

学位論文題名

Proton conductivity of $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ nanofilms prepared by anodizing technique(アノード酸化 $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ ナノ薄膜のプロトン伝導性に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年のエネルギー問題の顕在化および地球温暖化というグローバルな環境問題から、高効率なエネルギー変換システムとして燃料電池への関心が高まっている。燃料電池として室温付近で作動する固体高分子形燃料電池から 800 °C 以上での高温作動が必要となる固体酸化物燃料電池が存在するが、貴金属電極触媒が不要で幅広い燃料も利用可能なうえ、高効率で低コストな燃料電池として 200 – 400 °C の中温域で作動する燃料電池への期待が高い。中温域燃料電池を実現する上で最大の課題は、この温度域で高いイオン伝導性を発現する電解質の開発である。本研究では、Brønsted 酸性を示す酸化物膜をアノード酸化法という簡便な電気化学手法で合成し、中温域で高いプロトン伝導性を示す電解質膜を得ることを目的とした。

本論文は、第 1 章から第 6 章までで構成されており、以下にその概要を記す。

第 1 章では、本論文の背景として燃料電池のこれまでの研究動向および中温域でのイオン伝導体に関する従来の研究とアノード酸化による酸化膜形成法について概説し、本研究の目的および本研究で達成しようとするプロトン伝導性ナノ薄膜の設計指針について記した。

第 2 章においては、プロトン伝導性アノード酸化 $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 膜の生成とその耐熱性について議論した。スパッタ法で作製した $\text{Zr}_{37}\text{W}_{47}\text{Si}_{16}$ 合金をアノード酸化して得られた $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 膜は多層構造をしており、外層の ZrO_2 膜と内層の $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 複合膜からなることを透過電子顕微鏡観察、グロー放電発光分光法およびラザフォード後方散乱分光法などにより明らかにした。また、酸化膜の電解質側約 50 % の厚さには電解液由来のリン酸アニオンが封入されていることもわかった。このような多層構造の生成について、皮膜生成時の高電場下における各イオン種のイオン移動速度の観点から考察した。また、200 nm の厚さのこのアノード酸化膜は 200 °C 以上での活性化処理後プロトン伝導性を発現することを明らかにした。 SiO_2 を含まない $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3$ アノード酸化膜は 200 °C を超える温度での予備熱処理でプロトン伝導性を消失してしまうが、 $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ アノード酸化膜は 350 °C 熱処理でもプロトン伝導性を発現でき、 SiO_2 種の存在が耐熱性の改善に極めて有効であることを見出した。400 °C 熱処理でプロトン伝導性は消失するが、これは、アノード酸化膜から基材への酸化物イオンの拡散に伴うアノード酸化膜の組成変化により非プロトン伝導層の生成に起因することを示した。

第 3 章では $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ アノード酸化膜のプロトン伝導性に及ぼす膜厚の影響について詳細に検討した。このアノード酸化膜のプロトン伝導性は膜厚を 300 nm 以下にするとイオン伝導率が 1 桁以上増大するという特異な挙動を示すことを見出した。この伝導率の増大は特に 200 – 300 nm の範囲で顕著であった。この特異な伝導率の膜厚依存性の要因を明らかにするために、外層の ZrO_2 層をフッ化物系電解液で溶解し、内層の $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 複合酸化物層のみのイオン伝導率を評価し、その結果から外層のイオン伝導率についても推定した。その結果、内層のイオン伝導率の膜厚

依存性は小さく、伝導率の膜厚依存性は主に外層のプロトン伝導率の大きな膜厚依存性に起因することがわかった。アノード酸化膜中の水素量について、イオンビームアナリシスの一種である弾性反跳粒子検出法を用いてヒョカを行ったところ、水素種は皮膜外層部に多く存在し、その存在量はアノード酸化皮膜の生成電圧に依存する、すなわち、生成電圧が低く、膜厚が小さいほど水素量は多いことが明らかとなった。アノード酸化皮膜には水和水がある程度含まれているが、その脱水が高電圧までのアノード酸化の過程で進行することが明らかとなり、プロトン伝導性の膜厚依存性はこの脱水化と関連していると推定された。また、100 nm の膜厚のアノード酸化膜は燃料電池に必要とされる $0.2 \Omega \text{ cm}^2$ 以下の面積抵抗を 225°C において達成し、実用レベルのプロトン伝導性を有することが確認された。

