

2011年3月修了 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 修士論文要旨
構造制御による高プロトン伝導性リン酸ガラス-セラミックス複合電解質の合成と
界面効果の検討

096665 坂本 良輔
指導教員 大友順一郎 准教授

Key words: proton conductor, glass-ceramics, phosphate,

1. 緒言

今日、環境問題やエネルギー危機を受けて水素を利用した電気化学デバイスの開発が進められている。その一つの固体酸化物形燃料電池は、800℃付近の高温域で作動するため発電効率が高く、最近では50%以上の発電効率(：低位発熱量換算)も報告された高効率発電デバイスであり^[1]、大きな注目を集めている。高い発電効率に加え、白金などの貴金属触媒が必要なく、また天然ガスなど多様な燃料を改質せず直接利用できるといったメリットを有するが、高温作動ゆえに耐久性が低く、また不純物相の形成や高耐熱性材料の使用によるコストの増加などの問題を抱えている。また、酸化物イオンを電荷担体とするため、発電時に燃料極側で水が生成し、燃料希釈による効率の低下が免れないシステムとなっている。これより、作動温度を500~600℃の中温域に設定し、プロトン伝導性電解質材料を用いて燃料極側での水の生成を防ぐことで、さらに高効率な発電デバイスの開発が期待できる。

そこで、本研究では中温域において優れた性能を示す新しい電解質材料の合成を目指し、プロトン伝導性リン酸ガラス-セラミックスに着目した。プロトン伝導性リン酸ガラスは、ガラスゆえに加工性が高く、薄膜化、ファイバーなどガラス固有のプロセッシングを有し、用途に応じた形状に成形できるため、デバイス設計が大いに有利になると期待できる。

2. 目的および研究方針

本研究では、中温域で用いる高プロトン伝導性固体電解質材料の合成を目的として、新規リン酸ガラス-セラミックス複合電解質に着目した。特に、主にPから成るガラスネットワーク中に、図1(a)のように結晶粒子が分散した構造を有する材料の合成を目指した。

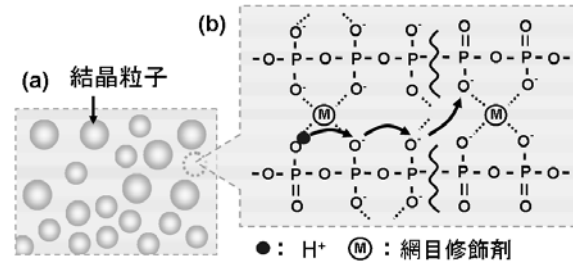


図1 本研究が目指すガラス-セラミックスの構造図

2.1 材料設計: ガラスネットワークの指針

図1(b)に、リン酸ガラス中のプロトンの伝導機構を示す。リン酸ガラス中にアルカリ土類元素などの網目修飾剤を添加すると、図のようにM-O-P結合と共に非架橋酸素(以下:NBO)が形成される。プロトンはこのNBOをアクセプターとしてリン酸ガラス中をホッピング伝導する^[2]ため、高プロトン伝導性を得るにはPを多く含む組成が望ましい。しかし、P-O-Pの結合強度は弱く、Pの多い組成では結合の破断によってガラスネットワークが容易に崩壊することが懸念される。そこで本研究では、Pを多く含み、かつ結晶化を示すガラスの組成およびその合成方法を検討した。

2.2 構造制御: 結晶化

本研究では、ガラス転移点近傍におけるガラス相から結晶相への転移に伴うイオン伝導特性の変化について、その関係性を定量的に評価することを目指した。構造変化に伴うイオン伝導特性の特異な上昇はいくつか報告されているが^[3]、その関係性について具体的な定量評価を行った報告は極めて少ない。そこで、結晶化に伴うガラスの自己組織化に注目し、有効媒質理論および平均二乗変位を用いて構造変化がガラス電解質のイオン伝導特性に及ぼす影響の評価を行った。

