

研究解説

酸化タンゲステン水和物のプロトン伝導性

—電気自動車用中温動作燃料電池の開発を目指して—

Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates

田中 優実*・李 勇明*・日比野 光宏*・宮山 勝**・工藤 徹一***

Yumi TANAKA, Yong-Ming LI, Mitsuhiro HIBINO, Masaru MIYAYAMA and Tetsuichi KUDO

1. はじめに

1.1 背景

近年、地球環境を取り巻く様々な問題の解決に向けた取り組みが進められている。中でも温暖化効果ガスについては、世界的レベルでの具体的な排出抑制目標値と達成年限が提案され、先進各国の二酸化炭素排出量を当面 1990 年の年間排出基準値以下に抑制することを義務付けた京都議定書（1997 年採択）の 2002 年発効を目指し、議論が大詰めを迎えている。このような流れを受け、国内でも排出量削減に向けた技術開発が本格化しつつあるが、エネルギー最終消費先としての産業、民生、運輸部門を比較した場合、1990 年以降の年間二酸化炭素排出量がほぼ横ばいである産業部門に対し、民生、運輸部門はいずれも増加傾向が続いており、特に早急な対応が求められている。

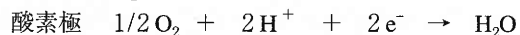
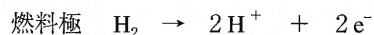
燃料電池を駆動電源とする電気自動車は、原理的に高い発電効率を実現し、エネルギー消費を抑えることから CO₂ 削減への貢献が期待できる。また、廃ガスがクリーンであるため都市環境面を考えた場合にもその導入は好ましく、実際、最近では一部で実用化も始まった。しかし、本格的な普及のためには性能とコストの両面から解決すべき課題が多い。

我々は、工業技術院電子技術総合研究所および日立製作所と共同し、中温領域（100～300°C）で動作する電気自動車用燃料電池の開発を NEDO 受託研究として行っているが、本解説ではその実現のために欠かせないプロトン伝導材料に関して、最近の研究成果の一端を紹介する。

1.2 電気自動車用燃料電池の現状

燃料電池は燃料の化学エネルギーを、直接、電気エネルギーに変換する発電装置であり、カルノーの定理に縛られる熱機関に較べて原理的に高効率である。通常、燃料とし

て水素、酸化剤として酸素（空気）が用いられるが、電解質が酸溶液ないしプロトン伝導体である場合、両電極上で以下の反応が進行し、水素の反応の自由エネルギー ΔG が電力に変わる。理論効率（ $\Delta G/\Delta H$; H = エンタルピー）は温度に依存するが、普通、70% を上回る。



燃料電池は様々なタイプのものが開発されているが、電解質によって分類すると表 1 のようになる。このうち熔融炭酸塩型や固体電解質型は動作温度が 500～1000°C と高く、主として大規模発電用途が想定されている。一方、電気自動車用等、比較的小型の移動用発電装置（10～100 kW 級）として特に注目されているのは固体高分子型（PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell）である。

PEFC は電解質に高分子イオン交換膜（主としてナフィオン）を用いたもので、液相が存在しないためにセルの構造設計における選択性が大きく、しかも動作温度が低い（60～80°C）ことからシステム構成材料の選択性が大きくて動作環境の整備が容易であるといった特徴を有している。¹⁾ しかし一方で、実際に電気自動車への応用を考えた場合には、利点の一つである動作温度の低さに関係した幾つかの問題点も抱えている。その主なものとして、以下のようものが挙げられる。²⁾

- 常温では電極での反応抵抗が大きく、また電解質中のイオン伝導性が小さいために十分な反応速度が得られない。通常、電極の反応速度を高めるために白金触媒を用いるが、特に酸素極側での過電圧が大きく、エネルギーロスが生じる。
- 燃料中に含まれる一酸化炭素（CO）が白金表面に強く吸着し、触媒活性が著しく低下する。（燃料電池に供給される水素はメタノールなどから付随する改質器で製造されることが想定され、この場合、不可避免的に CO が含まれる。）
- 水素極側での水分量低下に起因するイオン伝導性の

