

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007~2009
 課題番号： 19560010
 研究課題名 (和文) リン酸塩ガラスの超プロトン導電性発現に関する研究
 研究課題名 (英文) Study on the evolution of super-protonic conduction
 in phosphate glasses
 研究代表者
 高橋 東之 (TAKAHASHI HARUYUKI)
 茨城大学・理工学研究科・教授
 研究者番号： 30202154

研究成果の概要 (和文) : 本研究は高プロトン伝導を示すリン酸塩ガラスの合成条件とガラス中のプロトン伝導機構を明らかにした。低温熔融あるいは加湿雰囲気中ガラス転移温度以下での熱処理により高プロトン伝導が実現されることを見いだしたが、これはガラス中に導入される水分子を介したホッピングによりプロトン移動度が増加するためであると結論づけられた。さらに、高プロトン伝導と化学的耐久性を両立するための条件を明らかにし、環境負荷の低い新たなプロトン伝導性ガラスを開発するための指針を得た。

研究成果の概要 (英文) : The origin of super-protonic conduction in phosphate glasses has been investigated. High proton conduction was obtained in glasses synthesized by low-temperature melting or by annealing in humid atmosphere below the glass transition temperature. It is considered that the high proton conduction is caused by proton hopping via water molecules incorporated in the glass during melting or annealing. The guide to the preparation of glasses compatible with both high proton conduction and chemical durability was also developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：リン酸塩 ガラス プロトン伝導 固体電解質

1. 研究開始当初の背景

燃料電池はクリーンな次世代エネルギー源として注目されている。燃料電池はその動作温度に従って三つに大別される。近年、常温型燃料電池の開発が活発化した背景には

Nafion に代表されるプロトン導電性ポリマー材料の発展に依るところが大きい。また高温型では、以前から安定化ジルコニアなど酸素イオン導電体を用いた実用化が進められている。いずれの場合もすぐれた固体電解質

材料の存在が燃料電池の発展に大きな役割を果たしている。これに対して、中間温度で動作する燃料電池はリン酸液体を電解質とするもの以外知られていない。この温度領域の燃料電池は廃熱の有効利用や高価な白金を使用しない電極の可能性といった利点を持つため、化学的に安定で高いプロトン伝導性を示す固体電解質材料の開発が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究はリン酸鉛系ガラスを中心として、ガラスにおける超プロトン導電性の発現メカニズムとプロトン伝導機構を明らかにし、中間温度での新規なプロトン導電体探索の指針を得ることを目的とする。

リン酸鉛ガラスは単純な組成でありながら比較的化学的耐久性に富み、低温合成により高いプロトン伝導性を示す。これまで他のリン酸塩ガラスに関する研究から、合成時にガラス中に残存するOH基の濃度がプロトン伝導性に関係していることが知られている。このような機構は基本的にリン酸塩ガラスのプロトン伝導に共通であると考えられ、リン酸鉛ガラスは超プロトン導電性ガラスのプロトタイプと見なすことができる。

(1) 種々の条件で合成されたリン酸鉛ガラスについて、熱分析、電気伝導度、赤外反射、X線回折、中性子回折などからガラス構造ならびにガラス中の水の状態を明らかにする。

(2) どのような条件で超プロトン導電性が発現するかを明らかにするために、他の元素を添加したリン酸鉛系ガラスを合成し、そのプロトン伝導性の特徴を明らかにする。

(3) リン酸塩ガラス中に含まれる水がプロトン導電性発現に及ぼす効果を明らかにし、リン酸塩ガラス中のプロトン伝導機構を解明する。

(4) プロトン伝導発現に関する知見をもとに、十分な化学的耐久性をもちながら、より環境負荷の低い元素に置換された超プロトン導電性ガラスの材料設計に関する指針を得る。

3. 研究の方法

(1) 種々の条件でのリン酸鉛ガラスの合成とガラス中のプロトン分布の解明

これまでの研究から、他のリン酸塩ガラスに比べて高いプロトン伝導性を示すことが知られているリン酸鉛ガラスについて、合成条件の違いがガラス特性やプロトン伝導性に及ぼす効果を示差熱分析、熱重量測定、電気伝導度、さらに赤外吸収スペクトルやX線、

