 年
- [3] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2012 年
- [4] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2013 年
- [5] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2014 年
- [6] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2015 年
- [7] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2016 年
- [8] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2017 年
- [9] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2018 年
- [10] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2019 年
- [11] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2020 年
- [12] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2021 年
- [13] 経済産業省生産動態統計年報、化学工業統計編、2022 年
- [14] 日本の製鉄工業用空気分離装置 橋井一雄 低温工学 Vol.11 No.5(1976)
- [15] 石灰石鋅業協会 保安管理マスター制度 第 5 編 鋅害防止
- [16] 大橋知一、浅川哲夫、森嘉彦、小栗元宏、公告 2016-169183「均一な触媒混合物を用いた 1,2-ジクロロエタンの製造方法」 出願人 東ソー株式会社.
- [17] 井口真吾、鈴木秀人、公告 2017-178864「エチレンオキシドの製造方法」 出願人 株式会社日本触媒.
- [18] 隈圭司、鈴木敬紀、公告 2005-281304A 「クメンハイドロパーオキサイド製造方法」 出願人 三菱化学株式会社.
- [19] ジョーレイモンド、公告 JP 2000068266A「酸化膜の形成方法」 出願人 東京エレクトロン株式会社
- [20] 原三郎, “石炭ガス化複合発電設備”, スマートプロセス学会誌, 第 3 巻第 2 号,(2014)
- [21] 中川貴史,山本直嗣,小紫公也,荒川 義博, “酸素を用いたホールスラストの研究”, 日本航空宇宙学会論文集, 51-598(2003), p. 606-612
- [22] 瀬戸内海漁場生態系モデルにおける溶存酸素の取り扱い,環境工学論文集第 32 巻 (1995)
- [23] 高濃度酸素ガス置換包装された食肉の衛生指標菌の動向および官能検査結果
- [24] 山下市二, “野菜の MA 包装における機能性フィルムの利用”, 日本食品科学工学会誌, 45-12(1998)

- [25] 黒澤尋, “細胞培養への酸素供給”, 生物工学学会誌, **91**-11(2013), p.646
- [26] 榎木二三枝、萩原文、公告 2005-137208 「クエン酸含有食酢の製造方法」 出願人 株式会社ミツカングループ.
- [27] 中野繁、大野健、公告 WO2014-087464 「高酸度食酢及びその製造方法」 出願人 株式会社ミツカングループ.
- [28] 大河内基夫、公告 2003-102458 「発酵麦芽飲料の製造法」 出願人 麒麟麦酒株式会社.
- [29] 玉木彰, “在宅酸素療法と呼吸リハビリテーション”, 京都大学医療技術短期大学部紀要別冊健康人間学, **16** (2004)
- [30] 陳和夫, “酸素療法と非侵襲的換気”, 日本呼吸ケア・リハビリテーション学会誌, **25**-2(2015), p.168-173
- [31] みずほ情報総研株式会社, “低出生体重児保健指導マニュアル”, 平成 31 年 (<https://www.mhlw.go.jp/content/11900000/000592914.pdf>)
- [32] 日本医事新報社, “在宅酸素療法の適応病態”, **476**, 36, (2015)
- [33] 総務省統計局, “令和 2 年国勢調査 人口等基本集計結果 結果の概要”, p.20 (https://www.stat.go.jp/data/kokusei/2020/kekka/pdf/outline_01.pdf)
- [34] 石原昭彦, “軽度高圧酸素の仕組みと効果”, 日本薬学会誌‘フォルマシア’, **53**-3, 241 (2017)
- [35] S.S. Hashim, A.R. Mohamed, S.Bhatia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1284-1293(2011).
- [36] A. Ebrahimi, M. Meratizaman, H. Akbarpour Reyhani, O. Poyrali, M.Amidpour, *Energy*, **90**, 1298-1316 (2015).
- [37] A. Leo, S. Liu, D.D. Costa, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **3**, 357-367 (2009).
- [38] T. Burdyny, H. Struchtrup, *Energy*, **35**, 1884-1897 (2010).
- [39] R. J. Allam, *Energy Procedia*, **1**, 461-470 (2009).
- [40] B.Dawson, M. Kalbassi, S. Siegmund, M. Thayer, *Proceedings of the Alta Conference*, (2010).
- [41] Air separation plants, The Linde Group, (<https://www.linde-gas.com/en/index.html>)
- [42] K.Haruna, *J.Vac.Soc.Jpn*, **12**, 1088-1093(2000).
- [43] Ali F. Al-Shawabkeh et al., *Results in Engineering*, **18**, 101119(2023).
- [44] Aadesh R. Shrotri et al., *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **18**, 2(2023)
- [45] Praxair Technology, Inc. V120XL-XXL. (2014).

