

# 脂肪酸を活用したイオン交換による バラエティ豊かなプロトンセラミックスの合成

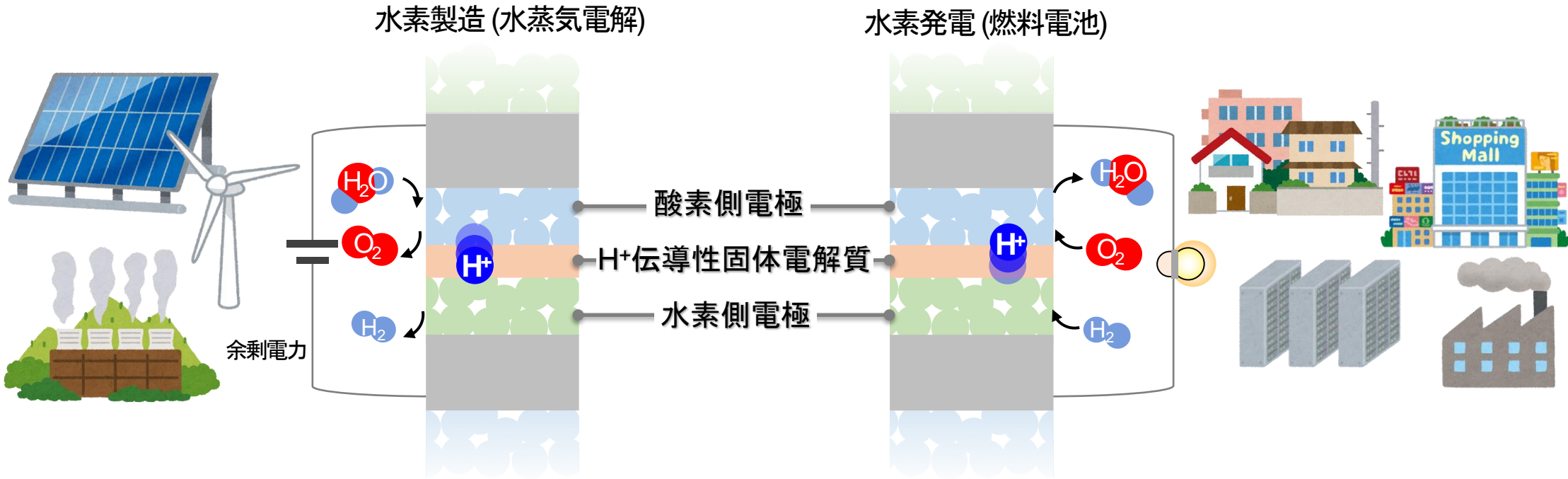
東北大学 工学研究科 知能デバイス材料学専攻  
助教 石井 暁大

2022年7月14日

本技術開発は公益財団法人 村田学術振興財団からの支援により実施された。

# プロトン (H<sup>+</sup>) 伝導性セラミックス

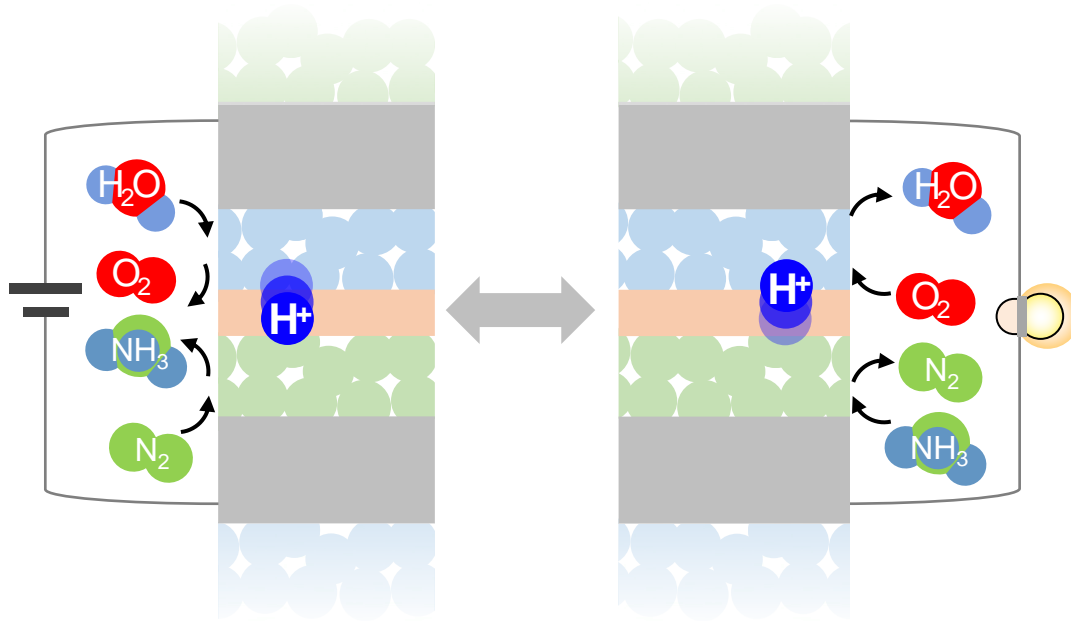
→ カーボンニュートラルや脱炭素への鍵となる電気化学セルに必要



