

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15286

研究課題名（和文）WO₃における超高速プロトン輸送：その実証と発現因子の解明研究課題名（英文）Fast proton transport in WO₃: its demonstration and elucidation of the mechanism

研究代表者

鈴木 一誓 (Suzuki, Issei)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60821717

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：酸化タングステン(WO₃)は電圧印加や光照射により電子とプロトン（1価の水素イオン）が同時に注入され、電子伝導性が発現することが知られているが、注入されたプロトンの伝導特性についてはほとんど研究されてこなかった。本研究では、プロトンを注入したWO₃（HxWO₃）に対して水素透過量測定などを実施し、HxWO₃が電子伝導性に加えて高いプロトン伝導性を有する混合伝導帯であることを初めて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

きたる水素社会に向けて、燃料電池の電極や水素精製膜として、高いプロトン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた混合伝導体が求められている。本研究では、HxWO₃のプロトン伝導性が300℃で10⁻¹～10⁻³ Scm⁻¹と高いことを明らかにし、HxWO₃がそれらに応用できることを示した。また、HxWO₃は水素分圧を含まない雰囲気においてはプロトンが脱離して電子伝導性を失う性質があるが、Caをドーピングすることで300℃においても電子伝導性が維持されることを明らかにした。したがって、CaドーピングHxWO₃は、水素を含まない環境（燃料電池の空気極など）においても使用でき、実用性は高い。

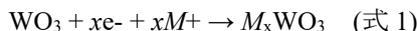
研究成果の概要（英文）：Tungsten oxide (WO₃) is known to exhibit high electronic conduction due to the simultaneous injection of electrons and protons (monovalent hydrogen ions) by voltage application or light irradiation. However, the conductive property of injected protons has been little studied so far. In this study, hydrogen permeation measurements were performed on proton-injected WO₃ (HxWO₃) and it was shown for the first time that HxWO₃ is a mixed conductor with high protonic conduction in addition to the electronic conduction.

研究分野：化合物半導体

キーワード：燃料電池 イオン伝導 混合伝導性 固体イオニクス プロトン

1. 研究開始当初の背景

酸化タングステン (WO_3) は、電圧印加や光照射により、電子と陽イオン ($M = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}$ など) が同時に注入されることで知られている (式 1)。これはダブルインジェクション反応と呼ばれ、 WO_3 に電子伝導性が発現するとともに、注入された電子が W^{6+} を W^{5+} に還元するので青色に着色する。



なかでも $M = \text{H}^+$ のケース (H_xWO_3) は、空気中の水蒸気がプロトンを供給し大気中で反応が起きることから応用研究が活発であり、この反応の着色や電子の授受を用いたスマートウィンドウやウェアラブルバッテリーに関する研究が近年盛んになっている。

WO_3 薄膜の両端に電極を形成して電圧を印加すると、プロトンは電極の周囲から注入され、まず電極周辺が着色し、それが徐々に膜全体へと広がることが知られている (図 1)。着色の起源となる W^{6+} から W^{5+} への還元反応の起源となる電子はプロトンと同時に存在するため、着色が薄膜の全体に広がっていくことは、 H_xWO_3 がプロトン伝導性を有することを強く示唆している。すなわち、 H_xWO_3 は、電子伝導性に加えてプロトン伝導性を有する、電子・プロトン混合伝導体であると期待される。しかし、 H_xWO_3 に関する研究は、着色反応や電子の授受を用いたデバイス応用を見据えた研究が多く、プロトンの伝導特性に関する研究は、1970 年代を最後にほとんど途絶えてしまった。例えば、これまでに報告されている、室温以下 ($0 \sim 25^\circ\text{C}$) でのプロトン拡散係数 (D_{H}) は、 $D_{\text{H}} = 10^{-5} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (移動度の $\mu = 10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に匹敵) と、極めてばらつきが大きい (後述)。このことは、 H_xWO_3 中のプロトンの「伝導」に関する研究が成熟しないまま途絶えたことを象徴する。

