

氏名	やまぐち たくや 山口 拓哉
授与学位	博士(学術)
学位記番号	学術(環)博第257号
学位授与年月日	平成30年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科(博士課程) 先進社会環境学専攻
学位論文題目	プロトン移動度を律する因子の理解に基づく リン酸塩ガラスのプロトン伝導度向上の研究
指導教員	東北大学教授 小俣 孝久
論文審査委員	主査 東北大学教授 小俣 孝久 東北大学教授 川田 達也 東北大学教授 雨澤 浩史 (多元物質科学研究所)

## 論文内容要旨

リン酸塩ガラスはOH基を多量に含有し強い水素結合を形成する性質から高いプロトン伝導性を発現するポテンシャルを有しており、中温作動型燃料電池の電解質への応用が期待される。最近リン酸塩ガラス中にアルカリイオンとの電気化学的な置換によりプロトンを注入するアルカリ-プロトン置換法 (AP 置換法) が開発され、 $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  の高いキャリア密度が達成されているが、注入されたプロトンの移動度が低いため燃料電池に必要とされる  $\sigma \geq 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  の伝導度は実現されていない。本論文ではリン酸塩ガラスのプロトン移動度を律する因子を研究するとともに、その知見を基に中温域で高いプロトン伝導度を発現するガラス組成の作業仮説を提案した。また、提案した作業仮説に基づき組成を設計することで、中温域で長期間高い伝導度を安定に保持するガラス電解質を得ることに成功した。

第1章では各種発電システムに対する燃料電池の優位性を説明し、次世代燃料電池として期待される中温作動型燃料電池の現状と課題について述べた。AP 置換法により作製されるプロトン伝導性リン酸塩ガラスは中温作動型燃料電池の電解質への応用が期待される材料であり、応用に向けての課題と本研究の目的を述べた。

第2章では  $35\text{NaO}_{1/2}-1\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-51\text{PO}_{5/2}$  ガラス、およびこの組成の  $\text{PO}_{5/2}$  の一部を  $\text{AlO}_{3/2}$  や  $\text{YO}_{3/2}$  に置換したガラスを AP 置換し、 $\text{AlO}_{3/2}$ 、 $\text{YO}_{3/2}$  添加による構造変化がプロトン移動度に及ぼす影響を研究した。 $\text{AlO}_{3/2}$ 、 $\text{YO}_{3/2}$  を添加したガラスでは  $(\text{PO}_3)_n$  鎖の切断が進行し  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  イオンが骨格の主成分となっており、プロトンが  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

イオンの酸素と強い O-H 結合を形成することにより移動度が低下することを明らかにした。

第 3 章では、 $x\text{NaO}_{1/2}-1\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-(86-x)\text{PO}_{5/2}$  ガラス ( $x = 28, 32, 35, 38, 40$ ) を AP 置換の前駆体とすることで、第 2 章よりも幅広い重合度の骨格を有するガラスを作製し、プロトン移動度と構造の関係を詳細に調べた。 $28 \leq x \leq 38$  においては  $x$  の増大に伴い骨格の切断が進行し移動度が増大したが、 $x > 38$  では強い O-H 結合を形成する  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  イオンが主成分となり移動度は減少に転じた。このことから、できるだけ骨格の切断が進んだ構造、ただし  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  イオンを主成分として含まない構造が、高いプロトン移動度を発現することを見出した。

第 4 章では、ガラス成分の種類とプロトン移動度の関係を明らかにすることを目的とし、代表的な網目修飾成分であるアルカリ土類金属イオンの種類とプロトン移動度の関係を研究した。 $35\text{NaO}_{1/2}-5\text{RO}-3\text{NbO}_{5/2}-3\text{LaO}_{3/2}-2\text{GeO}_2-2\text{BO}_{3/2}-50\text{PO}_{5/2}$  ( $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ba}$ ) ガラスに AP 置換によりプロトンを注入すると、Ba 含有ガラスが Mg 含有ガラスの約 2 倍のプロトン移動度を発現した。Ba 含有ガラスの高い移動度は O-H 結合が弱いことに起因し、それはイオン結合性の大きな Ba-O 結合により P-O 結合の共有結合性が強められ、相対的にイオン結合性の大きい O-H 結合が形成されることに由来することを明らかにした。この理解に基づき、高い移動度の実現には酸素とイオン結合性の大きな結合を形成する陽性の網目修飾成分が不可欠であることを見出した。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章で得られた知見に基づき、中温域で高いプロトン伝導度を発現するガラス組成の作業仮説を提案した。提案した作業仮説に従い  $36\text{HO}_{1/2}-4\text{NbO}_{5/2}-2\text{BaO}-4\text{LaO}_{3/2}-4\text{GeO}_2-1\text{BO}_{3/2}-49\text{PO}_{5/2}$  ガラスを試作したところ、 $280^\circ\text{C}$  で  $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  の高いプロトン伝導度を長時間にわたって発現し、燃料電池の動作環境下において劣化せず安定であることが示され、提案した作業仮説が信頼性の高いものであることが示された。