*東京大学生産技術研究所

**東京大学生産技術研究所 人間・社会部門

***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

表1 燃料電池の種類

燃料電池の種類	アルカリ水溶液型 (AFC)	リン酸型 (PAFC)	溶融炭酸塩型 (MCFC)	固体電解質型 (SOFC)	固体高分子型 (PEFC)
作動温度	5 ~ 240°C	160 ~ 210°C	600 ~ 700°C	900 ~ 1000°C	60 ~ 80°C
電解質	KOH	高濃度 H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	陽イオン交換膜
負極燃料	純粋な H ₂ (不含 CO ₂)	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂
正極燃料	純粋な O ₂ (不含 CO ₂)	空気	空気	空気	空気
電荷担体	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
発電効率	40 %	40 ~ 45 %	45 ~ 60 %	50 ~ 65 %	35 ~ 40 %
主な用途	宇宙船等, 特殊用途	オンサイト型 分散配置型	大容量火力代替型	大容量火力代替型	分散配置型 可搬用・輸送用電源

低下や、酸素電極への水分付着によるガス供給の制限などを防ぐために適切な水管理が要求され、システムが複雑化する。

- 低温では燃料電池から発するジュール熱等の熱回収が難しく、システムの総合効率を高められない。

こういう問題点は電池の動作温度を 100 ~ 300°C の領域に高めることにより解決できるが、PEFC の場合、現在のナフィオン系電解質膜の特性上、室温から 100°C の領域での使用に限定される。すなわち 100°C 以上においては、高分子膜の変質やプロトンのキャリアーである水分の脱離により、導電率など電解質としての機能が著しく低下するのである。さらに、ナフィオン系電解質膜が高価なことも実用化を妨げる要因になっている。

1.3 中温動作型燃料電池システム

中温で動作する PEFC の実現のためにはこの温度範囲で使える安価なプロトン伝導膜の開発が必要である。しかし現在までのところ、プロトン伝導性固体はプロトンの伝導機構を異にする高温型（結晶性酸化物、動作温度；500 ~ 1000°C）と室温型（酸官能基をもつ高分子、動作温度；~ 100°C）に分けられ、その間にあたる中温領域（100 ~ 500°C）で良好な伝導特性をもつようなプロトン伝導性固体についての報告がない。そこで我々は、金属酸化物水和物と耐熱性高分子の複合化により所望の温度範囲（100 ~ 300°C）で使える安価な膜を開発しようとしているのである。

ある種の金属酸化物水和物、たとえば SnO₂·nH₂O や ZrO₂·nH₂O はかなり大きなプロトン導電性を示すことが知られている。特に、モリブドリン酸 H₃[PW₁₂O₄₀]₂₉H₂O は結晶水のつくる水素結合ネットワーク中をプロトンが速く動き、室温で 1 Scm⁻¹ という電解質溶液にも匹敵する導電率を有する。しかし残念なことに、これらは低湿度・高温

下では結晶水を失い、急激に導電率が低下する。

だが、このような水和物を中温動作燃料電池に使うことは全く不可能なのであろうか？

我々は、燃料電池の温度が 100°C 以上の高温となっても、水蒸気の圧力を高く保つことで水和物の安定化が図れるのではないかと考えた。これまでに室温動作型プロトン伝導体に関してこのような観点から研究を行った例はなく、これは新しい取り組みといえる。ここでは、層間に解離性プロトンと水分子を有する層状化合物、酸化タングステン二水和物 WO₃·2H₂O を取り上げ、そのプロトン伝導特性を以上の水熱条件下で評価した結果について紹介する。

この物質の室温におけるかなり良好なプロトン伝導性は、我々が別の観点から行った研究³⁾で見出されたものである。

2. 酸化タングステン二水和物のプロトン伝導性

2.1 合成と導電率測定

WO₃·2H₂O の合成は Freedman らによって報告された方法⁴⁾に準じて行った。この方法では Na₂WO₄ を希塩酸で加水分解することによって目的試料の沈殿が得られる。沈殿はデシケータ内で自然乾燥させるが、乾燥条件を 80°C 以上での熱処理とすることによって不可逆的に一水和物 WO₃·H₂O に変化することが知られている。ここでは、比較物質として一水和物の合成も行った。