水素エネルギー社会への変革が本格化する中、電子・プロトン混合伝導体は、水素精製膜や燃料電池電極としての応用が期待されている。高い混合伝導性を示す材料は、高温でのみ用いることができる BaPrO_3

(800°C におけるプロトン伝導性 $\sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) などの一部を除くとほとんど知られておらず、新しい材料が求められている。

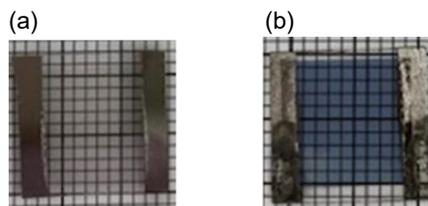


図 1 (a) WO_3 薄膜 (b) H_xWO_3 薄膜。薄膜両端は Pd 電極。

2. 研究の目的

本研究では H_xWO_3 のプロトン伝導性を評価することを第一の目標とした。 H_xWO_3 は、高い電子伝導性を有することから、プロトン輸率 (全電気伝導度 σ_{total} とプロトン伝導度 σ_{H^+} の比: $t_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{H}^+} / \sigma_{\text{total}}$) が極めて小さくなると予想される。したがって、微量なプロトンの伝導や拡散を測定できる方法を用いる。

研究途中において、 H_xWO_3 中のプロトンが、大気中において容易に脱離し、電子伝導性を失うことが明らかとなった。このことは、 H_xWO_3 が、水素分圧の低い雰囲気における混合伝導帯としての応用 (例えば、燃料電池の空気極や、水素の含有量が少ない混合気体における水素分離膜としての応用) が困難であることを示している。そこで、大気中でも安定して電子伝導性を有する材料として Ca をドーピングした $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ を作製し、大気中での伝導性を評価した。

3. 研究の方法

(1) H_xWO_3 のプロトン伝導性の評価

WO_3 粉末をスパークプラズマ焼結法により焼結し、相対密度が 95% の WO_3 焼結体を作製した。ディスク状 WO_3 焼結体の上下面に Pd 電極を堆積し、 H_2 雰囲気中 300°C で 2 A の電流を流すことで、プロトンを注入した。得られた試料に含まれるプロトン量 (x) は、超高真空中での昇温脱離ガス法により定量した。

ディスク状 H_xWO_3 焼結体の両面に水素分圧差を与え、 H_xWO_3 中を透過する微量の水素を、水素ポンプを用いて定量することで、 H_xWO_3 中のプロトンの拡散係数を評価した (図 2(a))。

プロトン伝導体のリン酸塩ガラス電解質 ($36\text{HO}_{1/2}-4\text{NbO}_{5/2}-2\text{BaO}-4\text{LaO}_{3/2}-4\text{GeO}_2-1\text{BO}_{3/2}-49\text{PO}_{5/2}$ 、以下 36H ガラス) をディスク状 H_xWO_3 焼結体の上にホットプレスにより圧着した。36H ガラスはプロトン輸率が 1 であるため、電子伝導を阻害するブロッキング電極として機能する。この試料の電気伝導度を 2 端子法で測定し、プロトン伝導度を見積もった (図 3(a))。

(2) $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ の伝導度の評価

WO_3 および WO_3 、 CaWO_4 を、 Ca_xWO_3 において $x=0.02$ となるように秤量、混合し、石英管に封入して 1000°C で 20 時間焼成した。得られた試料を、スパークプラズマ焼結法により焼結した。得られた焼結体にプロトンを注入して $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ を作製した。 $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ 焼結体および、比較対象として H_xWO_3 焼結体について、水素中および空気中での室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ での全電気伝導度を評価した。