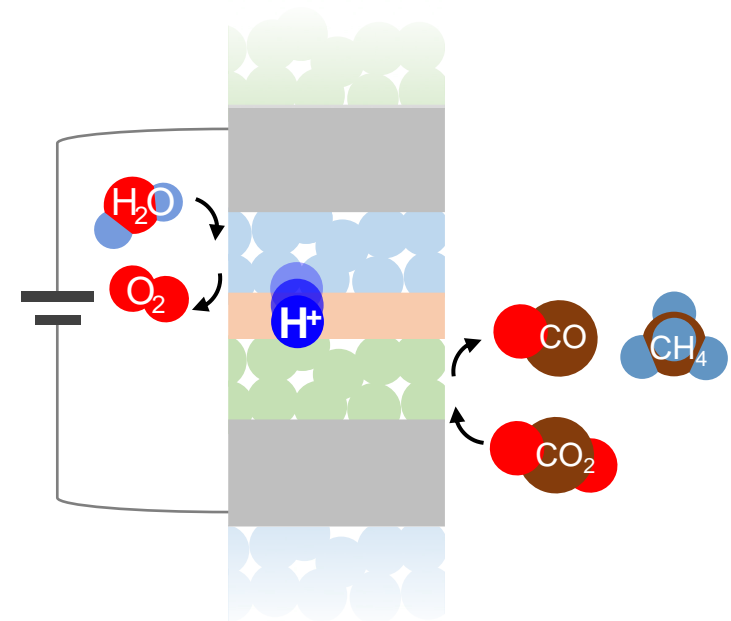
- ✓ 一般火力発電と同等以上の高効率 (40-65%)
- ✓ 分散可能 (家庭からプラントまで)
- ✓ 300-600°Cで動作 → Pt系触媒が不要

# プロトン (H<sup>+</sup>) 伝導性セラミックス

NH<sub>3</sub>合成・発電



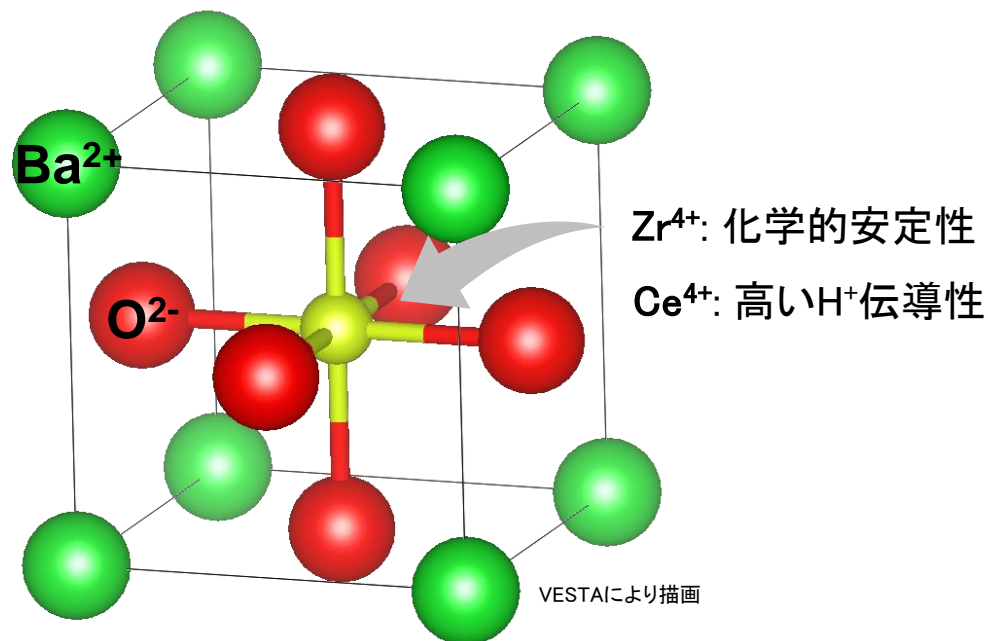
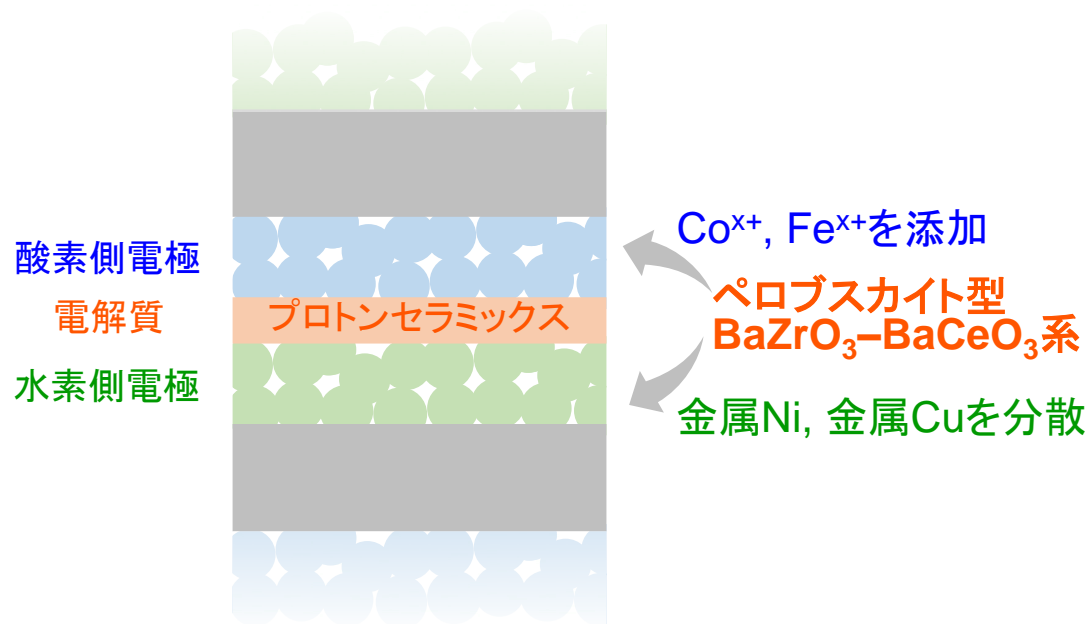
CO<sub>2</sub>変換



