

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05246

研究課題名(和文) 超広域温度帯で作動する新規プロトン固体電解質の創成と結晶構造の解明

研究課題名(英文) synthesis and crystal structure of a new proton solid electrolyte that operates in a wide temperature range

研究代表者

松田 泰明 (Matsuda, Yasuaki)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10731101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、室温から500°Cの温度域で高プロトン導電率を発現する複合カチオンリン酸塩の開発と、その熱的安定性とプロトン導電特性を発現する結晶学的知見の抽出を目指した。サイズの異なるカチオンを連続的に置換したリン酸塩を開発した結果、室温から500度で $10^{-2}$  Scm $^{-1}$ に到達するプロトン導電率を示すトンネル型リン酸塩KNi $_{1-x}$ H $_{2x}$ (P $_{03}$ ) $_3$ yH $_2$ Oを見出すとともに、他の新規プロトン導電性結晶相を見出した。これらリン酸塩の骨格の熱安定性は、構成カチオンに依存し、P $_4$ 四面体が連結または隣接した配列は、プロトン拡散経路となる結晶水鎖の鑄型となることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代エネルギーインフラとして切望されている150-300°Cで作動温度する燃料電池の実現は、中温域でプロトン導電体の熱安定性と高プロトン導電率を両立するプロトン固体電解質の開発にかかっているが、これは未だ困難な課題である。本研究では、200度付近で高プロトン導電率を発現するリン酸塩に着目し、その結晶構造を、骨格、プロトン拡散経路と分けて物質設計、開発することで、室温から500度で作動する新規プロトン導電体群を開発するとともに、その熱安定性とプロトン導電特性の発現要因を結晶学的視点から提示した。これにより、次世代エネルギーデバイスおよびその構成材料開発の加速化が期待される。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop mixed-cation phosphates exhibiting high proton conductivity in the temperature range from room temperature to 500°C, and to extract crystalline insights into their thermal stability and proton conductivity. As a result of systematic investigation of phosphates with substituted cations of different sizes, we discovered tunnel-type phosphate, KNi $_{1-x}$ H $_{2x}$ (P $_{03}$ ) $_3$ yH $_2$ O, exhibiting proton conductivity reaching  $10^{-2}$  Scm $^{-1}$  from room temperature to 500°C, along with other novel proton-conductive crystalline phases. The thermal stability of these phosphates was found to depend on the constituent cations, and the arrangement of P $_4$  tetrahedra serves as templates for crystalline water chains, which are pathways for fast proton diffusion.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：プロトン導電体 中温作動 機能性セラミックス リン酸塩 固体電解質

## 1. 研究開始当初の背景

水素を用いた発電デバイスである燃料電池は、反応速度と反応の選択性の確保の観点から、150-300°C の中低温域での作動が切望されている。しかし、このデバイスには、室温から500°Cの温度域で熱安定性と高プロトン導電性を両立する固体電解質が要求されるが、この物質開発で基となる構造体が見出されておらず、固体中の水素結合の制御と機能創出に関わる学術的課題の解決に至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、トンネル型リン酸塩で、室温から500°Cの広域温度域で高プロトン導電率を発現する新規材料を開発し、その優れた熱安定性とプロトン導電性を発現させる結晶学的知見を得ることで、中温域において高プロトン導電率と耐熱性を発現する物質開発の指針を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、室温から500°Cの超広域温度帯で作動する新規プロトン導電体  $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  とその構成元素を置換した試料を共沈法で合成した。得られた試料の同定は、粉末 X 線回折測定および FTIR 測定を行ない、粉末 X 線 Rietveld 解析からトンネル型リン酸塩の骨格構造と結晶水の配列情報まで決定した。合成した試料の熱安定性は、高温 X 線回折測定と TG/DTA 測定で評価した。前者の測定結果から、骨格を構成するカチオンのサイズと相転移温度との相関を決定し、TG 曲線の重量減少量から試料の含水量を算出した。直径 1 cm, 厚さ 1 mm 程度のトンネル型リン酸塩のペレットを金電極で挟んだセルを作製し、交流インピーダンス法でプロトン導電率の評価を行なった。

## 4. 研究成果

合成した  $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の粉末 X 線回折図形では、 $x = 0 - 0.18$  の組成域で空間群  $R3$  のトンネル型構造で帰属される反射のみが観測され、固溶体の形成に対応する  $a$  軸、 $c$  軸の収縮が確認された。FTIR スペクトルでは、 $x$  の増加と共に、 $-\text{OH}$  や  $-\text{POH}$  に対応した吸収ピークの強度が増大し、結晶内へのプロトン導入に伴う水素結合の増加が示唆された。

