

ナノ細孔制御された高プロトン伝導性 ガラスの作製

名古屋工業大学 物質工学

野上 正行

Nanopore-controlled proton-conducting glasses

Masayuki Nogami

Nagoya Institute of Technology, Materials Science and Engineering

1. まえがき

ゾルゲル法によるガラスの作製が注目されて久しい。高均質・高純度のガラスが低温でできるとされている。有機物とのハイブリッド化も容易である。バルク体に限らず、薄膜、ファイバーや超微粉の製造で実用化されているものも多い。一方で、多孔質で多量の水分が残留するので、ガラスとして扱いにくいとも聞く。ここでは、そのような性質を逆に利用して新しい特性をもたせたガラスの開発例として、ゾルゲル法によって作製する高プロトン伝導性ガラスについて我々の結果を紹介する。プロトン伝導のメカニズムに関する基礎的な考え方と、150°Cで100 mS/cm オーダーの伝導度を示し、しかも-30°Cの低温でも安定した高い伝導度を有するガラスについて述べる。

このようなガラスを電解質にした燃料電池が実現するかもしれない。室温で50 mS/cm程度もの値はナフィオン膜のそれと同じ程度であ

り、しかも、シリカを骨格にした酸化物ガラスであることから、化学的・熱的安定性にも優れたものであると言える。

2. ガラスの作製

SiO₂ および 5P₂O₅·95SiO₂ (mol%) ガラスについて述べる。ガラスの作製手順を図1に示す。まずモル比で C₂H₅OH; H₂O (0.15 N-HCl aq として) : TEOS = 1 : 1 : 1 になるように調合し



図1 代表的なガラスの作製手順

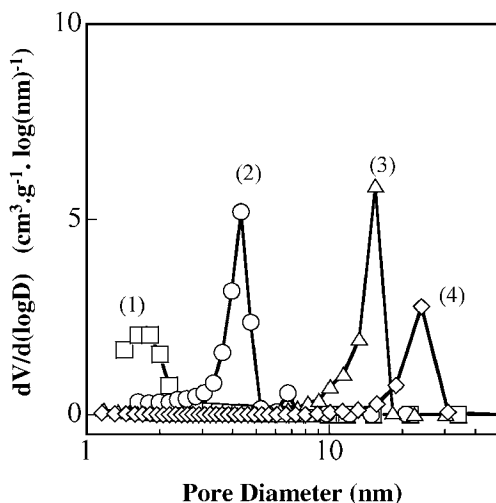


図2 作製したガラスの細孔径分布の一例

たゾル溶液を室温で1時間攪拌したのち、さらにTEOSに対して4倍量の H_2O を加えた。2成分ガラスを作製する場合は $PO(OCH_3)_3$ を加えて1時間攪拌を続けた。最後にガラス収量5gに対して1mLの $HCONH_2$ を加えて20分間攪拌した後、シャーレに流して室温でゲル化させる。得られたゲルを空气中で、所定の温度まで $50^\circ C/h$ で加熱して目的とするガラスを得た。

ガラスは多孔質である。窒素ガスの吸着等温線から求めた細孔径分布の一例を図2に示す。かなり広い範囲で細孔径を変化させることが可能である。比表面積と細孔容積はそれぞれ $500 m^2/g$ と $0.4 cm^3/g$ 程度である。

3. プロトン伝導機構

細孔に吸着した水の結合状態は、細孔表面のSiOH基に強く水素結合する H_2O と物理的に吸着する H_2O に区分けされる。物理的に吸着した H_2O は $150^\circ C$ 付近までの低温で、また水素結合した H_2O は $300^\circ C$ までの高温で加熱すると離脱する。さらに細孔表面のSiOH基は高温での脱水縮合反応で消失することが分かった

