

	アマン シャルマ		
氏名	Aman Sharma		
授与学位	博士 (学術)		
学位記番号	学術 (環) 博第 348 号		
学位授与年月日	令和 5 年 9 月 25 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	Effect of conditional glass former oxides WO_3 , Ga_2O_3 , and V_2O_5 addition on thermal stability and proton mobility of proton-conducting phosphate glasses (プロトン伝導性リン酸塩ガラスの熱安定性とプロトン移動度への条件付きガラス形成酸化物 WO_3 , Ga_2O_3 , および V_2O_5 添加の効果)		
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 福山 博之	東北大学講師 鈴木 一誓

論文内容要旨

Phosphate glasses have gained significant attention as potential proton-conducting electrolytes for intermediate-temperature fuel cells (ITFCs). However, achieving desirable levels of proton conductivity remains a challenge due to low proton mobility (μ_{H}). μ_{H} in phosphate glasses converges around the glass transition temperature (T_{g}) between a narrow range of 2×10^{-9} to 2×10^{-7} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, making it a crucial parameter for enhancing proton conductivity. By establishing a relationship between glass composition vs. μ_{H} at T_{g} and T_{g} , it will be easier to enhance the proton conductivity of these glasses. However, a comprehensive understanding of these relationships is currently lacking. To address this challenge, I investigated factors determining μ_{H} at T_{g} and T_{g} in phosphate glasses. In this study, the objective was to establish a clear relationship between glass compositions, proton mobility, and thermal stability in proton-conducting phosphate glasses.

Chapter 1 presents an overview of fuel cells' advantages over other power generation systems and explores the current challenges of ITFCs, considered the next-generation solution. The chapter outlines the challenges to obtain the high proton conducting phosphate glasses and understanding the relationship between the glass compositions vs. μ_{H} at T_{g} and T_{g} , hold promise to improve proton-conductivity in phosphate glasses.

Chapter 2, I employed a statistical analysis approach using a linear regression model to establish correlations between the composition of phosphate glasses and two key parameters: μ_{H} at T_{g} and T_{g} . The component oxides were categorized into three groups based on their effects on μ_{H} at T_{g} and T_{g} : Group 1 oxides increased μ_{H} at T_{g}

but decreases T_g , Group 2 oxides (WO_3 and GeO_2) increased both μ_H at T_g and T_g , and Group 3 oxides ($\text{NbO}_{5/2}$) increased T_g without affecting μ_H at T_g . These findings are valuable for designing purpose-built glasses, particularly in the field of proton-conducting phosphate glasses. GeO_2 and WO_3 were identified as favorable choices for enhancing proton conductivity and thermal stability.

Chapter 3, It was predicted that WO_3 is favorable components in phosphate glasses, which enhance both the μ_H and T_g , from the linear regression model. I substituted WO_3 for $\text{PO}_{5/2}$ in $x\text{W}$ -glass compositions and observed an increase in both μ_H at T_g and T_g . This validated our predictions and demonstrated the positive impact of WO_3 on the glass properties. The enhanced T_g was attributed to the presence of strong P–O–W linkages that cross-linked bridged the phosphate chains, while the enhanced μ_H at T_g was due to improved proton migration paths through non-bridging oxygens (NBOs) within WO_6 octahedra. These findings highlight the importance of oxides with strong cross-linking capabilities and high coordination numbers in enhancing thermal stability and proton mobility in glass compositions.

Chapter 4, The addition of WO_3 into the glass provided strong cross-linking between the phosphate chains, enhanced both μ_H at T_g and T_g . WO_3 is recognized as a conditional glass former. Similarly, V_2O_5 is also a conditional glass former. The composition $30\text{NaO}_{1/2}-20\text{VO}_{3/2}-50\text{PO}_{5/2}$ was studied after conducting APS. Despite the expected electronic conduction, the glass showed pure proton conductivity after APS. The high T_g was attributed to tight cross-linkages formed between phosphate chains through P–O–V heteroatomic linkages involving 6-fold coordinated vanadium (V) atoms. However, the addition of $\text{VO}_{5/2}$ resulted in low proton mobility due to strong proton trapping by NBOs associated with VO_x polyhedra. The increased T_g was due to the presence of P–O–V linkages bridging the phosphate chains, but high μ_H was not observed, unlike with WO_3 .

Chapter 5, the addition of WO_3 and V_2O_5 into the glass compositions provided strong cross-linking between the phosphate chains, leading to enhanced thermal stability. WO_3 facilitates proton transport, while V_2O_5 hampers it by trapping protons, resulting in low proton mobility. Therefore, in the 3rd approach, I chose Ga_2O_3 , recognized as a conditional glass former. Substituting GeO_2 with $\text{GaO}_{3/2}$ resulted in increased μ_H at T_g and a slight increase in T_g . The enhanced T_g was due to tight bridging of phosphate chains through P–O–Ga linkages. $\text{GaO}_{3/2}$ showed strong O–H bonding resulting in limited proton mobility, as indicated by IR spectra. On

contrary, XPS analysis revealed increasing covalency of P–O bonding and enhanced ionic O–H bonds in –Ga–O–P–O–H linkages, leading to higher proton mobility. Overall, the reduced E_a and direct observation of O–H bond through IR spectra suggested reduced energy barrier for proton migration based on proton hopping mechanism. These findings differed from WO_3 but highlighted the importance of conditional glass formers in improving thermal stability and proton mobility in phosphate glasses.