Fig. 1 に  $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造を示す。この物質のトンネル型骨格は、面共有で連結した  $(\text{K}\text{O}_6)(\text{Ni}\text{O}_6)$  八面体鎖と螺旋状の  $\text{PO}_4$  四面体鎖が頂点共有で連結して形成される。このトンネル内には、水色で示した水分子の結晶水が、 $\text{PO}_4$  四面体に沿って、 $z$  軸方向に鎖状配列する。これは、水分子または  $\text{H}_3\text{O}^+$  と  $\text{PO}_4$  四面体が FTIR 測定で観測されたように水素結合を形成するため、水分子が隣接した配列になると考えられる。この結晶水鎖は、結晶内の水分子に付随したプロトンの高速拡散に寄与すると考えられる。

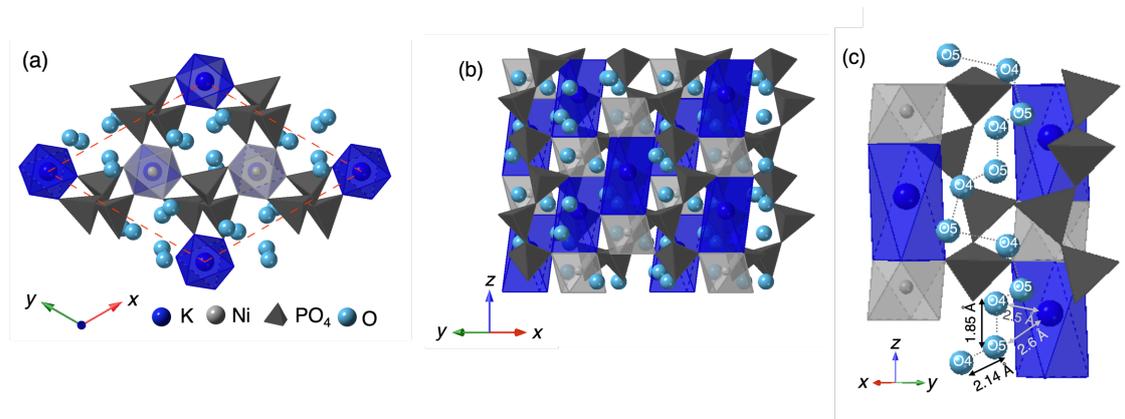


Figure 1 (a) The crystal structure of  $\text{KNi}_{0.82}\text{H}_{0.36}(\text{PO}_3)_3 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$  viewed along the  $[001]$  direction. (b) The framework structure viewed along the  $[110]$  direction. (c) The expansion of the oxygens of water molecules.

トンネル型リン酸塩  $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$  の TG/DTA 測定では、 $x=0$  では、室温および  $150^\circ\text{C}$  からの脱水反応が観測され、 $x>0$  の組成では、これらに加えて  $600^\circ\text{C}$  からトンネル型リン酸塩の部分的な分解を伴う脱水反応が確認された。定比の組成では、 $800^\circ\text{C}$  までトンネル型リン酸塩の単一相が安定で、 $x>0$  では、 $600^\circ\text{C}$  まで安定であることが確認され、過去に報告した同型の物質で観測された  $300^\circ\text{C}$  付近での不可逆な相転移<sup>1,2</sup> は観測されなかった。TG 曲線から算出した含水量は、プロトン量の増加と共に増加する傾向が確認された。TG 曲線から算出した含水量は、結晶構造解析から算出した結晶水量とほぼ一致した。固溶体トンネル型骨格の熱安定性について、サイズの異なるカチオンを置換した  $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)(\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{H}_2(\text{PO}_3)_3 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$  試料の高温 X 線回折測定を行い検討した。その結果、骨格を構成する元素が小さい場合のみ、トンネル型構造が高温まで安定で、構成元素のイオン半径が大きくなると、 $\text{PO}_4$  四面体が環状構造を形成する構造へ相転移することが明らかとなった。これは、相転移が、面共有で連結した八面体位置のカチオン間の静電反発に由来しており、サイズの小さいカチオンでは、この反発が弱いため、高温までトンネル型骨格が安定性になると考えられる。この構造の熱安定性は、構成元素のサイズが重要であるが、アルカリ金属を  $\text{Na}^+$  に置換した試料ではトンネル型構造が得られず、トンネル型構造が得られる最も小さなカチオンの組み合わせである  $\text{K}^+$  と  $\text{Ni}^{2+}$  でのみ、不可逆相転移を抑止できることが分かった。

