

審査の結果の要旨

せるべら りんり ぶっち まんぐろーばん

氏名 Cervera Rinlee Butch Mangrobang

高い総合エネルギー変換効率を有する固体酸化物型燃料電池(SOFC)の実用化研究が進んでいるが、次世代型 SOFC として期待されているのが、プロトン伝導を示す酸化物プロトニクス材料を電解質に用いた中温度域作動型 SOFC(IT-SOFC)である。このために必要な酸化物系プロトン伝導体の探索が行われているが、実用化に向けては経済的に有利な化学的方法による薄膜やナノ構造体・複合化という材料プロセスが鍵を握っている。本研究はソフト化学的方法による酸化物プロトン伝導体の低温合成とナノ粒子効果について検討したものであり、全6章から構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、及び IT-SOFC について詳述するとともに、B サイトをアクセプタードープメントである希土類元素で置換した BaZrO_3 をホストとする物質群を現時点で最も実用化可能性の高い系として選定した理由について述べるとともに、その合成における問題点、ナノ粒子化により期待される効果をまとめ、本研究の位置付け及び目的を明確化している。

第2章では、金属アルコキシドを出発原料とする多成分系ペロブスカイト型化合物ナノ粒子の合成方法について検討し、従来から多くの系に適用されてきたゾル-ゲル法の問題点を指摘した。すなわち通常のゾル-ゲル法で得られる X 線のアモルファスゲル構造は残留アルキル基が立体障害となって形成されるものであり、その後の高温熱処理による熱分解による結晶化と炭酸塩形成が不均質化や粒成長をもたらす。これらの結果を踏まえて、①アルキル基交換による単一アルキル基を有する複合アルコキシド合成、溶液添加加水分解法によるゲル形成、およびアルコール沸点より高温での加水分解・アルコール蒸発による結晶質ナノ粒子合成法(改良ゾル-ゲル法)と、②前述①と同様に合成した複合アルコキシドのアルコール沸点 $\sim 400^\circ\text{C}$ における水蒸気添加による加水分解とアルコール蒸発による結晶質ナノ粒子合成法(ゲル結晶化法)の2つの方法を考案・検討した。得られた粉末に関する特性評価により、 200°C 以下の合成温度においてもゲル結晶化法により均質な数 nm 程度の結晶質ナノ粒子が得られることを見だし、この方法により得られたナノ粒子を以後の研究に供することとした。

第3章では、Zr サイトに 20mol%の Y で置換した BaZrO_3 (20YBZ)および 25 及び 50mol%Sc をドープした BaZrO_3 (それぞれ 25ScBZ, 50ScBZ)を前章で開発した方法により合成し、ナノ粒子バルク体を合成して高温熱処理時の粒成長過程を検討した。本研究では、焼結による粒成長を抑制するために超高压(4GPa)下で常温プレスすることにより緻密体を得る方法を開発した。これはナノ粒子化によって初めて得られるものであり、4 \sim 7nm 程度のナノ粒子バルク体の合成に成功した。20YBZ では $800\sim 1500^\circ\text{C}$ の熱処理により数百 nm まで粒成長し、 1500°C では $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{YO}_{8.5}$ 相と低濃度の Y を固溶した BaZrO_3 相に分離した。しかし超高压プレス過程において生成した水酸化物によると思われる移動度の小さいプロトンが存在し、熱処理温度の上昇と共にその

比率が急激に減少する。プロトン伝導度は熱処理温度の上昇と共に急激に上昇し、粒界に形成された高抵抗の水酸化物層が温度と共に解消される浸透的伝導が起こっていると推定した。

第4章では、ScBZの研究から発見した新しいプロトン伝導体である BaScO_2OH 相の低温合成を試み、これまでその安定性が明らかにならなかったこのペロブスカイト相が 1000°C 以下では安定に存在し可逆的に水溶解・放出が起こること、完全に脱水するとBrownmillerite構造である $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ 相へ不可逆的に変化する事、OH基存在下で高いプロトン伝導性を示すことを明らかにした。

第5章では、MAS NMRによる測定により H^+ および Sc^{3+} イオンの状態分析を行い、酸化物表面が終端OH基(化学吸着)および水分子(物理吸着)から主に構成され、超高圧プレス時に水活量が上昇するために物理吸着水が構成酸化物と反応して水酸化物が生じ、粒界に導入されたOH基がプロトン伝導に深く関与していると推定した。さらに Sc および Y をドーパントとした場合の相安定性を熱力学データより推定した相関係図を基に議論し、 BaZrO_3 と平衡する $\text{BaLnO}_{2.5}$ 相の存在が均質固溶体合成に不可欠な熱力学条件であることを示した。

第6章は本研究の総括であり、今後のナノ粒子イオン伝導性バルク体ならびに酸化物プロトニクス材料の研究展開の展望と課題をまとめている。

以上を要するに、本研究は複雑な相安定を有する多元系複合酸化物のナノ粒子の低温合成法に関して熱力学的視点からそのプロセスの可能性を議論すると共に、ゲル-結晶化法という新しい方法を開発し、これを利用して低温合成による結晶性ナノ構造酸化物プロトン伝導体の合成とその特性を明らかにしたものであり、イオン伝導性酸化物の材料化学・材料プロセスに対する貢献は大きい。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。