

【2018 年度学会賞等選考結果報告】

[奨励賞]



受賞者名：寺島 幸生 氏（鳴門教育大学大学院学校教育研究科）

業績題目：無機塩を添加したアミン、アルコール各溶液のガラス転移および水素結合構造

“Glass Transition Kinetics and Solvation Structure for Amine and Alcohol Solutions with Inorganic Salts”

過冷却液体の構造および動的性質は、ガラス転移温度 T_g や T_g でのガラス状態と平衡液体との熱容量差 ΔC_p 、粘度や緩和時間の非アレニウス性を示すフラジリティ m などに反映される。共有結合や水素結合など異方的な相互作用ネットワークが発達した strong 液体の ΔC_p および m は小さく、一方で、クーロン相互作用やファンデルワールス力など等方的な相互作用が支配的な fragile 液体では、これらは比較的大きいことが経験的に知られている。しかしながら、ガラス転移やフラジリティの物理的起源については未解明の部分が多い。

寺島氏は、水素結合性液体に無機塩を添加した溶液では、溶媒分子間、イオン-溶媒間、イオン-イオン間の各相互作用が共存・競合し、塩の性質や濃度によって、液体の構造が変化することに着目して研究を展開した。アミン、アルコール各溶液に対する溶解度が高く、幅広い濃度域でガラスを形成する無機塩溶液を試料として、塩濃度を変えることにより支配的な分子間相互作用を変化させながらガラス転移を詳細に解析し、過冷却液体の動的性質と分子間相互作用との関係を調べた。

水素結合性液体として、1,2-プロパンジアミン、1,2-プロパンジオールおよびグリセロールを用い、これらに無機塩として NaClO_4 または LiBF_4 を溶解して得た種々の濃度の試料溶液のガラス転移を示差走査熱量測定 (DSC) で観測し、 T_g 、 ΔC_p および m などを評価して溶液間で比較した。また、ラマン分光により、水素結合に直接関与する $-\text{NH}_2/-\text{OH}$ 基の伸縮振動を解析した。さらに、これらの実験の結果を量子化学計算の結果と比較することにより、アルコール溶液とアミン溶液で観測される異なるガラス転移挙動の塩濃度依存性について検討した。アミン溶液では、塩濃度の増加とともに、支配的な分子間相互作用が溶媒分子間の水素結合からイオンが介する分子間相互作用に変化すること、アルコール溶液とアミン溶液では水素結合の安定性や支配的な相互作用に違いがあることなどにより、 T_g 、 ΔC_p 、および m の塩濃度依存性に違いが生じるものとして説明した。また、ガラス転移過程に対する見かけの活性化エネルギーの変化挙動から、各水素結合性溶液のガラス状態での協同的再配置運動などダイナミズムの違いについても考察した。

寺島氏の研究は、ガラス転移およびフラジリティの物理的起源の解明に大いに寄与するものとして高く評価でき、今後のさらなる発展・展開が期待される。以上のことから、寺島幸生氏の業績は日本熱測定学会奨励賞に値するものと認められた。

[奨励賞]



受賞者名：丹羽 栄貴 氏（東京工業大学理学院化学系）

業績題目：酸化物形燃料電池空気極材料の酸素量変化を伴う構造・機能変化の熱力学的研究

“Thermodynamic Analyses of Structural and Functional Variation of Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells Involving Change of Oxygen Content”

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電極として用いられるセラミックス材料についての基礎的研究は、次世代に向けた燃料電池の高機能化と実用性拡大を図る上で欠くことのできない研究であるとともに、その研究推進に熱分析・熱量測定の有効な活用が期待される研究分野でもある。丹羽氏は、SOFC の空気極材料として用いられる遷移金属酸化物の酸素不定比性と構造相転移や膨張などの熱的挙動の関連性について、酸素分圧制御下での熱分析と相関係の熱力学的考察を相補的に活用した研究を通じて明らかにしている。

希土類とニッケルの複合酸化物 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln: Nd, Pr) は、酸化物イオンとホールの混合伝導性を示すことから SOFC の空気極材料としての応用が期待される素材である。一方で、高酸素分圧下で加熱すると斜方晶から正方晶への構造相転移が起こることが報告されており、空気極材料としての応用に向けては構造相転移と酸素不定比性の関係を明らかにしておくことが必要であった。丹羽氏は、酸素分圧制御下での TG-DTA 測定により、構造相転移と同時に質量減少が観測されることを見出し、格子間酸素の脱離によるものとして説明した。また、複合酸化物中の希土類イオンの種類により構造相転移に伴う質量減少量の酸素分圧に依存した変化挙動が異なることを示し、構造相転移に伴って起こる複合酸化物の酸素量変化において希土類イオンの酸化数変化の寄与が異なることによることを明らかにした。さらに、Nd および Pr を用いた複合酸化物における構造相転移温度の違いを、エリಂಗム図をもとにして説明した。

SOFC の空気極材料が温度に依存して大きな酸素量変化を生じる場合、熱膨張に加えて金属イオンの還元に伴うイオン半径の増加による格子体積の膨張に起因する化学膨張を示す。このような電極材料の温度に依存した体積変化は、熱機械的ストレスによる燃料電池セルの破損の原因となることが危惧され、空気極材料の開発においては適性評価の指標として重要な物性である。丹羽氏は、La-Ni-Fe 系および La-Sr-Co-Fe 系複合酸化物の酸素分圧に依存した線熱膨張率の変化を比較し、酸素分圧に依存した全体の線膨張率における熱膨張率と還元膨張率の寄与を経験式として表した。さらに、酸素不定比性を示す空気極材料の評価のために TG-Dilatometry 同時測定装置の開発とその活用を将来的課題として提案している。

丹羽氏の研究は、熱分析および熱力学的考察を効果的に活用した電極材料開発のための基礎的研究として高く評価でき、今後のさらなる発展・展開が期待される。以上により、丹羽栄貴氏の業績は日本熱測定学会奨励賞に値するものと認められた。