

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 28 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656389

研究課題名（和文）電界加速プロトン-アルカリ全置換による新規高温プロトン伝導体の創製

研究課題名（英文）Fabrication of high temperature proton conductors using electric field accelerated proton-alkali total replacement

研究代表者

西井 準治（NISHII JUNJI）

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60357697

研究成果の概要（和文）：コロナ放電処理によって、タングステン含有リン酸塩ガラスおよびアルミノシリケートガラス中のナトリウムイオンをプロトンに置換することに成功した。コロナ放電雰囲気として水素を用いると、アルカリ-プロトン置換層の厚みが数倍に増加することを見出した。ガラス成分として WO_3 を含む場合と Nb_2O_5 を含む場合では、高温でのコロナ放電による着色が逆転し、単純なアルカリ-プロトン置換だけではない構造変化が起きていることが推察された。

研究成果の概要（英文）：Corona discharge treatment replaced an alkali ion to proton in a tungsten containing phosphate and an aluminosilicate glasses. The atmosphere containing H_2 gas was effective to increase the alkali depression layer thickness. There was a difference in the coloration of the corona discharged glasses containing WO_3 or Nb_2O_5 . There should be a glass network changes during the corona discharge without the simple alkali-proton exchange.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス、インプリント、コロナ放電

1. 研究開始当初の背景

コストと信頼性の観点で未だに実用化の目途が立たない燃料電池に対する期待は、薄れつつあり、この分野の基礎科学に関わる大半の研究者が、リチウムイオン電池や太陽電池の領域に局在化した。しかしながら、消費エネルギーの 90% を占める化石燃料の 30% を燃料電池で削減でき、太陽光エネルギーを凝縮したセルロース系バイオマスから得られるメタノールを燃料とする燃料電池は、長期的には極めて重要である。その一方で、燃料電池の心臓部ともいえるプロトン伝導体に関しては、ポリマー系、有機無機ハイブリッド系および無機ガラス系など、膨大な研究論

文が報告されているが、中温域で高濃度のプロトンを安定に保持できる信頼性の高い導電体は未だ存在しない。

2. 研究の目的

本課題では、アルカリ含有ガラスにおいて、 $200^{\circ}C$ からガラス転移点近傍の $600^{\circ}C$ において、既存の高温プロトン伝導体の 100 倍に相当する $5 \times 10^{21} cm^{-3}$ のプロトンが安定に存在し得るプロトン伝導体を、アルカリと水素との高速置換によって実現する。高温でガラス中のアルカリイオンをプロトンに置換するという極めて難易度の高い課題であり、前例もない。本課題実現のために、①触媒によ

る気相水素の解離とイオン化、②直流電界の印加による陽極側での高速プロトン注入と陰極側でのアルカリ排出、③排出されたアルカリのグラファイトや金属による吸収、の各素過程の科学的解明に挑む。

3. 研究の方法

(1) ガラス組成の設計と探索

本研究の鍵を握るのはガラス組成である。プロトンを高速で多量に注入できるガラスはそれほど多くない。提案者らの過去の実験では、W₃O₃、GeO₂、Fe₂O₃等の酸化還元が起りやすい金属氧化物を含むリン酸塩系において、良好な傾向が得られている。また、W₃O₃についてはLi₂O-W₃O₃の2成分でもガラス化し、プロトンを取り込んで着色するという先駆的な研究が報告されており、ここにP₂O₅等の網目形成氧化物を導入すれば化学的にも安定なガラスが得られる。このような金属氧化物を含有するガラスには10mol%以上のアルカリを含有させることができ、その大半をプロトンに置換できれば、目標とするプロトン濃度は実現可能である。さらに、アルカリをプロトンに強制置換しても安定なガラス状態で存在し得るかという懸念は、予備的な実験で払拭済みである。すなわち、W₃O₃含有リン酸塩ガラスで表面層の大半のアルカリをプロトンに置換しても、クラックは発生したものの結晶化は見られず、ガラス転移点の計測も可能であった。なお、本研究では、耐水性向上のためにホウ酸、ケイ酸なども併用する。

