

水和ジルコニア及び水和酸化スズのプロトン伝導性

Proton conducting properties of hydrated zirconia and tin dioxide

原 晋 治*・宮 山 勝*・工 藤 徹 一**

Shinji HARA, Masaru MIYAYAMA and Tetsuichi KUDO

1. 緒 言

燃料電池は次世代のエネルギー供給源として注目を集めている。自動車動力源・家庭用小型電源として用いられる燃料電池には比較的低い作動温度 (300°C 以下) が求められることから、Nafion (パーフロオロスルホン酸系イオン交換膜の一つ) に代表される高プロトン伝導性有機ポリマーを電解質として用いる PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) が広く研究されている。しかしこれらの有機ポリマーは 100°C 以上では変性してしまうことから、その作動温度は一般的に 100°C 以下に限定されている。この燃料電池の作動温度を中温域 (100 ~ 300°C) まで上昇させることにより、電極での反応効率、燃料改質系の熱効率が向上する。さらに、電極中に触媒として含まれる Pt の一酸化炭素による被毒が抑えられるため、燃料ガスである水素の純度に対する要求度が低減できる。しかし現在、中温域で有用な電解質材料はまだ見いだされていない。本研究では、この中温域条件下で高プロトン伝導性を示す新規無機物質を探索し、その特性を評価・解析することを目的とする¹⁾。可能性のある無機物質として、常温下でも比較的高いプロトン伝導性を示す金属酸化物水和物の中から水和ジルコニア ($ZrO_2 \cdot nH_2O$) と水和酸化スズ ($SnO_2 \cdot nH_2O$) を選択し、導電性を評価した。

2. 実 験

水和ジルコニアは、オキソ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) を 2 時間 100°C で加水分解し、得られたコロイド溶液にアンモニア水を加え生じた白色沈殿を洗浄・乾燥することにより合成した²⁾。水和酸化スズは、塩化スズ五水和物 ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) とアンモニアの反応により生じた白色沈殿を同様に洗浄・乾燥させることにより合

成した^{2) 3)}。得られた粉末をペレット状の圧粉体 (4 mmφ, 厚さ 1 ~ 2 mm) とし、スパッタ法にて両面に金電極を作成し、導電率測定用の試料とした。導電率は交流インピーダンス法により、水蒸気圧・温度が可変な閉鎖チャンバー内にて測定した ($P_{H_2O} = 0.0 \sim 0.5$ MPa, 25 ~ 150°C)。なお金属酸化物水和物の 100°C 以上・高水蒸気圧下での導電率の評価は過去に例がない。また、大気圧下での熱重量分析により、水和水量とその脱離挙動を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 飽和水蒸気圧下での導電率の温度依存性

水和ジルコニア、水和酸化スズを飽和水蒸気圧下にて閉鎖チャンバー内で昇温した際の導電率変化を Fig. 1 に示す。比較のために大気中にて昇温を行った際の導電率変化も同時に示す。両物質とも、昇温に伴い大気中では 90°C 以上で導電率は減少したが、飽和水蒸気圧下では導電率の

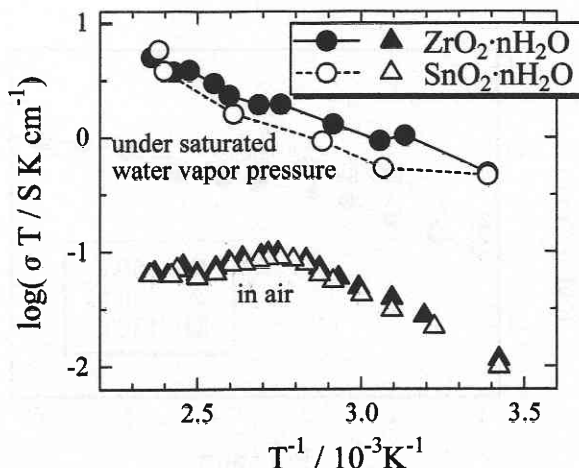


Fig. 1 Temperature dependence of conductivity for $ZrO_2 \cdot nH_2O$ and $SnO_2 \cdot nH_2O$.

*東京大学生産技術研究所 人間・社会大部門

**東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

研 究 速 報

増大が維持された。150°C, 水蒸気分圧 0.49 MPa (Relative Humidity: RH=100%) で, 水和ジルコニアは最高で $2.3 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, 水和酸化スズは $1.4 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ の高い導電率を示した。この導電率は 100°C, 飽和水蒸気圧下での Nafion の導電率にほぼ匹敵する。熱重量分析により, 両物質とも大気中では 100°C 以下から水和水の脱離が始まる事が確認されたことから, 大気圧下では, プロトン供給源及び導電パスとなる水和水が脱離することにより導電率の低下が引き起こされると考えられる。

