

令和 元年 6 月 6 日現在

機関番号：13903

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0203

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（国際共同研究強化）

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

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）・准教授

研究者番号：70514404

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 8,600,000円

渡航期間： 10ヶ月

研究成果の概要（和文）：組成が比較的単純な2成分リン酸塩ガラスMO・P2O5（M = Ca, Sr, Ba）を用いて燃料電池雰囲気中で赤外線分光測定を実施したところ、ガラスへのプロトン注入速度はM = Ca < Sr < Baの順に大きくなった。放射光X線回折測定及び逆モンテカルロ計算よりガラスの原子配置を推定した。0-P-0 角度分布の半値幅は同様にCa < Sr < Baの順に広がり、ガラスネットワークとM2+カチオンの結合力が低下したことを示唆する。角度分布を基に算出した幾何学的制約因子(nc)とプロトン注入速度の間には負の直線関係が見られ、燃料電池電解質ガラスの組成探索に重要な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熔融法で作製直後のガラスはプロトン濃度が低いものの、燃料電池発電実験中にガラスのプロトン濃度が上昇することを見出した。プロトン注入速度の大きいガラスはより高い電池出力を示す。どのような構造のガラスにより速く安定にプロトンが注入されるか明らかにできれば、今後の中温域燃料電池開発に資する。ガラスの幾何学的制約因子ncとプロトン注入速度に負の直線関係が成り立つことを明らかにした。プロトン伝導性ガラス開発の重要な指標となる。他方、市販の高分子形燃料電池の電解質や超イオン伝導性ガラスも分相することが知られている。音響測定より分相に伴うガラス構造の経時変化を高い精度で検出できることが明らかとなった。

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. Proton implantation rate of MO-P2O5 glasses increases in the order of M = Ca < Sr < Ba. Atomic coordinates of glasses were estimated from a reverse Monte Carlo simulation (RMC) based on synchrotron X-ray diffraction results. Bond-angle distributions increase in the same order of M = Ca < Sr < Ba. Number of topological constraints per atom (nc) was estimated from the bond-angle distribution function, and there is a negative linear correlation between the proton implantation rate and nc.

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 プロトン伝導 燃料電池 クリープ 逆モンテカルロ 放射光X線

## 1. 研究開始当初の背景

溶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  $5\text{ mW/cm}^2$  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。溶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。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。ガラスへの  $H^+$ 注入量や注入速度を 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。先行する基盤研究成果を継続発展させ、ガラス構造の類似点と相違点に注目して、ガラスへのプロトン注入速度とガラス構造の関係を明らかにすることを試みた。また本研究の先行研究より、スピノーダル分相後にイオン伝導性の向上を確認している。分相過程の経時観察の手段として音響測定に着目した。構造解析はまたレンヌ第一大学の T. Rouxel 研究室と共同で実施した。

## 3. 研究の方法

燃料電池発電下(水素雰囲気、白金系触媒、通電)におけるガラス中のプロトン濃度の時間変化を独自に作成した in-situ 赤外線分光装置を用いて調べた(課題番号: 15H04124)。ここでは 2 成分  $50\text{MO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%,  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )ガラスについて報告する。以下では 3 種のガラスをそれぞれ CaP, SrP, BaP と記す。ガラス試料は原料を 1300 で溶融したのち、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・研磨して作成した。また SPring-8 による高エネルギー X 線回折測定(BL04B2)よりガラス構造を調べた。逆モンテカルロ(RMC)計算では、原子数を 3600–4000 個として、X 線回折測定より得られる構造因子  $S(Q)$ を再現するように計算に適宜制約条件を設けて原子座標を計算した。

## 4. 研究成果

### (1) プロトン注入速度

図 1 に一例として SrO- $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの in-situ 赤外吸収スペクトル( $T_g/T = 1.155$ ,  $T$  は測定温度)を示す。2 成分リン酸塩ガラスはプロトン伝導性が低く、先行する基盤研究で扱った  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ガラスに比べて in-situ 赤外吸収スペクトルの変化量もかなり小さいが、組成が単純で構造解析により適していることからここでは 2 成分ガラスを採用した。

