

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840007

研究課題名（和文）水素結合型プロトン伝導体の相転移とプロトン伝導メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study of mechanisms of protonic conduction and phase transition in hydrogen-bonded protonic conductors

研究代表者

鬼柳 亮嗣 (KIYANAGI RYOJI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50521770

研究成果の概要（和文）：高温で超プロトン伝導性を示すプロトン伝導体における，プロトン伝導メカニズムに関して，結晶構造の観点から研究を行った．中性子を用いた高温での構造解析の結果，プロトンが伝導する様子を捉えることに成功した．これより，プロトンの伝導経路が明らかとなり，プロトンは隣り合うプロトンの位置を経由しながら2次元的に移動していることが明らかとなった．また，隣り合うプロトンの位置の間には，準安定位置があり，そこを経由してプロトンが移動していることが明らかとなった．

研究成果の概要（英文）：A protonic conductor, which exhibits a high protonic conductivity at high temperature, was investigated from the structural aspects. The conducting proton was observed by means of neutron structure analyses and the migration path has been revealed. The proton migrates via neighboring proton sites showing a two-dimensional characteristic. Furthermore, there found a semistable site between the neighboring proton sites through which the protons are considered to move to the neighboring sites rather than directly jump to the ones.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	930,000	279,000	1,209,000
2010年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,920,000	576,000	2,496,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：プロトン伝導体，構造解析，中性子

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年，エネルギーや環境問題の観点から燃料電池が高い注目を集めており，燃料電池の基本構成要素となるイオン伝導体の研究・開発も盛んに行われている。

(2) イオン伝導体のうち，プロトンを伝導する固体プロトン伝導体は，水素を燃料とするタイプの燃料電池には欠かせないものである。

(3) 代表的な固体プロトン伝導体として高分子電解質，ペロブスカイト型酸化物，固体酸等が挙げられるが，それぞれの特徴により，利点や問題点が存在する。

(4) 高分子電解質の Nafion は既に商用利用されているが，100℃以下の温度でしか動作しない等，動作環境の制約が多い。

(5) プロブスカイト型酸化物は 600℃～1000℃の高温領域で高い伝導性を示すが，そ

の高温環境の安定した実現・維持等いくつかの課題がある。

(6) 近年は、より現実の生活に近い温度である  $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$  程度の中間温度領域で動作するようなプロトン伝導体の開発が期待されている。例えば、自動車での使用を考えると、この程度の温度での安定した動作が必要とされる。

(7) 固体酸と呼ばれる物質群は、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$  の温度領域で相転移を起し超プロトン伝導性を示すことが知られており、中間温度領域のプロトン伝導体として注目されている。

(8) 固体酸は内部に水素結合をもつ物質であり、元素の組み合わせによりいくつかの種類がある。それぞれの物質で基本的な構造は共通であり、室温において単斜晶系の空間群 ( $C2/c$ ) に属する。ただし、組成の違いにより、超プロトン伝導相への相転移温度や伝導度は異なる。

(9) 固体酸のプロトン伝導性を理解する上で水素結合の理解は欠かせないものであり、超プロトン伝導相への相転移に関しても水素結合が重要な役割を果たしていると考えられている。しかしながら、その水素結合の役割や、相転移発現の機構の詳細は、未だ明らかにされていない。

## 2. 研究の目的

(1) プロトン伝導性を示す固体酸のうち  $M_3H(XO_4)_2$  ( $M=\text{Rb, K, X}=\text{Se, S}$ ) で表される物質に着目し、そのプロトン伝導メカニズムを明らかにする。

(2) 特に、精密な構造解析を行うことにより、その相転移や水素結合の振る舞い、プロトン伝導性との関係を明らかにし、固体酸共通のプロトン伝導性の発現機構を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 精密な構造解析を行い、特に水素原子の振る舞いを詳細に調べるには、中性子を用いた構造解析が有効である。一般に構造解析はX線を用いて行うことが多いが、X線は水素原子に対して感度が低いため、水素原子を明瞭に捉えることができない。一方で、中性子は水素原子に対する感度が高く、水素原子を観察するのに非常に適している。

(2) 構造解析を行う場合、粉末法と単結晶法が存在する。一般的には簡便性が高い粉末法の利用が多いが、重複反射や選択配向の問題があり、精密構造解析を行うのは難しいとされる。一方、単結晶法は重複反射や選択配向の問題が無いいため、精度の高い解析が可能となる。

(3) 更に、中性子を用いて水素原子を含む

物質を粉末法により測定すると、水素原子からの大きな非干渉性散乱によりバックグラウンドが高くなり、良質なデータの測定が難しくなる。

(4) 本研究では、中性子を用いた単結晶法による構造解析を主要な方法として、固体酸中の水素原子 (プロトン) の振る舞いや、水素結合の詳細を調べた。

(5) まず、中性子回折実験を行うためには、大きな単結晶を準備する必要がある。日本原子力研究開発機構改造3号炉に設置してある中性子4軸回折計 (FONDER) では、単結晶構造解析を行うにはおおよそ  $2\text{mm}$  角程度の大きさの結晶が必要である。

