

平成 16 年 3 月 17 日

氏名 原 晋治



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	はら しんじ 原 晋治	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻	
所在地	〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学生産技術研究所第4部宮山研究室	
申請時点での 学年	博士課程三年	
研究題目	中温域作動燃料電池用高プロトン伝導性固体電解質の研究	
指導教官の所属・氏名	東京大学生産技術研究所・宮山 勝 教授	

I 研究の成果 (1000字程度)

本研究では、中温域における高プロトン伝導性、耐熱性、安定性を兼ね備えた新規プロトン伝導体の実現を目指し、水和酸化スズ ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) や水和ジルコニア ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) などの金属酸化物水和物および超強酸ジルコニア (S-ZrO₂) などの無機材料において構造と物性の設計指針を得、新規材料の設計に役立てることを目的とした。

$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は塩化スズとオキシ塩化ジルコニウムの水溶液にアンモニアを加えることによりそれぞれ調整した。両水和物とも飽和水蒸気圧下、150°Cにて高いプロトン導電率を示し、特に $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は乾燥条件下でも高い導電率を示した (Fig.1)。両水和物は微細細孔を持ち、特に $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は非常に小さい細孔が支配的であり、細孔への水の吸着によりその耐乾燥性が発現していると考えられた。酸性基の添加がなくとも酸化物の持つ表面酸性と微細構造に由来する保水性により高いプロトン伝導を示す物質が設計可能である事が明らかとなった。

また、最も強い固体酸である事が知られている S-ZrO₂ は、前駆体 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に硫酸を添加し SO_3 修飾を行い、熱処理を行う事により調整した。なお、前駆体の状態・pHを変化させ、物性への影響を調べた。S-ZrO₂ は 620°C での熱処理により表面 SO_3 上で電荷の局在化が生じルイス酸点が増加し、飽和水蒸気圧下、80°Cにおいて $\sigma = 4 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ の高い導電率を示した。また、作製法を変化させ表面 SO_3 を増加させることにより、70°C以上で $\sigma = 5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ という高導電率を保持した (Fig.2)。効果的な酸性基の付与によりプロトン伝導性は劇的に上昇する事が示された。

これらの結果から、微細孔を持ち安定性に優れ、表面に高濃度の強固に固定された酸性基を導入し得た物質がプロトン伝導体として非常に優れた特性を示す可能性が高い、という固体無機高プロトン伝導体作製への指針が得られた。よって、微細構造を壊さないために、水和物に対し熱処理を加えずに SO_3 直接スルホン化を行う事により酸性基の付加を行った材料を作製し、諸物性を評価した。しかし SO_3 直接スルホン化を行った $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は表面に強固な SO_3 を保持することが出来ず、 SO_3 直接スルホン化を行った $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は SO_3 の付加が確認されたものの $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ よりも二桁ほど低い導電率を示した。しかし両物質とも微細構造は有しており、導電率の相対湿度依存性は小さかった。

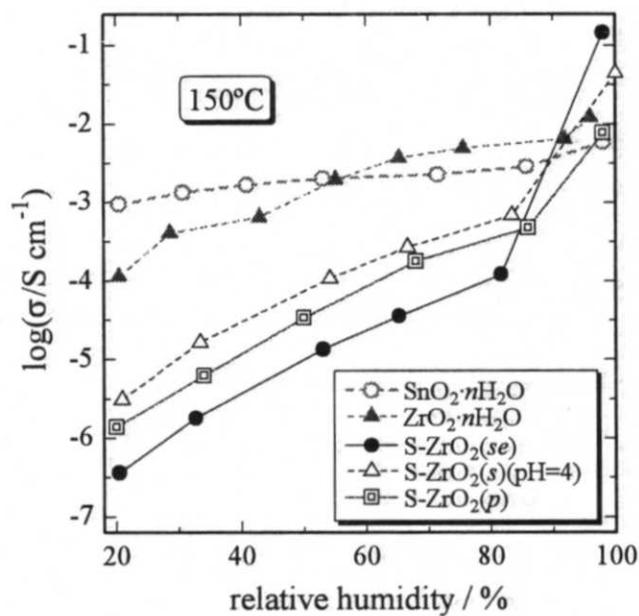


Fig.1 Temperature dependences of the conductivities for $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{S-ZrO}_2(\text{se})$, $\text{S-ZrO}_2(\text{s})$, and $\text{S-ZrO}_2(\text{p})$

