

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02428

研究課題名(和文) 超高密度プロトン含有リン酸塩ガラスのプロトン移動の科学と高速プロトン伝導性の実現

研究課題名(英文) Study on proton conduction in densely proton injected phosphate glasses

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) 10,300,000円

研究成果の概要(和文)：中温域燃料電池への応用を目指して、Na+を電気化学的にほぼ完全にプロトンに置換したケイリン酸塩(HSP)およびアルミノリン酸塩(HAP)ガラスを作製し、その構造と伝導特性との相関を調べた。MAS-NMRよりSi、Al共に6配位で、P04構造も類似していた。しかしながら、置換後のNAPのプロトン伝導度はNSPよりも20倍高く、350℃付近で0.008 S/cmであった。この原因はSiおよびAlとP04ユニットの結合距離の違いにあり、後者の場合は、Siに結合した2つのP04ユニット間の距離が短く、そこにプロトンがトラップされて長距離移動が阻害され、Alの場合はトラップされないことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、プロトン伝導ガラスの創製と評価を目的としており、中温域燃料電池の固体電解質への応用を目的としている。ガラス中におけるプロトン伝導の研究は1960年代から始まったが、当時はプロトンが本当に伝導するかが議論的であった。リン酸塩ガラス中のプロトン伝導が実証されたのは1970年代であるが、プロトン濃度は数モル%に留まり、固体電解質として応用するには伝導度が低すぎた。本研究では数十モル%におよぶプロトンを含むリン酸塩ガラスの創製に成功しており、その学術的意義は大きい。また、世界中が脱炭素社会の実現に向けて動いている中、省エネ、創エネのための新奇的な酸化物材料の開発は社会的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：For the application to intermediate fuel cells, we investigated the relation between structure and proton conductive properties of silicophosphate (NSP) and aluminophosphate (NAP) glasses after alkali-proton substitution (APS).

MAS-NMR spectrum revealed the coordination number both of Si and Al was six, and the spectrum shapes of P in NSP and NAP were similar with each other. However, the proton conductivity of NAP after APS was 20 times higher than that of NSP. The maximum conductivity of 0.008 S/cm was confirmed for NAP at 350 degC. The origin of such large conductivity difference was the bond length between P04 units and Si or Al. The distance between two P04 units coordinated with a Si was shorter than that between Al and two P04 units, resulting the proton trapping at two P04 units. Such trapping did not observed for aluminophosphate glasses.

研究分野：無機材料

キーワード：ガラス プロトン 伝導度 NMR リン酸 イオン交換 酸化物 イオン伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

250~500 の中温無加湿雰囲気で作動する ITFC は、既存の固体高分子型 (PEFC) や固体酸化物型 (SOFC) 燃料電池の欠点を克服し、メタノールやエタノールを直接燃料として利用できるという特徴を持つことから、次世代型燃料電池として期待されている。しかしながら、この温度域で高いイオン伝導度を発現する固体電解質は開発途上にある。我々は、独自に開発したアルカリ・プロトン置換法 (APS 法) によって 300 付近で  $0.002 \text{ Scm}^{-1}$  のプロトン伝導度を示す組成を報告した。このガラスのガラス転移点 ( $T_g$ ) は 200 付近であり、300 では過冷却液体状態であるものの、粘度が極めて高いため実質的には固体電解質として扱える。伝導度がこの 3~5 倍に向上すると燃料電池の出力が実用レベルに達し、ITFC の実現に近づくと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、リン酸塩ガラスの構造とプロトン伝導度との相関を明らかにして、キャリア密度、熱安定性とあわせプロトン伝導性ガラスの開発指針を明確にすることを目的とする。さらに、得られた知見に基づいて高速プロトン伝導性リン酸塩ガラス電解質を開発し、ITFC を現実的な発電システム、さらには水素の利用や製造を担う革新的電解質材料の研究開発を先導する。

