

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04124

研究課題名(和文)電気化学的なプロトン注入とH+ダイナミクスの解明及びガラスの新機能発現

研究課題名(英文)Electrochemical proton implantation and H+ dynamics analysis for new functionalities of glasses

研究代表者

大幸 裕介(Daiko, Yusuke)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70514404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究のin-situ FTIR測定より、加湿水素雰囲気での通電によってリン酸塩ガラス中へのH+注入を実証した。H+注入にはわずかでも水分子の共存が不可欠である。また電気化学圧子圧入装置を用いてプロトン注入によるガラスの著しいクリープ増大を明らかにした。ガラスの燃料電池電解質としての応用や、電極/電解質の接合に対して重要な知見である。また水素雰囲気での電圧印加による簡便なH+注入を利用したガラスの局所改質や加工など、本研究で得られたH+注入の知見の具体的な活用も今後検討する。またプロトン伝導性ガラスファイバー先端を先鋭化して高電界を印加することで、注入したプロトンを電界放出することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Proton implantation into phosphate glasses via an electrochemical reaction under hydrogen atmosphere was successfully confirmed using an originally developed in-situ FTIR equipment. Water molecules are indispensable for the proton implantation. We also confirmed a large creep displacement during the proton implantation by utilizing an originally developed electrochemical indenter. Results obtained here are significant for the application of phosphate glasses for a fuel cell electrolyte and preparation of an electrolyte/electrode assembly. We have also studied about the application of this simple electrochemical proton implantation technique for e.g. a new local modification/processing of glasses. We also confirmed for the first time about a proton emission of the implanted H+ by applying a high voltage for a sharpened proton conducting glass fiber.

研究分野：無機材料 機能性ガラス材料

キーワード：ガラス プロトン注入 燃料電池 インデンテーション クリープ 逆モンテカルロ プロトン伝導
イオン伝導性ガラス

1. 研究開始当初の背景

ガラスの電気・機械および光学特性は、プロトン(H⁺)を注入することで大きく変化する。また H⁺注入によるナノ粒子析出や欠陥生成なども報告されている。シリカガラスや多成分ガラスに対する H⁺注入より、プロトン伝導性の大幅な向上^[1]や透明導電性などガラスの新しい機能性について報告されている^[2]。その他ガラスへの H⁺注入に関して、欠陥生成、屈折率変化、導波路形成、金属ナノ粒子析出など H⁺注入による新たな機能発現がこれまで報告されている。また難加工性であるサファイア基板に H⁺注入すると基板の吸光度が変化し、ArF レーザー照射による微小孔形成が可能となるなど、近年 H⁺注入技術は幅広い分野で注目・検討されている。ただし従来の H⁺注入は、主にイオン加速器を用いて実施されている。イオン加速器では、高エネルギー・高電流密度で試料にイオン注入可能であるが、高真空中かつ大型の高額装置のため非汎用であり、イオン加速器(注入器)を用いた H⁺注入技術が様々な産業分野に広く普及しているとは言いがたい。

熔融法で作製したガラスの H⁺濃度は極めて低いため、ガラスは燃料電池電解質としてはほとんど注目されていなかった。一方、我々は 200~600°Cの広い温度範囲でプロトンのみが伝導する高プロトン伝導性ガラス(H⁺輸率 $t_H=1$)を作製し、当該ガラスを電解質に用いた燃料電池が出力は 5 mW/cm² 程度と低いものの、1000 時間を超えて連続的に発電することを示した。熔融ガラスはプロトン濃度が低いため、燃料電池動作時に水素ガスから解離生成したプロトンがガラス中に注入され、このプロトンが発電に寄与すると予想した。この方法では、ガラスへの H⁺注入に上述のようなイオン加速器が不要である。また他方、我々は主に硬度や弾性率など機械特性評価などに利用される圧子圧入法を利用した独自の電気化学圧子圧入装置を開発し、これまでに圧子直下の高圧力場を利用した GPa 級高圧インピーダンス測定や、それによるイオン伝導の活性化体積の評価法などを報告している^[3]。ガラスへの H⁺注入量や注入速度、また H⁺注入に伴うガラスの機械特性を in-situ 評価することで、H⁺注入/伝導機構とガラス構造との関係を明確にできると考えた。また迅速・簡便にガラスに H⁺注入可能となれば、新しい機能性ガラスの提案や、その将来的な産業応用などが期待される。

