

多孔質ガラスを用いた 有機-無機ハイブリッド固体電解質膜の開発

神戸大学大学院海事科学研究科

蔵岡 孝治

Preparation of an organic-inorganic hybrid solid electrolyte membrane by surface modification of porous glass

Koji Kuraoka

Graduate school of Maritime Sciences, Kobe University

はじめに

本特集で取り上げられている多孔質ガラスは、耐熱性や耐薬品性に優れており、シャープな細孔分布を持ったナノサイズの細孔と広い比表面積を有した材料である。このような特徴からこれまでに気体分離膜など主に物質の分離への応用研究がなされてきた¹⁾。

新エネルギー媒体としての固体電解質型燃料電池に注目が集まるにつれて、現在実用化されている有機高分子を用いた固体電解質膜よりも安価で耐熱性、耐有機溶剤性を持った膜の研究・開発が熱心に行われている²⁾。特に高導電性、耐熱性、耐有機溶剤性を有する固体電解質膜が開発されると燃料電池の運転温度を 100℃以上とし、廃熱の有効利用が可能となりシステム全体の効率が向上すると考えられている。ま

た、液体燃料の利用の一つの方法として期待されている直接メタノール型燃料電池 (DMFC) の開発等もあり、現状の固体電解質膜では膨潤による燃料のクロスオーバー等が問題となっており、利用は難しいといわれているためメタノールに対して膨潤等のない電解質膜も開発が望まれている。

このような要望に応えるために、ここでは多孔質ガラスの一つの応用例として、耐熱性・耐薬品性に優れた多孔質ガラスのナノサイズの細孔を利用し、細孔中にプロトン導電性有機官能基を付与することにより作製した有機-無機ハイブリッド固体電解質膜について紹介する。

有機-無機ハイブリッド固体電解質膜の作製^{3),4)}

基材として用いた多孔質ガラスはホウケイ酸ガラスを分相後、酸処理することにより得た。作製した多孔質ガラスそれ自身ではプロトン導電性を有しないため、この多孔質ガラス細孔内に表面改質法を利用してプロトン導電性有機官

〒658-0022 神戸市東灘区深江南町5丁目1番1号

TEL 078-431-6332

FAX 078-431-6365 (共通)

E-mail: Kuraoka@maritime.kobe-u.ac.jp

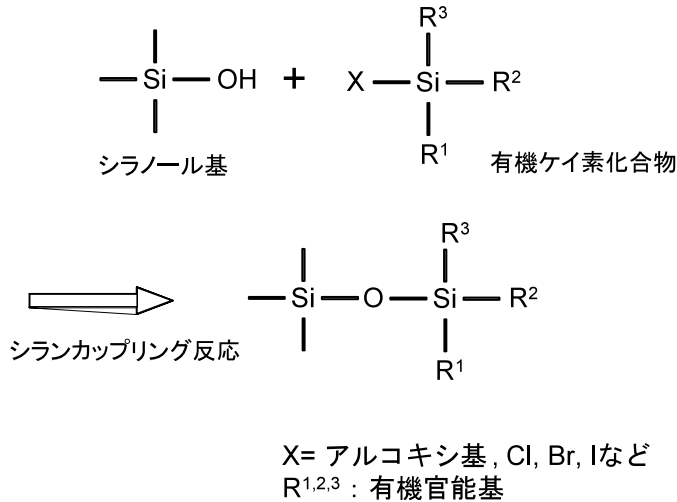


図1 シラノール基と有機ケイ素化合物の反応

能基を導入し、新規な有機-無機ハイブリッド固体電解質膜の作製を試みた。表面改質法とは、多孔質ガラスなどの表面のシラノール基と有機ケイ素化合物のシランカップリング反応を利用する方法である（図1参照）。この方法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り、これまでも機能性を付与する目的で種々の有機官能基の導入が行われている⁵⁾。