3. 実験方法

ガラスの合成は溶融急冷法およびゾル-ゲル法により行った。溶融急冷法の合成条件を表 1 に示す。原料は、TiO₂、MgO、SnO、H₃PO₄ (85%)、SrCO₃、La₂O₃ を用いた。所定の割合で原料を混合して坩堝に混合物を封入し、試料をマuffle炉にて 10 min⁻¹ で T まで昇温し、t h 熱処理した。得られた溶融物を銅板にキャストして急冷した。

ゾル-ゲル法では原料に Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (TTIP)と PO(OH)₂(OBUⁿ)-PO(OH)(OBUⁿ)₂ の 1 : 1 混合物 (Bu-P) および PO(OCH₃)₃ (TMP) を用いた。Bu-P を用いる場合は、グローブボックス内で乾燥雰囲気のもと合成を行った。TTIP と 2-プロパノール (IPA) を表 2 の割合で混合し、混合物を攪拌しながら TMP または Bu-P を滴下 (15 ml h⁻¹) した後、1 h 室温で放置した。次に表 2 に示す組成の調整液を、混合物を攪拌しながら滴下 (20 ml h⁻¹) した。数分後に湿潤ゲルとなり、乾燥処理を施すことで乾燥ゲルとした。最後に O₂ 雰囲気下でゲルを 600 まで熱処理してガラスを得た。

得られた試料のガラス転移点および結晶化温度など試料の熱挙動を、熱重量/示差熱分析法 (TG/DTA) により測定し、構造解析を赤外分光法 (IR) により行った。また、X 線回折法 (XRD) により試料の同定を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) により試料の構造観察を行った。

試料の導電率は二端子法による交流インピーダンス測定により求めた。測定装置の模式図を図 2 に示す。直径 8~12 mm、厚さ 1 mm 程度のガラスまたはガラス粉末ペレットの両面に電極としてカーボンペーストを塗布して金板で挟み、インピーダンスアナライザーに繋いで測定を行った。温調に繋がれた管状炉にて温度調節を行い、試料の導電率の温度依存性を調べた。測定周波数は 10 Hz~10 MHz、雰囲気は Ar を流し乾燥雰囲気を保った。

4. プロトン伝導性リン酸ガラスの合成

4.1 合成法の検討

本研究ではまず、一般的なガラス合成法である溶融急冷法を採用した。組成と熱処理温度を主な合成条件として、3 つに分類した合成法から目的とするガラスの合成に最適な条件を探索した。

液相温度以下縮重合法 (CPPBLT) は、573 K 以上で H₃PO₄ が転移して生成するメタリン酸が、金属塩をよく溶かすことを利用したガラス合成法であり^[4]、低温で P を多く含む組成のガラスを合成できる。そのため、図 3 のように高い導電率が得られ、また図 4 の IR 測定結果では、NBO およびプロトンに対応するピークが観測され、高い導電率を反映した結果を与えた。しかし、大部分を P から成る組成であるために潮解性を示し、また熱処理により結晶化は示さなかった。そこで結晶化挙動を示すように、P の割合が少ない組成でも低温合成が可能な 60SnO-40P₂O₅ ガラスに着目したが、IR 測定結果から NBO の消失と共に Sn-O-P の構造が確認され、結果として導電率は低くなった。

表 1 溶融急冷法による合成条件

分類	組成	T [°C]	t [h]
高温溶融急冷	35TiO ₂ -35MgO-30P ₂ O ₅	1350	2
CPPBLT	30SrO-70P ₂ O ₅	700	0.5
	9SrO-3La ₂ O ₃ -9SnO-79P ₂ O ₅	600	0.5
低融点	60SnO-40P ₂ O ₅	600	0.5