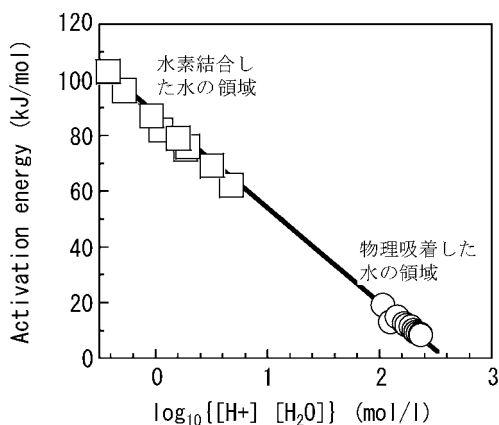


図3 電導のための活性化エネルギーとプロトンおよび水の濃度との関係

ので、ガラスの処理条件を変えることで、SiOH基や H_2O の濃度を調整することができる。このようにSiOHと H_2O の濃度を様々に変えたガラスの電導度を測定し、その温度変化（アレニウスプロット）から、伝導のための活性化エネルギーを求め、それとプロトンと H_2O の濃度との関係を示したのが図3である。活性化エネルギーはプロトンと H_2O の濃度の積のべき関数に従って低下していくのがわかる。このような実験結果をふまえて、ガラス内のプロトン伝導は細孔表面のSiOH基からのプロトンの脱離とSiOH基や H_2O 分子間をホッピングすることによって移動していくものと考えている。電導度はSiOH基や H_2O の濃度が大きいほど高くなるので、比表面積や細孔容積の大きいガラスを作ることは望ましい。

細孔の大きさも非常に重要である。サイズが15nmより大きくなると、周りの湿度が80%より高くないと細孔が H_2O 分子で満たされないで、電導度が低い。また、ガス分子が細孔内を通過することにもなる。細孔径が小さくなると、細孔中心部に物理的に吸着する H_2O 分子の濃度が大きくなり、電導度が急激に上昇する。しかし、 $\sim 2 nm$ より小さくなると、そのような H_2O 分子の割合が小さくなり電導度

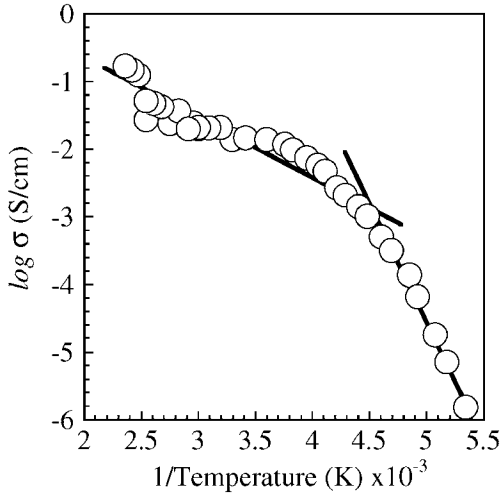


図4 電導度と温度の関係

が低下することも分かっている。今までの実験からは、5 nm 程度の細孔を持たせることで、最も高い電導度を有したガラスになることが分かっている。

細孔表面の OH 基からイオン化したプロトンが移動すると考えているので、プロトンの離脱エネルギーの大小も重要である。水酸基と吸着した H_2O 分子との結合力（水素結合力）が大きくなる程、水酸基からプロトンがはずれやすいので、例えば POH 基のようなものを導入することで高い電導度が見込める。

図4はこのようにして作ったガラスの電導度を温度の関数で示したものである。室温付近で 10 mS/cm オーダーの高い電導度を有したガラスであることが分かる。150°C で 170 mS/cm である。水分を保持するのにオートクレーブを用いるなどの工夫を要するが、ガラスそのものは高温で加熱して作ってあるので電導度が落ちることがない。さらに注目すべきことは室温域のアレニウスプロットが -30°C 付近まで伸びていることである。応用する側からは優れた特徴の一つであろう。水は凍結するとプロトンの移動に有効に働かず、氷点下で電導度が急激に低下する。実際に大きな細孔をもったガラ

スはそのような結果になる。図4のガラスは、平均細孔径が 5 nm であり、そこに吸着した水の DSC 測定では -45°C に凝固点を示した。言われているサイズ効果（Quantum dot effect）が表れ、水が凝固せずに高い電導度を維持しているのであろう。

4. 薄膜ガラスの作製

本題ガラスの応用面を考えると薄膜化の検討も興味深いテーマである。より高い電導度を有したガラス薄膜の作製事例を紹介する。ガラス組成は SiO_2 とし、ゾル作製時にテンプレートとして $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH})$ と CTAB($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$) を用い、TEOS を加水分解した溶液を調製した。ガラス板を基板にしてディップコーティングし、 400°C に加熱して目的とするガラス薄膜を作製した。薄膜 x 線回折法による解析では、テンプレートの組織が膜に反映されており、CTAB を用いたものでは、細孔が Hexagonal 構造をとり基板に平行して開口していることが分かった。一方、 $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ からのものでは、Cubic 相に帰属することができ細孔の開方向性がないものであった。細孔サイズは、両者に差が認められなかった。

