

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390062

研究課題名(和文) 種々のリン酸塩とその複合化物におけるプロトン伝導機構の統一モデルの構築

研究課題名(英文) Development of the unified model for proton conduction mechanism in various phosphates and their composites

研究代表者

高橋 東之 (Takahashi, Haruyuki)

茨城大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30202154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：100 - 300 の中温領域で動作する燃料電池に応用可能なプロトン伝導体のプロトン伝導機構を統一的理解することを目的として中性子構造解析、熱測定、 ^{31}P 、 ^1H NMR測定ならびにプロトン伝導度測定を行った。研究を行ったすべての系においてリン酸や硫酸基の回転とこれに伴う水素結合の切断がプロトン伝導に重要であり、さらに、低温で分子回転の凍結が起きることを明らかにした。低温におけるプロトン伝導度などプロトンダイナミクスに関する測定がプロトン伝導の支配因子を決定するために重要であることを示し、プロトン伝導機構を統一視点から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The proton conductivity, the NMR spectra, the thermal analysis and the neutron diffraction experiments were performed in order to understand the proton conduction mechanism in unified manner for the proton conductors applicable to intermediate fuel cells. We found that the rotation of constituent phosphate or sulfate molecules followed by the breaking and the reformation of hydrogen bond is important for the superprotonic conduction and that the freezing of molecular rotation occurs in the low-temperature region in all the compounds examined. It was clarified that the experiments, such as proton conductivity measurement and the proton NMR on the proton dynamics especially in the low-temperature region are important for the elucidation of proton conduction mechanism.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：プロトン伝導 燃料電池 水素結合 リン酸塩複合化物 無機固体酸

1. 研究開始当初の背景

100 - 300 で動作する中温型燃料電池は白金被毒の軽減や排水による影響がないこと、電極の反応速度と材料の寿命・選択尤度のバランス、さらに廃熱の有効利用などの観点からもっとも望ましい温度領域と考えられるが、この温度帯では化学的に安定で高いプロトン伝導性を示す固体電解質材料は未だ確立されていない。我々はこれまでウルトラリン酸塩ガラス中のプロトン伝導機構について、種々のリン酸塩ガラス中でのOH基と水分子の存在がプロトン伝導機構に及ぼす効果について明らかにしてきた。その過程において、PbO-P₂O₅系ガラスの加水分解により生成した結晶化合物が高いプロトン伝導性を示すことを見いだした。この結晶化合物はPb₂HP₃O₁₀・H₃PO₄系と見なされ、Pb₂HP₃O₁₀はH₃PO₄と安定な複合化合物を形成すること、プロトン伝導はH₃PO₄濃度に対して閾値が存在し、パーコレーション的な振る舞いを示すこと、室温以下ではプロトン伝導度がVTF的な温度依存性を示すこと、さらにVTF曲線から得られる凍結温度でガラス転移に類似の熱異常が観測されることなどを明らかにし、プロトン伝導は過冷却液体状態にあるH₃PO₄がPb₂HP₃O₁₀結晶粒表面に共存して伝導経路を形成することにより発現することを示した。上記の三リン酸塩はリン酸と安定な複合化合物を作り高いプロトン伝導性をもたすことから、さらに同じ三リン酸塩で層状構造をもつNH₄AIHP₃O₁₀を合成し、NH₄AIHP₃O₁₀とNH₄H₂PO₄との複合化を行うことができた。得られた試料は300まで安定で、Pb₂HP₃O₁₀・H₃PO₄系と同程度のプロトン伝導性を示すことも明らかにした。しかしながら、プロトン伝導度の温度・雰囲気依存性はPb₂HP₃O₁₀系とは異なり、複合化合物は基材となるリン酸塩粒界中に分散したH₃PO₄がプロトン伝導の発現を担うというモデルでは記述できないことが分かり、リン酸塩とその複合化合物のプロトン伝導機構を統一的に理解することは新たなプロトン伝導体を探索する指標としても重要な意義を持つ。

2. 研究の目的

本研究はこれまでに研究室で合成し、キャラクタリゼーションを行っている以下のリン酸塩とそれらの複合化合物を

中心にプロトン伝導機構を明らかにし、得られた知見をもとに高プロトン伝導性発現の条件を明らかにすることを目的とする。

- ・非層状三リン酸塩系 (Pb₂HP₃O₁₀系)
- ・層状三リン酸塩系 (NH₄AIHP₃O₁₀系 AIH₂P₃O₁₀系)

- ・珪リン酸塩系 (Si₅O(PO₄)₆系)

