



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202306902 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 16 日

- (21)申請案號：111110319 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 21 日
- (51)Int. Cl. : *C01G17/00 (2006.01)* *C04B35/01 (2006.01)*
C04B35/622 (2006.01) *H01B1/08 (2006.01)*
H01M8/1016 (2016.01)
- (30)優先權：2021/08/12 世界智慧財產權組織 PCT/JP2021/029746
- (71)申請人：日商千代田化工建設股份有限公司(日本) CHIYODA CORPORATION (JP)
 日本
 國立大學法人京都大學(日本) KYOTO UNIVERSITY (JP)
 日本
- (72)發明人：岡田佳巳 OKADA, YOSHIMI (JP)；安西卓生 YASUNISHI, TAKUO (JP)；今川健一 IMAGAWA, KENICHI (JP)；江口浩一 EGUCHI, KOICHI (JP)；松井敏明 MATSUI, TOSHIAKI (JP)；室山廣樹 MUROYAMA, HIROKI (JP)；小關貴 OZEKI, TAKASHI (JP)
- (74)代理人：劉法正；尹重君
- 申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 18 頁

(54)名稱

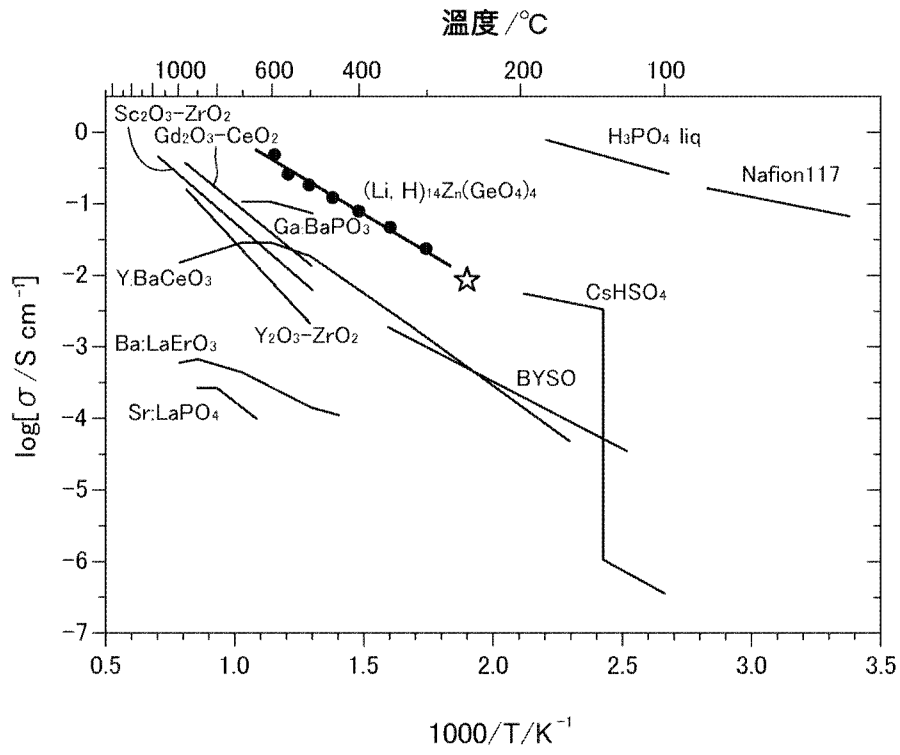
質子導體及其製造方法

(57)摘要

[課題]提供一種適合於 200~600°C 之溫度區域使用的質子導體及其製造方法。

[解決手段]質子導體係 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之鋰離子的一部分被取代成質子者，且其於 300°C 下具有 0.01S/cm 以上之導電率。於此 x 為 0 以上之數字。亦可 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的 40% 以上且 70% 以下被取代成質子。亦可 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的 50% 以上且 60% 以下被取代成質子。質子導體的製造方法包含一將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 浸漬於包含酸之非水系有機溶液，藉此使鋰離子之一部分被取代成質子的步驟。

指定代表圖：



【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

質子導體及其製造方法

【中文】

[課題]提供一種適合於200~600°C之溫度區域使用的質子導體及其製造方法。

[解決手段]質子導體係 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之鋰離子的一部分被取代成質子者，且其於300°C下具有0.01S/cm以上之導電率。於此x為0以上之數字。亦可 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的40%以上且70%以下被取代成質子。亦可 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的50%以上且60%以下被取代成質子。質子導體的製造方法包含一將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 浸漬於包含酸之非水系有機溶液，藉此使鋰離子之一部分被取代成質子的步驟。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

