

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14126

研究課題名(和文) 中温燃料電池用固体電解質の開発；高温アルカリ-プロトン置換法による新物質開拓

研究課題名(英文) Developing of solid state electrolytes for intermediate temperature fuel cells;
Exploring of new materials using high-temperature alkali-proton substitution
technique

研究代表者

小俣 孝久 (Omata, Takahisa)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80267640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、各種のアルカリイオン伝導性酸化物結晶のAP置換処理により、中温域での優れたプロトン伝導体の作製を試みた。 $1 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 程度以上の高いプロトン伝導度を有する材料の開発には至らなかったが、AP置換法で酸化物結晶においてNa+イオンをプロトンへと完全置換できる結晶を見出した。その一つである $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{P}_2\text{O}_{12}$ (NASICON)では、50%程度までのプロトン置換ではオリジナルの結晶構造を維持するが、それ以上の置換でアモルファス化が生じるという現象を見出した。Na+イオンのプロトン置換によるアモルファス化を結晶の体積収縮率と内部圧力との関係から解釈した

研究成果の概要(英文)：We explored the proton conducting solid oxide crystals exhibiting high electrical conductivity at intermediate temperatures using electrochemical substitution of Na+ ions with protons at intermediate temperatures (APS). Although we have not been successful to obtain solid oxides exhibiting high proton conductivity, we have found out very interesting phenomenon in APS for $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{P}_2\text{O}_{12}$ (NASICON). While the crystal structure of NASICON was maintained up to the 50% substitution of Na+ ions with protons, it became amorphous above 50% substitution of Na+ ions with protons. This observation was explained in terms of the internal pressure introduced by the volume shrinkage during the substitution.

研究分野：無機材料科学

キーワード：燃料電池 セラミックス 新エネルギー 先端機能デバイス

1. 研究開始当初の背景

300 ~ 500 °C で作動する中温作動型燃料電池 (ITFC) は、既存の高温型 FC や低温型 FC より低コストなシステムとして期待されている。しかし、中温域で高い電気伝導度を有する固体電解質は、多くのチャレンジにも拘らず見出されておらず、ITFC は未だ実現していない。ITFC システムの実現には、中温域で $1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 以上のプロトン伝導度を有する固体電解質材料の開発が急務である。

代表者らは、20~40 mol% のアルカリを含む酸化ガラス中のアルカリイオンを、ITFC 運転条件下 (300 ~ 500 °C, 含水素雰囲気) で電気化学的にプロトンへと置換する、高温 AP 置換法 (図 1) を開発した。この方法で注入されたプロトンキャリアは中温域で安定に存在し、プロトン伝導性を発現する。この方法でリン酸塩ガラスに $10^{21} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の高密度プロトンキャリアの注入に成功し、 $1.2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (@420 °C) を有するプロトン伝導体を開発している。しかし、FC 運転環境に長時間保持すると、軟化変形や分相し実用には供しえない。結晶材料はガラスと異なり高い耐熱性を有するので、AP 置換法を結晶材料に適用した物質探索が望まれる。

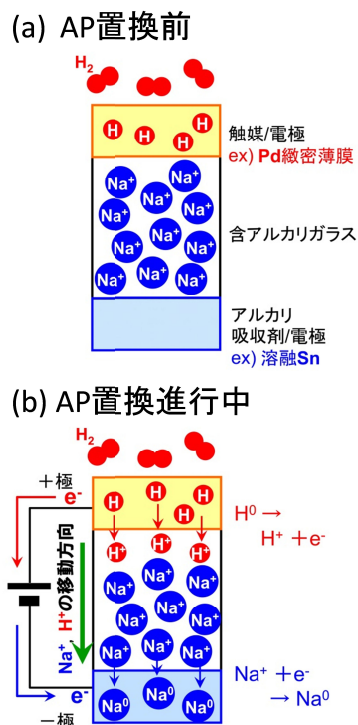


図 1. 電気化学的アルカリプロトン置換法 (AP 置換法) の概念図

2. 研究の目的

これまで結晶材料に AP 置換法を適用した例はない。本研究では結晶材料でも AP 置換が可能であることを実証し、種々のアルカリ伝導性酸化物を AP 置換することで ITFC に適用可能な固体電解質を探索する。

