

プロトンを伝導担体とする新しいガラス

名古屋工業大学

野上 正行

Fast Proton Conducting Glasses

Masayuki Nogami

Dept. Materials Sci. Eng. Nagoya Institute of Technology

1. ま え が き

プロトンを伝導担体として、 10^{-3} S/cm 程度の高い伝導度を有したガラス材料が得られると、水素を燃料とした電池やセンサーなどのクリーンエネルギー分野で、大きな貢献ができれば、ガラスの優れた成形性を利用すれば、ディスクや薄膜が容易に得られ、実用化研究が進むものと期待されている。

ガラス中でのプロトンは電荷担体にならないと考えられてきた。阿部¹⁾は、ガラス中でのプロトンの結合状態と伝導度との関係について調べ、リン酸塩ガラス中のプロトンは水素結合性が強く、高い移動度を示すことを見つけた。そして高プロトン伝導性ガラスを開発するためには、“水素結合性の高い”プロトンを“多量”に含ませることであると結論し、実際に 10^{-7} S/cm 程度の伝導度を有したリン酸塩ガラスの得られることを示した。

ガラスは通常、原料を高温で熔融して作られるために、一般にプロトン濃度は低く、その伝導度は 10^{-7} S/cm 程度が限度であろう。

我々の研究目標は、室温での伝導度が 10^{-4}

～ 10^{-2} S/cm の“超プロトン伝導性”ガラスを作ることである。そのために、プロトンの移動度が大きく、分子状の水を共存させたガラスを考えた。今までに、ゾルーゲル法を用い、強度や化学安定性に優れた超プロトン伝導性ガラスの検討を行ってきた。ここでは、プロトン伝導におよぶ水の役割についての考え方と、目的とするガラスの合成について紹介する。

2. プロトン伝導への分子状の水の役割²⁾

プロトン伝導におよぶ分子状の水の役割を考える手始めとして、ガラス化過程と水の存在状態が比較的良好に分かっている SiO_2 ガラスについて、伝導度と H^+ および H_2O 濃度との関係を考察した。プロトンと水の濃度を制御するために、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ から作ったゲルを空気中 $600\sim 800^\circ\text{C}$ で加熱して多孔質シリカガラスとした。含まれるプロトンと水を大別すると、気孔中に吸着した“ H_2O ”、気孔表面の“ SiOH ”とそれに結合した“ H_2O ”およびシリカ網目構造中に取り込まれた“ SiOH ”の4種類に分類できる。ゲルを加熱していくと、吸着水は 100°C 付近、気孔表面の SiOH に結合した H_2O は $100\sim 400^\circ\text{C}$ で除かれる。 $500\sim 800^\circ\text{C}$ で、気孔表面の SiOH が縮重合して H_2O が離脱する

とともに、気孔も小さくなっていく。一方、網目構造中の SiOH は気孔がなくなった後もガラス中に残存している。今回の実験では、500～800℃での温度を変えることで、SiOH すなわち担体であるプロトン濃度を、また、水を吸着させた後、150～350℃で加熱することで、SiOH に結合した H₂O 濃度をそれぞれ調節することにした。このような実験条件では、H₂O の濃度は細孔表面の SiOH より少ないので、H₂O は SiOH と水素結合でもって結合していると考えてよい。このようなガラスの伝導度は、例えば、200℃で 10⁻¹² S/cm 程度とそれほど高くない。600～800℃と 150～300℃の範囲で加熱したガラスの伝導度測定を行った。伝導度と温度との間にはアレニウス式が成立し、それから求めた活性化エネルギーと H₂O 濃度との関係を図 1 に示す。活性化エネルギー (E_H) は H₂O 濃度 (log[H₂O]) の増加とともに(1)式に従って小さくなる。

$$E_H = E_{H0} - n_H \log[H_2O] \quad (1)$$

また、分子状の H₂O 濃度が同じでもプロトン

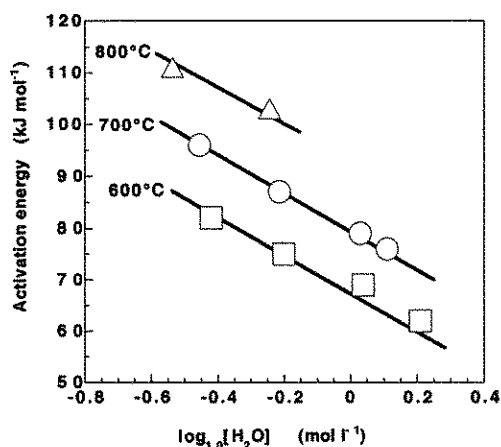


Fig. 1 Relation between activation energy for conduction and water content.

SiO₂ glasses shown in this figure were treated by heating at 600, 700, and 800°C, followed by exposing to an air ambient for 2 days, and then heated at 160, 210, 250, and 300°C for 2 h.

