

(論文内容の要旨)

本論文は、水蒸気雰囲気下で高いプロトン伝導を有し、500 °C 程度で動作する中温型燃料電池の電解質への応用が期待されている 3 価の金属元素をドーピングしたジルコン酸バリウム (BaZrO_3) の微細構造と電気特性を評価したものであって、10 章からなっている。

第 1 章は、序論であり、様々な種類の燃料電池の特長、プロトン伝導性酸化物のプロトン伝導メカニズムおよび、3 価の金属元素をドーピングした BaZrO_3 に関する従来の研究をまとめるとともに、本研究の位置付けと目的の設定を行っている。

第 2 章は、イットリウム(Y)を 15% ドーピングした BaZrO_3 を温度 1300 °C で固相反応法により合成した後、温度 1600 °C で 24 時間焼結して得られる試料の電気伝導度を交流 2 端子法で測定して得られるインピーダンス・スペクトルの解釈を、直流 4 端子測定の結果と併せて検討したものである。その結果、インピーダンス・スペクトルの最も高周波側に現われる円弧が結晶粒内抵抗に起因すること、その次に現われる円弧が結晶粒界抵抗に起因し、最も低周波側に現われる円弧が電極抵抗に起因することを明確にしている。

第 3 章は、ドーパントが BaZrO_3 の微細構造およびプロトン伝導度を与える影響を論じたものである。微細構造とプロトン伝導度の関係に基づき、 BaZrO_3 へのドーパントを「Y グループ: Yb、Tm、Er、Y および Ho」と「Sc グループ: Sc および In」に分類している。「Y グループ」の元素をドーピングした BaZrO_3 の微細構造は組成の異なる大きな結晶粒と小さな結晶粒からできており、結晶粒内のプロトン伝導度は比較的高いこと、一方、「Sc グループ」の元素をドーピングした BaZrO_3 の微細構造は組成が均一で大きな結晶粒のみから成り立っており、結晶粒内のプロトン伝導度は比較的低いと結論している。

第 4 章は、「Y グループ」に元素をドーピングした BaZrO_3 の焼結メカニズムを調べるために、合成温度 1500 °C と焼結温度 1600 °C における $\text{BaO-ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 系状態図を作成した結果を述べている。1500 °C では Y の固溶限の異なる二つの BaZrO_3 相が認められた。すなわち、Y の固溶限が 0.04 の BaZrO_3 相と組成 $X_{\text{YO}_{1.5}} = 0.10$ 付近の別の BaZrO_3 相である。一方、温度 1600 °C では Y の固溶限 0.23 の BaZrO_3 相であることを明確にしている。

第 5 章は、「Sc グループ」の元素をドーピングした BaZrO_3 の焼結メカニズムを調べるために、合成温度 1300 °C と焼結温度 1600 °C における $\text{BaO-ZrO}_2\text{-ScO}_{1.5}$ 系状態図を作成した結果を述べている。検討した組成範囲内では二つの温度において単相の BaZrO_3 を認めたが、Sc の固溶限はそれぞれ 0.10 と 0.20 の間の値および 0.29 であると結論づけている。

第 6 章は、「Y グループ」と「Sc グループ」に属する元素をドーピングした BaZrO_3 試料作製時の焼結メカニズムを解明するために、Y あるいは Sc を 15% ドーピングした二つの BaZrO_3 試料の焼結時間を変化させ微細構造に与える影響を、第 4 章および第 5 章で得られた知見を下に検討した結果を述べている。Y をドーピングした BaZrO_3 試料では合成温度 1300 °C と焼結温度 1600 °C で相

平衡関係が異なり、焼結の際、カチオンの相互拡散が必要となるため、速度論的に合成温度の相平衡関係を引かず、組成の異なる大きな結晶粒と小さな結晶粒が混在していたと考えられる。一方、Sc をドーピングした BaZrO_3 試料では、合成温度でも焼結温度でも Sc の固溶限のみが異なる同一相領域にあり、カチオンの相互拡散が必要でない。従って、焼結時に容易に組成が均一で大きな結晶粒を得ることができたと考えられる。このように、焼結温度 ($1600\text{ }^\circ\text{C}$) と合成温度 ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) における相平衡関係の相違が焼結試料の微細構造に大きな影響を与えることを明らかにしている。

第 7 章は、Y をドーピングした BaZrO_3 試料の高いプロトン伝導度を維持したまま、結晶粒界密度を減らすため、大きな結晶粒を得易い Sc を混合ドーピングした BaZrO_3 を作製して、その微細構造と電気伝導度を調べた結果を述べている。 $\text{BaZr}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ なる組成が最も高いプロトン伝導度を示すと報告している。

