

Title	Synthesis of Proton Conducting Mesoporous Phosphate Films.
Author(s)	西山, ゆうこ
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48838">https://hdl.handle.net/11094/48838</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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

氏名	にし やま ゆう こ 西 山 ゆう こ
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 2 1 0 5 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Synthesis of Proton Conducting Mesoporous Phosphate Films (プロトン伝導性メソポーラスリン酸塩薄膜の合成)
論文審査委員	(主査) 教授 上山 惟一  (副査) 教授 實川浩一郎 教授 平井 隆之 教授 山下 弘巳 准教授 西山 憲和

### 論 文 内 容 の 要 旨

無機リン酸塩は、高いプロトン伝導性および耐熱性を有することから、100°C 以上の温度領域（中温領域）で作動する燃料電池の電解質膜への応用が期待される。本研究では、均一なナノ細孔を有する新規なリン酸塩薄膜を合成し、そのプロトン伝導性について評価した。

**Chapter 1** 固体高分子型燃料電池の問題点、細孔構造を有した無機物質の電解質膜への応用に関する研究動向およびメソポーラス物質についての近年の研究についてまとめた。

**Chapter 2** リン酸ジルコニウムはプロトン伝導体として広く知られている。そこで、均一なナノ細孔を有するメソポーラスリン酸ジルコニウム薄膜の合成法を開発した。合成した薄膜をアンモニア蒸気処理することによって、耐熱性に優れた周期構造体薄膜が得られた。合成された薄膜は  $0.04 \text{ S cm}^{-1}$  の高いプロトン伝導度を示した。また、100°C 以上の温度領域でも高いプロトン伝導度が維持され、中温領域においても電解質膜として用いることができることがわかった。

**Chapter 3** メソポーラスリン酸シリカ薄膜を含浸法、液相法および蒸気合成法により合成し、それぞれの手法で作製した薄膜の細孔の周期性およびリン酸の含有量を比較した。蒸気合成法で作製したリン酸シリカ薄膜中のリンの含有量は最も高かった。プロトン伝導度においても含浸法で合成された薄膜が  $0.02 \text{ S cm}^{-1}$ 、液相法で合成された薄膜が  $0.04 \text{ S cm}^{-1}$  の伝導度を示したのに対して、蒸気合成法で作製した薄膜は  $0.55 \text{ S cm}^{-1}$  と最も高い伝導度を示した。蒸気合成法で作製したメソポーラスリン酸シリカ薄膜は周期的な細孔構造を有するとともに、非常に高いプロトン伝導度を示すことがわかった。

**Chapter 4** 蒸気合成法により作製したメソポーラスリン酸シリカ薄膜は高いプロトン伝導度を示すが、膜中に存在する未結合のリン酸が多く存在しており、水洗することで急激にプロトン伝導度が減少する。そこで、テトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解触媒である塩酸の蒸気雰囲気下で薄膜合成を行い、リン酸と TEOS の反応を促進させ

た。本手法で得られた薄膜 (Figure 1) は、 $0.4 \text{ S cm}^{-1}$  の伝導度を示し、水洗いによって伝導度が低下することもなかった。また、この薄膜のプロトン伝導度の温度依存性を調べた結果、中温領域 ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) でも高い伝導度を示した。

**Chapter 5** Chapter 2-4 の研究結果を総括した。

#### 論文審査の結果の要旨

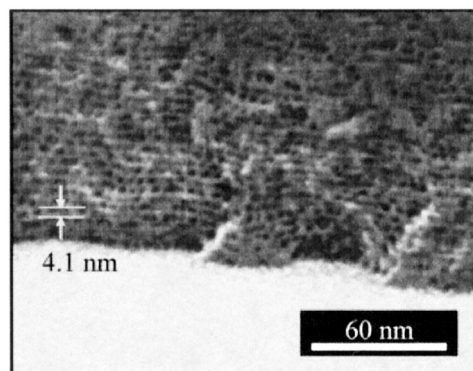
本論文は、 $100^\circ\text{C}$  以上の中温領域で作動する燃料電池の電解質膜として、均一なナノ細孔を有する新規なリン酸塩薄膜の合成法を開発し、そのプロトン伝導性について評価したものである。

まず、均一なナノ細孔を有するメソポーラスリン酸ジルコニウム薄膜の合成法を開発し、合成した薄膜をアンモニア蒸気処理することによって耐熱性に優れた周期構造体薄膜が得られること、合成された薄膜は  $0.04 \text{ S cm}^{-1}$  の高いプロトン伝導度を示し、 $100^\circ\text{C}$  以上の温度領域でも高いプロトン伝導度が維持されること、を確認している。

次に、メソポーラスリン酸シリカ薄膜を、含浸法、液相法および蒸気合成法により合成し、それぞれの手法で作製した薄膜の細孔の周期性およびリン酸の含有量を比較している。リンの含有量は蒸気合成法で作製したリン酸シリカ薄膜が最も高かった。また、プロトン伝導度においても、含浸法で合成された薄膜が  $0.02 \text{ S cm}^{-1}$ 、液相法で合成された薄膜が  $0.04 \text{ S cm}^{-1}$  の伝導度を示したのに対して、蒸気合成法で作製した薄膜は  $0.55 \text{ S cm}^{-1}$  と最も高い伝導度を示した。この値は、従来得られていた無機プロトン伝導膜の数値を凌駕するトップデータであり、蒸気合成法で作製したメソポーラスリン酸シリカ薄膜の中温領域での実用可能性を示すものである。

さらに、蒸気合成法により作製したメソポーラスリン酸シリカ薄膜の実用上の欠点を克服すべく膜の表面改質を試み、その結果を評価している。蒸気合成法により作製したメソポーラスリン酸シリカ薄膜は膜中に未結合のリン酸を有しており、水洗することで急激にプロトン伝導度が減少する。そこで、テトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解触媒である塩酸の蒸気雰囲気下で薄膜合成を行い、リン酸と TEOS の反応を促進させた。得られた薄膜は  $0.4 \text{ S cm}^{-1}$  の伝導度を示し、水洗いによって伝導度が低下しないこと、および中温領域 ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) でも高いプロトン伝導度を示すことを確認している。

本論文は、実用上多くの利点が期待できる中温領域で作動する燃料電池の電解質膜として、十分な性能を有したメソポーラスリン酸シリカ薄膜の合成法を開発したものであり、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。



**Figure 1** An FE-SEM image of the cross-section of the calcined silica/phosphate composite film.