2. 研究の目的

本研究では赤外線分光装置と電気化学圧子圧入法を用いて、ガラスへの H⁺注入速度や H⁺

注入による機械特性の変化を in-situ 可能な評価装置を組み、ガラスへの H⁺注入機構や H⁺伝導機構の解明を目指す。以て新規ガラス電解質開発やガラスの新機能発現に資することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) In-situ 赤外線分光装置の作成

ガラス中でプロトンは主に OH 基として存在する。先行研究より燃料電池発電雰囲気中で H⁺注入が生じていると考えられたことから、発電時と同様の雰囲気中でガラス中の OH 基濃度を赤外線分光器(FTIR)より測定する実験装置を作成した(図 1)。ガラス試料は原料を 1300~1500 °Cで熔融した後、カーボンプレートに流し出して成形し、アニール後に切断・研磨して作製した。ガラス両面に中心に孔の開いた半ドーナツ形状の白金電極を互い違いになるようにスパッタ蒸着して、外部から直流電源(GS200, 横河計測株式会社)を用いて所定電圧を印加した。またピコアンメーター(Keithley 6485)(図中にⒶと表示)を用いて電流値と FTIR スペクトルを同時取得した。水素雰囲気下での通電によって燃料電池アノード反応と同様(H₂ → 2H⁺ + 2e⁻)の反応が、また対極で逆反応が生じる。アルカリ樹脂(光路は CaF₂ 窓)で周囲を囲い、減圧乾燥や窒素および水素(4% H₂-96% Ar)、またバブリングによって加湿雰囲気にした。

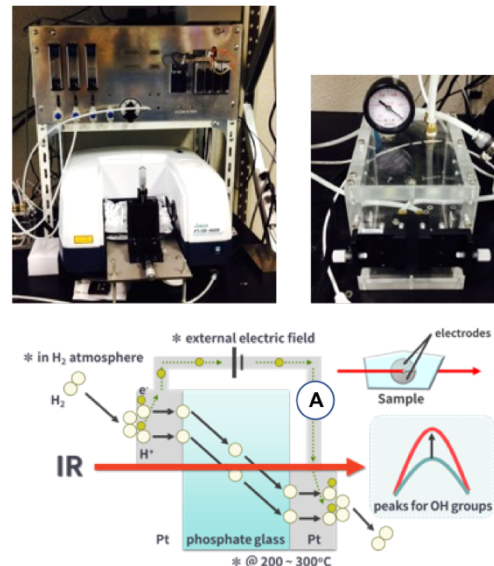


図 1. 作成した in-situ 赤外分光測定装置の外観写真および電極配置図

ガラスはインコネル製の自作セルにアロンセラミックス(東亜合成)を用いて固定し、ドーナツ状電極の中心孔部分($\phi=1\text{mm}$)を赤外線が通過するように XZ ステージでセルの位置を調整した。インコネルセルに孔を明けてヒータ

ーを導入し、ガラスの温度を制御した。赤外線分光器は日本分光株式会社製のものを使用し、トリガーボックス(TCB-4000)を用いて外部信号で指定時間に自動で FTIR スペクトル測定できるようにした。直流電源や温度、トリガーの制御や電流値の読み取りなどはナショナルインスツルメンツ社の cDAQ-9174 と LabVIEW ソフトを用いた。