Fig. 2 (a) にトンネル型リン酸塩  $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.18$ ) のプロトン導電率と代表的なプロトン導電体との導電率の比較、(b) に  $150^\circ\text{C}$  で保持した際の導電率の変化を示す<sup>3</sup>。この物質の導電率は、プロトン含有量の増加と共に向上し、 $x=0.18$  で最大の導電率が得られた。 $x=0.18$  は室温から  $500^\circ\text{C}$  の広域温度帯で高プロトン導電率を発現し、 $150^\circ\text{C}$  以降では、熱によるプロトン拡散能の向上と結晶水の脱離による導電率の低下が競合した挙動が観測され、 $275^\circ\text{C}$  で  $1.8 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  の値が得られた。この物質は、デバイスの作動温度である  $150^\circ\text{C}$  において、一定の湿度下で、酸素分圧の影響を受けずに一定の導電率を示しており、中温作

動型燃料電池の固体電解質として有望であると考えられる。トンネル型リン酸塩  $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は、相転移を抑止したことで、 $\text{KMg}$  や  $\text{RbMg}$  と図中に記入した代表者らが過去に見出したトンネル型リン酸塩<sup>1,2</sup>よりも広域な温度帯で高プロトン導電率を発現し、中温作動型燃料電池の固体電解質として要求される室温から 500°C の温度域をカバーしている点で、既存のプロトン導電体には無かった特徴をもつ。また、代表者らは、派生的に Benitoite 型リン酸塩<sup>4</sup>や図中  $\text{NaMg}$  と表記した  $\text{NaMg}_{1-x}\text{Li}_x\text{H}_x(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup>を見出したが、これらの一部は優れた耐熱性とトンネル型リン酸塩を超えるプロトン導電率を示す。これらは、複合カチオンリン酸塩におけるプロトン導電体開発の自由度を拡張すると共に、更なる物質開発により、より優れた物質が発見される可能性を示している。これらリン酸塩には、1) 一次結合のみで形成されたトンネル型骨格、2) 隣接した結晶水の配列、3) 結晶水と配位結合できる骨格元素（ここでは  $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$ ）を含むという共通する構造的特徴がある。開発したリン酸塩から得られた結晶学的知見は、作動温度域の狭い既存のプロトン導電体からは得られなかった新規の情報であり、本研究の成果は、熱安定性とプロトン導電性を両立するエネルギー材料の開発の加速化に大きく寄与すると期待される。

#### 参考文献

- 1) Y. Matsuda, et al., *RSC Adv.*, **10**, 7803 (2020).
- 2) Y. Matsuda, et al., *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15544 (2013).
- 3) Y. Matsuda, et al., *Inorg. Mater.*, in press.
- 4) Y. Matsuda, et al., *Dalton Trans.*, **50**, 7678 (2021).
- 5) N. Ueta, et al., *Mater. Adv.*, **2**, 6603 (2021).

