

$M_5H_3(SO_4)_4$ (M=K, Rb, Cs)の相転移とプロトン伝導性

日大生産工 ○山根 庸平 ・ 山田 康治

1 緒言

イオン伝導体は二次電池や燃料電池などのエネルギーデバイスにおいて重要な役割を果たしており、これを固体イオン伝導体で置き換えることができれば安全性や耐久性の向上など様々なメリットが生じる。 $CsHSO_4$ に代表される一般式 $M_xH_y(BO_4)_z$ で表される水素結合型無機固体酸塩は BO_4 が水素結合で結ばれて形成されるアニオン骨格構造に多様性があり、組成比およびカチオン種を変化させることで様々な結晶構造を取る。そのいくつかは100~200 °Cにおいて、 BO_4 部分の動的無秩序化に伴う相転移の結果、プロトン伝導性が発現することから中温度域で固体型燃料電池の電解質としての利用が期待されている。表題のセシウム塩 $Cs_5H_3(SO_4)_4$ はそれまでに報告されたプロトン伝導相とは異なる新しい構造タイプを持つことから注目されている。その室温における結晶構造をFig.1に示す。ここで SO_4 四面体には秩序化した状態といくつかの配向で動的に無秩序化した状態の2種類があるが、後者の存在のため水素結合の切断と再形成を通してプロトン

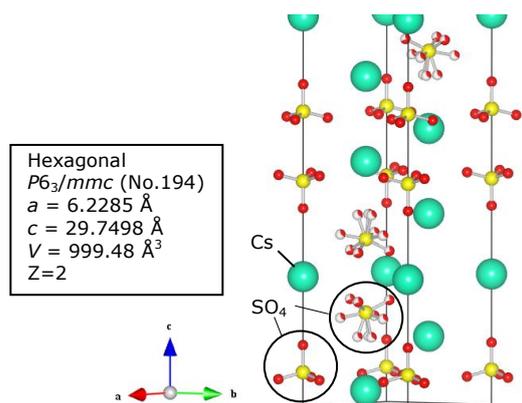


Fig.1. Crystal structure and crystallographic parameters of $Cs_5H_3(SO_4)_4$ at room temperature.

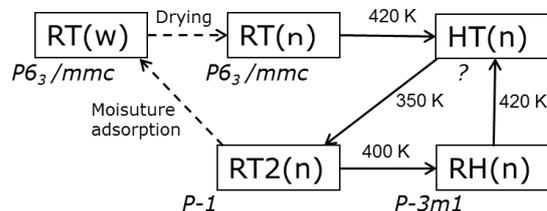


Fig.2. Phase relations of $Cs_5H_3(SO_4)_4$. RT is a room temperature phase, HT is a high temperature phase and RH is an intermediate phase. The letters "w" and "n" after phase names indicate hydrated and anhydrous states, respectively.

伝導が発現すると説明される。また、この物質は昇温および冷却の過程で構造が徐々に逐次相転移することが知られている。その様子をFig.2に示す。

我々はこれまで水素結合型固体酸塩の合成に従来の液相法に替えて、ボールミルを用いたメカニカルミリング法を適用してきた。この合成法は簡便かつ経済的であり、さらに新規化合物の探索に有効であること示されている。本研究ではまずメカニカルミリング法により $Cs_5H_3(SO_4)_4$ の合成し、液相合成物質との比較を行った。さらに、これまでほとんど報告のないRbおよびK塩についても同様に合成を行いその相転移現象およびプロトン伝導性について考察を行った。

2 実験

$M_5H_3(SO_4)_4$ は M_2SO_4 と $MHSO_4$ を原料とし、となるようにそれぞれモル比1:3の化学量論比で量り取り、メカニカルミリング法により混合に反応を試みた。生成物の同定を粉末X線回折、相転移における熱異常を示差熱分析(DTA)、電気伝導度を複素インピーダンス測定により評価した。各種測定は室温から500 Kの温度範囲で行った。