- ✓ 中程度の効率
- ✓ オンサイト
- ✓ 300°C以上の高温で動作 → Pt系触媒が不要

鍵は低抵抗・安定・取り扱い容易なプロトンセラミックス

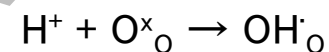
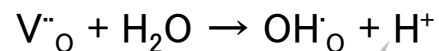
# 従来のプロトンセラミックス開発



Zr<sup>4+</sup>またはCe<sup>4+</sup>部分をM<sup>3+</sup> (例: Y<sup>3+</sup>) に置換

酸素が一部抜けて電気的中性を保つ  $[M'_{Zr}] = 2[V^{\cdot-}_O]$

Ba<sup>2+</sup>の高い吸湿性により、酸素空孔を水が埋める



# 従来のペロブスカイト型酸化物の課題

[M<sup>3+</sup>添加BaZrO<sub>3</sub>]

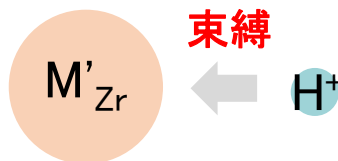
化学的安定性 (vs. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S)

↑↓ **トレードオフ**

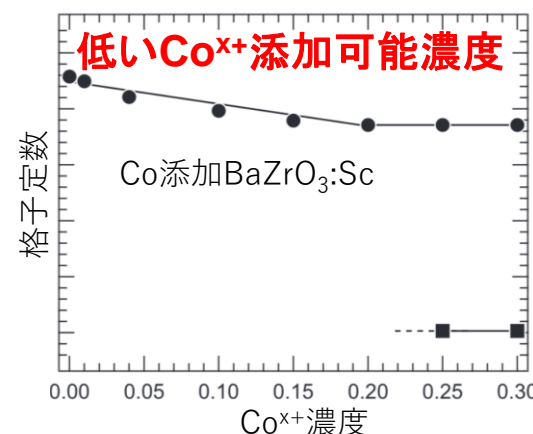
[M<sup>3+</sup>添加BaCeO<sub>3</sub>]

プロトン伝導性

焼結性 (稠密でガスを透過しない薄板)

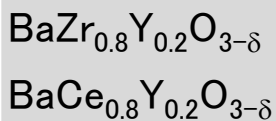


[M'<sub>Zr</sub>] = 2[V<sub>O</sub>] or **電子正孔**

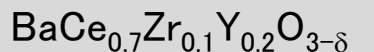


H. Uehara et al., *Int. J. Hydro. Energy*, **47** (2022) 5577.

90年代



2006



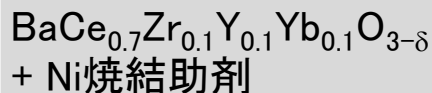
C. Zuo et al., *Adv. Mater.* **18** (2006) 3318.

2009



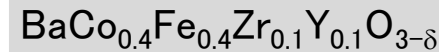
L. Yang et al., *Science* **326** (2009) 126.

