

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22656154

研究課題名（和文）リン酸塩ガラスと有機分子の反応を利用した中温プロトン伝導体の作製

研究課題名（英文）Preparation of intermediate-temperature proton conducting materials utilizing reaction of phosphate glass and organic molecules

研究代表者

春日 敏宏 (KASUGA TOSHIHIRO)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：30233729

研究成果の概要（和文）：耐熱性の高いベンズイミダゾール(BIm)とリン酸亜鉛ガラス(ZPG)の反応を利用してプロトン伝導性ハイブリッド (ZPG/BIm) を合成した。ZPG/BImは、100～200℃の中温域において粘稠性物質であり、200℃程度まで揮発しなかった。さらに、これとリン酸ジルコニウムナノ粒子との複合体を作製してプロトン伝導度を二桁向上させることに成功した。酸水素燃料電池として評価したところ、最大出力は150℃無加湿において、約111 mW/cm²を示した。

研究成果の概要（英文）：An intermediate-temperature proton-conducting amorphous material was prepared utilizing the reaction of zinc metaphosphate glass powders with benzimidazole (BIm). The anhydrous material showed almost no decrease in weight even after heating at 200°C. It showed electrical conductivities of 10-100 μS·cm⁻¹ at the intermediate temperatures of 170-230°C; the activation energy for electrical conduction (~1.0 eV) was larger than that for proton transport between benzimidazole molecules. For improving the electrical conductivities, nanometer-sized zirconium phosphate particles with mobile protons at their surface were hybridized with the amorphous materials. The resulting materials showed two-order magnitude larger conductivities than those before hybridization, and small activation energy of ~16 kJ/mol. NMR analysis implied that the strength of hydrogen bonding and the amount of mobile protons increased at around the surface of the nano-particles. MEA (membrane-electrode-assembly) using the material as the electrolyte worked with a maximum power density of 111 mW cm⁻² when utilized in an H₂/O₂ fuel cell at 150 °C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	0	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,100,000	540,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：(1) プロトン伝導 (2)燃料電池 (3)ハイブリッド (4)有機分子 (5) イミダゾール (6) ベンズイミダゾール (7) プロトンダイナミクス (8) ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

100~200°Cかつ無加湿で作動する中温型燃料電池は、エネルギー変換効率の向上、白金触媒の被毒低減等の点で注目され、家庭用据置型電源等、様々な応用が期待されている。

固体高分子型電解質では、中温域で使用するには水の管理がむずかしく、また熱的安定性を確保できない。一方、無機材料では機械的脆性が問題であり、電極との圧着接合に有利な柔軟性を有する材料が望まれる。したがって、中温型燃料電池の実用化に向けて新しい電解質の開発が必要であり、(1)中温域・無加湿で高いプロトン伝導性を示し、(2)熱安定性を示す、(3)非脆性材料の設計が課題となる。

筆者らは、リン酸亜鉛ガラスとイミダゾールを反応させることにより、リン酸とイミダゾールの化合物、亜鉛とイミダゾールの化合物が共存するハイブリッド体を合成することに初めて成功した (Kasuga 他, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 [2], B5-B7 (2009))。ガラス中の Zn^{2+} イオンとリン酸鎖との結合は水 (プロトン) に攻撃されて切断されやすく、 Zn^{2+} イオンとリン酸イオンが徐放されてイミダゾールとの反応が徐々に進むことを見だし利用したものである。200°Cまで熱的に安定な粘稠性ゾルで、100~180°Cで1~7 mS/cmを示した。しかし、電解質として用いるには、さらに1桁以上高い電導度、柔軟性のある固体型とする必要がある。

そこで筆者らは、このハイブリッドをマトリックスとし、表面にプロトンを多量に配備する無機ナノ粒子を多量に分散させることで、そのナノ粒子がプロトンドナーとして働き、プロトンの伝導経路が粒子とマトリックス界面に確保される効果「プロトンダイナミクス (ドナー・アクセプター性)」を生みだし、活性化エネルギーを下げ電導度を向上させることができると発想し、さらに、ゾル状のハイブリッドへの多量のナノ粒子分散効果によって塑性化あるいは固体化できると考えた。

2. 研究の目的

リン酸ジルコニウム等の無機ナノ粒子表面に多量に存在する可動性プロトンと、イミダゾール等のプロトネーションしやすい有機分子複合物とを相互作用させるしくみを作る (プロトンダイナミクス: プロトンドナー・アクセプター関係を導入する) ことにより、プロトンを高速移動させる。これにより、外部からの加湿を必要としないプロトン伝導経路を確保した、柔軟性のある新しい固体電解質を作製することを目的とする。

3. 研究の方法

本課題では、大きく二つに分けて研究を進めた。

- (1) 中温域・無加湿で高い伝導度を示す複合体を作製するため、表面にプロトンを多く配位する無機ナノ粒子を選び、その高濃度粒子分散法の検討、およびプロトン伝導機構の解明を行った。
- (2) 耐熱性の高いハイブリッド体を合成するため、イミダゾール等の有機分子をリン酸塩ガラスと反応させる条件やガラス組成を変化させて検討した。

4. 研究成果

(1) ハイブリッド材料の作製

イミダゾールとリン酸亜鉛ガラスの反応を利用し、200°C付近まで熱的に安定で、10-3 S/cm 程度の電導度を示すハイブリッド (ZnP/Im) を作製した。しかし、粘稠性で自立膜として使用できず、また活性化エネルギー (~60 kJ/mol) が大きい。そこで、キャリア数増加とそれに伴うプロトンドナーとしての役割を期待して、リン酸ジルコニウムナノ粒子の導入を試みた。この結晶は、表面に多くの POH 基を有する。

熔融法により作製した $ZnO-P_2O_5$ ガラスを粉砕した粉末とイミダゾールとを混合して、130°Cで熱処理して ZnP/Im を作製した。一方、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ へ正リン酸を滴下し攪拌しながら ZnP/Im を混合し、50~160°Cで熱処理した。一軸加圧成型により作製された試料は、柔軟性のある透明で均一な厚さ 150 μm 程度の自立膜として得られた。X線回折から、リン酸ジルコニウム ($\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$) ナノ結晶が生成しており、さらに、その層間域を示すピークが大きくシフトしていることがわかった。イミダゾール分子のインターカレーションが考えられる。

得られた複合体において、160°Cでの電導度は 3.6 mS/cm、アレニウス式から求めた活性化エネルギーは 16 kJ/mol であった。 ^{31}P MAS-NMR スペクトルでは、リン酸ジルコニウムに帰属されるピークが低磁場側へシフトしていたことから、イミダゾール分子がリン酸ジルコニウム表面の POH 基と水素結合し、結果として、プロトネートされると推察された。また、 1H MAS-NMR スペクトルでは、OH 基に帰属されるピークが低磁場側へシフトしていた。リン酸ジルコニウム結晶表面付近で、水素結合性が増し、プロトンキャリア数も増加していることが電導度向上と活性化エネルギー低下に寄与していると予想される。図1は、プロトンを多量に有するリン酸ジルコニウムナノ粒子とイミダゾールハイブリッドの複合化により得られた新型プロトン伝導体の構造の予想模式図である。

さらに、リン酸亜鉛ガラス/ベンズイミダ

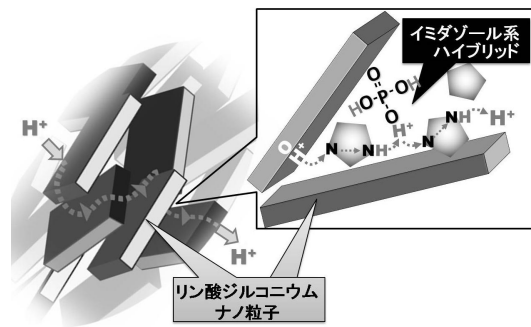


図1 リン酸ジルコニウムナノ粒子とイミダゾールハイブリッドの複合体の構造イメージ

ゾールハイブリッド材料(ZPG/BI_m)、およびリン酸ジルコニウム粒子をZPG/BI_mに分散した材料(ZrP-ZPG/BI_m)の構造評価と燃料電池特性について検討した。

熱分析結果より、ZPG/BI_mは、中温域において粘稠性物質であり、200°C程度までの熱安定性を有する材料であった。FT-IRスペクトルおよび¹³C MAS-NMRスペクトルより、試料中にはZn²⁺イオンと結合しているベンズイミダゾールとのクラスター、またベンズイミダゾール同士で水素結合を形成しているクラスターが存在していることがわかった。さらに、³¹P MAS-NMRスペクトルにおいて、試料中にはオルトリン酸やピロリン酸が存在しており、このリン酸グループがプロトン伝導に寄与していることも明らかになった。160~190°Cで試料中のピロリン酸とベンズイミダゾールとのクラスターでプロトン伝導が起こることが主であり、190~230°Cにおいてはオルトリン酸とベンズイミダゾールのクラスター、さらにはベンズイミダゾール同士のプロトン伝導が主に起こっているのではないかと考えている。

ZrP-ZPG/BI_mは、塑性変形を有し、プレス成型することにより厚さ150μmの膜状に成型可能であり、160°C程度までの熱安定性を有する材料であった。試料中にはα-Zr(HPO₄)₂・H₂O粒子(13nm)が生成していた。³¹P MAS-NMRスペクトルから、試料中のオルトリン酸は周囲のクラスターによって束縛された状態をとっており、¹H MAS-NMRスペクトルから、リン酸ジルコニウム粒子表面のPOH基由来のプロトンが豊富に存在し、ベンズイミダゾールと水素結合を形成していることが想像された。

リン酸ジルコニウムナノ粒子添加により、電導度が大幅に向上し、活性化エネルギーの低下が見られた。MEAを作製し、単セル酸水素燃料電池として評価したところ、最大出力は150°C、無加湿において、約111mW/cm²を示した。

(2) リン酸亜鉛ガラス/ベンズイミダゾール

ハイブリッド材料(ZPG/BI_m)の合成における原料ガラス組成や熱処理条件の影響

プロトン伝導度を向上させるには縮合度の小さいリン酸グループを増加させ、プロトン濃度と移動度を向上させることが有効である。そのため、ガラス組成を変化させハイブリッド化反応機構の解明および、伝導度の向上へ向けた材料設計の提案をめざした。

BI_mとガラスとの混合比を変化させたところ、混合比に応じてリン酸鎖の切断が進みオルトリン酸グループが増加し10⁻⁴S/cmの電導度を得ることができた。BI_mがリン酸鎖の切断に寄与していることが考えられる。

またリン酸鎖長の異なるガラスを用いてハイブリッド材料を作製したところ、長鎖構造のガラスはBI_mによるリン酸鎖の切断が進みやすいのに対し、短鎖構造の場合は切断が進みにくい結果となった。長鎖構造のガラスを用いて作製したハイブリッド材料では、180°C以下の低温域における電導特性が向上し、活性化エネルギーは80kJ/molであった。

さらにガラス中の亜鉛イオンを種々のカチオンと置換すると反応機構が変化し、ZnOをBaOと置換した際にはリン酸鎖の切断を促進し、伝導特性を向上させることができた。

これらの効果により、電導度はこれまでのZPG/BI_mと比較して二桁程度向上し、活性化エネルギーも低減することができた。

種々の温度で生じている反応について考察したところ、150°Cでリン酸鎖が切断され、170°Cでリン酸グループとBI_mの反応物の形成が盛んとなり、220°Cでさらにこの反応が促進されつつ未反応のBI_mが揮発することがわかった。段階的な熱処理が有効と考え、作製した試料は250°Cまで重量減少は見られず、測定温度域において、アレニウス式に従う電導性を示し、230°CにおいてBI_m単体と同程度の電導度が得られた。

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4件)