質子導體及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於質子導體，關於一種在200°C以上、更佳為在300~600°C之中溫區域中具有充分質子導電率的質子導體。

【先前技術】

【0002】 利用於汽車之固體高分子型燃料電池(PEFC)、作為定置型燃料電池而利用之磷酸型燃料電池(PAFC)、熔融碳酸鹽型燃料電池(MCFC)、及固體氧化物型燃料電池(SOFC)已進入實際運用。就運作溫度而言，固體高分子型燃料電池為常溫~100°C、磷酸型燃料電池為180~200°C、熔融碳酸鹽型燃料電池為600~700°C、固體氧化物型燃料電池為600~900°C。但是，並不存在於200~600°C之中溫區域運作的燃料電池。

【0003】 於200~600°C之中溫區域運作的燃料電池，不只適用為氫-氧燃料電池，亦適用為直接型燃料電池，該直接型燃料電池係於燃料電池之燃料極室內從各種燃料產生氫，並藉由使用所產生之氫進行之燃料電池反應來發電。又，於200~600°C之中溫區域運作的燃料電池，其相比起於200°C以下之低溫區域運作的燃料電池，可更促進燃料電池反應，因此可更提升效率。

【0004】 不存在於200~600°C之中溫區域運作的燃料電池的理由，是因為不存在於此溫度區域具有充分離子導電率的離子導體。至今為止，於1997年發現之磷酸二氫銻(CsH_2PO_4)係作為最高效的質子導體而受注目。但是，由磷酸二氫銻在270°C以上會發生相轉移來看，其使用的限界溫度已被設為270°C。磷酸二氫銻通常以250°C作為運作溫度，此時導電率 σ (S/cm)為0.008左右。因此，實現於中溫區域運作之燃料電池，自1990年代開始即成為重要的研究課題。

【0005】 專利文獻1揭示一種直接型燃料電池。直接型燃料電池係將甲基環己烷及十氫萘等有機氫化物作為燃料供給於燃料電池單元，並使其與固定於燃料極之電極的貴金屬觸媒接觸而進行脫氫反應。於燃料極產生之氫，會將電子傳遞給燃料極而成為質子。質子會於電解質膜中移動，並與在對極之空氣極活化後之氧原子一同接收從電極而來的電子而進行燃料電池反應。電解質膜係由磷酸二氫銻(CsH_2PO_4)之微結晶與聚四氟乙烯之混合物所構成之膜。專利文獻1之直接型燃料電池在 $170\sim 220^\circ\text{C}$ 之運作溫度下，其輸出達 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

【0006】 但是，利用屬有機膜之固體電解質時，運作溫度一般為 100°C 以下，有機膜在 200°C 以上之耐熱性並不充分。磷酸二氫銻係以可在 200°C 以上利用之固體電解質而為人所知。但是，由於使用磷酸二氫銻之限界溫度為 270°C ，因此期望有可在更高溫度下使用之嶄新質子導體。

【0007】 對於以上期望，非專利文獻1揭示了 $\text{Li}_{13.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ，其係以Sr取代 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 之Li的一部分者，該 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 係屬於固體電解質之LISICON的一種。 $\text{Li}_{13.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 在 600°C 下展現出 $0.039\text{S}/\text{cm}$ 之導電率，相較於以往之二氧化鋯系材料或二氧化鈾系材料之固體電解質，其具有更高的導電率。又，應用 $\text{Li}_{13.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 的燃料電池在 600°C 之運作溫度下，有約 $0.4\text{W}/\text{cm}^2$ 之輸出。又，若將 $\text{Li}_{13.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 中之可移動的鋰離子完全取代成質子，則其在 600°C 之運作溫度下，導電率會提升至 $0.048\text{S}/\text{cm}$ 。鋰離子與質子之交換係於水、稀乙酸中進行。作為例子，離子交換係藉由於 5mM 之乙酸水溶液中將 $\text{Li}_{13.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 攪拌24小時來進行。

【0008】 非專利文獻2揭示一種質子導體，其係將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 在 5mM 乙酸水溶液中進行離子交換處理而交換鋰離子與質子者。非專利文獻2係對改變了 $\text{Li}^+/\text{Zn}^{2+}$ 比之 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Zn}_2(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{Zn}_3(\text{GeO}_4)_4$ 進行離子交換，並藉由鑑別各樣品、及測定升溫時之重量變化，而確認了鋰量越多之樣品其對質子

之離子交換量越多。又，非專利文獻2從使用質子導體之氫濃差電池其電動勢之測定結果，發現了獲得與非專利文獻1所揭示之質子導體相同導電率的可能性。

【0009】 [先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2005-166486號公報

[非專利文獻1]Chem.Mater.,2017,29,1490-1495

[非專利文獻2]公益社團法人電氣化學會，2018年秋季大會予稿集,1B02

【發明內容】

【0010】 [發明概要]

