

# リン酸塩ガラスの水和ゲル化を利用して得られる プロトン伝導性材料

名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻

春日 敏宏

## Proton-conducting materials prepared by hydrogelation of phosphate glasses

Toshihiro Kasuga

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

### 1. はじめに

低温作動型の燃料電池やキャパシタなどの電気化学デバイス用電解質を目的とした高プロトン伝導性材料が求められている。固体高分子電解質は、加湿により水を導入させて高いプロトン伝導性を実現している。Nafion<sup>®</sup>に代表される、パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜は長年の実用化研究の結果、高出力を引き出すシステムとしてほぼ実用化に至っている。今後の普及を睨んで、低コストの高性能電解質とデバイスが要求されている。

また、長期間の使用によっても化学的・機械的性質の低下が少ないと期待される無機系の電解質材料も研究が盛んである。プロトンは水分子を介してホッピング移動する。動きやすいプロトンを存在させるには、スルホ基 (SO<sub>3</sub>H) やリン酸基 (POH) を含ませることが効果的であることが知られている。無機質の高プロトン伝導体を得るためには、多量の POH 基と多

量の水分子をもつ、化学的安定性の高い材料を設計する必要がある。ゾル-ゲル法により得られるリン酸ジルコニウム系<sup>1)</sup>、あるいは P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加したシリカ系<sup>2,3)</sup> ガラスが開発されている。また、有機高分子を含有することにより得られる高プロトン伝導性シリカ系ゲルや<sup>4-6)</sup>、最近では石こうにリン酸を複合して成形性と電導性を両立した新しい試み<sup>7)</sup> も報告されている。

筆者らは、通常の熔融法で得られるリン酸塩ガラスに関して研究を続けてきた。組成にもよるが、リン酸塩ガラスの中には水を多く含むものがあり (通常は数%程度)、高プロトン伝導材料を設計するには着目すべきものがある。長い鎖状構造をもつリン酸塩ガラス (メタリン酸塩ガラス) は、このリン酸鎖にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオン等が配位して、他の鎖との間を架橋している。この鎖の間に非常に多くの水を導入できれば、高いプロトン伝導性を付与できると期待される。

筆者らはある種のメタリン酸塩ガラスを粉碎し水と混合することで、常温で急速に水和して粘着性でかつ比較的高粘度のゲル状物質に変化する現象を見出した<sup>8,9)</sup>。このゲル状物質には多

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町  
TEL 052-735-5288  
FAX 052-735-5288  
E-mail : kasuga.toshihiro@nitech.ac.jp

くのプロトンが存在し、1~10 mS/cm の高い電導度を示すことを明らかにした<sup>10,11)</sup>。

本稿では、筆者らが検討しているゲル状リン酸塩材料の生成機構とプロトン伝導性、および電解質への応用の可能性について簡単に紹介する。

## 2. メタリン酸塩ガラスの水和ゲル化

リン酸塩ガラスの水和ゲル化は、これまでにメタリン酸カルシウムガラス、メタリン酸亜鉛ガラス、メタリン酸マグネシウムガラスで確認されている<sup>9,12)</sup>。これらのガラスは通常の熔融急冷法で容易に作製できる。得られたガラスを、水を使わず乳鉢で微粉碎する。この粉末とイオン交換水を混合するとすぐに反応が始まり、室温で1~3日放置するとほぼ透明なゲル状物質が得られる。ガラス粉末と水の比率は1:1(重量比)としたものを中心に検討しているが、この比率は比較的広範囲で選択可能である。また、ガラス組成は、メタリン酸塩組成の周辺に限られ<sup>13)</sup>、 $P_2O_5$ 成分が少なくなると水と反応しにくく、多くなると容易に水に溶解してしまう。メタリン酸塩組成付近では比較的化学耐久性が良い。

