

# 多孔質ガラスの表面改質反応を用いた 有機-無機ハイブリッド導電性膜の作製

社団法人ニューガラスフォーラム ナノガラス大阪研究室  
\*産業技術総合研究所 生活環境系特別研究体  
\*\*姫路工業大学工学部

菊川 敬・蔵岡 孝治\*・矢澤 哲夫\*\*

## Preparation of the organic-inorganic hybrid conductive membrane through the surface modification

Takashi Kikukawa, Koji Kuraoka\*, Tetsuo Yazawa\*\*

*New Glass Forum (NGF), Osaka Research Laboratory*

*\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST*

*\*\*Himeji Institute of Technology*

### 1. はじめに

無機酸化物である多孔質ガラスは耐熱性や耐薬品性に優れており、非常に孔径のそろったナノサイズの細孔と広い比表面積を有しており、このような特徴を利用してガスを初めとした物質の分離等に用いられている。<sup>1-3)</sup>現在、高い導電性を有する固体電解質膜は電子機器等への応用等多種多様なところで必要とされており、盛んに研究がなされている。<sup>4-6)</sup>その中でもプロトン導電性膜はプロトンセンサーや燃料電池、イオン交換膜等への応用が可能となる。有機化合物は官能基を有するために分子設計を行うことにより機能性をもたせることができる。有機化合物からなるイオン導電性物質としてはパーフルオロ系の材料が有名であるが、高湿度高温条件下では膨潤を起こし、溶媒の浸透等の影

響により性能の低下を引き起こすことが知られており、有機化合物のみで100°C以上の温度に耐える導電性材料を簡便に作製することは困難である。最近注目を集めている新規材料作製法の一つとして有機-無機ハイブリッド化が挙げられる。有機-無機ハイブリッド材料はナノレベルで有機材料-無機材料を混成させたものであり、有機材料由来の特徴と無機材料由来の特徴を有している。多孔質ガラスを用いるとその耐熱・耐薬品性のために高温・高湿度下でも導電パスが確保できると考えられ、多孔質ガラスと導電性有機分子との組み合わせにより、パーソナルコンピュータや携帯電話の新しい動力源として注目を集めるダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)に用いられる固体電解質膜等への利用が考えられる。本研究では導電性のない多孔質ガラスをマトリックスとして用いて導電性有機化合物とのハイブリッド化による導電性有機-無機ハイブリッド材料の研究に取り組んでいる。

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31  
産業技術総合研究所 関西センター  
TEL 072-751-7946  
FAX 072-751-9637  
E-mail: kikukawa-t@aist.go.jp

## 2. 有機-無機ハイブリッド材料の作製

ホウケイ酸ガラスを分相させた後に、酸処理する事でマトリックスとなる多孔質ガラスを作製した。<sup>7)</sup>作製したガラス単体では導電性を有していないので、導電性をガラスに付与するには多孔質ガラスへの有機化合物の導入が必要となる。

有機-無機ハイブリッド材料を作製するには有機材料と無機材料との相互作用が不可欠である。有機材料と無機材料との相互作用の中でもっとも強い相互作用を示すものには共有結合が挙げられる。

ガラス及び石英基板表面のシラノール基と有機ケイ素化合物はシランカップリング反応を起こし共有結合により結合することが知られている。<sup>2,8)</sup>この反応を用いれば種々の官能基を有する有機分子をガラス表面上に共有結合を介して導入することが可能である。そこで、図1に示すように有機ケイ素化合物を用いた表面改質反応により多孔質ガラスへの有機化合物の導入を行った。有機ケイ素化合物を溶解した有機溶媒中で多孔質ガラスを加熱還流する事で有機化合物と多孔質ガラスのハイブリッド化を行った。<sup>2)</sup>

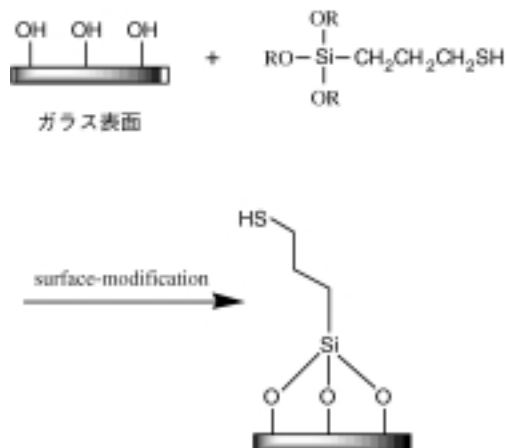


図1 多孔質ガラスの表面改質

本反応で導入された有機化合物はケイ素アルコキシド部位 (-SiOR) とガラス表面の (SiOH) とが反応してその末端に官能基であるチオール基 (-SH) を有している構造をとっていると考えられる。

イオン導電性を発現するにはスルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) やリン酸基 (-P(O)OH) のようなプロトン供与体、すなわち酸性度定数 pKa の小さい官能基の存在が必要となってくる。<sup>4-6)</sup>表面改質反応によりガラスに導入した官能基 (本反応ではチオール基) の酸化反応を図2に示すように行い、チオール基からスルホン酸基への官能基変換を試みた。

酸化剤で処理したサンプルの酸性度定数を Benesi 法で測定すると、 $-5.6 < \text{pKa} < -3.0$  という値が観測された。<sup>9)</sup>チオール基の酸性度定数は一般に pKa = 10-11 であることが知られ