3. 研究の方法

本研究では、ガラス構造とプロトン伝導度との相関を明らかにし、超高速プロトン伝導性リン酸塩ガラスの開発指針を得るために、高濃度のプロトンを含む p ブロック元素から構成されるリン酸塩ガラスを開発した。得られたガラスの構造的特徴を各種の分光法を用いて評価し、構造と伝導度との相関を定量的に検討するために、(1)APS 法によるガラスの作製と伝導度、プロトン密度・移動度の評価 (TMA、DTA、電気伝導、FT-IR)、(2)各種分光法による化学結合および構造の解析によるガラスの特徴づけ (XPS、FT-IR、Raman、NMR、XAFS)、(3)ガラスの構造的特徴とプロトン伝導度との相関の解明、に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) ガラス組成と物性

p-ブロック元素を含むリン酸塩ガラスとして、表 1 に示すアルミノケイリン酸塩系を選択した。このガラス系は耐水性や耐熱性に優れており、NMR や高エネルギー X 線回折などによる構造解析の報告が多いことから、プロトン伝導と構造との相関を検討する上で好ましい。まず、 $\text{NaO}_{1/2}$  の濃度を 30mol% に固定して、その他の成分比率を変えた 4 種類のガラスにおいて得られた結果を説明する。詳細な組成と熱物性を表 1 に示す。APS 処理においては、アノード側にパラジウムを成膜したガラスを、水素ガス中で 300~400 の熔融スズの上に浮遊させ、数 V の電圧を 10~20 時間印加することで、90% 以上のナトリウムイオンをプロトンに置換した。APS 処理後のナトリウムイオンの減少率は、いずれのガラスにおいても 90% 以上であることをエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で確認した。

表 1 アルミノケイリン酸塩ガラスの組成と熱物性

Sample NO.	Composition (mol%)				$T_g$ (°C)	
	$\text{NaO}_{1/2}$	$\text{AlO}_{3/2}$	$\text{SiO}_2$	$\text{PO}_{5/2}$	before APS	after APS
12Al	30	12	0	58	449	210
6Al6Si	30	6	6	58	407	201
12Al6Si	30	12	6	52	457	276
12Si	30	0	12	58	389	176

$T_g$ : ガラス転移点

次に、APS によってガラス中に形成された OH 基の IR 吸収スペクトルを図 1 に示す。2800-3000 $\text{cm}^{-1}$  付近の最も強いピークは、周囲の酸素と水素結合を形成している OH 基の伸縮振動である。一般に、水素結合を形成することで O-H 結合が切断されやすくなり、プロトンがホッピング伝導すると言われている。12Al と 12Si の吸収位置を比べると、12Si の方がピーク位置が 150 $\text{cm}^{-1}$  低波数側にあることから、それに応じてプロトン伝導度が高くなるのではないかと予想される。一方、12Al6Si のスペクトルに顕著に現れている 3500 $\text{cm}^{-1}$  付近のショルダーは周囲の酸素との水素結合が弱い OH 基の伸縮振動で、このような吸収が現れるガラスのプロトン伝導は低いことが予想される。