このゲル状物質は、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液等から得られるコアセルベート<sup>14)</sup>の粘性挙動に酷似している。このゲル状物質およびゲルに変化する途中段階とも、非晶質であることがX線回折によりわかっている。

水和ゲル化の生成機構は以下のように考えられる<sup>9,12)</sup>。ガラスを微粉末にすると、表面の化学ポテンシャルが高くなる。この状態に水分子が触れると、急激に水和が起こる。 $MO \cdot P_2O_5$  ( $M=Mg, Ca, Zn$ ) ガラス粉末が水に触れると、粉末表面から水和によって長いリン酸鎖状構造が切断され、直鎖状リン酸塩、環状リン酸塩、オルトリン酸のようなリン酸塩グループの溶出が起こる。水和によりリン酸鎖が切断されたとき、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ イオンはM-O間の結

合が強いため、リン酸鎖から全て切断されず、キレート化し、一方のリン酸鎖と結合する。また、切断されずにリン酸鎖を連結しているものも多く残っていると考えられる。 $M^{2+}$ イオンがキレート配位したリン酸鎖は切断されにくく、長いリン酸鎖は維持される。一方、キレート化しなかった鎖は、プロトンが配位し、リン酸鎖の結合が弱まり、さらにプロトンの攻撃にあって結合が切れ、オルトリン酸が生成していく。このようにして残留した $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ イオンの配位したリン酸鎖間に水が進入して流動化し、プロトンの多いゲル状物質となる。図1は推測されるゲルの構造の模式図である。

水和ゲル化は、二価の金属イオンと酸素イオンの結合が比較的強い場合に生じる。 $Ca-O$ 、 $Zn-O$ 、 $Mg-O$ 間の結合力に比べ、結合力が弱い $Ba-O$ や $Sr-O$ では容易に結合が切れ、上記のようなキレート結合を形成できないため鎖状構造を保持できず、ゲル化することなく溶解してしまう。一方、 $Be-O$ は結合力が強くて常温付近では切断されにくいので $Be^{2+}$ イオンとリン酸鎖のキレート結合は生じにくく、ゲル化しない。 $Ca-O$ 、 $Zn-O$ 、 $Mg-O$ 間の結合力は、ゲル化に相当であると推察される。

## 3. リン酸塩ゲル状物質のプロトン伝導性

水和ゲルはオルトリン酸、ピロリン酸グループの割合が多く、また、多量の水を含む。そのため、このゲルはプロトンの活量が高く、高いプロトン伝導性を示す。プロトンはP-OHやSi-OHのような水酸基から解離し、水分子と水酸基間をホッピングすることによって伝導する<sup>1-7)</sup>。

水和ゲルをシリカガラス管(厚さ3 mm, 直径7 mm)に詰め、二つの白金電極ではさんだものを測定セルとし、電導度を交流法により求めた。図2に $CaO-P_2O_5$ 、 $ZnO-P_2O_5$ 、 $MgO-P_2O_5$ ゲル(以下、CaP、ZnP、MgPゲル)の電導度の温度依存性を示す<sup>9,15)</sup>。電導度はアレニウス式; $\sigma=\sigma_0 \exp(-E/RT)$ に従い(E:活性

