

審査の結果の要旨

氏名 原 晋治

固体高分子型燃料電池は、電解質に用いられている高分子材料が 100 以上の温度で分解・変性を起こしてしまうことから、その作動温度は 100 以下に限定されている。この作動温度を中温域(100~300)まで上昇させる事により、電極中白金触媒における一酸化炭素による被毒の抑制などの利点が期待される。しかし、これまでに適切なプロトン伝導性固体電解質は見出されていない。本論文は、プロトン伝導性無機固体電解質の設計と題し、中温域における高プロトン伝導性、耐熱性、安定性を兼ね備えた新規プロトン伝導体の設計と実現を目的として、金属酸化物水和物および超強酸酸化物に着目しその表面構造とプロトン伝導特性の相関を解明するとともに、表面修飾によるプロトン伝導性向上の試みを行った結果をまとめたものであり、全5章よりなる。

第1章は序論であり、研究背景と目的、本研究の意義について述べている。

第2章では、金属酸化物水和物の構造とプロトン伝導性を調べた結果を述べている。

水和酸化スズ ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) と水和ジルコニア ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を塩化物の加水分解などにより調整し、表面微細構造、および水蒸気分圧を制御した環境でのプロトン導電率を調べている。両水和物とも飽和水蒸気圧下、150 にて 10^{-2}Scm^{-1} に達する高いプロトン導電率を示すことを明らかにしている。また、水和酸化スズは乾燥条件下でも高い導電率を維持するとともに繰り返し測定でも安定な導電率を示し、耐乾燥性と耐久性に優れることを見出している。窒素吸着による細孔径分布解析より、両水和物ともに多孔質構造を持つが、特に水和酸化スズは 1 nm 以下の微小細孔が支配的であった。その細孔での大きな吸着エネルギーが水和水保持の要因となっていることが示唆され、それにより耐乾燥性が発現するものと推測している。以上より、水和酸化スズは細孔構造に由来する耐乾燥性を備え、一般に行われる酸性基の添加無しに水和物表面の持つ酸としての性質を用いて高プロトン伝導が発現する物質である事を明らかにしている。

第3章では、最も強い固体酸である超強酸ジルコニア (S-ZrO_2) の表面化学物性とプロトン伝導性を調べた結果を述べている。超強酸ジルコニアを、水和ジルコニアに硫酸を用いて SO_x 修飾し熱処理を行う事により調整している。粉末状 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ へ硫酸を添加後、熱処理を行い作製した $\text{S-ZrO}_2(p)$ 、ゾル状 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に硫酸を加えた $\text{S-ZrO}_2(s)$ 、さらにその余剰硫酸を除去しない $\text{S-ZrO}_2(se)$ を作製し比較している。620 での熱処理により $\text{S-ZrO}_2(p)$ は飽和水蒸気圧下、80 において $4 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ の高い導電率を示すことを明らかにしている。IR スペクトルより、620 での熱処理により表面 SO_4 上 O への電荷の局在化が示唆され、この事が Zr 原子上のルイス酸性の強化、プロトン供給源となるブレンステッ

ド酸点の発現に寄与したと考察している。熱重量変化より、S-ZrO₂(s)、S-ZrO₂(se) では表面 SO_x がそれぞれ S-ZrO₂(p)の約 8 および 10 倍存在していることを明らかにし、S-ZrO₂(s) は 70 以上で $5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ という高導電率を示すことを見出している。S-ZrO₂(se)ではさらに高い導電率が観測されるが、脱離アニオンによる影響が含まれることを確認している。また、導電率は相対湿度に大きく依存することも確認している。以上のように、ジルコニアへの高濃度 SO_x 修飾とその固定により酸点が発現し、高プロトン伝導性が発現することを明らかにしている。

第 4 章では、優れたプロトン伝導性を示す新規材料の作製とその物性評価の結果について述べている。水和物に対し熱処理を加えずに SO₃ 直接スルホン化を行う事により、微細構造を壊さずに酸性基の付加を行い、諸物性を評価している。SO₃ 直接スルホン化を行った SnO₂·nH₂O では表面に強固な SO_x を保持することが出来ないこと、SO₃ 直接スルホン化を行った ZrO₂·nH₂O では SO_x の付加が確認されたものの ZrO₂·nH₂O よりも二桁ほど低い導電率を示すことを確認している。しかし、両物質とも表面細孔構造を有しており、導電率の相対湿度依存性が小さく耐乾燥性に優れていることを明らかにしている。

第 5 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、微細孔を持ち安定性に優れ、表面に高濃度の強固に固定された酸性基を導入し得た物質がプロトン伝導体として非常に優れた特性を示す可能性が高い、という固体無機高プロトン伝導体作製への指針を明らかにしたものである。この成果は、将来のプロトン伝導体応用分野への展開のための重要な知見を与えるものであり、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。