具体的には、有機ケイ素化合物としてメルカプトプロピルトリメトキシシランを溶媒中に溶解し、多孔質ガラス膜（平均細孔径 4 nm 及び 2 nm, 縦 20 mm, 横 20 mm, 膜厚 0.9 mm）をその溶液中に浸漬後、加熱還流することでシランカップリング反応を起こさせ、有機-無機ハイブリッド固体電解質膜を作製した^{3),4)}。本方法で導入された有機ケイ素化合物は、官能基としてチオール基 (-SH) を有しているが、プロトン導電性を発現するためにはスルホン酸基 (-SO₃H) などのプロトン供与基に変換する必要がある。そのため、本膜においてはチオール基を酸化剤として硝酸を用いて酸化することにより、チオール基からスルホン酸基への官能基変換を行った。酸化剤を用いて酸化処理を行った膜の酸性度定数 pKa を Benesi 法⁶⁾を用いて測

定すると、 $-5.6 < \text{pKa} < -3.0$ という値が得られた。表面改質法により導入したチオール基の酸性度定数は一般に $\text{pKa} = 8 \sim 12$ であることが知られている⁷⁾ため（因みにスルホン酸基を有するパーフルオロ系高分子膜である Nafion 117 の $\text{pKa} = -3.097$ ）、多孔質ガラス中に導入したチオール基が酸化されてプロトン導電性有機官能基のスルホン酸基に変換されていると考えられる。

窒素吸着法により測定した多孔質ガラス基材（平均細孔径 4 nm）の細孔容積は、 $0.143 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ であるが、上述した表面改質-酸化処理後には、その細孔容積は $0.083 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ となり、半分程度に減少していることがわかった³⁾。本結果より、図2に示されるように多孔質ガラスのナノ細孔内部まで導電性有機官能基を有する化合物が共有結合を介して導入されていると考えられる。

作製した固体電解質膜の特性^{4),8)}

作製した有機-無機ハイブリッド固体電解質膜は多孔質ガラスを基材としているために透明であり、溶媒による膨潤が起りにくく、耐熱性及び耐有機溶剤性が期待される。この耐熱性を確認するために 100℃ 以上の温度で温度を変

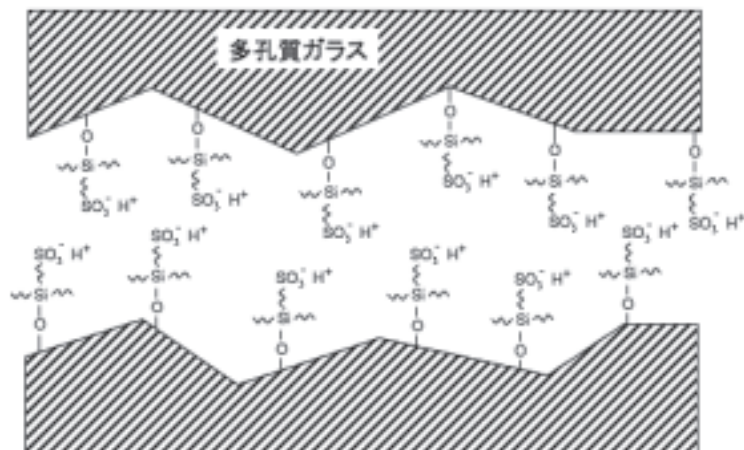


図2 作製した有機-無機ハイブリッド固体電解質膜の模式図

化させてプロトン導電率の測定を交流インピーダンス法により行った⁴⁾。この際、いずれの温度においても相対湿度 100% の条件で測定を行った。図3に作製した膜（多孔質ガラス基材の平均細孔径 4 nm）のプロトン導電率の測定結果を示す。作製した膜のプロトン導電率は温度の上昇と共に上昇することがわかった。これは、多孔質ガラスの細孔は 4 nm と非常に小さい細孔であるため、細孔内の水蒸気は、通常の場合よりも遙かに凝縮しやすいので、高温下においても細孔内が水で満たされ、導電性を担うプロトンの移動が促進されたためであると考えられる。その導電率は、140℃ 相対湿度 100% の条件下で $1.25 \times 10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と非常に高い値を示した。また、DMFC用固体電解質膜への応用を考えて、メタノール中で得られた膜をメタノールの沸点（約 65℃）で数時間加熱した後プロトン導電率を測定したが、導電率の低下はほとんど観測されなかったことからメタノールのような有機溶剤に対しても安定であることも明らかとなった⁴⁾（図4参照）。このような結果から、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官能基を有する化合物がハイブリッド化しているために、導電性を示していると考えられる。また、多孔質ガラスの細孔は、無機物であるため、分子振動によら