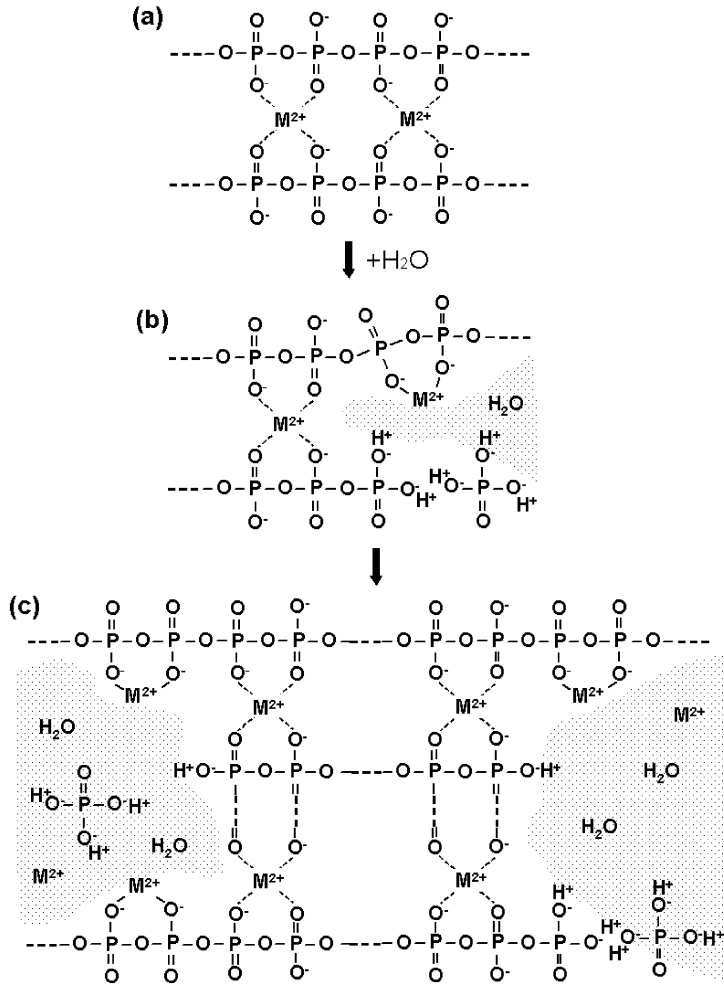


図1 メタリン酸塩ガラスの水和によるゲル化過程の模式図 ((a):  $\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (M=Mg, Ca, Zn) ガラス, (b): 微粉碎したガラスと水を混合した直後, (c): ゲル状物質)

化エネルギー, T: 温度, R: 気体定数,  $\sigma_0$ : 前指数項), CaP, ZnP, MgP ゲルは  $30^\circ\text{C}$  で 5.6,

2.5, 0.7 mS/cm の電導度をそれぞれ示し, MgP ゲルは 1 桁程度低くなっている。これは MgP ゲル中のオルトリン酸, ピロリン酸グループの生成量が CaP ゲルより少なく, プロトン量が若干少ないことが原因と思われる。活性化エネルギーは, CaP, ZnP, MgP ゲルとも  $0.2 \sim 0.3$  eV でほぼ等しい。この値は水分子を含有するゾル-ゲル法により作製した  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  ガラスの伝導に対する活性化エネルギーに近い<sup>1,3)</sup>。水和ゲ

ルにおいても, プロトンが水を介して伝導していると思われる。

CaP ゲルを用いて水素濃淡電池を作製し, 水素濃度を变化させたときの起電力を調べたところ, 濃度変化に対して良好にネルンスト応答し, プロトンの輸率はほぼ 1 であることが確認された<sup>16)</sup>。

#### 4. 電解質としての可能性

このゲル状材料は様々な形状に合わせて貼り付けることが可能で, セパレータや電極などに極めて高い面精度は必要ではない。また, 製造

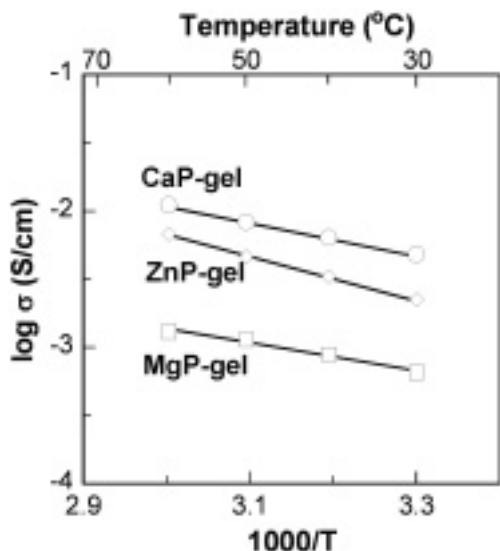


図2 各種リン酸塩ゲルの電導度（ガラス粉末と水を等重量比で混合して作製したもの）

コストは格段に低い。必要に応じて組成を選ぶことができるので、化学耐久性や電導度、あるいは電解質膜の作りやすさ（薄膜化や大型化）、電極とのなじみなどを考慮して、最適組成を検討中である。

