

ゼオライトの合成とその複合材料のイオン伝導性

日大生産工(院) ○謝 淵弘

日大生産工 山根 庸平 中釜 達朗 日大総科研 山田 康治

1 緒言

近年、エネルギー問題および地球温暖化や酸性雨といった環境問題の解決は急務になっている。そのため環境負荷の少ない燃料電池が次世代のエネルギーシステムとして期待されている。現在、電気化学的エネルギー変換効率の上昇や低コスト化が望まれている。燃料電池は作動温度によって高温型と低温型に分類され、現在最も幅広く使用されている燃料電池は低温型に分類される固体高分子型燃料電池(PEFC)である。PEFCは低温でも高い導電率を示す固体高分子であるプロトン伝導体(ナフィオン)を用いているが、100℃以上で導電率は著しく低下し、電解質として作動不可能となる。ナフィオンは高価であり、また常時加湿装置常時が必要となる。そこでこれらの問題を解決できる電解質材料の開発が望まれている。そこで我々はカチオン交換能があるゼオライトに着目した。

ゼオライトの構造元素は、Al、Si、Oおよびカチオン(陽イオン)である。Fig.1の示すようにAl³⁺とSi⁴⁺がO²⁻を互いに共有するため、Siの周りは電気的に中性となるが、Alの周りは-1価となる。負電荷を補償するため、骨格中に他のカチオンが必要となる。その結果、組成はM_nAl_nSi_{1-n}O₂(Mが1価のカチオンの場合)となる。このカチオンは、他の金属イオン(H⁺, K⁺, Ca²⁺など)と容易に交換でき、カチオンの種類によって、ゼオライトの機能性を修飾することが可能である。

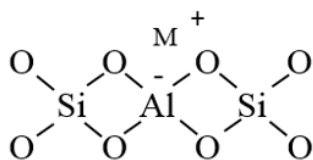


Fig.1 ゼオライトの骨格

本研究では、プロトンによる導電率が高くなると予想される水素イオンに交換するために、ゼオライトをリン酸処理し、処理したゼオライトのイオン伝導性を評価した。その結果を報告する。

2 実験方法

2.1 ゼオライトの合成：

Na₂SiO₃とNaAlO₂を化学論量論比で量り取り水を加え、100℃で4日間加熱し、合成した。

2.2 ゼオライトのH₃PO₄処理：

1M, 0.2M, 0.1Mのリン酸溶液にゼオライトを浸漬し、1日放置した。放置前後溶液のpHを測った。また、0.1MのH₃PO₄と0.1MのNaOHを用いてリン酸緩衝溶液(pH=2.1)を調製し、ゼオライトを加えて、一日放置した。

2.3 測定：

各試料を濾過して室温で真空乾燥後、XRD測定を行った。一方、イオン交換したリン酸溶液を量り取り、²³Na NMR及び¹³Al NMR測定を行った。

また、リン酸緩衝溶液でイオン交換したゼオライトの²³Na NMR測定からイオン交換の程度を見積った。リン酸緩衝溶液処理前後のゼオライトの導電率は複素インピーダンス測定で評価した。

3 結果及び考察

各試料のXRDパターンをFig.2に示す。1Mリン酸で処理したゼオライトはブロードなピークが見られ非晶質になることが確認できた。緩衝溶液で処理したゼオライトの回折ピークは弱くなったが、合成直後のものと一致しており、ゼオライトの結晶格子を維持していた。ゼオライトの骨格がpH低い環境で崩壊していると考えられる。ゼオライトをリン酸処理した際の水溶液のpH変化をTable 1に示す。

Syntheses of zeolite and it's composite materials characterized by ionic conductivity

Enko SHA, Yohei YAMANE, Tatsuro NAKAGAMA and Koji YAMADA

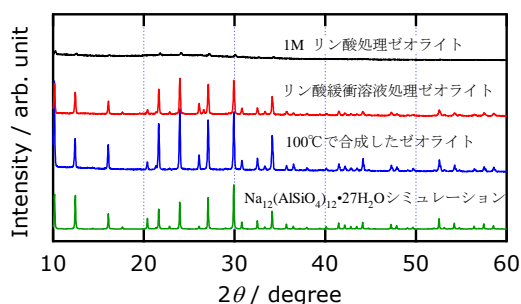


Fig.2 各試料のXRDパターン

リン酸水溶液のpHは浸漬した時間に伴い高くなり、 H^+ と Na^+ が交換しているものと推測できる。次に、 H^+ と Na^+ が交換していることを確認するためにNMR測定で評価した。浸漬したリン酸水溶液の ^{23}Na と ^{13}Al NMR測定結果をFig.3とFig.4に示す。ブロードなピークは試料管のガラスによるものであるが、リン酸中に Na^+ が溶け出していることが分かる。一方、 ^{13}Al NMRの結果から、濃度1Mのリン酸溶液ではゼオライトがリン酸に溶解していることが示唆された。