3. 研究の方法

(1) 酸化物結晶における AP 置換の実証

酸水溶液中での 80 °C の保持により Na^+ イオンがプロトンへと置換されることが知られている NaNbWO_6 を固相反応法により作製する。得られた試料の片面にアノードとなる Pd 薄膜をスパッタ法により堆積し、図 2 の AP 置換装置にセットして Na^+ イオンのプロトンへ置換を試みた。

(2) 高速プロトン伝導性酸化物結晶の探索

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{PO}_{12}$ (NASICON), NaMgPO_4 , $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の各結晶を固相反応法により作製し、 NaNbWO_6 と同様に AP 置換処理を行った。AP 置換の進行は XRD, ラマンスペクトル, 赤外線吸収 (IR) スペクトル, EDX などにより評価し、AP 置換中の電流値からプロトン伝導性を評価した。

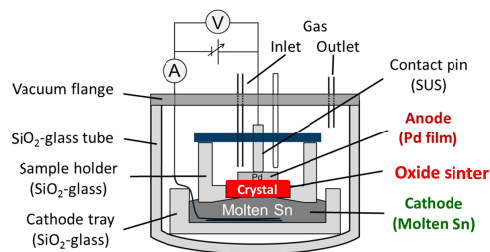


図 2. AP 置換装置の模式図. 雰囲気は 5% H_2 -95% N_2

4. 研究成果

(1) 酸化物結晶における AP 置換の実証

図 3 に AP 置換前後の NaNbWO_6 の XRD パターンを示す。AP 置換後のデータはプロトン注入が生じるアノード近傍のものである。AP 置換により、回折線はブロードとなっている。これは、 Na^+ イオンがサイズの小さいプロトンに置換されることに伴う格子定数の変化に起因する。アノードから深さ 100 μm の XRD パターンは、AP 置換前のそれと完全に一致しており、AP 置換がアノードのごく近傍でのみ生じていることを示唆している。図 4 にアノードからの深さ方向での Na 濃度プロファイルを示す。アノードから約 60 μm の深さで、Na 濃度の現象が明確に認められ、AP 置換処理により Na が排出されていることが明らかとなった。図 5 の IR スペクトルでは、Na 濃度が減少したアノードから深さ 60 μm の領域で、AP 置換前には存在しない OH 伸縮振動の吸収が 3500 cm^{-1} 付近に現れている。これらの結果は、 NaNbWO_6 のアノード近傍で、 Na^+ イオンが確かにプロトンへと置換されていることを示しており、従来はリン酸塩ガラスについてのみ観察されていた AP 置換が、酸化物結晶においても進行することが実証された。しかしながら、AP 置換の雰囲気が水素含有雰囲気であるため、 Na^+