第4章では、プロトン伝導性および耐熱性の $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ アノード酸化膜の組成依存性について検討を行った。 $\text{Zr}_{58}\text{W}_{37}\text{Si}_5$, $\text{Zr}_{48}\text{W}_{37}\text{Si}_{15}$, $\text{Zr}_{38}\text{W}_{37}\text{Si}_{25}$, $\text{Zr}_{31}\text{W}_{55}\text{Si}_{14}$ 合金膜をマグネトロンスパッタ法により作製し、これをリン酸水溶液中においてアノード酸化することでプロトン伝導性膜を得た。プロトン伝導性が維持される最高熱処理温度は、シリコン含有量に大きく依存し、15 at% 以上の高いシリコン含有量が 300°C の熱処理でも高いプロトン伝導性の確保に必要であることが明らかとなった。また、いずれの組成においてもプロトン伝導率の膜厚依存性が見られ、膜厚を 100 nm 程度まで減少することでイオン伝導率は 1 桁以上増大した。また、プロトン伝導率はタングステン含有量にも依存し、タングステン含有量の増大により、プロトン伝導性が増大する傾向が見られた。

このプロトン伝導膜を燃料電池の電解質に応用するには、酸化および還元雰囲気における安定性が求められる。そこで第5章においては、 $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ アノード酸化膜の酸化および還元雰囲気におけるプロトン伝導性の評価を行った。このアノード酸化膜のプロトン伝導性は酸素や水蒸気の存在に影響されず、安定なイオン伝導性を示した。このことは、アノード酸化膜に含まれるプロトンが伝導に関与していることを示しており、乾燥雰囲気でも安定なプロトン伝導性が確保されることは、加湿が必要な固体高分子電解質と異なり、実用上の大きな利点となる。一方、アノード酸化膜を水素雰囲気下、 250°C で処理すると、プロトン伝導率が一桁上昇するという興味深い現象を見出した。この活性化したアノード酸化膜を酸素雰囲気下に保つと、伝導率は元の値に戻り、 $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ アノード酸化膜は水素および酸素に反応して可逆的にイオン伝導率が変化することを明らかにした。

第6章では、本論文の内容を総括した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	安住和久
副査	准教授	青木芳尚
副査	教授	長谷川靖哉
副査	教授	村越敬
副査	教授	幅崎浩樹

学位論文題名

Proton conductivity of $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ nanofilms prepared by anodizing technique

(アノード酸化 $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ ナノ薄膜のプロトン伝導性に関する研究)

近年のエネルギー問題の顕在化および地球温暖化というグローバルな環境問題から、高効率なエネルギー変換システムとして燃料電池への関心が高まっている。燃料電池として室温付近で作動する固体高分子形燃料電池から 800 °C 以上での高温作動が必要となる固体酸化物燃料電池が存在するが、貴金属電極触媒が不要で幅広い燃料も利用可能なうえ、高効率で低コストな燃料電池として 200 – 400 °C の中温域で作動する燃料電池への期待が高い。中温域燃料電池を実現する上で最大の課題は、この温度域で高いイオン伝導性を発現する電解質の開発である。本研究では、Brønsted 酸性を示す酸化物膜をアノード酸化法という簡便な電気化学手法で合成し、中温域で高いプロトン伝導性を示す電解質膜を得ることを目的とした。

本論文は、第 1 章から第 6 章までで構成されており、以下にその概要を記す。

第 1 章では、本論文の背景として燃料電池のこれまでの研究動向および中温域でのイオン伝導体に関する従来の研究とアノード酸化による酸化膜形成法について概説し、本研究の目的および本研究で達成しようとするプロトン伝導性ナノ薄膜の設計指針について記した。

第 2 章においては、プロトン伝導性アノード酸化 $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 膜の生成とその耐熱性について議論した。スパッタ法で作製した $\text{Zr}_{37}\text{W}_{47}\text{Si}_{16}$ 合金をアノード酸化して得られた $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 膜は多層構造をしており、外層の ZrO_2 膜と内層の $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 複合膜からなることを透過電子顕微鏡観察、グロー放電発光分光法およびラザフォード後方散乱分光法などにより明らかにした。また、酸化膜の電解質側約 50 % の厚さには電解液由来のリン酸アニオンが封入されていることもわかった。このような多層構造の生成について、皮膜生成時の高電場下における各イオン種のイオン移動速度の観点から考察した。また、200 nm の厚さのこのアノード酸化膜は 200 °C 以上での活性化処理後プロトン伝導性を発現することを明らかにした。 SiO_2 を含まない $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3$ アノード酸化膜は 200 °C を超える温度での予備熱処理でプロトン伝導性を消失してしまうが、 $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ アノード酸化膜は 350 °C 熱処理でもプロトン伝導性を発現でき、 SiO_2 種の存在が耐熱性の改善に極めて有効であることを見出した。400 °C 熱処理でプロトン伝導性は消失