(2) 電気化学圧子圧入装置の作成

3.(1)と同じく燃料電池発電と同様の反応下でのガラスの機械特性を評価できるように、**図 2** に示す圧子圧入装置を作成した。ロードセル[2, TCLZ-1KNA, 東京測器研究所製]およびレーザー変位計[5, LS-7600, キーエンス社製]により、荷重と押し込み深さをモニターし、押し込み深さはピエゾアクチュエーター[1, APA230L, Cedrat Technologies 社製]により制御した。硬度および耐熱性に優れるインコネル 625 を用いて球形圧子(先端曲率半径 0.5 mm)を作製し、本圧子を電極としても使用した。ガラスの片表面にリング状の白金電極をスパッタして、圧子電極と Pt リング電極間に直流電源を用いて 5 V を印加した。CompactRIO(ナショナルインスツルメンツ社製)および LabVIEW ソフトの PID 機能を利用して、任意の温度や荷重で変位をモニターした。圧子周辺の温度を制御するため、小型の電気炉(石英窓)で加熱し、測定雰囲気は 3.(1)と同様に変化させた。Pt 電極上で水素解離反応が生じ、圧子側に H⁺ が伝導する。

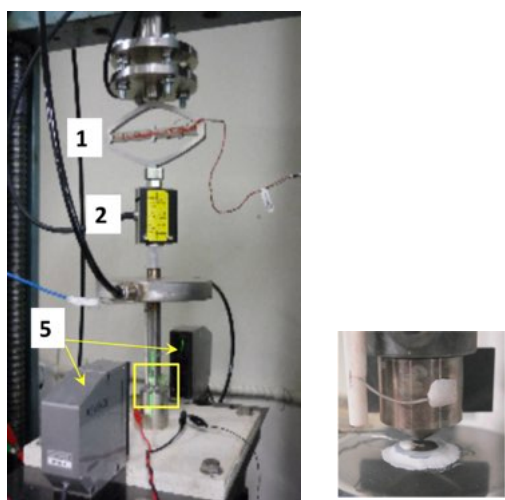


図 2 作成した電気化学圧子圧入装置の外観写真

4. 研究成果

(1) in-situ FTIR 測定によるプロトン注入速度の評価

先行研究で燃料電池発電試験に使用していた $7.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 7.5\text{K}_2\text{O} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)(外割で 3 mol% Al_2O_3 ドープ)ガラスについて、窒素や水素中での通電(30 V)および加湿の有無による赤外吸収スペクトル変化を**図 3** に示す。乾燥した窒素および水素中では通電の有無にかかわらずガラス中の OH 基濃度はほぼ変化しない(H⁺注入は生じない)ことを確認した。一方で加湿水素雰囲気では、OH 基濃度が顕著に増大し、わずかでも(相対湿度換算で 0.3%)水蒸気の存在がガラスへの H⁺注入に必須であることが明らかとなった。また加湿窒素雰囲気中에서도吸着水によるものと思われる OH 基濃度の上昇が僅かに見られた。

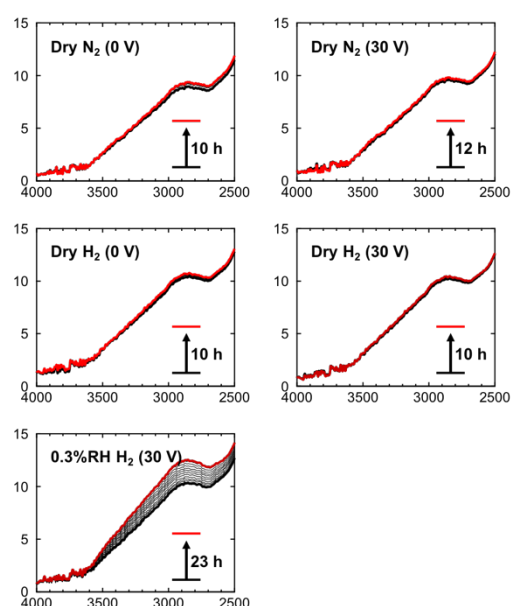


図 3 各条件下での FTIR スペクトル

図 4 に 2850 cm^{-1} における加湿水素中(30 V)での OH 基濃度およびピコアンメータによって同時計測した電流値の時間変化を示す。x 軸は加湿窒素 → 加湿水素に切り替えた時点をとゼロとしてオフセットした。それぞれのグラフの黒点線は単一指数関数