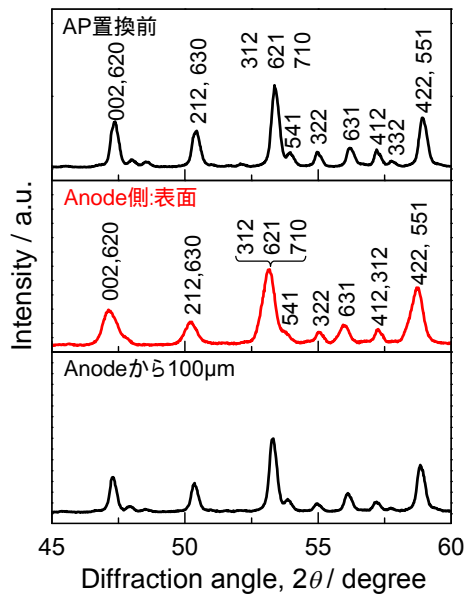


図3. AP置換前後のNaNbWO₆のXRDパターン

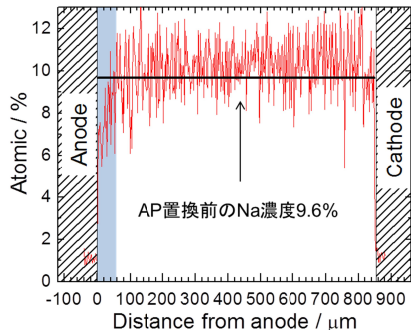


図4. AP置換後のNaNbWO₆のNa濃度プロファイル

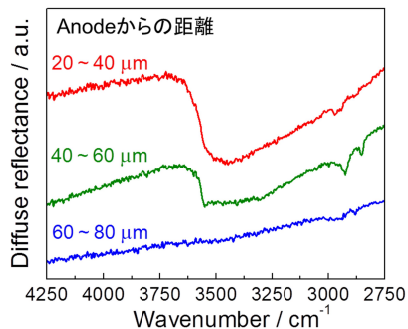


図5. AP置換前後のNaNbWO₆のIRスペクトル

イオンのプロトンへの置換だけでなく、 $W^{6+} + e \rightarrow W^{5+}$ の反応が同時に進行する。このため試料全体の電子輸率が Na^+ イオン輸率に比べ非常に大きくなり、NaNbWO₆ではAP置換がアノードのごく近傍でしか進まない。AP置換を完了させるには、電子伝導性を発現する遷移金属などを含まないか、もしくは、その濃度の小さい組成の結晶が必要であることが明らかとなった。

(2) 高速プロトン伝導性酸化物結晶の探索

NaNbWO₆で、酸化物結晶でもAP置換法によるプロトンキャリアの注入が実証できた

ので、Na₃Zr₂Si₃PO₁₂(NASICON)、NaMgPO₄、NaLa(PO₃)₄、Li₃Sc₂(PO₄)₃、Li₅La₃Nb₂O₁₂の各結晶についてAP置換処理を行い、プロトン伝導体の作製を試みた。しかしながら、いずれの場合もAP置換により $1 \times 10^{-4} Scm^{-1}$ 程度以上のプロトン伝導性を達成することはできなかった。特に、Li₅La₃Nb₂O₁₂は水溶液法での $Li^+ \rightarrow H^+$ のイオン交換で、高いプロトン伝導度が達成されているとの報告があるにもかかわらず、AP置換ではそれが再現できず、より詳細な検討が必要であることを示唆した。

一方、NASICONのイオン交換では以下の興味深い現象を見出した。図6はAP置換後のNASICONのNa濃度プロファイルを示す。アノードから深さ200μmまでの領域ではNaはほとんど存在せず、それより深い約360μmまでの範囲でもNa濃度は出発試料よりも低かった。Naが存在しないアノード近傍のIRスペクトル(図7)では、新たなO-H伸縮振動が3600および3750 cm^{-1} 付近に出現し、NASICON中の Na^+ イオンがプロトンへと置換されていることが示された。 Na^+ イオンからプロトンへの置換が完了した領域のXRD(図8中のx=1)ではNASICONの回折線は消失し、プロトン化したNASICON、すなわちH₃Zr₂Si₂PO₁₂はアモルファスであることが分かった。同じ領域のラマンスペクトル(図9)は、(P,Si)O₄四面体の伸縮振動がプロトンへの置換により高波数にシフトし(P,Si)-OHの生成を示すとともに、1000 cm^{-1} 付近のピークはブロードでありH₃Zr₂Si₂PO₁₂がアモルファスであることを支持している。AP置換によるアモルファス化は、 Na^+ イオンより小さいプロトンへの置換に合わせて構造緩和が