これらのことから、濃度0.1Mのリン酸中ではゼオライトが溶解することなく、ゼオライト中 Na^+ と H^+ が交換したと考えられる。

Table 1 各濃度リン酸のpH変化

溶液濃度	放置前	放置後
1M	1.09	1.99
0.2M	1.29	3.10
0.1M	1.31	3.27

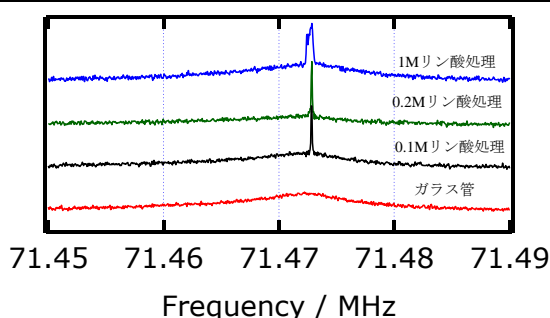


Fig.3 ^{23}Na NMRの結果

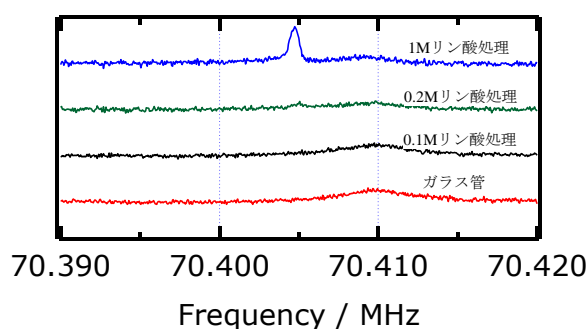


Fig.4 ^{13}Al NMRの結果

0.1Mのリン酸ではイオン交換しゼオライト自身が溶解しないことを確認したが、より安定にイオン交換するためにリン酸緩衝溶液でゼオライトを処理した。Fig.5にリン酸緩衝液処理前後で測定したゼオライトの ^{23}Na NMRは示す。処理後の ^{23}Na NMR信号強度は30%程度に弱くなることが確認できた。 Na^+ がプロトンと交換したと考えられる。

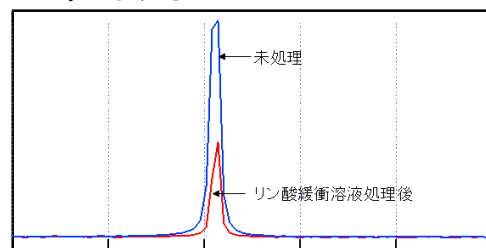


Fig.5 ^{23}Na NMRピーク強度の比較

リン酸緩衝溶液処理前後の導電率をFig.6に示す。ゼオライトの導電率は以前の報告と同程度であり、室温で $5 \times 10^{-9} S/cm$ であった。リン酸緩衝処理したゼオライトの導電率は270K付近 $8.29 \times 10^{-4} S/cm$ であった。細孔中に取り込まれた水分子の間をGrotthuss機構でプロトン伝導していると考えられる。

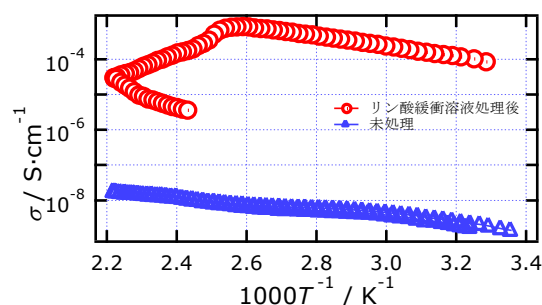


Fig.6 処理前後のゼオライトの導電率

4 まとめ

1M, 0.2Mのリン酸溶液にはゼオライトは溶解するが、0.1Mの溶液にはゼオライトは溶解せずイオン交換したと考えられる。また、0.1Mのリン酸緩衝溶液処理したゼオライトは Na^+ と H^+ 一部交換した。プロトン交換したと考えられるゼオライトの導電率は270Kで $8.29 \times 10^{-4} S/cm$ であった。

参考文献

- 1) K.D.Kreuer *et al.*, Mater. Res. Bull., 17, 501-09 (1983)
- 2) Hadi Nura *et al.*, International Journal of Hydrogen Energy, 37(17), 12513-12521 (2012)