

ゾル-ゲル法によるプロトン伝導性 複合材料の開発

大阪府立大学 大学院工学研究科

松田 厚範

Development of Proton Conductive Composites by the Sol-Gel Method

Atsunori Matsuda

Osaka Prefecture University, Graduate School of Engineering

1. はじめに

電池をはじめとする電気化学素子を小型化し、その信頼性・安全性を向上させるキーマテリアルとして、優れた固体電解質材料の開発が強く望まれている。なかでも、 H^+ あるいは H_3O^+ を荷電担体とするプロトン伝導性固体材料は、燃料電池、ニッケル-金属水素化物電池および電気二重層キャパシタなどのエネルギー素子をはじめ、表示素子やセンサなどの電解質としての応用が期待されている。

最近、プロトン伝導性固体材料を創製する手法として「ゾル-ゲル法」が注目されている。「ゾル-ゲル法」では、金属アルコキシドなどを出発原料とし、これを加水分解、重縮合させることにより「ゾル」状態を経て「ゲル」化させ、さらに熱処理することによってガラス、セラミックスなどを液相から合成する。このゾル-ゲル法によって得られるゲルは、巨視的には固

体でありながら、微視的には連続細孔中に液体の性質を残す特徴的な微細組織を有している。従って、連続細孔構造をイオンの伝導経路として利用することにより、高いプロトン伝導性を有する無機非晶質材料を作製できる¹⁾。また、得られる無機非晶質材料と有機物を複合化することにより、両者の特徴を兼ね備えたプロトン伝導性無機-有機コンポジットあるいはハイブリッドを作製することができる。

本稿では、我々が行ってきたゾル-ゲル法によるプロトン伝導性複合材料の開発経緯と最近の研究成果を中心に紹介する。

2. ゾル-ゲル法で作製したプロトン伝導性シリカゲル

$HClO_4$ 、 H_2SO_4 および H_3PO_4 を添加したシリカゲルは、 HCl や HNO_3 を添加したシリカゲルに比べ乾燥状態でも高いプロトン伝導性を示すことがわかった。 $HClO_4$ 、 H_2SO_4 および H_3PO_4 など水和水を持つプロトン酸が、ドライシリカゲル中でもプロトン供与体として有効に作用するものと考えられる²⁾。

〒599-8531 大阪府堺市学園町 1-1
大阪府立大学大学院工学研究科
TEL 0722-54-9334 (直通)
FAX 0722-54-9913 (学科事務)
E-mail: matsuda@ams.osakafu-u.ac.jp

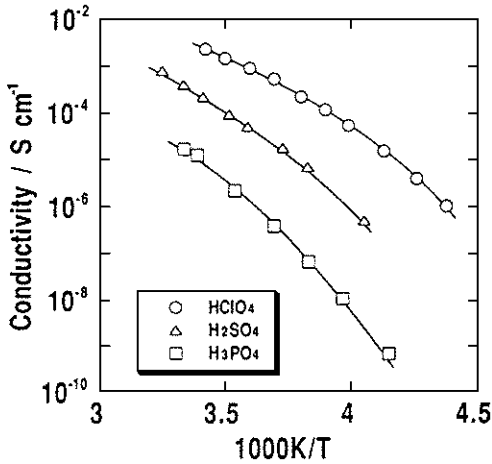


図1 HClO₄, H₂SO₄あるいはH₃PO₄を添加したシリカゲルの伝導度の温度依存性。酸の添加量は、シリカに対してモル比で0.5。測定は、乾燥窒素雰囲気中で行った。

図1に、HClO₄, H₂SO₄あるいはH₃PO₄を添加したシリカゲルの伝導度の温度依存性を示す²⁾。ここで酸の添加量は、シリカに対してモル比で0.5とした。測定はシリカゲル粉末のペレットを60°Cで10分間乾燥した後、乾燥窒素雰囲気中-80°Cから30°Cの範囲で行った。いずれの酸を添加したシリカゲルも、温度が上昇するにつれて伝導度が指数関数的に増大することがわかる。図中の実線は、Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 式に実験結果をフィッティングさせた結果であり、よく一致することがわかる。これは、プロトンの伝導経路に液相が関与していることを示唆するものである。酸を等モル量添加したシリカゲルの伝導度は、HClO₄ > H₂SO₄ > H₃PO₄の順に小さくなる。これは、酸解離定数 K_a の値が HClO₄ > H₂SO₄ > H₃PO₄の順に小さくなることと対応している。