(2) プロトン伝導特性

図 2 は、5% $\text{H}_2$ -95% $\text{N}_2$  雰囲気中で測定した伝導度のアレニウスプロットである。全てのガラス

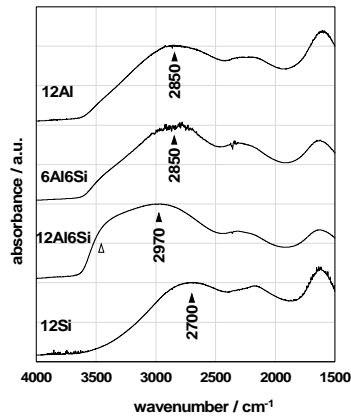


図1 APS後のアルミノケイリン酸塩ガラスの赤外吸収スペクトル

においてプロトン輸率は1で、直流分極が見られないことから、伝導に寄与するキャリアは全てプロトンであることを確認した。図から明らかなように、プロトン伝導度が組成に応じて大きく変化し、 $T_g$ 以下での伝導の活性化エネルギーは12Siが最も高く、Alの含有量が増すと低下することがわかる。また、12Alと12Al6Siの伝導度は1桁以上異なり、12Siと6Al6Siの伝導度はそれらの中間に位置する。図1の赤外吸収スペクトルより、12Al6Siの伝導度が低いことは予想できるが、伝導に寄与するOH基の伸縮振動のピークが最も低エネルギー側に位置する12Siの伝導度が12Alや6Al6Siよりも低いことから、プロトン伝導度はOH基と周囲の酸素との水素結合の強さだけでは説明できない。

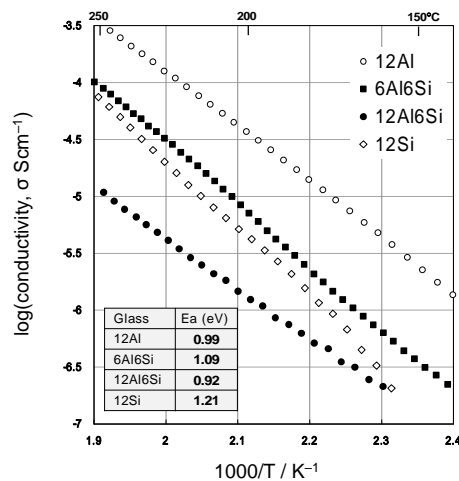


図2 APS後のアルミノケイリン酸塩ガラスの伝導度のアレニウスプロット

### (3) MAS-NMRスペクトルの比較

プロトン伝導度やその活性化エネルギーがガラス組成によって大きく異なる要因を明らかにするために、MAS-NMRを測定した。図3はAPS前の12Siおよび12Al中の $^{29}\text{Si}$ 、 $^{27}\text{Al}$ および $^{31}\text{P}$ のNMRスペクトルである。ケミカルシフトの値より、Siは4配位(Si(4))と6配位(Si(6))の状態が存在しており、ピークの積分面積より、Si(4)の割合はSi全体の40%程度と見積もられる。また、 $^{27}\text{Al}$ のスペクトルには50~0ppmの領域に4~5配位のAlの存在がわずかに確認されるが、大半は6配位(Al(6))の状態が存在している。一方、 $^{31}\text{P}$ のスペクトルのケミカルシフトは、架橋酸素が2つの $\text{PO}_4$ ユニット( $\text{Q}^2$ )の位置にピークが現れる、12Siではピークが2つに分離しており、低磁場側はSi(6)が結合した $\text{Q}^2$ (図中では $\text{Q}^2(\text{Si})$ と表記)、高磁場側はSi(4)あるいはPと結合した $\text{Q}^2$ に帰属される。12Alのスペクトルにはそのようなピーク分離は見られないことと、PとAlの比率が58:12であることを考慮すると、ほぼ全てのAlが $\text{Q}^2(\text{Al})$ の配位構造であると考えられる。

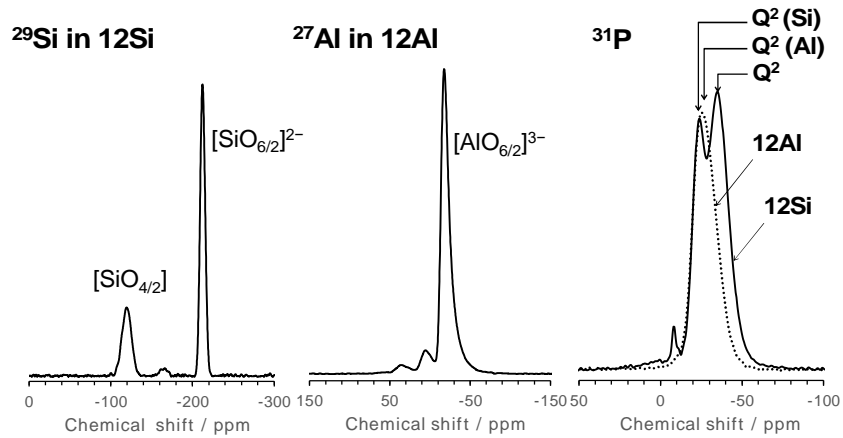


図3 APS前の12Si, 12Al中の $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ および $^{31}\text{P}$ のMAS-NMRスペクトル