ず安定して存在しており本細孔を導電パスとして使用できるため高い導電率が得られたと考えている。

多孔質ガラス基材の細孔径の影響を調べるために平均細孔径 2 nm を有する多孔質ガラスを用いて同様の手法で有機-無機ハイブリッド固体電解質膜を作製した⁴⁾。作製した膜は、平均細孔径 4 nm の膜と比べて、低相対湿度下（相対湿度 80%）で高いプロトン導電率を示した。これは細孔径が小さくなることにより、Kelvin式⁹⁾から推測されるように水の凝縮がより低い相対湿度で起こるようになったため、細孔内の保水性が高まりプロトン導電率が向上したためであると考えられる。

作製した有機-無機ハイブリッド固体電解質膜の燃料電池への応用可能性を検討するために単一セルを作製し、その発電特性を測定した⁸⁾。具体的には、作製した膜（平均細孔径 4 nm、サイズ 20 X 20 mm、膜厚 500 μm ）に電極面積として 0.64 cm^2 となるようにカソードに Pt 黒、アノードに PtRuO_x を触媒として担持し、セルを作製した。このセルに加湿した H₂/O₂ を供給することにより発電を確認した。開回路電圧は 1.0 V 以上あり、作製した膜は十分にガスタイトで H₂ 及び O₂ のクロスオーバーがないことが確認された。発電は、セル電圧 0.4 V で

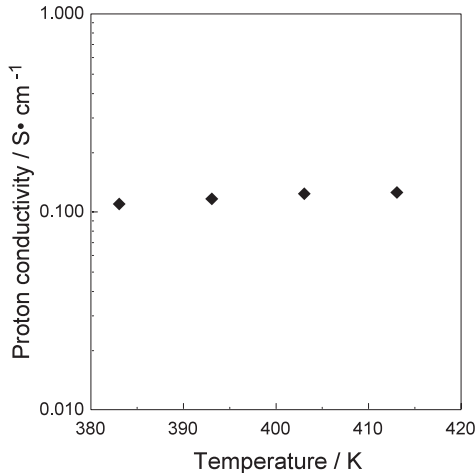


図3 作製した有機-無機ハイブリッド固体電解質膜のプロトン導電率

電流密度約 $115 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、セル電圧 0.6 V で電流密度約 $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。DMFCとしての応用可能性も検討するためにこのセルにメタノールを供給し、発電を行った。3 M 及び 17.5 M メタノール溶液/ O_2 を供給することにより発電を確認した。3 M メタノール溶液を用いた場合には、Nafion 膜（作製した有機-無機ハイブリッド固体電解質膜に厚みをそろえたもの、厚み約 $500 \mu\text{m}$ ）を用いた方が電池特性としては良かったが、高いエネルギー密度を得るためにメタノール濃度を 17.5 M にした場合には、Nafion 膜ではメタノールのクロスオーバーが起こるため、作製した膜を用いた電池の性能の方が高くなった。作製した膜ではクロスオーバーはほとんど起こらず、開回路電圧で 0.6 V 以上であったが、Nafion 膜では 0.4 V 程度と低い値となった。この低いメタノールのクロスオーバーは、DMFC への応用において一つの長所であると考えられる。

おわりに

ナノ細孔を有する多孔質ガラスの表面および細孔内に導電性官能基を有する有機ケイ素化合物を導入することにより有機-無機ナノハイブ

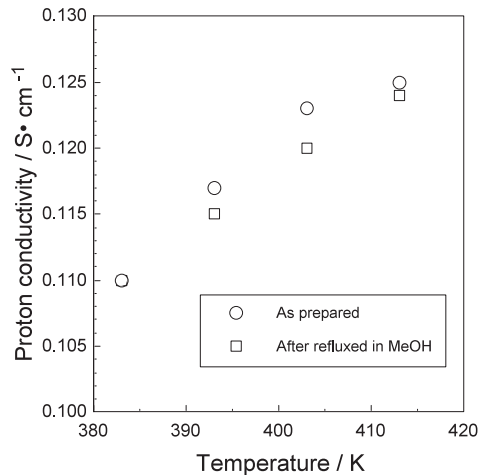


図4 作製した有機-無機ハイブリッド固体電解質膜のメタノール溶液中加熱前 (As prepared) と加熱後 (After refluxed in MeOH) のプロトン導電率