現在得られている結果の一例を図3<sup>17)</sup>に示す。現時点では $\sim 160 \text{ mW/cm}^2$ 程度の出力であるが、出力上昇をめざして、さらに好適なゲル組成と電極構造を検討中である。

さらに、水和ゲルの高イオン伝導性から、新たに電気二重層キャパシタ（EDLC）用電解質

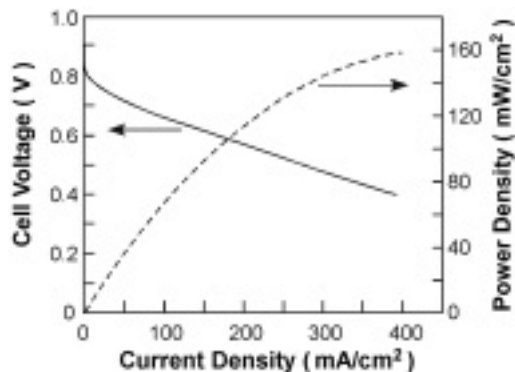


図3 リン酸塩ゲル（ZnPゲル）を電解質に用いた酸水素燃料電池特性

の可能性について検討中である。EDLCは、電解質を二枚の電極で挟んだ簡単な構造である。通常、電解質として、酸、塩基などの塩が溶解した水または有機溶媒が使われる。硫酸水溶液電解質は室温付近で高い電導度を示す。しかし、硫酸水溶液は腐食性が高く液漏れの際に危険であり、EDLCの寿命を低下させるので、安全性・信頼性の点で、使用場所や応用例が限られている。Nafion<sup>®</sup>膜のような固体電解質を用いたEDLCも検討されているが、電解質と電極との接触性が課題である<sup>18)</sup>。メタリン酸塩ガラス水和ゲルは高い電導度と粘性から、液体電解質のような液漏れがなく、EDLCとして有利と期待される。

ZnPゲルを活性カーボンファイバークロス（比表面積 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）に染み込ませ、ポリプロピレン製のセパレータをはさんだサンドイッチ構造とし、テフロン製の容器に入れてEDLCセルを作製した。これをカーボンペーパー（比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ）電極で挟んで、室温、空気中でのサイクリックボルタモグラムを調べた（測定条件；走査速度 $1 \text{ mV/s}$ 、電位窓 $0 \sim 1 \text{ V}$ でサイクル数35）ところ、酸化還元によるピークはみられず、充電、放電曲線が対称な形を示し、充放電が可逆的に行われていることがわかった。また、充放電の立ち上がり之急であり、これはキャパシタとして重要な特性を備えている<sup>19,20)</sup>。充電、放電曲線から静電容量を求めたところ、充放電とも $\sim 30 \text{ F/g}$ であり、実用レベルに近い。

このゲルのEDLCとしての特徴のひとつは電圧保持能にある。図4は、ZnPゲルと正リン酸の開回路電圧の推移を示す<sup>20)</sup>（充電は $1 \text{ V}$ 、 $24 \text{ h}$ ）。正リン酸を用いたEDLCセルでは放電 $24$ 時間後 $0.45 \text{ V}$ であったのに対し、リン酸塩ゲル物質では、 $0.84 \text{ V}$ を維持している。正リン酸の自己放電は電解質と電極界面での漏れ抵抗によるが、ゲルの場合はイオン拡散抵抗が大きく、ファラデー的な自己放電である<sup>20)</sup>。ゲル中のリン酸鎖に起因すると推察しているが、