3. プロトン酸を添加したシリカゲルと有機高分子からなるプロトン伝導性複合体

プロトン伝導性シリカゲルを電気化学素子の

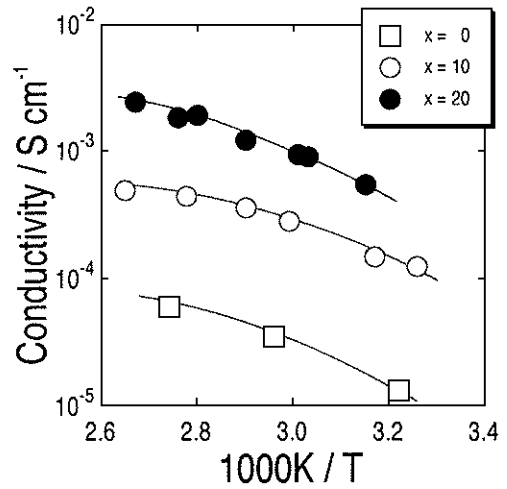
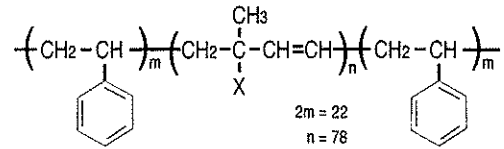


図2 H₃PO₄添加シリカゲルとSIS-SO₃H (Scheme 1) からなる無機-有機複合体の伝導度の温度依存性。測定は乾燥窒素雰囲気中で行った。xは、SIS-SO₃Hのスルホン化率を表している。

Styrene-Isoprene-Styrene block copolymer (SIS)



X = H or SO₃H ··· SIS-SO₃H

Scheme 1

電解質部分として実際に使用する場合、シート化することや、電極と良好な接触界面を作ることが重要になる。そのためには、ゲルに成形性や柔軟性を付与する必要がある。我々は、ゾル-ゲル法で作製した高プロトン伝導性ゲルを熱可塑性エラストマーと複合化することにより、優れた成形性を付与することに成功した^{3,4)}。

図2に、H₃PO₄添加シリカゲルとスルホ基を有するスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SIS-SO₃H: Scheme 1) からなる無機-有機複合体の伝導度の温度依存性を示す⁴⁾。測定は乾燥窒素雰囲気中で行った。図中、□, ○および●は、スルホン化率 x=0, 10 お

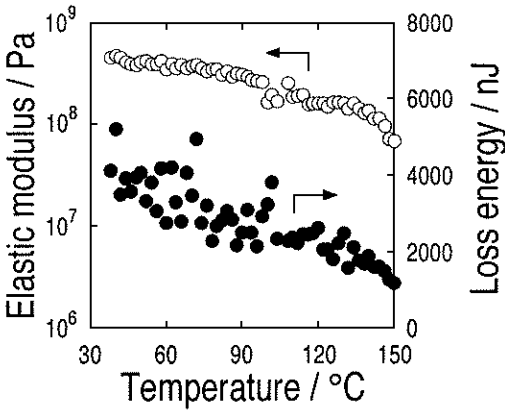


図3 SIS-SO₃H(x=20%)を20 mass%含む複合体の弾性率(○)と損失エネルギー(●)の温度依存性。

および20%のSIS-SO₃Hとの複合体をそれぞれ示している。これより、SIS-SO₃Hのスルホン化率が高くなるほど、得られる複合体の伝導度は、高くなることがわかる。また、いずれの複合体も、伝導度の対数値が温度の逆数に対して、上に凸の曲線を示すVTF型であることがわかる。