3.2 導電率の水蒸気分圧依存性

130 ~ 150°C における水和ジルコニア, 水和酸化スズの導電率の水蒸気分圧依存性を, それぞれ Fig. 2, 3 に示す。なお導電率は, 水蒸気分圧 (多少の空気圧を含む) を下げていく過程にて測定した値である。両物質とも水蒸気分圧の低下に伴い導電率も低下している。その導電率の低下は,

水和ジルコニアの方が水和酸化スズよりも急激である。これは 3.4 項で示すように, 水和ジルコニアの方が 150°C 以下の温度で水和水がより多く脱離することによって考えられる。実際の燃料電池における使用を考えた場合, 必要な水蒸気量は少ない方がよく, 低相対湿度下でも高い導電率を保つ電解質材料が好ましい。この点から, 水和酸化スズの方が実用に適していると言える。

150°C, RH=20% における乾燥と 90°C, RH=100% での加湿を繰り返した際の導電率の変化を調べた。水和ジルコニアは水蒸気分圧の増減を繰り返すと, Fig. 4 に示すように, 低水蒸気分圧における導電率が著しく低下した。一方, 水和酸化スズは, Fig. 5 に示すように, 繰り返し測定を行っても導電率の値は変化しなかった。

3.3 水和水の脱離挙動

水和酸化スズの水和水には, 結合力の強さの順に構造

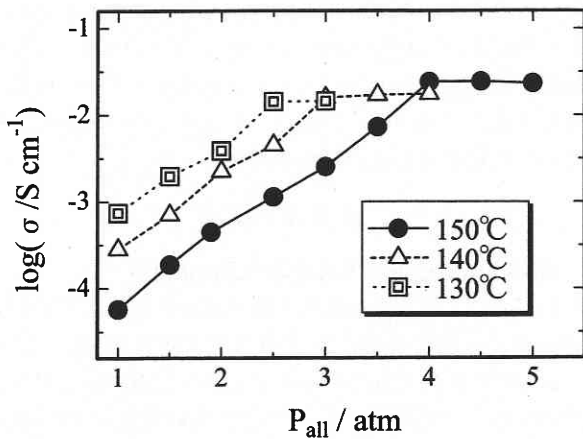


Fig. 2 Conductivity vs. water vapor pressure for $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ at 130-150°C.

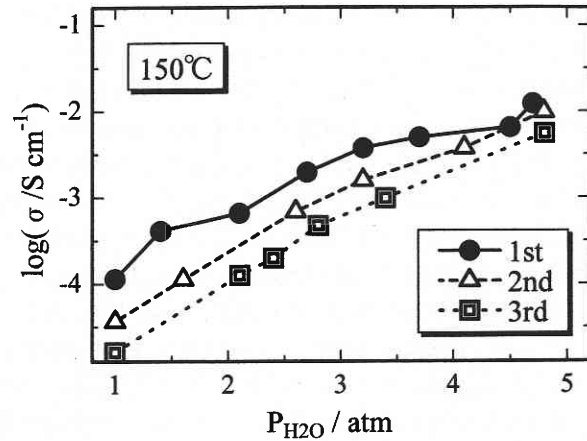


Fig. 4 Conductivity vs. water vapor pressure for $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on repeated measurements.

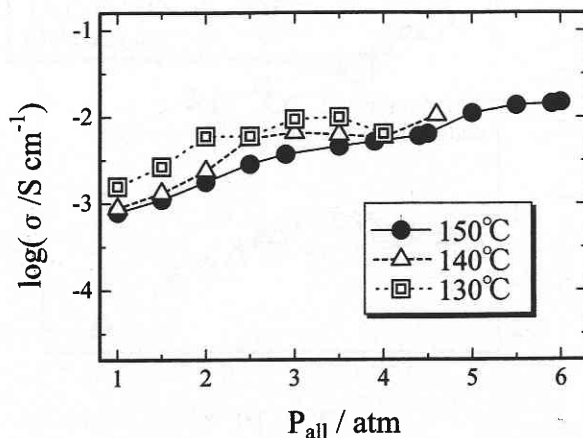


Fig. 3 Conductivity vs. water vapor pressure for $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ at 130-150°C.