- [46] 竹内雍監修、最新吸着技術便覧-プロセス・材料・設計-、株式会社エヌティーエス、1999 年.
- [47] 西山稲, *日本吸着学会学会誌*, **27**, 4 (2014)
- [48] J.C. Santos, P. Cruz, T. Regala, F.D. Magalhaes, A. Mendes, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **46**, 591-599(2007).
- [49] R. W. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393-1411(2002).
- [50] D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson , J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman, *Polymer*, **54** , 4729-4761(2013)
- [51] Y. Maeda, D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **30**, 1-9(1987).
- [52] T.A. Barbari, W.J. Koros, D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **42**, 69-86(1989).
- [53] S.A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, A.K. St. Clair, *J Polym Sci B Polym Phys*, **27**, 1887-1909(1989).
- [54] T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk, K.C. O'Brien, *J. Membr. Sci.*, **37**, 45-62(1988).
- [55] J.G. Wijmans, R.W. Baker, *J. Membr. Sci.*, **107**, 1-21(1995).
- [56] A. Matsuoka, E. Kamio, H. Matsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 23304–23316(2019)
- [57] P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, Z. Cao, W. Li, J. Wang, S. Wang, *J. Membr. Sci.*, **495**, 130-168(2015).
- [58] J. Caro, *Chem.Soc. Rev.*, **45**, 3468-3478(2016).
- [59] H. Vob, A. Diefenbacher, G. Schuch, H. Richter, I. Voigt, M. Noack, J. Caro, *J. Membr. Sci.*, **329**, 11-17(2009).
- [60] H. Richter, H. Vob, I. Voigt, A. Diefenbacher, G. Schuch, F. Steinbach, J. Caro, *Sep. Purif. Technol.*, **72**, 388-394(2010).
- [61] Y. Lin, M.C. Duke, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2**, 209-216(2013).
- [62] M. Severance, B. Wang, K. Ramasubramanian, L. Zhao, W.S.W. Ho, P.K. Dutta, *Langmuir*, **30**, 6929-6937(2014).
- [63] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijin, E.J.M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, **499**, 65-79(2016).
- [64] T. Yoshioka, E. Nakanishi, T. Tsuru, M. Asaeda, *AIChE J*, **47**, 2052-2063(2001).
- [65] S. Gupta, M. K. Mahapatra, P. Singh, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **90**, 1-36(2015).
- [66] A Novel Solid Oxide Electrochemical Oxygen Pump for Oxygen Therapy," *Journal of The Electrochemical Society*, **169**, 064509(2022).
- [67] A.R. Smith, J. Klosek, *Fuel Process. Technol.*, **70**, 115-134(2001).
- [68] 清山哲郎, “化学センサ”, 共立出版社 (1985).
- [69] 菅野了次, “中性子による計測と利用”, **46** (2), 119-123 (1997).