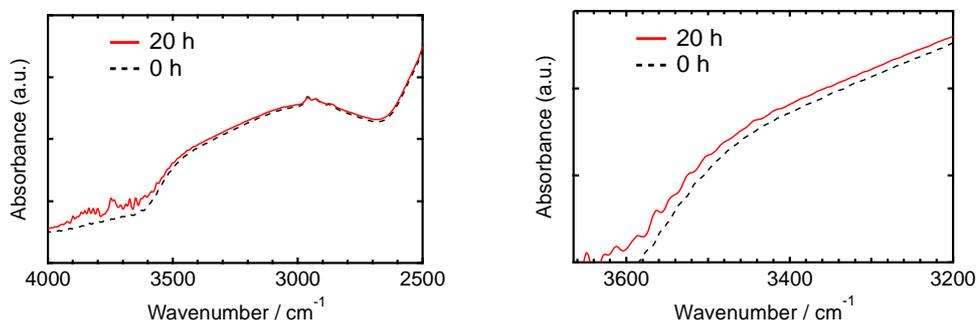


図 1 加湿水素雰囲気中(白金電極)で通電時の 400 における赤外線吸収スペクトル( $50\text{SrO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ , mol%) (左側は  $2500 - 4000\text{ cm}^{-1}$ , 右側は  $3400\text{ cm}^{-1}$  近傍の拡大図) (相対湿度 1%未満)

水素雰囲気中で通電することにより、時間とともに OH 基に帰属されるピーク強度が 2 成分系ガラスにおいても増大することを確認した。水素から白金電極上で解離生成したプロトンが

水分子を伴ってガラス中に導入され、OH 基となったものである(課題番号: 15H04124)。

水素雰囲気(3 V 通電)における OH 基のピーク強度の時間変化を図 2 に示す。ピーク強度はそれぞれのガラス厚みで割ることで吸光係数とし、プロトン濃度と直接関係する。ピーク強度と時間の関係から直線近似によって傾きを算出した。この傾きはプロトン注入速度を表しており、CaP < SrP < BaP の順にプロトン注入速度は増大した(表 1)。

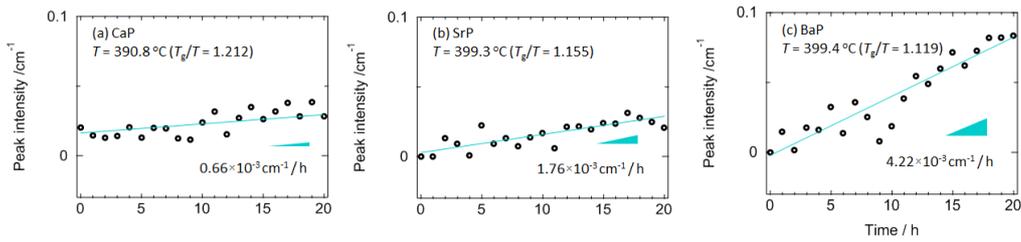


図 2 In-situ 赤外分光スペクトルより求めた CaP, SrP および BaP ガラスの OH 基濃度の時間変化

表 1 各ガラスの測定温度(T)と  $T_g/T$ 、およびプロトン注入速度  $k$

	CaP	SrP	BaP
Temp. $T / ^\circ\text{C}$	390.8	399.3	399.4
$T_g / T$	1.212	1.155	1.119
$k / (\text{cm}^{-1} / \text{h})$	$0.66 \times 10^{-3}$	$1.76 \times 10^{-3}$	$4.22 \times 10^{-3}$

またガラス転移温度で規格化した測定温度  $T_g/T$  に対するプロトン注入反応速度  $k$  をプロットしたところ、両者の間に良好な直線関係( $r^2 = 0.991$ )が見られた。

## (2) RMC 計算

放射光 X 線回折測定および RMC 計算による構造因子  $S(Q)$  と散乱ベクトル  $Q$  の関係を合わせて図 3 に示す。残差の 2 乗平均平方根は CaP, SrP, BaP それぞれ 0.019, 0.016 および 0.018 となり構築された原子配置モデルは実測の構造因子データを再現していると考えられる。

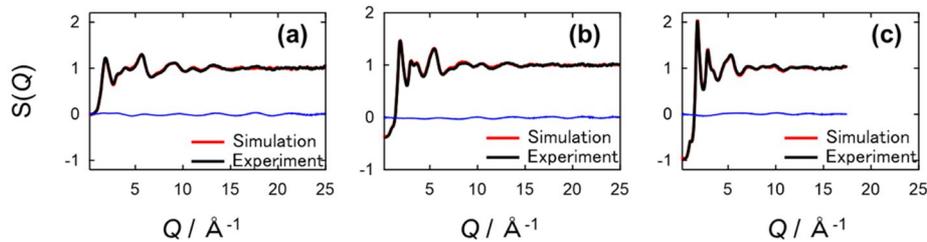


図 3 CaP(a)、SrP(b)および BaP(c)ガラスの散乱ベクトル  $Q$  と構造因子  $S(Q)$  の関係(黒線: 実験データ、赤線: RMC 計算結果、青線: 残差)