(6) 対象とする固体酸は、蒸発法により合成・単結晶育成が可能であるが、大型単結晶の育成方法は確立していない。そこで、まずは単結晶育成の最適条件を探索するところから研究を開始した。

(7)  $M_3H(XO_4)_2$  で表される固体酸のうち  $M=\text{Rb, K, X}=\text{Se, S}$  の組み合わせにより合成される物質の大型単結晶育成条件の探索を行った。育成方法は蒸発法であり、モル等量の原料の水溶液を作成し、 $5^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$  の環境で水を蒸発させ、単結晶育成を行った。

(8) (7) により作成した単結晶試料を用いて、中性子単結晶回折実験を前述の FONDER で行った。この装置は波長約  $1.24\text{\AA}$  の中性子をモノクロメータで取り出し、最大散乱角  $156^{\circ}$  まで測定が可能である。また、付帯設備として室温から  $700\text{ K}$  まで測定可能な高温測定用の電気炉を備えている。

(9) 実際の中性子実験の際は、試料の超プロトン伝導相への相転移を確認するため、試料に電極をつけ、伝導度の同時測定を行いながら中性子回折データの収集を行った。

(10) (9) の実験を行うために、高温測定用の電気炉への端子の導入等の改良、及び同時測定システムの構築を行った。

(11) 測定は室温から相転移温度以上までの温度3点で行い、各温度で測定されたデータを用いて最小二乗解析に基づく構造解析を行った。また、原子核密度分布を調べるため、フーリエ合成法による原子核密度分布解析も行った。この解析により、最小二乗解析で用いる孤立原子モデルでは記述することのできない連続的な原子核分布を再現することができる。つまり、超プロトン伝導相における伝導プロトンの連続的な空間分布を捉えることが可能である。

## 4. 研究成果

(1) 作成を試みた固体酸のうち、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  に関しては約  $30^{\circ}\text{C}$  で一週間程かけてゆっくり水を蒸発させることにより、大型の単結晶を作成することができたことがわかった。実際に得られた単結晶は約  $3\text{mm}$

角相当であった。

(2) その他の組成の物質に関しては、大きな単結晶を得ることはできなかった。大型単結晶の育成の為に、原料の比率や蒸発速度、温度に関して、更に細かな条件を探さなければならないと思われる。

(3) 得られた  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  の大型単結晶を用いて、中性子単結晶回折を行った。図1は試料を電気炉にセットしたときの写真である。図では確認できないが、試料から端子のターミナルへ銅の細線が伸びている。

(4) 室温から相転移温度に近づくにつれ、大きく反射強度が減少する反射が観測された(図2)。これは、高温相の構造から見た超格子反射であり、反射強度の消滅から相転



図1 電気炉にマウントした単結晶試料

移が確認された。なお、図中の横軸の温度は電気炉のヒーター近傍の温度であり、試料の温度とは約15Kずれていることがわかる。

(5) また、報告されている空間群において禁制となる反射についても探索を行ったが、未同定の反射は発見されなかった。従って、本物質の構造は単斜晶系  $C2/c$  であると考えられる。

(6) 格子定数は  $a, b, c$  共に温度の上昇と

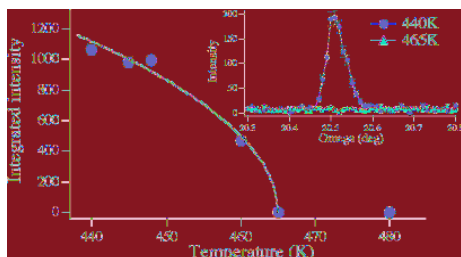


図2 超格子反射の温度変化

もに単調増加し、 $\beta$ 角は単調減少の傾向にあることがわかった。また、相転移に伴い晶系が変化するが、 $a, b$  軸は大きく縮み、 $c$  軸は伸びる方向にあることがわかった。

(7) 相転移温度以下においては、 $\text{SeO}_4$  四面体の構造はほとんど変化を示さないが、僅かな体積の減少を示す(図3)。これは、 $\text{SeO}_4$

四面体の  $\text{Se-O}$  結合間距離が変化したためであるが、全体として  $\text{Se}$  の価数は維持されていることが、bond valence sum 法により確認された。