$$y = y_0 + A \cdot \exp\left\{\frac{-(t-t_0)}{\tau}\right\} \quad (1)$$

でフィッティングした結果であり、 t_0 は加湿水素に切り替えたオフセット時間、 τ は緩和時間、 y_0 と A は定数である。OH 基量と電流値の増加はいずれも同一の緩和時間($\tau = 69.5\text{ h}$)でフィッティングできた。このことから、加湿水素雰囲気中で通電することによって、ガラス中にプロトンが OH 基として導入され、それらが直接キャリアとして働くことを実証した。なお電流値を観測しやすくするために電圧を 30 V としたが、1 V~3 V 程度でも結果は同様であった。

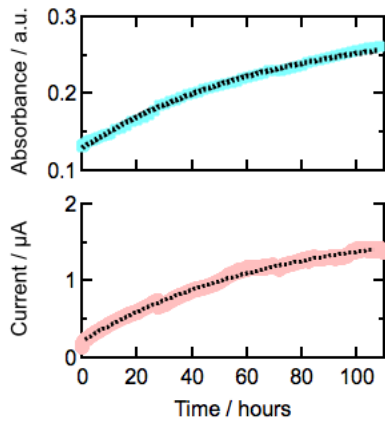


図4 水素雰囲気(0.3%RH)の通電下(30 V)における OH 基(@2850 cm⁻¹)の吸光度および電流値の時間変化 (点線は単一指数関数によるフィッティング結果)

リン酸塩ガラスの OH 基のモル吸光係数は $\epsilon = 100 \sim 150 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 程度の値が報告されている^[4]。FTIR スペクトルの吸光度から OH 基濃度(mol/L)を求め、得られた値と電流値の関係を図5に示す($\epsilon = 120 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ と仮定^[4])。緩和時間が等しいことから分かるように、両者は良好な直線関係で表された。この図の傾きの大きいガラスほどプロトンの易動度が高いと判断でき、現在もこの点に注目してガラス組成や分相の程度と傾きとの関係を引き続き調べている。

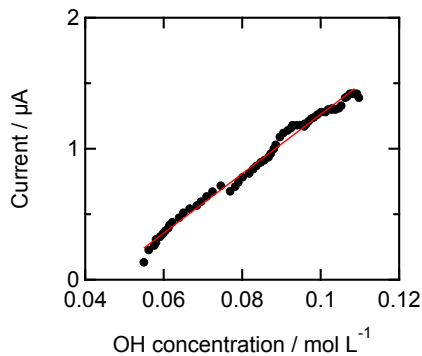
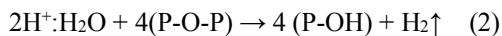


図5 OH 基濃度と電流値の関係

プロトン注入によってガラス中の OH 基濃度が上昇するにはわずかでも加湿が必要であることを示した。H⁺によって水分子が電気浸透のように移動して(2)式で表される反応



が生じ、P-O-P リン酸鎖の加水分解による一次反応によってガラス内の OH 基が増加すると考えられる。この確認のために反応次数を以下の方法で求めた。

(2)式によると反応速度 v は反応速度定数を k とすると

$$v = k'[\text{H}_2\text{O}]^n \cdot [\text{P-O-P} (\text{Q}^2)]^m \quad (3)$$

と表される。水蒸気量([H₂O])は十分大きく一定と仮定すると、 v は[P-O-P]によって決まる。ただし本実験では反応物(P-O-P)ではなく生成する OH 基濃度を測定しており、(2)式より t 時間後に反応するリン酸鎖[P-O-P]_t と同時刻における OH 基濃度[OH]_t との間に