(2) アルカリ-プロトン置換プロセスの開発

本研究では、ガラスに電圧を印加して、アノード側からプロトンを導入し、カソード側からアルカリイオンを排出させることができる装置として、①コロナ放電処理装置、②直接電圧印加装置の2つを作製する。また、アルカリ-プロトン置換効率を上げるために、水素雰囲気での電圧印加を可能にする。

4. 研究成果

(1) リン酸塩ガラスへのコロナ放電処理

コロナ放電は、ギャップを設けた針状の正極と平板状アース極との間に高電圧を印加した際に針先端で起こる局部破壊である。コロナ放電によって空気中の水蒸気は電離し、プロトンあるいは水分子由来のイオン(H₃O⁺な

表 1 コロナ放電処理に用いたリン酸塩ガラス

| サンプル名 | Glass A | Glass B | Glass C |
|------------|--|---|--|
| 組成 | 35Na ₂ O _{1/2} 25Nb ₂ O _{5/2} 10WO ₃ 30PO _{5/2} | 35Na ₂ O _{1/2} 20Nb ₂ O _{5/2} 45PO _{5/2} | 35Na ₂ O _{1/2} 20WO ₃ 45PO _{5/2} |
| 出発原料(g) | Na ₂ CO ₃ : 14.69 Nb ₂ O ₅ : 26.29 WO ₃ : 19.29 H ₃ PO ₄ : 27.34 | Na ₂ CO ₃ : 16.08 Nb ₂ O ₅ : 23.02 H ₃ PO ₄ : 44.88 | Na ₂ CO ₃ : 12.51 WO ₃ : 32.85 H ₃ PO ₄ : 34.92 |
| バッチ量(g) | 70 | 60 | 60 |
| るつぼ | 強化白金るつぼ | アルミなるつぼ | アルミなるつぼ |
| 溶融温度(°C) | 1280 | 1300 | 1200 |
| アニール温度(°C) | 580 | 540 | 465 |

ど)として、また、水素雰囲気ではプロトンあるいはそのクラスター(H₃⁺, H₅⁺など)としてアース極へ到達する。本研究では、表 1 に示す3種類のリン酸塩ガラスをアース極の上に置き、コロナ放電処理によってガラス中のNa⁺イオンがどのようにプロトンに置換されるかを調べた。

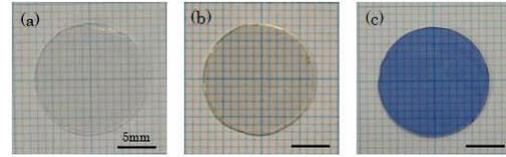


図 1 厚さ 0.5mm に研磨したガラス A, B, C の外観写真

表 1 に示した A, B, C それぞれの光学写真を図 1 に示す。A は無色透明、B は薄い黄色に着色、C は濃い青色を呈していた。青色はタンゲステンの 5 価によるものである。図 2 にコロナ放電処理装置の概略図を示す。電極系を入れた石英管内の雰囲気電圧を電気炉によって加熱した。先端の頂角が 11°、長さ 7 mm の炭素鋼製の針に RF スパッタ法で白金

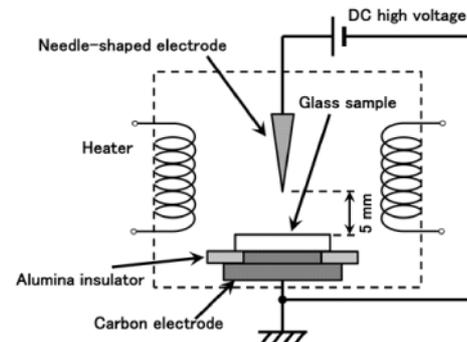


図 2 コロナ放電処理装置概略図

コートしたものを針電極として用い、石英管で絶縁した導線に接続した。炉外との接続部は、シリコン栓にガラス管を通して接着剤と熱圧縮チューブで固定した。カーボン(グラファイト CIP 材、炭素 99.9%以上、東京炭素