中性子回折など構造測定を併用して明らかにする。さらに他のリン酸塩ガラスを合成し、リン酸鉛系ガラスとの顕著な相違点や一般性について明らかにする。

(2) リン酸塩ガラスのプロトン伝導機構とプロトン伝導に及ぼすアニール効果

リン酸鉛ガラスは組成が単純であるためガラスの構造解析を行う上では有利であるが、長時間アニールによる結晶化が無視できない。そのため、アルカリ土類やその他の酸化物を添加して多元化することで結晶化を抑制し、交流インピーダンスやTIC、比熱測定、赤外吸収スペクトルなどからプロトン伝導機構を明らかにする。さらに、アニールによるプロトン伝導への影響を詳細に検討することにより、リン酸塩ガラスにおける超プロトン導電性発現に関する知見を得る。

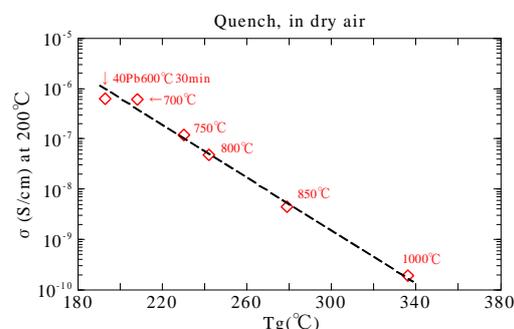
(3) 燃料電池材料への応用に向けて

比較的低温で合成でき、高いプロトン伝導性を示すガラスは今のところリン酸鉛系を中心とする重元素含有ガラスである。しかしながらこれらのガラスは有害であり、廃棄後の処理などを考えると環境への負荷が大きい。エコマテリアルの観点からは環境負荷の小さな元素で同様な物性を示すガラスを合成することは実用化を進める上で重要な要素となる。本研究の成果を総括する上において、高いプロトン伝導性という特徴を保ちつつ、化学的耐久性を備えたリン酸塩ガラスの合成について検討を行う。

4. 研究成果

(1) リン酸塩ガラスにおけるプロトン導電性の発現を明らかにするために、リン酸鉛を始めとして種々の擬二元系リン酸塩ガラスについて合成条件ならびにアニールによる伝導度変化を測定し、以下の結果を得た。

①低温、かつ短時間熔融し、急冷したリン酸塩ガラスほどガラス転移温度が低下し、プロトン伝導度は高くなることが示された。このとき、同一組成のガラスでは、図1に示すようにガラス転移温度 T_g と等温伝導度 σ_T の間



に $\log \cdot \tau = -ATg$ (Aは定数)の関係が得られた。

図1 (PbO)_{0.4}(P₂O₅)_{0.6}ガラスの T_g と

等温伝導度

②これらのガラス試料を加湿雰囲気中において適当な温度でアニールすることによりプロトン伝導度は大幅に向上した。熱重量測定、赤外吸収スペクトルならびに中性子回折から、ガラスへの水の吸収に伴うプロトン伝導性の増大であることが示された。

③図2に示すように、測定された PbO、BaO、ZnO、Bi₂O₃ 系のすべての急冷、アニールリン酸塩ガラスにおいて、プロトン伝導度は同一の前指数因子を持つことを見いだした。前指数因子に関する考察から、伝導度増加はプロトン濃度の増加だけでは説明できず、ガラス構造中の水分子を介したプロトン移動度の増大によるものであることが示唆された。

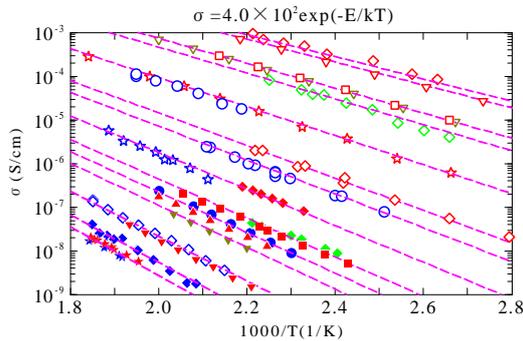


図2 リン酸塩ガラスのプロトン伝導度の温度依存性 図中青、赤、緑、茶はそれぞれ PbO、BaO、ZnO、Bi₂O₃ 系に、塗り潰し記号は急冷ガラスに対応

④リン酸塩ガラスのプロトン伝導性は測定を行ったすべての系で同様に振る舞うことが示されたが、特にリン酸鉛系ガラスへの水の吸収ならびにプロトン伝導度の増大が顕著であることが明らかとなった。これは Pb-O の結合エネルギーがガラス形成氧化物群と修飾氧化物群の間に位置することによるガラス構造の特異性に由来すると考えられる。また、伝導度とともにガラスの FSDP に反映される中距離秩序形成が顕著になることが示された。

