

中温作動電気化学デバイスのための プロトン伝導性リン酸塩ガラス電解質

Proton-Conducting Phosphate Glasses for Intermediate-Temperature Electrochemical Devices

Key-words : Phosphate glass, Intermediate temperature, Fuel cell, Electrolysis

石山 智大・小俣 孝久

Tomohiro ISHIYAMA^{*1} and Takahisa OMATA^{*2}

(*¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, *²Tohoku University)

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、水素が関連するエネルギー変換技術は非常に重要な役割を担うことになる。水素の製造・利用のいずれにおいても高効率な物質・エネルギー変換を達成するには、プロトン伝導性電解質を用いた電気化学デバイスが必須である。著者らの研究グループでは、デバイスの構成材料の選択の幅を広げ、低コスト化の実現や低級アルコール燃料を利用できる燃料電池への展開などを目指して、既存のプロトン伝導体ではカバーされていない300℃前後で動作可能な電解質としてリン酸塩ガラス系プロトン伝導体の開発を進めている^{1)~3)}。ガラスには粒界がなく、粒界を通じたガスの漏れや粒界抵抗を考慮する必要がないこと、加熱により軟化する性質を利用して熱間加工による薄板化が容易であることなど結晶材料にはない利点がある。また、ガラスは組成を幅広い範囲で調整できるので、組成による伝導度の制御が容易である。本稿では、リン酸塩ガラスにおけるプロトン伝導性の特徴と高いプロトン伝導度の達成に必須の高濃度プロトンキャリアの注入法、プロトンの易動度とガラス構造の相関についての知見を述べ、最後にリン酸塩ガラスを電解質とした燃料電池の現状を紹介する。

2. リン酸塩ガラス

リン酸塩ガラスのプロトン伝導は、1966年に並河らによって最初の報告がなされた⁴⁾。高温熔融急冷法で作製したガラス中には微量のプロトンが不純物として残存することは当時も認識されていたが、そのO-H

H結合は非常に強くガラス中ではプロトンは伝導しない、というケイ酸塩ガラスでの理解が邪魔をして、当初この報告は受け入れられなかった。後の阿部らの研究により、リン酸塩ガラス中のO-H基は非常に強い水素結合を形成していることを明らかにし、リン酸塩ガラスのプロトン伝導性が広く受け入れられるようになった^{5),6)}。

これまで、リン酸塩ガラスのプロトン伝導度を向上するには、ゾルゲル法⁷⁾や低温での熔融によりガラスを作製し⁸⁾、ガラス中に多量の水を残留させる手法が検討されてきた。実際、プロトン伝導度の向上は見られるものの、残留する水はガラス構造中に固定化されず水分子として存在するために、プロトン伝導性を発現する温度領域では徐々に脱水し、プロトン伝導性の維持は難しく、実用には適さない材料であった。このような状況の中で、著者らは使用温度での安定性を担保するリン酸塩ガラス構造中にO-H基として固定化されたプロトンを多量に含有させる手法として、アルカリ-プロトン置換(Alkali-Proton Substitution, APS)法と呼ぶ電気化学的なプロトン注入法を開発し、それを用いて高いプロトン伝導性を有するリン酸塩ガラスの開発を進めている^{3),9),10)}。

3. アルカリ-プロトン置換法

APS法によるプロトン伝導性リン酸塩ガラスの作製では、通常の高温熔融急冷法で作製されたアルカリイオン伝導性リン酸塩ガラスを前駆体として用いる。前駆体ガラス中のアルカリイオンをプロトンに置換することでプロトン伝導性が付与される。図1にAPS法によるイオン置換の進行を模式図で示す。APS法では、前駆体ガラスの両端に電極を配置し、300℃前後の水素雰囲気下で電圧を印加する。このとき、アノードでは水素が酸化されプロトンとしてガラス中に取り