導電率測定用の試料には単結晶を用いるのが理想であるが、酸化タングステン二水和物の場合、単結晶合成法の報告はなく、本研究室においても合成を試みてはいるものまだ単結晶を得るに至ってはいない。そこで今回は試料粉末を 230 MPa で一軸加圧して圧粉体ペレット（直径；4 mm, 厚さ；1 ~ 3 mm, 見かけ密度；真密度の 60 ~

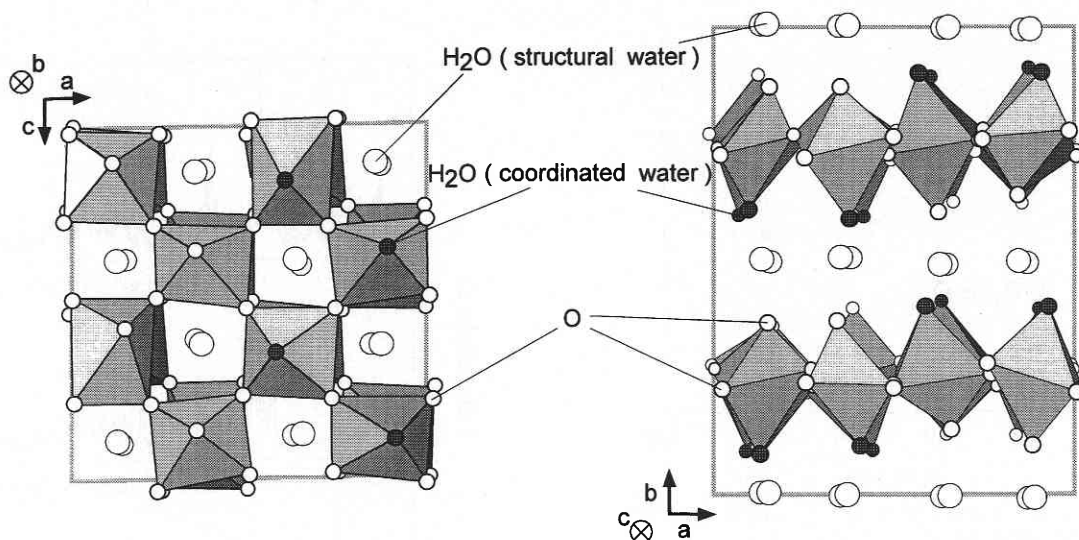


図1 リートベルト解析により精密化した $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造モデル

70%)とし、電極としてペレット両面にアセチレンブラック粉末を成型と同時に圧着して測定に供した。

この試料を用いて交流二端子法によるインピーダンス測定(周波数範囲; 5 Hz ~ 13 MHz)を行い、複素平面上のCole-Coleプロットにおける半円弧の直径から導電率を求めた。この際、密度の補正は行わなかった。

試料周辺の水蒸気圧制御は、室温領域と中温領域でそれぞれ別の装置を用いて行った。室温領域ではあらかじめ目的の湿度に調節した空気を密閉容器中に流入する方法を取り、一方、100°C以上の中温領域については、温度制御したステンレス耐圧容器内に試料ペレットを装着し、別途設けた水蒸気供給源から目的水蒸気圧となるまで飽和水蒸気を送り込む、もしくは測定系から水蒸気を脱気するという方法をとった。