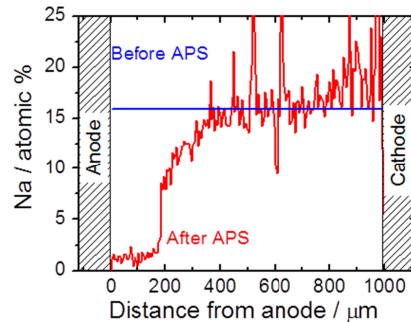


図6. AP置換後のNASICONのNa濃度プロファイル

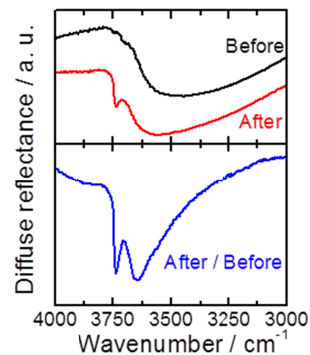


図7. AP置換前後のNASICONのIRスペクトル

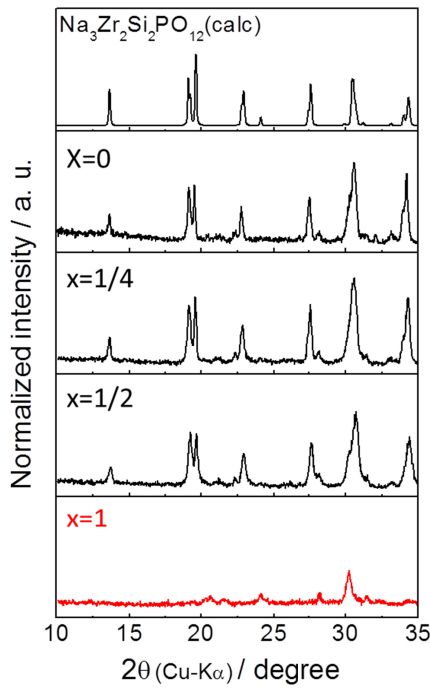


図 8 AP 置換後の $H_{3x}Na_{3(1-x)}Zr_2Si_2PO_{12}$ の XRD パターン

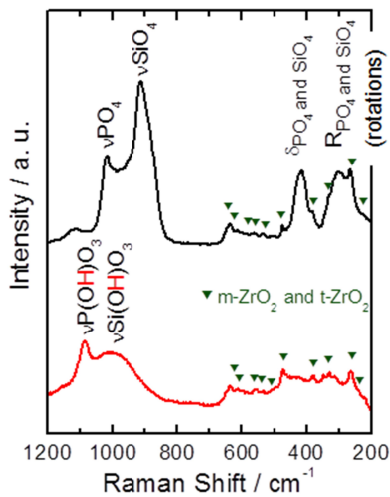


図 9 . AP 置換前後の NASICON のラマンスペクトル

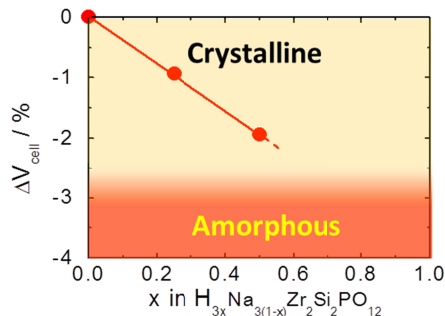


図 10 . AP 置換による堆積収縮率の置換率依存性。置換率 x は $H_{3x}Na_{3(1-x)}Zr_2Si_2PO_{12}$ 中の x で表している

生じるが, AP 置換を行った 400 以上では原子の再配列は生じないため, 完全には構造を緩和できない。特に, Na^+ イオンからプロトンへと交換が進むと図 10 に示したように格子体積の現象が生じる。結果から見ると, おおよそ 3% 程度の体積収縮までは結晶性を維持しているが, それ以上の収縮でアモルファス化が生じているように見える。外部からの加圧により 5% の体積収縮が生じる圧力を, NASICON の弾性率から粗く見積もると数 GP に達する。10GPa 以上の圧力の印加による結晶からアモルファスへの相転移は良く知られている。AP 置換に伴う NASICON 相のアモルファス化は, これに相当する内部圧力により誘起されたものと推察される。

