

# 水素結合型固体酸塩 $Cs_xRb_{1-x}H_{1+y}(PO_4)_y(SO_4)_{1-y}$ 固溶体の 合成とプロトン伝導性

日大生産工(院) ○村瀬 晴紀

日大生産工 山根 庸平 山田 康治

## 【緒言】

一般式 $M_xH_y(BO_4)_z$ で表される水素結合型プロトン伝導体はおよそ400~500 Kで高温相へ相転移し、高いプロトン伝導性を示す。このため、中温域で作動する燃料電池の電解質での活用が期待されている。代表的な水素結合型プロトン伝導体として $CsHSO_4$ (CHS)、 $CsH_2PO_4$ (CDP)が挙げられる。CDPはFig. 1に示すように503 Kで単斜晶系から立方晶系へ相転移することで高いプロトン伝導性を示す。これらのプロトン伝導機構は $BO_4$ の回転及び、隣接する $BO_4$ 間でのプロトン移動によって説明される。しかし高温においてCHSは融解し、またCDPは脱水縮合するため耐熱性の向上や、より低温まで高温相を保ち、伝導度を維持させる研究が行なわれている<sup>1)</sup>。

我々はこれまでに、CDPとCHSをメカニカルミリング法により $CDP_xCHS_{1-x}$  ( $x=0.25\sim 1$ )で固溶させた系について報告した。この系では広い組成域でCDPと同じ立方晶構造を持つ高温相が観測され、その伝導度は450 Kで $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ と純粋なCDP、CHSに匹敵した。また、高温相は大きなヒステリシスを伴い $x=0.67$ の試料では室温付近まで維持できる<sup>2)</sup>。またこの報告では $CDP_xCHS_{1-x}$ 固溶体の高温相は、その格子定数とアニオンの大きさの比、単位格子中の水素の数などが関係すると示唆された。本研究では種々の格子定数をもつ固溶体を評価するため、CDPのアニオンとカチオン両方を置換固溶し

た。一般式  $Cs_xRb_{1-x}H_{1+y}(PO_4)_y(SO_4)_{1-y}$ で表される固溶体を合成し、その格子定数と高温相の安定性との関係について検討した。

## 【実験方法】

$Cs_xRb_{1-x}H_{1+y}(PO_4)_y(SO_4)_{1-y}$ 固溶体の合成は、CDP、CHS、 $RbH_2PO_4$ (RDP)、 $RbHSO_4$ (RHS)を各組成比に合わせて混合し、Fritsch社製ボールミル(P-6)で12 mlのステンレス製容器とステンレスボール5個を用いて9時間メカニカルミリングを行なった。

試料の同定は粉末XRDを用いた。室温及び相転移温度以上の高温における粉末XRDパターンを測定し、RIETAN-FP<sup>3)</sup>を用いたリート

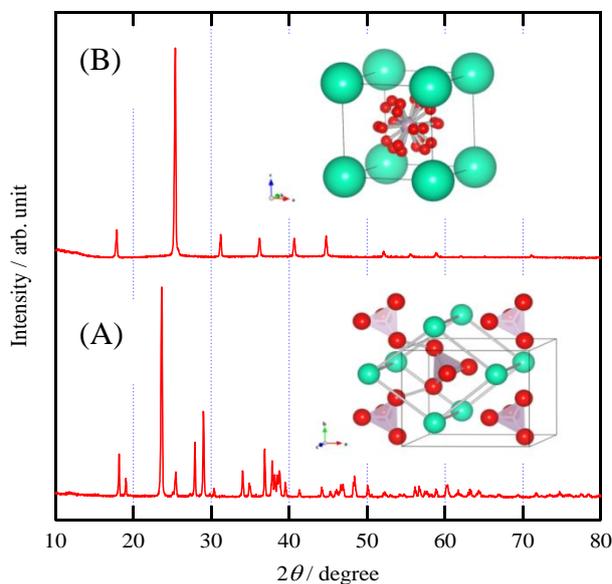


Fig. 1. XRD patterns and crystal structures of  $CsH_2PO_4$  at (A) R.T (B) 510 K.