プロトン伝導機構の解明には構造とプロトン運動の特徴を明らかにすることが必要である。

プロトン運動に関しては、交流インピーダンス測定による伝導度の温度依存性と水蒸気分圧依存性を明らかにするとともに、局所的な視点からのプロトン位置やプロトン運動に関する情報を得るためにプロトン MAS NMR とプロトン NMR スペクトルの温度変化および赤外吸収、赤外反射スペクトルの温度依存性を測定する。これらの結果からプロトン伝導機構についての統一的なモデル構築を行い、高プロトン伝導発現についての指針を得ることを目指す。

3. 研究の方法

- (1) 交流インピーダンス測定からプロトン伝導度の温度、水蒸気分圧依存性を測定し、熱重量分析や示差走査熱量測定の測定結果と合わせて、巨視的な視点からプロトン伝導の特徴を明らかにする。
- (2) 局所的な視点からプロトン運動を明らかにするため、プロトン MAS NMR とプロトン NMR スペクトル、さらにプロトン運動との相関を明らかにするためにリンの NMR 測定を行う。
- (3) プロトンを含む構造を明らかにするために中性子回折が用いられるが、その際には重水素化処理が不可欠である。しかしながら、重水素化のための試薬の価格や新たな合成に要する時間、さらに大気中の水との反応で重水素化率が著しく低下する場合がある。本研究では、J-PARC の大強度中性子ビームを利用して非重水素化試料での測定・解析を行う。
- (4) 上記の手法をリン酸塩、層状リン酸塩、リン酸塩複合化合物、無機固体酸に適用することによりプロトン伝導機構を統一的に記述するモデルを構築する。

4. 研究成果

- (1) 図1と図2はそれぞれ、背景で記載したPbO-P₂O₅系結晶化合物のうち、50PbO-50P₂O₅系と55PbO-45P₂O₅系についてのP

ロトン NMR スペクトルの温度依存性の結果である。プロトン伝導度の小さな 55PbO では線形がほとんど温度依存性を示さないのに対して、50PbO では室温付近でシャープなピークが得られ、プロトンが高い運動性を持っていることを示している。50PbO は 215K 付近から顕著な線幅の増大を示し、急激にプロトン伝導度が減少していることが分かる。これはプロトン伝導度測定における VTF 型の温度依存性に対応している。また、 ^{31}P MAS NMR の測定結果を図 3 に示す。 Q_1, Q_2 が

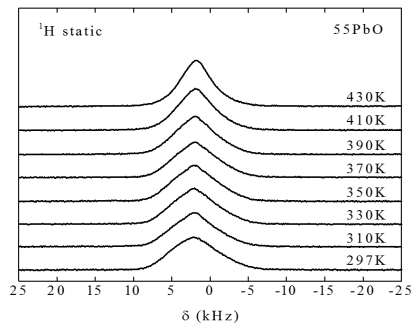


図 1 55PbO 系のプロトン NMR スペクトル

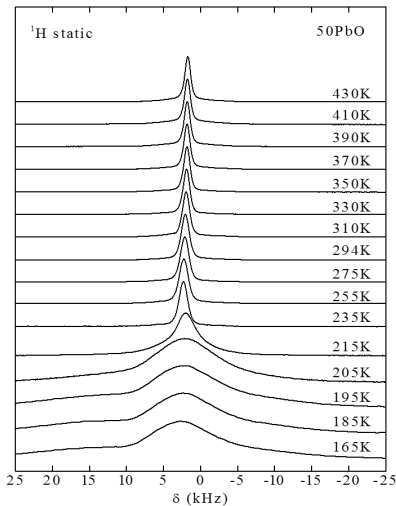


図 2 50PbO 系のプロトン NMR スペクトル

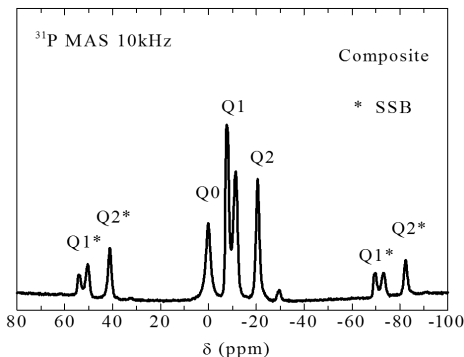


図 3 50PbO 系の ^{31}P MAS NMR スペクトル

$\text{Pb}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ のリンに起因するのに対して、 Q_0 は複合化されたリン酸からのものである。さらに、 Q_0 では MAS のサイドバンドが観測されないことからリン酸が高い運動性を持っていることを示している。

(2) (1)で述べたように、 $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系結晶化合物は $\text{Pb}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ 複合化合物と見なされ、低温で急激な伝導度低下とガラス転移が見られることが特徴である。そこで、種々のリン酸塩複合化合物を合成し、低温プロトン伝導特性を測定した。図 4 は試料形状を維持する基材化合物の種類を変えてリン酸と複合化した系のプロトン伝導度である。いずれの系においても VTF 型の温度依存性が観測され、測定から得られた T_0 (伝導度の発散温度) は 160K であった。また、測定したすべてのリン酸塩複合化合物では低温でガラス転移的な熱異常が存在し、いずれも 195K 付近に熱異常が観測され、リン酸分子の回転の凍結に由来するものであることが示唆された。

