

審査の結果の要旨

氏名 オリバ トレス イサイアス アレハンドロ

電子とイオンの双方が電荷担体となる混合伝導体は、燃料電池の電極材料や、センサ材料などとしての応用が考えられている。しかしながら、実際に用いられる温度域で必要な双方の電荷担体による伝導度を実現する材料を得ることは容易ではない。本論文は、電子とアルカリ金属イオンが電荷担体となるアルカリ金属酸化物と遷移金属酸化物を含むリン酸塩ガラスに着目し、その伝導機構の解明と、雰囲気調整した熱処理により、その電荷担体の制御を検討したものである。本論文は、5章からなる。

第1章は序論であり、ガラス中の電子伝導、イオン伝導、プロトン伝導に関するこれまでの実験的・理論的研究を概観している。さらに、混合伝導を示す材料について述べている。今後、燃料電池などで重要となると考えられる 300°C から 500°C の温度域で混合伝導を示すガラス材料の報告が極めて少なく、また、その伝導度も低いことなどを指摘して、本研究の目的と位置づけを明確化している。

第2章は、始めに本論文で取り上げた $R_2O-WO_3-Nb_2O_5-P_2O_5$ 系 (R=Na, K) ガラスに関するこれまでの研究を概観している。ガラスを作製した後に、ガラス転移点以下の温度での熱処理の雰囲気により、酸化雰囲気の熱処理により得られる透明なガラスから還元雰囲気の熱処理による濃紺に着色したガラスまで、そのガラスの色が変化し、その要因が、W の価数によるものであることを述べている。この系のガラス化範囲やガラス転移点などの熱物性値を報告するとともに、500°C の大気雰囲気で熱処理することにより、ガラスを透明にし、そのガラスの電気伝導度の交流インピーダンス測定を行っている。ガラスの電気伝導度は、アルカリ金属酸化物が Na_2O のガラス系で 10^{-4} から 10^{-3} Scm^{-1} まで、 K_2O のガラス系で 10^{-6} から 10^{-4} Scm^{-1} まで、アルカリ金属酸化物の含有量の増加とともに増加すること、その活性化エネルギーは、アルカリ金属酸化物が Na_2O のガラス系で 65 から 50 kJ mol^{-1} 、 K_2O のガラス系で 100 から 65 kJ mol^{-1} とアルカリ金属酸化物の含有量の増加とともに減少することを見出し、その組成依存性や活性化エネルギーの値からこの透明なガラスの電荷担体が主にアル

カリ金属イオンであることを述べている。

第3章は、透明な $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスに対して、 500°C の CO 雰囲気による熱処理を行い濃紺に着色したガラスの電気伝導度の交流インピーダンス測定を報告している。 CO 処理により、電気伝導度は増加し、 WO_3 の含有量の増加とともに伝導度が増加することを報告している。吸収スペクトルから、 CO 雰囲気の熱処理後のガラス中の W^{5+} の濃度を見積もり、 CO 雰囲気の熱処理による電気伝導度の増加が電子伝導によるものであり、その伝導機構は、断熱ポーラロン・ホッピングによるものであることを明らかにしている。

第4章は、透明な $45x\text{R}_2\text{O}\cdot 45(1-x)\text{WO}_3\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$) ガラスに対して、 500°C の水素を含む雰囲気中で熱処理を行ったガラスの交流インピーダンス測定を報告している。このガラスの電気伝導度は、透明なガラスと比べ1~2桁ほど高い電気伝導度を示し、その伝導度の増加は、 WO_3 含有量の多い組成で大きく、活性化エネルギーは減少することを見出している。可視域の吸収スペクトルによって計測される W^{5+} の増加とともに、赤外吸収スペクトルによって OH 基の増加が計測されることから、電荷担体として電子、アルカリ金属イオンの他にプロトンが挙げられる。しかしながら、この熱処理によって最も伝導度が増加したガラスに対して、水素濃淡電池による起電力が観測されないことから、この水素を含む雰囲気中で熱処理による電気伝導度の増加は電子伝導によるものであることを明らかにしている。したがって、本系で電子伝導度とアルカリ金属イオンによるイオン伝導度が拮抗しているガラス組成は、 $x = 0.78$ であり、その電気伝導度は、 450°C で、 Na_2O 系と K_2O 系でそれぞれ $1.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ と $3.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であると報告している。この Na_2O 系の値は、ガラス材料における混合伝導度の値としては最も高く、また、その測定温度も最も高いものである。

第5章は総括である。

以上のように、本論文は、これまで報告の極めて少ないガラス材料における混合伝導体の特性に着目し、個々の電荷担体の寄与と機構を明らかにし、混合伝導ガラスを理解する上で有用な知見を得た。これらはガラス材料分野のみならずマテリアル工学への寄与は大きい。

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。