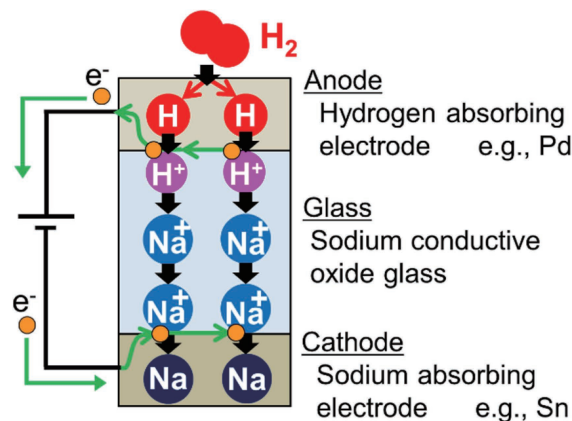


図1 APS法の模式図¹⁰⁾

込まれる。カソードではアルカリイオンは電気化学的に還元され、溶融スズ電極に排出される。アノード側から逐次的に置換は進行し、電流を流し続けることでガラス中のすべてのアルカリイオンがプロトンに置換される。前駆体ガラスは、高温溶融によるリン酸の十分な脱水縮合によって強固なガラス骨格構造を形成しているため、プロトン置換後も構造が壊れることはなく安定性の高いガラスとなる。APS装置や置換処理中のガラス状態の変化などについては既報を参照して頂きたい^{3),9)~11)}。APS法では、前駆体ガラス中のアルカリイオン濃度と同等の高濃度プロトン ($>10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $>10 \text{ molL}^{-1}$) をガラス中に含有させることができる。これは、従来の高温溶融急冷法で作製されるリン酸塩ガラスに含まれるプロトン濃度の約100倍に相当する。注入されたプロトンは、リン酸塩骨格中の非架橋酸素と結合し、O-H基として存在する。このため、Nafionや CsH_2PO_4 および $\text{Ba}(\text{Zr,Y})\text{O}_3$ などのペロブスカイト型酸化物など、従来の材料ではプロトン伝導性を維持できない乾燥雰囲気においても、プロトン伝導性が発現する。また、遷移金属酸化物の濃度が高くなければ、ガラスは電子的には典型的な絶縁体なので、外部雰囲気に応答した電子キャリア(電子やホール)の生成も生じない。つまり、通常の電気化学デバイスに想定される動作雰囲気(酸素分圧、水蒸気分圧など)においては、プロトンの輸率が1、すなわち、プロトンのみが電荷担体となり、このことは実験的にも確認されている。雰囲気に依らずにプロトン輸率が1であるという一見凡庸な特徴は、デバイスへの応用において、他の追従を許さない長所となることが期待される。例えば、動作可能な雰囲気が拡張できる、デバイスに供給されるガスの湿度管理が不要となる、電子やホールによるリーク電流に起因する効率低下が生じないなどの利点があるが、この特徴によりもたらされるからである。

これまでのところ、 $36\text{HO}_{1/2}-4\text{NbO}_{5/2}-2\text{BaO}-4\text{LaO}_{3/2}-4\text{GeO}_2-\text{BO}_{3/2}-49\text{PO}_{5/2}$ ガラス(36Hガラス)で、 300°C で $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ のプロトン伝導度が達成されている。 $150\sim 300^\circ\text{C}$ でのプロトン伝導の活性化エネルギーは、 $0.7\sim 1.0 \text{ eV}$ であり、プロトンは従来のリン酸塩ガラスと同様に、 PO_4 四面体の非架橋酸素間でのホッピングにより伝導していると考えてよさそうである。

4. ガラス組成、構造とプロトン易動度の関係

前述の36Hガラスは、プロトンキャリアとなる $\text{HO}_{1/2}$ を含めて7種もの成分から構成されている。これらの各成分やその組成は、ガラス転移点の高温化と