SIS-SO₃Hとの複合体は、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体の寄与によりゴム弾性を示すことがわかった。図3に、SIS-SO₃H(x=20%)を20 mass%含む複合体の弾性率(○)と損失エネルギー(●)の温度依存性を示す⁴⁾。測定は、昇温速度5°C/min、周波数0.125 Hzで行った。この複合体は、SIS単独の場合と比較して約2桁高い弾性率を有していることがわかった。また、熱的に安定な温度の上限も約50°C向上し、130°Cまで弾性率の大きな低下は、見られないことが明らかとなった。これらの結果は、シリカゲル粉末が、加熱によるポリスチレン相の軟化を見かけ上抑制したためであると考えられる。

4. 界面活性剤を鋳型に用いて作製したプロトン酸添加メソポーラスゲルの伝導性

より高い伝導度を実現するためには、ゲル中の細孔をプロトン伝導に適した構造に積極的に制御することが重要である。我々は、界面活性剤を鋳型に用いて作製したメソポーラスシリカゲルの周期細孔構造を利用したプロトン伝導性固体材料の開発を行った^{5,6)}。これまでに、硫酸を含浸させたメソポーラスシリカゲルが、通常の方法で作製したシリカゲルに硫酸を含浸させた場合に比べて、室温で2桁以上高い伝導度を示し、乾燥雰囲気でも細孔中に多く吸着水を保持できることを明らかにしている⁵⁾。さらに、界面活性剤のアルキル鎖の長さを変えることで、得られるメソポーラスシリカゲルの細孔構造を制御し、含浸させる酸の量を制御できることを報告している⁶⁾。

アルキル鎖の炭素数が14, 16, および22のアルキルトリメチルアンモニウムクロリドを鋳型に用いて作製した周期細孔構造を有するメソポーラスシリカゲルに、5 MのHClO₄を含浸させた試料(C₁₄-, C₁₆-, C₂₂-silica gel)の伝導度の温度依存性を図4に示す⁶⁾。測定雰囲気の相対湿度は60%にしている。これより、いずれの酸含浸メソポーラスシリカゲルも、測定温度の範囲で、ほぼ10⁻¹ S cm⁻¹以上の極めて高い伝導度を示すことと、界面活性剤のアルキル鎖の炭素数が大きくなるほど伝導度が高くなることがわかる。これは、アルキル鎖の炭素数が多くなるほど、得られるメソポーラスシリカゲルの細孔径、比表面積および細孔容積が大きくなり、含浸された酸の量が多くなるためである。

5. 種々のリン含有化合物を用いて作製したホスホシリケートゲル

種々のプロトン酸の中でリン酸は、シリカと

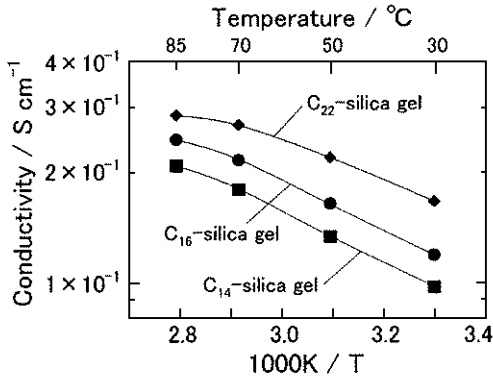


図4 アルキル鎖の炭素数が14, 16, および22のアルキルトリメチルアンモニウムクロリドを鋳型に用いて作製したメソポーラスシリカゲルに、5 MのHClO₄を含浸させたプロトン伝導性メソポーラスシリカゲルの伝導度の温度依存性。測定雰囲気相の相対湿度は60%にしている。

化学結合を形成し、リン原子がネットワーク構造に導入されたホスホシリケートゲルを生成する⁷⁾。ゾル-ゲル法で作製した比較的多くのリンを含むホスホシリケートゲルが、100°C以上において低湿度条件下でも高いプロトン伝導性を維持することを見出した⁸⁾。ここでは、シリカ骨格にリン酸を導入するための出発原料として、オルトリン酸(H₃PO₄)以外に、リン酸トリエチル(PO(OEt)₃)および2-(ジエトキシホスホリル)エチルトリエトキシシラン((EtO)₂PO(CH₂)₂Si(OEt)₃:DPTS)を出発原料に用いてホスホシリケートゲルを作製し、得られたゲルの熱処理に伴う構造変化と伝導度の関係を調べた^{9,10)}。