#### (4) ラマン散乱スペクトルの比較

図4はAPS前の12Siおよび12Alのラマン散乱スペクトルである。両者共に1150-1220 $\text{cm}^{-1}$ 付近のOPO伸縮振動、700-720 $\text{cm}^{-1}$ 付近のPOP伸縮振動の強いピークが見られ、NMRスペクトルと同様に、12SiのOPO伸縮振動のピークは2つに分離している。図5はその波数領域を拡大している。高波数側は $\text{Q}^2(\text{Si})$ あるいは $\text{Q}^2(\text{Al})$ 、12Siの底波数側は $\text{Q}^2$ である。すなわち、図5の右側に示すように $\text{Q}^2(\text{Si})$ および $\text{Q}^2(\text{Al})$ の配位構造は同じように表記でき、図2の大きな伝導度の違いは説明できない。

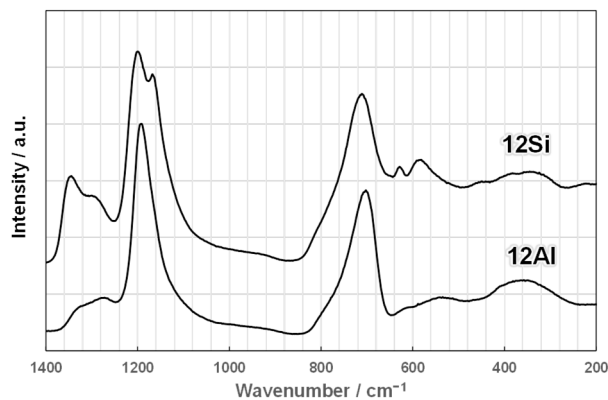


図4 APS前の12Siおよび12Alのラマン散乱スペクトル

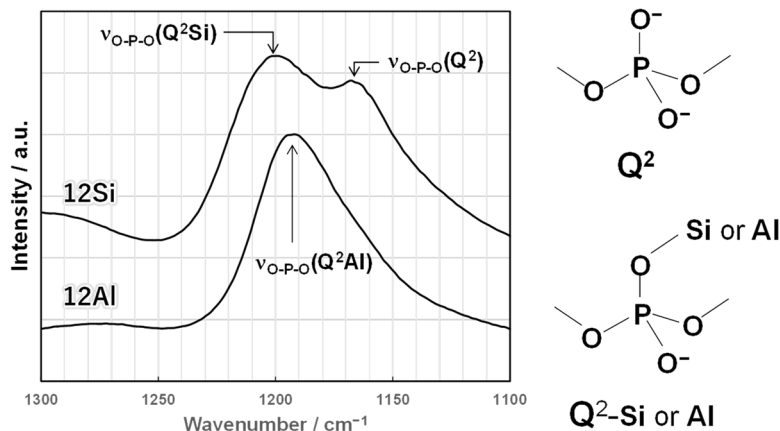


図5 図4のOPO伸縮振動ピークの拡大図

#### (5) 12Siと12Alのプロトン伝導機構

12Si 中には Si(4)と Si(6)が4:6の割合で存在し、12Al 中の Al は全て Al(6)であった。Si(4)は PO<sub>4</sub>ユニット同士を繋いでガラスネットワークを強固にする役割を担い、プロトン伝導への関与は小さいと考えられる。したがって、Si(6)と Al(6)の存在状態が重要である。最近、Si(6)を含有するリン酸塩ガラス中のプロトン伝導を第一原理 MD シミュレーションで解析した論文が報告された (DOI: 10.1039/d1cp01646f)。それによれば、図6の中央に示すように、Q<sup>2</sup>の2つの非架橋酸素の1つが Si(6)と強固に結合して実質上 Q<sup>3</sup>になり、隣接する Q<sup>3</sup>との間に捕獲された状態になる。