2013



S. Nikodemski et al., *Solid State Ionics* **353** (2013) 201.

2015



C. Duan et al., *Science* **349** (2015) 1321.

近年の開発状況

M<sup>3+</sup>高濃度添加ペロブスカイト型酸化物

J. Hyodo et al., *Adv. Energy Mater.*, **10** (2020) 2000213.

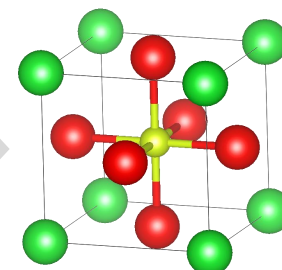
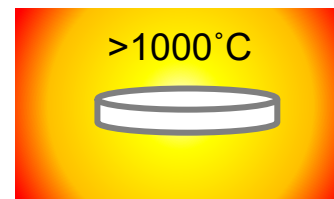
六方晶ペロブスカイト型酸化物

S. Fop et al., *Nat. Mater.* **19** (2020) 752.  
M. Yashima et al., *Nat. Comm.* **12** (2021) 556.

Bサイト欠損ペロブスカイト型酸化物

H. Kawamori et al., *Chem. Mater.*, **33** (2021) 5935.

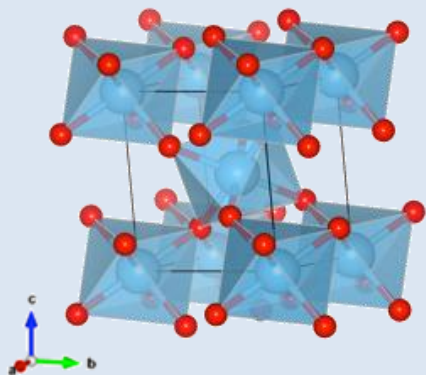
依然として材料開発の中心はペロブスカイト型酸化物



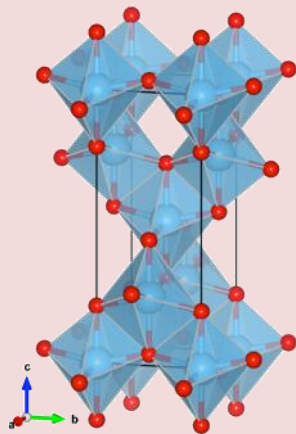
高温合成 → ペロブスカイト型結晶構造

# 結晶構造バラエティと豊かな物性

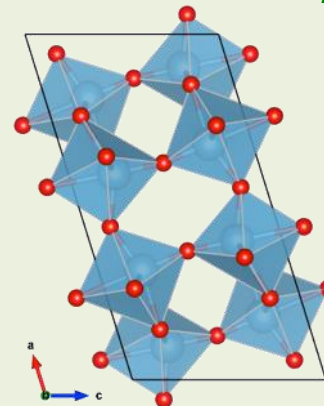
ルチル型TiO<sub>2</sub>



アナターゼ型TiO<sub>2</sub>



ブロンズ型TiO<sub>2</sub>



1930s

光学薄膜

'61

コンデンサ

'68

抵抗スイッチ

'69

光触媒

'70

プロトン伝導

'78

エレクトロクロミズム

'79

Li<sup>+</sup>電池電極

'01

室温強磁性半導体

'04

抵抗変化型メモリ

'05

透明導電体

'08

多値抵抗変化型メモリ

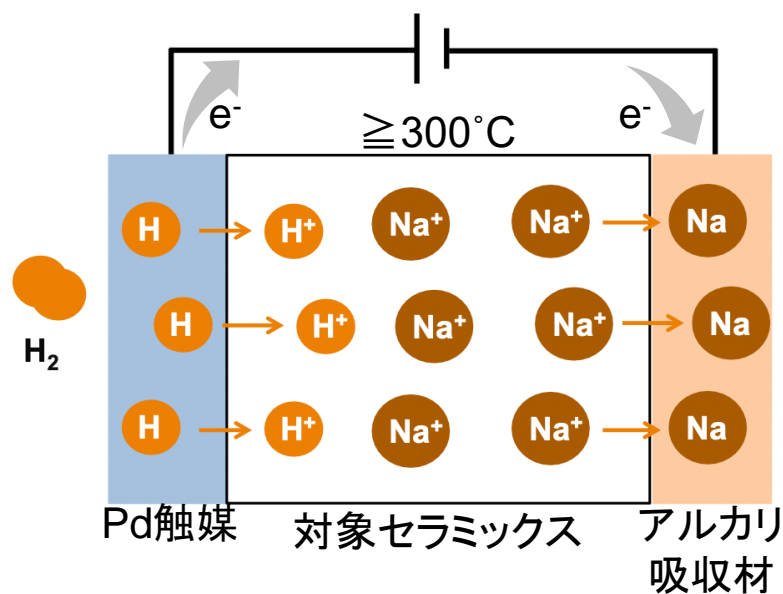
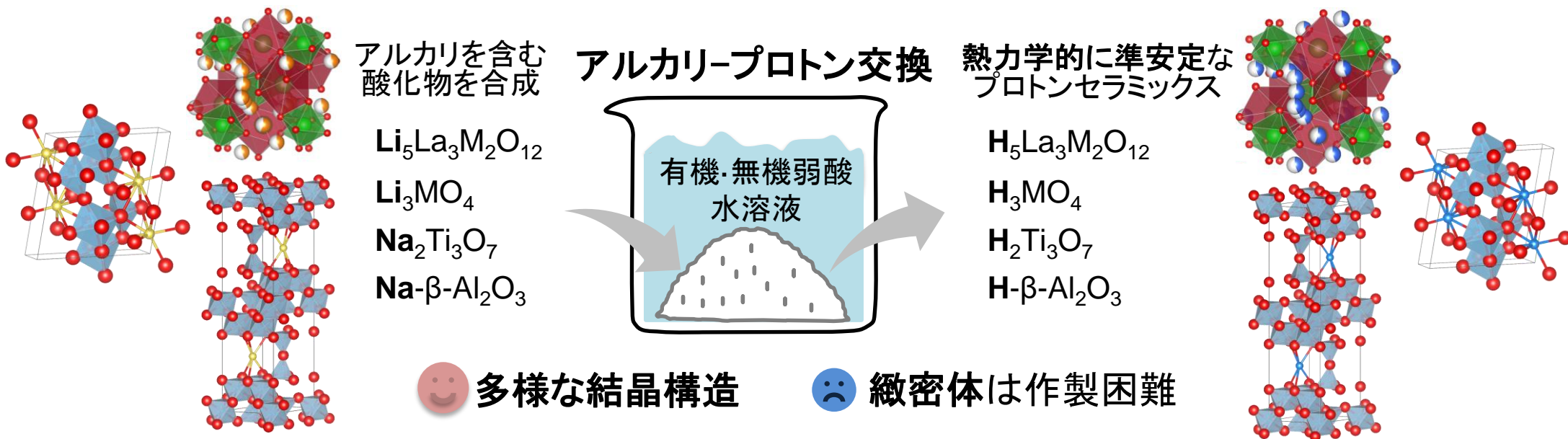
優れたプロトンセラミックスとなる結晶構造があるのでは？

C. H. Carwright and A. F. Turner, *Phys. Rev.* **55(2)** (1934) 1128A.  
 T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.* **33(9)** (1962) 2669.  
 C. K. Dyer and J. S. L. Leach, *J. Electrochem. Soc.* **125(1)** (1978) 23.  
 Y. Matsumoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40(2-11B)** (2001) L1204.  
 I. G. Baek *et al.*, *IDEM Tech. Digest* (2004) 587.

H. A. Tanner and L. B. Lockhart, *J. Opt. Soc. Am.* **36(12)** (1946) 701.  
 A. Fujishima *et al.*, *J. Chem. Soc. Jpn.* **72(1)** (1969) 108.  
 T. Ohzuku *et al.*, *Electrochem. Acta* **24(2)** (1979) 219.  
 Y. Matsumoto *et al.*, *Science* **291** (2001) 854.  
 Y. Furubayashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86(25)** (2005) 252101.

F. Huber, *IRE Trans. Comp. Parts* **8(2)** (1961) 80.  
 T. Hada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9(9)** (1970) 1078.  
 B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.  
 Y. Ohko *et al.*, *Nat. Mater.* **2(1)** (2003) 29-31.  
 D. B. Strukov *et al.*, *Nature* **453** (2008) 80.