濃度の高いガラス(低温で加熱したもの)ほど、活性化エネルギーが小さいこともわかるし、更に、伝導度も高くなっていた。プロトン濃度についても検討した結果、活性化エネルギーはプロトンと水の濃度の積でもって表すことができた。

$$E = E_0 - n \log\{[H^+] \cdot [H_2O]\} \quad (2)$$

このことは、担体であるプロトンのガラス中での伝導は、SiOH からの H⁺ の解離と、その SiOH と分子状 H₂O との間のホッピングによって移動していくことによると考えてよい。

次に、ガラスを一定湿度の雰囲気におくと、細孔中に水が吸着する。それにともなって伝導度も急激に上昇した。図 2 は 400～800℃で加熱したガラスを一定水蒸気圧下においたときの伝導度を示したもので、水の吸着によって伝導度が急上昇し、30℃で 10⁻³ S/cm 程度になる。分圧が 0.6 ぐらいで伝導度が一定になっていることから、水の吸着量がこの付近で飽和しているものと思われる。このように多量の水を吸着している領域での伝導に対する活性化エネルギーは、10～20 kJ/mol で、H₂O 濃度の増加とともに低くなる。このような実験結果から、多量の水を吸着したガラス中でのプロトンの伝導は、SiOH から解離した H⁺ の H₂O を経由し

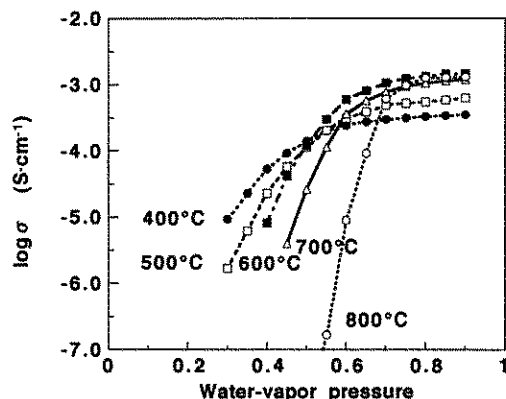


Fig. 2 Conductivity, measured at 30°C, of porous SiO₂ glasses heated at various temperatures with exposing in water-vapor pressure at 0.3 to 0.9.

での移動に律速されていると考えている。

3. 高プロトン伝導性ガラスの合成³⁾

以上のように、プロトンと水を多量に含んだガラスを作ること、高い伝導度を有したガラスの作成が可能になることがわかった。実用性を考えたとき、もちろんガラスの化学的耐久性も重要になる。研究では P_2O_5 - ZrO_2 - SiO_2 系を取り上げた。 P_2O_5 は伝導性を、 SiO_2 と ZrO_2 はガラスの化学安定性の向上を考えたものである。原料には、 $PO(OCH_3)_3$ 、 $Zr(OC_3H_7)_4$ と $Si(OC_2H_5)_4$ を用いた。原料の反応性はそれぞれ異なるので、反応には注意が必要である。予め加水分解しておいた $Si(OC_2H_5)_4$ に $PO(OCH_3)_3$ と $Zr(OC_3H_7)_4$ を反応させた後、更に加水分解した。室内で2週間程度乾燥して、1 mm 程の厚みの透明な固化体を得た。ここでは $5P_2O_5 \cdot 5ZrO_2 \cdot 90SiO_2$ と SiO_2 についての結果を示す。

伝導度測定には、Ag ペースト、Au 真空蒸着で電極を付け、交流法 (0.1~100 kHz) で測定し、Cole-Cole プロットから伝導度を求めた。一部の試料については、直流法でも測定した。

$5P_2O_5 \cdot 5ZrO_2 \cdot 90SiO_2$ 組成のものでは 800°C まで加熱したものでも割れず、物理的、化学的性質は良好であった。いくつかの温度で加熱して作ったガラスの相対湿度 50% の雰囲気中、30~90°C の範囲で測定した伝導度のアレニウスプロットを図 3 に示す。乾燥しただけのゲルの 30°C での伝導度は $\sim 5 \times 10^{-7}$ S/cm で、活性化エネルギーは 68 kJ/mol であった。一方、200°C で加熱したものでは、伝導度は 1×10^{-3} S/cm で、加熱していないものにくらべて、著しく高くなっていた。また、活性化エネルギーは 10 kJ/mol と低い値であった。高温で加熱すると、ガラス中の水が少なくなるので、それにつれて伝導度も単調に低くなると予想したが、実験の結果は全く逆で、200~800°C で加