この解析結果は、図2に示したように、12Si のプロトン伝導度が低く、その活性化エネルギーが高いという実験結果と矛盾しない。Al(6)も同様な配位構造になると予想されるが、伝導度は約20倍高く、活性化エネルギーが低い。現時点でその理由を説明することはできないが、Al-O、Si-O の結合距離は、それぞれ1.98Å、1.76Å であり、Al - O の方が結合力が弱くイオニックであるためではないかと推察され、図5の右側に示すように、Al(6)に配位した Q<sup>2</sup>は2つの非架橋酸素を確保しており、プロトンが長距離移動できる状態にあると考えられる。

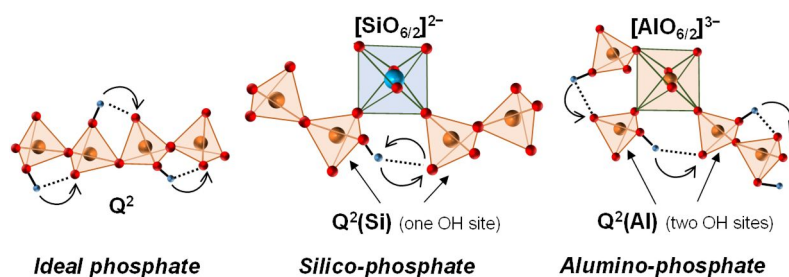


図6 12Si および 12Al(b)中のプロトン伝導モデル

### (6)プロトンの高濃度化

耐熱性、耐候性に優れたアルミノケイリン酸塩ガラスにおいて、Si(6)の濃度を抑えることができれば高いプロトン伝導度が期待される。ちなみに、Eckert らは  $xNa_2O - yP_2O_5 - (1-x-y)SiO_2$  ガラス (mol%) 中の <sup>29</sup>Si の MAS-NMR スペクトルから、Na<sub>2</sub>O の濃度を高くすることで Si(6)が減少することを報告している (DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09779)。図7は、NaO<sub>1/2</sub>を30mol% 含むアルミノケイリン酸塩ガラスの中で結晶化に対して最も安定な組成を基準にして、NaO<sub>1/2</sub>の濃度を40mol%まで高めたガラスの APS 後の伝導度のアレニウスプロットである。現在のところ300 °C において  $8 \times 10^{-3}$  S/cm の伝導度を達成しており、燃料電池の固体電解質に求められる  $2 \times 10^{-2}$  S/cm に近づきつつある。