表 2 ゾル-ゲル法の合成条件

原料	TMP	Bu-P
組成	50TiO ₂ -50P ₂ O ₅ 60TiO ₂ -40P ₂ O ₅	50TiO ₂ -50P ₂ O ₅
IPAの割合 [mol / TiO ₂ 1mol]	12	10
調整液 [mol / TiO ₂ 1mol]	H ₂ O : IPA : HNO ₃ : 8 : 12 : 0.20	H ₂ O : IPA : Bu-OH : 4 : 2.7 : 2.9

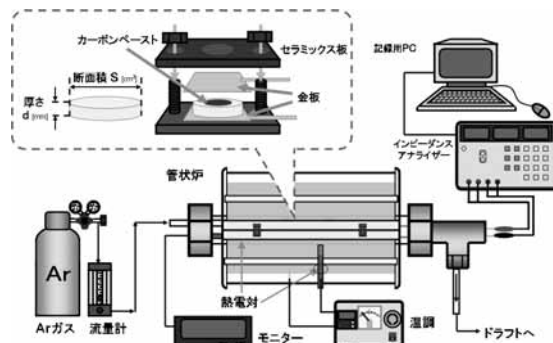


図 2 導電率測定装置模式図

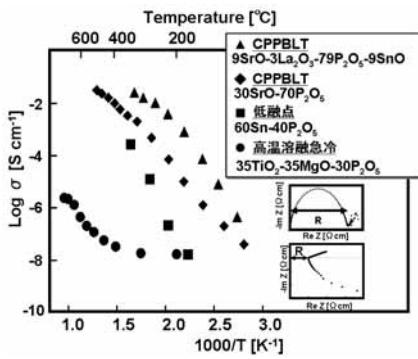


図 3 合成法別試料の導電率温度依存性

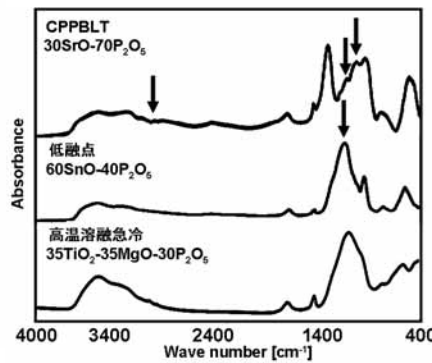


図 4 合成法別試料の IR 測定結果

表 3 IR 測定の主要ピーク

CPPBLT [cm ⁻¹]	ピーク同定
1002	NBO
1098	NBO
2900	-OH ⁺
低融点 [cm ⁻¹]	
1119	Sn-O-P

高温溶融急冷ガラスでは、低融点ガラスと似た形のグラフが得られ、NBO は観測されなかった。また、1350 の高温熱処理によりプロトン濃度が小さく、低い導電率を示したものと考えられる。

これより、P が少ない組成では M-O-P 結合の形成と共に NBO が消失するため、高い導電率を得るには金属元素に対し P の割合の多い組成のガラスを低温で合成する必要がある。そこで、このような組成のガラスの結晶化を図るため、結晶核形成能が高いとされる Ti^[5]を含む TiO₂-P₂O₅ ガラスに着目し、CPPBLT による合成を試みた。しかし、低温域では混合物は溶融せず、同組成のガラスは得られなかった。これより、溶融急冷法とは異なる機構の合成法を用いる必要があると考えた。

そこで、本研究では組成選択の自由度が高いゾル-ゲル法を採用した。以下では、ゾル-ゲル法の反応機構を考慮して行った原料の選定と、合成したガラスに関して行った評価について述べる。

