

# 配向性メソポーラス薄膜の作成とプロトン伝導

名古屋工業大学・大学院・未来材料創成工学専攻

野上 正行

## Preparation of Highly Ordered Mesoporous Glass Films and Their Proton Conduction

Masayuki Nogami

Nagoya Institute of Technology

### 1. はじめに

ナノサイズのメソポア空間は、分子の速い移動、量子ドットや細線の形成が可能であることから、触媒、電子デバイス、分離剤、吸着剤等の幅広い分野での応用が考えられるようになってきた。特に界面活性剤をポアの鑄型にして作った規則性の高いメソポーラス体の出現以来、その研究例も飛躍的に広がっている。メソポアを機能化する考えとして、細孔壁の結晶化や有機基導入による表面修飾と、細孔の大きさや方向性などの形状制御などが提案されている。

我々のメソポーラス体に関する研究の一つは、細孔壁の水酸基と細孔に吸着した水分子の働きによる高いプロトン伝導を得ようとするものである。ゾルゲル法で細孔構造を制御して作成したシリカ系ポーラス体に水を閉じ込める

と、水酸基から離脱したプロトンが水分子間をホッピングしながら移動する。その電導度を上げるためには、細孔壁の水酸基からのプロトン離脱を容易にし（ガラス組成の適正化）かつ、多くの水を吸着するようなポーラス体を設計すること（細孔容量の増大化）が必要である。今では、室温でも 0.01 S/cm 以上の高いプロトン電導度を有したメソポーラス体も作られている。また、細孔の大きさもプロトン伝導特性に大きな影響を及ぼすことも分かってきた。例えば、吸着した水の凝固点（あるいは氷の融点）は、吸着する細孔サイズに強く依存し、大きさが小さくなるにつれて、融解（あるいは凝固）温度が零度より低くなる。水が固体化すると、プロトンのホッピング速度が著しく遅くなり、それに伴って電導度が低下してしまう。零度以下の低温まで高いプロトン伝導を維持するためには、数 nm オーダー以下の細孔を導入する必要がある。更に、細孔の方向性の制御も、高プロトン伝導を得るためには興味深い課題である。ここでは、我々が取り組んできた細孔に方

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL 052-735-5285

FAX 052-735-5285

E-mail: nogami@nitech.ac.jp

向性をもたせる手法と、得られたメソポーラス体のプロトン伝導特性についての研究成果の一例を紹介する。

## 2. 配向性メソポーラス体の作成

Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS) と PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (TMP) を原料にし、EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> (P 123, 分子量: 5800) をポアの鋳型に用いて SiO<sub>2</sub> や P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 系メソポーラス体を作成する方法を述べる。TEOS を HCl/P 123 およびエタノールの混合溶液に入れて加水分解させた後、シャーレに移してゲル化させる。一方、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含有する試料については、最後に TMP を加えて溶液を作成した。その後、187~254 nm の紫外光を照射してポーラス体を作成した。図 1 は作成したものの写真である。クラックが入ったり割れたりすることはなかった。図 2 に、小角での x 線回折図を示す。2θ = 2° 付近までに観測されるシグナルは、空間群 P6mm をもつ二次元 Hexagonal メソ構造に帰属でき、低角側から (100), (110) および (200) と指数付けした。単位胞の大きさは、約 11 nm で、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含有している試料の方が、やや小さな値であるのがわかる。P 123 の疎水基を中心にしてミセルが形成され、その周りに SiOH グループが取り巻いていくようにして構造が形成されていくと考えられる (図 1 の概念図参照)。

図 3 は、窒素ガス吸着等温線である。ガス分

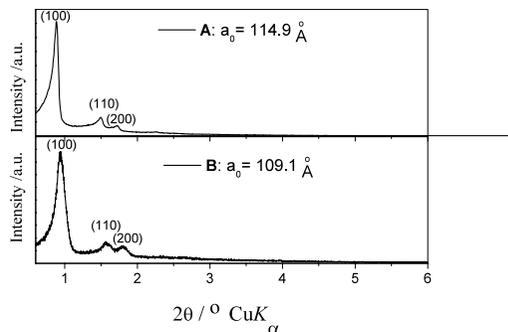


図 2 SiO<sub>2</sub> (A) および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (B) メソポーラス体の小角 x 線回折図

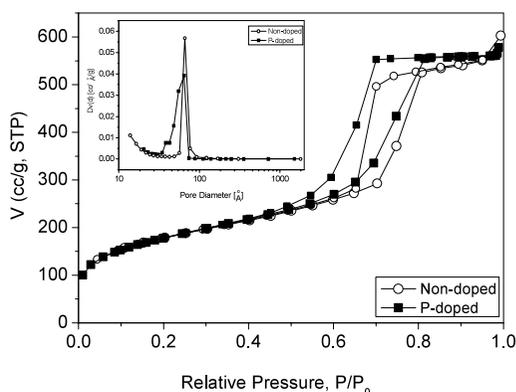


図 3 SiO<sub>2</sub> および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> メソポーラス体の窒素ガス吸着等温線