4. 研究成果

(1) H_xWO_3 のプロトン伝導性の評価
 昇温脱離法によって得られた試料のプロトン量は $H_{0.39}WO_3$ であると決定された。ディスク状の $H_{0.39}WO_3$ の両端に水素分圧差を与えると、それを透過した水素が、水素ポンプにおいて電流値として検知された (図 2(b))。雰囲気を変化させた際の水素流速の緩和挙動からプロトン拡散係数を求めると [J. Crank, *The mathematics of Diffusion*, 1975]、300 °C において $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ となった。これは、移動度に換算すると $9.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に相当する。含まれるプロトンがすべてキャリアであると仮定すると、プロトン伝導度は $1.1 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ であり、極めて高いプロトン伝導性を有することが明らかとなった。

また、36H ガラスをブロッキング電極として用いた 2 端子法の測定から求めた伝導度は $1.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ となり、水素透過量の測定から求めた結果の 100 分の 1 であった。ただし、この全抵抗値は界面抵抗や 36H ガラスの抵抗値を含んでいるため (図 3(b))、 H_xWO_3 のプロトン伝導度が過小評価されたと推察される。界面抵抗の影響を低減した測定方法の開発は今後の課題であるものの、少なくとも $1.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の伝導度を有することは確かめられ、水素透過量の測定結果と矛盾しなかった。

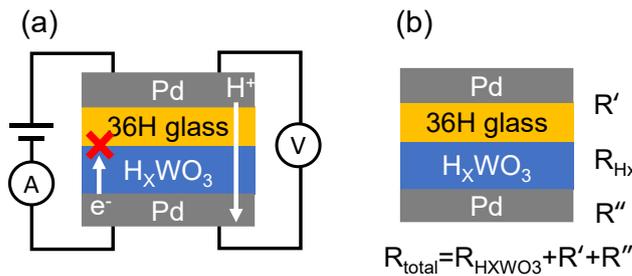


図 4 に、これまで報告されてきた H_xWO_3 のプロトン移動度 (拡散係数から換算) [例えば M. A. Vannice et al., *J. Catal.* 17, 359, 1970 や、P. G. Dickens et al., *J. Solid State Chem.* 6, 370, 1973 など] と、本研究にて見積もったそれをプロットする。前述のようにこれまでに報告されているプロトンの拡散係数の値は極めて幅が広い。また、これらの測定は、NMR によってプロトンの局所的な振動を評価したものであり、実際に H_xWO_3 内でプロトンを輸送した例は、本研究が初めてである。これは、 H_xWO_3 の電子伝導性が非常に高く ($H_{0.39}WO_3$ は室温~300 °Cにて~100 Scm^{-1})、プロトン輸率が 1/1000 と極めて小さいために、測定が困難であることがその一因であろう。本研究で見積もった移動度は、一般的なプロトン伝導体の電解質 (Y-doped BaZrO_3) のそれよりも 1 桁も高く、 H_xWO_3 が高いプロトン伝導性を有する混合伝導体であることが明らかとなった。

(2) $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ の伝導度の評価

図 5 に、 $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ および H_xWO_3 を空気中および水素雰囲気中にて、5 °C/min のスピードで加熱した際の、全伝導度の変化を示す。 H_xWO_3 は、水素雰囲気中では 20~50 Scm^{-1} の高い電気伝導度を示したが、空気中では 150 °C 以上にて伝導度の減少がみ

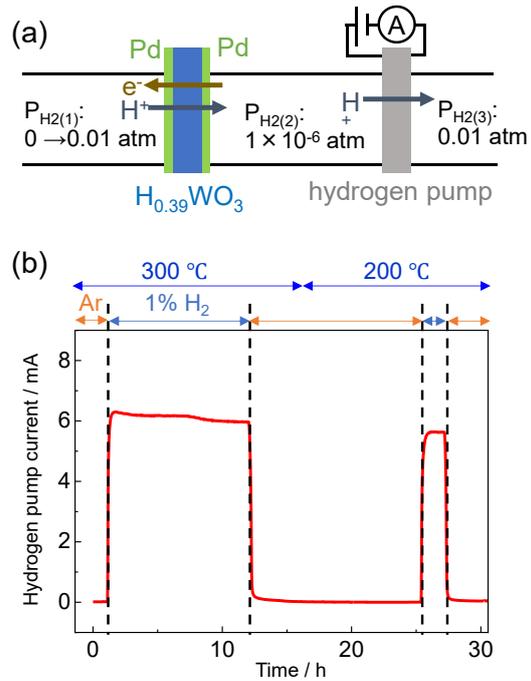


図 2 (a) 水素ポンプを用いた H_xWO_3 のプロトン拡散係数の測定方法の模式図。(b) 試料左端の水素分圧 ($P_{\text{H}_2(1)}$) を変化させた場合の水素ポンプの検出電流。