- [70] 斎藤安俊, 丸山俊夫, “固体の高イオン伝導:電気化学的エネルギー変換・センサへの基礎”, 内田老鶴圃, 23-25 (1999)
- [71] 佐々木一哉, *Netsu sokutei*, **40**(2), 65-70 (2013)
- [72] W. M. Kriven, W. L. Fraser, and S. W. Kennedy, A. H. Heuer, L. W. Hobbs, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82–97 (1981).
- [73] H.L. Tuller, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 209 (1979).
- [74] P. A. Koyale, S. D. Delekar, *International Journal of Hydrogen Energy*, **51**, A, 515-530(2024).
- [75] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9, 3801–3803 (1994).
- [76] G. D. Nam, Y. Kwon, S. W. Lee, T. H. Shin, J. H. Joo, *Separation and Purification Technology*, **318**, 123919 (2023)
- [77] S. Nakayama, M. Sakamoto, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 1413-1418 (1998).
- [78] H. Yoshioka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3099-3105 (2007).
- [79] J. Li, Q. Cai, A. A. Horri, *Chemistry - A European Journal*, **29**, 25 (2023)
- [80] J. Xiang, J.H. Ouyang, Z. G. Liu, *Journal of Power Sources*, 284, 15, 49-55 (2015).
- [81] S. Afroze, H. Qayyimah, H. H. Absah, M. S. Reza, M. R. Somalu, J.Y. Park, S. Nekoonam, A. Issakhov, A. K. Azad, *Int. J. Chem. Eng.*, 6621373 (2021).
- [82] L. Dai, W. Han, Y. Li, L. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 26, 11340-11350 (2016).
- [83] H. Yoshioka, Y. Nojiri, S. Tanase, *Solid. State. Ionics*, **179**, 2165-2169 (2008).
- [84] J. Zhou, X. Ye, J. Li, S. Wang, T. Wen, *Solid. State. Ionics*, 201, 81-86 (2011).
- [85] T. Yang, H. Zhao, M. Fang, K. Świerczek, J. Wang, Z. Du, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39, 424-431 (2019)
- [86] S. Chen, Z. Huang, C. Chen, P. Hu, J. Huang, Y. Jiang, L. Lu, Y. Xia, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **19**, 3, 1736-1745 (2022).
- [87] S. Chen, Z. L. Huang, C. L. Chen, M. Lu, C. S. Wu, Y. Jiang, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **18**, 3, 605-614 (2021).
- [88] H. Shang, Z. Huang, *Ionics*, **29**, 10, 4013-4024 (2023).
- [89] H. Shang, C. Chen, Y. Jiang, S. Chen, *Journal of Physics: Conference Series*, 2351, 12022 (2022).
- [90] A. R. Noviyanti, D. R. Eddy, F. Lastiyanti, I. Rahayu, D. G. Syarif, T. Saragi, *Journal of Physics: Conference Series*, 1080 (2017).

- [91] Y. Feng, L. Dai, W. Meng, Z. He, Y. Li, L. Wang, *Ceramics International*, **43**, 1, A, 289-295 (2017).
- [92] A. Vincent, S.B. Savignat, F. Gervais, J. Euro. Ceram. Soc., **27**, 1187-1192 (2007).
- [93] X. G. Cao, S. P. Jiang, J. Alloys Compd., **523**, 127-133 (2012).
- [94] K. Fukuda, Shu Okada, Iori Terao, Atsushi Mineshige, Daisuke Urushihara, Toru Asaka, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **131**(11), 870-876 (2023).
- [95] S. Chen, Z. Huang, C. Wu, J. Huang, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **844**, 1 (2021).
- [96] Q. Wang, Z. Huang, S. Chen, *Journal of Physics: Conference Series*, **2351**, 12022 (2021).
- [97] K. Fukuda, T. Asaka, R. Hamaguchi, T. Suzuki, H. Oka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **23**, 5474 (2011).
- [98] K. Fukuda, T. Asaka, M. Oyabu, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **24**, 4623 (2012).
- [99] K. Fukuda, T. Asaka, N. Ishizawa, H. Mino, D. Urushihara, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **24**, 2611 (2012).
- [100] K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, M. Oyabu, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, P. Thomas, *Chem. Mater.*, **25**, 2154 (2013).
- [101] K. Fukuda, R. Watanabe, M. Oyabu, R. Hasegawa, T. Asaka, H. Yoshida, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4519(2016)
- [102] T. Suzuki, S. Takahashi, T. Uchikoshi, T. Ishigaki, K. Kobayashi, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **65**, No. 2 (2018).
- [103] S. Ide, H. Takahashi, I. Yashima, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 2879–2885 (2020)
- [104] 水崎純一郎, “固体酸化物形燃料電池の機械的劣化”, *Electrochemistry*, **80**(3), 144-149 (2012)
- [105] V. M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Viedenk-Akad* (1926)
- [106] Richard J. D. Tilley, “ペロブスカイト物質の科学”, *化学同人*, p6-9 (2018)
- [107] D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**(5248) (1970) 847-848
- [108] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature*, **418**, 6894, 164-167 (2002)
- [109] H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, *Angewandte Chemie - International Edition*, **45**, 36, 5998-6002 (2006)