圧; 0.6~0.8 近傍での毛細管凝縮とヒステリシスを示し典型的な IV 型メソポーラス体の等温線である。BJH 法で細孔径を計算したところ、5

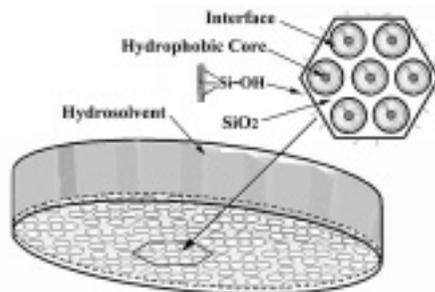
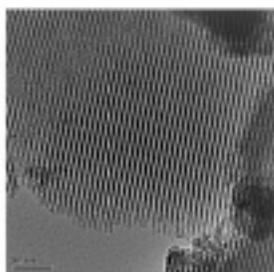


図 1 作成したメソポーラス体

~7 nm の平均細孔径を有し比較的シャープな分布であった。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有試料で、小さいポアの存在割合が多いという結果となった。表1に、両ポーラス体の細孔特性の値を示しておく。

プロトン電導度はインピーダンス法によってコール・コールプロットから求めることができる。求めた電導度の温度依存性を図4に示す。測定中は恒温・恒湿器を用いて、湿度をほぼ100%RHに保った。電導度の温度依存性はアレニウス式に沿い、両ガラスを比べると、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有している試料の方が、高い電導度を示している。細孔の面積や容積の違いに因る影響もあるが、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有試料でのPOH基からのプロトンの解離は、SiOH基に比べて容易であることにも、その効果が大きくなっていることと考えてよい。このことは、アレニウス式から求められる活性化エネルギーの違いからも理解できる。

表1 SiO<sub>2</sub> および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> ポーラス薄膜の細孔特性

サンプル	比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	細孔容積 (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	平均細孔径 (nm)	格子距 (nm)	細孔壁厚さ (nm)
SiO <sub>2</sub>	597.6	0.906	6.6	11.5	4.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	640.8	0.924	5.5	10.9	5.4

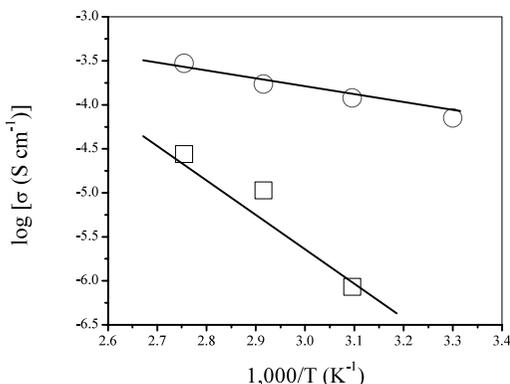


図4 SiO<sub>2</sub> (□) および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (○) メソポーラス体のプロトン電導度のアレニウスプロット

### 3. 配向性メソポーラス薄膜の作成

上記のメソポーラス体の作成で、Hexagonal構造を有したメソポーラス体ができることを示したが、ポア組織の規則性はマイクロドメイン近傍に制限されている。規則性が試料全体に行き渡った、所謂、単結晶のような形状を取っているわけではない。そのために、測定されるプロトン電導度に、配向したポアの効果を見出すことは未だできていない。ポアの配向性の効果を確認するために、ここでは薄膜の作成を行った。ガラス組成をSiO<sub>2</sub>とし、ポアのテンプレートにC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH(C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>)とCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>(CTAB)を用いた。作成した溶液に、基板としてのガラス板を浸漬し引き上げて製膜した。その後、400℃に加熱して目的とするガラス薄膜とする。膜厚は500nm程度であった。窒素ガス吸着法で細孔特性を評価したところ、比表面積と細孔容積は、それぞれ800 m<sup>2</sup>/g, 0.4 cm<sup>3</sup>/gであり、平均細孔径は約2 nmであった。両者の薄膜にはそれ程大きな差はなかった。図5に小角薄膜x線回折パターンを示す。CTABを用いたものはHexagonalに、また、C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>からのものはCubic相に帰属することができた。400℃で加熱することで、テンプレートが燃焼し、その構造が細孔と

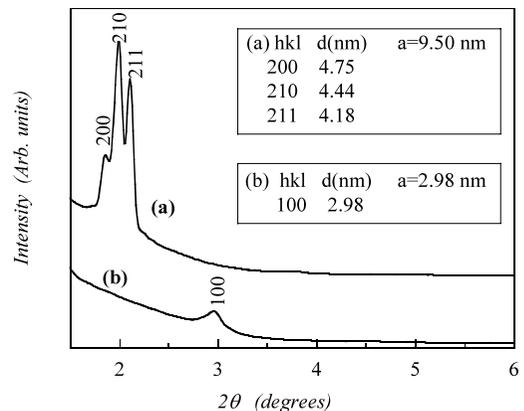


図5 C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>(a)とCTAB(b)をテンプレートにして作ったメソポーラス薄膜のXRDパターン