結晶化の抑制による中温域でのガラスの安定化と、プロトンキャリアの濃度と易動度を向上するという視点から決定されている。具体的には、 $\text{NbO}_{5/2}$ や $\text{LaO}_{3/2}$ はガラス転移点を向上する成分として、 GeO_2 や $\text{BO}_{3/2}$ は結晶化を抑制する成分として加えられているとともに、多成分化によりガラスの安定性の向上をはかっている。また、 $\text{HO}_{1/2}$ を36 mol%含む組成は十分に高いプロトンキャリア濃度を実現するものである。一方、おおよそ50 mol%の $\text{PO}_{5/2}$ を含む組成や、 BaO や $\text{LaO}_{3/2}$ など塩基性の強い修飾成分は、プロトン易動度を向上する成分として加えられている。従来のプロトン伝導性リン酸塩ガラスは、多量のプロトンキャリアを含有させるために、低温でも溶融が可能なメタリン酸塩の近傍に組成が限定されており、ガラスの組成や構造とプロトン易動度の関係は、不明な部分が多かった。APS法の登場により、幅広い組成のリン酸塩ガラスにプロトン伝導性を付与できるようになったことで、ガラスの組成や構造とプロトン易動度の関係についての理解が進んだので、以下に紹介する。

ガラス中のプロトン伝導を考える際には、プロトンの束縛位置からの解離および隣接サイトへの移動の2つの障壁過程を考える^{11)~20)}。プロトンの束縛位置からの解離の容易さは、O-H結合の強さ、すなわち、O-H結合のキャラクター(イオン結合性あるいは共有結合性)により決定されるが、これはO-H基を含む PO_4 四面体内のP-O結合のキャラクターに大きく影響される。 BaO もしくは MgO を含むリン酸塩ガラスの、リンおよび酸素の電子状態をX線光電子分光法で調べることで、P-O結合が受ける網目修飾成分の種類による影響が研究されている。 BaO を含むガラスでは MgO を含むガラスに比べ、リンの電子密度は高く酸素の電子密度は低く、P-O結合の共有結合性が強いことが示された。これはBaの強い電子供与性により、それと結合する酸素の電子密度が過剰に高くなることを抑えるため、酸素はリンへと電子を供与した結果である。

P-O結合の共有結合性が強くなることで電子密度が減少した酸素は、O-H結合を介して水素から電子を回収するに違いない。もしそうであればO-H結合のイオン結合性が増大、すなわち、O-H結合が緩くなり、プロトン易動度は増大するはずである。実際、 BaO を含むガラスでは MgO を含むガラスに比べてO-H伸縮振動は 80 cm^{-1} 低エネルギーに現れ、プロトン易動度は約2倍大きく、P-O結合の電子状態からの推察を裏付けている。同様なP-O結合の電子状態の変調は、 $\text{LaO}_{3/2}$ を GeO_2 で置換した $22\text{HO}_{1/2}-3\text{NaO}_{1/2}-(12-x)$

LaO_{3/2}-xGeO₂-63PO_{5/2} ガラスにおいても観察されている。BaO と MgO の違いに倣えば、直感的には LaO_{3/2} 濃度が高いほど P-O 結合の共有結合性が大きくなり、プロトン易動度が大きくなると想像されるが、意外なことに GeO₂ 濃度が高いほど P-O 結合は共有結合的でプロトン易動度は大きかった。P-O 結合の変調は酸素上の電子密度の増減のバランスにより生じるので、添加する第三成分元素の電気陰性度だけでなく、その原子価や配位数にも大きく左右されるという、ごく当たり前のことを思い出させてくれる現象である。いずれにせよ、HO_{1/2} と PO_{5/2} 以外の第三成分でプロトンの易動度を制御できることが実験的に明らかにされている。

ガラスの骨格構造による O-H 結合強度への影響に関しては、成瀬らによる報告にもある通り⁵⁾、図 2 中に示す PO₄ チェイン構造の末端部分である Q¹ ユニットの結合するプロトンは、その O-H 結合強度が PO₄ チェイン内の Q² ユニットのそれに比べ強い*1。そのため、Q¹ ユニットの増加により、解離の活性化エネルギーが高いプロトンの濃度が増加することとなる。

