

機械学習を活用した中温動作プロトン伝導性酸化物 電解質の開発

辻川, 皓太

<https://hdl.handle.net/2324/6787574>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 辻川 皓太

論 文 名 : 機械学習を活用した中温動作プロトン伝導性酸化物電解質の開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、水和反応の機械学習を用いた新規プロトン伝導性酸化物の加速的探索手法の開発とその知見を活用した材料開発を行なった。その結果、300 °Cにおいて電解質の実用化要求条件を達成するプロトン伝導性酸化物電解質を開発すること、並びにその温度における燃料電池実証に成功した。

第2章では、水和反応を対象とした機械学習モデルを構築し、新規プロトン伝導性ペロブスカイト酸化物の加速的探索手法を開発した。この手法は、モデル構築、プロトン濃度の組成および温度依存性の広域予測、構造—機能マップに基づいた新規プロトン伝導性材料の絞り込みおよび実験検証の4段階で構成されている。具体的には、65 組成の酸化物を対象とし、そのプロトン濃度の温度依存性を訓練データとして用い、8613 組成の酸化物におけるプロトン濃度の温度依存性を予測した。この際、アクセプター濃度で規格化したプロトン濃度を目的変数とすることで、予測精度は向上した。これは、水和反応の物理化学的知見をモデルに取り込むことができたためと考えられる。また、重要度の高い記述子に対して構造—機能マップを作成し、水和エンタルピーが -100 ± 5 kJ/mol、予測信頼性が30%以上、プロトン伝導性が未報告の母結晶という条件を全て満たす材料を選択した。この結果、 SrSnO_3 を母結晶とする12 組成が候補材料として提案された。この中から、水和に有利なSc 元素を含む $\text{SrSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ を第一候補として選択し、試料合成、プロトン濃度およびプロトン伝導度の温度依存性を実験的に評価した。一回の試行実験で未報告酸化物におけるプロトン伝導性が確認され、本加速的材料探索手法の有効性が明らかになった。

第3章では、構築した機械学習モデルにおいて、訓練データの分布が予測範囲に及ぼす影響を評価した。40 種類のプロトン伝導性酸化物のプロトン濃度の温度依存性を4 種類の訓練・テストデータに分類し、4 つの異なる分布の訓練データを作成した。その訓練データをもとに機械学習モデル

を構築し、プロトン濃度の予測精度を評価した。その結果、重要度の高い記述子空間において、テストデータが訓練データに挟まれる条件において、予測精度の高い範囲が拡張されることがわかった。

第4章では、機械学習で見出した菱面体晶 SrSnO_3 に着目し、AサイトをBaに、BサイトのSnをScに高濃度置換することで、中温動作プロトン伝導性酸化物電解質の開発を行なった。ここでの材料設計指針は、対称性向上によるプロトン拡散係数の増大および高濃度アクセプター置換によるプロトンキャリア濃度の増大を同時に達成することである。 $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ を作製した結果、立方晶ペロブスカイト酸化物が得られた。プロトン伝導度の温度依存性を評価した結果、この材料が300°Cにおいて燃料電池の電解質材料として要求されるイオン伝導度 0.01 S cm^{-1} を達成することがわかった。また、H-D 同位元素効果実験から、主たる伝導キャリアがプロトンであることが確認された。さらに、0.98 atm という高濃度二酸化炭素雰囲気下において300時間、化学的に安定であることがわかった。これらの結果から、開発した $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ は、300 °Cにおいて高いプロトン伝導性と高い化学的安定性を兼ね備えていることが明らかになった。

第5章では、参照極付 $\text{BaSn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 電解質支持プロトンセラミック燃料電池セルを作製し、燃料電池特性を評価した。その結果、300 °Cにおいて1.17Vの開回路起電力が観測され、その値は理論起電力1.19Vに近い値であった。また、電圧を挿引した際に電流が流れ、燃料電池として 0.02 mW/cm^2 のピーク出力密度が得られた。ピーク出力密度時の燃料電池動作条件下において、電解質のプロトン伝導度は100時間、 0.01 S cm^{-1} が維持され、燃料電池セルにおいても高いプロトン伝導度を達成できることが実証された。

以上、本研究では、機械学習の活用とプロトンキャリア濃度およびプロトン拡散係数の増大を基盤とした材料開発指針を併用することにより、中温動作プロトン伝導性酸化物電解質を開発することができた。本研究によって、機械学習を活用した新規材料の探索や中温動作プロトンセラミック燃料電池の開発がますます促進されることが期待される。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。