

Li-ケニヤアイトにおける水素イオン伝導

(東京電機大・工) ○太田達史・石丸臣一

(序論)

現在、化石燃料に代わるクリーンエネルギーの旗頭として燃料電池の開発が重点的に進められている。特に移動媒体に用いられる燃料電池は安全性・利便性の面から固体高分子電解質型のものが用いられている。このタイプの燃料電池では固体プロトン伝導体としてナフィオンに代表される固体高分子が用いられているが、コストが高く、また難分解性であるために廃棄時の処理にも取り扱いに注意が必要である。我々が研究している層状ケイ酸化合物は地球上にもっとも普遍的に存在している物質であり、安価に合成可能で、環境にも調和した材料である。我々は以前にK-ケニヤアイトがナフィオンの10分の1程度の非常に高いプロトン伝導度を示すことを報告した。今回はより高性能な伝導体を目指して、ケニヤアイトの層間カチオンをLiに変えたものを合成して電気伝導度測定を行い、またLi周りの対称性およびLiの動的挙動を明らかにするために ^7Li NMR測定を行った。

(実験)

二酸化ケイ素 (Wako gel Q-22)、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムを含む水溶液を水熱合成処理し、Na-ケニヤアイトを合成した。得られたNa-ケニヤアイトを塩酸および炭酸リチウム水溶液中に懸濁し、攪拌することにより層間のナトリウムを H^+ 、 Li^+ に逐次イオン交換してLi-ケニヤアイトを合成した。

得られた試料は、粉末X線回折により目的物であることを確認し、筑波大学所有の島津製作所製DTG-60H熱重量分析装置を用いて試料中に含まれる水の定量を行った。

また、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト九州大学拠点所有のAgilent Technologies 4294A LCRメーターを用いて25°Cにおける種々の湿度下での複素インピーダンス測定を行った。さらに筑波大学所有のBruker MSL-300 NMRシステムを用いて ^7Li NMRスペクトル測定を行った。

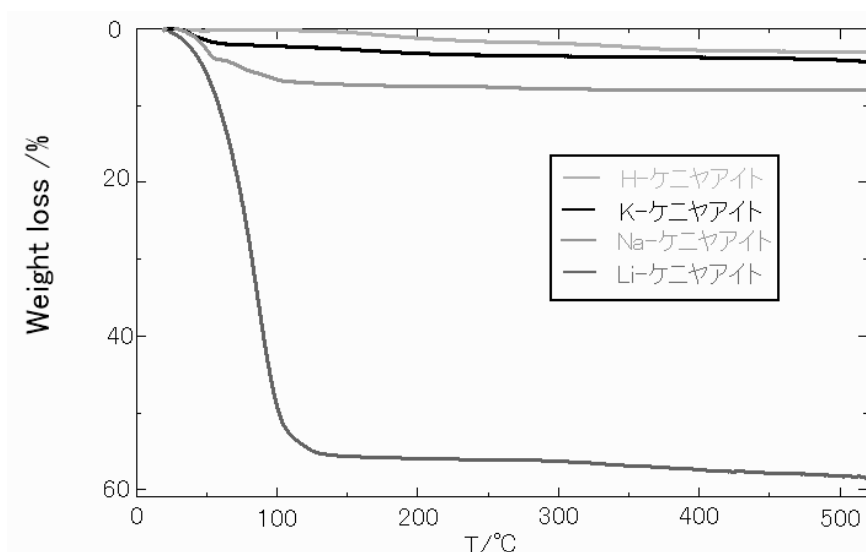


図1 各種ケニヤアイトの熱重量分析

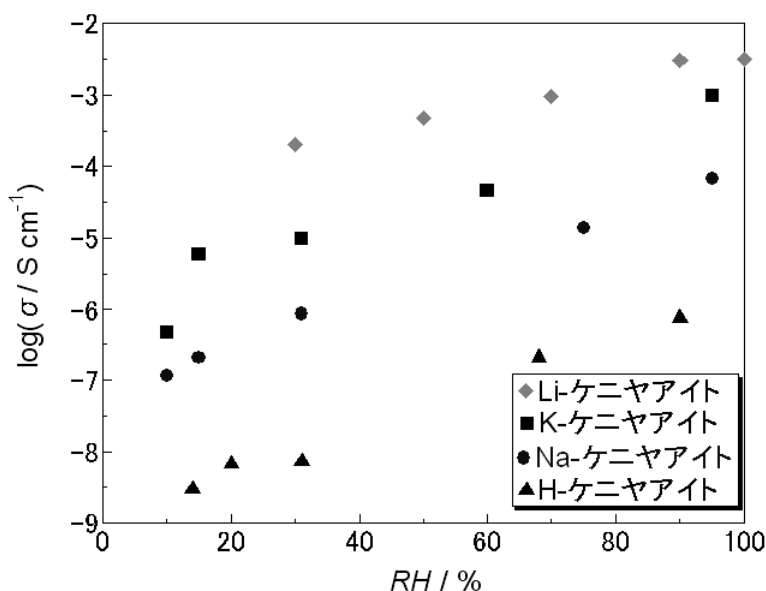
(結果・考察)

Li-ケニヤアイトにおいて粉末 X 線回折により観測されたピーク位置を参考文献と照らし合わせた結果、合成が成功したことを確認した。

図 1 に室温、相対湿度 100% 下で保存したケニヤアイトの熱重量分析の結果を示す。Li 型ケニヤアイトは 120°C までに、約 54% という非常に大きな重量減少が見られた。この重量減少は層間水の脱離に基づくものであり、Li イオン一個につき約 47 分子の水に相当する。この値から H-, Na-, K-各ケニヤアイトと比べると 5 倍から 10 倍も水分子を含んでいることが明らかになった。

図 2 に Li-, Na-, K-, および H-ケニヤアイトの 25°C における伝導率の湿度依存性について示す。全測定湿度範囲に於いて、Li-ケニヤアイトの伝導度は以前に報告した K-ケニヤアイトのものを 3~10 倍上回る値を示した。特に相対湿度 90~100% での Li-ケニヤアイトの伝導率は $3.2 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ に達することが明らかになった。また、Li-ケニヤアイトの伝導率は他のケニヤアイトに比べて湿度依存性が小さく、低湿度領域でも高い伝導度を保つことが明らかとなった。これは、熱重量分析に於いても観測されたように Li-ケニヤアイトは保水力が非常に強いことを表わしており、現在の固体高分子型電解質の問題点である低湿度下での伝導度の低下を解決する可能性を示唆している。

当日は Li-ケニヤアイト中の Li イオンの動的挙動とカチオン周りの水分子の状態を明らかにするために行った ^7Li NMR スペクトル測定の結果を報告する予定である。



謝辞 本研究を遂行するにあたり、筑波大学大学院数理物質化学研究科の齋藤一弥先生、寺西利治先生、並びに九州大学大学院理学研究院化学化学部門の北川宏教授および、各研究室のスタッフの方々の御尽力を戴きました。ここに謝意を表します。

図 2 各種ケニヤアイトにおけるプロトン伝導度の湿度依存性