- ① 春日敏宏, 前田浩孝, 中山将伸, リン酸塩を利用したプロトン伝導性材料, *Phosphorus Letter*, No. 77, 6-13 (2013). http://www.jaipc.jp/?page_id=164
- ② 春日敏宏, プロトン伝導性ハイブリッド材料の開発と今後の展望, *ファインケミカル*, **41** [8], 50-55 (2012). http://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=4160
- ③ Hiroki Kato, Toshihiro Kasuga, Preparation of Proton-Conducting Hybrid Materials by Reacting Zinc Phosphate Glass with Benzimidazole, *Materials Letter*, **79**, 109-111

- (2012). DOI: 10.1016/j.matlet.2012.04.025
- ④ Toshihiro Kasuga, Proton Conducting Viscous Materials Derived from Zinc Metaphosphate Glass, Phosphorus Research Bulletin, 24, 26-31 (2010). DOI: 10.3363/prb.24.26
- [学会発表] (計 22 件)
- ① 半田 圭、森川博史、大稲高裕、前田浩孝、中山将伸、春日敏宏、リン酸亜鉛ガラス/ベンゾイミダゾールから得られるハイブリッド材料の熱処理条件の検討、日本セラミックス協会 2013 年年会、東京 (東京工業大学大岡山キャンパス)、2013. 3. 17-19
- ② 大稲高裕、半田 圭、森川博史、前田浩孝、中山将伸、春日敏宏、都築達也、ガラスを用いたベンゾイミダゾールのリン酸塩ハイブリッド化、日本セラミックス協会 2013 年年会、東京 (東京工業大学大岡山キャンパス)、2013. 3. 17-19
- ③ 大稲高裕、半田 圭、森川博史、前田浩孝、中山将伸、春日敏宏、都築達也、リン酸亜鉛ガラス/ベンゾイミダゾールから得られるハイブリッド材料の電導度の組成依存性、平成 24 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋 (名古屋大学 I B 電子情報館)、2012. 12. 1
- ④ H. Morikawa, T. Oine, H. Maeda, T. Kasuga, Proton conducting materials derived from ZnO-P₂O₅-M₂O₃ (M=B, Al, Y) glasses and benzimidazole, 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012), Toyohashi, 2012.11.5-8
- ⑤ T. Oine, K. Handa, H. Morikawa, H. Maeda, T. Tsuzuki, T. Kasuga, Compositional dependence of proton conductivities of anhydrous hybrid materials derived from zinc phosphate glass and benzimidazole, 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012), Toyohashi, 2012.11.5-8
- ⑥ H. Sumi, Y. Fujishiro, T. Oine, T. Kasuga, Correlation between protonic conductivity and structure of phosphate glasses for intermediate temperature fuel cells, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2012), Honolulu, Hawaii, U.S.A., 2012.10.7-12
- ⑦ 大稲高裕、半田 圭、森川博史、前田浩孝、中山将伸、春日敏宏、都築達也、リン酸亜鉛ガラス/ベンゾイミダゾールからなるハイブリッド材料の電導度の組成依存性、第 2 回無機リン化学討論会、神戸 (神戸大学六甲台キャンパス瀧川記念学術交流会館)、2012. 9. 25-26
- ⑧ 森川博史、大稲高裕、前田浩孝、春日敏宏、ZnO-P₂O₅-M₂O₃ (M=B, Al, Y) 系ガラスとベンゾイミダゾールから得られるプロトン伝導体、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋 (名古屋大学)、2012. 9. 19-21
- ⑨ 春日敏宏、大稲高裕、森川博史、前田浩孝、小幡亜希子、中山将伸、リン酸亜鉛ガラスとイミダゾール系有機物から得られるプロトン伝導体、第 61 回高分子討論会、名古屋 (名古屋工業大学)、2012. 9. 19-21
- ⑩ 鷺見裕史、藤代芳伸、大稲高裕、春日敏宏、リン酸塩ガラスの構造とプロトン伝導性、電気化学会第 79 回大会、浜松 (アクトシティ浜松)、2012. 3. 29-31
- ⑪ 大稲高裕、前田浩孝、春日敏宏、鷺見裕史、藤代芳伸、プロトン伝導性リン酸亜鉛ガラスの構造に及ぼすバリウム添加の効果、日本セラミックス協会 2012 年年会、京都 (京都大学吉田キャンパス)、2012. 3. 19-21
- ⑫ H. Kato, A. Obata, T. Kasuga, Novel anhydrous proton-conducting materials for intermediate-temperature PEM fuel cells, 9th International meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim9), Cairns, Queensland, Australia, 2011.7.10-14
- ⑬ 森川博史、大稲高裕、加藤宗樹、前田浩孝、春日敏宏、アルミナ添加リン酸亜鉛ガラスとベンゾイミダゾールから得られるプロトン伝導体の作製、日本セラミックス協会平成 23 年度東海支部学術研究発表会、名古屋 (名古屋工業大学 2 号館)、2011. 12. 3
- ⑭ 加藤宗樹、大稲高裕、前田浩孝、小幡亜希子、春日敏宏、リン酸亜鉛ガラス/イミダゾール系プロトン伝導体へのナノ粒子添加効果、第 21 回無機リン化学討論会、名古屋 (名古屋工業大学)、2011. 9. 29-30
- ⑮ 大稲高裕、加藤宗樹、小幡亜希子、春日敏宏、中温プロトン伝導性ハイブリッド材料を用いた燃料電池の作製、平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋 (名城大学天白キャンパス)、2010. 12. 18
- ⑯ 尾関昭宣、小幡亜希子、春日敏宏、リン酸亜鉛/イミダゾール複合プロトン伝導体へのナノ粒子添加効果、平成 22 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋 (名城大学天白キャンパス)、2010. 12. 18
- ⑰ T. Oine, H. Kato, A. Obata, T. Kasuga, Preparation of MEA for intermediate