[發明所欲解決之課題]

但是，現正期望於200~600°C之溫度區域中具有更高導電率之嶄新質子導體。

【0011】 有鑑於以上背景，本發明係以提供適合於200~600°C之溫度區域使用之質子導體為課題。又，本發明係以提供適合於200~600°C之溫度區域使用之質子導體的製造方法為課題。

【0012】 [用以解決課題之手段]

用以解決上述課題之本發明態樣，係提供一種質子導體，其為 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之鋰離子的一部分被取代成質子者，且其於300°C下具有0.01S/cm以上之導電率。於此x係0以上之數字。x亦可包含小數。又， $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 可表示為 $\text{Li}_{2+2y}\text{Zn}_{1-y}\text{GeO}_4$ 。於此， $x=3-4y$ 。又， $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之鋰離子的一部分被取代成質子之結構，可表示為 $(\text{Li,H})_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 或 $(\text{Li,H})_{2+2y}\text{Zn}_{1-y}\text{GeO}_4$ 。此態樣中，前述x亦可為0。

【0013】 根據此態樣，可提供一種可於200~600°C之溫度區域中使用的質子導體。

【0014】 上述態樣中，亦可 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的40%以上且70%以下被取代成質子。又，亦可 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的50%以上且60%以下的Li被取代成質子。可動鋰離子係指 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之全部鋰離子之中，可在 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 內移動之鋰離子。 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之可動鋰離子相對於全部鋰離子的比例為 $(3-x)/(14-2x)$ 。

【0015】 本發明之其他態樣係質子導體的製造方法，其包含一將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 浸漬於包含酸之非水系有機溶劑，藉此將鋰離子之一部分取代成質子的步驟。於此x為0以上之整數。x亦可包含小數。此態樣中，前述x亦可為0。

【0016】 根據此態樣，可製造一種可於200~600°C之溫度區域使用的質子導體。藉由將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 浸漬於包含酸之非水系有機溶液，可使 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子對質子之離子交換率為40%以上且70%以下。可動鋰離子對質子之離子交換率為40%以上且70%以下時，質子導體之結構安定性提升，導電率會變得較高。

【0017】 上述態樣中，前述酸宜包含：選自包含苯甲酸、m-硝基苯酚、乙酸、p-甲苯磺酸、草酸、及甲基磺酸之群組中之至少一者。又，前述非水系溶劑宜包含：選自包含甲苯、二甲基亞砷、四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺之群組中之至少一者。

【0018】 [發明效果]

根據以上構成，可提供一種適合於200~600°C之溫度區域使用的質子導體。又，可提供一種適合於200~600°C之溫度區域使用的質子導體的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1為顯示固體電解質之導電率的圖表。

【實施方式】

【0020】 [用以實施發明之形態]

以下針對本發明之質子導體的實施形態進行說明。質子導體具有 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之Li的一部分被取代成質子的結構。於此， x 為0以上之數字，亦可包含小數。 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 可表示為 $\text{Li}_{2+2y}\text{Zn}_{1-y}\text{GeO}_4$ 。於此， $x=3-4y$ 。又， $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之鋰離子的一部分被取代成質子的結構，可表示為 $(\text{Li,H})_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 或 $(\text{Li,H})_{2+2y}\text{Zn}_{1-y}\text{GeO}_4$ 。 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 係屬於固體電解質之LISICON(鋰超離子導體)的一種。 x 例如宜為0、1、2。

【0021】 LISICON(Lithium super ionic conductor)具有由下述者形成之骨架結構： $\gamma - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 型之 LiO_4 、 GeO_4 、 SiO_4 、 PO_4 、 ZnO_4 、 VO_4 之四面體與 LiO_6 之八面體。 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 係以 Li_4GeO_4 為母結構並固溶Zn者，其具有高傳導性。

【0022】 質子導體在 300°C 下具有 0.01S/cm 以上之導電率。質子導體之 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的40%以上且70%以下被取代成質子。又，宜質子導體之 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的50%以上且60%以下之Li被取代成質子。

【0023】 以下針對質子導體的製造方法進行說明。首先，針對離子交換前之 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之調製方法進行說明。 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之調製方法亦揭示於上述非專利文獻2中。 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 可藉由固相法來調製。將Li源、Zn源、及Ge源之試藥粉末於有機溶劑中進行一晚的混合，且於粉碎後蒸發有機溶劑，製得混合物。Li源宜包含：選自包含 LiOH 、 Li_2O 、及 LiNO_3 之群組中之至少一者。Zn源宜包含：選自包含 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3 、及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 之群組中之至少一者。Ge源宜包含：選自包含 GeO 、及 GeCl_2 之群組中之至少一者。Li源、Zn源、及Ge源的組合，例如宜為 Li_2CO_3 、 ZnO 、 GeO_2 。有機溶劑宜為選自包含乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、及1-丁醇之群組中之至少一者。之後，用成型機將混合物成形為丸粒狀，並在空氣中燒成成形物，之後將其粉碎而粉末化，製得 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 。

【0024】 成形物之空氣燒成溫度宜為1000~1200°C、較佳為1100~1150°C。燒成溫度低於1000°C時，會發生固相反應不會進行的問題，燒成溫度高於1200°C時，會發生成形物溶解的問題。成形物之燒成時間宜為3~7小時、較佳為4~6小時。成形物例如宜在空氣中以1150°C燒成5小時。

【0025】 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 例如宜為 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Zn}_2(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{Zn}_3(\text{GeO}_4)_4$ 。 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 中Li與Zn的比，可因應所混合之Li源、Zn源、及Ge源的比來變化。

【0026】 接下來，針對將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之鋰的一部分交換為質子的方法進行說明。在包含酸之非水系溶劑中攪拌 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之粉末樣品，藉此將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的一部分取代成質子。非水系溶劑宜為非質子性溶劑。非水系溶劑宜包含：選自包含甲苯、二甲基亞砷、四氫呋喃、N，N-二甲基甲醯胺之群組中之至少一者。酸宜包含：選自包含苯甲酸、m-硝基苯酚、乙酸、p-甲苯磺酸、草酸、及甲基磺酸之群組中之至少一者。例如宜在非水系有機溶液100mL中攪拌 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 24小時來進行離子交換，該非水系有機溶液係使用以脫水劑去除水分後之甲苯作為非水系溶劑，並溶解有作為質子源之苯甲酸成為5mM濃度者。

【0027】 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子對質子之離子交換率，可藉由變更相對於溶劑之 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 濃度、及酸的種類來調整。已確認當溶劑為水系且酸的種類為乙酸時， $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子對質子之離子交換率變成100%。

【0028】 離子交換後之質子導體粉末可藉由去除溶劑而製得。此時的乾燥溫度宜為所使用之溶劑的沸點以上且300°C以下。若溫度較沸點低，會發生溶劑殘留的問題，若較300°C更高溫，會發生樣品中之質子脫離的問題。藉此，可製得粉末狀之質子導體。

【0029】如上述般調製的粉末狀質子導體可成形為薄膜狀，而可作為燃料電池、電解槽、固體電池等之電解質膜來利用。屬於燃料電池之一種的直接燃料電池，係將不同於氫之物質作為燃料供給於燃料電池的燃料極，並藉由燃料極之產氫反應從燃料生成氫，並使用產生之氫使氫-氧燃料電池運作。於此，所產生之氫氣的化學能量大多較所利用之燃料高，因此，從燃料產生氫之反應成為吸熱反應。另一方面，在對極即生成水的極那一側，係進行氫的燃燒反應，將其轉換為電能量與熱能量。就直接燃料電池而言，此熱能量可利用於燃料極之吸熱反應，因此可有效率地在單元內供給產生氫所需要的能量，而有下述優點：可大幅提升直至包含氫製造步驟之發電為止的能量效率。

【0030】綜上所述，藉由將本實施形態之質子導體作為離子交換膜來利用，可構成一種燃料電池，其係於200°C以上之溫度區域運作，且以氫、甲基環己烷、氨、甲醇、二甲醚、甲酸等作為燃料。從此等燃料產生氫時的反應溫度係於300~500°C之溫度區域，且宜使用因應各燃料之產氫觸媒。產氫觸媒可為公知觸媒，亦可為氨分解觸媒、甲醇、二甲醚、或甲酸等改質觸媒。

【0031】直接燃料電池中，作為燃料使用之環己烷，其係被作為氫能源載體而受期待之有機化學氫化合物的一種。有機化學氫化合物法係下述方法：藉由化學反應，將氫作成已納入化學品之分子結構中的有機化學氫化合物(氫化有機化合物)來進行「儲存」「運送」。此方法中作為氫之儲藏步驟，係以氫化反應裝置使氫氣與甲苯反應，而製造甲基環己烷(MCH)。甲苯係常溫·常壓下為液體之化學品，其係被當作低毒性的泛用溶劑而被大量廣泛利用作為塗料等之溶劑的泛用化學品。此氫化步驟中，氫原子被納入MCH之分子中。MCH與甲苯相同，在常溫·常壓下為液體狀態，除了與甲苯同樣在化學品之輸送上已能用現存的化學液體貨運載船實際進行大規模輸送，MCH還是被當作修正液的溶劑而作為家庭亦可使用之事務用品來利用的工業用藥劑，乃毒性低的泛用化學品。可將此

MCH以化學液體貨運載船等大型船隻進行大規模的海上輸送。

【0032】 經海上輸送之MCH為用於發電、化學原料的情況下，會被卸載至臨海處的貨運載船以供利用，由利用化學卡車、鐵道貨物之陸上輸送亦已實用化來看，其可與現存的煤油、汽油等同樣運輸到加氫站、當地據點、及離島等。

【0033】 如此一來，輸送至利用氫的場所之MCH，其藉由脫氫裝置進行產氫，並將產生之氫作為發電、化學原料來供給。經此脫氫反應產生氫後之MCH會變回甲苯，因此，可將甲苯再輸送至製造氫的場所，並將其再度作為氫化反應之原料再利用，而進行重複利用。有機化學氫化物法的特徵、以及在2020年已結束東南亞與日本間的國際間氫供應鏈驗證並轉移至商業化階段的經過，有被介紹於文獻中(參照Gas Turbine 學會誌，Vol.49，No.2，p.1-6(2021))。

【0034】 有機化學氫化物法雖為從1980年代就被提倡的方法，但由於從納入氫之MCH產生氫的脫氫觸媒其壽命極短，而難以在工業上實施，因此其為未被實用化的方法，技術開發的關鍵為：開發具有可利用於工業上之觸媒壽命等充足性能的嶄新脫氫觸媒。現在的情況除了已經完成開發具有高性能之白金載持氧化鋁觸媒，亦正實施有助於降低上述方案之各步驟成本的技術改良，利用有機化學氫化物法之氫能源載體系統，係唯一完成全部步驟之驗證而確立技術並可早期實用化的系統。

【0035】 另一方面，我國係從震災後之第4次能源基本計畫開始加入將氫能源的實用化與普及作為國策推進的方針，繼氫・燃料電池技術藍圖的策劃之後，於2017年內閣決議了氫基本戰略。上述有機化學氫化物法作為大規模進行氫能源之「儲存」、「運送」的氫能源載體，其實用化已列入氫基本戰略中，並揭露2030年前的氫供給價格目標為¥30/Nm³，以2050年作為目標為¥20/Nm³。因此，現正謀求持續開發改良技術以降低成本。

【0036】 對此，對於2030年¥30/Nm³之目標，係計畫藉由對技術改良、現

存設備之轉用等下工夫來達成該目標，但已認識到要達成2050年目標之 $\yen 20/\text{Nm}^3$ 需要進一步的技術創新，現階段正在計畫MCH製造端、貨運載船的大型化、輸送MCH後的利用方法等各式各樣的改良開發，從本發明之質子導體可利用於MCH直接燃料電池就已認識到其為一種可期待用於發電時會帶來極高降低成本效果之技術。

【0037】 MCH之脫氫反應與使用前述其他產氫原料的情況同為吸熱反應，相當於以MCH形式輸送之氫所具能量的30%之熱，係脫氫反應所需要的。因此，以現有的脫氫裝置產生氫，並將其供於渦輪機、SOFC等之發電燃料時，需要將此等高溫發電設備所產生之熱供於脫氫反應，而有發電效率降低的課題，同時，從將化石燃料利用於熱源時會產生 CO_2 來看，亦會發生利用氫時LCA CO_2 增加的課題。

【0038】 如前所述，從若可將MCH作為燃料利用於直接燃料電池便可將燃料極之對極所生之熱利用於燃料極之脫氫反應來看，除了可削減熱源成本之外，亦解決了LCA CO_2 增加的課題。購入天然氣作為熱源來利用時，在將氫供給成本設為2030年之 $\yen 30/\text{Nm}^3$ 的情況下，購入脫氫熱源所需之天然氣的成本為 $\yen 5/\text{Nm}^3$ 以上。由此看來，MCH直接燃料電池不需要熱源的話，有削減 $\yen 5/\text{Nm}^3$ 以上之成本的效果。

【0039】 就MCH直接燃料電池而言，需要在燃料極附近進行脫氫反應來產生氫。此時需要脫氫觸媒，但可使用前述現有技術中所利用之脫氫觸媒。此觸媒係將活性金屬之白金以微粒子形式載持於 γ -氧化鋁載體的白金載持氧化鋁觸媒，其特長在於比起以往的白金氧化鋁觸媒，其載持了白金粒子尺寸極小的白金粒子。