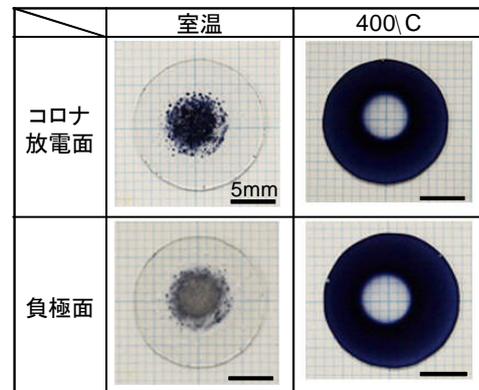


図 3 ガラス B(35Na₂O-20Nb₂O₅-45P₂O₅)のコロナ放電処理後の写真

工業)製の台座をアース極として、その上にガラスサンプルを設置した。本研究では、ガラスへのプロトンの導入を目的としていることから、雰囲気中に 5%H₂-95%N₂ ガスを用いた。また、室温~500℃、電圧 0~6kV の範囲で変化させ、ガラスの物性の変化を調べた。図 3 は、室温および 400℃で 10 時間コロナ放電処理したガラス B 外観である。室温と 400℃では、全く外観が異なり、室温

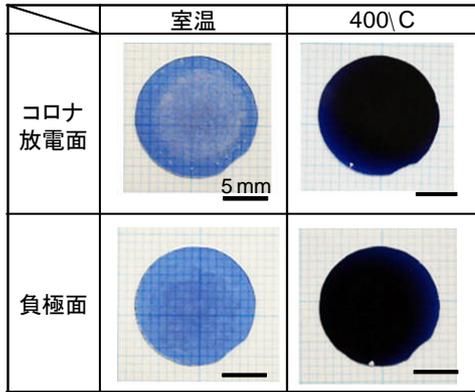


図 4 ガラス C(35Na₂O-20WO₃-45 P₂O₅) のコロナ放電処理後の写真

ではアース側に Na₂CO₃ が析出したが、400℃ではそのような析出が見られず、コロナ放電によって改質された領域の周辺が濃い紺色に着色した。なお、Na₂CO₃ の同定にはラマン散乱スペクトル測定を用いた。また、着色の原因は Nb の 5 価から 4 価への還元ではないかと考えられる。一方、ガラス C の場合も、図 4 に示すとおり室温では裏面に Na₂CO₃ が析出したが、400℃では全面が濃い紺色に着色

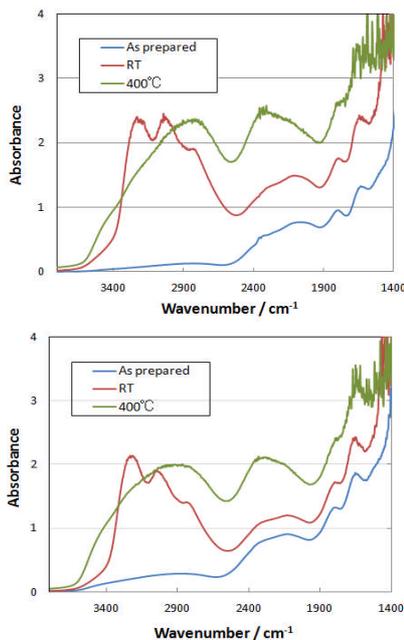


図 5 ガラス B(上段)および C(下段)のコロナ放電処理前後の IR スペクトル

した。この場合の着色の原因は W の 6 価から 5 価への還元である。

これらのサンプルの処理前後の赤外吸収スペクトルを図 5 および図 6 に示す。いずれのガラスも、OH 基に由来する 3000cm⁻¹ 付近のピーク強度が処理によって大幅に増大した。また、室温と 400℃ではピーク形状が異なっており、水素の注入サイトはコロナ放電処理温度とガラス組成によって異なることがわかった。また、OH 基の濃度を見積もると、両者共に 10²¹ 個/cm³ 以上であり、高いプロトン伝導性が期待できる。