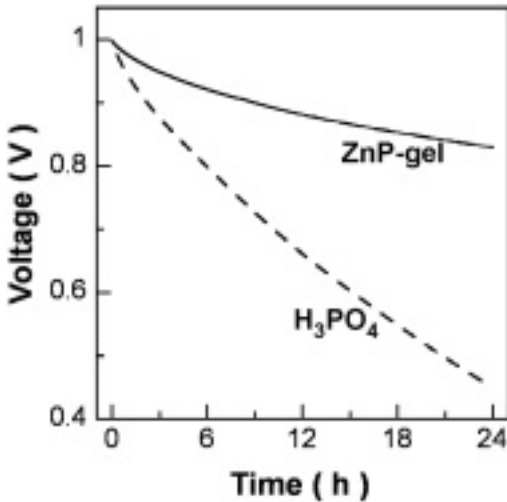


図4 リン酸塩ゲル (ZnPゲル) および正リン酸 (85%水溶液) を電解質とした電気二重層キャパシタセルの自己放電曲線 (充電は 1 V, 24 h)

その詳細を明らかにすべく現在実験を継続中である。

## 5. プロトン伝導性ゲル状物質の耐久性改善

上記のゲル物質は時間の経過、加熱によりリン酸鎖の切断が徐々に進行する。そして多量のオルトリン酸が生成し、ゲルの粘性低下や一部結晶の析出などが生じる。とくに後者はプロトン伝導性の低下を引き起こすので対策が必要である。

ポリリン酸ナトリウムと硝酸アルミニウムを反応させると Al-O-P 結合が生成し、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3)^{2+}$  や  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3)_2^+$  等の配位結合を作る<sup>21)</sup>。Al-O-P 結合は比較的強く安定と推測されるので、周囲に水を配位した比較的大きく安定なクラスターとなり、それらの相互作用で粘性を維持するのではないかと期待される。そこで、アルミニウムイオンを含むリン酸塩ガラスハイドロゲルの作製を試みた。

一例として、10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40 MgO-50 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (モル%) ガラスのゲル化物 (以下、AlMgPゲル) について紹介する<sup>22)</sup>。ガラス中で Al<sup>3+</sup> イオンは 4, 5, 6 配位で存在する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多量に混合

するとガラスの耐久性が著しく向上しゲル化しなくなる。この三成系ガラスに水を混合して室温放置した場合では短期間でゲル化しないが、50℃ に加熱することによりゲル化が促進される。

AlMgPゲルの<sup>27</sup>Al MAS-NMR スペクトルを調べたところ、ガラス中に存在した 4, 5 配位の Al<sup>3+</sup> イオンはほとんど見られなくなり、6 配位で存在していた。<sup>31</sup>P MAS-NMR スペクトルによれば、AlMgPゲルにはほとんど長鎖リン酸構造は見られず、ピロリン酸やオルトリン酸グループで構成されている。また、新たなピークとして、オルトリン酸に Al<sup>3+</sup> イオンが結合した PO<sub>4</sub> のピーク、2つのリン酸鎖の末端基に Al<sup>3+</sup> イオンが結合した PO<sub>4</sub> のピーク<sup>21)</sup> がみられた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加とともに粘度は上昇する傾向にある。これは Al<sup>3+</sup> イオンを介した見掛けのリン酸鎖長が長くなることや、Al<sup>3+</sup> イオンに水分子が配位することに起因していると考えている。Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(PO<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> や Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 錯体は他のリン酸グループを引き寄せ、それらグループ間の相互作用により比較的大きなクラスターを形成し、粘性を維持しているのではないかと推測している。

MgPゲルを 90℃、24 時間熱処理すると、リン酸マグネシウム水和物結晶の析出が見られるが、AlMgPゲルでは非晶質状態を維持する。AlMgPゲルは 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2.5</sup>S/cm の高い電導度を示した。活性化エネルギーは 0.3~0.4 eV であり、水を介したプロトン伝導が維持されていると考えられる。