以上の結果から、ガラス中の水は H₂O 分子、H⁺ (-OH 基) というプロトン伝導度に対する効果が異なる 2 種類の形態で存在する。特に環境負荷の高い Pb に変わる中間酸化物 (例えば Zn) により構造を制御して、化学的安定性を損なうことなく多量の H₂O 分子をガラス中に導入することにより高いプロトン導電性ガラスが実現できる可能性を示した。

(2) リン酸塩ガラスにおけるプロトン導電性の発現を明らかにするために、擬 2 元系よりも耐久性を向上させたリン酸塩ガラス 12BaO-12Sr-12PbO-64P₂O₅ を中心として合成条件による赤外吸収特性、比熱ならびに伝導特性の変化を測定し、以下の結果を得た。

①図3に示すように 900°C以上で溶融したガラスについては、すでに提案されているプロトン伝導度が赤外吸収スペクトルから推定されたプロトン濃度の 2 乗に比例するという関係に従うが、それ以下の温度で溶融したガラスではこの関係に従わず、プロトン濃度から期待されるプロトン伝導度より大幅に増加することが明らかになった。このことは、特に高いプロトン伝導性を示すガラスではプロトン移動度の増加によって伝導度が増加することを示している。

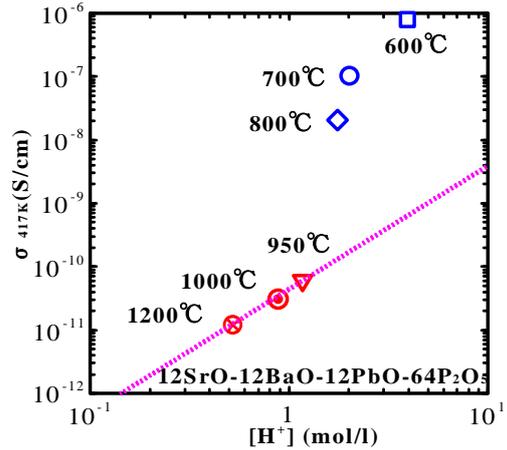


図3 プロトン濃度と等温伝導度の相関 図中の温度は溶融温度、点線は伝導度のプロトン濃度 2 乗則

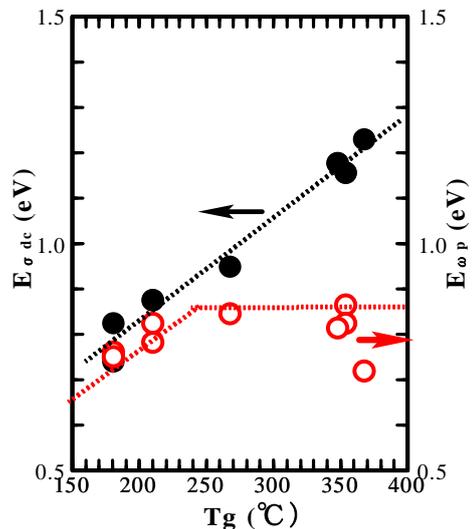


図4 交流伝導度の温度依存性から導出したプロトン伝導度の活性化エネルギーとホッピングの活性化エネルギー

②プロトン伝導度ならびに比熱はガラス転移温度に比例する。このことはガラス中に含まれる全水分量がガラス転移温度とプロトン伝導度を支配していることを示唆している。ガラス中の水にはリン酸鎖中で OH 基として存在するものと水分子の状態で存在するものがある。赤外吸収スペクトルの測定から低温で溶融したガラスでは OH 濃度に上限があると考えられることから、これに代わって水分子が増加すると考えられる。

③交流インピーダンス測定から、プロトンホッピングの活性化エネルギーは図4に示すように、高温で溶融したガラスではほぼ一定、低温で溶融したガラスではイオン伝導の活性化エネルギーにほぼ等しい。このことから、プロトン生成のエネルギーはガラスの溶融温度低下とともに減少し、低温溶融ガラスではほぼゼロになると考えられる。また、この解析から得られたキャリア濃度は図5のようになり、赤外吸収からの結果(図3)と同様の振る舞いを示した。