図5に、種々のリン含有化合物を用いて作製したゲルの熱処理温度を変えた場合の、室温(相対湿度60%)における伝導度の変化を示す¹⁰⁾。H₃PO₄を出発原料とするホスホシリケートゲルの伝導度は、熱処理温度の上昇に伴って単調に減少することがわかる。一方、PO(OEt)₃およびDPTSを原料に用いたゲルの伝導度は、それぞれ300°Cおよび450°Cで熱処理を行った場合に、最大となる。以上の伝導度の熱処理による変化とゲルの³¹P MAS-NMR

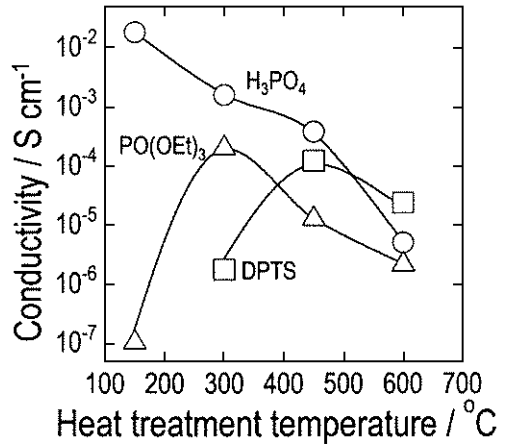


図5 種々のリン含有化合物を用いて作製したホスホシリケートゲルの熱処理温度を変えた場合の室温(相対湿度60%)における伝導度の変化。図中○, △および□は、H₃PO₄, PO(OEt)₃およびDPTSを出発原料とするホスホシリケートゲルの結果をそれぞれ示している。

スペクトルの測定結果から、いずれのホスホシリケートゲルも、構造中のフリーなリン酸の量が多いほど、伝導度は高くなることがわかった。また、PO(OEt)₃およびDPTSを用いて作製したホスホシリケートゲルは、300°Cおよび450°Cで有機官能基が燃焼し、フリーなリン酸が生成し、伝導度が最大になることがわかった。

6. 多量のリンを含むホスホシリケートゲルの中温領域における伝導性

最近、中温領域(100–200°C)あるいは低湿度環境下で高いプロトン伝導性を示す固体材料が、メタノール燃料電池あるいは電気自動車用燃料電池の電解質として強く求められている。中温領域では、燃料改質の高効率化や一酸化炭素による電極触媒の被毒の抑制が実現されると期待されている。また、固体高分子形燃料電池では、一般に高分子電解質の高い伝導度を維持するために飽和水蒸気圧に近い加湿が必須であるが、低湿度で高い伝導度を維持する材料

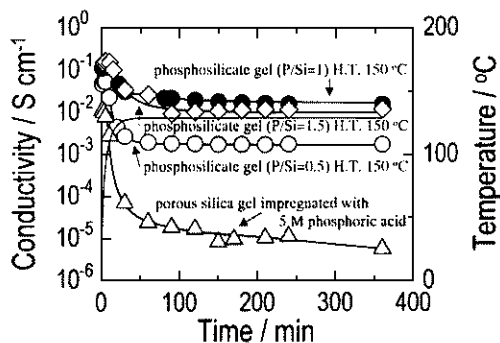


図6 ホスホシリケートゲルを130°C、相対湿度0.7%の条件下で保持した場合の伝導度の経時変化。図中、○、●および◇は、P/Siのモル比が、0.5、1および1.5の結果を示している。比較のため、有機高分子の燃焼を利用して作製した多孔化シリカゲルに、後からリン酸を含浸させただけのもの（△）も示している。