作製したガラス薄膜の電導度と湿度との関係を図5に示す。CTAB から作った薄膜の電導度は低く、湿度が高くなっても、電導度に上昇がみられない。これは、Hexagonal 状の細孔が膜面に平行しており、そこに吸着した水はプロトンの移動経路になり得ないことによる。一方、 $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ をテンプレートにしたものでは、細孔の方向は Cubic であり、電極に対して垂直方向に向いているものも多く存在している。そのため、低湿度では、電導度が低いものの、湿度の上昇とともに、急激に高くなっている。しかもこの膜の特徴は、高湿度に曝して、一旦水を吸着したのち、湿度を下げて、電導度に低下がみられないことである。吸着した水が細孔

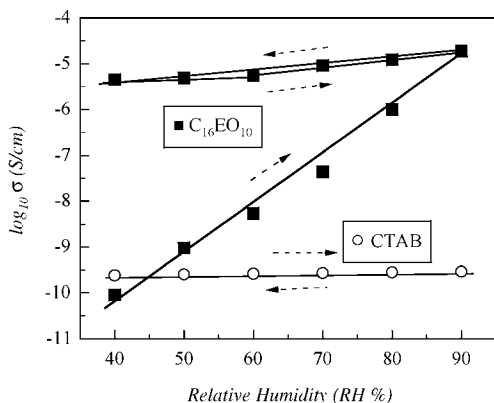


図5 ガラス薄膜の電導度と湿度の関係

内に閉じこめられ、周りの湿度が低くなっても、水の離脱が起こらないものと考えられる。これは、応用面から興味深い現象である。

5. ガラスの応用

ガラス内の移動体がプロトンであり、その移動がプロトン濃度と細孔に吸着する水の濃度の影響を受けることが分かったので、その方面からの応用が考えられる。

プロトン伝導体を電解質に用いた燃料電池の実現が大きな目標になる。電解質膜には現在、ナフィオン膜に代表されるフッ素樹脂系のイオン交換膜が用いられている。これは室温付近で高いプロトン電導度を示し、成形性にも優れていることから、実用化レベルでの研究が進められている。しかし、約 80°C より高温になると、電導度に低下がみられ、耐久性にも問題があると指摘されている。このような問題は材質が有機系高分子であることに因っている。耐久性の向上を図るために、分子修飾や改質技術の開発など、多くの研究が精力的になされてきたが、未だ根本的な解決には至っていない。我々の研究は、有機系材料に求められない熱的・化学的安定性に優れた高プロトン伝導体を提供できる可能性のあることである。

作製した高プロトン伝導性ガラスを電解質に

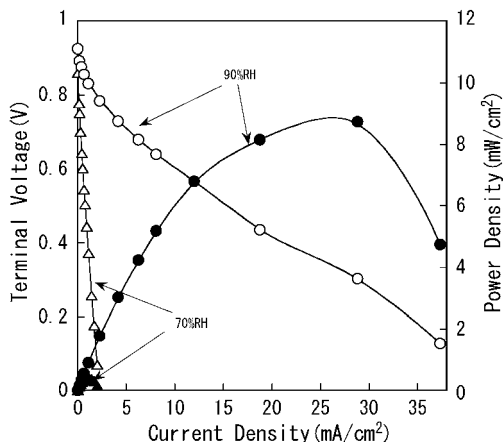


図6 プロトン伝導性ガラスで作った燃料電池の特性

して、燃料電池を組み立てた。電極は固体高分子型燃料電池で使用されているものと同様のものを使用した。ナフィオン溶液に polytetrafluoroethylene (PTFE 懸濁液) を加えたものに白金担持カーボン触媒を加え、超音波洗浄器で処理した後、エタノール水溶液を加え、再度超音波洗浄器で処理した溶液を電極に用いた。作製した電極をガラス試料とカーボンペーパーに塗布し、ガラス試料にカーボンペーパーを両端から接着させた。得られたものをガラス-電極接合体として、水素電極側には H_2 ガスを、また酸素電極側には O_2 -Ar 混合ガスを流通させた。セル温度、相対湿度を一定に保ち、端子間電圧と電流をデジタルマルチメータで測定した。得られた結果の一例を図 6 に示す。電池として動作していることが実証された。しかし値は未だ極めて低い。触媒とガラスとの接触など改善すべき問題点が多く残されている。

燃料電池の技術開発は緊急の課題であり、なかでも低温から 100°C 程度で運転できる燃料電池は、家庭用、可搬型電源として、その開発と普及が期待されている。我々のゾルゲル法で作られる無機系プロトン伝導体はその候補になり得ると考え、その実現に向けた研究努力を重ねている。