

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02841

研究課題名（和文）軽元素カチオン置換に基づく中低温作動プロトン伝導体の創製

研究課題名（英文）Development of intermediate- and low-temperature operating proton conductors by light-element cation substitution

研究代表者

松井 敏明 (Matsui, Toshiaki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90378802

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、プロトン伝導体の未開拓領域である250～500 の中低温域において、新規プロトン伝導性固体電解質を開発することを目的とした。軽元素カチオン伝導体に簡便な手法であるイオン交換処理を施すことでプロトン伝導体に転換することを試みた。詳細な条件検討の結果、中低温域において実用的なイオン伝導度を有する材料の開発に成功した。一方で熱力学的安定性の改善に関する課題も明らかになっていることから、改良を加えることで実用デバイスへの展開が期待される。また、イオン交換処理による新たな材料群の創製に繋がる成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、250～500 の中低温域において高効率な物質・エネルギー変換の実現が可能な電気化学デバイス（燃料電池や水電解装置、電気化学的水素ポンプなど）の構築に繋がる。これらのデバイスは、水素の関わる反応を入出力電流・電圧に応じて制御可能であるが、これまで実用的な電解質が未開発であったため、その検討が全く行われていなかった。したがって、学術的意義は非常に高い。また、低炭素社会の実現およびそれに伴う再生可能エネルギーの大量導入には、水素をエネルギー媒体とする社会の構築が不可欠であり、本研究成果を基礎とする新しいデバイスの実現はその一助となることが期待され、社会的意義も高い。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to develop novel proton-conducting solid electrolytes in the intermediate- to low-temperature range of 250-500 , which is an unexplored area for proton conductors. Light-element cationic conductors were attempted to be converted to proton conductors by ion-exchange treatment, which is a simple technique. As a result of detailed investigation of the conditions, we succeeded in developing a material with practical ionic conductivity. On the other hand, some issues related to the improvement of thermodynamic stability have been identified, and further improvements are expected to lead to the development of practical devices. This achievement will lead to the creation of a new group of materials by ion-exchange processing.

研究分野：固体電気化学

キーワード：プロトン伝導体 固体電解質 イオン交換 カチオン伝導性セラミックス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現およびそれに伴う再生可能エネルギーの大量導入には、水素をエネルギー媒体とする社会の構築が不可欠であり、製造技術、貯蔵・輸送技術、供給・利用技術の観点から様々な検討がなされている。そのため、水素を有効かつ効率的に扱うことのできる技術の重要性が増している。プロトンを電荷担体とする電気化学デバイスの構築はこれに合致するものであり、水素の関わる反応を入出力電流・電圧に応じて制御可能である。燃料電池や水電解装置、電気化学的水素ポンプなどがこれに該当する。一部の温度域ではこれらのデバイスに関する研究開発が精力的に進められているが、高効率な物質・エネルギー変換の実現のためには、対象となる化学物質に適した温度域で化学反応を進める必要がある。このような観点でみると、250～500℃の中低温域には該当するデバイスがないことがわかる。これは、本デバイスの核となるプロトン伝導体がこの温度域に存在しないことに起因する。様々な化学反応系はこの温度域で進行するため、該当領域を埋める電気化学デバイスの実現は適用範囲の広さにも直結する。また、デバイス側から見ても温度制御が容易、且つ構成材料の選択自由度が高い等の利点を有している。

この未開拓領域(250～500℃)を埋めるイオン伝導体の探索は長年にわたり行われているが、低温側および高温側からこの温度領域にかかる既存材料を改良するアプローチが多い。例えば、250℃近傍で固体酸は有望であるが、高加湿下での使用が必須であり、機械強度も弱い実用に資さない。また、500℃近傍ではBa(Zr,Ce,Y,Yb)O₃系酸化物が、約20 mS cm⁻¹と高いプロトン伝導度を示す。しかし、化学的安定性に乏しく、難焼結性であること等が実用上のネックとなっている。他の候補材料も報告されているが、いずれも一長一短であり、実用に耐える材料は存在しない。また、ドーピングによる元素置換などの既存作製法による材料も報告されているが、劇的な高性能化は見込めず、これまでの方法論は限界にきている。