Synthesis and Protonic Conductivity of Solid Acid  
 $Cs_xRb_{1-x}H_{1+y}(PO_4)_y(SO_4)_{1-y}$  Solid Solution  
Haruki MURASE, Yohei YAMANE and Koji YAMADA

ベルト解析を行なった。各固溶体の相転移温度は、示差熱測定により評価した。昇温および冷却過程において観察された試料の熱異常から相転移温度を測定した。伝導度は複素インピーダンス法により50Hzから5MHzの周波数範囲で室温から480 Kの温度範囲で評価した。試料は吸湿性を示すため、乾燥雰囲気下で操作および測定を行なった。

### 【結果と考察】

まず $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{H}_{1+y}(\text{PO}_4)_y(\text{SO}_4)_{1-y}$  ( $x=y=0.5\sim 0.8$ ) について、Fig. 2の示差熱測定から、昇温過程で熱異常が見られ高温相への相転移が示唆された。 $x=y=0.5$ の系では冷却過程におけるヒステリシスが小さく、 $x=y=0.6\sim 0.8$ の系では室温までの大きなヒステリシスが観測され、高温相はより安定性が高いと考えられる。Fig. 3に $x=y=0.7$ の高温420 Kにおける粉末XRDの結果を示す。高温でCDPの高プロトン伝導相と同様の立方晶系をとることが確認できた。リートベルト解析の結果、CDPのCsサイトにRbを30%、 $\text{PO}_4$ サイトに $\text{SO}_4$ を30%置換したモデルで実測をよく再現でき固溶体の形成が確認された。また、 $x=y=0.5\sim 0.8$ の組成域で同様に立方晶構造が確認できた。また、伝導度測定の結果からCDPに匹敵する伝導度を持つことが確認された。アニオンをリン酸とし、カチオンのみを変化させた $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $x=0.6\sim 0.9$ )の系では、CDPに見られるような高温相は存在しなかった。

### 【結言】

CDPのアニオンを置換した $\text{CDP}_x\text{CHS}_{1-x}$ 固溶体及び $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{H}_{1+y}(\text{PO}_4)_y(\text{SO}_4)_{1-y}$ においては高温相の安定化が見られ、アニオンの置換を行っていない $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体では高温相の安定化が見られなかった。これより高温相の安定化には単位格子中のプロトンの数が変化するアニオンの置換が大きく働いていると考えられる。

そのほかの安定化要因として、カチオンやアニオンの置換による格子定数の変化や、置換固

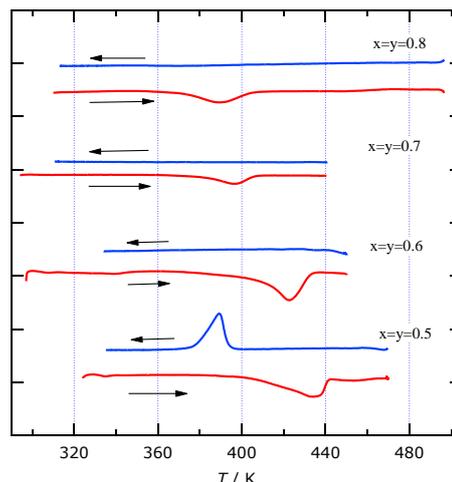


Fig. 2. Thermal characterization of  $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{H}_{1+y}(\text{PO}_4)_y(\text{SO}_4)_{1-y}$ .

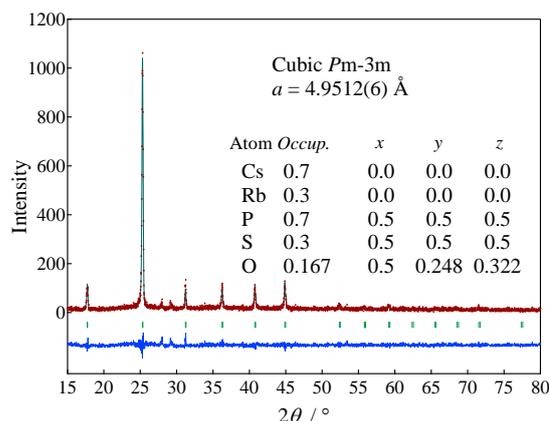


Fig. 3. Rietveld refinement plots of  $\text{Cs}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{H}_{1.7}(\text{PO}_4)_{0.7}(\text{SO}_4)_{0.3}$  at 420 K.

溶に伴う系内のエントロピーの増大との関連性も検討する必要がある。

### 【参考文献】

- 1) S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B Merle, *Nature* **410** (2001) 910-913.
- 2) Y. Yamane, K. Yamada, K. Inoue, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 483-488.
- 3) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130** (2007) 15-20.