

# ガラスにおける高速プロトン伝導

## ——超プロトン伝導ガラスの合成——

名古屋工業大学材料工学科無機材料コース

阿部 良弘

### Fast Protonic Conduction in Glasses

#### ——Development of Glassy Superprotonic Conductors——

Yoshihiro Abe

*Department of Materials Science & Engineering, Nagoya Institute of Technology*

#### Abstract

Hydrogen ions or protons in oxide glasses are divided into two categories, immobile protons and mobile protons. The former ones are free from hydrogen bonding and the latter ones are strongly hydrogen-bonded. The mobility increases with increasing strength of hydrogen bonding. The presence of mobile protons of glasses are responsible for pH-glass electrode membranes.

The quantitative relations among concentration of mobile protons, protonic conductivity, and activation energy are discussed. Superprotonic conductors in glassy materials are developed when the glasses contain both an appreciable amount of hydrogen ions (hydrogen-bonded protons) and molecular water.

#### 1. はじめに

酸化物ガラスの全てのカチオンをプロトンで置換したものは、あるいは、プロトン含有量が最大の酸化物は、氷または水に相当する。ところで、純粋の氷はほとんど電気絶縁体と見なされる。この事実から想像されるのであろうか、わずかばかりのプロトンを含む酸化物ガラスのプロトン伝導度は無視できるほど小さいとか、ガラス中のプロトンは電界下で殆ど動かないと一般に思われがちである。一方、筆者らは一連

の研究から、ガラス構造（または組成）によっては、アルカリイオンよりもむしろはるかに高い移動度をもつプロトンがあり、したがって、超プロトン伝導ガラスの開発の可能性を示唆してきたところである。無機質の透明固体で、それができれば、水素電池、酸—水素燃料電池、水素センサーなどの分野への大きな貢献が期待できる。

“プロトン（水素イオン）はガラス中では電気伝導の電荷担体にはならないはず（Ernsbergerら<sup>1)</sup>）”との説があり、いまなお、そのように強く信じて疑わない研究者は少なくはない。その主な理由のひとつは、O—H結合があまりに強いからだとされている。そのため、筆者らの、ガラスのプロトン伝導に関する論文の

〒466 名古屋市昭和区御器所町  
TEL 052-735-5278  
FAX 052-735-5278  
E-mail : abe@mse.nitech.ac.jp

投稿—掲載の道は、幾度かいばらの道程を経てきた。ガラスの電気伝導に関する研究は、これまでそのほとんどが、アルカリイオンなどの、イオン伝導と電子伝導に限られていて、プロトンについては極めて少ない。並河らは、アルカリを含まない BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラスが高い電気伝導を示すことを見だし、そのプロトン伝導をはじめて示唆した<sup>2)</sup>。

筆者らの究極の目的は、超プロトン伝導性ガラス質材料を開発すること、そのためにはまずガラス中にあるプロトンによる電気伝導やその活性化エネルギーはプロトンの結合状態や濃度といかなる関係があるかの基礎的なことを明らかにすること、である。これらのことは筆者らの研究以前には全くわかっていなかった。室温における固体のイオンによる電気伝導度が 10<sup>-4</sup> S/cm 程度以上ときわめて高いとき、“超イオン伝導体”とか“超イオン伝導ガラス”という言葉がこれまで一般に用いられており、これは電気抵抗ゼロの“超伝導”と紛らわしい言葉である。したがって、前者は高イオン伝導と呼んだ方がより適切なのかも知れないが、ここでは、これまでの慣習に従い、副題に“超プロトン伝導”とつけた次第である。

ところで、ガラスのアルカリイオン伝導のデータは非常に多いとはいえ、その場合でさえ、伝導度とキャリア濃度との関係、伝導の活性化エネルギーの意味などは正確には今もわかっていないと、実は筆者は思っている。いわんやプロトン伝導においてをや、である。筆者らの実験によって、後述するように、酸化ガラスのプロトンによる伝導度は“mobile proton”の濃度の2乗(1乗ではない)に比例すること、伝導の活性化エネルギーは O-H 赤外吸収バンドの位置と濃度で決まること、また、1枚のガラス板の赤外吸収スペクトルの O-H バンドの位置と吸光度だけから、電気的測定なしに、プロトンによる伝導度、活性化エネルギーを推測できること、などがわかった。