適切な結晶構造・イオン伝導機構とともに未解明である固体電解質の設計指針を明示し、未開拓領域を埋める材料を創製することは、学術面において材料の新領域を切り拓くことになり、実用面では有用デバイスの出現に繋がることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、250～500℃の中低温域で高いプロトン伝導性を示す新しい固体電解質材料群を開発することを目指した。一般に、電気化学的エネルギー変換デバイスの固体電解質の実効抵抗は0.15 Ω cm²以下であることが要求され、イオン伝導度が10 mS cm⁻¹の場合、膜厚が15 μm以下の緻密膜が必要となる。そのため、新しい材料群は焼結処理や気相蒸着など、既存のセラミックス材料で用いられる製造プロセスが適用できることが望ましい。そこで、アルカリ金属などの軽元素を含むカチオン伝導性セラミックスを骨格に用いて、H⁺/軽元素カチオンのイオン交換により所望のプロトン伝導体を作製する新しい設計手法に基づいて、数十 mS cm⁻¹程度のプロトン伝導度を有する材料群を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、新たな電解質の作製手法としてH⁺/軽元素カチオンのイオン交換法を適用し、250～500℃の中低温域で高いプロトン伝導性を示す新しい固体電解質材料群を開発することを目指す。結晶構造解析やイオン伝導機構の解明を通して、材料設計指針を確立する。また、電気化学デバイスとしての展開を見据えると電極が不可欠となるため、多様な水素キャリアの活用を目指して、電極候補材料の選定および基礎評価を実施する。具体的には下記について検討した。

(1) 軽元素カチオンのプロトンへのイオン交換が可能な系の探索

既存のリチウムイオン伝導性固体電解質を対象として、H⁺とイオン交換可能な物質系を探索した。ガーネット型構造を有するLi⁺イオン伝導性固体電解質やLISICON(超リチウムイオン伝導体, Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO₄ family)などを対象として、基礎物性評価やイオン交換手法の検討を実施した。

(2) 電極材料および電極/電解質界面の基礎設計

優れた電解質が作製できても、デバイスとしての応用を考えると電極および電極/電解質界面の設計は不可欠である。現状で有望な電解質候補が存在しないことから、中低温域に適した電極に関する研究例は皆無である。そこでLISICON系材料をモデルとして活性金属種の選定を実施した。

4. 研究成果

(1) 軽元素カチオンのプロトンへのイオン交換が可能な系の探索

Li⁺イオン伝導性固体電解質を対象として、プロトンへのイオン交換が可能な系を探索した。ガーネット型構造を有するLi₃La₃Nb₂O₁₂はイオン交換が可能であり、生成物はLi_{0.56}H_{4.44}La₃Nb₂O₁₂と報告されている(*Chem. Mater.*, 23, 3970-3977 (2011))。しかし、この材料自体は熱的に不安定とされており、高温下での焼結プロセスを施すのが困難であると判断した。そこで構成元素を置換したLi₃La₃Ta₂O₁₂やLi₇La₃Zr₂O₁₂を検討した。固相法やクエン酸錯体法によりこれらの複合酸化物粉末を合成し、水系酸浴中に浸漬することでイオン交換体を作製した。イ

オン交換前後で試料の外観に変化は見られなかった。しかし、ペレット成型を目的として温度や時間を変えて焼成条件を検討したところ（例えば、空气中 1150 °C、10 時間）熱処理後のペレットは相分離したような微細構造を有しており、均一な焼結体を得るのが困難であることが明らかとなった（図 1 参照）。結晶の骨格に位置する Li^+ イオンをイオン交換していることが原因であると推察された。別の材料系として $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ などを希薄酢酸溶液中でイオン交換処理したが、溶解反応が起こったため断念した。また、水素雰囲気下で分解反応が起きる材料系も存在した。したがって、酸浴中で安定であるだけでなく、還元雰囲気下での安定性獲得も重要な要素であることを再認識した。このような探索実験は可能性のある材料を見出すのに有効であるため、今後も継続していく予定である。

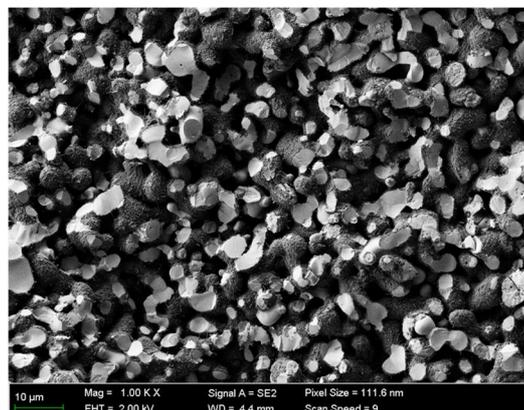


図 1 イオン交換した $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 粉末を用いたペレットの断面 SEM 像。