$$[\text{P-O-P}]_t = [\text{OH}]_\infty - [\text{OH}]_t \quad (4)$$

の関係が成り立つと仮定した(図6)。

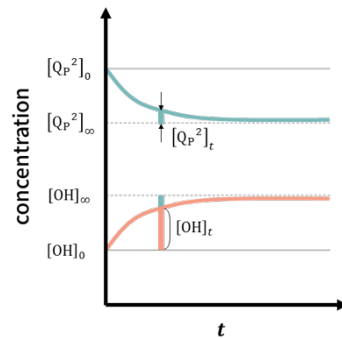


図6 (2)式を仮定した反応物(P-O-P リン酸鎖)と生成物(OH 基)の時間変化の模式図

以上より、

$$\log v = \log k + m \{ \log([\text{OH}]_\infty - [\text{OH}]_t) \} \quad (5)$$

が得られる。図4の OH 基の時間変化についておよそ 10 時間区分ごとにプロトン注入速度を求め、得られた結果を図7にまとめる。[OH]_∞はフィッティングより見積もった。

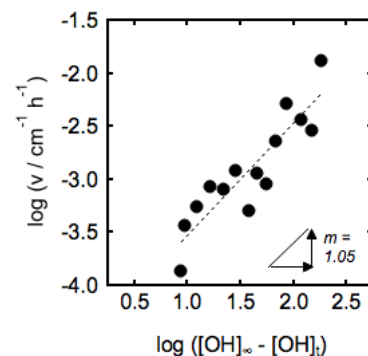


図7 OH 基濃度と反応速度の関係

得られた傾きより $m = 1.05$ と求めたことから、(2)式で示す 1 次反応によってガラス中にプロトンが注入されることを確認した。またプロトン注入処理前後のガラスのラマンスペクトル変化からも P-O-P (Q² グループ)に帰属

されるピークの減少と P-OH 基に帰属される Q¹ グループの増加を確認した。

(2) ガラス構造と H⁺注入速度の関係

構造がより単純な 2 成分メタリン酸ガラス (50MO・50P₂O₅ (mol%), M=Ca, Sr)を用いて in-situ FTIR 測定を行った。示差走査熱量分析 (DSC)より、それぞれのガラス転移温度は 531°Cと 514°Cであった。図 8 に加湿水素雰囲気においてガラス厚みで規格化した OH 基に帰属されるピークの吸光係数(cm⁻¹)時間変化を示す(測定温度 350°C)。緩和時間に大きな違いは見られなかったものの、同じ経過時間では CaO ガラスと比べて SrO ガラスの方が 2 倍程度多くプロトンが注入された。

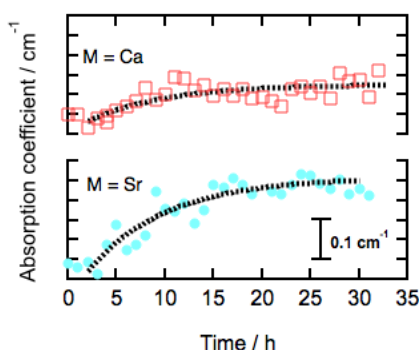


図 8 MO・P₂O₅ (M=Ca, Sr mol%) ガラスの 350°C, 加湿水素下で通電(3 V)時の OH 基濃度の時間変化

ガラス構造を検討する目的で、それぞれのガラスの構造因子 S(Q)を放射光 X 線(SPring-8, BL04B2)を用いて調べた。逆モンテカルロ (RMC)フィッティングの結果と合わせて図 9 に示す。RMC 計算より各元素間の相関距離を抽出したところ、特に非架橋酸素(NBO)と M²⁺カチオン間距離に違いが見られ、Ca-NBO(2.36 Å), Sr-NBO(2.52 Å)と求まり相関距離は SrO ガラスの方が長いことがわかった。酸素周辺の解析は中性子回折も併用した方が効果的であるが、架橋酸素-M²⁺相関はいずれのガラスも 2.5 Å 程度で変化は見られなかった。非架橋酸素のうち主に P=Ö 非共有電子対(・は非共有電子対を示す)と M²⁺カチオン間の相関距離がプロトン注入速度と直接関係することを示していると考えられる。電子状態まで掘り下げて検討できればなぜ SrO ガラスの方が CaO ガラスと比べてプロトン注入量が 2 倍になるか、という点がより定量的に明らかになると考えられ、引き続き検討を進めている。また in-situ FTIR 測定を様々な温度で実施してプロトン注入の活性化エネルギーとガラス構造との関係を調べている。