実際に、O/P 比が 3.44 の重合度が大きくないガラス構造に Y, Al など添加すると、1つの中間金属酸化物による酸素多面体構造 (MO_x) と 1つの PO₄ ユニットの結合した Q¹ 構造に類似する PO₄ ユニットの (Q^{1(M)}) が増加することでプロトン易動度が低下する傾向となった¹²⁾。この知見のみからでは、可能な限り Q¹ ユニットの含まない、すなわち、重合度の高い構造を形成することが望ましいと思われるが、実際にはそうならないこともわかっている。xHO_{1/2}-WO₃-8NbO_{5/2}-5LaO_{3/2}-(86-x)PO_{5/2} のガラスにおいて、O/P 比が 3.27~3.60 (x=28, 32, 35, 38 および 40) の範囲で重合度を変化させた際の、プロトン易動度の組成(重合度)依存性を調べた。Q¹ ユニットの量のみを考慮すると、重合度が増加 (x が減少) するに従いプロトン易動度は増加すると思われるが、実際には x=38 でプロトン易動度は極大となり、x がそれ以下の組成

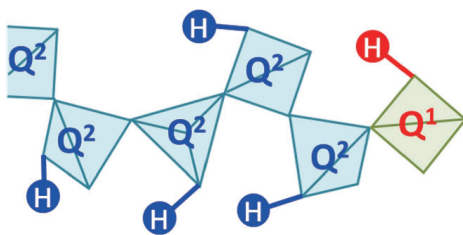


図 2 リン酸塩ガラス骨格構造の模式図。Q¹ はチェーンの末端 PO₄ ユニットの末端 PO₄ ユニット、Q² はチェーン内 PO₄ ユニットの示す。

で易動度は低下に転じた。この時、重合度が大きくなるに従い O-H 結合強度は弱くなったにも関わらず、プロトン伝導の活性化エネルギーが大きくなっており、プロトンの解離ではなく拡散の障壁が重合度の増大とともに増大したことを示している。このことから、ガラスの骨格構造には、プロトンの解離と拡散の障壁がバランスする適切な重合度が存在することが良くわかる。

プロトンの解離と拡散双方の障壁の変化が反映される現象として、ガラスの熱膨張係数とプロトン伝導度の活性化エネルギーの相関が観測されている¹⁹⁾。図 3 に 36H ガラスのプロトン伝導の活性化エネルギーと熱膨張係数の温度依存性を示す。

温度が上がると活性化エネルギーは増加するが、これは熱膨張により酸素原子間の距離が離れ水素結合が弱くなるために、O-H 結合が強くなりプロトンの解離の障壁が大きくなったことによる。一方、ホッピング伝導の式、 $\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp(-Ea/k_B \cdot T)$ での前指数因子 σ_0 は、200 °C では 50 °C の 10⁴ 倍にも達する。これはジャンプ頻度の増大によるものとして理解され、熱膨張により拡散経路の鞍点が広がり、拡散の障壁が低下したため生じた現象と推察している。このように、成分原子間での電子の授受とそのバランスやリン酸塩網目構造の重合度により、O-H 結合の強さが制御でき、リン酸塩網目構造は、プロトンの移動時の障壁も変調できることがわかってきた。プロトンの解離と拡散の双方を考慮した構造および組成の設計が巧くいくと、高いプロトン易動度が必ずや達成できる。