次に LISICON（超リチウムイオン伝導体, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ family）系材料に着目した。中でも Li_4GeO_4 を母構造に Zn が固溶した系の中で最も Li^+ イオン伝導性の高い $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ を対象としてプロトン伝導体の作製を試みた。なお、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ は出発原料に Li_2CO_3 、 ZnO 、 GeO_2 を用いて固相法により作製した。希薄な酢酸水溶液中に $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 粉末を浸漬してイオン交換したところ、pH がおよそ 3 から 12 に急激に変化し、10 秒以内で定常状態に移行した。その後、酸浴中に 24 時間浸漬した粉末試料を乾燥した後、熱重量分析を用いて脱水量からイオン交換量を簡易的に見積もった。その結果、格子間位置に存在する可動 Li^+ イオンの全量を少し超える Li^+ イオンがプロトンに置換されたことがわかった（15%程度大きい見積り値）。この結果は、結晶の骨格を形成する Li^+ イオンの一部が溶出したことを示唆していると考えられる。また、イオン交換体の結晶構造は、交換前の母構造を維持していたが結晶性が少し低下しており前述した骨格の一部溶出と整合性があると考えられる。このようにして得たイオン交換体粉末をペレット状に圧縮成形し、融点に届かない温度範囲で焼結処理を施すことで、緻密なペレットを容易に得ることができた。しかしながら、X 線回折測定の結果から副生相として Li_2GeO_3 が生成することが明らかとなっており、骨格の一部溶出と関連があると考えられる。また、この副生相は水溶性であり、酸素中 400 °C における Li^+ イオン伝導度は $1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と小さいため、プロトン伝導に寄与することはなく、生成の抑制が望ましい。このようにして作製した固体電解質の導電率を交流インピーダンス法および直流四端子により評価したところ、粒界成分の抵抗が非常に大きいことが明らかとなった（全導電率 in 10% H_2O -90% N_2 ; 11.5 mS cm^{-1} @600 °C, 0.29 mS cm^{-1} @400 °C）。一方、バルク成分の導電率は高かった（バルク導電率 in 10% H_2O -90% N_2 ; 63.9 mS cm^{-1} @600 °C, 14.0 mS cm^{-1} @400 °C）ことから、副生相の生成抑制がイオン伝導度の向上に不可欠であることが明らかとなった。次に原料である $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ の水素雰囲気下における化学的安定性を評価した。水素気流中で昇温還元測定を実施したところ、600 °C 以上で水素の消費が認められた。さらに、100%水素下でアニールすると結晶性が少し低下する傾向が見られ、600 °C 近傍の使用は困難であることが示唆された。イオン交換体については同様の評価を実施していないが、600 °C 近傍における水素耐性は低いものと推察される。将来、燃料電池や水蒸気電解セルとしての用途展開を考えると、水素耐性の獲得が必要なため、より低温での使用やイオン交換方法の改良が不可欠である。

そこで試料の作製方法を様々な角度から再検討し、高いプロトン伝導性と化学的安定性の両立が可能なイオン交換手法の開発を試みた。これまでの検討に用いた希薄酢酸水溶液は酸強度が適切ではなく、母構造骨格の一部溶出につながったことが推測されたため、酸強度を弱める目的で非水系酸浴の適用を検討した。様々な条件検討の結果、適切な酸・および溶媒を組み合わせることで、優れたイオン伝導体の開発に成功した。具体的には非水系酸浴を利用することが重要であった。得られたイオン交換体粉末の結晶構造は、イオン交換前の骨格を維持していた。さらに、電解質の焼結プロセスを経ても副生相の生成は認められず、高温焼結を経ても元の結晶構造を有することを明らかにした。ペレット試料を用いて直流四端子により導電率測定を実施したところ、10%加湿室素流通下 400 °C において 87.0 mS cm^{-1} の全導電率を示した（全導電率; 39.0 mS cm^{-1} @300 °C）（図 2 を参照）。また、イオン交換前試料の導電率と比較すると、イオン交換後の導電率は上昇しており、電荷担体の変化を示唆する結果となった。さらに、10% H_2O -90% N_2 および 10% D_2O -90% N_2 流通下における導電率比を各温度で取得したところ（H/D 同位体効果の検討）、プロトン伝導性を有することが確認された。なお、400 °C 以上では温度上昇に伴って導電率比が 1 に近づく傾向を示した。脱水に伴う系中のプロトン濃度の減少が影響していると考えられ、 Li^+ イオン伝導が優勢になることを示していると考えられる。また、材料の化学組成とプロトン伝導性の相関を検討するために、 Li^+/H^+ イオン交換量を制御しながら導電率を測定したところ、イオン交換量が増加するほど導電率は上昇し、交換量がある値で頭打ちになることを見出した。この結果は、系中の主な電荷担体がプロトンであることを支持する。さらに、使用目標