- [110] A. Bisht, P. Zhang, C. Shivakumara, S. Sharma, *J. Phys. Chem. C*, **119**(25), 14126–14134 (2015).
- [111] A. P. Panunzi, L. Duranti, I. Luisetto, N. Lisi, M. Marelli, E. D Bartolomeo, *Chemical Engineering Journal*, **471**, 1, 144448(2023).
- [112] A. Spirin, A. Nikonov, A. Lipilin, S. Parandin, V. Ivanov, V. Khurstov, A. Valentsev and V. Kruitov, *Russ. J. Electrochem. Soc.*, **47**, 569578 (2011).
- [113] K.Watanabe, S. Ide, T. Kumagai, T. Fujino, K. Suematsu, K. Shimanoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 1-4 (2019).
- [114] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, **135**, 631-636(2000).
- [115] 内山智貴, “Pd 含有ペロブスカイト型酸化物の合成と X 線吸収分広報による構造解析に関する研究”, 博士論文(2016)
- [116] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C. J. O’Connor, *Chem. Rev.*, **104**, 3893-3946 (2004).
- [117] Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, **20**, 673-676 (1991).
- [118] Y. Teraoka, S. Nanri, I. Moriguchi, S. Kagawa, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Chemi Lett.*, **10**, 1202-1203(2000).
- [119] P. Cousin, R.A. Ross, *Mater. Sci. Eng.*, **130**, 119-125(1990).
- [120] 生田博将, “交流インピーダンス法(固体電解質系)”, *Electrochemistry*, **68**, 5 (2000)
- [121] A. Bisht, P. K. Yadav, S. Dhakar, S. Sharma, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 46, 25488–25496 (2021).
- [122] R. D. Shannon, *Acta. Cryst. A.*, **32**, 751(1976).
- [123] Yu-Cheol Shin et al., *ECS Trans.* **72**, 105 (2016).
- [124] 橋本拓也, “材料の熱膨張の評価と制御”, *表面技術*, **67**, 3, 122-127(2016)
- [125] E.Y. Pikalova et al., *J. Power Sources* **181**, 199–206 (2008).
- [126] 斎藤安俊, 斎藤一弥, “金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導”, 内田老鶴圃, 88-106 (1987)
- [127] 谷口祥, “イオン伝導体におけるイオンの拡散機構と熱的性質の研究”, 博士論文 (2011)
- [128] 小塚久司, “ペロブスカイト型酸化物の電子輸送特性に関する研究”, 博士論文 (2013)
- [129] E.Y. Pikalova, V.I. Maragou, A.N. Demina, A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, *J. Power Sources*, **181**, 199–206 (2008).

謝辞

本研究は、九州大学大学院 総合理工学府 総合理工学専攻 材料理工学メジャー 島ノ江・渡邊・末松研究室にて行われました。

修士課程から本研究を遂行するにあたり、豊富な知識と経験の下、熱心なご指導と適切なご助言を頂き、また、日々のディスカッションを通して、ご指導受け賜りました島ノ江 憲剛 教授に深く感謝致しますとともに、御礼申し上げます。

修士課程から本研究を遂行するにあたり、指導教官として研究を行う上で重要な指針やアイデア、データに対する考察力、忍耐力といった研究者に必要な基礎を鍛えて下さった渡邊 賢 准教授に厚く御礼申し上げます。

修士課程から本研究を遂行するにあたり、実験装置に関する知識や学生生活など多岐にわたってご助言を頂きました末松 昂一 准教授に心から御礼申し上げます。

修士課程から本研究を遂行するにあたり、実験装置の製作方法、実験方法、データの解析方法を丁寧に教えていただいた奥田 龍之介 元研究員に感謝いたします。

本研究行う上で必要不可欠な c 軸配向アパタイト型ボロン置換ランタンシリケートをご提供いただきました三井金属鉱業株式会社 井手 慎吾氏、及び XAFS 測定をしていただいた相馬 健太郎氏に深く感謝いたします。

研究室の運営や日々の生活など多岐にわたりご協力いただきました秘書 吉田 賀代子氏に深く感謝いたします。

修士課程2年間の間、研究に関して多数お世話になった何 宗琦 先輩、楊 浩月 先輩、竹野 慎一 先輩、任 涛 先輩、そして共に励まし合い、笑い合い、時には切磋琢磨することができた同期 國崎 隆生、福野 佑斗、梁川 利貴、Felipe Hiroshi Mashiba、後輩 小林 倫太郎、中嶋 慧介、笹江 礼華、青木 駿介、紀 麟飛、楊舒祺に深く感謝いたします。

そして何よりも、経済面において何不自由なく支えてくれた両親に深い感謝を示し、心より御礼申し上げます。

令和6年2月9日

九州大学大学院 総合理工学府 総合理工学専攻 材料理工学メジャー
島ノ江・渡邊・末松研究室 内藤 康太郎