

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630270

研究課題名(和文) 大気圧コロナ放電による中温域プロトン伝導体の創製

研究課題名(英文) Fabrication of Proton conductors in Intermediate temperature using Corona Discharge

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧コロナ放電によるリン酸塩ガラス中へのプロトンの導入に挑戦した。耐候性に優れた Na₂₀-Nb₂₀₅-P₂₀₅系ガラスを熔融法によって作製し、0.5mm厚に研磨した後に、400℃の水素雰囲気中でコロナ放電処理を行った。約50時間の処理を継続したところ、0.5mm厚全域が変質することを見出した。しかしながら、初期含有量の50%のNa⁺がガラス中に残留した。原因はNb⁵⁺の一部がNb⁴⁺に還元され、電子伝導が優先したためである。よって、還元されにくい元素で構成される組成の開発が必要であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Corona discharge treatment was used for the proton injection to oxide glasses. A highly durable Na₂₀-Nb₂₀₅-P₂₀₅ glass was fabricated using a melt quenching method. The glass block was cut and polished to a 0.5 mm thickness plate, which was treated with a corona plasma in hydrogen atmosphere at 400℃. The color of the treated area changed gradually, and passed completely through to the cathode side. The measurements of EDS and infrared absorption spectra revealed that approximately 50% of sodium ion was replaced to proton. However, other 50% remained in the glass matrix, which might be due to the electron conduction caused by the reduction of Nb⁵⁺ to Nb⁴⁺. Therefore, the glass composition based on the cations with high stability against the reduction must be developed for the proton conductors.

研究分野：無機材料

キーワード：燃料電池 プロトン伝導体 ガラス

1. 研究開始当初の背景

昨今、ナフィオンを電解質に用いた固体高分子型水素燃料電池に注目が集まっている。その一方で、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水素燃料電池は、長期的には極めて重要であるとされつつも、動作温度が中温域と呼ばれる 200 ~ 500 であるため、耐熱性に優れたプロトン伝導体の開発が機無機ハイブリッド系および無機セラミックス系など、多くの報告があるが、中温域で高濃度のプロトンを安定に保持し、 10^{-2} S/cm 以上の高いプロトン伝導を示す固体電解質は未だ見出されていない。

2. 研究の目的

本研究では、集塵・除電など使われている裏方技術である「大気圧コロナ放電」を用いて、真空、高圧、貴金属触媒を使わず、堅牢な酸化物骨格の酸性度の高いサイトへの伝導性プロトンの導入に挑戦した。具体的には、材料中のアルカリイオンとプロトンとの一方向置換によって、中温域において既報材料よりも 2 桁高い 10^{22} 個/cm³ のプロトンを保持する材料の実現と基礎科学の構築に挑んだ。

3. 研究の方法

図 1 に示す様に、一定間隔で配置した針状の正極と平坦な負極間に高電圧を印加すると、針の先端でプラズマ状態になったガスイオンが電場で加速されて負極表面に衝突する。この現象をコロナ放電と呼ぶ。本研究では、プロトンの拡散が報告されている種々の組成のニオブ含有リン酸塩ガラスを負極上に置き、コロナ放電処理を施した。

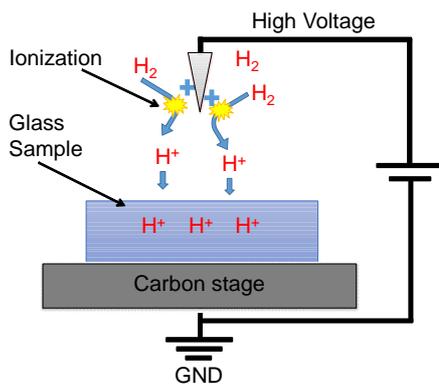


図 1 コロナ放電処理の原理図

白金るつぼを用いて、大気中にて 1300 ~ 1400、1~2 時間の熔融とその後のガラス転移点付近からの徐冷によって、直径 15mm の円筒状ガラスブロックを作製し、0.5mm 厚に光学研磨した。本研究では、ニオブ含有リン酸塩系で最も安定な $35\text{NaO}_{1/2}-20\text{NbO}_{5/2}-45\text{PO}_{5/2}$ (mol%) の組成比からなる無色透明なガラスについてコロナ放電処理特性を詳しく調べた。ガラス転移点 (T_g) は 514、屈伏点 (A_t) は 563 であった。得られ

たガラスに対して、5% H_2 -95% N_2 混合ガス注で、200 ~ 400、1~60 時間のコロナ放電処理を行った。その後、得られたガラスの構造及び OH 基濃度を、UV-Vis、FT-IR、ラマン散乱分光法を用いて調べた。

4. 研究成果

図 2 は、400、50 時間のコロナ放電処理を行った際の印加電圧とサンプル中を流れる電流値の関係である。3 kV の電圧をかけることによって約 15 μA の電流が流れはじめ、その後、徐々に上昇して 25 μA 付近で一定になった。

