

Title	酸化物ガラスへの高濃度プロトンキャリアの注入法とプロトン伝導性リン酸塩ガラスの開発
Author(s)	石山, 智大
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34466">https://hdl.handle.net/11094/34466</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 石山 智大 )

論文題名

酸化物ガラスへの高濃度プロトンキャリアの注入法と  
プロトン伝導性リン酸塩ガラスの開発

## 論文内容の要旨

本論文は、中温作動型燃料電池(ITFC)に適用可能な固体電解質材料の開発を目指し、その材料開発指針を提案し、酸化物ガラス中への高濃度キャリアプロトンの注入法と、それを用いたプロトン伝導性リン酸塩ガラスの開発について研究したものである。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、ITFCに適した固体電解質材料の開発指針として、高濃度のプロトンキャリアを中温域で安定に含有させることの重要性と、その達成にはガラス材料、特にプロトンの易動度が大きいリン酸塩ガラスが適していることを述べ、既報のアルカリ含有タングステンリン酸塩ガラスにおける、中温域でのガラス中へのプロトンの溶解機構をもとに、ガラス中のアルカリイオンをプロトンへと置換する高濃度のプロトンキャリア注入法の概念を提案した。

第3章では、アルカリイオンをプロトンへと置換する電気化学的手法の原理を述べ、 $20\text{WO}_3\text{-}35\text{NaO}_{1/2}\text{-}45\text{PO}_{5/2}$ 組成のガラスを対象とし、アルカリイオン-プロトン置換(AP置換)について研究した。AP置換処理によるガラスからナトリウムの排出と、 $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に達する高濃度のプロトン注入を明らかにし、電気化学的なアルカリイオンとプロトンの置換を実証した。AP置換処理により得られたガラスのプロトン輸率は0.3であり、 $\text{W}^{6+}$ の還元により生成した電子との混合伝導体であることを明らかにし、純粋なプロトン伝導体の作製には電子キャリアを生成しないガラス組成の開発が重要であることを提言した。

第4章では、第3章で開発したAP置換法を用い純粋なプロトン伝導体を開発すべく、ガラス組成を研究した。タングステン濃度を低減した $8\text{WO}_3\text{-}35\text{NaO}_{1/2}\text{-}8\text{NbO}_{5/2}\text{-}5\text{LaO}_{3/2}\text{-}44\text{PO}_{5/2}$ 組成のガラス(8Wガラス)へのAP置換処理により、プロトン輸率が0.8のガラスが得られたことから、タングステン濃度の低減がプロトン輸率の向上に有効であることを示した。さらに、 $1\text{WO}_3\text{-}35\text{NaO}_{1/2}\text{-}8\text{NbO}_{5/2}\text{-}5\text{LaO}_{3/2}\text{-}51\text{PO}_{5/2}$ 組成のガラス(1Wガラス)へのAP置換処理により、 $250^\circ\text{C}$ における電気伝導度が $3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の純粋なプロトン伝導性ガラスを開発した。プロトン伝導性の解析から、ガラスの熱的安定性の向上がITFCに適用可能な $1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の電気伝導度を有する材料開発の鍵であることを提案した。

第5章では、AP置換処理のメカニズムを、第4章で開発した1Wガラスについて研究した。AP置換処理中の電流の時間変化、ナトリウムおよびプロトンの濃度プロファイル変化の解析から、アルカリイオンとプロトンの置換は第3章で提案した原理に従って進行していることを明らかにした。さらに、AP置換処理前後のラマンスペクトル、 $^{31}\text{P}$ および $^1\text{H}$  MAS-NMRスペクトルからガラス構造を解析し、AP置換処理後のガラスの骨格構造はAP置換処理前のガラスと同様であり、AP置換処理がガラスの骨格構造を変えずにガラス中のアルカリイオンをプロトンへと置換するプロセスであることを明らかにした。これらの知見に基づき、骨格構造が強固で耐熱性の高いガラスへのAP置換処理により、熱安定性の高いプロトン伝導性ガラスを開発できることを提案した。

