

京都大学	博士（工学）	氏名	畑田 直行
論文題目	Low-Temperature Synthesis, Thermodynamic Properties, and Electrical Conduction Properties of Lanthanum Phosphates (ランタンリン酸塩の低温合成、熱力学特性、および電気伝導特性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、燃料電池の固体電解質への応用が期待される各種ランタンリン酸塩の低温合成法の開発およびそれらの熱力学特性、電気伝導特性の評価を行ったものであって、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、希土類リン酸塩中のプロトン伝導、$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$系の相平衡と相安定性、ランタンリン酸塩の合成法などを紹介すると共に、本研究の位置付けと目的の設定を行っている。</p> <p>第2章では、リン酸溶液中でのランタンリン酸塩の低温合成を試みた。リン酸に酸化ランタンを溶解させた溶液を種々の温度、水蒸気分圧（140 – 350 °C, 0.01 – 1 atm）で保持したところ、低温側から高温側にかけて LaPO_4、LaP_3O_9 および $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ の単相が析出した。水蒸気分圧を 0.01 atm（大気雰囲気）から 1 atm に増大させると、LaPO_4、LaP_3O_9 の析出温度域はいずれも 100 °C 程度高温側に変化した。この結果に基づき、各ランタンリン酸塩が得られる条件（温度・水蒸気分圧）を領域として示した相安定図を作成した。また、このような加湿・高温条件では LaPO_4 および LaP_3O_9 の結晶成長が促進され、大気中で合成した場合に比べ大きな結晶が得られることがわかった。例えば、LaPO_4 では 140 °C、$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ atm}$（大気中）では結晶の大きさは 1 μm 程度であったが、250 °C、$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm}$ では最大 200 μm もの結晶が得られた。</p> <p>第3章では、$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$系における相平衡関係を再調査するとともに、中間相の生成過程を調査した。La_2O_3 と LaPO_4 を種々の組成比で混合した試料を 1000 °C および 1300 °C で 100 時間保持したところ、中間相として 1000 °C では La_3PO_7 が、1300 °C では La_3PO_7 と $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ が生成した。従来報告のある $\text{La}_5\text{PO}_{10}$ は確認されなかった。$\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ は 1200 °C 以上でのみ得られたが、それを 1000 – 1200 °C で長時間保持しても分解せず実質的に安定であることがわかった。$\text{LaPO}_4 - \text{LaP}_3\text{O}_9$系では、従来報告のある $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ は確認されなかった。過去の研究でも $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ は融液を冷却したガラスの再結晶でのみ得られており、固相反応法では得られていない。また、755 °C 以上で $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ は LaPO_4 と LaP_3O_9 に相分離することも報告されており、$\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ は準安定相である可能性がある。以上の知見に基づき、La_3PO_7、$\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$、$\text{LaPO}_4$、$\text{LaP}_3\text{O}_9$、$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ を中間相として含む、最も確からしい $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$系状態図を提案した。</p> <p>第4章では、気体輸送法により LaP_3O_9 と $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 上の P_4O_{10} 蒸気圧を測定した。P_4O_{10} 蒸気圧の温度依存性から、測定温度域における各分解反応の標準エンタルピー変化、標準エントロピー変化を求めた。また、定置用燃料電池システムの寿命目標である</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	畑田 直行
<p>40000 h を満たすための電解質の最高動作温度を概算し、LaP_3O_9 で約 600 °C、$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ で約 450 °C という値が得られた。それぞれの最高動作温度におけるプロトン伝導率(文献値)を比較すると、LaP_3O_9 の方が 1 桁以上高く、$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ に比べ有望なプロトン伝導体であることがわかった。上記の蒸気圧測定は酸素雰囲気下で行われたが、さらに水蒸気や水素存在下での LaP_3O_9、$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ の安定性を熱力学的に検討した。その結果、それらの分圧次第では P_4O_{10} に比べ HPO_3 や P_4 などの平衡分圧が高くなることがわかった。このことから、LaP_3O_9 および $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ の分解を抑制するために動作雰囲気を精密に制御する必要性が明らかになった。</p> <p>第 5 章では、第 2 章で確立されたリン酸溶液中での LaPO_4 および LaP_3O_9 析出条件に基づき、Sr をドーピングした試料の合成を試みた。その結果、溶液の初期組成の最適化により LaPO_4 で最高約 23%、LaP_3O_9 で最高約 14% の Sr ドープ率が達成された。これらは、固相反応法により得られた報告値のそれぞれ 10 倍、3 倍に相当する。X 線回折により、LaPO_4 および LaP_3O_9 の格子体積は Sr ドープ率に対応して増大しており、Sr が La を置換していることが示唆された。またカールフィッシャー滴定により、Sr ドープ率の高い LaPO_4 ほどプロトン伝導に必要な水分を多く保持していることが明らかになった。20% Sr がドーピングされた LaPO_4 は 600 °C 80 h の熱処理でも第二相を生じなかったが、1200 °C 5 h の熱処理では $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等の第二相を生じ、高温で Sr ドープ率上限が低下するという仮説が確かめられた。</p> <p>第 6 章では、リン酸溶液中での LaPO_4、LaP_3O_9 緻密多結晶電解質膜、および LaP_3O_9 単結晶の合成を試みた。その結果、リン酸溶液を徐々に降温または昇温することによるそれらの合成法を確立した。さらに得られた試料の電気伝導特性を調査した。LaPO_4 および LaP_3O_9 電解質膜は、過去の報告と同程度の電気伝導率を示し、焼結を経ずに電解質の合成が可能であることを原理的に示した。また、LaP_3O_9 の単結晶の電気伝導率は結晶方位によって異なり、c 軸に沿った方向に高かった。加えて、その値は従来の多結晶試料による報告値の約 5 倍であった。従って、LaP_3O_9 結晶構造内に高速プロトン伝導経路が存在することが明らかになった。このことから、粗大結晶からなる LaP_3O_9 電解質の合成が有効なプロトン伝導率向上の方法となりうることが示唆された。</p> <p>第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、燃料電池の固体電解質への応用が期待される各種ランタンリン酸塩の低温合成法の開発およびそれらの熱力学特性、電気伝導特性の評価を行ったものである。概要を以下に記す。