# 多様な結晶構造のプロトンセラミックス

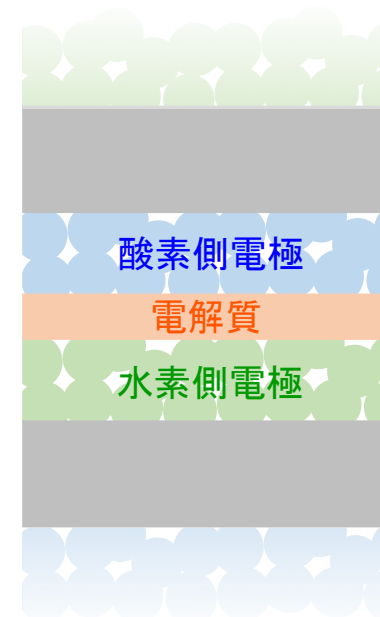


Na-リン酸ガラス

T. Ishiyama et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **130** (2022) 1.

Sr添加Li<sub>14</sub>Zn(GeO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

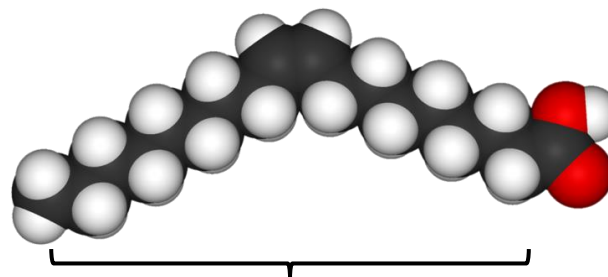
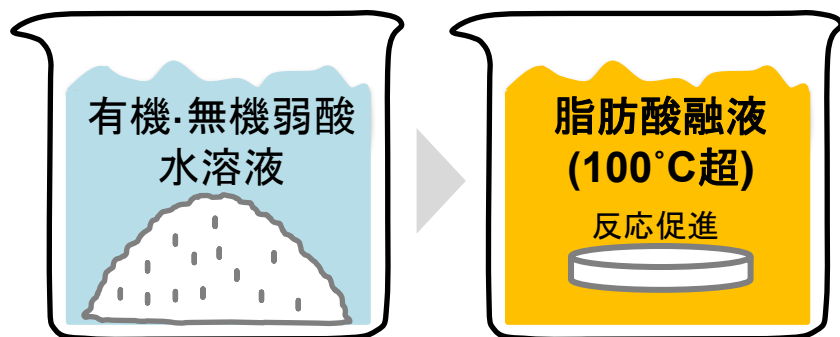
T. Wei et al., *Chem. Mater.* **29** (2017) 1490.



緻密なプロトンセラミックスが作製可能

組成・形態は限定的

# 考案した課題解決アプローチ



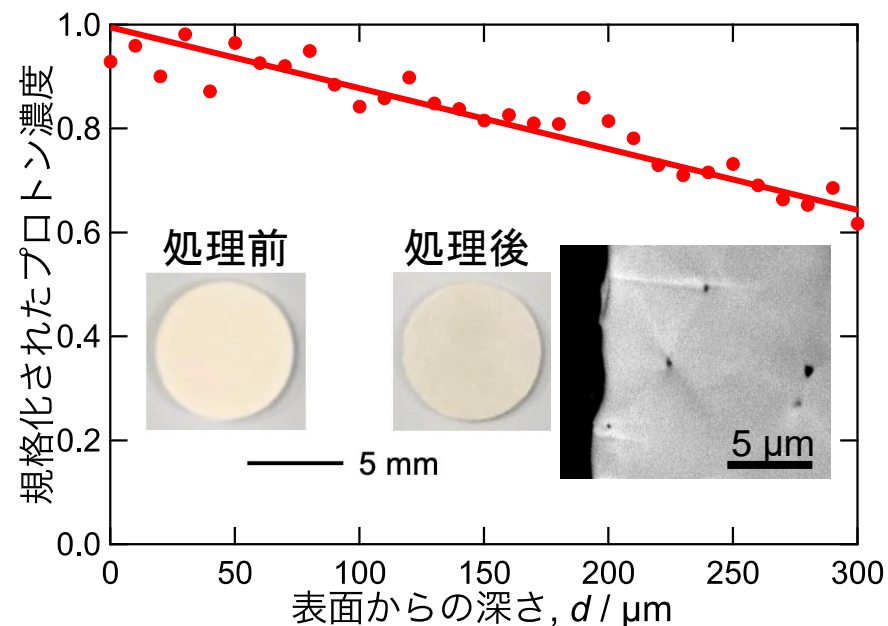
電子の非局在化  
による弱酸性

水素結合による  
高い沸点

疎水性により容易に分離



“セラミックスの  
アヒージョ”