Chapter 6, In conclusion, the specific conditional glass former oxides, namely WO_3 , Ga_2O_3 , and V_2O_5 , have been found to have a significant impact on the thermal stability and proton mobility of proton-conducting phosphate glasses. While WO_3 and Ga_2O_3 exhibit favorable characteristics as conditional glass formers, the inclusion of V_2O_5 units hinders proton mobility, choice of oxide components plays a crucial role in determining their properties. The findings contribute for future advancements in glass design and contribute to the development of innovative materials for various proton-conductive applications.

論文審査結果の要旨及びその担当者

論文提出者氏名	Aman Sharma
論文題目	Effect of conditional glass former oxides WO_3 , Ga_2O_3 , and V_2O_5 addition on thermal stability and proton mobility of proton-conducting phosphate glasses (プロトン伝導性リン酸塩ガラスの熱安定性とプロトン移動度への条件付きガラス形成酸化物 WO_3 , Ga_2O_3 および V_2O_5 添加の効果)
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>福山 博之</u> 講師 <u>鈴木 一誓</u>

論文審査結果の要旨

高分子やジルコニアを電解質とした既存の燃料電池の課題を克服する燃料電池として、 300°C 付近で作動する中温作動型燃料電池が期待されている。プロトン伝導性のリン酸塩ガラスは、中温作動型燃料電池用の電解質の候補の1つであるが、実用化には伝導度と熱安定性の更なる向上が課題となっている。本論文は、ガラス組成とプロトン伝導度および熱安定性の関係の理解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、本研究の意義と目的を述べている。

第2章では、線形回帰モデルを用いた統計解析手法により、リン酸塩ガラスの組成と熱安定性の指標となるガラス転移点 (T_g)、および、プロトン伝導度の指標となるプロトン移動度 (μ_H) の関係を研究している。ガラスに含まれる酸化物成分は、それらが T_g および μ_H に及ぼす効果に基づくと、添加により T_g を低下させるものの μ_H を向上する成分、 T_g と μ_H をいずれも向上する成分、 T_g を向上するが μ_H には影響を与えない成分の3つのグループに分類されることを見出している。 GeO_2 と WO_3 は、 T_g と μ_H をいずれも向上する成分であり、リン酸塩ガラス電解質には好ましい成分であることを明らかにしている。

第3章では、線形回帰モデルにより T_g と μ_H の両方を向上する成分であると予測された WO_3 の添加効果を実験的に研究し、 WO_3 の添加が T_g と μ_H をいずれも向上することを実証している。ガラス構造と P-O および O-H 結合の電子状態の研究から、 T_g の増大は WO_6 八面体による鎖状リン酸イオンの強固な架橋によること、 μ_H の増大は WO_6 八面体内の非架橋酸素がプロトンの移動経路となり、鎖状リン酸イオン間のプロトン移動を促進することによることを明らかにし、 WO_3 の条件付きガラス形成成分としての特徴が、 T_g と μ_H の向上に寄与していることを見出している。

第4章では、 WO_3 と同じく条件付きガラス形成成分である V_2O_5 の添加が、リン酸塩ガラスの熱安定性とプロトン伝導性に及ぼす効果を実験的に研究している。 V_2O_5 の添加により VO_6 および VO_5 多面体による鎖状リン酸イオンの強固な架橋が生じ WO_3 と同様に T_g を向上するものの、 VO_6 および VO_5 多面体内の非架橋酸素はプロトンを強く捕捉するため、鎖状リン酸イオン間のプロトン移動を妨げ μ_H を低下させることを明らかにしている。

第5章では、条件付きガラス形成成分の1つである Ga_2O_3 の効果を実験的に研究している。 Ga_2O_3 の添加により T_g および μ_H がいずれも向上し、 Ga_2O_3 がリン酸塩ガラス電解質に好ましい成分であることを明らかにしている。 Ga_2O_3 の添加による T_g の増加は、 GaO_6 八面体によるリン酸塩鎖の強固な架橋によることを明らかにしている。 Ga_2O_3 の添加により O-H 結合が強固になることから、 μ_H の増大は O-H 結合の解離ではなく、解離後のプロトンの移動が促進されたことによると提案している。

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、本論文はプロトン伝導性リン酸塩ガラスにおける、条件付きガラス形成成分添加の効果について重要な基礎的知見を与えるとともに、プロトン伝導性と熱安定性の向上を実現するガラスの提供に資するものである。これらの科学および技術は燃料電池のさらなる展開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。