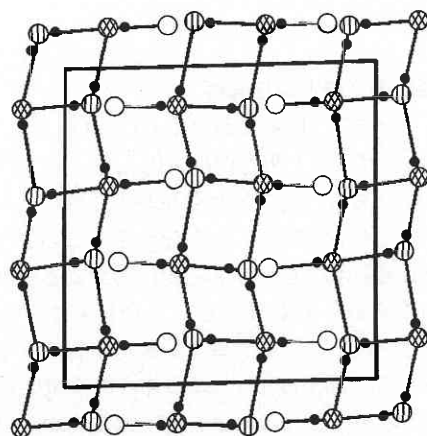
2.2 酸化タンゲステン二水和物の構造

酸化タンゲステン二水和物の構造についてはこれまでに詳細な解析が行われていない。そこで、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と非常によく似たXRDプロファイルを呈する酸化モリブデン二水和物 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造モデル(単斜晶, 空間群; $p2_1/n$)⁵⁾を用いてRietveld解析⁶⁾を行ったところ、観測されたXRDプロファイルと計算値とがよく一致($S=R_{wp}/R_e=1.68$)するまでのパラメータ精密化に成功した。

図1に精密化されたパラメータを用いて描いた構造モデルを示す。各W原子は1つの末端酸素と1つの配位水、4つの架橋酸素に囲まれた八面体の中心に位置しており、それぞれの八面体同士が頂点共有によって連結され、電気的に中性な $\text{WO}_3[\text{H}_2\text{O}]$ 層が構築されている。もう一つの水分子は結晶水(層間水)としてそれらの層の間に收容されて

いる。配位水の酸素原子と層間水の酸素原子の距離は比較的短く(2.66-3.10 Å)、水素結合のネットワークが層間全体に広がって存在する(図2)ものと考えられる。 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン伝導には、結晶の表面に付着した水のみならず、結晶内部の水素結合網を介するプロトン輸送も関与するものと考えられる。

一方、一水和物 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造はすでに解析されており、基本的に二水和物における層間水が抜けて $\text{WO}_3[\text{H}_2\text{O}]$ 平面が水素結合により積み重なったものであると報告されている。⁷⁾この場合、二水和物で見られるような相全体における水素結合のネットワークは存在していない。



⊗: O of interlayer water ○: O double-bonding to Mo
⊕: O of coordinated water ●: proton

図2 配位水、層間水、二重結合酸素間で形成される水素結合のネットワーク

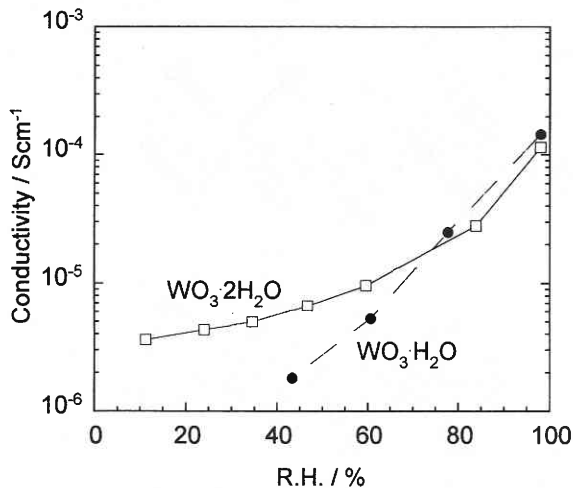


図3 室温における $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2$) の相対湿度変化に対する導電率変化

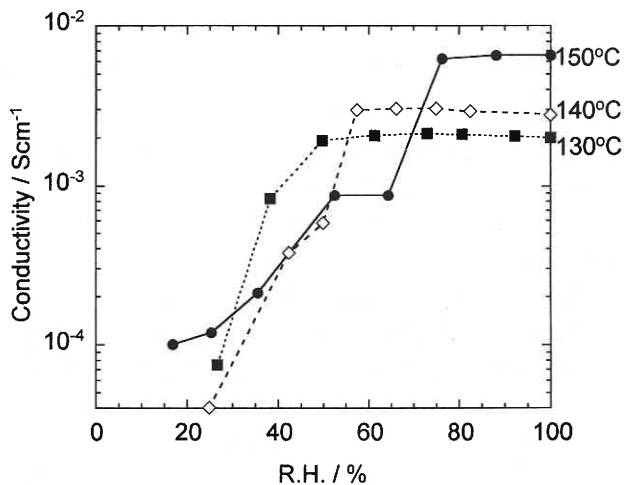


図4 中温領域における $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2$) の相対湿度変化に対する導電率変化