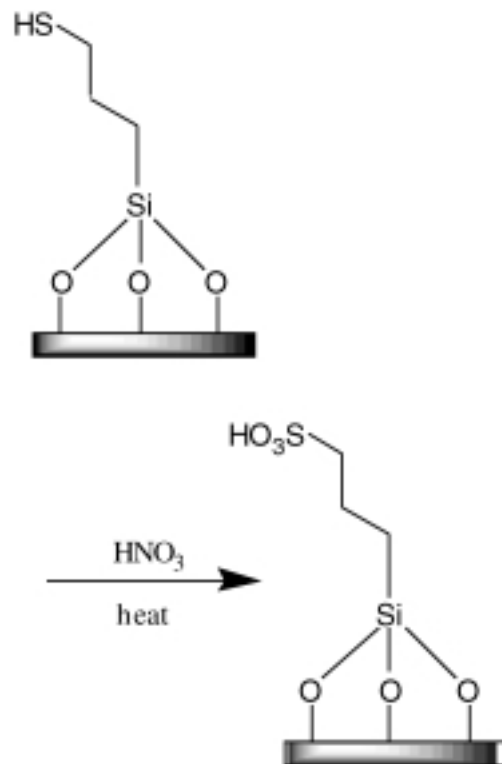


図2 チオールの酸化

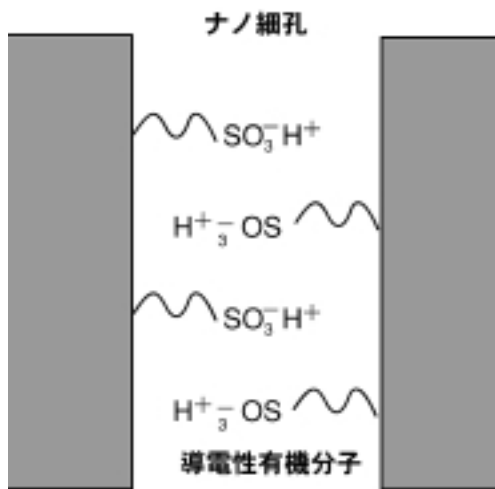


図3 有機-無機ハイブリッド導電膜の模式図

ている。<sup>10)</sup>このことはガラスマトリックスと結合した有機化合物中の官能基であるチオール基が酸化されてスルホン酸基に変換されていることを示唆している。

細孔容積は多孔質ガラスのみでは  $0.143 \text{ cm}^3/\text{g}$  であるが表面改質-酸化反応後に測定すると  $0.083 \text{ cm}^3/\text{g}$  と減少していることから図3のように細孔内部まで有機化合物による表面改質が起こっていると考えている。

今回作製したハイブリッド材料は細孔内部にまで導電性有機化合物がハイブリッド化しているために、その細孔を導電パスとして使用できると考えている。

作製したサンプルはガラスをマトリックスとしているために形状変化が起こりにくく、耐熱性及び耐薬品性が期待されるために温度を変化させて導電率の測定を行った。また、プロトン導電性は一般に高湿度下で高い導電性が観測されるので、相対湿度 100% 条件下で測定を行った。高湿度下では細孔内が水で満たされているために導電性を担うオキソニウムイオンが生成しやすくなり本材料でも有効であると考えられる。

導電率は温度の向上と共に上昇している事が

表1 無機-有機ハイブリッド導電膜の導電率

温度 (°C)	導電率 (S/cm)
105	$1.6 \times 10^{-2}$
110	$2.3 \times 10^{-2}$
115	$2.8 \times 10^{-2}$
120	$4.2 \times 10^{-2}$

相対湿度 100%

分かった。

### 3. ま と め

多孔質ガラスと有機ケイ素化合物とのハイブリッド化により導電性有機-無機ハイブリッド材料が作製された。得られたハイブリッド材料はガラス由来の耐熱性、対薬品、耐水性、有機化合物由来の導電性を有しており、温度  $120^\circ\text{C}$  相対湿度 100% の条件下で  $4.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  の高い導電性が観測された。今回観測された導電率はパーフルオロ系の導電性膜において観測されている値と同じくらい高いものであった。今回作製した導電膜はガラスをマトリックスとしていることから、膨潤をおこしにくくその結果、高温でも導電パスを維持して高い導電性が観察されたと考えている。そのため燃料電池の分野で注目を集めている DMFC の固体電解質膜として利用できると考えている。本導電膜は成形の際に大型化は望めないが逆に DMFC の小型化/モバイル化に最適であり、携帯電話を初めとするモバイル機器等への DMFC の搭載を考えたときに有用な材料となりえると考えている。

### 謝 辞

本研究は経済産業省のプロジェクトであるナノガラス技術プロジェクトの一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を請けて行ったものである。

## 参考文献

- 1) K. Kuraoka, T. Hirano and T. Yazawa, *Chem. Comm.*, 2002, 664.
- 2) K. Kuraoka, Y. Chujo and T. Yazawa, *J. Memb. Sci.*, 2001, **182**, 139.
- 3) T. Yazawa, H. Tanaka and K. Eguchi, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, 1988, **96**, 618.
- 4) M. Nogami, Y. Goto, Y. Tsurita and T. Kasuga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**, 2523.
- 5) T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, *Solid State Ionics*, 1998, **106**, 219.
- 6) A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, 2001, **139**, 113.
- 7) 近藤連一, 多孔材料, 12 章, p 272.
- 8) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu and K. M. Kemner, *Science*, 1997, **276**, 923.
- 9) (a) H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5490; (b) H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 973.
- 10) Streitwieser A. Jr., Heathcock, C. H., *Introduction to Organic Chemistry*, Macmillian, New York, 1976, 1279