

リン酸処理した焼石膏のプロトン伝導性

日大生産工(院) 木村 昂史
日大生産工 山根 庸平 山田 康治

【緒言】

燃料電池は次世代のエネルギーシステムとして期待されている。燃料電池は用いる電解質材料によって作動温度が異なる。主に高温型と低温型に分類されるが、現在、低温 (70~90°C) 型の固体高分子型(PEFC)が携帯機器や自動車、家庭用、業務用と幅広い用途を持つ。その電解質材料の主なものとして Nafion 膜がある。Nafion は水存在下では高いプロトン伝導性を示すが、水が蒸発してしまう 100°C以上では導電率が著しく低下し、作動不能となる。そのため加湿装置が常時必要となる。よって近年では、無加湿条件下でかつ 100°C以上の中温度領域でも高いプロトン伝導性を示す電解質材料の開発が望まれている。中温度領域で作動させるメリットは、高温型に比べ材料の劣化が少なく安価な材料で構成できること、および低温型に比べ触媒である Pt の使用量が低減できることである。

中温度領域で作動可能な燃料電池の新しい無機固体電解質材料として、リン酸で処理した石膏 ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_{x-1}(\text{SO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) があり、-10~200°Cの温度領域で導電率 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と高いプロトン伝導性を示すことが報告されている。また、実際にその材料を電解質として用いた燃料電池が無加湿条件、室温下で電気化学的性能が PEFC に匹敵すると報告されている。²⁾

本研究では、リン酸で処理された石膏のプロトン伝導性の再現性と伝導機構について調査した。石膏は絶縁体の物質であるが、リン酸で処理することによって構造中の一部の SO_4^{2-} が同じ価数である HPO_4^{2-} と置換される (図1参照)。その結果、固溶された HPO_4^{2-} アニオンの再配向運動と水素結合間のプロトンのジャンプによるプロトン伝導が期待できる。

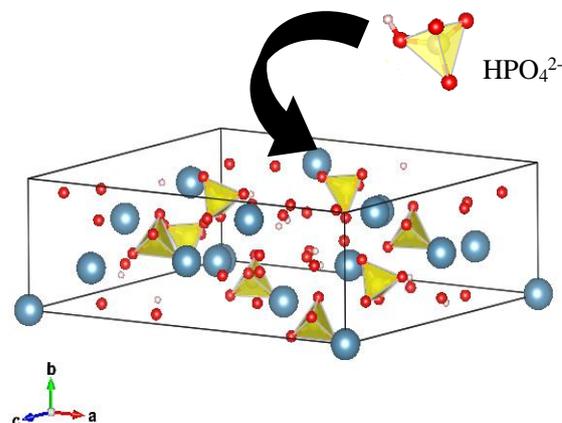


図1. 半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) の構造

プロトン伝導性の評価および伝導機構の解明は粉末X線回折測定、複素インピーダンス測定、 ^1H NMR、 ^{31}P NMR測定、スピン - 格子緩和時間測定 (T_1) の結果から検討した。

【実験方法】

1. 合成

石膏 2 g に 17 wt% のリン酸水溶液を 10 ml 添加し、30 分間攪拌させ、吸引ろ過を行い、空气中で 1~2 日自然乾燥させた。その後、80°C で 1 時間程度減圧乾燥し、表面の水を除去した。このとき得られた試料を試料 A とし、試料 A を 180°C で 1 時間真空乾燥したものを試料 B、さらに 2 時間 180°C で真空乾燥したものを試料 C とした。

2. 測定

2.1 粉末 X 線回折測定

測定には RIGAKU Rad - B system を使用し、室温で走査速度 $3^\circ / \text{min}$ 、測定範囲 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の範囲で測定し、試料の同定を行った。

2.2 導電率測定

導電率測定においては円柱状の直径 1.3 cm のステンレス製のセルを用いて、粉末試料を挟み 2 t 加圧して試料の隙間をなくし、窒素雰囲気下で 290~500 K の温度範囲で循環型

Proton Conductivity of Gypsum treated by Phosphoric Acid

Takashi KIMURA, Yohei YAMANE, Koji YAMADA

脱水装置を装着し、測定を行った。測定結果の Cole – Cole プロットから等価回路を決定し、試料の導電率の見積もりを行った。

2.3 広幅核磁気共鳴 (NMR)