2.3 室温領域のプロトン伝導性

図3に示したのは298 Kにおける $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に対する導電率と相対湿度 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$, P_s : 平衡水蒸気圧) の関係である。両試料とも高湿度領域において急激に導電率が高くなっていることが分かる。このような湿度依存性は多層吸着水中をプロトンが伝導するとされる化合物に特徴的な挙動⁸⁾であり、この場合にも主として固体表面に吸着した水によってプロトン輸送が行われているものと考えられる。高湿度下で $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の導電率の方が大きくなっているが、これはおそらく一水和物の試料表面積が二水和物のそれより大きいためであろう。

一方、相対湿度40%以下の低湿度領域に注目すると、測定限界以下にまで導電率が低下してしまった一水和物に対して、二水和物はほぼ一定の値を示している。これは、

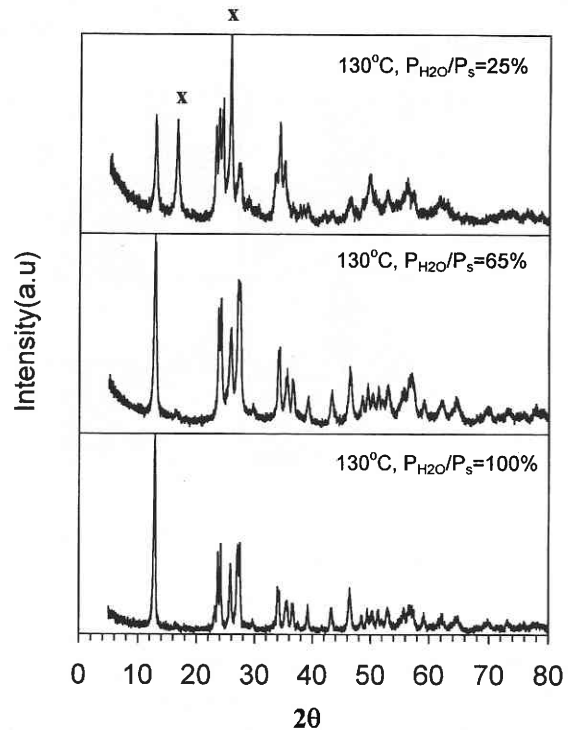


図5 413 Kにおける相対湿度変化に対するXRDパターン変化 (x; $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の回折ピークに対応)

低湿度下であっても、二水和物相内に存在する水素結合のネットワークを介することにより結晶構造内部でプロトンが輸送されていることを示唆する。

2.4 中温領域、水熱条件下でのプロトン伝導性

図4には403, 413, 423 Kにおける酸化タングステン二水和物の導電率と水蒸気圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$, P_s : 平衡水蒸気圧) の関係を示した。ここで高水蒸気圧領域に注目すると、室温領域での測定結果とは全く異なり、ほぼ一定の導電率を示していることが分かる。このような特性は燃料電池への応用を考えた場合、非常に有利であると言えるだろう。また、導電率測定後に行ったXRD測定結果(図5)から、各温度における導電率の落ち込みは一水和物への分解が原因であることが判明した。

一方、一水和物については、中温領域においても室温領域での測定結果と同様の導電率-湿度依存関係、すなわち、高湿度領域において急激に導電率が高くなる傾向が見られた。この場合、150°C、飽和水蒸気圧下での導電率は約 $1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ で、同じ条件下での二水和物の場合と比較して一桁近く小さい値であった。

2.5 中温領域でのプロトン伝導機構

図6に飽和水蒸気圧下における $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の導電率をそれぞれ $1/T$ に対してプロットしたもの(アレニウスプロット)を示す。

