

MERIT 長期海外派遣報告書

工学系研究科 マテリアル工学専攻 山口・澁田研究室
佐藤 龍平

1. 概要

本報告書は、オスロ大学(ノルウェー)化学専攻の Truls Norby 教授の研究グループの下で 9/4~11/17(渡航を含めると 9/3~11/19)にかけて実施した長期海外派遣の報告書である。

2. 研究・渡航背景

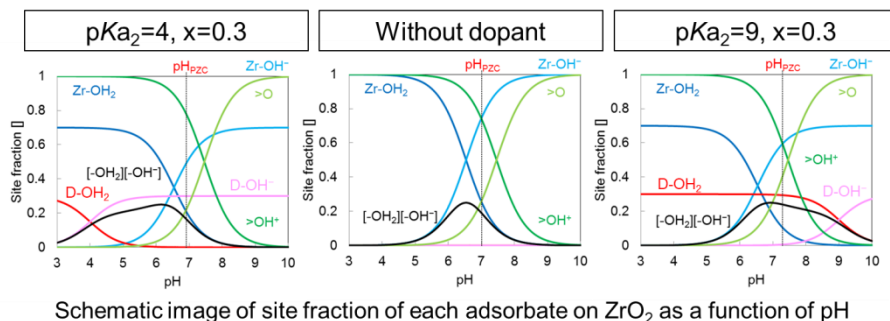
Norby 教授は言わずと知れた固体内のプロトン伝導に関する研究の大家であり、固体イオニクス学会の重鎮である。私の指導教員である山口先生とは 30 年来の付き合いであり、親日的な教授でもある。実際に、私の滞在中だけでも早稲田大学から 1 人日本人学生が来ており、また、Norby 教授のグループからも名古屋のファインセラミックスセンターに行くことが決まっていた。当初より学会で何度かお会いしてはいたが、2017 年度卒業の博士学生の酸化物表面のプロトン伝導に関する研究に感銘を受け、彼らの研究のエッセンスに触れたいと思い、山口先生を通して派遣の受け入れをお願いした。ここでは、簡単に触れるに留めるが、酸化物表面のプロトン伝導は P_{H_2O} 一定の条件下では、温度に反比例して伝導度が上昇する。これは温度に反比例する水和層の体積が原因と考えられてきたが、彼らの研究では相対湿度を固定して伝導度を解析することで、水和層の厚みを固定し、各厚みに対するプロトンキャリアの生成及び輸送のエンタルピーを求めることで、水和層の堆積による寄与を整理し固体内部のイオン伝導において定式化されてきた伝導度の式を表面伝導に拡張することに成功している。

本長期派遣では、私がこれまでに第一原理分子動力学計算により培ってきた酸化物表面に関する酸塩基的な視点と Norby 教授の研究グループの表面プロトン輸送現象を細かく条件を分けて整理し解析できる技術力を合わせて、プロトン伝導の表面酸塩基性に関する影響をより詳しく明らかにできないかと考え研究を行った。

3. 研究内容

単一の酸化物表面のプロトン輸送特性は表面に存在する 2 種類の水酸基、すなわち金属イオン水酸基のプロトン解離の平衡($M-OH_2 \leftrightarrow M-OH^- + H^+$ pK_{a1})及び酸化物イオンサイト上の水酸基のプロトン解離の平衡($>OH^+ \leftrightarrow >O + H^+$ pK_{a0})により決定される。複合酸化物化した場合、田辺らの複合酸化物化による酸塩基性の発現モデルと同様に考えると、母体となる酸化物上の平衡に加えて、ドーパントの金属イオンサイト上のプロトン解離($D-OH_2 \leftrightarrow D-OH^- + H^+$ pK_{a2})の平衡を加えて議論すればよいと考えられる。先行研究よりプロトン輸送特性は、 $[-OH_2][OH^-]$ に依存する。図は ZrO_2 に酸塩基的なドーパントを加えた場合の各水酸基の pH に対する濃度変化の予想図である。図より、ドーパントサイト上の水酸基がプロトン輸送に関わると仮定すると、酸塩基ドーパントによる複合酸化物化の利

