

智と技術の見本市



# ポリアニオンエンジニアリングによる 新規高プロトン導電体の創出



2019.9.13

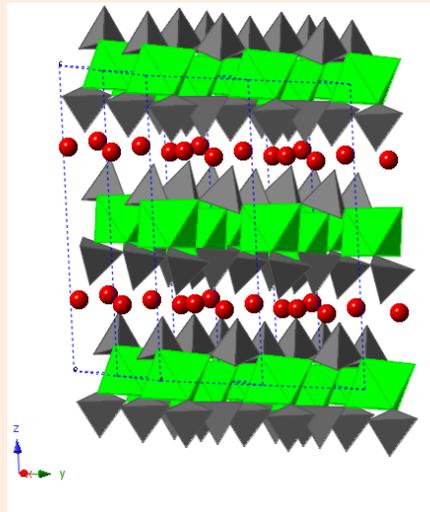
工部 応用化学学科

特任講師 松田 泰明

# 無機系プロトン導電体

無機固体: 固体中のプロトンの制御は材料開発の難しい課題. プロトン導電体の種類も少ない.

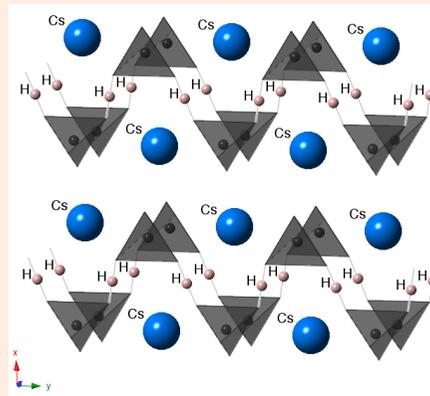
水を含む系  
( $Zr(HPO_4)_2 \cdot yH_2O$ など)



$Zr(HPO_4)_2 \cdot yH_2O$ の構造.

100°C未満で高プロトン導電率  
脱水による性能の低下

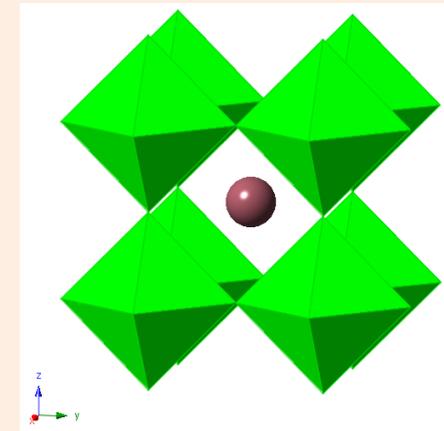
プロトンを含む系  
(無機固体酸 $CsHSO_4$ など)



$CsHSO_4$ の構造.

150°C付近の狭い温度域で  
高プロトン導電率  
機能発現に相転移が必要.

プロトンが外部から  
供給される系



ペロブスカイトの構造.

600°C付近でプロトン導電率  
低温作動が困難.

既存のプロトン導電体: 作動温度の狭さに共通の課題をもつ.

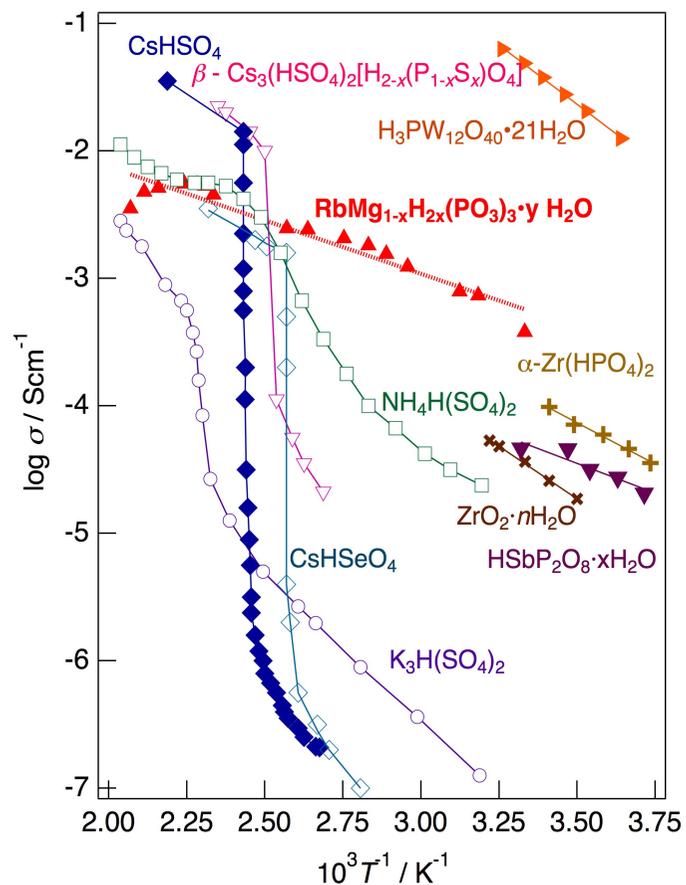
作動温度の広いプロトン導電体の開発:

強固な骨格とプロトンの高速拡散経路を併せもつ物質の探索から始めた. 2

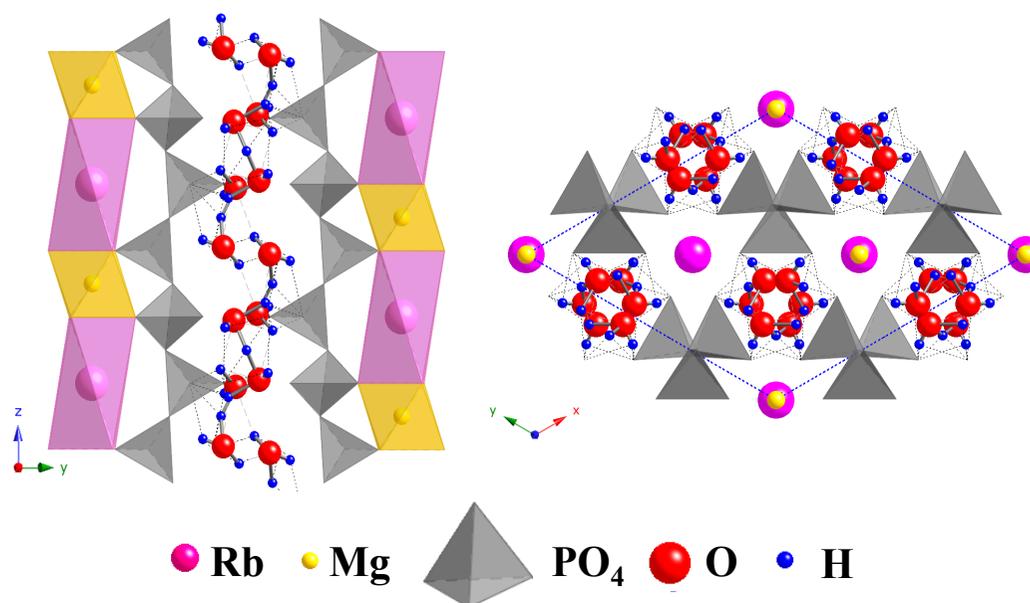
# これまでの研究

価数とイオン半径の異なる陽イオンを組み合わせ、様々な構造のリン酸塩を探索。  
 $\text{PO}_4$ 四面体が連結した鎖をもつリン酸塩がプロトン導電体として適することを見出した。

プロトン導電率の比較.



$\text{RbMg}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造.



プロトン導電体として新しい結晶構造.

室温から300°Cの広い温度域で高プロトン導電率を発現.

Y. Matsuda, et al., *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15544 (2013).

# トンネル型リン酸塩の合成

独自の設計指針で新規プロトン導電体を開発.