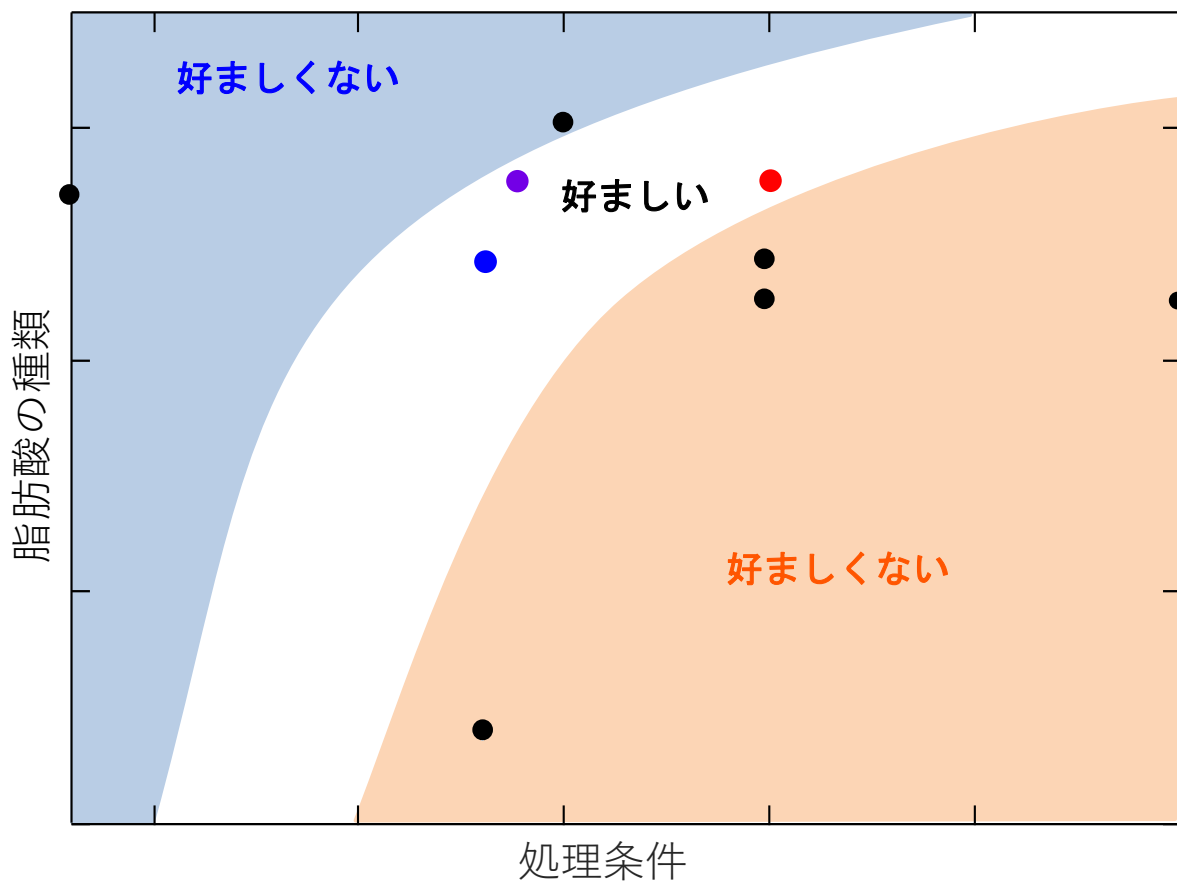


- ✓ LiまたはNaを含むセラミックスにて原理実証
- ✓ 粉末および緻密体

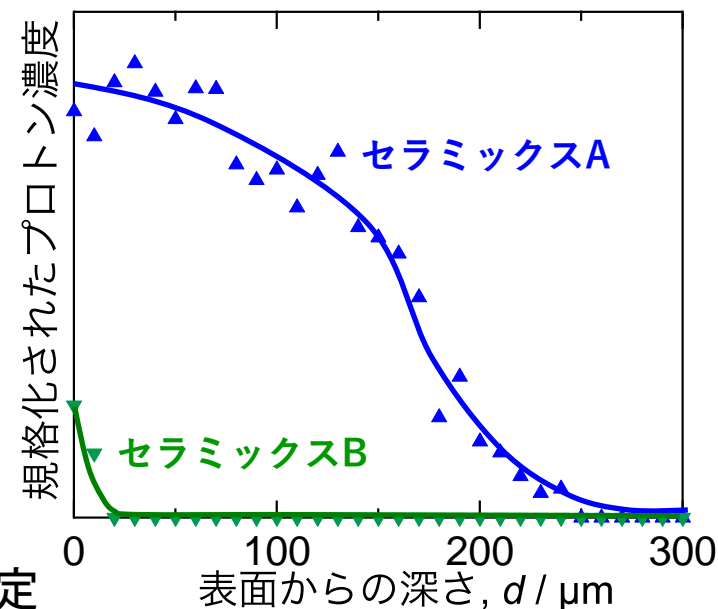
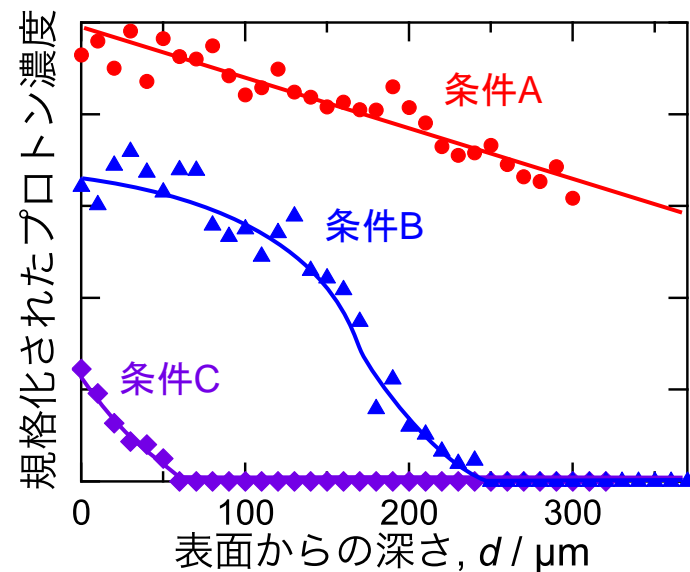
多様な組成範囲や形態 (積層体, フルセル) に適用可能な技術と期待



# プロトンセラミックス開発技術の詳細



- ・ アルカリ-プロトン交換に適する脂肪酸と条件は検討済み
- ・ 本技術により高いプロトン伝導性を発現するセラミックスは検討中 (原理実証では $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  at  $400^\circ\text{C}$ 程度)
- ・ プロトン-電子混合導電性セラミックスや積層体にもテスト予定