第 8 章は、Y を 15% ドーピングした BaZrO_3 のホストイオン (Ba^{2+} , Zr^{4+}) と同じ価数のイオン (Sr^{2+} , Ti^{4+})、で置換したときの効果について調べた結果を述べている。いずれのイオンで置換しても結晶粒成長は促進されるが、プロトン伝導度が減少した。これは、置換イオンのイオン半径がホストイオンのそれより小さいため、ドーパントである Y が Ba サイトに固溶し、その結果、過剰な Ba が液相を形成して結晶粒成長が促進されるが、一方 BaZrO_3 試料中のプロトン濃度が減少したためと考えられる。

第 9 章は、Y を 15% ドーピングした BaZrO_3 の結晶粒界のプロトン伝導度の向上を目指して、組成が均一で大きな結晶粒を得ることを試みた研究結果について述べている。 BaZrO_3 合成粉末の結晶粒径を小さくするため、硝酸塩凍結乾燥法で得た前駆体の混合粉末を真空中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱することにより、結晶粒径の小さな BaZrO_3 合成粉末を作製した。このようにして調整した合成粉末を焼結して、均一な組成の大きな結晶粒のみからなる、すなわち結晶粒界密度が小さい BaZrO_3 焼結試料を得ることに成功したが、結晶粒界のプロトン伝導度は向上しなかった。その原因として次の点を： 1) 不純物 Si や Na などの結晶粒界への偏析、2) 焼結温度 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ における Ba 成分の結晶粒界からの優先的蒸発、を提言している。

第 10 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。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、水蒸気雰囲気下で高いプロトン伝導を有し、500 °C 程度で動作する中温型燃料電池の電解質への応用が期待されている 3 価の金属元素をドーピングしたジルコン酸バリウム (BaZrO_3) の微細構造と電気特性を評価したものである。概要を以下に記す。

(1) 種々の金属元素 (Sc, In, Yb, Tm, Er, Y, Ho, Gd, Nd, La, Bi, Ga) をドーピングした BaZrO_3 を 1600 °C で 24 時間焼結した BaZrO_3 試料の微細構造およびプロトン伝導度を調べた結果、焼結体の微細構造に与える影響の観点から、これらのドーパントを「Y グループ」と「Sc グループ」の 2 つのグループに分類している。「Y グループ」に属するドーパントは、Yb, Tm, Er, Y および Ho であり、 BaZrO_3 焼結体の結晶粒界密度は大きく、結晶粒内のプロトン伝導度は比較的高いが、他方、「Sc グループ」に属するドーパントは、Sc および In であり、その結晶粒界密度は小さく、結晶粒内のプロトン伝導度は比較的低いという傾向を見いだした。また、単一元素のドーピングでは Y をドーピングした BaZrO_3 が最も高いプロトン伝導度を示すことが明らかにしている。

(2) 上記の二つのグループの微細構造の違いを説明するために、Y あるいは Sc をドーピングした BaZrO_3 の、合成温度 (1300 °C) と焼結温度 (1600 °C) における相平衡関係を調べた結果、Y をドーピングした BaZrO_3 は合成温度と焼結温度で相平衡関係が異なること、一方 Sc をドーピングした BaZrO_3 は両温度で相平衡関係が同じであることを明らかにするとともに、この相平衡関係の違いが BaZrO_3 焼結体試料の微細構造に決定的影響を与えることを実験的に示した。

(3) Y をドーピングした BaZrO_3 のプロトン伝導度を低下させる原因と考えられる、結晶粒界密度を減少させるため、硝酸塩凍結乾燥法で得た前駆体の混合粉末をもちいて BaZrO_3 合成粉末を作製し、結晶粒界密度の小さい BaZrO_3 焼結試料の作製に成功した。このような試料の電気伝導度の詳細測定を行なったが、結晶粒界のプロトン伝導度は向上しなかった。その原因として次の点を： 1) 不純物 Si や Na などの結晶粒界への偏析、2) 焼結温度 1600 °C における Ba 成分の結晶粒界からの優先的蒸発、を提言している。

以上、本論文は、これまで不明であった Y をドーピングした BaZrO_3 試料の相平衡状態図と焼結メカニズムの関係を明らかにし、 BaZrO_3 焼結体の結晶粒界密度を減少させることの成功したものであり、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 21 年 2 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。