## 安価な原料

→ アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩  
やリン酸水溶液など

## 簡易な合成手法

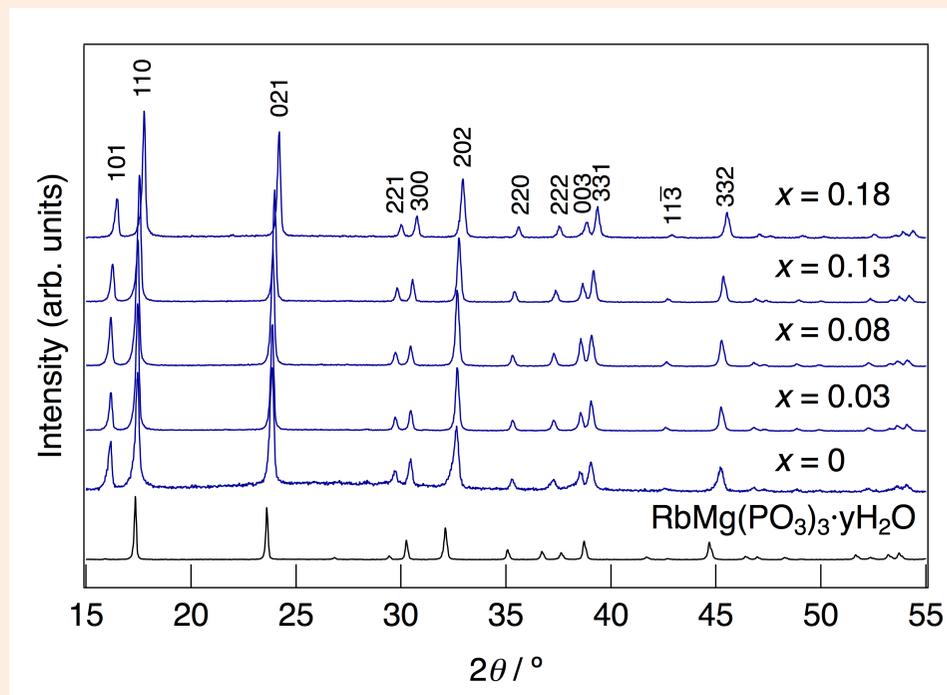
→ 混ぜて焼くだけ

## 低温合成

→ 300°C付近での焼成

## 多様な構成元素

→ 構成元素や組成の最適化による  
プロトン導電特性や熱安性の  
向上が可能.

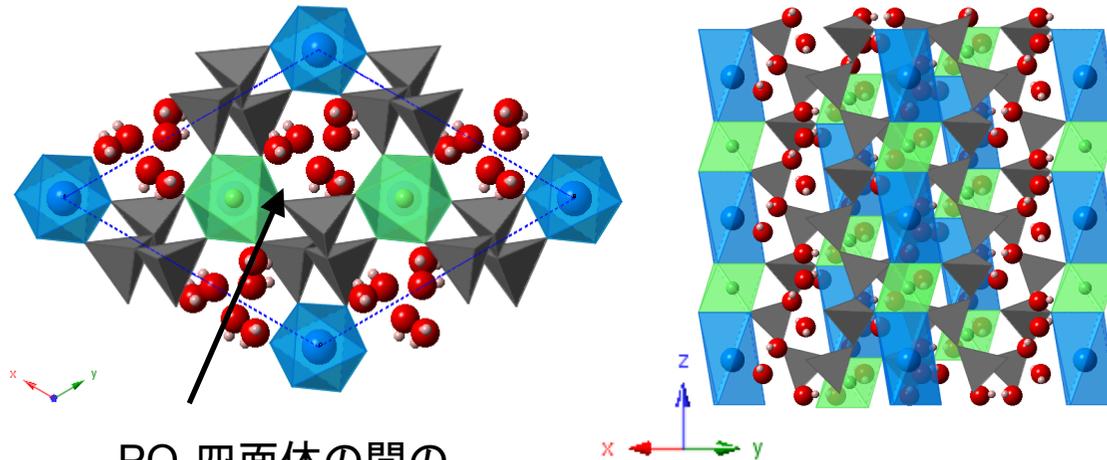


新たに合成したトンネル型リン酸塩  
 $\text{KMg}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のX線回折図形.

簡易な合成手法なので、量産化も容易。  
新規物質なので、プロトン導電体としての伸びしろも大きい。

# トンネル型リン酸塩の結晶構造

## 一次元のトンネル型の骨格



PO<sub>4</sub>四面体の間の  
トンネル内に水分子が存在



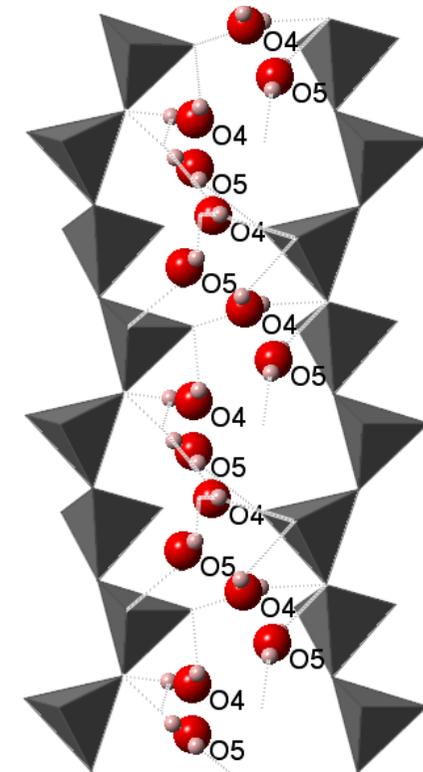
### トンネル型骨格:

KO<sub>6</sub>八面体とMgO<sub>6</sub>八面体鎖とPO<sub>4</sub>四面体鎖が形成.