以上のようにコロナ放電処理によって、ガラス中にプロトンを導入できることがわかったが、これまでの結果ではガラスの厚み方向の OH 基の分布に関する情報が得られていない。そこで、断面観察および EDS による Na の濃度分布の定量化を行った。図 6 は 400℃での放電処理後のガラス断面写真である。変質層をわかりやすくするために縦横比を調整してある。着色した領域に OH 基が生成していると考えられるが、ガラス B と C では着色のパターンが全く異なる。先にも述べたように、400℃でのコロナ放電処理では Na の析出が認められなかったことから、プロトンの浸入に伴って、金属の還元反応や酸素との結合の切断など、ガラス骨格に大きな変化が起きていると考えられる。今後、ラマン散乱測定などを行って、プロトンの浸入経路と骨格の構造変化との関係を調べる予定である。一方、負

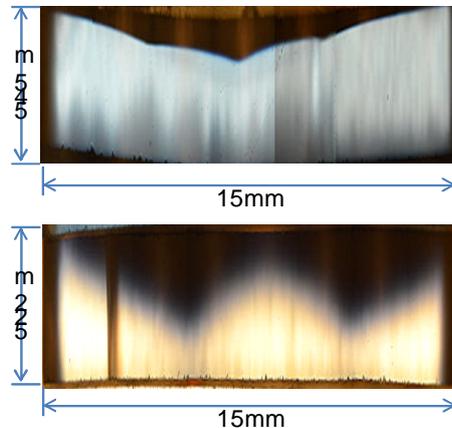


図 6 400℃、10 時間でコロナ放電処理後のガラス B(上段)と C(下段)の断面写真

極側への Na の析出が認められた室温でのコロナ放電処理サンプルの断面を EDS で分析した結果を図 7 に示す。図から明らかなように、変質層の Na が消失し、そのサイトにプロトンが浸入したと考えられ、その濃度は 10²² 個/cm³ にも及ぶことが IR スペクトル測定によって明らかになった。

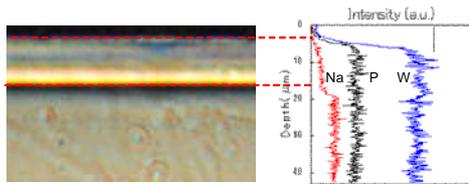


図7 室温、10時間のコロナ放電処理を行ったガラスCの断面写真とEDS分析結果

以上の様に、コロナ放電処理はガラスへのプロトン導入法として極めて簡便な方法であることが明らかになった。今後は、中温域燃料電池用固体電解質の創成に向けて、ガラス全体のNaをプロトンに置換できる最適な組成と放電処理条件を探索する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- (1) I. Yamada, N. Yamashita, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi, J. Nishii, Design and fabrication of an achromatic infrared wave plate with Sb-Ge-Sn-S system chalcogenide glass, Appl. Opt. 査読有り, 52(7) (2013) 1377-1382
DOI: 10.1364/AO.52.001377
- (2) I. Yamada, N. Yamashita, K. Tani, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi and J. Nishii, Fabrication of Achromatic Infrared Wave Plate by Direct Imprinting Process on Chalcogenide Glass, Appl. Phys. Express, 査読有り, 5(2012) 072601
DOI: 10.1143/APEX.5.072601
- (3) C. Yasui, K. Tawa, C. Hosokawa, J. Nishii, H. Aota, A. Matsumoto, Sensitive Fluorescence Microscopy of Neurons Cultured on a Plasmonic Chip, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有り, 51 (2012) 06FK10
DOI: 10.1143/JJAP.51.06FK10
- (4) K. Tawa, S. Haruta, T. Okutsu, J. Nishii, Photochemically Induced Crystallization of Proteins Accelerated on Two-Dimensional Gold Gratings, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有り, 51 (2012) 06FK09
DOI: 10.1143/JJAP.51.06FK09
- (5) Y. Hattori, T. Wakasugi, H. Shiomi, K. Kadono, J. Nishii, Li⁺ for Na⁺ ion-exchange-induced phase separation in borosilicate glass, J. Mater. Res. 査読有り, 27(7) (2012) 999-1005
DOI: 10.1557/jmr.2012.33

[学会発表] (計20件)

