

氏 名	きた 北 村 尚 斗
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 3021 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Electrical Conduction and Defects in Crystalline Phosphates (リン酸塩結晶における電気伝導と欠陥)
論文調査委員	(主 査) 教 授 花 田 禎 一 教 授 吉 村 一 良 教 授 有 賀 哲 也

### 論 文 内 容 の 要 旨

固体電気化学の分野において、固体電解質の電気伝導特性およびそのメカニズムを明らかにすることは主要な課題である。本申請論文では、リン酸塩結晶に注目し、種々の雰囲気下における電気伝導特性、特にプロトン伝導性を 500°C 以上の高温で評価し、その欠陥との相関について知見を得ることを目的としている。

第 1～2 章では、本申請論文の研究の背景を記述している。

第 1 章では、固体電解質の研究の歴史を述べており、代表的な固体電解質の電気伝導特性とそのメカニズムについて略記している。また、本申請論文で特に注目している高温型プロトン伝導体の研究の現状を示している。

第 2 章では、高温型プロトン伝導体におけるプロトンの伝導のメカニズムについて欠陥化学の視点から詳述している。特に、従来の研究では十分に検討されてこなかったリン酸塩結晶における欠陥に着目している。

第 3～6 章では、一連のモナザイト型構造をもつ希土類オルトリン酸塩結晶 ( $\text{LnPO}_4$ ;  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) と混合希土類オルトリン酸塩結晶 ( $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{PO}_4$ ,  $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{PO}_4$ ) の導電特性および欠陥構造を評価している。

第 3 章では、Sr 添加希土類オルトリン酸塩結晶の導電率を酸化性および還元性雰囲気下で測定している。その結果、 $\text{CePO}_4$  結晶以外の希土類オルトリン酸塩結晶は、希土類イオンの一部を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換すると、酸化性雰囲気下でも還元性雰囲気下でもプロトン伝導性を発現するが、 $\text{CePO}_4$  結晶は酸化性雰囲気下ではプロトンを伝導しないことを見だし、希土類オルトリン酸塩結晶のなかで  $\text{CePO}_4$  結晶のみが特異な挙動を示すことを示した。

第 4 章では、Sr 添加  $\text{CePO}_4$  結晶以外の Sr 添加希土類オルトリン酸塩結晶について導電率の水蒸気分圧依存性あるいは酸素(水素)分圧依存性を測定し、その結果を欠陥平衡に基づいて解析することにより各条件下における主要な欠陥種を同定している。その結果、各結晶とも、プロトンあるいは酸素欠損が実効的正電荷をもつ主要な欠陥であることを明らかにしている。

第 5 章では、Sr 添加  $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{PO}_4$  結晶の導電特性を調べ、希土類の混合がプロトン伝導性にほとんど影響を及ぼさないこと明らかにし、プロトンの伝導経路がリン酸基のネットワークで構築されていることを示した。また、欠陥構造について詳細な検討を行い、プロトンの結晶中への溶解性と結晶中の酸化物イオンの充填密度および結晶の塩基性度との相関を明らかにした。

第 6 章では、Sr 添加  $\text{CePO}_4$  結晶と Sr 添加  $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{PO}_4$  結晶について導電率測定および紫外・可視分光法を用いて欠陥構造評価を行い、 $\text{CePO}_4$  結晶の特異性の原因を検討している。 $\text{Sr}^{2+}$  で  $\text{Ce}^{3+}$  を置換すると  $\text{Ce}^{3+}$  の一部が  $\text{Ce}^{4+}$  となるため酸化性雰囲気下では p 型の伝導性を示すが、還元性雰囲気下では、この  $\text{Ce}^{4+}$  の一部が還元されて  $\text{Ce}^{3+}$  となるためプロトンが結晶中に取り込まれ、プロトン・p 型の混合伝導性を示すようになることを明らかにした。

第 7 章では、プロトン周辺の局所構造を調べるために、添加物の種類を Ca, Sr, Ba に変えた  $\text{LaPO}_4$  結晶の赤外吸収スペクトルを測定している。その結果、2400～3300 $\text{cm}^{-1}$  に観測される OH 伸縮振動に帰属される 3 本の吸収バンド強度比が

添加物の種類により異なることを見だし、プロトンの一部が添加物の近傍に存在することを示唆した。

### 論文審査の結果の要旨

固体電気化学の分野において、新規イオン伝導体の創製は主要な課題である。特に近年、クリーンな発電システムである燃料電池への応用が可能な高温型プロトン伝導体が注目を集め、盛んに研究されている。申請者は本論文で、従来主に研究されてきた酸化物とは異なる機構でプロトン伝導性を発現するリン酸塩結晶に注目し、リン酸塩結晶を母体とした新規高温型プロトン伝導体の創製に成功し、またそのプロトン伝導の発現機構について詳細な考察を行っている。

まず、申請者はモナザイト型構造をもつ希土類オルトリン酸塩結晶に注目し、その酸化性および還元性雰囲気下における導電率測定および H/D 同位体効果の測定を行った。これにより  $\text{CePO}_4$  結晶を除く希土類オルトリン酸塩結晶が、希土類イオンの一部を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することにより、外部雰囲気中の水蒸気からプロトンを結晶中に欠陥として導入し、 $500^\circ\text{C}$  以上でプロトン伝導性を発現することを見出した。これにより、従来ほとんど研究されてこなかったリン酸塩結晶の高温型プロトン伝導体としての可能性を拓いたといえ、イオン伝導体の分野に与えたインパクトは非常に大きい。 $\text{CePO}_4$  結晶については、 $\text{Sr}^{2+}$  で  $\text{Ce}^{3+}$  を置換することにより  $\text{Ce}^{3+}$  の一部が  $\text{Ce}^{4+}$  となるため p 型の伝導性を示し、特に水素還元性雰囲気下ではプロトン・p 型の混合伝導性を示す特異な物質であることを見いだした。プロトン・p 型の混合伝導性を示す物質は、未だ実用化されていない水素透過膜への応用が可能であり、工学的な視点からも興味深い。

また、申請者はこれらの一連の希土類オルトリン酸塩結晶の欠陥について欠陥平衡の視点から詳細な考察を行い、各温度、各雰囲気下における主要な欠陥を明らかにすることに成功した。さらに希土類を混合したオルトリン酸塩結晶についても主要な欠陥を調べることで、より詳細な欠陥構造の評価を行った。その結果、プロトンの結晶中への溶解プロセスに結晶の充填密度および塩基性度が与える影響を明らかにした。このようなリン酸塩結晶における高温プロトン伝導の発現プロセスに関する知見は、新規プロトン伝導性材料の創製の指針と成り得るものである。

申請者は、リン酸塩結晶を母体とする高温型プロトン伝導体中のプロトン周辺の局所構造に関する知見を得るため、赤外吸収スペクトルの測定を行った。一般に、高温型プロトン伝導体における伝導プロトンは欠陥として少量しか存在しないため、再現性良く赤外吸収スペクトルを測定することは困難である。しかしながら、申請者は拡散反射法を適用することにより非常に信頼性の高いスペクトルの測定に成功した。また、種々のリン酸塩結晶について同様の実験を行うことにより、プロトンの一部が Sr 等の添加物の近傍に存在することを明らかにした。このような成果は、微視的視点からのプロトン伝導経路の解明につながるものと期待される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、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。