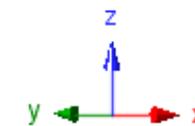
### プロトンの拡散経路:

トンネル内の水分子鎖の形成する水素結合ネットワーク.

## プロトンの拡散経路



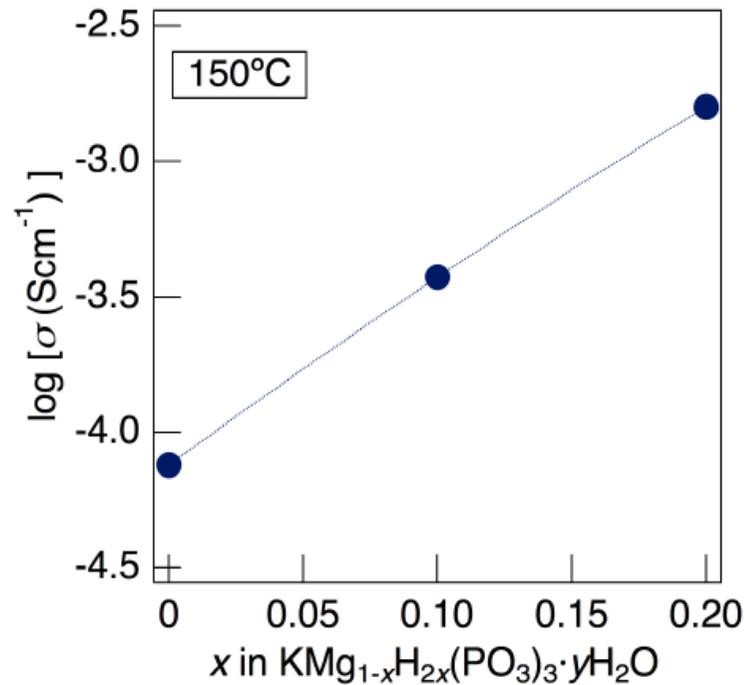
水分子鎖を介して  
プロトンが高速拡散



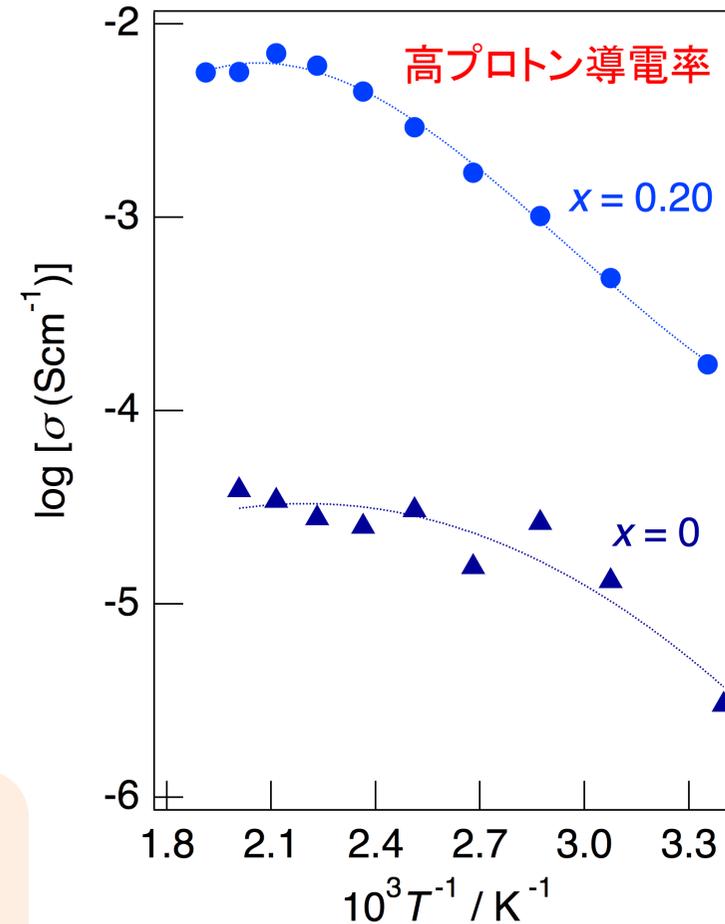
ミトコンドリア内の水素チャネルに  
類似したトンネル構造をもち、  
独特の機構でプロトンが高速拡散する!