ガラス中の“mobile proton”の移動度はガラ

スの組成または構造に著しく依存して変わり、そのため、アルカリの移動度よりはるかに大きくなることもある。ある種の酸化ガラスのプロトンは、氷の中よりはるかに強い水素結合をしており、換言すれば、O-H 結合は弱く、高い電気伝導を与える。それゆえ、“超プロトン伝導ガラス”の合成は可能と思われる。

## 2. ガラス中のプロトンの結合状態

Scholze<sup>3)</sup> は酸化ガラス中の“水”の形態あるいは結合状態について系統的に研究した。それによれば、通常の高温熔融によってつくったガラス中には、分子状の水はほとんどなく、-OH グループ (hydroxyl group) として不純物的にガラス構造中に残留している。ガラス板の赤外線吸収スペクトルから、-OH グループに基因する吸収帯は Band-1 (~at 3600 cm<sup>-1</sup>), Band-2 (~at 2900 cm<sup>-1</sup>), および Band-3 (at 2350 cm<sup>-1</sup>) の3種があるとされている。このうち、Band-1 は水素結合をしていないプロトン、Band-2 と Band-3 は強く水素結合しているプロトンとされている。ただし、Band-3 の存在については今も議論が残されているので、以下の伝導度の議論では Band-3 には言及しないことにする。

ガラス中の酸素イオンは架橋酸素と非架橋酸素に分類される。シリカガラスは前者の酸素イオンのみで後者のそれをもたない。したがって、シリカガラス中のプロトンは酸素イオンと非常に強く結合しており、水素結合をしていない (hydrogen bonding-free)。また、修飾イオン (Modifier ion) が導入されると非架橋酸素が生成し、Band-2 が現れる。ガラスの構造(あるいは組成)と-OH の band との関係をも明瞭単的に表した例として図-1 を示す。図-1 は3成分系の 20Na<sub>2</sub>O-xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(80-x)SiO<sub>2</sub> 組成のガラス板の赤外スペクトルである<sup>3b)</sup>。ガラス組成の変化とともに Band-1 と Band-2 との吸光度の比が変化していく様子が

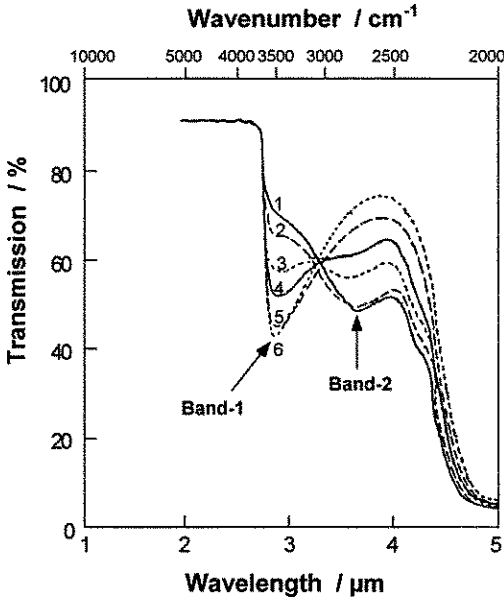


Fig. 1 Infrared Absorption spectra of  $20\text{Na}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(80-x)\text{SiO}_2$  glasses (in mol%)  
(after Scholze<sup>3)</sup>)

1.  $x=0$ , 2.  $x=5$ , 3.  $x=10$ , 4.  $x=12$ , 5.  $x=15$ , 6.  $x=20$

わかる。非架橋酸素の多い  $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{SiO}_2$  (カーブ1) には Band-1 と Band-2 との両者が明確に見られるが、非架橋酸素のない架橋酸素のみから成ると考えられる  $20\text{Na}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$  (カーブ6,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比=1) には Band-1 のみがあり Band-2 は完全に消滅しているのは注目すべきことである。筆者らによってあとでわかってきたことではあるが、Band-1 の -OH group のプロトンはほとんど “immobile” であり、Band-2 のそれは “mobile” と考えている。後述するように、プロトンの移動度はこれらの吸収バンドのピーク位置 ( $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) が低波数側へシフトするとともに、大きくなる。