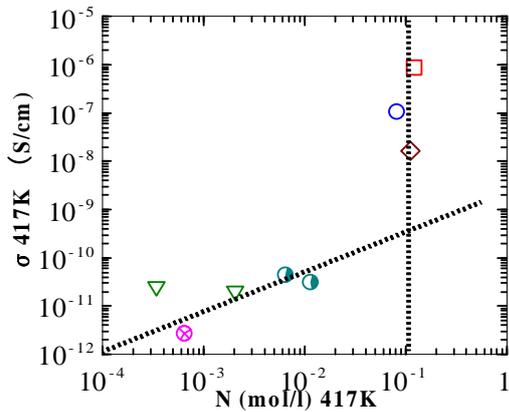


図5 等温伝導度のキャリア濃度依存性

以上の結果は図6の模式図にまとめられる。ガラス転移温度の低下とともにガラス中の水含量は増加するが、OH濃度は飽和に向かい水分子として存在するようになる。また、ホッピングの活性化エネルギーは伝導度の活性化エネルギーに一致し、このことは、すでに十分なキャリアがOHとして存在することによりキャリア生成の活性化エネルギーを必要としないことを示唆している。これらの結果から、リン酸塩ガラスでは溶融温度によって図7のような伝導機構の変化が生じていると考えられる。高温溶融ガラスでは熱的に生成されたプロトンが直接非架橋酸素をホッピング伝導するのに対して、低温溶融ガラスは遊離したプロトンがすでに存在し、これがガラス中に分散する水分子を媒介としながらホッピング伝導をする。このため、低温溶融ガラスでは高プロトン伝導性が実現しているものと考えられる。

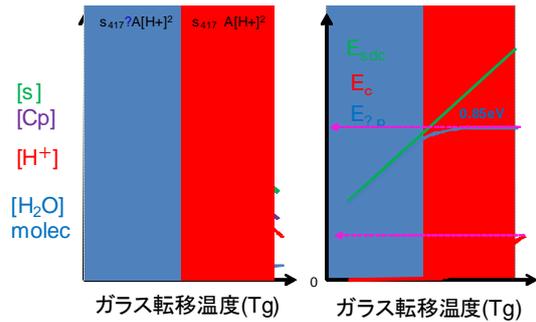


図6 ガラス転移温度に対するプロトン伝導度、プロトン濃度の模式図

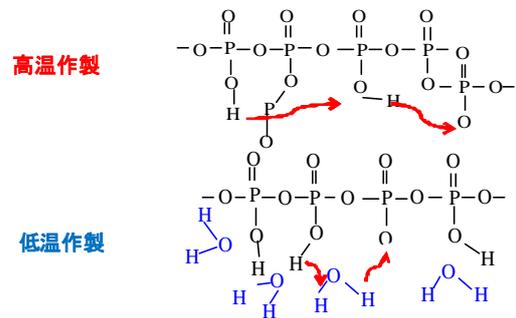


図7 高温溶融(高Tg)と低温溶融(低Tg)ガラスにおける構造の模式図

④ガラスアニールによるリン酸塩ガラスの伝導機構の変化を明らかにするために、12BaO-12Sr-12PbO-64P₂O₅ガラスについて、急冷とアニール試料のTIC測定を行った。TIC測定から得られた移動度はキャリア濃度やイオン伝導度の値から見積もられた値と半定量的な一致を示し、アニールによって移動度が増加していることが確かめられた。従って、アニールによる高いプロトン伝導性はガラスへの水分子吸収による移動度の増加に起因していると考えられる。

これらの結果から、低温溶融やアニールによってリン酸塩ガラス中に導入される水分子に起因する移動度増加が超プロトン伝導性の発現には重要である。

(3) 環境負荷の少ない元素からなるリン酸塩ガラスを合成し、高プロトン伝導性と化学的耐久性の両立を目指し、中間酸化物ZnO系の擬2元系ガラスZnO-P₂O₅にAl₂O₃、NH₄OHの添加効果について検討を行った。①リン酸塩ガラスへのAl₂O₃添加が化学的耐久性向上をもたらすことはよく知られているが、NH₄OHも同様に高い化学的耐久性向上をもたらすことを見いだした。さらにNH₄OH添加ガラス

では、アニールによっても無添加ガラスと同様に良好なプロトン伝導の向上が見られることを示した。また、アニール効果は常圧の加湿雰囲気中で発現し、オートクレーブによる高圧ではガラスの分解が起こることを確認した。

②低温で合成したガラスでは、合成条件により加湿雰囲気長時間加熱で加水分解が見られ、潮解または結晶化が起こる。このとき、結晶化にはガラスの表面状態、とくに表面の微細な凹凸の存在が核生成の原因であり、滑らかな表面を作成することで結晶化が抑制されることを明らかにした。

これらの結果は関連する国内学会や国際会議で発表され、成果の一部は既に学術誌論文に公表済みである。本研究は高プロトン伝導を示すガラスの合成条件とガラス中のプロトン伝導機構を明らかにしたものであり、これらに指針に従って、化学的耐久性と高いプロトン伝導性を持ち環境負荷の低い材料を開発することが期待できる。

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 8 件)

①H. Takahashi, A. Shimizu and T. Sakuma, Proton Conduction Mechanism of Phosphate Glasses. J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 Vol. 79 (2010) Suppl. A, pp. 115-117.