得られた座標データを元に P 原子と 1.8 Å 以内に存在する酸素について O-P-O 3 体角度分布を求めた結果を図 4 に示す。角度分布の半値幅は CaP < SrP < BaP の順に広がった。

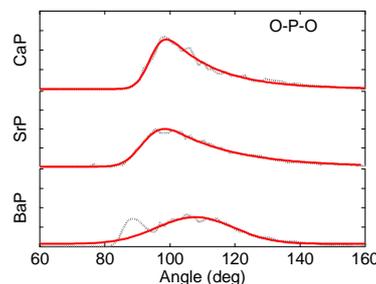


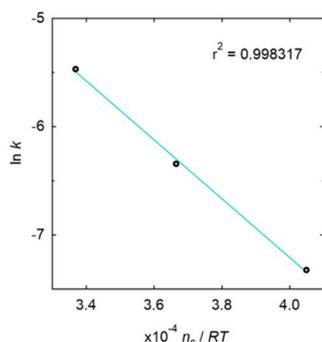
図 4 RMC 計算結果を基に算出した O-P-O 角度分布

BaP ガラスに関しては角度分布の計算精度がやや悪く、改善について検討を続けている。

様々な組成のガラスの水溶解性を議論するパラメータとして、幾何学的制約因子( $n_c$ )が導入され、この値が大きいほどより強固なネットワーク(硬い)を有するガラスと言える。ガラス転移温度など 1 点データと比較して、分布を加味したパラメータを導入することでよりガラス構造を反映できると期待される。 $n_c$  の値は固体 NMR スペクトルの解析などからも計算されることがあるが、ここで扱う 2 成分リン酸塩ガラスはいずれも  $Q^2$  鎖状構造のみからなり、 $^{31}P$  NMR スペクトルからは  $n_c$  の値が全て同一になる。そこで RMC 計算より得られた O-P-O 3 体角度分布の広がり(FWHM)を元に Bauchy らの方法を参考に  $n_c$  を算出した。簡単には角度分布の半値幅が小さい(結晶に近づく)ほど、ネットワークが強固になるとする。標準偏差( $\sigma = FWHM / 2 \cdot 2\ln 2$ )、アルカリ土類金属 M の配位数(m)および見積もった  $n_c$  の値を表 2 にまとめる。またプロトン注入速度  $k$  と  $n_c$  の関係を図 5 に示す。

表 2 CaP, SrP および BaP ガラスの計算パラメータのまとめ

	CaP	SrP	BaP
FWHM	17.77	23.81	28.48
$\sigma$	7.55	10.11	12.09
$m$	4.47	5.4	5.73
$n_c$	2.23	2.05	1.88



独自の in-situ 赤外線分光測定より求めたプロトン注入速度と放射光 X 線回折測定を基に算出した幾何学的制約因子  $n_c$  の間には極めて良好な直線関係が得られることを本研究で初めて明らかにした。プロトン注入速度の大きいガラスほど燃料電池の発電出力も高い。前述のように  $n_c$  は組成によって固体 NMR 測定などからも見積ることが検討されており、ガラス電解質を探索するうえで重要な指標となりうるということが明らかとなった。

図 5 プロトン注入速度  $k$  と  $n_c$  の関係

### (3) 音響測定による分相解析

どのような構造のガラスにプロトンが注入されやすいか調べる上で、構造が単純な 2 成分リン酸塩ガラスを採用し、上記の知見を得た。燃料電池電解質への応用を考える上では例えば  $Na_2O \cdot K_2O \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$  系ガラスの方が同じ  $T_g/T$  で比較した場合に 1600 倍ほど速いプロトン注入速度  $k$  を示す。このガラスはまた  $SiO_2$  リッチ相と  $P_2O_5$  リッチ相に分相することが知られており、スピノーダル分相によってプロトン伝導性は向上する(分相は上述の幾何学的制約パラメータ  $n_c$  が経時変化することに対応)。スピノーダル分相過程の長時間にわたる経時観察の手段として音響測定に着目して、内部摩擦とヤング率の経時変化を調べた。ホウケイ酸塩ガラスの結果を示す。熱膨張測定(TMA)より得られたガラス転移温度は 502 であった。図 6 に 550 まで昇温したときの内部摩擦とヤング率の測定結果を示す。内部摩擦において 260 付近に非架橋酸素の運動性に関係するデバイ型のピークが観測された。対応する温度域を大きく拡大すると示差走査熱量分析(DCS)と TMA 曲線のいずれにも屈曲点と思われる変化が確かに認められたが、この非架橋酸素の  $T_g$  以下の低温域における運動性をとらえる上で音響測定の精度が高く有効である。