なお、プロトン濃度の定量<sup>4)</sup>、電荷担体がプロトンであることの確認<sup>5)6)</sup>については文献を参照されたい。

### 3. 窓ガラスはなぜ pH-応答性を示すか —水素イオン移動度との関係

今日では、pH-ガラス電極を用いたことのない人はいないと思われる。もしおれば、現代の “生ける化石” とひやかされるであろう。Cremer<sup>7)</sup> が現象を発見して以来、すでに100年になろうとしているのに、不思議なことには今だに、そのメカニズム (なぜ水素イオン濃度に応答して電位が変化するか) は解明されていない。いまま、メカニズムに関する議論、説、論文はだされつつある。分析化学などの教科書を見ると、いろいろの説 (空想) が紹介されており、少なくともいまは、ガラス中の水素イオンの存在や、その移動度、拡散に注目したものはない。むしろ、ガラス中を水素イオンが拡散する説ははっきり否定され、それ以外の説、たとえば、ガラス表面だけが関係している “イオン交換説” 周辺が有力とされていたが、いろいろ疑問が残されている<sup>8)</sup>。

これに対して筆者らは、後述するように一連のガラスのプロトン伝導の研究の結果から、非架橋酸素をもつガラス中の水素イオンの移動度はアルカリイオンのそれよりはるかに大きいと推測されたので、“pH-ガラス電極は、水素イオン濃度が異なる溶液がガラス膜で結ばれた水素イオン濃淡電池である” と結論している<sup>9)</sup>。昔、Hammond らがトリチウムを使った電気分解実験で、pH-ガラス膜中を水素イオンは通っていかないとの結論を出して以来、いままでそう信じられてきた。しかし、彼らの実験はたとえ事実であっても、その実験から出した結論 (解釈) は間違っていたことを、筆者らは水素イオンの移動度の値をもとにした計算によって指摘した<sup>10)</sup>。ガラスの水素イオンの移動度は十分に大きいのである。

現在の pH-ガラス電極膜はかなりの量の  $\text{Li}^+$  を含んでいるが、もとはといえば、通常の窓ガラス組成のガラス (ソーダ石灰ガラス,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系) であり、何故これらが溶液の

pH (または水素イオン濃度) に依存して所定の電位を示すかはわからないままであった。それゆえ、pH-やpNa-ガラス電極の現在までの開発はまさに、trial & error方式であったが、筆者らはこれらに対して、はじめて一定の指針を示すことができた<sup>11)</sup>。ここでは、pH-ガラスのメカニズムの解説をすることが主旨ではないので、詳しいことは省略するが、ここで主張したいのは、この種ガラスの中にわずかにある水素イオンでも、その移動度は非常に大きいということである。

水溶液中には一般に、水素イオンがあるので、溶液中の水素イオンに反応または妨害されずに、pM (M:1価カチオン) 応答ガラスをつくるには、そのガラスの水素イオンの移動度が小さいか、“mobile proton”がないことが望ましい<sup>11)</sup>。図-1の試料の $x=20(20\text{Na}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2)$ のガラスは、経験的にpNa-ガラスになることが発見されてきたが、その原因-理由は、図-1から明らかのように、このガラスにはband-2がなく、(したがって、“mobile”の水素イオンがなく)、 $\text{Na}^+$ イオンが含まれているからである<sup>11)</sup>。

#### 4. プロトンによる電気伝導度 (d. c.), 活性化エネルギー

##### 4-1 ガラス中に分子状 $\text{H}_2\text{O}$ を含まない場<sup>12)~14)</sup>

通常の熔融法によって得られたガラス中の分子状の水 (molecular water) の濃度は一般に無視できる。いわゆる、hydroxyl group (X-OH, X=Glass Forming Ion) のみである。筆者らはこのプロトンは隣接する非架橋酸素との水素結合が強くなるにつれて、換言すれば、O-H間の結合が弱くなるにつれて、動きやすくなること、また、活性化エネルギーは小さくなることを見出ししている。