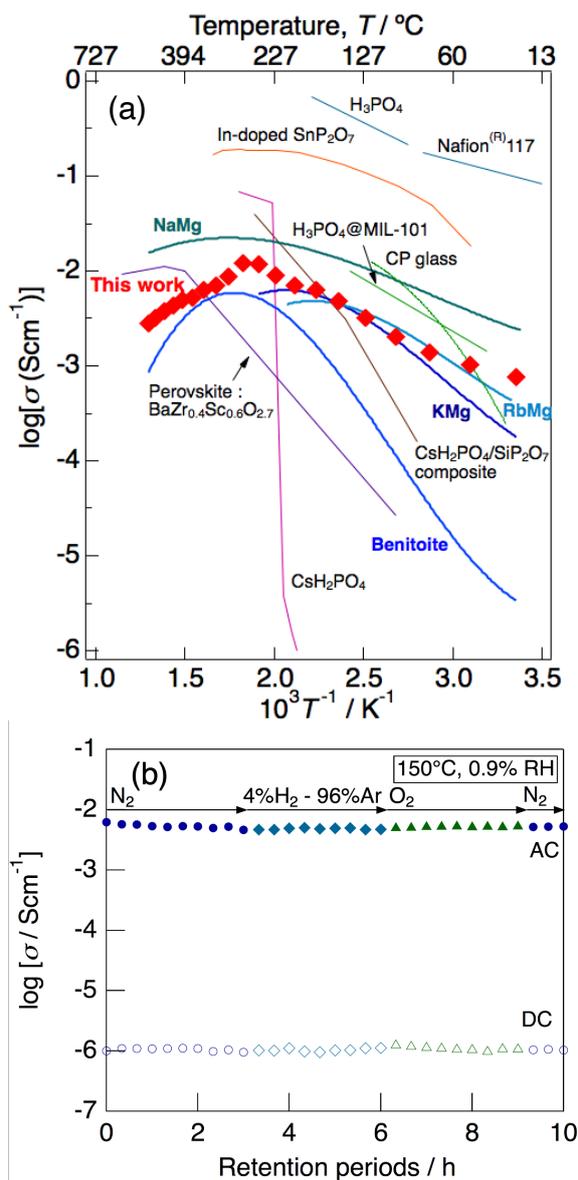


Fig.2 (a) The proton conductivity of  $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  measured under a non-humidified  $\text{N}_2$  gas flow compared with related proton conductors. (b) The change in conductivity of  $\text{KNi}_{0.82}\text{H}_{0.36}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  under different atmospheres at 150°C.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Naoya Ueda, Jun Nakajima, Daisuke Mori, Sou Taminato, Nobuyuki Imanishi, Shinya Higashimoto and Yasuaki Matsuda	4. 巻 2
2. 論文標題 High proton conductivity of NaMg <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> Hx (P0 <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> yH <sub>2</sub> O with a three-dimensional open framework in the intermediate temperature range	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 6603-6612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ma00592h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yasuaki Matsuda, Naoya Ueda, Kousei Funakoshi, Jun Nakajima, Daisuke Mori, Sou Taminato and Shinya Higashimoto	4. 巻 50
2. 論文標題 Proton conductivity in mixed cation phosphate, KMg <sub>1-x</sub> H <sub>2</sub> (P0 <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> H <sub>2</sub> O, with a layered structure at low-intermediate temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7678-7685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt01187a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jun Nakajima, Naoya Ueda, Sou Taminato, Daisuke Mori, Nobuyuki Imanishi, Shinya Ueda, Yasuaki Matsuda	4. 巻 69
2. 論文標題 Synthesis and Proton Conductivity of the Mixed Cation Phosphate, KCo <sub>1-x</sub> H <sub>2</sub> (P0 <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·yH <sub>2</sub> O with a One-dimensional Tunnel Structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 99-103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.69.99	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yasuaki Matsuda, Jun Nakajima, Yuta Inoue, Akihisa Ishikawa, Naoya Ueda, Daisuke Mori, Sou Taminato, Nobuyuki Imanishi, Takashi Fukushima and Shinya Higashimoto	4. 巻 -
2. 論文標題 A tunnel-structured phosphate exhibiting high proton conductivity and thermal stability over a wide intermediate temperature range	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganic chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yasuaki Matuda, Rihito Nakamura, Souichiro Kondo, Tomoya Yoshimura, Naoya Ueta, Jun Nakajima, Daisuke Mori, Shinya Higshimoto
2. 発表標題 Relationship between the crystal structure and constituent elements of mixed cation phosphates
3. 学会等名 17th Asian conference on solid state ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田 泰明、中島 潤、上田 直哉、東本 慎也、森 大輔
2. 発表標題 トンネル型構造をもつプロトン導電性リン酸塩の合成、熱安定性と電気化学特性
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中島 潤、上田 直哉、東本 慎也、松田 泰明、森大輔
2. 発表標題 トンネル型リン酸塩の合成と中低温での高プロトン導電特性
3. 学会等名 2021年度 粉体粉末冶金 春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田 泰明、上田 直哉、中島 潤、森 大輔、東本 慎也
2. 発表標題 P04 四面体鎖をもつ複合カチオンリン酸塩の合成、結晶構造とプロトン導電特性
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 Yasuaki Matsuda, Naoya Ueda, Jun Nakajima, Daisuke Mori, Shinya Higashimoto
2. 発表標題 Proton conductivity in mixed cation phosphate with a layered structure
3. 学会等名 Solid State Proton Conductors (SSPC-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuaki Matsuda, Naoya Ueda, Daisuke Mori, Shinya Higashimoto
2. 発表標題 Synthesis, structure and proton conductivity of Mixed cation phosphate with the three-dimensional open framework
3. 学会等名 Solid State Proton Conductors (SSPC-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黄 友香, 廣瀬 和彦, 松田 泰明
2. 発表標題 Benitoite型リン酸塩 $KCa_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3yH_2O$ の合成とプロトン導電特性
3. 学会等名 日本化学会104春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kazuhiko Hirose, Yuuka Kou, Yasuyuki Matsuda
2. 発表標題 Synthesis, crystal structure and proton conductivity of the Benitoite-type phosphate, $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$
3. 学会等名 日本化学会104春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 松田 泰明
2. 発表標題 ポリアニオンエンジニアリングによる中温作動型プロトン導電体の創成
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田 泰明, 廣瀬和彦, 黄 優香, 石川 晃久, 大塚 啓太
2. 発表標題 複合カチオンリン酸塩の合成、結晶構造、プロトン導電特性
3. 学会等名 第6回固体化学フォーラム研究会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yasuaki Matsuda, Jun Nakajima, Shinya Higashimoto and Daisuke Mori
2. 発表標題 Crystal structure and thermal stability of proton conducting phosphate, $\text{KNi}_{1-x}\text{H}_2\text{x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
3. 学会等名 SSPC21 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuhiko Hirose, Yasuaki Matsuda
2. 発表標題 Synthesis and proton conductivity of Benitoite-type Mixed-cation phosphate
3. 学会等名 JSPMIC2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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