また、 $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 系のようにプロトン源として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いた複合化合物では、低温でのプロトン伝導度の温度依存性は VTF 型を示すものの、異なる T_0 が得られた。同一のマトリクスに対して H_3PO_4 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いた複合化合物のリン NMR を図 5 に示す。図 5(a) は H_3PO_4 を用いた結果で、MAS 測定は $\text{Pb}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ を基材として用いた複合化合物の結果である。MAS 測定で -10、-20ppm のスペクトルは基材によるものであることが明らかになっており、0ppm のピークがリン酸に起因している。また、このピークは spinning side band が見られないことから今回得られた static NMR のスペクトルはブロードなスペクトルと 0ppm のシャープなピークから構成される。MAS 測定の結果との比較から、0ppm のシャープなピークはリン酸に起因すると考えられ、高い運動性を反映している。熱分析などから複合化されたリン酸の状態は基材にはよらないことが示されているが、今回の結

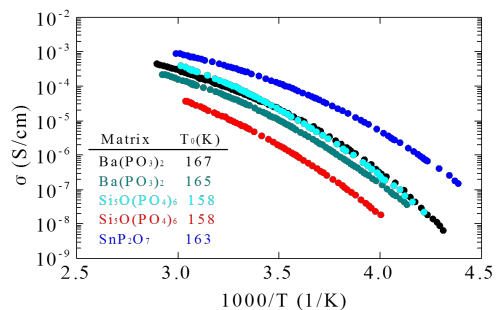


図 4 リン酸塩複合化合物のプロトン伝導度

果もそれを裏付けている。図5(b)はリン酸源として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いた複合化合物の ^{31}P NMR スペクトルを示す。MAS 測定は $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ を基材として用いた結果である。MAS 測定で -20、-30ppm のスペクトルは基材によるもので、0 と 10ppm からなるスペクトルがリン酸に起因している。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ は複合化によりリン酸が縮合して2つの状態を持つと考えられるが、この運動性の高いリン酸についての特徴は異なる基材を用いた複合化合物の static NMR スペクトルにも反映されている。

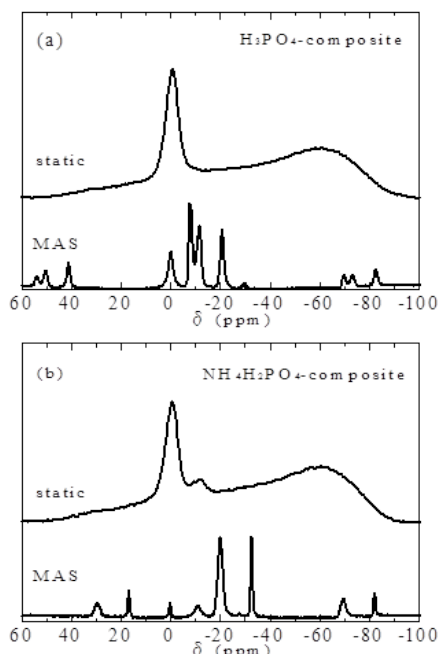


図5 異なるリン酸のリン NMR スペクトル

(3) 無機固体酸はリン酸塩複合化合物と同様に高いプロトン伝導を示すが、構造相転移により超プロトン伝導性が発現することから、プロトン伝導機構は異なっているように見える。 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ は低湿度下では室温でも準安定相として超プロトン相 (HT 相) を保つ。この相は 100K 付近でも保持され、広い温度範囲にわたる HT 相の物性変化が観測可能である。図6はプロトン伝導度の温度依存性である。最初、低温相からの加熱過程で、370K 付近で HT 相への相転移による伝導度の飛びが見られる。HT 相からの冷却では連続的に伝導は低下し、低温では VTF 的な振舞いを見せる。このときの T_0 は 190K であった。さらに低温側からの昇温も完全に冷却過程を再現し、HT 相内の伝導度変化であることを示している。

この転移を明らかにするために、低温からの熱分析を行ったところ、217K に階段型の吸熱変化が観測された。これらの結果は、立方晶を構成する Cs 格子中で

水素結合した SO_4 、 PO_4 が液体の様に振舞い、 SO_4 、 PO_4 の回転とそれに伴うプロトンの並進運動がある温度で凍結し、ガラス転移として観測されることによると考えられる。