無アルカリの $\text{MO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス (M:アルカリ土類) を主とした多くのガラスの実験から、

一般に、次の関係があることを筆者らは見いだした。これらのガラスにおけるキャリアは原料や熔融雰囲気からガラス構造中に自然に取り込まれたプロトンである。

$$\sigma_{417} = A_H [\text{H}^+]^2 \quad (1)$$

ここで、 $A_H$ はガラス組成 (または構造) によって定まる定数でプロトン移動度の目安である。 $\sigma_{417}$ は417 K (144°C) における伝導度 ( $\sigma$ ) で、当方の都合により単に便宜的に $10^3/T=2.4$ に当たる温度の伝導度を用いただけで、温度に特別な意味はない。注意すべきは、ここの $[\text{H}^+]$  (mol/l) は“mobile proton”の、すなわち、Band-2のプロトン濃度であり、ここには“immobile proton”は含まない。一般には、“mobile”と“immobile”の区別はつかず、その“total ion”の濃度、すなわち、その化学濃度に対して $\sigma$ をプロットしているのが実状で、そのため“mobile carrier ion”の濃度と $\sigma$ との定量的関係は明らかではなかった。 $\log \sigma$  vs  $\log [\text{H}^+]$ のプロットはきれいな直線となり、その傾きは2である。

一般に(2)式が成立するはずであるから、実験式(1)から、プロトンの移動度はこの場合一定ではなく、プロトン濃度に比例して大きくなるのがわかる。

$$\sigma = N\mu z e \quad (2)$$

(Nはキャリア濃度であり、この議論では、 $N=[\text{H}^+]$ であり、 $\mu$ は移動度である。)

(1)式の $A_H$ はガラスの種類とどんな関係にあるか。それがわかれば高プロトン伝導性ガラスの開発の指針が得られることになる。移動度は前述のようにキャリア濃度とともに大きくなるので、同一濃度でガラス間の比較をする必要がある。O-H結合の強さと関係あるとの観点から、約100種類のガラスの $[\text{H}^+]=1$  (mol/l) に換算したときの伝導度 ( $\sigma$ ) をそれぞれのガラスの $v_{\text{OH}}$ に対してプロットして図-2を得た。この関係は(3)式にて表される。

$$\log A_H = -0.00970 v_{\text{OH}} + 17.1 \quad (3)$$

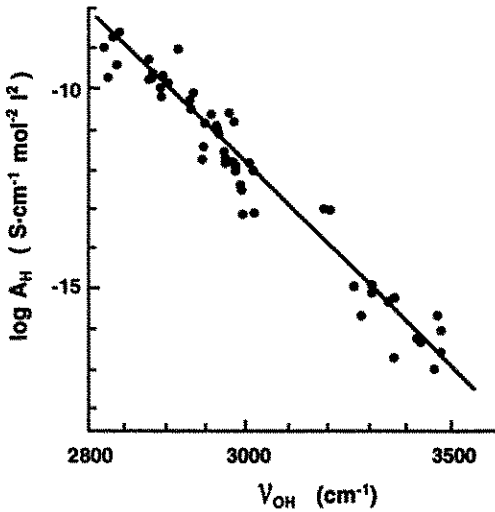


Fig. 2 Relation between  $\log A_H$  in eq. (1) and  $\nu_{OH}^{13)}$ .

一方、アレニウスプロットの傾きから実験的に求めた活性化エネルギー ( $E_H$ ) は、O-H 結合エネルギーに依存する項 ( $E_0$ ) と、プロトン濃度に依存する項 ( $E_1$ ) との和として表されることがわかった。

$$E_H = E_0 + E_1 \quad (4)$$

$$E_0 = B_0 + B_1 \nu_{OH} \quad (5)$$

$$E_1 = -B_2 \log [H^+] \quad (6)$$

( $B_0, B_1, B_2$  は定数;  $B_0 \sim -70, B_1 \sim 0.06, B_2 \sim 15$ )