NASICON 中に酸溶液中でのイオン交換法により 100 以上で注入したプロトンは, 300 以上では固体内に留まれないが AP 置換法により注入したプロトンは 500 まで安定であり (図 11), 今後の研究により, プロトン伝導性の高い材料が見いだされれば, 直ちに ITFC へと展開できる見込みがたった。

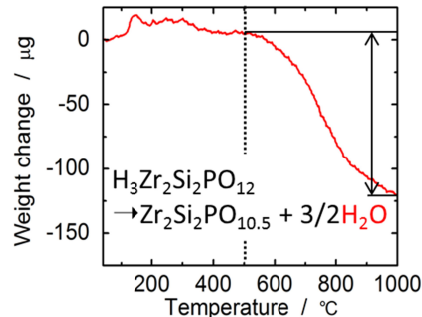


図 11 . AP 置換による作製した $H_3Zr_2Si_2PO_{12}$ の熱重量変化

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件) 全て査読有

“Relationship between structure and mobility of proton carriers injected by electrochemical substitution of sodium ions with protons in $35Na_{0.5}O-1WO_3-8NbO_{5/2}-5LaO_{3/2}-51PO_{5/2}$ -based glasses”, T. Yamaguchi, T. Ishiyama, K. Sakuragi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Omata, *Solid State Ionics* 288, 281–285(2016). doi: 10.1016/j.ssi.2016.01.024

“Phase separation and crystallization in sodium lanthanum phosphate glasses induced by electrochemical substitution of sodium ions with protons”, K. Kawaguchi, T. Yamaguchi, T. Omata, T. Yamashita, H. Kawazoe, J. Nishii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 22855–22861(2015). doi: 10.1039/C5CP04132E (2)

“Structural change of $Na_{0.5}O-WO_3-NbO_{5/2}-LaO_{3/2}-PO_{5/2}$ glass induced by electrochemical substitution of

sodium ions with protons”, T. Ishiyama, T. Yamaguchi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Omata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13640-13646(2015).

doi: 10.1039/C4CP05999A (2)

“Improving thermal stability and its effects on proton mobility in proton-conducting phosphate glasses prepared by the electrochemical substitution of sodium ions with protons”, T. Yamaguchi, T. Ishiyama, K. Sakuragi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata, *Solid State Ionics*, **275**, 62–65 (2015). doi: 10.1016/j.ssi.2015.03.003

[学会発表](計17件)

“中温域で高いプロトン移動度を発現するリン酸塩ガラス”, 山口拓哉, 片岡拓也, 斎藤泰久, 西井準治, 山下俊晴, 川副博司, 石山智大, 山地克彦, 小俣孝久, 第42回固体イオニクス討論会, 名古屋国際会議場, (愛知県, 名古屋市)(2016年12月5-7日)

“高い耐熱性とプロトン伝導を示す希土類含有リン酸塩ガラスの作製”, 館林堯, 木下拓也, 山口拓哉, 藤岡正弥, 海住英生, 小俣孝久, 西井準治, 平成28年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 北海道大学(北海道, 札幌市)(2016年10月27日~28日)

“コロナ放電処理で作製したプロトン伝導ガラスの評価”, 木下拓也, 山口拓哉, 藤岡正弥, 海住英生, 小俣孝久, 西井準治, 平成28年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 北海道大学(北海道, 札幌市)(2016年10月27日~28日)

“Investigation of electrode performance for the proton conducting phosphate glass fabricated via alkali-proton substitution technique”, T. Ishiyama, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Yamaguchi, T. Omata, 18th International conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18) (Oslo, Norway) 2016. 9. 18-23)

“New Proton Conducting Phosphate Glass Fabricated by Electrochemical Alkali-Proton Substitution at Intermediate Temperature”, T. Yamaguchi, K. Miyake, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Ishiyama, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Omata, 18th International conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18) (Oslo, Norway) (2016. 9. 18-23)

“Mobility of Proton Carriers in Proton Conducting Phosphate Glasses Fabricated by Electrochemical Substitution of Sodium

