

加湿不要な燃料電池材料のプロトン伝導度の測定

固体NMRを用いたプロトン伝導メカニズムの解明

次世代のクリーンなエネルギー源として、燃料電池に大きな期待が寄せられている。その中で固体高分子型燃料電池(PEFC)は自動車・携帯型機器・家庭などでの利用が考えられている。PEFCでは、電解質膜としてスルホ基(-SO<sub>3</sub>H)を持つ高分子膜が主に用いられている。この膜内ではプロトン(水素陽イオン)が水分子に乗って移動するため水がなくなるとプロトンは移動しない。このため加湿システムが必須であり100℃以下でしか使えないという制約を受ける。加湿不要の高速プロトン伝導材料はこの問題点を克服するものである。

我々は、AO<sub>4</sub>型四面体イオンの水素結合ネットワークを持つ無機固体酸塩に着目した。その中で最も基本的なCsHSO<sub>4</sub>を取り上げ、固体NMR法によってプロトン拡散のメカニズムを明らかにするとともにその速度を測定した。固体NMR法は、原子核の持つ性質を利用して原子の置かれている環境を観察する、原子レベルのミクロな測定手法であり、プロトンの運動を調べる有力な方法である。

CsHSO<sub>4</sub>のII相は室温で安定な相であり、SO<sub>4</sub>四面体が水素結合によって一次元鎖を形成している(図1A)。プロトン移動を図1Bに模式的に表した。ステップ1でSO<sub>4</sub>四面体が

回転し、ステップ2で水素結合に沿ってプロトンが2つのSO<sub>4</sub>四面体間を移動する。ステップ1と2の両方が起きて初めてプロトン移動が起きる。II相は150℃付近で「超プロトン伝導相」と呼ばれるI相に相転移する。

固体NMRにより、I相、II相ともにプロトン移動が起きていて、ステップ1が遅く、ステップ2は速いことがわかった。すなわち、SO<sub>4</sub>四面体の回転運動がプロトン移動の律速過程であった。これは従来言われてきたメカニズムとは全く逆の結果であり、今後の材料探索に影響を与えるものと考えている。

また、固体NMRの結果から、プロトンがあるサイトにとどまっている時間(平均滞在時間)を決定した。この時間から見積もったプロトン伝導度(図2)はイオン伝導度測定の文献値とよく一致し、原子レベルで観察したプロトンの拡散がマクロなプロトン伝導を決めていることがわかった。

現段階では、プロトン拡散のメカニズムとその速度を決定し、高速プロトン伝導を実現するための条件を探索している。プロトン移動は生物をはじめとした自然界においても重要な現象であり、広範な分野に関係しているものと考えている。

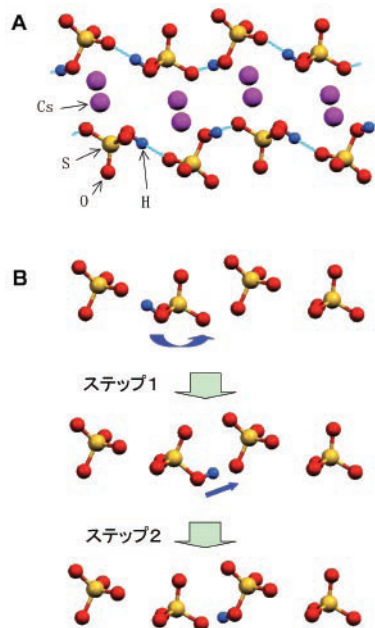


図1 CsHSO<sub>4</sub>のII相の結晶構造(A)とプロトン移動のメカニズム(B)

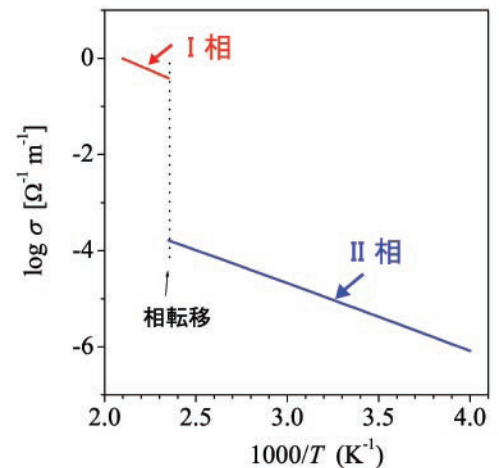


図2 NMRの結果から見積もったCsHSO<sub>4</sub>のプロトン伝導度



はやし しげのぶ  
林 繁信

hayashi.s@aist.go.jp  
計測フロンティア研究部門

関連情報

- M. Mizuno, S. Hayashi : Solid State Ionics, Vol. 167, No. 3-4, 317-323 (2004) .
- S. Hayashi, M. Mizuno : Solid State Ionics, Vol. 171, No. 3-4, 289-293 (2004) .