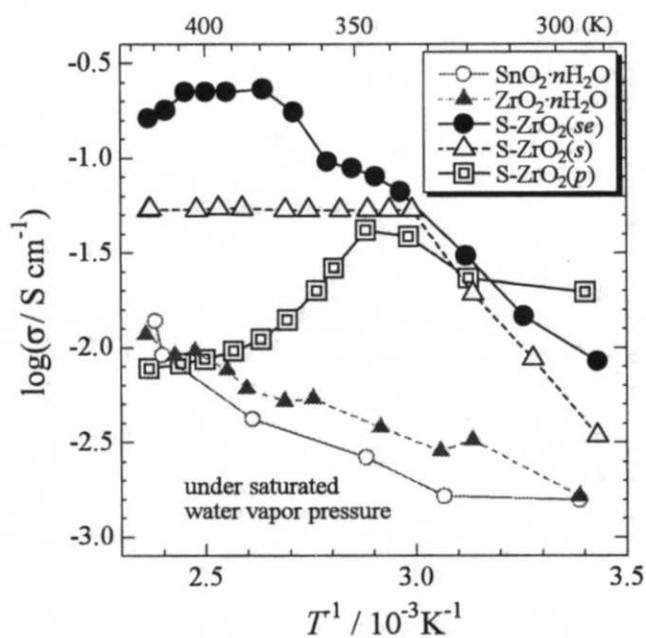


Fig.2 Relative humidity dependences of conductivities for $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{S-ZrO}_2(\text{se})$, $\text{S-ZrO}_2(\text{s})$, and $\text{S-ZrO}_2(\text{p})$ at 150°C

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む。)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

- | | |
|------|---|
| 著者 | <u>Shinji Hara</u> , Masaru Miyayama, and Tetsuichi Kudo |
| 題名 | Proton Conducting Properties of Hydrates of Tin Dioxide and Zirconia under High Water Vapor Pressure |
| 掲載誌名 | Transactions of the Materials Research Society of Japan |
| 年月 | 2001 |
| 巻号 | vol.26 No.3 |
| 頁 | 1071-1074 |
| 著者 | <u>Shinji Hara</u> , Hiroaki Sakamoto, Masaru Miyayama, and Tetsuichi Kudo |
| 題名 | Proton-conducting properties of hydrated tin dioxide as an electrolyte for fuel cells at intermediate temperature |
| 掲載誌名 | Solid State Ionics |
| 年月 | 2002 |
| 巻号 | vol.154-155 |
| 頁 | 679-685 |
| 著者 | <u>Shinji Hara</u> , and Masaru Miyayama |
| 題名 | Proton conductivity of sulfated zirconia with superacidity |
| 掲載誌名 | Key Engineering Materials, Electroceramics of Japan VII |
| 年月 | 2004 (accepted) |
| 著者 | <u>Shinji Hara</u> , and Masaru Miyayama |
| 題名 | Proton conductivity of superacidic sulfated zirconia |
| 掲載誌名 | Solid State Ionics |
| 年月 | 2004 (accepted) |
| 著者 | <u>Shinji Hara</u> , Sanae Takano, and Masaru Miyayama |
| 題名 | Microstructure and proton-conducting properties of hydrated tin dioxide |
| 掲載誌名 | The Journal of Physical Chemistry B |
| 年月 | 2004 (accepted) |

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

口頭発表

- | | |
|--------------|--|
| 共同研究者
題名 | <u>Shinji Hara, Masaru Miyayama, and Tetsuichi Kudo</u>
Properties of hydrated tin dioxide as a proton-conductive electrolyte of fuel cells at intermediate temperature |
| 学会名
場所・年月 | International Conference on Solid State Ionics 2001
Cairns (Australia) 2001年7月 |
| 共同研究者
題名 | 原 晋治、宮山 勝
超強酸ジルコニアのプロトン伝導特性 |
| 学会名
場所・年月 | 第28回固体イオニクス討論会
大阪大学 (大阪) 2002年11月 |
| 共同研究者
題名 | 原 晋治、宮山 勝
プロトン伝導性超強酸ジルコニアの合成と物性 |
| 学会名
場所・年月 | 第41回セラミックス基礎科学討論会
ホテルウェルビュー鹿児島 (鹿児島) 2003年1月 |
| 共同研究者
題名 | 原 晋治、宮山 勝
金属酸化物水和物におけるプロトン伝導と微細構造の相関 |
| 学会名
場所・年月 | 第19回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
フォレストアカデミー (千葉) 2003年7月 |
| 共同研究者
題名 | 原 晋治、宮山 勝
超強酸ジルコニアの合成とプロトン伝導特性 |
| 学会名
場所・年月 | 2003年電気化学秋季大会
北海道大学 (札幌) 2003年9月 |
| 共同研究者
題名 | 原 晋治、宮山 勝
超強酸ジルコニアのプロトン伝導性評価 |
| 学会名
場所・年月 | 第23回電子材料研究討論会
富士通クロスカルチャーセンター (川崎) 2003年10月 |
| ポスター | |
| 共同研究者
題名 | <u>Shinji Hara, and Masaru Miyayama</u>
Relation between proton conductivity and quantity of hydrated water in hydrated tin dioxides |
| 学会名
場所・年月 | 第14回日本MRS学術シンポジウム
東京工業大学 (大岡山) 2002年12月 |