^1H NMR スペクトルは周波数 270 MHz, 温度範囲 100 ~ 500 K で測定した。また, ^{31}P NMR スペクトルは周波数 109.5 MHz, 温度範囲 100 ~ 450 K で測定した。スペクトルは FID をフーリエ変換して求めた。

【結果と考察】

導電率測定の結果は図 2 より, 昇温過程においては CsH_2PO_4 (CDP) のプロトン伝導相より幅広い温度範囲で高い導電率 (最大 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) を示すが, 430 ~ 450 K で導電率が低下し, 2nd Run は 1st Run より導電率が著しく低下した。これは, 試料に付着した水分の蒸発や, 石膏中の結晶水が失われ二水石膏から半水石膏, 半水石膏から最終的に無水石膏となったことによると考えられる。

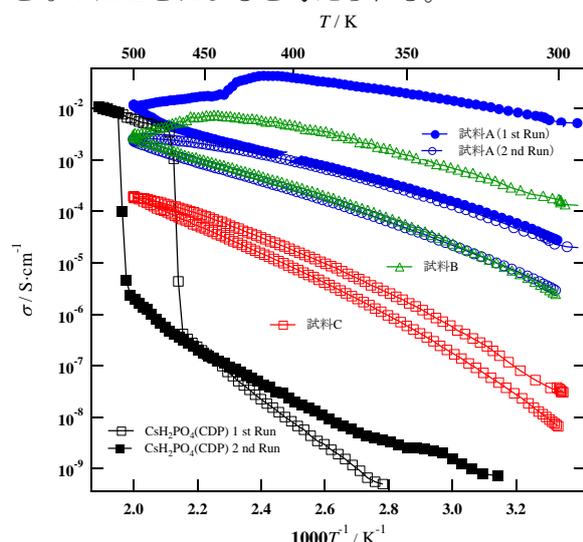


図 2. 導電率測定の結果

しかし, 試料 A の 2nd Run および試料 B, C の導電率測定の結果より, ほとんど無水状態でも比較的高い導電率を示すことから, 固溶している HPO_4^{2-} アニオンの存在がプロトン伝導に寄与していると考えられる。

試料 B における ^1H NMR スペクトルの温度変化を図 3 に示す。低温では Pake – doublet と呼ばれる, 孤立した水分子による特徴的なピークが見られなかった。また, その線幅から OH に帰属されるプロトンであると考えられる。温度上昇に伴い, 210 K から Motional narrowing が始まることから, 室温以下で HPO_4^{2-} アニオンの再配向運動とプロトンの拡

散が始まっていることを示唆している。しかし, 線幅の異なる成分が混在しており, プロトンの運動速度に分布があると考えられる。

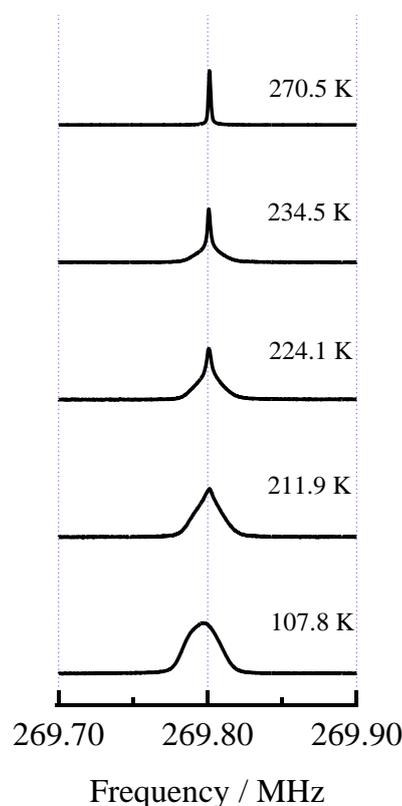


図 3. 試料 B における ^1H NMR スペクトルの温度変化

粉末 X 線回折測定の結果, ^{31}P NMR スペクトル, スピン - 格子緩和時間測定 (T_1) の詳細は, 学術講演会にて発表する。

【参考文献】

- 1) 図解 燃料電池のすべて 監修 本間 琢也
- 2) Y. Abe, D. Yoshikawa, M. Ito, H. Taguchi, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 10 (7), 2007, B111-B113.