

1P001

Li 型ケニヤアイトの伝導機構の解明

(東京電機大工) 飯嶋 彩、齊藤 任晃, 石丸 臣一

1. 序論

プロトン伝導体は燃料電池に必須の材料であり、様々な化合物が研究されている。現在燃料電池の電解質として用いられているものとして、固体高分子膜や、リン酸などがあるが、それぞれ利点や欠点がある。我々はこれらの物質の持つ製造コストや利便性の欠点を改善する新しいプロトン伝導体として、層状ケイ酸化合物に注目している。

我々はこれまでに、高いプロトン伝導性を有する層状ケイ酸化合物として Na オクトシリケートや Li、Na、K ケニヤアイトについて報告してきた。その中でも特に Na オクトシリケートおよび K ケニヤアイトは、現在固体電解質として用いられているナフィオンに迫る伝導率を示すことが明らかとなった。また、Li ケニヤアイトについてはこれらを凌駕する伝導性を観測したが、試料の再現性や構造の確認がまだ出来ておらず再検討が必要であった。そこで、今回は Li ケニヤアイトを新たに合成し直しインピーダンス測定、熱重量分析等の各種実験を行うことで、データの再現性を検討し、伝導機構の解明を試みた。また、Li オクトシリケートおよび Cs ケニヤアイトの合成を試み、新規プロトン伝導体の探求を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

・Li ケニヤアイト

二酸化ケイ素、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、蒸留水を混合し、3 日間水熱合成を行い Na ケニヤアイトを得た。合成した Na ケニヤアイトを蒸留水に懸濁させ、pH 2.5 付近で 3 時間攪拌し、H ケニヤアイトを得た。得られた H ケニヤアイトを塩化リチウム炭酸リチウム混合液に懸濁し 14 日間攪拌して目的物を得た。

・Cs ケニヤアイト

上記の方法で得た H ケニヤアイトを塩化セシウム炭酸セシウム混合液に懸濁し 14 日間攪拌して目的物を得た。

・Li - オクトシリケート (Li RUB 18)

二酸化ケイ素、水酸化ナトリウム、蒸留水を混合し、14 日間 100 において水熱合成し Na オクトシリケートを得た。得られた Na オクトシリケート塩化リチウム炭酸リチウム混合液に懸濁し 14 日間攪拌して目的物を得た。

2.2 粉末 X 線回折 (XRD)

合成により得られた試料が目的の物であることを確認するために、それぞれの試料について粉末 X 線回折 (RIGAKU RINT 2100/PC) による同定を行った。

2.3 熱重量分析 (TG/DTA)

試料中に含まれる水の定量を行うために、相対湿度 (RH) 100 % 雰囲気下で保存した試料の熱重量分析 (真空理工 TGD 5000) を行った。測定は 5 min⁻¹ の昇温速度で 25

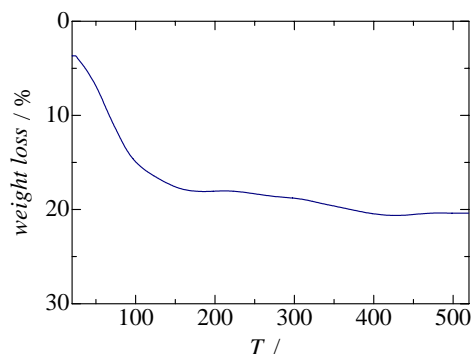


図1 Li ケニヤアイトの TG 結果

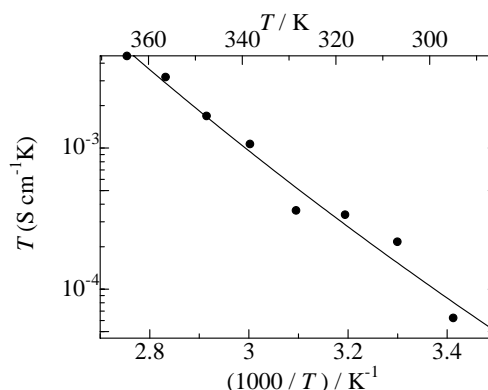


図2 $RH = 90\%$ における Li ケニヤアイトの伝導率のアレニウスプロット

~ 500 の温度範囲で測定を行った。

2.4 複素インピーダンス測定

合成した試料の 25 における複素インピーダンスの湿度依存性を行ない、伝導率を決定した。また、 $RH = 30\%$ および 90% については複素インピーダンスの温度依存性を 20 ~ 140 までの範囲で 10 ごと測定した。温度及び湿度の制御には espec SH-221 を用い、測定は日置電機 3532-80 ケミカルインピーダンスメータを用い、粉末試料をペレットに成形して疑似四端子法によって行なった。

3. 実験結果および考察

種々ケニヤアイトにおける TG 測定結果を図 1 に示す。今回合成した Li ケニヤアイトは室温から 120 までで約 20 %の重量減少が見られたことから、カチオン 1 つに対する水分子の量が 9.4 個と見積もられ、既に報告のある他のケニヤアイト (H 型、Na 型、K 型) と比較して最も水分子を多く含むことが明らかとなった。これは、Li のイオン半径が小さく電荷密度が高いことからケイ酸層との電荷バランスをとるために多くの水が吸着されるものと考えられる。

伝導率の湿度依存性を測定した結果、湿度の上昇と共に伝導率が上昇していることが示された。このことからプロトン伝導には水分子が関与していることがわかる。図 2 に $RH = 90\%$ において複素インピーダンス測定から見積もった Li ケニヤアイトの伝導率のアレニウスプロットを示す。データを最適化した直線の傾きから、 $RH = 90\%$ におけるイオン伝導の活性化エネルギーを $E_a = 52.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もった。これらの結果は以前報告した Li-ケニヤアイトのデータ (分子構造総合討論会 2006) とは大きく異なっており、再現性が得られなかった。このため、得られた試料の洗浄条件を変えて測定した結果、粉末 XRD パターンの変化は見られなかったが条件によって得られる伝導率の値が大きく異なることがわかった。

また、新しいプロトン伝導体の探求のため、今回新たに合成した Li RUB 18 および、Cs ケニヤアイトについても複素インピーダンス測定、熱重量分析を行なった。当日はこれらの試料の ^2H および ^7Li 固体広幅 NMR 測定の結果も報告する予定である。