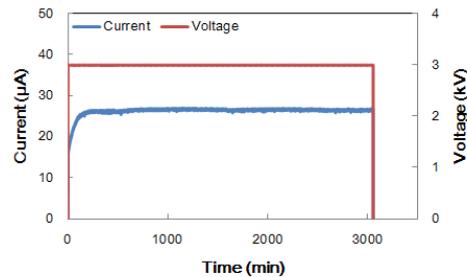


図 2 400、50 時間のコロナ放電処理を行った際の印加電圧と、サンプル中を流れる電流値の関係 (溶融ガラス組成： $35\text{NaO}_{1/2}-20\text{NbO}_{5/2}-45\text{PO}_{5/2}$ (mol%))

10, 30, 50 時間のコロナ放電処理を行ったサンプルのそれぞれの上面および断面の写真を図 3 に示す。断面写真の上部がコロナ放電面、下部がカソード電極面である。10 時間までのコロナ放電処理ではガラスサンプルの中心部 (5mm) は透明であり、外周部は Nb の 5+ から 4+ への還元によって青色に着色していた。処理時間が 30 時間を超えると中心部が黒色に着色した。さらに、処理時間が 50 時間後には着色領域がサンプルのカソード

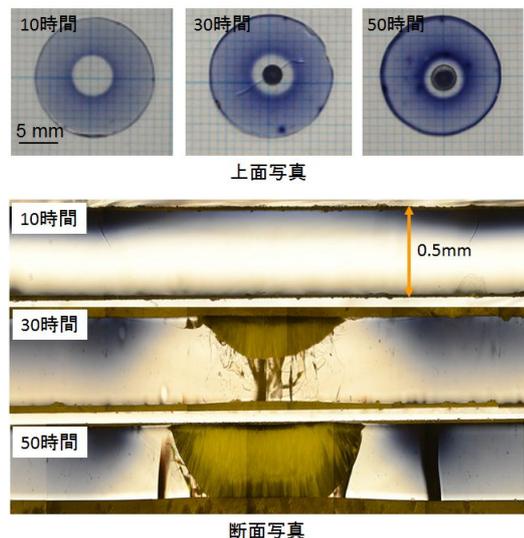


図 3 10, 30, 50 時間のコロナ放電処理を行ったサンプルのそれぞれの上面写真と断面写真

側表面まで到達した。図4は、コロナ放電処理後のサンプルの赤外吸収スペクトルである。処理前後のスペクトルを比較すると、処理後には3000 cm⁻¹付近のOH基に帰属されるピークが増大し、処理時間が30時間を超えると、ピーク強度が測定限界を超えた。したがって、コロナ放電処理によって大量のプロトンの導入が可能であることが実証された。

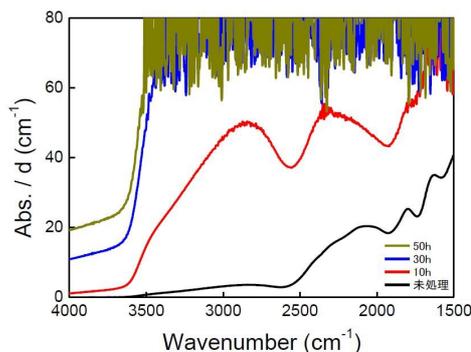


図4 コロナ放電処理後のサンプルの赤外吸収スペクトル(処理時間と共にOH吸収強度が増し、測定限界を超える)

次に、50時間のコロナ放電処理を行ったサンプルの断面のEDS元素分析の結果を図5に示す。中心の濃い着色部分と放電処理に影響を受けていない外周部分のNa含有量に明らかな差が見られ、コロナ放電処理によってNa⁺がカソード側へ移動したと推察される。しかしながら、最もNa濃度の低い領域でも置換率は50%程度であり、完全置換はできなかった。原因として、Nbの5+から4+への還元によって電子伝導が発現し、プロトン置換が阻害された可能性が考えられ、還元されにくい元素で構成される組成の開発が必須である。

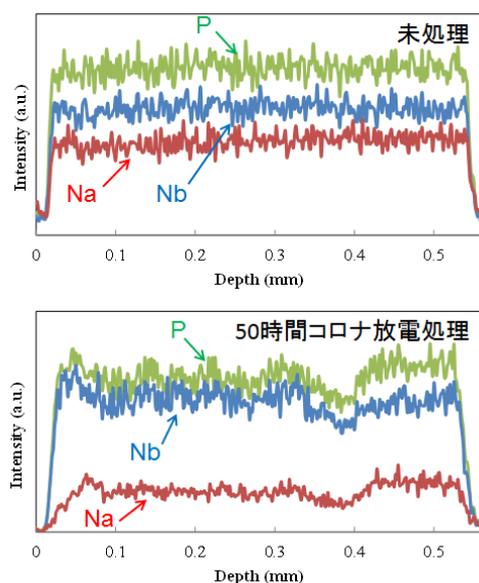


図5 50時間のコロナ放電処理前後の断面EDS分析(溶融ガラス組成: 35NaO_{1/2}-20NbO_{5/2}-45PO_{5/2}(mol%))

以上の様に、コロナ放電処理によってリン酸塩ガラス中のアルカリイオンをプロトンに置換できることが実証された。ただし、完全置換には至らず、置換率は50%程度に留まった。その原因は、ガラス構成成分であるNbの5+から4+への部分的還元による電子伝導の発現であると推察された。今後は、還元されにくい元素で構成される組成を開発し、完全置換とプロトン伝導特性の評価を行う予定である。

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7件)

K. Kawaguchi, T. Suzuki, H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Uraji, K. Yamamoto, K. Harada, J. Nishii, Alkali ion migration between stacked glass plates by corona discharge treatment, *Applied Surface Science*, 査読有り, 338 (2015) 120-125.