点はドーパントを添加しない場合と比べて酸性的なドーパントを添加した場合は低 pH、塩基的なドーパントでは高 pH においてプロトン輸送特性を維持しやすいことであると予想される。



そこで、本海外派遣では ZrO_2 にドーパントを添加し酸塩基性を変化させた上で、 NH_3 を与えて酸化物表面に堆積する水和層中の pH を変化させプロトン伝導度の変化の解析を行った。 NH_3 雰囲気下では酸性的なキャリアの中和の結果、 ZrO_2 系では伝導度の減少が確認された。一方で、飽和 NH_3 水溶液の濃度は室温付近では $pH=12$ 程度であり $[OH^-] \sim 0.01$ (mol/L) 程度の高濃度の塩基が存在するにも関わらず中和が続いていることから、酸化物表面のキャリア濃度の高さが明らかになった。また、 NH_3 の添加により pH を振った条件下でのドーパントのプロトン伝導度への影響については予想に反し、酸性ドーパントで伝導度が維持された一方で、塩基性ドーパントではドーパントを添加しない ZrO_2 と同様の伝導度の減少が確認された。これについて、現在原因を精査している。

4. ノルウェーでの生活

ノルウェーは石油・天然ガスの産出国であり裕福な国の 1 つである。また、福祉国家としてもよく知られている。これに伴い税金が高く、当然物価も高い。為替レートも考えると、物価がほぼ日本の 2 倍になっている。わかりやすい例で言うと、コカ・コーラ 500ml がスーパーの通常価格で 250 円程度、マックのセットを頼んで 1000 円前後する。したがって、昼食に学食を利用する以外の外食はほぼせず、基本的には自炊をしていた。(現地のスタッフや学生にとってもやはり外食は高いものようで、昼食を作ってくる人の方が多い。) それでも、食費(+日用品)が月 5 万円は一人暮らしであるにもかかわらず優に越えていた。しかし、物価高に比例して治安もよく、夜 12 時近くに帰っても不安を感じることはなかった。個人や家族の時間を大事にする傾向があり、現地人は基本的に 9~17 時に働きほとんど残業はしないし、日曜は主都のど真ん中であるにもかかわらずほとんどのお店が閉まっていた。(残念ながら申請者は、実験をまとめるには短い期間だったのもあり、測定のため土日も来ている。) また、上下関係なく働けることも大きな利点であると考えられる。現地では Norby 教授を全員 Truls(下の名前)と呼び捨てにしているし、冗談を交えていじりさえている。このフランクで、付き合い残業したり萎縮したりせず働ける環境が作業効率を大きく向上させているのではないかと考えられ日本の労働環境は経営陣の意識・文化的な部分を含めた根本的な改革を迫られているのではないかと説に感じた。

学生については修士で卒業する者と博士で卒業する者が半分程度と見受けられる。日本との大きな違いは少なくともこの研究グループでは、博士進学者は企業と共同のプロジェクトに申請し給料をもらっており、この範囲で研究をすることである。(Norby 先生自体が企業等から予算やプロジェクトを引っ張ってくるのに長けているということも起因している可能性が考えられる。) 自分の行動に責任はある一方で、プロジェクトの範囲内での自由度は高く仕事をやりやすそうな印象を受けた。卒業後は日本と同じく企業かアカデミックであるが、卒業試験が大きく異なっており、劇場型の海外からの教授を交えた審査と与えられたある科学的なトピックを大卒者に向けて講義する **Trial Lecture** の 2 つから成り立っている。専門的な知識だけでなく、科学者としての汎用的な知識とプレゼンテーション能力を要求しているところにレベルの高い博士学生を養成しようという意識を感じた。

謝辞

今回の私の長期海外派遣を快く受け入れて下さった **Norby** 教授、現地で中心となって指導していただいた **Vøllestad** 博士及び実験装置の使い方等の導入のお手伝いをしていただいた **Norby** 研究グループのメンバーに感謝を申し上げます。また、このような大変貴重な機会を持たせて下さった **MERIT** プログラムの先生方及び本派遣の手配をしていただいた山口 周教授に心より御礼申し上げます。