

リン酸塩の結晶構造制御による中温作動型プロトン固体電解質の開発

松田 泰明^{*,†}^{*}千葉工業大学工学部応用化学科 千葉県習志野市津田沼2-17-1 (〒275-0016)[†] Corresponding Author, E-mail: yasuki.matsuda@p.chibakoudai.jp

(2023年11月28日受付, 2023年12月11日受理)

要 旨

車載用燃料電池の実用化を目指して、150-500℃の広域温度帯をカバーするプロトン固体電解質の開発が精力的に行われている。本論文では、種々あるプロトン固体電解質の中でも、複数のカチオンを組み合わせることで合成されたリン酸塩のユニークな結晶構造と、優れた熱安定性およびプロトン導電特性との相関について紹介する。

キーワード：プロトン固体電解質, リン酸塩, 結晶構造

1. 緒 言

近年、太陽光発電の余剰電力を用いた水素製造や、燃料電池の車載用途などへの市場拡大を目指した取り組みが精力的に行われている。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℃の中低温域での作動が切望されているものの、その実現には至っていない。燃料電池の作動温度は、電極を仕切る材料である固体電解質中でイオンが高速で拡散する温度により大きく決定される。固体酸化物形燃料電池の固体電解質として用いられる酸化物イオン導電体では、800-1,000℃でイオンの高速拡散がするのに対して、一価のカチオンで結合力の弱いプロトンが拡散するプロトン固体電解質は、中低温域での作動化が可能である。中低温域で作動する電気化学デバイスへの安定作動のためには、プロトン固体電解質に、500℃までの熱安定性と 10^{-2} Scm^{-1} 程度のプロトン導電率が要求される。本論文では、代表的なプロトン固体電解質（プロトン導電体）の紹介をした後に、中温を含む広域温度帯で作動する新規物質であるプロトン導電性リン酸塩の紹介を行っていく。リン酸塩には、蛍光体として研究されている物質も多く、本稿でリン酸塩のプロトン導電体としての機能発現に重要な構造的特徴を紹介することで、色材を基とした機能性材料開発の一助になれば幸いである。

2. 既存のプロトン導電体について

プロトン導電体は、有機物や無機物、液体も含めた幅広い物質において、学術的好奇心やエネルギーデバイスへの応用を目指した研究が継続的に行われている。高プロトン導電率を発現する温度域は物質ごとに異なり、150-500℃の温度域で安定に 10^{-2} Scm^{-1} 程度の高プロトン導電率を発現する物質の不在が1999年には広く認識されている¹⁾。酸や液体を含浸させたNafionなどの高分子膜は、低温で高プロトン導電率を示し、固体高分子形燃料電池の固体電解質膜として実用化されている。しかし、液を含浸させた物質は、作動時に多量の加湿が必要であり、100℃を超えてくると、液の揮発が顕著となるほか、膜の耐熱性や機械的強度の確保の課題から、作動温度の高温化が困難となっている^{1,2)}。MOFを始めとする有機無機複合材料や無機固体酸は、不燃の無機骨格中にプロトン拡散に適した水素結合のネットワークを有し、150℃以下の温度域で高プロトン導電率を示す³⁻⁹⁾。CsHSO₄やCsH₂PO₄などの無機固体酸は、200℃付近の相転移温度以降の限られた温度域で高プロトン導電率を示す^{1,7-9)}。しかし、これらの物質の骨格は、結合力の弱い水素結合を介して形成されているため、熱的に不安定である。ペロブスカイトなどの強い結合（イオン結合や共有結合）のみで骨格が形成されたセラミックスは耐熱性に優れ、結晶構造中の酸素欠陥に水分子が固溶することで600℃付近で高プロトン導電率を示す。ペロブスカイトは、構造中に酸素欠陥を多く含む物質を中心に高プロトン導電率の発現温度の低温化が試みられているが、300℃以下でのプロトンの高速拡散は未だ難しい¹⁰⁻¹²⁾。In³⁺をドーブしたリン酸塩SnP₂O₇は300℃付近まで高プロトン導電率を示すが、合成方法や研究グループによりプロトン導電率の値のバラツキがあり、プロトンの拡散が結晶内か粒界に由来するかの議論が続いている^{13,14)}。プロトン固体電解質としての応用を目指す場合、燃料ガスのリークを防ぐために電解質の緻密化をすると粒界の割合は減少するため、結晶内でのプロトン拡散が望ましく、試料の潮解性や耐熱温度の向



〔氏名〕 まつだ やすあき
 〔現職〕 千葉工業大学工学部応用化学科 准教授
 〔趣味〕 散歩, スポーツ鑑賞
 〔経歴〕 2011年東京工業大学総合理工学部物質電子化学専攻博士課程修了。博士(理学)。同年東京工業大学産学官連携研究員。2013年三重大学産学官連携研究員。2014年三重大学特任助教。2017年大阪工業大学工学部応用化学科講師。2022年千葉工業大学工学部応用化学科准教授。現在に至る。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/