4.2 原料の選定とキャラクターゼーション

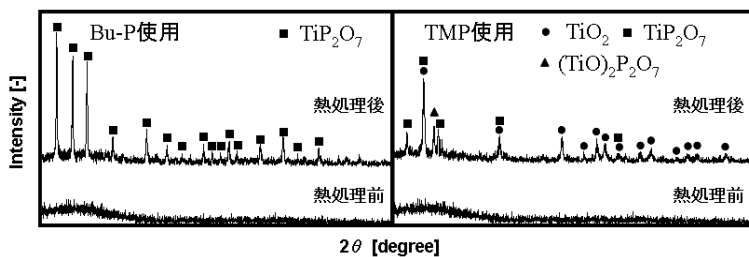


図 5 TMP および Bu-P を用いたガラスの熱処理前後の XRD 測定結果

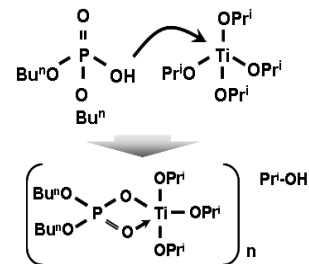


図 6 Bu-P と TTIP の反応中間体

TMP ガラス (50TiO₂-50P₂O₅) と Bu-P ガラス、および TG/DTA 結果から得たそれぞれの結晶化温度でガラスを熱処理した試料の XRD 測定結果を図 5 に示す。TMP ガラスからは主に TiO₂ から成る相が生成したことから、縮重合反応における TMP の反応性は低くガラスの合成過程で分相したために、P の損失が起きたと考えられる。そこで、Bu-P は TTIP と図 6 のような中間体を作る^[6]ことから、これを原料に用いて P の損失を防ぐことを考えた。その結果、Bu-P を用いたガラスから TiP₂O₇ の単相を得ることに成功した。これは、P が縮重合過程で分相せずにガラスネットワークの形成に寄与したことを示唆する。これより、ゾル-ゲル法により P を多く含む TiO₂-P₂O₅ 系ガラスが合成できる可能性が示された。

4.3 導電率測定結果

Bu-P を用いたガラスは、バルク体での合成を達成していないため、導電率評価はバルク体の合成に成功した TMP ガラスについて行った。図 7 に、TMP を用いた 60TiO₂-40P₂O₅ ガラスの導電率温度依存性を示す。図より、580 付近から導電率が特異な上昇を示し、656 で 1.06 × 10⁻⁵ Scm⁻¹ を与えた。始めと同じ傾きで上昇し続けた場合の、656 における導電率を 'とす

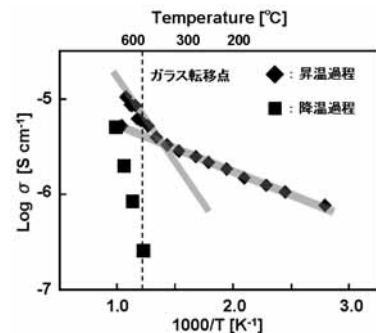


図 7 ガラス試料の導電率温度依存性

ると、得られた結果 σ_{max} は σ' に対し 3 倍増加した。傾きの変化は TG/DTA 測定よりガラス転移点に近い温度で始まったことから、構造変化に伴いイオン伝導特性が変化したと考えられる。

5. 構造変化が導電率に及ぼす影響の検討

5.1 平均二乗変位

TMP ガラスの導電率の増加を、構造変化と結び付け定量的に評価するにあたり、イオン伝導の微視的挙動に焦点を当て平均二乗変位を算出した。線形応答理論より、平均二乗変位は次式で表される^[7]。

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{12 k_B H_R T}{N_V q^2 \pi} \int_0^t dt' \int_0^\infty \frac{\sigma'(\nu)}{\nu} \sin(2\pi\nu t') d\nu \quad (5.1)$$

k_B : ボルツマン定数 H_R : Haven 比 N_V : イオンの数密度 q : 電気素量

交流インピーダンス測定より得た導電率の周波数依存性に対して行ったフィッティングと式(5.1)より平均二乗変位を温度別に算出し、図 8 を得た。平均二乗変位はガラス転移点の前まではほぼ横這いの値を示したが、ガラス転移を超えた温度域では値が減少した。これより、ガラス転移点近傍での構造変化により、材料全体で平均してプロトンの移動度が促進されたと考えられる。すなわち、導電率の特異な上昇は、プロトンの移動度を促進する相の形成によることが示唆された。