# トンネル型リン酸塩のプロトン導電特性

組成とプロトン導電率  
- 窒素雰囲気下 -



プロトン導電率の温度依存性  
- 無加湿Arガス気流中 -

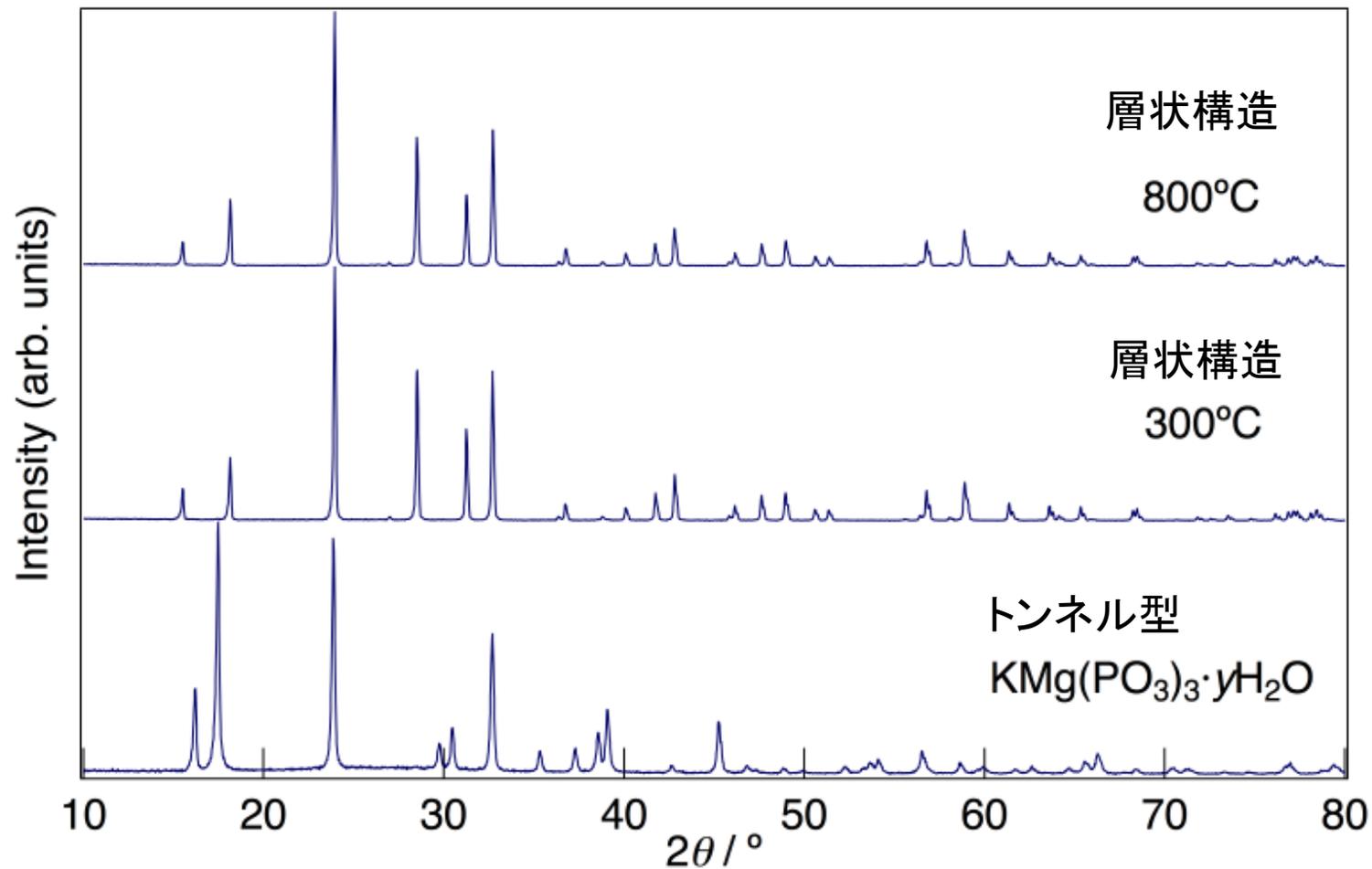


プロトンの導入によるプロトン導電率の向上.