## 6. おわりに

リン酸塩ガラスは水に対して徐々に溶解すると報告されてきたが、ある種のメタリン酸塩ガラスの微粉末と水とが常温で反応し、粘性の高い粘着性のゲル状物質が得られる場合があることが初めて見いだされた。そのゲル中には多量の水と動きやすいプロトンが存在し、高い電導度を示す。燃料電池や電気二重層キャパシタ用

の電解質として応用できることを明らかにした。さらなる能力向上をめざしたセル構造の最適化など、実用化に向けて検討中である。

ガラスは組成を容易に変えることができ、ゲルの化学耐久性を制御できることも述べたが、さらに新機能性を有したゲルを作製できる可能性も高い。このゲルは、コスト面に優れ、また、比較的柔軟で、セラミックスやガラスのような脆さがないため、電気化学デバイスの作製や稼動の際にも有利であろう。

### 参考文献

- 1) Y. Abe, G. Li, M. Nogami, T. Kasuga, L. L. Hench, J. Electrochem. Soc., 143, 144 (1996).
- 2) M. Tatsumisago, T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 72, 484 (1989).
- 3) M. Nogami, K. Miyamura, Y. Abe, J. Electrochem. Soc., 144, 2175 (1997). など
- 4) M. Tatsumisago, K. Kishida, T. Minami, Solid State Ionics, 50, 172 (1992).
- 5) A. Matsuda, K. Hirata, M. Tatsumisago, T. Minami, J. Ceram. Soc. Japan, 108, 45 (2000).
- 6) Y. -I. Park, M. Nagai, J. -D. Kim, K. Kobayashi, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 26, 71 (2001).
- 7) Y. Abe, S. Nishizaki, T. Muroi, Y. Kato, L. L. Hench, Mater. Res. Innovat. Online, 10-1, 93 (2006).
- 8) T. Kasuga, T. Wakita, M. Nogami, M. Sakurai, M. Watanabe, Y. Abe, Chem. Lett., 30, 820 (2001).
- 9) T. Akamatsu, T. Kasuga, M. Nogami, J. Non-Cryst. Solids, 351, 691 (2005).
- 10) T. Kasuga, M. Nakano, and M. Nogami, Adv. Mater., 14, 1490 (2002).
- 11) T. Kasuga, M. Kawase, Y. Daiko, M. Nogami, J. Ceram. Soc. Japan, 112, S 800 (2004).
- 12) T. Akamatsu, T. Kasuga, M. Nogami, J. Ceram. Soc. Japan, 114, 92 (2006).
- 13) T. Akamatsu, T. Kasuga, M. Nogami, D. Stachel, Adv. Mater. Res., 11-12, 151 (2006).
- 14) T. Umegaki, T. Kanazawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1452 (1975).
- 15) T. Akamatsu, T. Kasuga, M. Nogami, Phosphorus Res. Bull., 19, 112 (2005)
- 16) T. Akamatsu, H. Osaki, Y. Daiko, T. Kasuga, Chem. Lett., (in press)
- 17) T. Kasuga, Ceramics Data Book, 33, 187 (2005).
- 18) P. Staiti, M. Minutoli, F. Lufitano, Electrochem. Acta, 47, 2795 (2002)
- 19) T. Akamatsu, Y. Daiko, T. Kasuga, M. Nogami, Phosphorus Res. Bull., 17, 85 (2004).
- 20) T. Akamatsu, T. Kasuga, M. Nogami, Appl. Phys. Lett., 88, 153501 (2006).
- 21) E. C. O. Lima, J. M. M. Neto, F. Y. Fujiwara, F. Galembeck, J. Colloid Interface Sci., 176, 388 (1995).
- 22) T. Kasuga, T. Akamatsu, H. Osaki, Materials Integration, 20, 41 (2007).