DOI:10.1016/j.apsusc.2015.02.113

T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata, Proton conducting tungsten phosphate glass and its application in intermediate temperature fuel cells, *Solid State Ionics*, 査読有り, 262, (2014) 856-859.

DOI: 10.1016/j.ssi.2013.10.055.

T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata, Electrochemical substitution of sodium ions with protons in phosphate glass to fabricate pure proton conducting glass at intermediate temperatures, *Journal of Materials Chemistry A*, 査読有り, 2(11) (2014) 3940-3947

DOI: 10.1039/c3ta14561a

K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Uraji, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada, J. Nishii, Accelerated formation of sodium depletion layer on soda lime glass surface by corona discharge treatment in hydrogen atmosphere, *Applied Surface Science*, 査読有り, 300 (2014) 149-153

DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.024

D. Kobayashi, Y. Yamamoto, K. Yamamoto, S. Funatsu, K. Harada, J. Nishii, Mechanism of hologram formation on glass surface by recording technique with corona discharge, *Journal of Surface Analysis*, 査読有り, 20(3) (2014) 226-229

DOI: 10.1364/AO.13.002934

H. Ikeda, H. Kasa, H. Nishiyama, J. Nishii, Evaluation of demolding force for glass-imprint process, Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有り, 383 (2014) 66-70
DOI: 0.1016/j.jnoncrysol.2013.04.055
T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata, Electrochemical Substitution of Sodium Ions in Tungsten Phosphate Glass with Protons, Journal of The Electrochemical Society, 査読有り, 160(11) (2013) E143-E147

〔学会発表〕(計 12 件)

宮崎 篤,川口 慶雅,海住 英生,西井 準治,山口 拓哉,小俣 孝久, NaO_{1/2}-CaO-La₂O₃-GeO₂-P₂O₅ 系ガラスのアルカリ-プロトン置換とイオン伝導度,日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 20 日,岡山大学(岡山県・岡山市)
木下 拓也,川口 慶雅,宮崎 篤,海住 英生,西井 準治,山口 拓哉,小俣 孝久, Na₂O-La₂O₃-P₂O₅-GeO₂ 系ガラスの Na⁺-H⁺ 置換とプロトン伝導性評価,日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 20 日,岡山大学(岡山県・岡山市)
酒井 大輔,神成 邦弘,氏家 健太郎,原田 建治,原 悠一郎,池田 弘,西井 準治,コロナ放電選択堆積によるガラスホログラム,第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 13 日,東海大学(神奈川県・平塚市)
西井 準治,田和 圭子,三ツ石 方也,周期構造素子の作製と蛍光増強への応用, 2015 年電子情報通信学会総合大会, 2015 年 3 月 10 日,立命館大学(滋賀県・草津市)
川口 慶雅,海住 英生,西井 準治,コロナ放電処理を用いた間隙を有する異種ガラス間のアルカリイオン移動,第 75 回応用物理学会秋季学術講演会,2014 年 9 月 20 日,北海道大学(北海道・札幌市)
J. Nishii, Fabrication of Subwavelength Optics using Glass Imprint Process, CLEO:2014, 2014 年 6 月 8 日,サンノゼ(アメリカ)
西井 準治,電圧勾配下でのアルカリ挙動を巧みに利用した酸化物ガラスの改質と機能発現,紛体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会,2014 年 6 月 5 日,早稲田大学国際会議場(東京都・新宿区)
荘司 孝斗,池田 弘,酒井 大輔,西井 準治,プロトン導入によるリン酸塩ガラス中の構造変化と伝導性評価,日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会,2014 年 10 月 25 日,長岡グランドホテル(新潟県・長岡市)
N. Ikutame, D. Sakai, J. Nishii, H.

Ikeda and K. Harada, Fabrication of fine structures on a glass, NNT2013, 2013/10/23,バルセロナ(スペイン)
川口 慶雅,池田 弘,酒井 大輔,原田 建治,秋葉 周作,鈴木 俊夫,西井 準治,コロナ放電処理によるガラス中のアルカリイオン交換,第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 16 日,同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)
酒井 大輔,池田 弘,原田 建治,原 悠一郎,山本 清,山本 雄一,西井 準治,コロナ放電選択堆積によって形成した周期構造,第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 16 日,同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)
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シリケートガラス中のアルカリ-プロトン置換,日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会, 2013 年 7 月 20 日,北見工業大学(北海道・北見市)

〔その他〕

ホームページ:

<http://nanostucture.es.hokudai.ac.jp/>

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