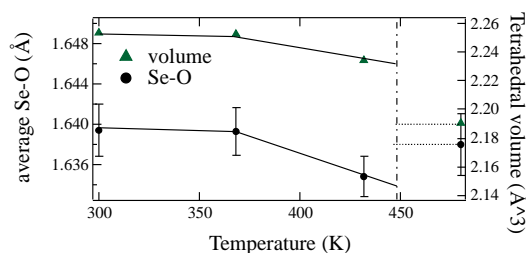


図3  $\text{SeO}_4$  四面体の構造の温度変化

(8)  $\text{SeO}_4$  四面体のうち、水素結合に寄与している頂点酸素は、相転移以上の温度では、3つの等価な位置に無秩序に存在していることが明らかとなった。4面体中の他の3つの酸素に関しては無秩序な状態や温度因子の異常等は確認されず、底面を固定したまま頂点酸素のみが無秩序な状態で動き回っていると考えられる。

(9) 頂点酸素の3つの位置それぞれで作られる4面体は大きく歪んでいることが確認された。この歪みを解消する為に、頂点酸素は熱エネルギーを利用して3つの等価位置を動いていると考えられる。

(10) 2つの  $\text{SeO}_4$  四面体を繋ぐ水素結合は温度の上昇とともに結合距離が長くなることが確認された(図4)また、結合長が長くなるにしたがって、頂点酸素と水素結合中の水素が近づいていくことが確認された。これは、一般的な水素結合に見られる傾向と整合性がある。従って、温度の上昇とともに水素結合の結合が弱くなっていると考えられる。

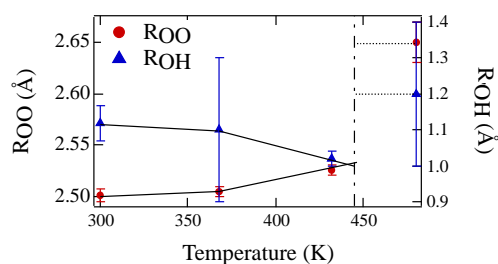


図4 水素結合の幾何学的構造の温度変化

(11) 相転移温度以上では水素結合は大きく伸び(約2.6Å)、また、頂点酸素の無秩序性ととも、3つの等価な方向に結合していることが明らかとなった。従って、一つの水素結合当たりの存在確立は1/3となり、また、

プロトンは以下に示すように伝導しているため、水素原子（プロトン）一つ当たりの存在密度は非常に低いことがわかる。

(12) フーリエ合成法による、原子核密度解析の結果、相転移温度以下では見ることでできなかった連続的な密度分布が観測された(図4)。この密度は負の散乱長を持つ原子種の密度分布であり、プロトンの密度分布である。つまり、伝導プロトンの伝導経路を可視化することに成功したと考えられる。

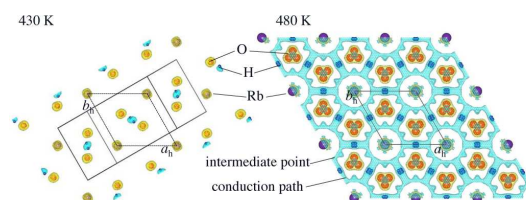


図4 原子核密度分布の温度変化

(13) 水素結合は  $\text{SeO}_4$  四面体の頂点酸素から3方向に伸びているが、密度分布は頂点酸素を囲むように広がっている。この密度の広がりには2次的に連続であり、同系物質において、平面内で高い伝導度が観測されている事実と整合する。

(14) 原子核密度図を細かく見ると、プロトン伝導経路の中間位置に小さな密度の山があることがわかる(図4中の intermediate point)。これは、プロトンが隣の位置に移動する際の中間準安定位置であると考えられる。先行研究により、2つの  $\text{SeO}_4$  四面体と水素結合からなる  $[\text{H}(\text{SeO}_4)_2]^3$  のユニットが、プロトンの移動の際は  $[\text{SeO}_4]^2 + [\text{H}(\text{SeO}_4)]$  の状態を経由するという Dimer-Monomer モデルが提唱されており、本研究の結果はこのモデルを支持するものである。

(15) 本研究により、主要なプロトン伝導経路が2次的であり、水素結合の組み替えにより実現されていることが明らかとなった。

(16) しかし、マクロ測定の結果では面間方向にも有限の比較的高い伝導が観測されており、今後そのメカニズムの解明が求められる。

(17) また、超プロトン伝導相への相転移は、水素結合や  $\text{SeO}_4$  四面体の頂点酸素の無秩序化と深く関わりがあることが明らかとなったが、その本質的な起源に関しては未だ未解明な部分も多い。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計3件)

- ① 鬼柳亮嗣, 単結晶構造解析による  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  のプロトン伝導経路の探索, 日本中性子科学会, 2010年12月11日, 東北大学
- ② 鬼柳亮嗣, 超プロトン伝導体  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  の構造変化とプロトン伝導経路, 日本結晶学会, 2010年12月5日, 大阪大学
- ③ 鬼柳亮嗣, 中性子回折法による  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  の結晶構造温度依存性, 日本物理学会, 2010年9月24日, 大阪府立大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/noda/pub/Pub-Kiyanagi.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鬼柳 亮嗣 (KIYANAGI RYOJI)

東北大学多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 50521770