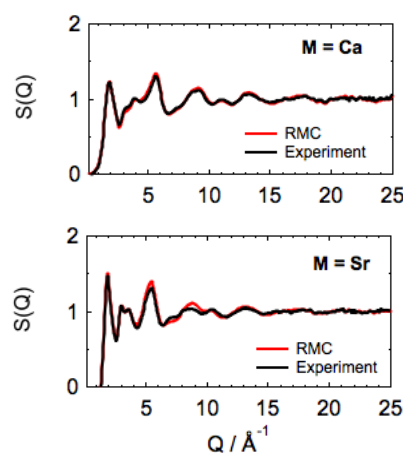


図 9 MO・P₂O₅ (M=Ca, Sr mol%)ガラスの構造因子 S(Q)の実験および RMC 計算結果

(3)プロトン注入による機械特性の変化

プロトン注入時のガラスの変形挙動を調べる目的で、H⁺注入下での in-situ 圧子圧入測定を実施した。測定条件は乾燥および加湿下で窒素と水素雰囲気のみ 4 条件で実施した。in-situ FTIR 測定での H⁺注入量の時間変化は単一指数関数で表されたが、クリープ挙動は特に初期の数 100 秒程度の変位に対して単一指数関数ではフィッティングが悪く、全ての 4 条件で式(6)の二重指数曲線で良くフィッティングできた。

$$y = y_0 + A_1 \cdot \exp\left\{\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}\right\} + A_2 \cdot \exp\left\{\frac{-(t-t_0)}{\tau_2}\right\} \quad (6)$$

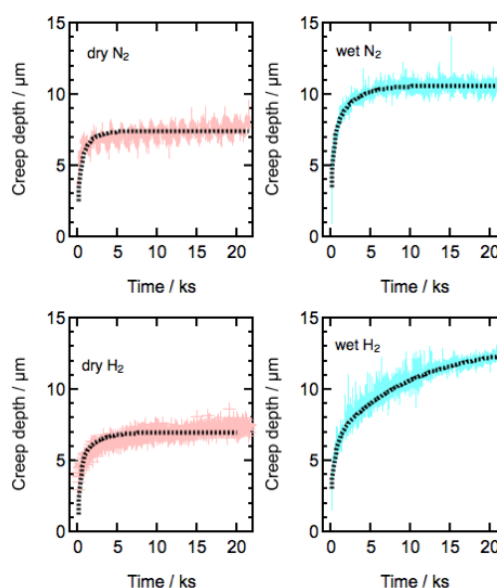


図 10 各雰囲気中で 5V 通電下において、5 N に保持したときの圧入深さの時間変化(点線は二重指数曲線によるフィッティング結果)

表1 フィットティングより求めたパラメータ

	$ A_1 $ (μm)	τ_1 (s)	$ A_2 $ (μm)	τ_2 (s)
N ₂ dry	3	350	2	1501
N ₂ wet	3.76	349	3.36	2382
H ₂ dry	3	350	2.31	1500
H ₂ wet	3.76	360	6.7	8831