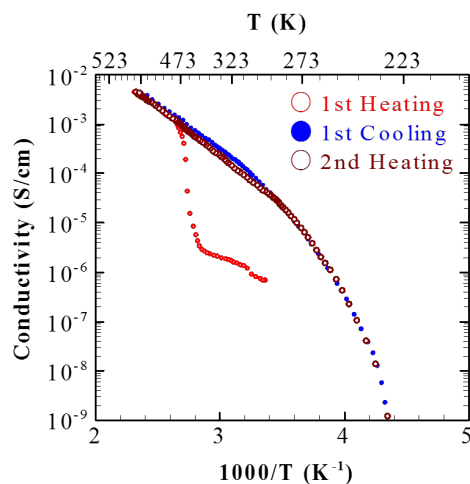


図6 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ のプロトン伝導度

(4) 以上の結果から、中温領域で高いプロトン伝導度を示す系は、すべて PO_4 や SO_4 の回転とこれに伴う水素結合の切断によることが明らかとなった。さらに PO_4 、 SO_4 の回転は低温で凍結し、ガラス転移として観測されることを初めて明らかにした。リン酸回転の凍結によりプロトン運動が急激に低下するため、いずれの系においてもプロトン伝導度は VTF 型の温度依存性を示す。従って、リン酸塩複合化合物と無機固体酸は、一見、全く異なる伝導機構を持つように見えるが、水素結合したリン酸ネットワークがランダムか、あるいは結晶格子のフレームワークによって並進対称性を維持しているかの違いであり、本質的には同じメカニズムと考えられる。さらに、ガラス転移温度は水素結合の強さにより、 SO_4 分子は PO_4 分子間の水素結合に比べて弱く、ガラス転移温度が高いことも明らかとなった。従って、プロトン伝導機構に関する知見を得る上で低温測定がきわめて重要であることを指摘することができた。リン酸塩複合化合物は高水蒸気分圧下でプロトン伝導度が上昇することが知られていることから、このような条件下での低温伝導度測定を行うことで水分子の回転あるいは水分子間の水素結合の切断と再結合に関する情報を得ることが期待でき、プロトン伝導機構の解明にさらなる貢献ができると考えられる。

(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)

H. Takahashi, Y. Suzuki and T. Sakuma, "New Phase Transition in Superprotonic Phase of $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ " Solid State Ionics, **285**, 155-159, 2016、査読有

H. Kobayashi and H. Takahashi, "Roles of intermediate-range orders on the glass transition process: Fictive temperature, residual entropy, relaxation time and boson peak" Journal of Non-Crystalline Solids, **427**, 34-40, 2015、査読有

[学会発表](計 11件)

高橋東之、佐久間隆「リン酸塩複合化合物の低温プロトン伝導」日本物理学会第71回年次大会、2016.3.21、東北学院大学(宮城県・仙台市)

高橋東之、佐久間隆「超プロトン伝導体の低温プロトン伝導特性」日本物理学会秋の分科会、2015.9.19、関西大学(大阪府・吹田市)

高橋東之、鈴木善貴、佐久間隆「 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の相転移とガラス転移」第18回超イオン導電体物性研究会、2015.7.10、徳島大学(徳島県・徳島市)

H. Takahashi, Y. Suzuki and T. Sakuma, "Glass transition in superprotonic phase of inorganic solid acid", 20th International Conference on Solid State Ionics 2015.6.16 (Colorado, USA)

高橋東之、鈴木善貴、佐久間隆、治村圭子、林繁信「 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ におけるNMRスペクトルとガラス転移」日本物理学会第70回年次大会、2015.3.23、早稲田大学(東京都・新宿区)

鈴木善貴、高橋東之、佐久間隆「無機固体酸 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ のプロトン伝導機構」第40回固体イオニクス討論会、2014.11.17、東京工業大学(東京都・目黒区)

高橋東之、鈴木善貴、佐久間隆「 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の相転移とプロトン伝導」日本物理学会秋の分科会、2014.9.8、中部大学(愛知県・春日井市)

鈴木善貴、高橋東之、佐久間隆「 $\text{CsHSO}_4\text{-CsH}_2\text{PO}_4$ 系の状態図とプロトン伝導機構」第64回固体イオニクス研究会、2014.7.18、日本大学、(千葉県習志野市)

高橋東之、鈴木善貴、佐久間隆「 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ のプロトン伝導」日本物理学会第69回年次大会、2014.3.29、東海大学(神奈川県・平塚市)

高橋東之、鈴木善貴、佐久間隆「 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 系の状態図とプロトン伝導」第39回固体イオニクス討論会、2013.11.21、熊本大学(熊本県・熊本市)

H. Takahashi, K. Futada and T. Sakuma, "Proton conducting properties of phosphated porous silica glasses" 19th International Conference on Solid State Ionics 2013.6.4 (Kyoto, Japan)

[図書](計 0件)

[産業財産権]
出願状況(計 0件)

[その他]
ホームページ等
<http://www.base.ibaraki.ac.jp/takahashi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 東之 (TAKAHASHI HARUYUKI)
茨城大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 30202154

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し