- (1) La_2O_3 を溶解させたリン酸溶液中で、 LaPO_4 、 LaP_3O_9 および $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ が得られる条件（温度・水蒸気分圧）を明らかにした。特に加湿雰囲気では LaPO_4 、 LaP_3O_9 の析出温度域が上昇し結晶成長が促進されることがわかった。リン酸溶液中で Sr をドーピングした LaPO_4 、 LaP_3O_9 を合成したところ、従来の溶解度の報告値を大幅に超える約 23%、14% ものドーピングが可能であることがわかった。また、 LaPO_4 では高濃度 Sr ドーピングに伴ってプロトン伝導に必要な水分が導入されることが確認された。
- (2) $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 系の相平衡を調査し、 La_3PO_7 、 $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ 、 LaPO_4 、 LaP_3O_9 、 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ を中間相として含む、最も確からしい状態図を提案した。また、気体輸送法により LaP_3O_9 と $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 上の P_4O_{10} 蒸気圧を測定した。蒸気圧の温度依存性から、定置用燃料電池システムの寿命目標を満たすための電解質の最高動作温度を概算し、 LaP_3O_9 で約 600 °C、 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ で約 450 °C という値を得た。さらに各種雰囲気での LaP_3O_9 、 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ の安定性を熱力学的に検討した。
- (3) リン酸溶液中で粗大粒からなる LaPO_4 、 LaP_3O_9 緻密電解質膜、および LaP_3O_9 単結晶の合成法を開発し、得られた試料の電気伝導特性を評価した。特に LaP_3O_9 単結晶を使用した測定では、過去の多結晶試料に関する報告値と同等以上の伝導率が得られ、伝導率の異方性も見られたことから結晶粒内にプロトン伝導経路が存在することが強く示唆された。

以上、本論文は、ランタンリン酸塩電解質の新規低温合成法を確立するとともに、熱力学特性、電気伝導特性の点からランタンリン酸塩電解質の開発の指針を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。