- ①生田目直季、池田弘、酒井大輔、原田建治、西井準治、電圧印加インプリントによるガラス表面への微細構造形成、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学、2013年3月29日(神奈川県)
- ②川口慶雅、池田弘、酒井大輔、原田建治、西井準治、アルカリ含有アルミノケイ酸塩ガラスへのプロトン注入、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学、2013年3月28日(神奈川県)
- ③北村直之、西井準治、高屈折率BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ガラスの光学特性、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学、2013年3月28日(神奈川県)
- ④北村直之、西井準治、BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ガラスの光学特性とラマン散乱、日本セラミックス協会2013年年会、東京工業大学、2013年3月16日、東京都
- ⑤生田目直季、池田弘、酒井大輔、原田建治、西井準治、電圧印加インプリントによるガラス表面への微細構造形成、日本セラミックス協会2013年年会、東京工業大学、2013年3月15日、東京都
- ⑥川口慶雅、池田弘、酒井大輔、原田建治、西井準治、コロナ放電処理によるアルカリ含有ガラスの赤外吸収スペクトル変化、日本セラミックス協会 The23th Meeting on Glasses for Photonics、京都キャンパスプラザ、2013年1月30日、京都府
- ⑦生田目直季、池田弘、酒井大輔、原田建治、西井準治、電圧印加インプリントによるガラス表面への微細構造形成、第48回応用物理学会北海道支部学術講演会、釧路市生涯学習センター、2013年1月12日、北海道
- ⑧川口慶雅、池田弘、酒井大輔、原田建治、西井準治、コロナ放電処理によるアルカリ含有ガラスの表面改質、第48回応用物理学会他軌道支部学術講演会、釧路市生涯学習センター、2013年1月12日、北海道
- ⑨J. Nishii, Glass-imprinting for Optical Device Fabrication, The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Daegu Exhibition & Convention Center, 2012年11月22日、大邱、韓国
- ⑩柴田智広、池田弘、西山宏昭、西井準治、インプリント法を用いた長距離伝搬型プラズモン回折格子の作製、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、岩手大学、2012年11月9日、岩手県
- ⑪池田弘、笠晴也、西山宏昭、西井準治、ガラスナノインプリントにおける離型評価と微細構造形成、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、岩手大学、2012年11月9日、岩手県
- ⑫荘司孝斗、池田弘、西山宏昭、西井準

治、コロナ放電によるタングステンリン酸塩ガラスへのプロトン注入、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、岩手大学、2012年11月8日、岩手県

⑬J. Nishii, Glass-imprinting for Optical Device Fabrication, XIII International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, Three Gorges Project Hotel, 2012年9月20日、Yichang, China

⑭H. Ikeda, H. Kasa, H. Mayama, H. Nishiyama, J. Nishii, Deformation and demolding behavior of glasses by parallel mold pressing, XIII International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, Three Gorges Project Hotel, 2012年9月20日、Yichang, China

⑮池田弘、眞山博幸、西井準治、有機 - 無機コンポジット法による階層構造を有した多孔質体の作製、日本化学会北海道支部2012年夏季研究発表会、旭川工業高等専門学校、2012年8月4日北海道

⑯H. Ikeda, H. Kasa, H. Mayama, H. Nishiyama, J. Nishii, Investigation of deformation and demolding behaviors for precision glass molding, 4th International Congress on Ceramics, Chicago, Sheraton Chicago Hotel & Towers, 2012年7月17日、シカゴ、米国

⑰J. Nishii, K. Tawa, Fluorescence Enhancement using Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance, International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, Grand Large, 2012年7月5日, Saint-Malo, France

⑱J. Nishii, K. Tawa, Plasmon Gratings for Fluorescence Imaging, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 未来科学館, 2012年6月5日, 東京

⑲Y. Sugawara, J. Nishii, K. Tawa, Plasmonic band structures and enhanced fluorescence on periodic silver structures, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 未来科学館, 2012年6月5日, 東京

⑳K. Tawa, J. Nishii, Sensitive fluorescence microscopic observation of neurons cultured on a plasmonic chip, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 未来科学館, 2012年6月5日, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西井 準治(NISHII JUNJI)
北海道大学・電子科学研究所・教授
研究者番号：60357697

(2) 研究分担者

西山 宏昭(NISHIYAMA HIROAKI)
北海道大学・電子科学研究所・准教授
研究者番号：80403153

(3) 連携研究者

小俣 孝久(OMATA TAKAHISA)
大阪大学・大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・准教授
研究者番号：80267640