このように、アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーはプロトン濃度にも依存し、 $[H^+]$  が大きくなるほど小さくなる。したがって、この活性化エネルギーの値をプロトン濃度の異なるガラス間で比較しても物理的意味がないことになる。 $[H^+] = 1$  (濃度が一定) のところ、すなわち、 $E_0$  の値をいろいろのガラス間で比較すべきである。 $E_H$  そのものを  $\nu_{OH}$  に対してプロットしても特定の関係は得られない。シリカガラスの  $\nu_{OH} \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$  であり、このときには (外挿)、 $E_0 = 150 \text{ (kJ/mol)}$  となり、シリカガラスのプロトンはいかに動き難いかが理解できよう。なお、式(1)~(6)により、ガラス板の赤外スペクトルデータ ( $\nu_{OH}$  の位置と吸光度) のみから、電気測定なしに、ガラス

のプロトンによる伝導度を推測できる<sup>15)</sup>。

シリカガラスの中のプロトンとは対照的に、バリウムやカルシウムのリン酸塩ガラス中のプロトンの移動度は大きく、それは  $Ag^+$  イオンや  $Na^+$  イオンよりかなり大きいと推定される<sup>16)</sup>。図-3 にその根拠の例を示す。これは  $100 \text{ Ca(PO}_3)_2 + x \text{ Ag}_2\text{O}$  ガラスの、電気伝導度と活性化エネルギーを  $Ag^+$  イオンの化学濃度 (mol/l) に対してプロットしたものである。一般に  $Ag^+$  イオンや  $Na^+$  イオンはガラス中でかなり動き易いことが知られているが、このリン酸塩ガラスでは、O-H 間の結合が弱く、換言すれば、 $-OH \dots O$  間の水素結合が強いため、プロトンの mobility が  $Ag^+$  イオン (や  $Na^+$  イオン) のそれよりかなり大きいことを図-3 は示しているといえる。このガラス中には少量のプロトン ( $\nu_{OH} \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ ) が含まれており、そのプロトン濃度の数 10 倍、あるいは 50 倍程度までの  $Ag^+$  が共存していても、伝導度がプロトン濃度のみで決まることは大変興味深い。

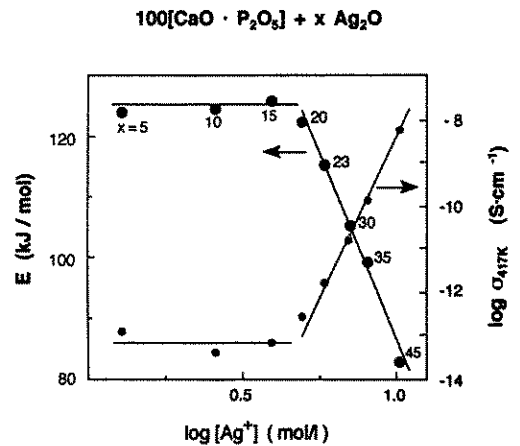


Fig. 3 Dependence of experimental activation energy ( $E$ ) for charge transport and dc electrical conductivity at 417 K ( $\sigma_{417K}$ ) on  $Ag^+$  concentration,  $[Ag^+]$ , of the  $Ag_2O$ -doped calcium phosphate glasses in the system  $(100CaO \cdot P_2O_5 + xAg_2O)$ . (Numbers indicated in the figure are the values of  $x$ . The concentration of hydrogen-bonded protons in these glasses ranges from 0.08 to 0.1 mol/l.)<sup>16)</sup>

#### 4-2 ガラス中に分子状のH<sub>2</sub>Oを含む場合<sup>17)~19)</sup>

ガラスがキャリアとしての“strongly hydrogen bonded protons”をいかに多く含んでも限界があり，“超プロトン伝導性”といえるほどのものは得られないと上記の実験式から予想された。そこで、プロトンがホッピングしていきであろう道筋をかえる意味で、多量の molecular water の導入を試みた。そのために、ゾルゲル法により、リン酸ジルコニウム系の透明非晶体を合成した。この物質は non-hygroscopic であった。図-4に示すように、乾燥温度 100°C 以下のものはきわめて高い伝導度をもっている。プロトン (mobile proton) は、ガラスが分子状の水を含む場合はその酸素を経て、また、それを含まない場合はガラスの非架橋酸素を経てホッピングしていくものと考えている (図-5, 参照)<sup>18)</sup>。