temperature type fuel cell, 4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya, Japan, 2010.12.10-12

- ⑱ H. Kato, T. Oine, A. Obata, T. Kasuga, Novel anhydrous proton-conducting materials for intermediate-temperature PEM fuel cells 4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya, Japan, 2010.12.10-12
- ⑲ A. Ozeki, A. Obata, T. Kasuga, Effect of silica nanoparticles addition on proton conductivities of organic-inorganic hybrid materials derived from imidazole and ZnP glass, 4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya, Japan, 2010.12.10-12
- ⑳ H. Kato, A. Obata, T. Kasuga, Novel anhydrous proton-conducting materials for intermediate-temperature PEM fuel cells, 27th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Incheon, Korea, 2010.11.24-26
- ㉑ H. Kato, A. Obata, T. Kasuga, Novel anhydrous proton-conducting materials for intermediate-temperature PEM fuel cells, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka, Japan, 2010.11.14-18
- ㉒ 尾関昭宣、加藤宗樹、小幡亜希子、春日敏宏、リン酸亜鉛／イミダゾール複合プロトン伝導体へのナノ粒子添加効果、第20回無機リン化学討論会、仙台（東北大学青葉記念会館4階大研修室）、2010.10.7-8

〔図書〕（計0件）

なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

名称：プロトン伝導体
発明者：春日敏宏、大稲高裕、都築達也
権利者：名古屋工業大学
種類：特許

番号：特願 2013-050430
出願年月日：平成 24 年 3 月 13 日
国内外の別：国内

名称：プロトン伝導体
発明者：春日敏宏、加藤宗樹
権利者：名古屋工業大学
種類：特許
番号：PCT/JP2011/059811

出願年月日：平成 23 年 4 月 21 日
国内外の別：国際 PCT

名称：プロトン伝導体
発明者：春日敏宏、加藤宗樹
権利者：名古屋工業大学
種類：特許
番号：特願 2010-104778

出願年月日：平成 22 年 4 月 30 日
国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

なし

〔その他〕

ホームページ：

<http://ebm.web.nitech.ac.jp/PB/syoukai/proton.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

春日 敏宏 (KASUGA TOSHIHIRO)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：30233729

(2)研究協力者

尾関 昭宜 (OZEKI AKINORI)

名古屋工業大学・工学研究科・博士前期課程

加藤 宗樹 (KATO HIROKI)

名古屋工業大学・工学研究科・博士前期課程

大稲 高裕 (OINE TAKAHIRO)

名古屋工業大学・工学研究科・博士前期課程