第 6 章では、AP 置換により作製されるプロトン伝導性リン酸塩ガラスが無加湿でプロトン伝導性を発現することや薄板化が容易であるなど、燃料電池に応用するうえで有利な特徴を多数備えていることを述べた。また、プロトン伝導性リン酸ガラスを電解質とする中温作動型燃料電池システムを構築するには、電解質のプロトン伝導度のさらな

る向上が求められるだけでなく、ガラス電解質に適した電極材料の開発が必要不可欠であることを述べ、本論文を総括した。

## 論文審査結果の要旨及びその担当者

論文提出者氏名	山口 拓哉
論文題目	プロトン移動度を律する因子の理解に基づくリン酸塩ガラスのプロトン伝導度向上の研究
論文審査担当者	主査 教授 <u>小俣 孝久</u> 教授 <u>川田 達也</u> 教授 <u>雨澤 浩史</u> (多元物質科学研究所)

## 論文審査結果の要旨

300~500°Cの中温域で作動する燃料電池は、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電解質の候補材料としてアルカリ-プロトン置換法 (AP 置換法) により高濃度のプロトンキャリアを注入したリン酸塩ガラスに注目し、プロトン移動度を律する因子を解明するとともに、高いプロトン伝導度を発現するガラス組成を提案することを目的としたものであり、全編6章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、中温域でリン酸塩ガラスの熱安定性を向上する成分の添加がプロトン移動度に及ぼす影響を研究している。 $35\text{NaO}_{1/2}-1\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-51\text{PO}_{5/2}$  ガラス、および、この組成の  $\text{PO}_{5/2}$  の一部を  $\text{AlO}_{3/2}$  や  $\text{YO}_{3/2}$  に置換したガラスについて、AP 置換後のプロトン移動度とガラス構造、O-H 結合状態の関係をラマンおよび赤外線吸収スペクトルから解析し、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  イオンの非架橋酸素はプロトンと強い O-H 結合を形成し、それがガラス網目構造の主成分となる組成ではプロトン移動度が大きく低下することを明らかにしている。

第3章では、リン酸塩ガラスの網目構造の重合度がプロトン移動度に及ぼす影響を研究している。 $x\text{NaO}_{1/2}-1\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-(86-x)\text{PO}_{5/2}$  ガラス ( $x=28, 32, 35, 38, 40$ ) について、AP 置換後のガラスのプロトン移動度とガラス構造、O-H 結合状態の関係をラマンおよび赤外線吸収スペクトルから解析し、 $x>38$  の組成域、すなわち、強い O-H 結合を形成する  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  イオンがガラス網目構造の主成分となる組成域ではプロトン移動度は大幅に低下するものの、 $x\leq 38$  においては  $x$  の増大、すなわち、ガラス網目構造の重合度が小さいほどプロトン移動度が大きいことを見出している。

第4章では、ガラスの熱安定性を向上するために添加される網目修飾成分の種類とプロトン移動度の関係を研究している。 $35\text{NaO}_{1/2}-5\text{RO}-3\text{NbO}_{5/2}-3\text{LaO}_{3/2}-2\text{GeO}_2-2\text{BO}_{3/2}-50\text{PO}_{5/2}$  ( $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ba}$ ) ガラスについて、AP 置換後のガラスのプロトン移動度とガラス構造、O-H 結合状態の関係をラマンおよび赤外線吸収スペクトルから解析し、Mg 含有ガラスと Ba 含有ガラスの構造はほとんど同じであるにもかかわらず、Ba 含有ガラスのプロトン移動度は Mg 含有ガラスの約2倍であることを見出し、その原因が Ba 含有ガラス中の O-H 結合は Mg 含有ガラス中のそれより弱いことであることを明らかにしている。さらに、XPS スペクトルの解析からガラス中の O-H 結合の強さがガラス網目修飾成分と非架橋酸素の結合のイオン性により決定されることを見出し、電気陰性度の小さいガラス網目修飾成分を含有するガラスでプロトン移動度が大きくなることを提案している。

第5章では、中温域で安定で高いプロトン伝導度を発現するガラス組成の設計指針を提案し、それに従いガラス組成を探索している。AP 置換法により  $36\text{HO}_{1/2}-4\text{NbO}_{5/2}-2\text{BaO}-4\text{LaO}_{3/2}-4\text{GeO}_2-1\text{BO}_{3/2}-49\text{PO}_{5/2}$  ガラスを作製し、電気伝導度とその温度および時間変化から、このガラスが 300°C 付近の温度域ではこれまでで最も高いプロトン伝導度 ( $280^\circ\text{C}$  で  $1\times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ ) を有することを見出している。さらに、このガラスを電解質とした燃料電池の動作試験から、ガラス電解質が燃料電池の動作環境下においても安定であることを明らかにし、提案したガラス組成の設計指針が妥当であること、リン酸塩ガラスが中温作動型燃料電池の電解質の強力な候補材料であることを示している。

第6章は総括であり、本論文を総括している。

以上要するに、本論文は、リン酸塩ガラス中のプロトンの移動度を律する因子について重要な基礎的知見を与え、中温域で高いプロトン伝導度を発現するガラス電解質を提供するものであり、これらの科学および技術は将来の二酸化炭素排出削減に貢献するとともに、環境科学分野の学術の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (学術) の学位論文として合格と認める。