なお、同様にしてゾルゲル法でつくったシ

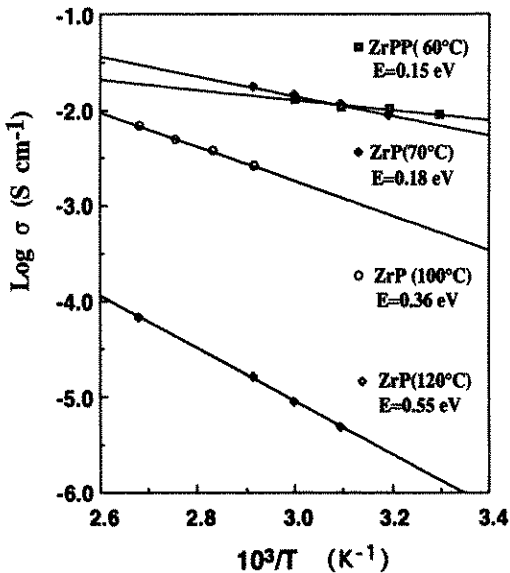


Fig. 4 Arrhenius plots of protonic conductivities ( $\sigma$ ) for zirconium phosphate transparent gel-glasses. The atomic ratios of P/Zr for the specimens ZrP and ZrPP are 4 and 3, respectively. The numbers in parenthesis is the drying temperature adopted for sol-gel Processing<sup>17)</sup>.

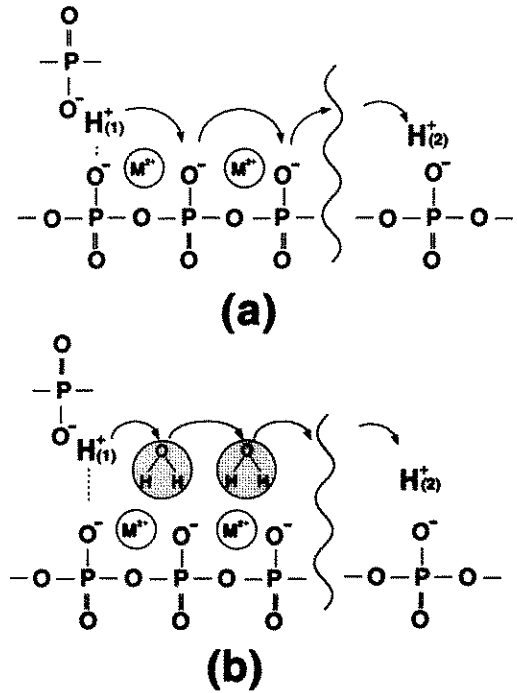


Fig. 5 Schematic representation for protonic conduction proposed for (a) meltquenched phosphate glasses containing hydrogen-bonded protons and no molecular water, and (b) sol-gel derived glassy phosphates which contain hydrogen-bonded protons and a large amount of molecular water<sup>17)</sup>.

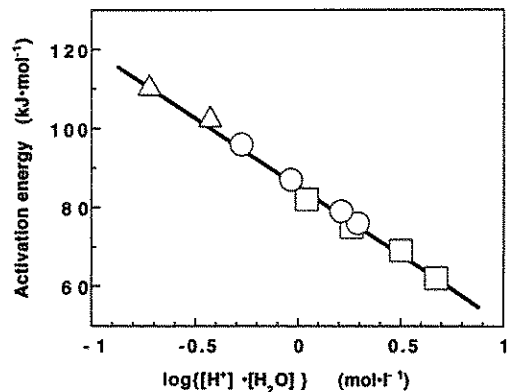


Fig. 6 Plotting of the activation energy for protonic conduction against logarithm of product of concentration of mobile proton  $[H^+]$  and molecular water  $[H_2O]$ <sup>19)</sup>.