100 - 250°Cの温度域で

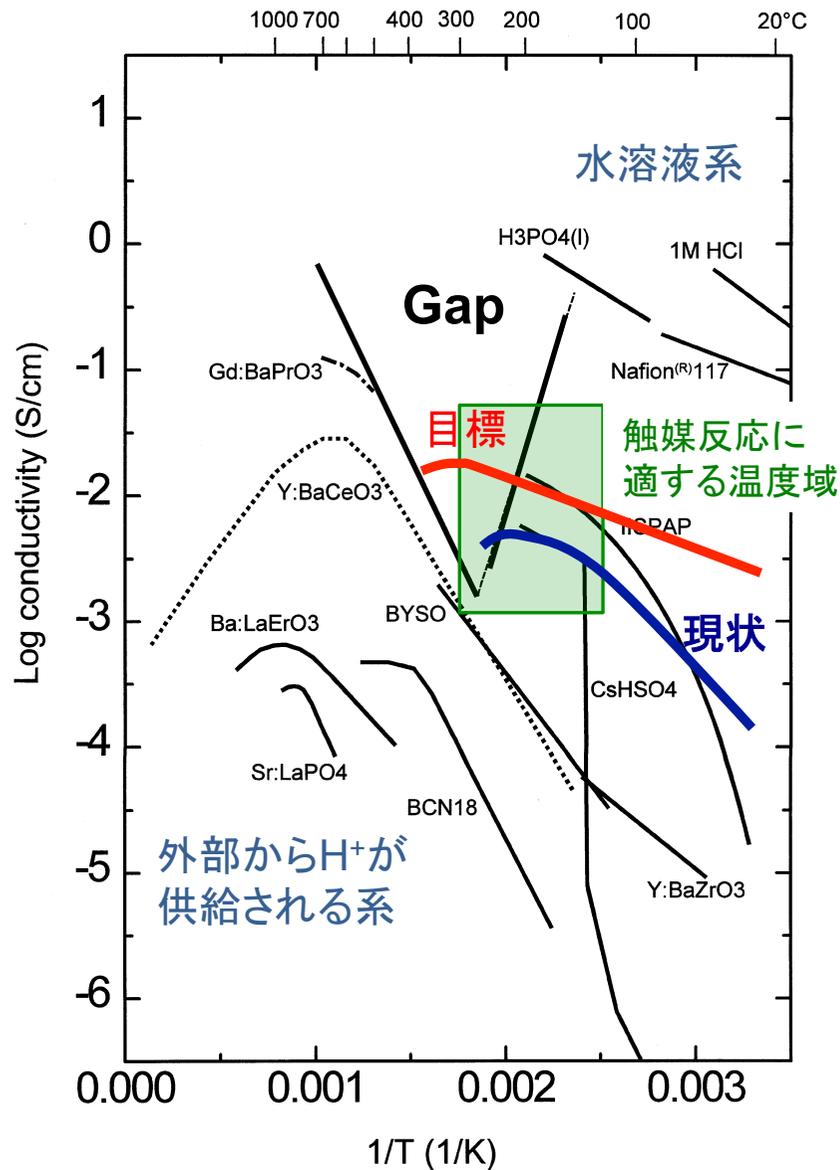
**10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup> を超えるプロトン導電率の発現.**

# トンネル型リン酸塩の課題



脱水反応により、300°C付近で導電率の低い構造に変化する。

# トンネル型リン酸塩の展開



Truls Norby, *Solid.State.Chem.*, 125, 1(1999).

現状:

触媒反応に適する温度域(150 - 300°C)で  
10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup> 以上の高プロトン導電率を達成.

目標とする物質と課題解決の糸口:

室温から500°Cまで作動するプロトン導電体

- ① 元素置換による構造の安定化  
→ 500°C付近まで安定な物質の発見
- ② 過剰プロトン量の最適化による  
プロトン導電特性の向上  
(目標: 10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>の達成.)

期待される用途:

新しい燃料電池のプロトン固体電解質  
水素分離膜、固体酸触媒材料 など