リッド固体電解質膜を作製した。作製した膜は、ガラス基材による耐熱性、耐有機溶剤性および耐膨潤性に加えて、導電性有機官能基によるプロトン導電性を有しており、温度 140°C 相対湿度 100% の条件下で $1.25 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と非常に高いプロトン導電性を示した。また、この膜を用いて作製した燃料電池セルは、 H_2/O_2 及びメタノールの供給により発電可能であり、特にその低いメタノールのクロスオーバーから DMFC の応用が期待できる。

謝辞

本研究の一部は、＜材料ナノテクノロジープログラム＞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) の委託を請けて行われたものであり、プロジェクト関係各位に深謝致します。

参考文献

- 1) 例えば、矢澤哲夫, 江口清久, ニューセラミックス, 2, pp. 49 (1988). ; 矢澤哲夫, 田中博史, 膜 (MEMBRANE), 19, pp. 182 (1994). など
- 2) 例えば, M. Nogami, H. Matsushita, Y. Goto and T. Kasuga, Adv. Mater., 12, pp. 1370 (2000). ; A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani, M. Tatsumisago and T.

- Minami, Solid State Ionics, 139, pp. 113 (2001). ; P. Jannasch, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 8, pp. 96 (2003). ; K. Kuraoka, M. Sato, Y. Hamano, T. Ioroi, K. Yasuda and T. Yazawa, J. Mater. Sci., 42, pp. 2212 (2007). など
- 3) T. Kikukawa, K. Kuraoka, K. Kawabe, K. Yasuda, K. Hirao and T. Yazawa, J. Am. Ceram. Soc., 87, pp. 504 (2004).
- 4) T. Kikukawa, K. Kuraoka, K. Kawabe, M. Yamashita, K. Fukumi, K. Hirao and T. Yazawa, J. Membrane Sci., 259, pp. 161 (2005).
- 5) 例えば, 矢澤哲夫, 田中博史, 江口清久, J. Ceram. Soc. Jpn., 96, pp. 630 (1988). ; K. Kuraoka, Y. Chujo and T. Yazawa, J. Membrane Sci., 182, pp. 139 (2001). など
- 6) 例 えば, H. A. Benesi, J. Am. Chem. Soc., 78, pp. 5490 (1956). ; H. A. Benesi, J. Phys. Chem., 61, pp. 973 (1957).
- 7) H. ハート, L. E. クレーン, D. J. ハート著・秋葉欣哉, 奥彬訳, “ハート基礎有機化学”, pp. 602 培風館 (2002).
- 8) T. Ioroi, K. Kuraoka, K. Yasuda, T. Yazawa and Y. Miyazaki, Electrochem. Solid-State Lett., 7, pp. A 394 (2004).
- 9) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫著, “吸着の科学”, pp. 59 丸善 (1991).

【2007 No.4 Vol.22 の訂正とお詫び】

下記が違っていました。訂正とお詫びをいたします。

目次

(誤) 〈特集 I〉 6) 小さな世界の建築家 京都大学 西 政之

↓

(正) 〈特集 I〉 6) 小さな世界の建築家 京都大学 西 正之

特集「小さな世界の建築家 京都大学 西 正之」P21 左列 12 行から 17 行

(誤) 簡単に自己紹介すると, “私は営業マンの父と専業主婦の母に育てられた” とか “自転車やラジオなどを分解して遊んだ” とか “百科事典や専門書を読みあさった” とかいう類の研究者らしい子供時代のエピソードは残念ながら見あたらない。

↓

(正) 簡単に自己紹介すると, 私は営業マンの父と専業主婦の母に育てられた。“自転車やラジオなどを分解して遊んだ” とか “百科事典や専門書を読みあさった” とかいう類の研究者らしい子供時代のエピソードは残念ながら見あたらない。

(編集担当) 七尾純児