Ions with Protons”, T. Omata, T. Yamaguchi, T. Kataoka, Y. Saito, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, 18th International conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18) (Oslo, Norway) (2016. 9. 18-23)

“Na⁺イオンのプロトン置換によるNa₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NASICON)のアモルファス化”, 三宅啓吾, 山口拓哉, 西井準治, 山下俊晴, 川副博司, 小俣孝久, 資源・素材 2016 (盛岡) 岩手大学(岩手県, 盛岡市) (2016年9月13日~15日)

“新しいエネルギー材料の開発 - 全酸化物太陽電池材料, 中温作動型燃料電池材料 -”, 小俣孝久, 日本鋳業協会新材料部会研究会 平成28年度第2回講演会(日本鋳業協会会議室)(2016.9.9, 東京都, 千代田区)【依頼講演】

“Na⁺イオンのプロトン置換によるNa₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NASICON)のアモルファス化”, 三宅啓吾, 山口拓哉, 小俣孝久, 西井準治, 川副博司, 山下俊晴, 日本セラミックス協会 関西支部学術講演会, 大阪大学中之島センター(大阪府, 大阪市)(2016年7月29日)【学生講演賞受賞】

“Proton-conducting phosphate glasses stable at intermediate temperatures”, T. Omata, T. Yamaguchi, T. Ishiyama, A. Miyazaki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, Rare Earths 2016(Hokkaido University) (2016. 6. 5-10, Sapporo, Japan) 【招待講演】

“アルカリ - プロトン置換したリン酸塩ガラスの伝導特性と熱的特性”, 木下拓也, 宮崎篤, 藤岡正弥, 海住英生, 西井準治, 山口拓哉, 小俣孝久, 日本セラミックス協会 2016年年会, 早稲田大学(東京都, 新宿区)(2016年3月16日)

「電気化学的アルカリプロトン置換により作製した新規プロトン伝導性リン酸塩ガラス», 山口拓哉, 西井準治, 山下俊晴, 川副博司, 小俣孝久, 電気化学秋季大会 2015, 埼玉工業大学(埼玉県, 深谷市)(2015年9月10日-12日)

「中温作動型燃料電池用プロトン伝導性ガラス電解質の作製», 山口拓哉, 西井準治, 山下俊晴, 川副博司, 小俣孝久, 資源・素材学会 2015年秋季大会(資源・素材 松山 2015) 愛媛大学(愛媛県, 松山市)(2015年9月8日-10日)【若手ポスター賞受賞】

“Proton Conducting Glasses at intermediate temperatures”, T. Omata, Petite Workshop 2015, International Workshop on Defect Chemistry for Future Solid State Ionics, Niseko Hilton Hotel, Niseko,

Japan(September 5-7, 2015)

「電気化学的アルカリ - プロトン置換により作製した新規プロトン伝導性リン酸塩ガラス」, 山口拓哉, 西井準治, 山下俊晴, 川副博司, 小俣孝久, 日本固体イオニクス学会 第 11 回固体イオニクスセミナー、熱川ハイツ (静岡県, 東伊豆町) (2015 年 8 月 30 日-9 月 1 日)

“Structural change of $\text{NaO}_{1/2}\text{-WO}_3\text{-NbO}_{5/2}\text{-LaO}_{3/2}\text{-PO}_{5/2}$ glass induced by the electrochemical substitution of sodium-ions with protons”, T. Omata, T. Ishiyama, J. Nishii T. Yamashita H. Kawazoe N. Kuwata J. Kawamura, 20th International Conference on Solid State Ionics, KeyStone, Colorado, USA (June 14-19, 2015)

“Effect of Al_2O_3 and Y_2O_3 addition on proton conductivity of electrochemically proton injected phosphate glasses”, T. Yamaguchi, K. Sakuragi, T. Omata, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, N. Kuwata, J Kawamura, 20th International Conference on Solid State Ionics, KeyStone, Colorado, USA (June 14-19, 2015)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/omata/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小俣 孝久 (Omata, Takahisa)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80267640

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし