

(東京電機大工¹・筑波大院数物²・東理大理³)○飯嶋 彩¹・齊藤 任晃¹・石丸 臣一¹・齋藤一弥²・田所誠³

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。

その中でも特にNa-オクトシリケートおよびLi-、K-ケニヤイトは、現在固体電解質としてナフィオンに迫る伝導率を示すことを報告してきた。そこで今回はLi-およびK-ケニヤイトに注目し、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、両者の物性を明らかにした。さらに固体 ²H NMRによりケニヤイト中の水分子の挙動を観察し考察を行った。また、試料の結晶性と伝導率の関係を明らかにするために、結晶化率が高くなると報告されている (Na, K) -ケニヤイトを合成し、これを原料としてK-ケニヤイトの合成を行ない伝導率について比較した。

2. 実験方法

Na-ケニヤイトを水熱法によって合成し、得られた試料を目的とするカチオンを含む水溶液中に分散させることでLi-およびK-ケニヤイト(1)を得た。また (Na, K)-混合カチオン型ケニヤイトを Na-ケニヤイトと同様な方法で水熱合成し、これを陽イオン交換することで結晶性の異なる K-ケニヤイト(2)を得た。

試料の同定および結晶性の確認のためにそれぞれの試料について粉末X線回折 (RIGAKU RINT 2100/PC) 測定を行った。また、真空理工社製TGD - 5000 を用いて熱重量分析 (TGA) を行ない、相対湿度 (RH) 100 %雰囲気下で保存した試料中に含まれる水の定量を行った。

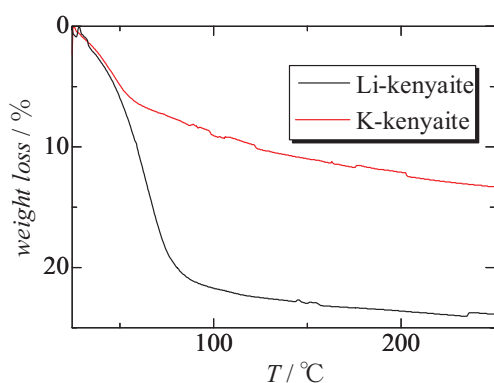


図1 Li-およびK-ケニヤイト(1)のTG測定結果

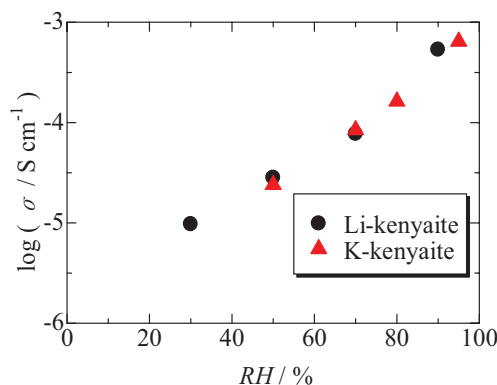


図2 25°CにおけるLi-およびK-ケニヤイト(1)の伝導率の湿度依存性

測定は $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行った。錠剤成形した粉末試料を espec SH-221 恒温湿機中で温度を $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし、湿度を様々な値に変化させてそのときの複素インピーダンスを日置電機 3532-80 ケミカルインピーダンスメータによって測定した。得られた複素インピーダンスから各試料の各湿度に於ける伝導率を見積もった。

3. 実験結果および考察

(Na, K)-ケニヤアイトおよびこれを原料として合成した K-ケニヤアイト(2)の粉末 X 線回折ピークは K-ケニヤアイト(1)に比べて著しく先鋭化しており、結晶性が高くなっていることがわかった。

Li-およびK-ケニヤアイト(1)のTGA (図1) より、Li-ケニヤアイトは室温から層間水の除去温度と予想出来る $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ までで約 21%、K-ケニヤアイト(1)においては約 7% の重量減少がみられた。この結果より、Li型ではカチオン 1 つに対して約 10 個が、K型では約 3 個の水分子が含まれていることがわかった。これは、各陽イオンとケイ酸層の電荷密度のバランスの違いが原因であると考えられる。複素インピーダンスの湿度依存性測定の結果 (図2) からLi-およびK-ケニヤアイト(1)の伝導率は全測定湿度においてほぼ同様の値を示し、両試料とも湿度の上昇と共に伝導率が向上していることが示された。このことから水分子が伝導率に影響を与えていることが考えられる。そこで、水分子の挙動を観察し考察するために ^2H 広幅NMR測定を行った (図3、図4)。170Kにおいて、中心部が盛り上がっていることから、ケニヤアイト中の水は完全に凍結していない分子が存在することがわかる。また、293 KではLi-ケニヤアイトの方がK-ケニヤアイトの吸収線よりも先鋭化しており、重水素の運動性が高いものと考えられるが、前述したように伝導率にはほとんど違いは見られなかった。一方、伝導率には試料の結晶性も大きな影響を与えると考えられるので、より結晶性の高いK-ケニヤアイト(2)を合成し、伝導率を決定したところ、 $RH = 100\%$ 下において $\sigma = 4.0 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ というK-ケニヤアイト(1)の約4倍という高いプロトン伝導性を示すことがわかった。このことから、伝導率には結晶性の高さが大きな影響を与えるものと予測できる。

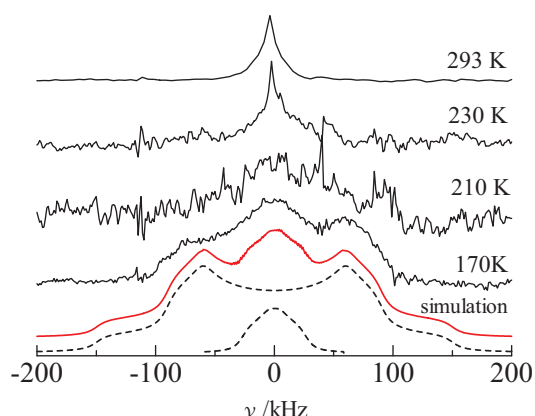


図3 Li-ケニヤアイトにおける ^2H NMRスペクトルの温度変化

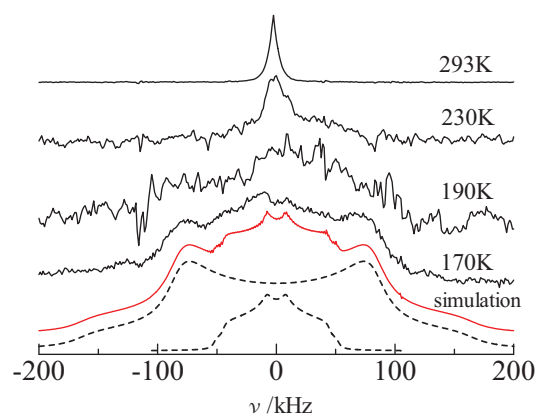


図4 K-ケニヤアイトにおける ^2H NMRスペクトルの温度変化