

審査の結果の要旨

氏名 田中 優実

近年、電気自動車用電源などの用途に、固体高分子型燃料電池に関する研究が活発に行なわれている。現在、プロトン伝導性電解質としてナフィオン系イオン交換膜が主に用いられているが、利用可能温度領域の制限や導電率の水蒸気圧依存性などの問題点があり、100°C以上の中温度領域でも安定でかつ高い導電率を維持する電解質膜の開発が要求されている。結晶水をもつ金属酸化物水和物は、室温ではプロトン伝導性を示すことが知られているが、中温度域での構造安定性、プロトン伝導性はまだ明らかでない。本研究では、金属酸化物水和物の中温度域における燃料電池用電解質材料としての可能性を探ることを目的として、酸化タングステン二水和物などについて結晶構造とプロトン伝導特性の相関および特性制御手法を調べるとともに、実用的に重要な無機プロトン伝導体と有機高分子による複合体の形成法とその物性評価を行ったもので、全六章からなる。

第一章は序論であり、研究背景と研究目的、本研究の意義について述べている。

第二章では、酸化タングステン二水和物 $W_0.3 \cdot 2H_2O$ のキャラクターゼーションとプロトン伝導特性について述べている。 $W_0.3 \cdot 2H_2O$ は層状化合物であり、W原子に直接配位した水（配位水）と層間に位置する水（層間水）を有している。配位水と層間水それぞれの酸素原子の距離が比較的に短いため、水素結合のネットワークが層間全体に広がって存在している。150°Cで水蒸気分圧に依存しないプロトン導電率を示すことから、プロトン伝導には結晶の表面に付着した水のみならず、結晶内部の水素結合網を介したプロトン輸送も生じることを明らかにしている。

第三章では、酸化タングステン二水和物の W^{6+} 位置に Nb^{5+} をドーピングすることによる構造およびプロトン伝導特性の変化について述べている。X線回折結果から、 $0 \leq Nb/(W+Nb) \leq 0.062$ の組成範囲で Nb^{5+} による W^{6+} 位置の置換が生じることを確認している。Nb量増加に伴い、水和水量は減少するが、150°C、飽和水蒸気圧下での導電率は増大し、無置換体での約3倍の値の $2 \times 10^{-2} Scm^{-1}$ に達することを見出している。Nb置換に対する電荷補償としてプロトンが生成することが理由であると考察し、ドーピングによ

るプロトン伝導性制御が有効であることを示している。

第四章では、三リン酸アルミニウム水和物 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2-3$) の構造安定性およびプロトン伝導特性について調べた結果を述べている。水吸着による重量変化と構造変化を調べた結果、 100°C では相対湿度 60%、 150°C では相対湿度 8%以上において加水分解し、最終的にオルトリン酸アルミニウムへと変化していくことを明らかにしている。三リン酸アルミニウム水和物が安定な範囲では、温度によらず水和水量 n が 1.5~2.0 の範囲で急激な導電率の増加を示すことを見出している。これにより、三リン酸アルミニウムにおけるプロトン伝導は、結晶内部の水和水の状態に支配される内部伝導機構によるであると結論している。

第五章では、酸化タングステン二水和物とエポキシ樹脂から成る複合膜の形成とそのプロトン伝導性について述べている。複合膜は、水和物とエポキシ樹脂を共に前駆体溶液の状態に混合して膜化し、得られた前駆体膜中での加水分解によって $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を析出させるという新たな手法で作製している。膜中の水和物の結晶子径は水和物単体の粉体よりも大きく、また膜中で水和物粒子が平板状の集合体を形成することを確認している。複合膜は、 50°C 飽和水蒸気圧中で、水和物の体積分率が 16vol%という小さい体積比において粉末試料に匹敵する高い導電率を示し、40vol%ではそれ以上の値を示すことを見出している。膜中で水和物が大きな 1 次粒子に成長していること、また各粒子が十分に接触している集合体を形成していることにより、結晶内部でのプロトン伝導が効果的に発現し高い導電率を示したものと考察している。

第六章は総括であり、本研究で得られた成果を要約し結論を述べている。

以上、本論文は、結晶内に水素結合ネットワークを有し結晶内部でのプロトン伝導を示すような金属酸化物水和物を利用し、かつ異種金属イオンドーピングや有機物との複合化によって内部プロトン伝導を有効に活用することで、中温度領域でも安定で高い導電率を維持する電解質材料が得られることを明らかにしている。この成果は、有望なプロトン伝導性電解質材料の設計指針を示すものであり、無機化学、材料化学の分野での今後の進展に大きく貢献するものと認められる。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。