- 長年研究開発されてきたBaZrO<sub>3</sub>-BaCeO<sub>3</sub>系プロトンセラミックスでは、
  - ・ プロトン (H<sup>+</sup>) 伝導性
  - ・ 化学的安定性
  - ・ 焼結性

の両立が困難で、水素/アンモニア製造・発電やCO<sub>2</sub>-燃料変換を実現する電気化学セルの構築が困難である。新しいプロトンセラミックスを作製しようとしても、通常の高温焼成ではペロブスカイト型を中心とする限られた種類の結晶構造からなる材料しか合成されない。

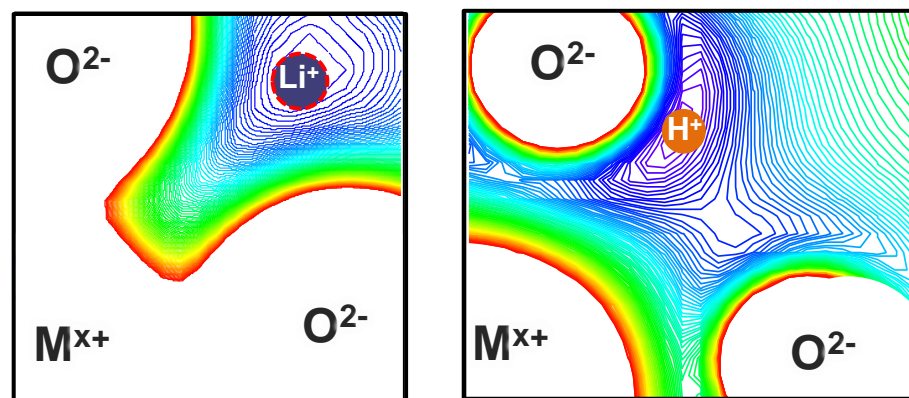
- アルカリ-プロトン交換処理により結晶構造バラエティに富んだプロトンセラミックスが作製できる。だが、多様な組成および形態（緻密体を含む）のセラミックスに適用可能な技術がなく、探索範囲が限定的だった。

- 100°C以上の脂肪酸を用いることで、緻密なセラミックスでもアルカリプロトン交換を達成した。脂肪酸や処理条件を検討し、比較的短時間で高い交換率を達成した。
- 本技術は電圧印加や還元ガスを用いないため、プロトン-電子混合導電体性セラミックスを含む比較的広範囲な材料系に適用可能と考えられる。緻密体にも適用できることから、フルセル等の積層体にも適用可能と期待される。
- "油の中でセラミックスを短時間加熱する (セラミックスのアヒージョ)" というシンプルなプロセスのため、産業応用が比較的容易と期待される。

# 想定される用途

- プロトンセラミックスを応用した電気化学セルは水素およびアンモニア製造・発電や、CO<sub>2</sub>-燃料変換を実現できる。小型で比較的高効率なためオンサイトの化学プラントおよび発電デバイスとしての応用が期待される。
- プロトンセラミックスの開発に成功すれば、電気化学セル以外にも水素センサーや水素分離膜としての応用も期待できる。

- 脂肪酸や処理条件は検討済みだが、本処理を適用するアルカリセラミックスについては検討中。緻密体の作製が容易で、かつ、プロトン導入後に高いプロトン伝導性を示し、熱的 ( $\sim 600^\circ\text{C}$ )・化学的 (vs.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) に安定なセラミックスを見出す必要がある。



- プロトン-電子混合導電体やフルセル等の積層体にも本技術を試みる必要がある。

# 企業への期待

- 研究室レベルでは単純な三層構造 (燃料極|電解質|酸素極) の小型セル (直径1 cm程度) の構築を目指している。ただ、実際の電気化学セルは単純な三層構造でなく、更に電極・電解質以外の構成要素 (インターコネクタなど) があり、セルサイズもより大きいと考えられる。それらに対する知見がある企業と共に、本技術の実用化を目指したい。
- 電気化学セル以外にも水素センサーや水素分離膜としての実用化についても同様に検討したい。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称： プロトン含有酸化物の製造方法及びプロトン含有塩基性複合酸化物の緻密体、固体電解質、並びに、燃料電池、水素製造セル、水素センサー又はアンモニア合成セル及びこれらの製造方法
- 出願番号： PCT/JP2022/016486
- 出願人： 国立大学法人東北大学
- 発明者： 石井暁大、高村仁、久米大輔

## 産学連携の経歴

- 2013年-2019年 新材料開発に関する共同研究
- 2021年-2022年 電気化学セルに関する共同研究
- 2021年-現在 新材料開発に関する共同研究

申請済み特許: 6件

PCT出願: 1件

登録: 2件



# お問い合わせ先

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

ウェブサイト <https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/>

TEL 022-795-5275

FAX 022-795-5286

E-mail [souren@grp.tohoku.ac.jp](mailto:souren@grp.tohoku.ac.jp)