このような知見を集積しつつ、これまでに種々のプロトン伝導性リン酸塩ガラス(表 1)を作製しプロト

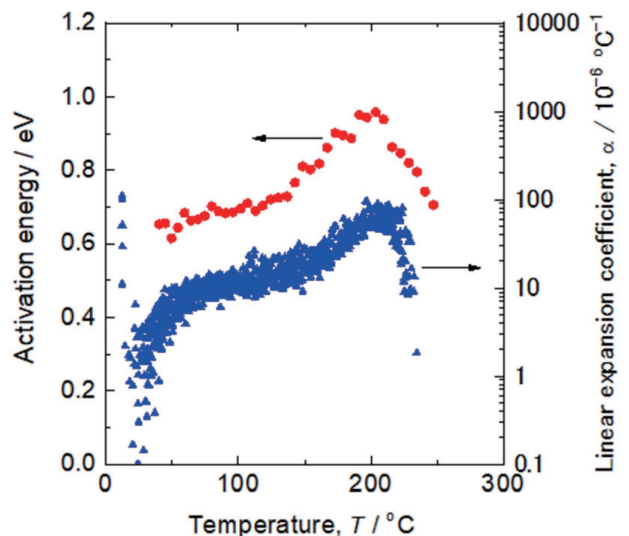


図 3 プロトン伝導度の活性化エネルギーと線熱膨張係数の温度特性¹⁹⁾

ン伝導度を測定してきた (図4)。その結果、構造の熱的安定性とプロトン易動度に以下の相関が見えてきた。これまでにAPS法で作製した種々のガラスについてプロトン易動度を整理してみると¹⁶⁾、例えば200℃といった特定温度でのプロトン易動度は $10^{-14} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の8桁もの範囲にあるものの、ガラス転移点でのプロトン易動度は $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の2桁の範囲に収まる。このことはガラスの構造緩和にプロトンの移動(拡散)が大きく関わっていることを示しており興味深い。一方、ガラス転移点での易動度は、ガラスの組成をパラメータとした式を用いて記述することも示されている¹⁸⁾。現在はこの関係を利用して、

表1 APS法で作製したリン酸塩ガラス

No.	ガラス組成	Ref.
1	$38\text{HO}_{1/2}-\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-48\text{PO}_{5/2}$	15
2	$36\text{HO}_{1/2}-4\text{NbO}_{5/2}-2\text{BaO}-4\text{LaO}_{3/2}-4\text{GeO}_2-\text{BO}_{3/2}-49\text{PO}_{5/2}$	2
3	$35\text{HO}_{1/2}-\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-51\text{PO}_{5/2}$	15
4	$35\text{HO}_{1/2}-5\text{BaO}-3\text{NbO}_{5/2}-3\text{LaO}_{3/2}-2\text{GeO}_2-2\text{BO}_{3/2}-50\text{PO}_{5/2}$	14
5	$32\text{HO}_{1/2}-\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-54\text{PO}_{5/2}$	15
6	$30\text{HO}_{1/2}-12\text{SiO}_2-58\text{PO}_{5/2}$	20
7	$35\text{HO}_{1/2}-\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-3\text{AlO}_{3/2}-48\text{PO}_{5/2}$	13
8	$25\text{HO}_{1/2}-3\text{MgO}-7\text{DyO}_{3/2}-3\text{GeO}_2-62\text{PO}_{5/2}$	21
9	$22\text{HO}_{1/2}-3\text{NaO}_{1/2}-2\text{LaO}_{3/2}-10\text{GeO}_2-63\text{PO}_{5/2}$	17
10	$28\text{HO}_{1/2}-\text{WO}_3-8\text{NbO}_{5/2}-5\text{LaO}_{3/2}-58\text{PO}_{5/2}$	15

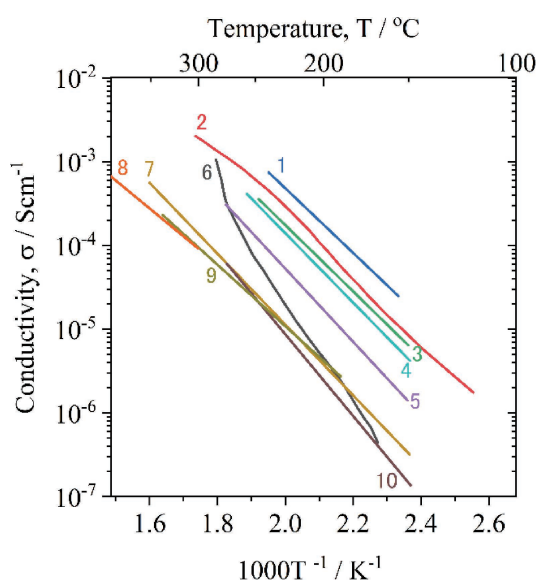


図4 APS法で作製したリン酸塩ガラスのプロトン伝導度(図中の添え字は表1のガラス組成と対応)