各条件におけるクリープ曲線を図10、またフィットティングにより得られたパラメータを表1にまとめる。2種類の緩和時間のうち、変位の初期に現れる短い緩和時間 τ_1 は350秒程度、また長い成分 τ_2 は数1000秒のオーダーであった。第一項目の係数 A_1 と τ_1 はガス種や加湿の有無にかかわらず全ての条件でほぼ同程度であったことから、第一項目はガラスへのプロトン注入とは無関係な200°Cにおける圧子側(インコネル)の変形に関係すると考えられる。第二項目について、乾燥条件では窒素と水素雰囲気いずれの場合も A_2 と τ_2 に大きな差は見られなかった。いずれの条件でも H^+ 注入が生じていないことと良く対応している。一方、加湿窒素中ではわずかに A_2 と τ_2 の値は増加した。さらに加湿水素雰囲気では、 A_2 と τ_2 のいずれも顕著に値が増加した。加湿水素雰囲気の通電下ではプロトン注入が生じる。式(1)の反応でガラスネットワークの切断が起こり、このプロトン注入が著しいクリープの増大と関係していることを初めて実証した。

本研究のin-situ FTIR測定より、水素雰囲気での通電によってリン酸塩ガラス中への H^+ 注入を実証した。 H^+ 注入にはわずかでも水分子が不可欠である。プロトン注入によるガラスのクリープ増大は今後の燃料電池電解質としての応用や、電極/電解質界面の接合に対して重要な知見である。また水素雰囲気での電圧印加による簡便な H^+ 注入を利用したガラス表面の局所改質や加工など、本研究で得られた H^+ 注入の時定数の知見に対する具体的な活用にも検討の幅を広げている。またプロトン伝導性ガラスファイバー先端を先鋭化して高電界を印加することで、注入したプロトンを電界放出することに成功した。 H^+ 以外にも各種イオン伝導性ガラスを先鋭化することで様々なイオン放出が可能であり、本研究の幅が広がっている^[5,6]。

参考文献: [1] H. Hosono *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**, 1296 (1997). [2] 細野ら, *まてりあ*, **37**, 261 (1998). [3] Y. Daiko *et al.*, *Solid State Ionics*, **286**, 96 (2016). [4] Y. Abe *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 357 (1982). [5] Y. Daiko *et al.*, *Proc. IEEE 16th Int. Conf. Nanotechnol.*, 351 (2016), <http://dx.doi.org/10.1109/NANO.2016.7751521>. [6] Y.

Daiko *et al.*, *Solid State Ionics*, **332**, 5 (2018).

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計17件)

- ①2成分リン酸塩ガラス $MO \cdot P_2O_5$ ($M=Ca, Sr, Ba$) の M^{2+} 周辺局所構造と H^+ 注入ダイナミクス, JEONG Sumin, 大幸裕介, 本多沢雄, 岩本雄二, 日本セラミックス協会 2018 年年会
- ② Alkaline-earth metal ion dependence of H^+ implantation in phosphate glass by in-situ electrochemical FT-IR analysis, S. JEONG, Y. DAIKO, S. HONDA, Y. IWAMOTO, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics
- ③ リン酸塩ガラスへの電気化学的な H^+ 注入と機能誘起, 大幸裕介, 村井俊介, 吉田智, 武藤浩行, 早川知克, 第28回日本セラミックス協会 秋季シンポジウム

他14件

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: イオン発生器

発明者: 大幸裕介、水谷聖

番号: 特願 2016-056970

出願年月日: 2016. 03. 22

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

http://researcher.nitech.ac.jp/html/100000307_ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大幸裕介 (DAIKO Yusuke)

名古屋工業大学・工学研究科 助教

研究者番号: 70514404

(2) 研究分担者

早川知克 (HAYAKAWA Tomokatsu)

名古屋工業大学・工学研究科 教授

研究者番号: 00293746

吉田智 (YOSHIDA Satoshi)

滋賀県立大学・工学部 准教授

研究者番号: 20275168

武藤浩行 (MUTO Hiroyuki)

豊橋技術科学大学・工学研究科 教授

研究者番号: 20293756

村井俊介 (MURAI Shunsuke)

京都大学・工学研究科 助教

研究者番号: 20378805