第6章では、第5章で得られた知見に基づき、1Wガラスを基本組成として耐熱性の高いガラス組成を探索した。 $1\text{WO}_3\text{-}30\text{NaO}_{1/2}\text{-}8\text{NbO}_{5/2}\text{-}5\text{LaO}_{3/2}\text{-}3\text{AlO}_{3/2}\text{-}3\text{YO}_{3/2}\text{-}50\text{PO}_{5/2}$ ガラスのガラス転移点が1Wガラスに比べ約 $80^\circ\text{C}$ 高温であることを見出した。このガラスへのAP置換処理により、第4章で開発したガラスに比べ約 $100^\circ\text{C}$ の熱安定性向上に成功した。プロトン伝導度は第4章で開発したガラスの30分の1であったことから、プロトンキャリアの易動度に及ぼす添加成分の影響の解明が、ITFCに適用可能なプロトン伝導性ガラスの開発に重要であることを述べた。

第7章は本論文の総括であり、中温域で高いプロトン伝導度を有する酸化物ガラスの開発におけるAP置換法の有用性と、ITFCの固体電解質に適用可能なガラス材料の探索指針について述べた。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 石 山 智 大 )		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	(准教授) 小俣 孝久
	副 査	(教授) 山下 弘巳
	副 査	(教授) 藤本 慎司
	副 査	(教授) 雨澤 浩史 (東北大学 多元物質科学研究所)

## 論文審査の結果の要旨

300~500℃の中温域で作動する燃料電池は、高いコストや起動性など既存の燃料電池の抱える課題を克服する次世代燃料電池として期待されており、それに適用可能な固体電解質の開発が強く求められている。本論文は、中温作動型燃料電池の固体電解質の候補材料としてリン酸塩ガラスに着目し、ガラス中への高濃度キャリアプロトンの注入法と、それを用いたプロトン伝導性ガラス電解質の作製について研究したものであり、主な成果は以下のとおりである。

- (1) ガラス中のアルカリイオンを電気化学的にプロトンへと置換する手法(アルカリイオン-プロトン置換法; AP置換法)を開発し、 $20\text{W}_3\text{-}35\text{NaO}_{1/2}\text{-}45\text{PO}_{5/2}$ 組成のガラスに400℃でAP置換処理を施し、 $4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ に達する高濃度のプロトンの注入に成功している。AP置換処理により得られたガラスは、 $\text{W}^{6+}$ の還元により生成した電子との混合伝導体であるものの、350℃で $1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ のプロトン伝導度を有することを明らかにし、注入されたプロトンが伝導キャリアとなることを実証している。さらに、注入されたプロトンは430℃までガラス中に安定に存在することを見出し、AP置換法が中温域で高いプロトン伝導性を有する材料の開発に適したプロトンキャリアの注入法であることを明らかにしている。
- (2) 純粋なプロトン伝導体を開発すべくガラス組成を研究し、ガラス中の $\text{W}_3$ 濃度の低減によりプロトン輸率が向上することを見出し、 $1\text{W}_3\text{-}35\text{NaO}_{1/2}\text{-}8\text{NbO}_{5/2}\text{-}5\text{LaO}_{3/2}\text{-}51\text{PO}_{5/2}$ 組成のガラスへのAP置換処理により、 $6.6 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ もの高濃度プロトンキャリアを注入し、250℃における電気伝導度が $3 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ で、かつ、プロトン輸率が1のプロトン伝導性固体電解質の開発に成功している。プロトン伝導度の温度依存性の解析から、370℃以上までガラスを安定に保持できれば、燃料電池の固体電解質として実用に供しうる $1 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ のプロトン伝導度を達成できることを示し、AP置換法によりガラスに注入されたプロトンキャリアの濃度と易動度は十分に高いので、実用に供しうる固体電解質の開発方法としてガラスの耐熱性の向上を提案している。
- (3) AP置換のメカニズムをナトリウムおよびプロトンの濃度プロファイル、ラマンスペクトル、 $^{31}\text{P}$ および $^1\text{H}$ MAS-NMRスペクトルから研究し、AP置換反応はガラスの骨格構造は保持されたままアルカリイオンがプロトンへと置換されるプロセスであることを明らかにするとともに、アルカリイオンを含む酸化ガラスに広く適用できるプロトンキャリアの注入法であることを明らかにしている。これらの知見に基づき、ガラス転移点が高く、骨格構造が強固で耐熱性の高いガラスのAP置換処理により、中温作動型燃料電池に適用可能なプロトン伝導性固体電解質が開発可能であるという材料探索指針を提案している。

以上のように本論文は、中温作動型燃料電池に適するプロトン伝導性固体電解質の開発に関する重要な知見を提示しており、今後のプロトン伝導性固体電解質の創製に資するだけでなく、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。