ガラス転移点とプロトン易動度を予測しながら、プロトン伝導度と熱安定性のより一層の向上に取り組んでいる。

5. 燃料電池セル作製と発電特性

APS法で作製した36Hガラスは、水素、水蒸気および酸素濃淡電池の起電力による静的な評価だけでなく、水素ポンプのファラデー効率による動的な評価からもプロトン輸率が1であることが確認されている²²⁾。プロトン伝導の経時安定性については、36Hガラスの場合、280℃の乾燥水素雰囲気中では、500時間にわたってプロトン伝導度が低下しないことが確認されており、この温度までは脱水によるプロトンの脱離は起きないことも示されている²⁾。カソードにPt、アノードにPdを用いた電解質支持型のセル(図5(a))は高いプロトン輸率を反映し燃料電池動作雰囲気において、理論起電力に近い開回路起電力(1.14V)を示しており、このガラスが燃料電池の電解質として高いポテンシャルを持つことは間違いない。

出力密度の高い燃料電池セルを作製するには、電解質の薄板化や薄膜化による電解質抵抗の低減が必須である。ガラスはさまざまな方法で薄板が作製でき、この点でも優れた材料といえる。著者らのグループではホットプレス成形²³⁾を採用し、アノードとなるPd箔上に16~30μmの薄板ガラス電解質を搭載したセル(図5(b))で燃料電池試験を進めている。現状では、Pt系のカソードを用い、水素と酸素をアノードとカソードにそれぞれ流すことで、 13.1 mWcm^{-2} の出力密度を280℃で得ている(図6)。カソードの電極抵抗が大きいこと出力密度は今のところ小さいが、電解質のプロトン伝導度の向上に加え電極材料の開発にも取り組み、高出力化を目指している。

(a)電解質支持型セル



(b)電極支持型セル

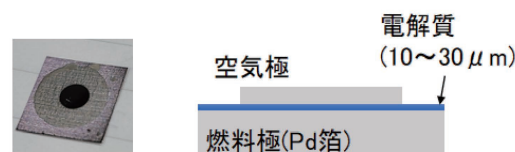


図5 リン酸塩ガラス電解質を用いた燃料電池セル

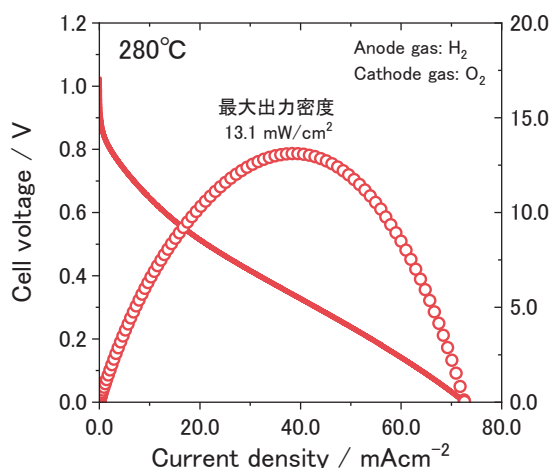


図6 Pd箔電極支持型ガラスセル(電解質厚み34 μm)にPt系触媒電極を用いた燃料電池特性

6. まとめ

本稿では、プロトン伝導性リン酸塩ガラスについてアルカリ-プロトン置換法による作製方法から、組成制御によるプロトン易動度向上の指針、電気化学デバイスへの使用のためのプロセスと現状の課題を述べた。