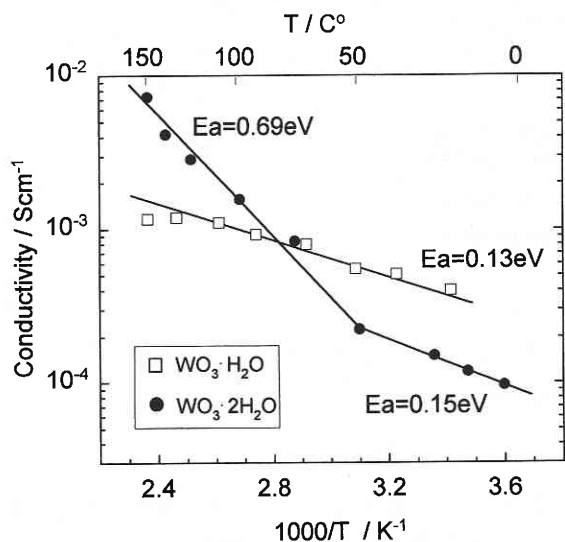


図6 飽和水蒸気圧下での導電率—温度依存性

二水和物 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロットは傾きの異なる2つの直線からなっており、プロトン伝導機構が両直線の交点である 373 K 付近を境に変化しているものと見ることが出来る。それぞれの傾きから見積もった活性化エネルギーは低温側で 0.15 eV、高温側で 0.69 eV である。低温側の小さい活性化エネルギーは水溶液中のプロトン伝導のそれに近く、室温領域では表面の多層吸着水中を、所謂グロチウス機構 (H_3O^+ の回転と隣接水分子へのプロトンのトンネリング) によりプロトンが輸送されているものと考えられる。これに対して 100°C 以上の中温領域では、より高い活性過程を経るような伝導過程、すなわち結晶中の層間水と配位水がつくる水素結合ネットワーク中をプロトンがホッピングすることにより輸送されるという機構が支配的となっているものと考えられる。

一方、一水和物 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合、アレニウスプロットに屈曲はみられず、活性化エネルギーは測定したすべての温度範囲で小さい値 (0.13 eV) であった。このことは、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ でのプロトン伝導過程として、低温から中温にわたる温度領域で表面吸着水機構による伝導が支配的であることを示唆している。

以上の結果は、二水和物 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ において層間水によるプロトン伝導がより有利となるような工夫をすることにより、中温動作型の良好なプロトン伝導体として利用可能であることを示唆している。

3. おわりに

以上述べてきたように、構造内に水素結合のつながりを有する酸化タングステン二水和物は、高水蒸気圧下において 100°C 以上の中温領域でも水和水を脱離することなく、安定したプロトン伝導性を示すことが判明した。しかし、水蒸気圧の低下によって一水和物へと不可逆的に変化してしまうという問題点が残されており、適用湿度範囲の拡大をめざしてより安定な構造を維持できるような、例えば異種金属のドーパなどの工夫をする必要があるだろう。

今回紹介した水熱条件下でのプロトン伝導特性の評価は中温動作型プロトン伝導システムの開発における新しい研究領域である。酸化タングステン二水和物に限らず、中温動作型燃料電池への応用に直接結びつく良好なプロトン伝導特性を有する系を見出す可能性は大きく、発展が期待される領域といえるだろう。

現在、より安定で高導電性の材料の探索あるいは導電機構の解明などの基礎的な研究を行うとともに、燃料電池への応用を考えたとき欠かすことのできない耐熱性高分子との複合化技術の開発を進めている。

(2000年9月25日受理)

参考文献

- 1) 山中唯義編, CO_2 ・リサイクル対策総覧, 技術編, 通産資料調査会 (1998).
- 2) 太田健一郎, 日本化学会「21世紀に向けての電池」講演会要旨, p. 49-58 (1999).
- 3) 日下部透ら, 第24回固体イオニクス討論会要旨集, 1C 07, p. 61 (1998).
- 4) M.L. Freedman, J.A.C.S.81, 3834 (1959).
- 5) Von.B. Krebs, Acta Cryst. B 28, 2222 (1972).
- 6) F. Izumi "The Rietveld Method", ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford, chap. 13 (1993).
- 7) J. Szymanski et al., Canadian Mineralogist 22, 681 (1984).
- 8) P. Barboux et al., Solid State Ionics 27, 221 (1988).