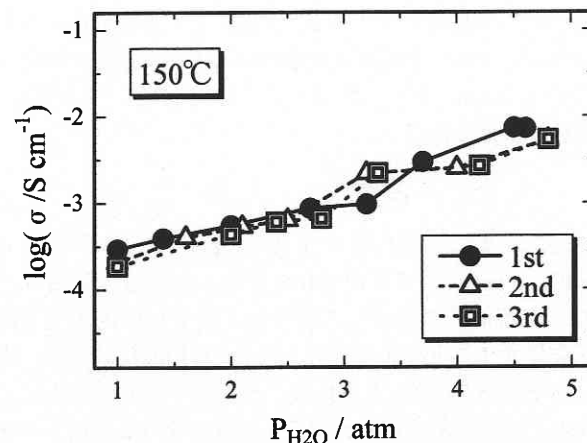
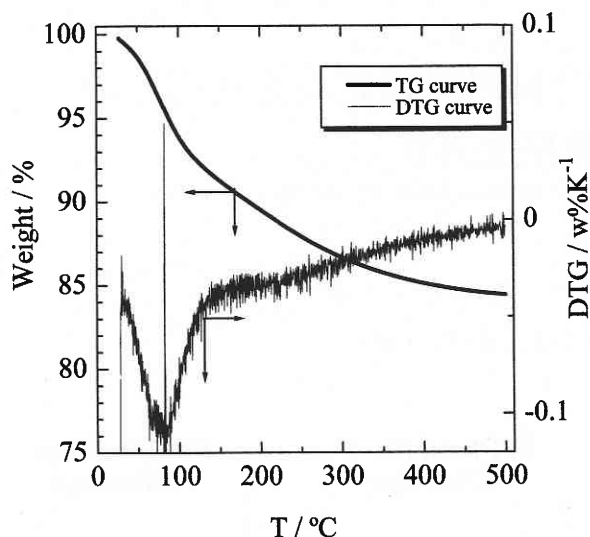


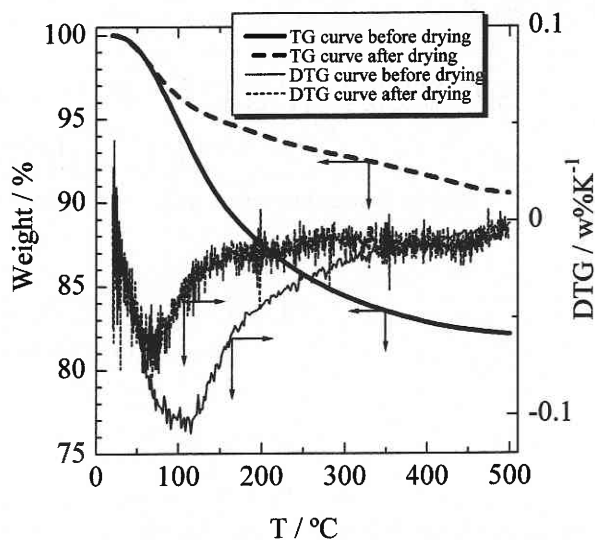
Fig. 5 Conductivity vs. water vapor pressure for $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on repeated measurements.

Fig. 6 TG and DTG curves of $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

水・結合水・付着水があることが報告されている³⁾。構造水は縮合により 400°C 以上で水として脱離する水酸基，結合水は構造水に水素結合をしていて 200～400°C で脱離する水，付着水は結合水に物理吸着し 200°C 以下で脱離する水と定義されている。

水和酸化スズの TG, DTG (TG の一次微分曲線) を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より水の脱離には 20～130°C の大きいピークと 150～350°C の小さなピークがあり，それぞれ付着水の脱離と結合水の脱離に起因すると考えられる。これは，水和酸化スズの結合水の脱離は 150°C での乾燥によってもほぼ起こらないと示唆している。このため，100～150°C の温度域で脱離する付着水の再付着も容易であると予想される。これにより水和酸化スズの水の吸脱着及びそれによる導電率変化が可逆的になると考えられる。

また，水和ジルコニアの 150°C での乾燥前後における TG, DTG を Fig. 7 に示す。乾燥前では 100°C に存在した大きな脱離のピークが，乾燥後は 70°C に移動したことより，乾燥後は弱い結合の水和水のみが再付着可能であることが確認された。また総水和水量が減少していることから，付着水の再付着も起こりにくいと言える。このように水和ジルコニアにおいては，150°C の乾燥による結合水にあたる

Fig. 7 TG and DTG curves of $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ before and after drying (150°C, RH=20%).

水の不可逆的な脱離が，Fig. 4 に示したような導電率の低下を引き起こすと考えられる。このように不可逆的にプロトン伝導能が低下しないという面からも，水和酸化スズは水和ジルコニアよりも燃料電池電解質材料として優れていると言える。

4. 結 論

高水蒸気圧下では水和ジルコニア，水和酸化スズ共に 150°C で約 10^{-2}Scm^{-1} の非常に高いプロトン導電率を示した。水和酸化スズは，水蒸気分圧の低下に伴う導電率の低下が水和ジルコニアより少なく，150°C での乾燥・加湿の繰り返しに対しても導電率の可逆的变化を示した。これより，水和酸化スズの方が水和ジルコニアよりも燃料電池電解質として実用に適していることが確認された。

(2000年9月18日受理)

5. 参 考 文 献

- 1) P.Barboux et al., *Solid State Ionics*, 27, 221, (1988).
- 2) W.A.England et al., *Solid State Ionics*, 1, 231, (1980).
- 3) 金子正治他，*日本化学会誌*，6, 906, (1976).