

## 審査の結果の要旨

氏名 姿 祥一

近年の CO<sub>2</sub> ガスの排出量制限などの環境問題やエネルギー資源の問題から、高効率で環境負荷の小さい燃料電池を用いた発電への期待が高まっている。中でも固体高分子型燃料電池や固体酸化物型燃料電池が盛んに研究されているが、多くの問題点がある。そこで、両者の問題を解決できる中間的な温度域で動作する燃料電池に大きな期待が寄せられている。この温度域では、プロトン伝導性を有する電解質が有望と考えられており、高いプロトン伝導性を示す材料が強く求められているが、化学的に安定で高いプロトン伝導性を示す固体電解質や電極材料が見出されていないのが現状である。したがって、ペロブスカイト酸化物を始めとする従来のプロトン伝導性材料の特性改善とともに、新しいプロトン伝導性材料の導入が必要と考えられる。本論文は、酸化タングステン含有リン酸ガラスのガラス転移点以下の 300°C から 500°C において、酸化雰囲気で生じる W<sup>5+</sup> イオンの酸化と水素雰囲気で生じる W<sup>6+</sup> イオンの還元に着目し、このガラス中における水素の存在状態、還元反応、水素の拡散現象を調べ、プロトンが拡散する新しいガラスであることを示したものである。本論文以下の 5 章から構成される。

第 1 章では、この酸化タングステン含有リン酸ガラスにおいてガラス転移点以下の温度で W<sup>5+</sup> イオンの酸化反応が見出された経緯を述べ、これまで報告されてきた固体内における拡散現象、ガラス中のアルカリ金属イオンやプロトンの拡散と伝導、さらにイオンとともに電子が移動する混合伝導ガラスの既往の研究をまとめ、本研究の位置付けと目的を明確化している。

第 2 章では、本ガラスの作製方法を述べ、水素・重水素雰囲気での熱処理による変化を可視吸収・赤外吸収測定によって調べている。この水素・重水素処理により、Pd 膜を形成した面で OH 基や OD 基が生成するとともに、内部へ向けて拡散すること、可視域に吸収を有する W<sup>5+</sup> イオンが生成し、OH 基などより速く内部へ拡散することを示している。表面からの深さ方向の OH 基などの吸収強度変化を測定することにより、OH 基や OD 基として観測される水素や重水素の拡散係数の値を求めている。さらに、W<sup>5+</sup> イオンによる吸収強度から OH 基と同じように拡散係数が求められることを示している。この結果、W<sup>5+</sup> イオンの吸収強度から求められた係数の値は、OH 基の吸収強度から求められた拡散係数の値より 2 桁程度高い値であり、ガラス表面から導入された水素を起点とするこの 2 種類の拡散挙動に大きな違いがあることを明らかにしている。

第 3 章では、第 2 章で求められた 2 種類の拡散係数に対して、本ガラス組成を P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MO<sub>x</sub> (M = Li, Na, K, Ba) とするときの M の種類やその成分量による変化を調べている。さらに、ガラス作製時にガラス内部に残存する OH 基 (残留 OH 基) の濃度によっても、この拡散係数が変化することを見出し、その影響を調べている。この結果、W<sup>5+</sup> イオンの着色から求められる拡散係数、OH 基から求められる拡散係数が、アルカリ金属イオンのイオン半径が小さいほどその値が高くなる傾向にあることを見出している。また、拡散の活性化エネルギーは、アルカリ金属イオンのイオン半径が小さいほど小さくなる傾向があることを見出している。さらに、残留 OH 基濃度の低いガラスを対象とした場合、熱処理の水素および重水素の雰囲気の違いによって、W<sup>5+</sup> イオンの着色から求められる拡散係数の値に違いがあることを見出している。

第4章では、水素雰囲気中で熱処理したガラス試料を真空中で加熱処理することによって脱離する水素分子の放出量を調べている。同時に、 $W^{5+}$ イオンの吸収強度から  $W^{5+}$ イオンの変化量を求めている。その結果、放出された  $H_2$  の量と  $W^{5+}$ イオンの減少量がほぼ一致しており、 $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ の酸化と水素の放出が量的に対応していることを示している。さらに、重水素処理によって導入された重水素の拡散を真空中の加熱処理により脱離する重水素分子の放出量として調べている。その結果、残留 OH 基の濃度が高い場合は、ガラス内部では重水素が検出されず、残留 OH 基の濃度が低い場合に拡散した重水素による脱離が観測できることを示している。

これらのことから、本ガラスの表面で出入りする水素によって、プロトンと電子がガラス中に導入され、この電子が  $W^{6+}$ イオンを還元し、 $W^{5+}$ イオンの着色として観測されること、ガラスの内部に向けて拡散する過程において、残留 OH 基を介してプロトンは拡散することが明らかとなった。ガラス中での局所的な電荷の中性条件を満たすためには、 $W^{5+}$ とプロトンが電荷補償対を形成しているものと考えられることを示している。

第5章は、本論文全体の総括である。

以上を要するに、本論文では、酸化タングステン含有リン酸塩ガラスにおいて、水素雰囲気の熱処理における  $W^{5+}$ イオンの生成とその着色から観測される拡散挙動が水素の導入によるものであり、本ガラス中をプロトンと電子の双方が移動することを明らかにしたものである。これら一連の研究成果から得られた知見は、プロトン伝導性や混合伝導性を示すガラス材料の研究分野の発展に大きく寄与するものであり、中温域におけるプロトン伝導性ガラスにおいて先駆的かつ極めて基本的な結果を明らかにしたという点で意義は大きい。

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。