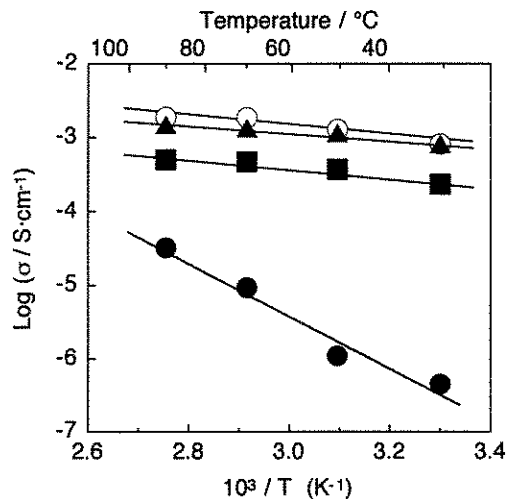


Fig. 3 Relation between electrical conductivity and reciprocal temperature for $5P_2O_5 \cdot 5ZrO_2 \cdot 90SiO_2$ glasses heated at 25°C (●), 200°C (○), 600°C (▲), and 800°C (■) for 2 h.

熱した試料の方が、加熱していないものに比べて、3~4桁高い伝導度を示していた。

SiO_2 組成の加熱したものについても同様の測定を行った。乾燥ゲルの伝導度は 30°C で $\sim 5 \times 10^{-5}$ S/cm であり、 $5P_2O_5 \cdot 5ZrO_2 \cdot 90SiO_2$ 組成のものより少し高い値を示したが、加熱した試料で伝導度が高くなることはなかった。

以上のように、両組成の加熱して得られた試料の伝導度特性に、際だった違いが認められた。それぞれの試料について、30°C での伝導度と加熱温度との関係を図 4 にまとめて示す。 SiO_2 組成のものでは、加熱温度の上昇とともに、伝導度は一様に低下していきただけなのに対し、 $5P_2O_5 \cdot 5ZrO_2 \cdot 90SiO_2$ 組成では、200~800°C で加熱して得られたガラスの伝導度は $\sim 10^{-3}$ S/cm と非常に高く、かつ加熱温度の影響をほとんど受けないことがわかった。ただ、900°C で加熱したものでは 10^{-9} S/cm の低い値であった。

本実験結果が示す伝導度の違いについての理由は未だよく解らない点もあるが、 P_2O_5 の効果が大いと考えている。作成したガラスの伝

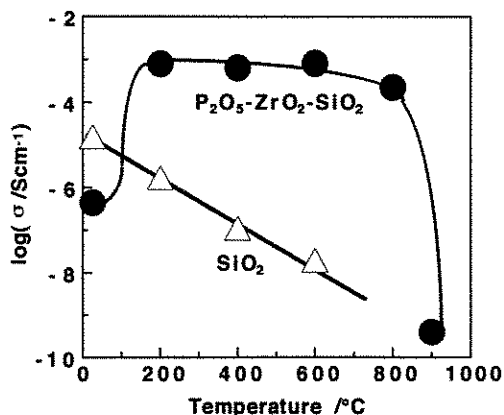


Fig. 4 Conductivities, measured at 30°C and 50% RH, of $5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{ZrO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$ (○) and SiO_2 (△) glasses.

導担体はプロトンであり、その伝導はXOH (XはPやSiなど) 結合からのプロトンの解離とガラス内での移動によって決められる。 SiOH にくらべて水素結合性の非常に大きい POH の導入が伝導度の向上に不可欠であることが理解できよう。さらに、200~800°Cで加熱して得られるガラスは、数nm程度の気孔を有した多孔質であり、孔内に多くの水を吸着することができる。吸着した水はXOH基に水素結合的に結合するとともに、気孔中の吸着(物理的に)水として存在することになる。このような水によってプロトンの移動がより容易となったものと考えられる。

ガラスの化学耐久性についても、ガラスの構

成成分が溶出するようなことはなく、長期間にわたって安定していることもわかった。

4. ま と め

ゾルゲル法によって、ガラス中に水素結合の強いプロトンと分子状の水を多量に導入することができ、実際に、 $5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{ZrO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$ 組成で800°Cまで加熱しても、亀裂の入らない安定なガラスになることがわかった。しかもこのガラスの室温での電導度が 10^{-3} S/cm と高いものであった。

現在は、このようにして作ったガラスの電解質としての利用を考えた実験として、例えば、水素濃淡電池を構成し水素ガスセンサーとしての性能評価を進めており、良好な結果を得ている。これらのデータについては別の機会にでも紹介したい。

参 考 文 献

- 1) 阿部良弘 日本物理学会誌, 52, 15 (1997). とそこに引用されている一連の論文.
- 2) M. Nogami and Y. Abe, Phys. Rev. B, 55, 12108 (1997). M. Nogami, R. Nagao, and C. Wong, J. Phys. Chem. B, 102, 5772 (1998).
- 3) M. Nogami, K. Miyamura and Y. Abe, J. Electrochem. Soc. 144, 2175 (1997). M. Nogami, R. Nagao, K. Makita and Y. Abe, Appl. Phys. Lett. 71, 1323 (1997).