【0040】 又，本實施形態之質子導體可作為電解槽之質子交換膜來利用。藉此，可提供於 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 之中溫區域運作的電解槽。就現狀而言，下述電解槽

業經實用化：在90°C左右運作之氯鹼型電解槽、在用以電解水之高分子電解質膜兩側設有兩電極之PEM型電解槽。又，現已研究開發固體電解質電解槽(SOEC)，其係將SOFC燃料電池之單元利用於高溫電解者。但是現況上，於200~600°C之中溫區域運作之電解槽，因沒有在此溫度區域具有充分導電率之導電材料，而無法確立開發目標。本實施形態之質子導體在200~600°C具有高導電率，因此可將質子導體作為離子交換膜來利用，藉此構成於200°C以上之溫度區域運作的各種電解槽。近年，以電解反應來製造各式各樣物質的技術開發日漸興盛。本實施形態之質子導體可使此等電解槽高溫化，可提升效率。本實施形態之質子導體其應用範圍廣，且所波及之效果非常大。

【0041】 以下針對本實施形態之質子導體的效果進行說明。圖1係表示各種固體電解質之導電率的圖表。圖中之星記號表示磷酸二氫銻(CsH_2PO_4)於250°C下之導電率 σ (0.008S/cm)($\log \sigma = -2.1$)。以圈記號描繪之導電率表示本實施形態之質子導體($(\text{Li,H})_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$)的導電率。本實施形態之質子導體於300°C下之導電率較磷酸二氫銻(CsH_2PO_4)於250°C下之導電率高。又，本實施形態之質子導體於600°C下之導電率較利用於SOFC之各種固體電解質高。

【0042】 又，圖中的右上係表示Nafion離子交換膜(Nafion117)的導電率，Nafion離子交換膜係利用於汽車用燃料電池之有機聚合物離子交換膜的一種。本實施形態之質子導體於500~600°C之導電率係與Nafion膜在運作溫度90°C左右之導電率同等。利用Nafion離子交換膜之PEFC為100kW級燃料電池，其尺寸小。SOFC比起PEFC，其尺寸非常大。將本實施形態之質子導體作為固體電解質利用時，可使現在的SOFC之運作溫度低溫化，同時亦可使尺寸變小。

【0043】 本實施形態之質子導體，其作為於200°C~250°C之溫度區域運作之固體電解質，具有較磷酸二氫銻之導電率高的導電率。又，本實施形態之質子導體於300~600°C之溫度區域中亦具有高導電率。本實施形態之質子導體於500°C

以上之溫度區域中，具有與使用於汽車用燃料電池之Nafion離子交換膜同等的導電率。又，本實施形態之質子導體在600°C以上之高溫下亦可使用，其在600°C下之導電率與現存的使用於SOFC之固體電解質同等。本實施形態之質子導體並非使氧化物離子移動而是使質子移動，因此，可將其運作溫度低溫化至600°C左右。其結果，本實施形態之質子導體可提供較現存的SOFC高效率且易於操作的燃料電池。

【0044】 本實施形態之質子導體的製造方法，係將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 浸漬於包含酸之非水系有機溶液，並且加以攪拌，藉此可使 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子對質子之離子交換率為40%以上且70%以下。可動鋰離子對質子之離子交換率為40%以上且70%以下時，質子導體之結構安定性提升，導電率會變得較高。相對於此，已確認將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 溶解於乙酸水溶液時， $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子對質子之離子交換率會成為100%。但是，已確認此情況下的質子導體結構安定性低，在成型粉末時會生成副產生相，因此導電率會變低。製造質子導體時使用非水系溶劑的情況，雖然相較於使用水系溶劑的情況來說離子交換率會下降，但因結構安定性提升而導電率變高。

【0045】 [實施例]

($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 的調製方法)

使用碳酸鋰作為Li源，使用氧化鋅作為Zn源，使用氧化鍺作為Ge源。以重量比25：4：21之比率添加碳酸鋰、氧化鋅、氧化鍺，並在密閉容器內將其等與乙醇、二氧化鍺球一同微細化混合24小時而作成漿料，將該漿料以130°C乾燥獲得粉末，並以壓力機將該粉末成型為丸粒。將此丸粒在氧化鋁坩堝內於空氣中以1150°C燒成5小時後，以磁研鉢粉碎2小時，並再次將其成型為丸粒，在氧化鋁坩堝內於空氣中以1150°C燒成5小時。再次將燒成後之丸粒以磁研鉢粉碎2小時，獲得離子交換前之 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 粉末。

