

1Ep07

層状ケイ酸化合物 Na-オクトシリケートにおけるプロトン伝導

(筑波大化 1・九大院理 2)○石丸 臣一¹・戸川 真紀¹・池田 龍一¹・

北川 宏²

【序】 現在、燃料電池における固体電解質として、高い伝導性をもつプロトン伝導体の開発が盛んに行われている。粘土鉱物などの層状ポリシリケートは化学的に安定で、高いプロトン伝導を示すものが知られており、有望な化合物群である。層状ポリシリケートの一つである Na-オクトシリケートは層間の二次元空間に交換性のナトリウムイオンを持ち、その周囲に配位した水分子とシリケート層のシラノール基が一次元の水素結合ネットワークを構成しているため、高いプロトン伝導が期待できる。また、この化合物は一般的な粘土鉱物とは異なり、規則正しい結晶構造を有するので、ポリシリケート中におけるプロトン伝導の機構及び経路を研究するモデル物質として適している。そこで本研究では Na-オクトシリケートの複素インピーダンス、¹H および ²H NMR 測定を行ない、プロトン伝導の詳細について検討した。

【実験】 Na-オクトシリケートは、水酸化ナトリウム及び二酸化ケイ素を原料とし、水熱合成することによって白色粉末状試料として得た。この試料を、粉末 X 線回折測定により同定を行った結果、目的とする化合物であることを確認した。

試料中に存在する水の状態を調べるために、室温に於いて相対湿度 (RH) 0 %および 100 %の雰囲気下で保存した試料について、本学分析センターの Seiko EXTER TG/DTA 6300を用いて熱重量分析(TG)測定を行なった。試料の電気伝導度は Agilent Technologies 4294A LCR メーターを用い、複素インピーダンス法を用いて、室温における湿度依存性と RH = 100 %雰囲気下における温度依存性を測定した。試料は 2.5 mm φ、厚さ約 0.70 mm に加圧成型し、擬似四端子法を用いて、掃引周波数 40 Hz~4 MHz、室温から 230 K の温度範囲で測定を行なった。

¹H NMR は Bruker SXP-100 を用いて 100 K から 300 K の温度範囲でスピン-格子間和時間 (T_1) と吸収線の二次モーメント (M_2) の測定を行なった。また、水素の動的状態を詳細に

調べるために、重水の飽和水蒸気中に放置することにより重水置換した試料について Bruker MSL-300 NMR システムを用いて 140～300 K の温度範囲で ^2H NMR スペクトル測定を行なった。

【結果及び考察】 TG および ^2H NMR スペクトルの測定結果から、試料中には束縛状態の異なる 2 種類の水分子が存在することが明らかとなった。Na-オクトシリケートの結晶中には結晶学的に異なる 2 種類の水分子が存在することが知られており、この結果と一致する。

室温での複素インピーダンス測定の結果、電気伝導度は

RH=50 %では 10^{-4} S m^{-1} であったのに対し、RH = 100 % 雰囲気下では 10^{-1} S m^{-1} という高い値を示した。このことは電気伝導を担っているキャリアがプロトンである可能性が高いことを示している。さらに室温で RH = 100 % に保持した試料の伝導度の温度依存性を測定した結果、活性化エネルギーは 290 K 以下で $125 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、290 K 以上では $18 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もられた。(図 1)

320 K に於ける ^2H NMR スペクトル(図 2)は、試料中の全 ^2H の約半分が液体なみの鋭い線幅を示し、非常に高い運動性を持つことを示唆しており、この成分がこの物質の高いプロトン伝導性を担っているものと予想される。

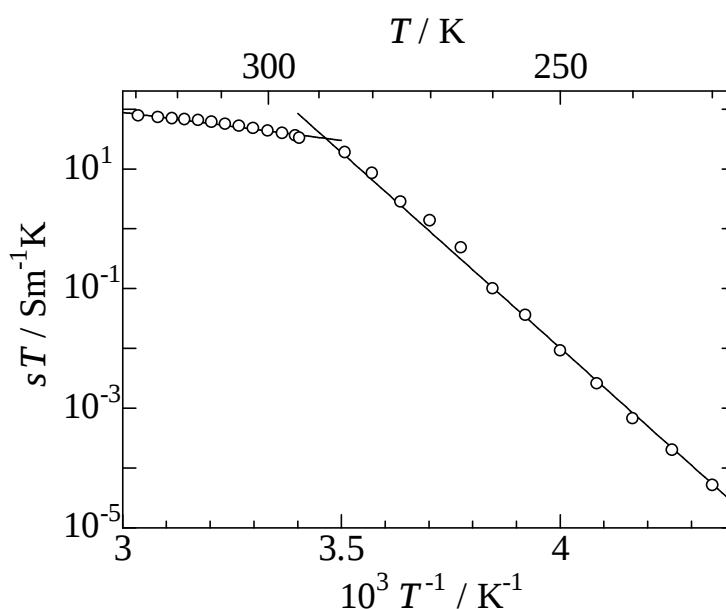


図 1. 相対湿度 100%雰囲気下における Na-オクトシリケートの電気伝導度の温度依存性

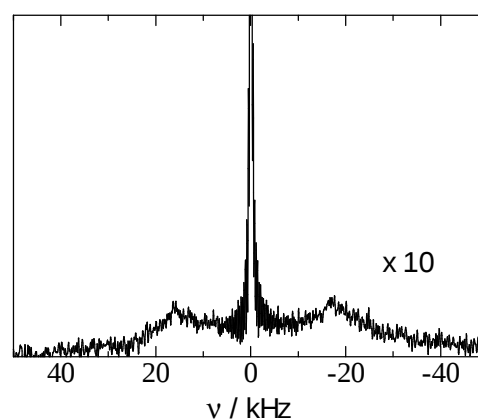


図 2. 320 K における Na-オクトシリケートの ^2H NMR スペクトル