②Y. Hiki and H. Takahashi, Calorimetric Study of Kinetic Glass Transition in Various Glasses. J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 Vol. 79 (2010) 034604.

③H. Kobayashi and H. Takahashi, Temperature dependence of intermediate-range orders in the viscosity-temperature relationship of supercooled liquids and glasses. J. Chem. Phys., 査読有 Vol. 132 (2010) 104504.

④H. Takahashi, T. Karasawa, T. Sakuma and J. E. Garbarczyk, Electrical Conduction in the Vitreous and Crystallized $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ System. Solid State Ionics 査読有 Vol. 181 (2010) pp. 27-32.

⑤Xianglian, T. Sakuma, K. Basar and H. Takahashi, Oscillatory diffuse X-ray scattering from lead chalcogenides. J. Thermal Anal. Cal. 査読有 Vol. 99 (2010) pp. 65-69.

⑥ Xianglian, S. Siagian, K. Basar, T. Sakuma, H. Takahashi, N. Igawa and Y. Ishii, Inter-atomic distance and temperature dependence of correlation effects among thermal displacements. Solid State Ionics, 査読有 Vol. 180 (2009) pp. 480-482.

⑦H. Kobayashi and H. Takahashi, Viscosity-temperature relationship of glasses with low melting points obtained by wide-range measurement, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有 Vol. 116 (2008) pp. 855-859.

⑧H. Takahashi, H. Nakanii and T. Sakuma, Sodium ion motion in $\text{NaI}-\text{AgPO}_3$ glasses, Solid State Ionics, 査読有 Vol. 179 (2008) pp. 2137-2141.

[学会発表] (計 11 件)

① 高橋東之、飯田将来、佐久間隆、小原真司 AgI-Ag₂₀-V₂₀₅ ガラスの構造解析 日本物理学会第 65 回年会 2010 年 3 月 22 日 岡山大学

② 藤田泰裕、高橋東之、佐久間隆、井川直樹、中性子回折によるリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ の構造解析 日本中性子科学会 2009 年 12 月 10 日 いばらき量子ビーム研究センター (東海村)

③ H. Takahashi, A. Shimizu and T. Sakuma Proton Conduction Mechanism of Phosphate Glasses. The 3rd International Conference on Physics of Solid State Ionics (ICPSSI-3) 2009 年 10 月 27 日 熊本大学

④ H. Takahashi, A. Shimizu and T. Sakuma, Proton conduction in phosphate glasses. 17th International Conference on Solid State Ionics 2009 年 7 月 1 日 Toronto

⑤ 清水秋彦、矢崎貴寛、高橋東之、佐久間隆 12SrO-12BaO-12PbO-64P₂₀₅ ガラスにおけるプロトン伝導機構 第 34 回固体イオニクス討論会 2008 年 12 月 5 日 東京大学生産技術研究所

⑥ 高橋東之、清水秋彦、矢崎貴寛、佐久間隆 M₀-P₂₀₅ 系ガラスのプロトン伝導特性 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008 年 9 月 20 日 岩手大学

⑦ 清水秋彦、矢崎貴寛、高橋東之、佐久間隆 リン酸塩ガラスのプロトン伝導 第 49 回固体イオニクス研究会 2008 年 6 月 26 日 山形市市民生活支援センター

⑧ 高橋東之、佐久間隆、石井慶信 AgI系ガラスの中距離秩序 日本物理学会 2008年3月24日 近畿大学

⑨ H. Takahashi, T. Karasawa and T. Sakuma Ionic and Electronic Conduction in $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. 2nd Int. Conf. on Physics of Solid State Ionics, 2007年12月16日 東京工業大学

⑩ 矢崎貴寛、高橋東之、佐久間隆 リン酸塩ガラスのプロトン伝導特性 固体イオニクス学会 2007年12月6日 名古屋国際会議場

⑪ 高橋東之、矢崎貴寛、佐久間隆 リン酸塩ガラスの電気伝導 日本物理学会 2007年9月22日 北海道大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.base.ibaraki.ac.jp/takahashi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 東之 (TAKAHASHI HARUYUKI)

茨城大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30202154