リカ非晶体の伝導度はこれより2-3桁低い。ガラス組成, ひいては“strongly hydrogen-bonded protons”の存在がいかにか重要かがわかる。また, 分子状の水が存在する場合, その濃度と伝導度, 活性化エネルギーとの定量的関係も最近明らかとなった。例を図-6に示した<sup>19)</sup>。

## 5. おわりに

ガラス中には一般に微量のプロトンが残留する。これは“mobile proton”と“immobile proton”に大別され, その水素結合が強くなるほど動き易くなり, アルカリや $Ag^+$ イオンなどより移動度が大きい場合があることがわかった。とくに, ガラスが分子状の水を含むときには, その移動度は顕著に増大する。最近, 作製したガラスにあとから, 物理的にプロトンをインプランテーションすることによって, プロトン伝導度を顕著にあげるという研究もなされている<sup>20)21)</sup>。

筆者らのはじめに, ガラスのプロトン伝導度とプロトン濃度との定量的関係を報告<sup>22)</sup>してから, もうすでに15年が経過した。しかしいまだに, ガラスのプロトンはすべて動かないと信じている, あるいは, 信じようとあえてしない研究者がいることも事実であり, これは驚きというべきか。今後は, プロトンによる電気伝導度が“mobile proton”の濃度の2乗に比例することを考慮に入れた伝導機構の解明などの基礎研究と, 水素電池等の固体電解質を目的とした“超プロトン伝導ガラス”の開発, 実用化, 応用を進めたい。

(なお, 筆者による上記と同様の紹介文<sup>23)</sup>も参照されたい)

## 参考文献

- 1) F. M. Ernsberger, *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 146 (1980); *J. Non-Cryst. Solids*, **38** & **39**, 557 (1980); *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 747 (1983).
- 2) 並河洋, 浅原慶之, 窯協, **74**, 205 (1965).
- 3) H. Scholze, *Glastech. Ber.* (a) **32**, 81 (1959); (b) **32**, 142 (1959); (c) **32**, 314 (1959).
- 4) Y. Abe & D. E. Clark, *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 244 (1990).
- 5) M. Kotama, K. Nakanishi, H. Hosono, Y. Abe, & L. L. Hench, *J. Electrochem. Soc.* **138** 2928 (1991).
- 6) H. Hosono, T. Kamae, & Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 294 (1989).
- 7) M. Cremer, *Z. Biol.* **47**, 562 (1906).
- 8) Y. Abe & M. Maeda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 628 (1997).
- 9) Y. Abe, M. Nogami, & M. Maeda, *J. Non-Cryst. Solids*, **209**, 204 (1997). Y. Abe, M. Maeda, N. Hayakawa, H. Umehara, & M. Nogami, *Mater. Res. Bull.* (1977) in press.
- 10) Y. Abe & M. Maeda, *Phys. Chem. Glasses*, **37**, 176 (1996).
- 11) Y. Abe, M. Maeda, & N. Hayakawa, *J. Mater. Sci.* (1997) in press.
- 12) Y. Abe, H. Shimakawa, & L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 357 (1982).
- 13) Y. Abe, H. Hosono, Y. Ohta, & L. L. Hench, *Phys. Rev.*, **B38**, 10166 (1988).
- 14) Y. Abe, H. Hosono, W-H. Lee, & T. Kasuga, *Phys. Rev.*, **B48**, 15621 (1993).
- 15) Y. Abe, H. Hosono, Y. Hikichi, & L. L. Hench, *J. Mater. Sci. Lett.* **91**, 443 (1990).
- 16) Y. Abe, H. Hosono, O. Akita, & L. L. Hench, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L64 (1994).
- 17) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga, & L. L. Hench, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 144 (1996).
- 18) Y. Abe, *Proc. 17th Intern. Cong. Glass*, (Beijin) Vol. 1, pp. 105-115 (1995).
- 19) M. Nogami & Y. Abe, *Phys. Rev. B.*, **55**, 12108 (1997).
- 20) K. Kawamura, H. Hosono, H. Kawazoe, N. Matsumami, & Y. Abe, *J. Ceram. Soc., Japan*, **104**, 688 (1996).
- 21) H. Hosono, K. Kawamura, H. Kawazoe, N. Matsumami, & Y. Abe, *J. Appl. Phys.*, **81**, 1296 (1997).
- 22) Y. Abe, H. Shimakawa, & L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 357 (1982).
- 23) 阿部良弘, 日本物理学会誌 **52**(1), 15 (1997).