5.2 有効媒質理論

図 5 と同様に、60TiO₂-40P₂O₅ ガラスでは結晶化により主に TiO₂ が生成したことから、5.1 節で示された移動度の高い相の形成は、結晶相を除く残存したガラス相で起きたと考えられる。そこで、具体的に構造を提案するため、図 9 のように結晶粒子の表面に高イオン伝導層が形成されたと仮定し、この仮定の妥当性を示すために有効媒質理論を用いた。

有効媒質理論は次式で表される^[8]。

$$(1 - v_c) \frac{\sigma_m - \sigma_0^a}{\sigma_0^a + (1/p_c - 1)\sigma_m} + v_c \frac{\sigma_m - \sigma_c^a}{\sigma_c^a + (1/p_c - 1)\sigma_m} = 0 \quad (5.2)$$

高イオン伝導相の厚み d を固定し、その他パラメーターを設定することで、実験結果と同様に導電率は結晶化と共に増減を示した。これより、導電率の特異な上昇を結晶粒子の表面に形成された高伝導層の寄与として扱うことの妥当性が示された。これを踏まえ、今後は結晶粒子の体積分率と粒子径の制御を行うことで、高伝導層の厚み d やその導電率 σ_i 等の物性値を算出できる可能性が示唆された。

6. 結論

ゾル-ゲル法により、Bu-P を原料に用いることで 50TiO₂-50P₂O₅ ガラスの合成に成功し、P を多く含む TiO₂-P₂O₅ 系ガラスの合成の指針が立てられた。また、TMP ガラスではガラス転移点近傍で導電率の特異な上昇を観測した。平均二乗変位の計算結果から、ガラス転移点を超えてプロトンの移動度を促進する相が形成されている可能性が示唆された。また、実験結果と有効媒質理論によるモデル計算から、結晶粒子の表面に高伝導層が存在し、それが新たなネットワークを形成したことで導電率が増加したことが示唆された。

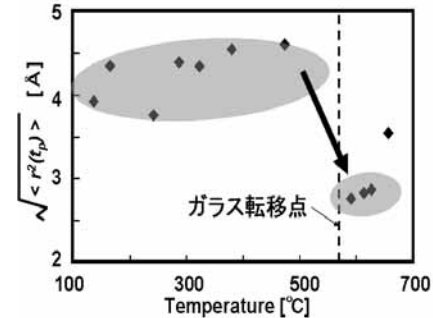


図 8 平均二乗変位の温度依存性

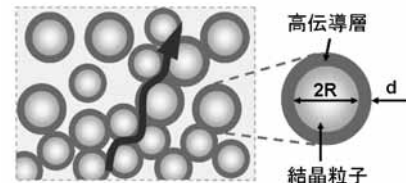


図 9 高伝導層に覆われた結晶粒子とネットワーク

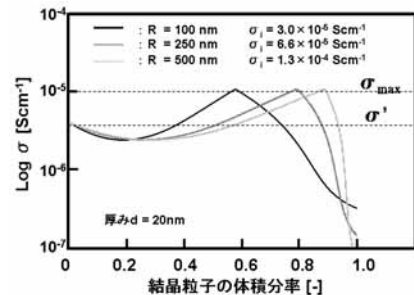


図 10 有効媒質理論によるモデル計算結果

<参考文献> [1]Richard, P. et al., ECS Transactions, 25(2), 231 (2009). [2]Yoshihiro A., et al., J. Electrochem. Soc. 143, 144 (1996). [3]Cao Shixun, et al., Solid State Ionics 45, 223(1991). [4]京都大学 Sumi Hirofumi 学位論文 [5]Ma Mingsheng, et al., J. Non-cryst. Solids. 354, 5395 (2008). [6]K. Noda et al., Chem. Mater. 9(10), 2174 (1997). [7]B. Roling, et al., Phys. Rev. B 63, 214203 (2000). [8]Ce-Wen Nan, et al., Mater. Sci. Eng. B10, 99 (1991).