3 結果および考察

Fig.3にCs₅H₃(SO₄)₄粉末のXRDパターンを下から合成直後、昇温過程440 K、冷却過程410 Kおよび室温について示す。この構造変化はFig.2に示す報告のある液相合成試料の結果と良く一致していた。高温相HTは10⁻² Scm⁻¹オーダーの高いプロトン伝導性を示すがその構造は明らかになっていない。一方、Fig.3の上は原料およびメカニカルミリングの過程で乾燥雰囲気を保ちながら合成を行った試料の結果である。結晶性が悪くブロードとなっているが冷却後室温相RT2のパターンと良く一致している。このことから水と水の有無が形成される結晶構造に影響を与えていることが分かる。Rb塩であるRb₅H₃(SO₄)₄はDTAおよびXRDの観測より、相変化がFig.4の様になることが明らかとなった。合成直後のパターンはRb₃H(SO₄)₂とRb₂SO₄の混合物であり、Rb₃H(SO₄)₂が安定なため優先的に形成されたと考えられる。しかし、昇温でCs₅H₃(SO₄)₄と類似した中間相RHのパターンが観測され、融合によりRb₅H₃(SO₄)₄が現れたと考えられる。また冷却後の室温相RT2もリートベルト解析の結果、Cs塩と同じ構造をとることが明らかとなった。K₅H₃(SO₄)₄はメカニカルミリング合成直後のXRD結果から混合物であり、中間相RHおよび冷却後の室温相RT2の存在は確認できなかった。しかし、プロトン伝導相

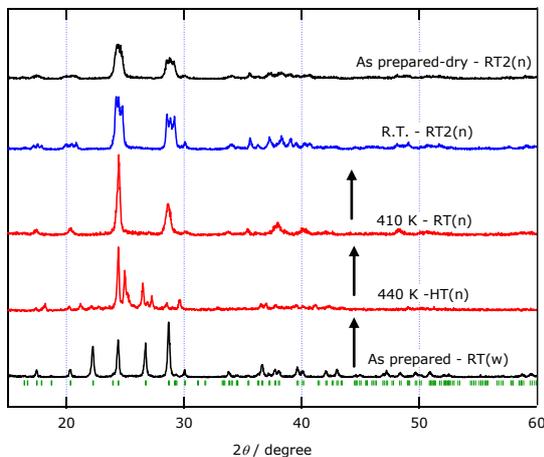


Fig.3. Powder XRD patterns of Cs₅H₃(SO₄)₄ in successive phase transition.

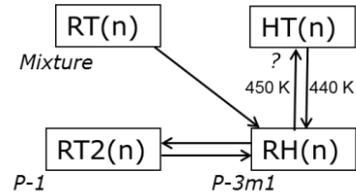


Fig.4. Phase relations of Rb₅H₃(SO₄)₄. The letter "n" after phase names indicates anhydrous state.

である高温相HTの存在が確認できた。Fig.5に3種類の塩の高温相HTのXRDパターンを比較して示す。イオンサイズの違いから予想されるピーク位置の違いを除くとそのパターンは類似していることが明らかであり、共通のHT相構造の存在が示唆される。

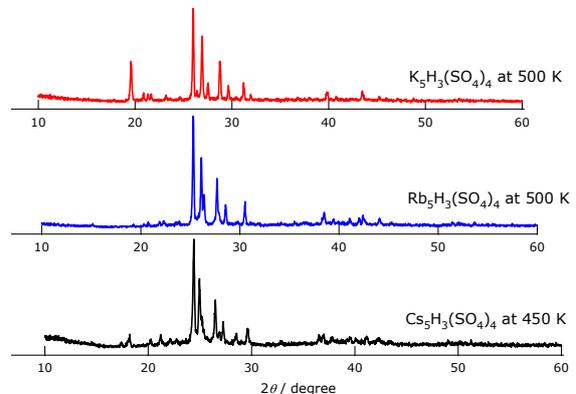


Fig.5. XRD patterns of M₅H₃(SO₄)₄ at high temperature phase (HT).

4 まとめ

メカニカルミリング法によりM₅H₃(SO₄)₄ (M=K, Rb, Cs)の合成を行った。液相合成で既知であるCs塩の逐次相転移、およびRb, K塩でこれらと同じ構造を持つ新たな相の存在を確認した。

【参考文献】

- 1) S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle, Nature 410 (2001) 910.
- 2) Y. Yamane, K. Yamada, K. Inoue; Solid State Ionics, 179 (2008) 483
- 3) M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Suzuki, S. Hayashi, K. Honda, Solid State Ionics 1787 (2007) 1262.
- 4) C. Panithipongwut, S.M. Haile, Solid State Ionics 213 (2012) 53.