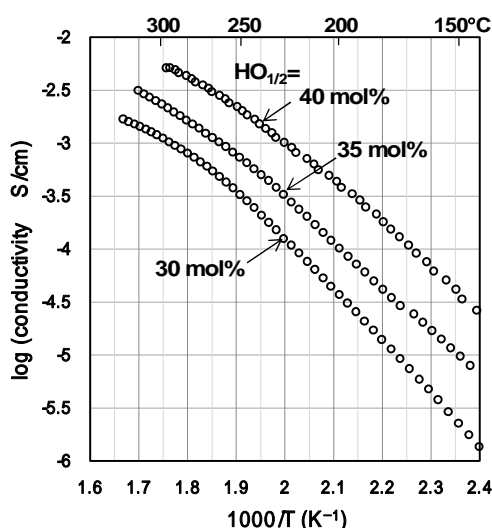


図7 結晶化に対して安定なアルミノケイリン酸塩ガラスの APS 後の伝導度のアレニウスプロット

以上のように、pブロック元素から構成されるリン酸塩ガラスにおいて、ガラス構造とプロトン伝導度の相関が明確になった。これは、NMR、XPS、ラマン散乱などのスペクトルの変化が他の多成分系ガラスよりも明確であったためであろう。今後は、本研究で得られた知見をもとに、さらなる組成改良によって中温域燃料電池に使用可能な固体電解質が得られることを期待したい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 A. Miyazaki, T. Kinoshita, T. Tatebayashi, T. Fang, Y. Ren, T. Ishiyama, T. Yamaguchi, T. Omata, M. Fujioka, H. Kaiju, G. Zhao, J. Nishii	4. 巻 541
2. 論文標題 Thermal stability and proton conductivity of densely proton injected phosphate glasses containing rare-earth elements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 120064
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120064	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Omata, I. Suzuki, A. Sharma, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe	4. 巻 11
2. 論文標題 Understanding the effect of oxide components on proton mobility in phosphate glasses using a statical analysis approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 3012-3019
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA10327F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Omata, A. Sharma, T. Kinoshita, I. Suzuki, T. Ishiyama, S. Kohara, K. Ohara, M. Ono, T. Fang, Y. Ren, M. Fujioka, G. Zhao and J. Nishii	4. 巻 9
2. 論文標題 Investigating the role of GeO <sub>2</sub> in enhancing the thermal stability and proton mobility of protonconducting phosphate glasses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 20595-20606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ta04445a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Omata, A. Sharma, I. Suzuki, T. Ishiyama, S. Kohara, K. Ohara, M. Ono, T. Fang, Y. Ren, Z. Khurelbaatar, M. Fujioka, G. Zhao and J. Nishii	4. 巻 23
2. 論文標題 Anhydrous Silicophosphoric Acid Glass: Thermal Properties and Proton Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e20210084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202100840	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Cui Ming, Zagarzusem Khurelbaatar, Yang Ren, 藤岡正弥, Zhao Gaoyang, 西井準治
2. 発表標題 プロトン伝導リン酸塩ガラス中のGeおよびSiの挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部 第 28 回北海道地区セミナー2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田裕也, 岩崎秀, Zagarzu Khurelbaatar, Melbert Jeem, 藤岡正弥, 小野円佳, 小俣孝久, 西井準治
2. 発表標題 ケイリン酸塩ガラスのイオン伝導特性
3. 学会等名 第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田裕也, 岩崎秀, Khurelbaatar Zagarzusem, Melbert Jeem, 藤岡正弥, 小野円佳, 小俣孝久, 西井準治
2. 発表標題 ケイリン酸塩ガラスの構造とプロトン伝導度の関係
3. 学会等名 令和3年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西井準治
2. 発表標題 プロトン伝導リン酸塩ガラス
3. 学会等名 第81回固体イオニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田裕也, 永島裕樹, 石山智大, 藤岡正弥, 小野円佳, 小俣孝久, 西井準治
2. 発表標題 リン酸塩ガラスのプロトン伝導度のSi, Al含有量依存性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田裕也, 藤岡正弥, 小野円佳, 西井準治, 永島裕樹, 石山智大, 小俣孝久
2. 発表標題 AlおよびSiを含有するリン酸塩ガラスの構造とプロトン伝導特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道大学電子科学研究所光電子ナノ材料研究分野 <a href="http://nanostucture.es.hokudai.ac.jp/index.html">http://nanostucture.es.hokudai.ac.jp/index.html</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小野 円佳  (Ono Madoka)  (20865224)	北海道大学・電子科学研究所・准教授    (10101)	



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石山 智大  (Ishiyama Tomohiro)  (30760194)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員    (82626)	
研究分担者	小俣 孝久  (Takahisa Omata)  (80267640)	東北大学・多元物質科学研究所・教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	Xi'an University of Technology			