温度域である 300 °C において、3%加湿水素流通下で導電率の長期安定性を検討したところ、200 時間程度にわたって導電率は徐々に低下する傾向を示した(図 3 参照)。この試験前後に XRD による構造解析を実施したところ、一部の物質の相分離を確認した(Li_4GeO_4 相の生成)。この傾向は 400 °C でも観察されており、熱力学的安定性の欠如が原因であることが明らかとなった。元素置換などでイオン伝導度と安定性の両立を図る必要があり、今後の課題である。

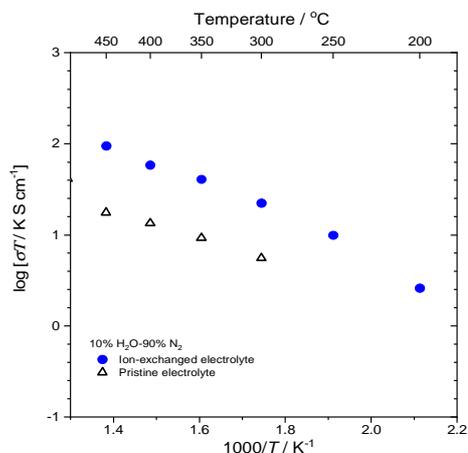


図 2 イオン交換した電解質の 10%加湿室素流通下における導電率のアレキウスプロット。

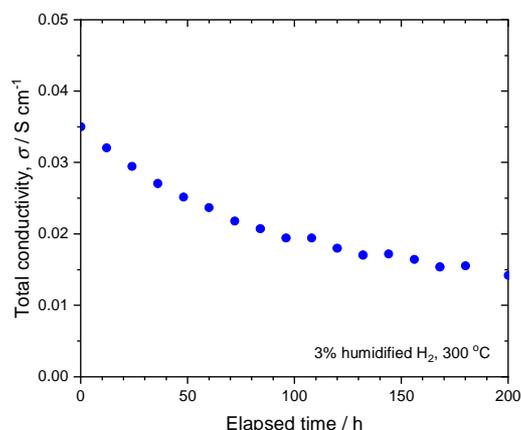


図 3 イオン交換した電解質の 300 °C、3%加湿水素流通下における導電率の経時変化。

(2) 電極材料および電極 / 電解質界面の基礎設計

非水系酸浴を用いて作製した新規プロトン伝導性電解質と、種々の電極候補材料との両立性を検討した。具体的には、電極と電解質の密接な接合を確保するためには焼成処理が必要となるため、両物質を混合した粉末に焼き付け条件を模した熱処理を施した。例えば、Pt は中低温域で有望な電極候補であるため、 PtO_2 粉末と電解質の組合せを検討した。焼成前に機械混合処理した粉末では、電解質の一部が分解しているような傾向を示した。この原因については明らかになっていないが、再現性のある現象であった。また、空气中 1000 °C で焼成を行うと、X 線回折パターンに Pt 相由来の鋭い回折ピークが現れ、 PtO_2 が Pt に還元されたことがわかった。電解質由来のピークも認められることから、一部の結晶は崩壊するものの構造が維持された部分は存在すると考えられた。しかしながら、電解質成分の一部分解は、プロトン伝導性の低下を招くため本系は電極として望ましくない。混合電極を構成する各成分の変質が無い条件で混合・焼成を実施する必要がある。また、水素透過能を有する Pd と電解質の混合電極を用いて電気化学的水素酸化活性を評価したが、300 °C では実用に資する性能を示すことはできなかった。電気化学デバイスとして成立させるためには材料と電極微構造の両面から開発を進める必要があることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松井敏明、宮崎一成、小関貴、室山広樹、今川健一、岡田佳巳、江口浩一
2. 発表標題 Li+/H+イオン交換したLi14Zn(GeO4)4の電気化学特性
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松井敏明、小関貴、宮崎一成、室山広樹、今川健一、岡田佳巳、江口浩一
2. 発表標題 中温域における(Li,H)3.5Zn0.25GeO4の電気化学特性
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 プロトン伝導体及びその製造方法	発明者 松井敏明 小関貴 室山広樹 江口浩一 岡田佳巳 安西卓也 今	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/029746	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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	竹入 史隆 (Takeiri Fumitaka) (20824080)	分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教 (63903)	
研究分担者	室山 広樹 (Muroyama Hiroki) (40542105)	京都大学・工学研究科・講師 (14301)	

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
---------	---------