$T_g$  以上の温度(585 )に 40 時間保持したときのヤング率の時間変化を図 7 に示す。点線は緩和曲線( $y = A \cdot \exp(-(x - x_0)/\tau)$ )でフィッティングした結果である。初期の 2 時間ほどで急激にヤング率は上昇して、その後はおおよそ一定値に達した。同ロット試料を 585 で所定時間保持後のラマン分光測定を実施し、3 配位ホウ素と 4 配位ホウ素に関係するピーク面積を算出した。分相の進行に伴いこの比は増加すると報告されている。ピーク面積比を 585 での保持時間に対してプロットしたところ、図 7 と同一の緩和時間を得た。さらに原子間力顕微鏡観察を合わせて実施したところ、平均粒子サイズの時間変化も同程度の時定数で変化した。本系のガラスでは、初期の 2 時間ほどで分相に伴う大きな流動は終了することを示唆している。550、585 および 600

に保持したときのヤング率と内部摩擦の時間変化を図 8 に示す。拡大するとヤング率と内部摩擦はいずれもわずかながら同周期で上下しており、温度上昇に伴い振幅が大きくなり、また周期は早まるように見受けられた。

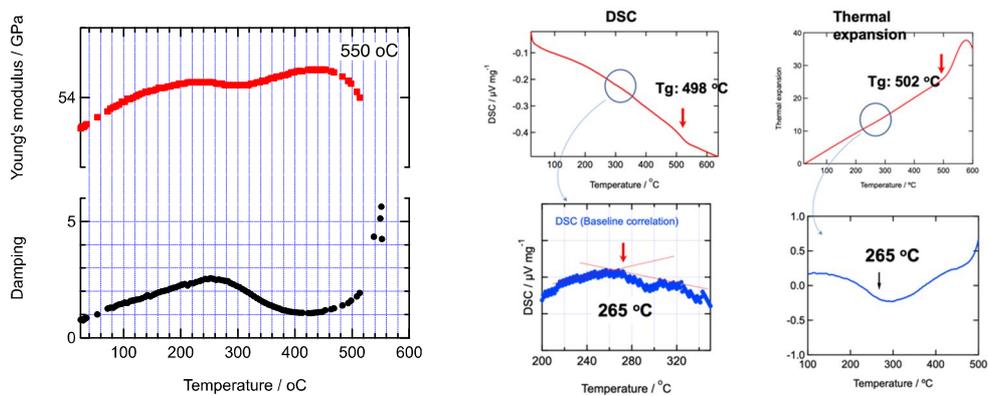


図 6 550 °C まで昇温したときにヤング率と内部摩擦の温度変化 (同じ昇温速度における同ガラスの示差走査熱量分析および熱膨張測定を合わせて示す。下は 265 °C 近傍の拡大図)