図 3 (a) 36H ガラスをブロッキング電極としたプロトン伝導度測定の模式図。(b) 二端子法で決定する抵抗値は、界面抵抗や 36H ガラスの抵抗値 (R' , R'') を含んでいる。

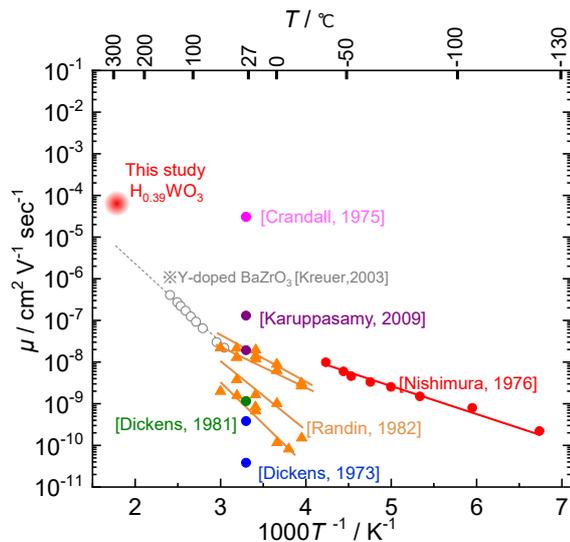


図 4 本研究にて見積もった H_xWO_3 中のプロトン拡散係数から換算したプロトン移動度と、これまでに報告されている文献値。参考に Y-doped BaZrO_3 のそれも示した。

られ、250 °Cにおいて 1 Scm^{-1} を下回った。このことは、 H_xWO_3 は大気中において、少なくとも 150 °C以上でプロトンが脱離し、電子伝導性を失うことを示している。一方で $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ は、150 °C以上で、プロトンの脱離によると推測される電子伝導度のわずかな低下がみられるものの、 H_xWO_3 と比較するとその低下幅は小さく、300 °Cにおいても 20 Scm^{-1} を維持した。このことは、 $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ は Ca のドーピングにより電子が注入されるため、プロトンが脱離しても電子伝導性を維持できることを示している。以上より、 $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ は、水素分圧の低い雰囲気においても用いることのできる、電子・プロトン混合伝導体であることが明らかとなった。

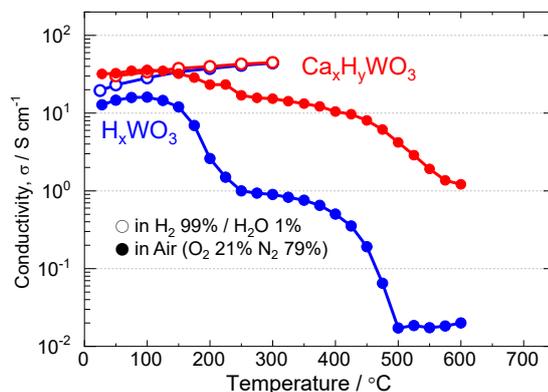


図 5 $\text{Ca}_x\text{H}_y\text{WO}_3$ および H_xWO_3 を水素雰囲気中と空気中で加熱した際の全電気伝導度の変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suzuki Issei, Tashiro Masataka, Yamaguchi Takuya, Ishiyama Tomohiro, Nishii Junji, Yamashita Toshiharu, Kawazoe Hiroshi, Omata Takahisa	4. 巻 45
2. 論文標題 Ultra-thin phosphate glass exhibiting high proton conductivity at intermediate temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 16690 ~ 16697
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2020.04.114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------