APS法により作製されるプロトン伝導性リン酸塩ガラスは従来のプロトン伝導体にはない無加湿で作動できる利点などを有することから、次世代燃料電池の実現の鍵を握る材料であると期待している。中温域でのプロトン伝導性電解質は、燃料電池だけでなく、電気化学的な触媒反応デバイスでも渴望されており²⁴⁾、APS法で作製するリン酸塩ガラスでしか実現できない応用展開の道も拓きたいと考えている。

謝辞 本研究は「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の共同研究プログラムの助成(No.20214016, 20224015)を受けたものです。また、本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業:JPNP20003)の結果得られたものです。関係各位にここに謝意を表する。

注

*1 ガラス構造の表記法として網目構造を形成するユニットの架橋酸素数を n として Q^n が一般的に用いられる。

文献

- 1) T. Ishiyama, T. Yamaguchi and T. Omata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130**, 1-9 (2022).
- 2) T. Yamaguchi et al., *J. Mater. Chem. A*, **6**, 23628-23637

- (2018).
- 3) T. Ishiyama et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3940 (2014).
- 4) H. Namikawa and Y. Asahara, *J. Ceram. Assoc., Jpn.*, **74**, 205-212 (1966).
- 5) A. Naruse, Y. Abe and H. Inoue, *J. Ceram. Assoc., Jpn.*, **76**, 36-50 (1968).
- 6) Y. Abe, H. Hosono, Y. Ohta and L. L. Hench, *Phys. Rev. B*, **38**, 10166-10169 (1988).
- 7) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga and L. L. Hench, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 144-147 (1996).
- 8) H. Sumi, Y. Nakano, Y. Fujishiro and T. Kasuga, *Solid State Sci.*, **45**, 5-8 (2015).
- 9) T. Ishiyama et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, E143-E147 (2013).
- 10) T. Ishiyama et al., *Solid State Ionics*, **262**, 856-859 (2014).
- 11) T. Ishiyama et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 13640-13646 (2015).
- 12) T. Yamaguchi et al., *Solid State Ionics*, **275**, 62-65 (2015).
- 13) T. Yamaguchi et al., *Solid State Ionics*, **288**, 281-285 (2016).
- 14) T. Yamaguchi et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 12385-12392 (2017).
- 15) T. Yamaguchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 29669-29675 (2017).
- 16) T. Omata et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 10744-10749 (2019).
- 17) T. Omata et al., *J. Mater. Chem. A*, **9**, 20595-20606 (2021).
- 18) T. Omata et al., *RSC Adv.*, **11**, 3012-3019 (2021).
- 19) T. Ishiyama et al., *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 34517 (2022).
- 20) T. Omata et al., *ChemPhysChem*, **23**, e202100840 (2022).
- 21) A. Miyazaki et al., *J. Non. Cryst. Solids*, **541**, 120064 (2020).
- 22) T. Ishiyama et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 24977-24984 (2019).
- 23) I. Suzuki et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 16690-16697 (2020).
- 24) JST 戦略プロポーザル CRDS-FY2017-SP-04「反応・分離を技術革新する電子・イオンの制御科学」。

筆者紹介



石山 智大(いしやま ともひろ)

2014年3月 大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 博士後期課程修了 学位 博士(工学)。2014年4月より 現所属 産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 燃料電池材料グループ 特別研究員、研究員を経て2019年9月より 省エネルギー研究部門 エネルギー変換技術グループ 主任研究員。
[連絡先] 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 産総研つくば中央 第五事業所
E-mail: tomohiro.ishiyama@aist.go.jp



小俣 孝久(おまた たかひさ)

1994年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻博士後期課程修了 学位 博士(工学)。1994年4月~1996年3月 神奈川工科大学助手 1996年4月~2016年3月 大阪大学 助手、講師、准教授を経て2016年4月より 東北大学多元物質科学研究所 教授。
[連絡先] 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学多元物質科学研究所
E-mail: takahisa.omata.c2@tohoku.ac.jp