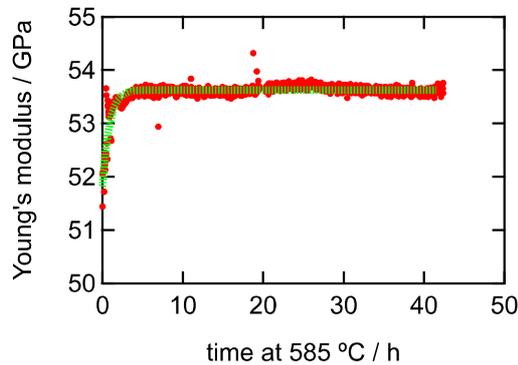


図 7 585 °C に保持したときのヤング率の時間変化

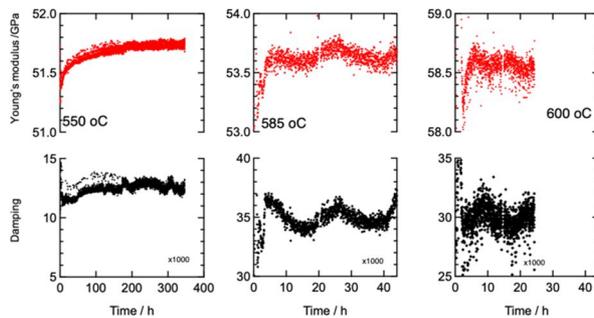


図 8 ホウケイ酸塩ガラスの各温度におけるヤング率と内部摩擦の時間変化

内部摩擦の温度変化(図 6)やそこから得られる活性化エネルギー、ピーク面積に相当するフィッティングパラメータなど、また図 8 の挙動などは同じ温度域におけるイオン伝導性と相関がある。国際共同研究の点でここでは基礎的な結果を報告するが、音響測定と電気化学測定を相補的に解析することで、 $T_g$  近傍におけるガラス構造ダイナミクスとイオン伝導性の関係がより明瞭になると考え解析を進めている。特に電気化学分野では燃料電池や 2 次電池(バッテリー)、キャパシタなどいずれも電極/電解質界面のその場測定/経時測定が求められており、電気化学と音響測定の組み合わせた活用について今後も 2 国間共同で研究を進めていく。

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. "Dynamics of proton infiltration into binary MO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Ca, Sr) phosphate glasses", Y. Daiko, S. Jeong, S. Honda, Y. Iwamoto, *Solid State Ionics*, **335**, 151-155 (2019) (査読有)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.007>

### 〔学会発表〕(計 12 件)

1. “イオン伝導性ガラスの新展開 ～発電・クリープ・イオン銃”, 第 57 回基礎科学討論会, 大幸裕介 (招待講演) (2019)
2. "Proton implantation and in-situ creep behavior for phosphosilicate glasses monitored utilizing an electrochemical indenter", ICG Annual Meeting 2018, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2018)
3. "Enhancement of creep deformation induced via proton implantation for phosphate glasses monitored utilizing an electrochemical indenter", MRS Fall meeting 2018, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2018)
4. "The influence of alkaline-earth cation (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup>) of binary phosphate glasses on H<sup>+</sup> implantation rates analyzed by in-situ FT-IR spectroscopy", MRS Fall meeting 2018, S. Jeong, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2018)
5. “2 成分リン酸塩ガラス MO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=Ca, Sr, Ba)の M<sup>2+</sup>周辺局所構造と H<sup>+</sup>注入ダイナミクス”, 日本セラミックス協会 2017 年年会, ジョン スミン、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二 (2018)
6. "In-situ creep analysis under proton implantation for phosphosilicate glasses utilizing an electrochemical indenter", Special seminar at NITech 2017 - Chemical formation, essential dynamics analysis, and novel functional properties of advanced ceramic-based materials- Y. Daiko (2017)
7. "Alkaline-earth metal ion dependence of H<sup>+</sup> implantation in phosphate glass by *in-situ* electrochemical FT-IR analysis", The 34<sup>th</sup> International Japan-Korea Seminar on Ceramics, S. Jeong, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2017)
8. “疑似燃料電池雰囲気における 2 成分リン酸塩ガラスの H<sup>+</sup>注入ダイナミクスの電気化学赤外分光評価”, 第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、ジョン スミン、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二 (2017)
9. "Analysis of H<sup>+</sup> implantation dynamics of phosphosilicate glasses based on creep observation utilizing an electrochemical indentation method", Open seminar at Université de Rennes 1, Y. Daiko (2016)
10. "Proton implantation and in-situ creep observation for a proton conducting glass under fuel cell operating conditions", 7<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Ceramics, J. Kato, Y. Daiko, S. Honda, T. Rouxel, Y. Iwamoto (2016)
11. "In-situ electrochemical FTIR analysis for H<sup>+</sup> implantation dynamics of phosphate glasses under hydrogen atmosphere", CerSJ-GOMD Joint symposium on Glass Science and Technologies, S. Jeong, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2016)
12. “電気化学圧子圧入法を用いたクリープ解析に基づくリン酸塩ガラスの H<sup>+</sup>注入ダイナミクス評価”, 第 29 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、大幸裕介、加藤淳揮、ジョン スミン、本多沢雄、岩本雄二 (2016)

### 〔その他〕

ホームページ等 <http://chempro.web.nitech.ac.jp>

## 6 . 研究組織

### 研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名 : Tanguy Rouxel

ローマ字氏名 : Tanguy Rouxel

所属研究機関名 : Université de Rennes 1 (レンヌ第 1 大学)

部局名 : Mechanics and Glasses (ガラス研究科)

職名 : 教授

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。