するが、これは、アノード酸化膜から基材への酸化物イオンの拡散に伴うアノード酸化膜の組成変化により非プロトン伝導層の生成に起因することを示した。

第3章では $ZrO_2 - WO_3 - SiO_2$ アノード酸化膜のプロトン伝導性に及ぼす膜厚の影響について詳細に検討した。このアノード酸化膜のプロトン伝導性は膜厚を 300 nm 以下にするとイオン伝導率が 1 桁以上増大するという特異な挙動を示すことを見出した。この伝導率の増大は特に 200 - 300 nm の範囲で顕著であった。この特異な伝導率の膜厚依存性の要因を明らかにするために、外層の ZrO_2 層をフッ化物系電解液で溶解し、内層の $ZrO_2 - WO_3 - SiO_2$ 複合酸化物層のみのイオン伝導率を評価し、その結果から外層のイオン伝導率についても推定した。その結果、内層のイオン伝導率の膜厚依存性は小さく、伝導率の膜厚依存性は主に外層のプロトン伝導率の大きな膜厚依存性に起因することがわかった。アノード酸化膜中の水素量について、イオンビームアナリシスの一種である弾性反跳粒子検出法を用いて評価を行ったところ、水素種は皮膜外層部に多く存在し、その存在量はアノード酸化皮膜の生成電圧に依存する、すなわち、生成電圧が低く、膜厚が小さいほど水素量が多いことが明らかとなった。アノード酸化皮膜には水和水がある程度含まれているが、その脱水が高電圧までのアノード酸化の過程で進行することが明らかとなり、プロトン伝導性の膜厚依存性はこの脱水化と関連していると推定された。また、100 nm の膜厚のアノード酸化膜は燃料電池に必要とされる $0.2 \Omega \text{ cm}^2$ 以下の面積抵抗を 225 °C において達成し、実用レベルのプロトン伝導性を有することが確認された。

第4章では、プロトン伝導性および耐熱性の $ZrO_2 - WO_3 - SiO_2$ アノード酸化膜の組成依存性について検討を行った。 $Zr_{58}W_{37}Si_5$, $Zr_{48}W_{37}Si_{15}$, $Zr_{38}W_{37}Si_{25}$, $Zr_{31}W_{55}Si_{14}$ 合金膜をマグネトロンスパッタ法により作製し、これをリン酸水溶液中においてアノード酸化することでプロトン伝導性膜を得た。プロトン伝導性が維持される最高熱処理温度は、シリコン含有量に大きく依存し、15 at % 以上の高いシリコン含有量が 300 °C の熱処理でも高いプロトン伝導性の確保に必要であることが明らかとなった。また、いずれの組成においてもプロトン伝導率の膜厚依存性が見られ、膜厚を 100 nm 程度まで減少することでイオン伝導率は 1 桁以上増大した。また、プロトン伝導率はタングステン含有量にも依存し、タングステン含有量の増大により、プロトン伝導性が増大する傾向が見られた。

このプロトン伝導膜を燃料電池の電解質に応用するには、酸化および還元雰囲気における安定性が求められる。そこで第5章においては、 $ZrO_2 - WO_3 - SiO_2$ アノード酸化膜の酸化および還元雰囲気におけるプロトン伝導性の評価を行った。このアノード酸化膜のプロトン伝導性は酸素や水蒸気の存在に影響されず、安定なイオン伝導性を示した。このことは、アノード酸化膜に含まれるプロトンが伝導に関与していることを示しており、乾燥雰囲気でも安定なプロトン伝導性が確保されることは、加湿が必要な固体高分子電解質と異なり、実用上の大きな利点となる。一方、アノード酸化膜を水素雰囲気下、250 °C で処理すると、プロトン伝導率が一桁上昇するという興味深い現象を見出した。この活性化したアノード酸化膜を酸素雰囲気下に保つと、伝導率は元の値に戻り、 $ZrO_2 - WO_3 - SiO_2$ アノード酸化膜は水素および酸素に反応して可逆的にイオン伝導率が変化することを明らかにした。

第6章では、本論文の内容を総括した。

これを要するに、著者はアノード酸化という従来にない手法を用いて、新規なプロトン伝導性ナノ薄膜を見出し、それが中温域で十分な熱的安定性と実用レベルのイオン伝導性を示すことを明らかにした。本論文で得られた知見は、アモルファスアノード酸化ナノ薄膜のイオン伝導体としての新しい展開に道を開くとともに、電気化学エネルギー変換デバイスへの応用が期待される新材料を見出したことは、固体イオニクス分野の進展に貢献するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。