が開発されれば、加湿装置の重量や体積を軽減でき、よって電気自動車搭載用電源としての実用化に向けて大きな進展が期待される。

ゾル-ゲル法で作製した比較的多くのリンを含むホスホシリケートゲルは、中温領域において低湿度条件下でも高いプロトン伝導性を維持する⁸⁾。

図6に、テトラエトキシシランと H_3PO_4 を出発原料に用いてリンの含量を変えて作製したホスホシリケートゲルを130°C、相対湿度0.7%の条件下で保持した場合の伝導度の経時変化を示す⁸⁾。図中、○、●および◇は、P/Siのモル比が、0.5、1および1.5の結果を示している。また、昇温前に30°C、相対湿度60%の条件で3時間前処理を行っている。塩基性触媒条件下でゲル中に添加した有機高分子の燃焼を利用して作製した多孔化シリカゲルに、後から H_3PO_4 を含浸させただけのもの（△）は130°Cに保持すると、時間の経過とともに伝導度は減少し、約400分後では $1 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ 以下の低い値を示した。これはゲルに吸着した水が蒸発したためと考えられる。一方、いずれのP/Siモル比のホスホシリケートゲルも、伝導度は初期わずかに低下するが、時間の経過に伴う

伝導度の減少は見られない。これはホスホシリケートゲル中の水和水がゲル骨格中のSi-O-P結合と強く相互作用しているためと考えられる。特に、組成がP/Si=1および1.5(モル比)のホスホシリケートゲルは130°Cに約400分間保持しても、 $1 \times 10^{-2} S cm^{-1}$ 以上の高い伝導度を示すことがわかった。これらのホスホシリケートゲルは、中温領域、低湿度環境下で使用可能な高プロトン伝導性固体電解質材料として実用が期待される。

7. おわりに

ゾル-ゲル法によるプロトン伝導性複合材料の開発について述べてきた。既に、ゾル-ゲル法で作製した高プロトン伝導性複合材料を電解質として用いて、エレクトロクロミック素子¹¹⁾および電気二重層キャパシタ¹²⁻¹⁴⁾を試作し、全固体型でありながら溶液系電解質を用いたものと同等の特性を実現できることを明らかにした。現在、電気自動車用電源として注目されている中温作動の燃料電池あるいはニッケル-金属水素化物電池への応用を目的として、プロトン伝導性複合材料の開発を行っている。中温作動燃料電池への応用においては、100°C以上における高いプロトン伝導性に加えて、成膜性、ガス遮断性、加湿環境下における信頼性が技術的課題となる。また、ニッケル-金属水素化物電池においては、正極および負極活物質と電解質との固体同士の良好な接触界面を創出するための複合化技術が重要になる。今後、ゾル-ゲル法の特徴を生かして、ゲル骨格に有機官能基を積極的に導入したり、多成分化することにより、プロトン伝導性複合材料の機械的、化学的特性を向上させることが可能になると考えられる。また、電極活物質と電解質を複合化した電極合剤を設計することにより、優れた特性を有し、小型軽量で安全な全固体型二次電池の実現が期待される。

参考文献

- 1) M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 484 (1989).
- 2) A. Matsuda, H. Honjo, M. Tatsumisago and T. Minami, *Chem. Lett.*, 1189 (1998).
- 3) K. Hirata, A. Matsuda, T. Hirata, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **17**, 61 (2000).
- 4) A. Matsuda, K. Hirata, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 45 (2000).
- 5) S. Nishiwaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 3004 (2000).
- 6) A. Matsuda, Y. Nono, T. Kanzaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, in press.
- 7) A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, **139**, 113 (2001).
- 8) 勘崎延夫, 松田厚範, 辰巳砂昌弘, 南 努, 第26回固体イオニクス討論会講演予稿集 p. 192 (2000).
- 9) T. Kanzaki, A. Matsuda, Y. Kotani, M. Tatsumisago and T. Minami, *Chem. Lett.*, **139**, 1314 (2000).
- 10) A. Matsuda, T. Kanzaki, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, in press.
- 11) H. Honjo, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 783 (1995).
- 12) A. Matsuda, H. Honjo, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, **113-115**, 97 (1998).
- 13) A. Matsuda, H. Honjo, K. Hirata, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Power Sources*, **77**, 12 (1999).
- 14) A. Matsuda, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 581 (2000).