【0046】 (實施例1)

將離子交換前之 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 粉末樣品2.5g在非水系有機溶液100ml中攪拌24小時來實施離子交換，該非水系有機溶液係使用以脫水劑去除水分後之甲苯作為非水系溶劑，並於其中溶解有作為質子源之苯甲酸溶解成為5mM濃度者。離子交換後進行過濾而回收粉末，並以甲苯洗淨後，在130°C下進行一晚的真空乾燥，藉此獲得實施例1之離子交換粉末。實施例1之質子導體的可動鋰離子對質子之離子交換率為52%。

【0047】 (比較例1)

於室溫下將離子交換前之 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 粉末在其重量40倍的5mM乙酸水溶液中攪拌24小時進行離子交換，過濾洗淨後以130°C之真空乾燥機進行乾燥，獲得比較例1之離子交換體。比較例1之質子導體的可動鋰離子對質子之離子交換率為100%。

【0048】 (實施例1與比較例1之比較)

測定實施例1及比較例1之離子交換體的導電率。測定係使用電化學評價裝置(Solartron analytical公司製，ModuLab)，在10%加濕氮氣氣體環境下，以直流四端點法及交流二端點法進行。測定結果表示於以下表1。

[表1]

樣品	溫度 (°C)	300	350	400	450	500	550	600
實施例1	導電率 σ (S/cm)	3.53×10^{-2}	6.10×10^{-2}	8.50×10^{-2}	1.22×10^{-1}	1.68×10^{-1}	2.24×10^{-1}	4.07×10^{-1}
比較例1		-	-	2.86×10^{-4}	1.03×10^{-3}	2.55×10^{-3}	5.85×10^{-3}	1.15×10^{-2}

【0049】 如表1所示，已確認實施例1比起比較例1具有更高導電率。

【0050】 (實施例2)

使用二甲基亞砷作為非水系溶劑，使用m-硝基苯酚、乙酸、苯甲酸、p-甲苯

磺酸、草酸、甲基磺酸作為質子源，在5~100mM之範圍改變濃度，並以與實施例1相同的方法來進行離子交換操作。其後，對進行離子交換操作後之 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 粉末進行熱重量分析，藉此確認離子交換量。結果，對於各質子源，離子交換率為45~65%。

【0051】 (比較例2)

確認了僅以非水溶劑對離子交換前之 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 粉末進行離子交換時的效果。以脫水劑對甲苯、四氫呋喃、乙醇、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、碳酸丙烯酯進行處理後作為非水溶劑使用，且不使用質子源，以與比較例1相同的方法進行離子交換操作。其後，對進行離子交換操作後之 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 粉末進行熱重量分析，藉此確認離子交換量。結果，確認了離子交換幾乎沒有進行。

【0052】 [產業上之可利用性]

本發明之質子導電材料可作為至今不存在之於200~600°C之中溫區域運作的各種燃料電池、及各種電解槽之離子交換膜來適宜利用。具體而言，將可在中溫區域產生氫之各種燃料作為燃料電池之燃料直接供給於燃料電池，並利用在單元內之觸媒反應產生氫而進行燃料電池發電，與此同時，從燃料產生氫之反應所需之反應熱可由燃料電池反應來供給，並不需要熱源，可助於降低燃料電池發電之成本。又，就現存供給氫燃料的燃料電池而言，除了可提供比起低溫型可於中溫區域運作之高效率的燃料電池之外，亦可實現高溫型SOFC燃料電池所追求之往中溫區域低溫化的目標。進一步可應用於中溫型之電解槽。如此這般，本發明係關於利用於燃料電池、及電解等之單元中之質子導體的基本技術，故為產業上之可利用性極高的發明。

【0053】 以上結束了對具體實施形態之說明，但本發明不受上述實施形態之限制，可廣泛地變形來實施。

【符號說明】

(無)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種質子導體，係 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之鋰離子的一部分被取代成質子者，且其於 300°C 下具有 0.01S/cm 以上之導電率；

於此 x 係0以上之數字。

【請求項2】 如請求項1之質子導體，其中前述 x 為0。

【請求項3】 如請求項1之質子導體，其中 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的40%以上且70%以下被取代成質子。

【請求項4】 如請求項1之質子導體，其中 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 所含之可動鋰離子的50%以上且60%以下被取代成質子。

【請求項5】 如請求項3或4之質子導體，其中 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 之可動鋰離子相對於全部鋰離子的比例為 $(3-x)/(14-2x)$ 。

【請求項6】 一種質子導體的製造方法，包含一將 $\text{Li}_{14-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{GeO}_4)_4$ 浸漬於包含酸之非水系溶劑，藉此將鋰離子之一部分取代成質子的步驟；

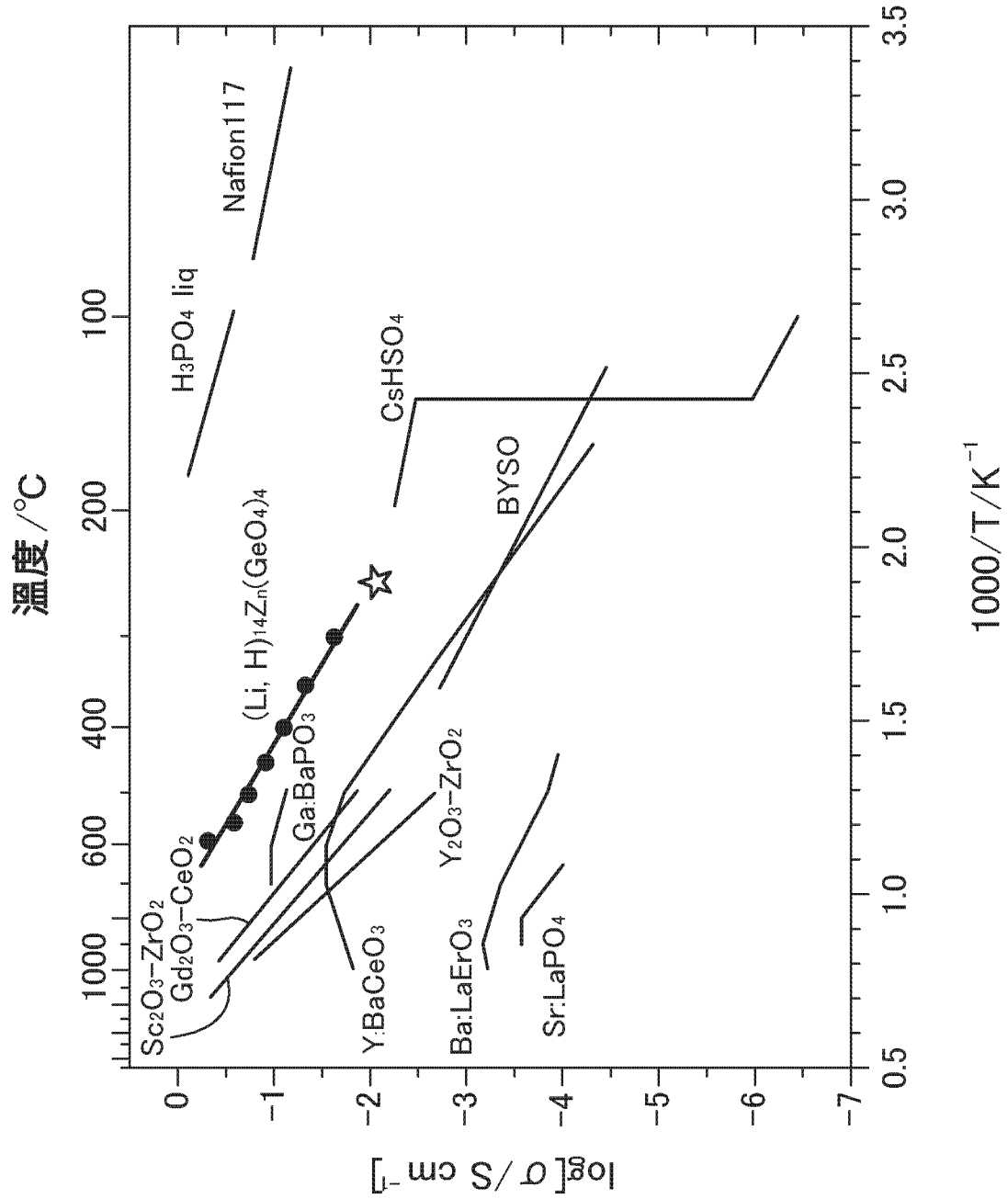
於此 x 為0以上之整數。

【請求項7】 如請求項6之質子導體的製造方法，其中前述 x 為0。

【請求項8】 如請求項6之質子導體的製造方法，其中前述酸包含：選自包含苯甲酸、*m*-硝基苯酚、乙酸、*p*-甲苯磺酸、草酸、及甲基磺酸之群組中之至少一者。

【請求項9】 如請求項6至8中任一項之質子導體的製造方法，其中前述非水系溶劑包含：選自包含甲苯、二甲基亞砷、四氫呋喃、*N,N*-二甲基甲醯胺之群組中之至少一者。

【發明圖式】



【圖1】