して残ったことを示している。

作成したガラス薄膜の電導度と湿度との関係を図6に示す。CTABを用いて作った薄膜の低湿度域での電導度は低く、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ので、水が吸着したとしても電導度が上がらないのであろう。一方、 $C_{16}EO_{10}$  をテンプレートにしたものでは、Cubic 状の細孔が存在し、電極に対して垂直方向に向いているものも多く存在すると考えてよい。そのために、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。水の吸着とともに、プロトンの移動が容易になり高い電導度が得られることになる。しかもこの膜の特徴は、高湿度に曝して水を吸着したのち、湿度を下げても、電導度に低下がみられないことである (30%以下になると、電導度も低下した)。ポアの大きさは2 nm 程度と非常に小さく、そのようなポアに吸着した水は、湿度が下がったとしても容易に蒸発しないことに因ると考えられる。

テンプレートを用いることで、ポーラス体でのポア方向性を制御でき、高プロトン伝導性薄膜の作成が可能であることが分かったので、ポアの組織形成について、もう少し詳細なデー

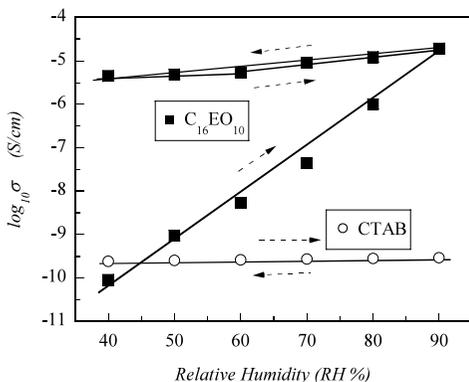


図6  $C_{16}EO_{10}$  と CTAB をテンプレートにして作ったメソポーラス薄膜の電導度の湿度依存性  
測定温度は 50℃。

タを採集した。加水分解した TEOS 溶液に、CTAB と  $H_3PO_4$  (ここでは、ガラス薄膜を  $P_2O_5-SiO_2$  系とした) を加えてコーティング溶液を作成し、コーティングするまでの時間を変えて製膜したときに、ポアの配向性にどのような影響があるのかを調べた。図7は、その時の小角薄膜 x 線回折パターンである。400℃ で焼成したポーラス体としてのデータで、焼成する前のパターンと比較して、ピーク位置はやや広角側にシフトしブロードになっているものの、テンプレートとポアの間には本質的な差がないとしてよい。コーティングまでの時間が長くなるとともに、配向性が低下し、10日間放置したものでは消失しているのが分かる。溶液の放置中にも、 $H_3PO_4$  と結合したシリカオリゴマーの高分子化が進み、テンプレートのミセル構造を破壊していくのであろう。このようなポア構造の変化は、電導度の湿度依存性にも明確な差として測定される。図8に示すように、溶液を放置して作成した薄膜では、湿度の上昇とともに電導

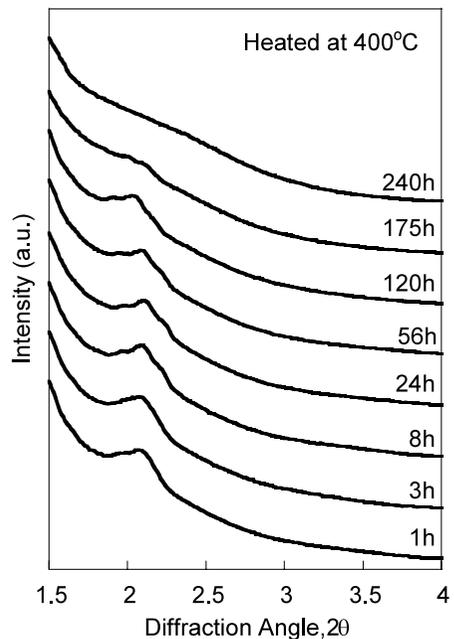


図7 溶液の放置時間を変えて製膜した  $P_2O_5-SiO_2$  ポーラス薄膜の小角薄膜 x 線回折パターン

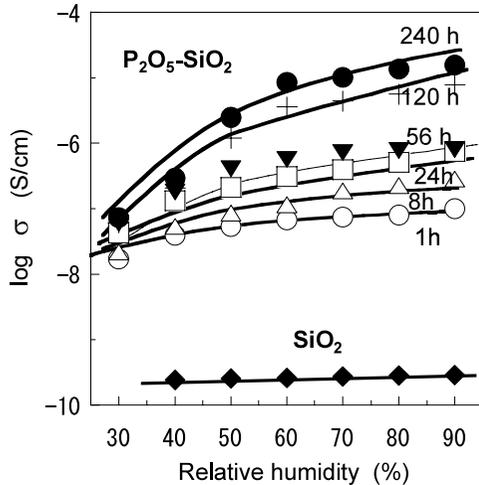


図8 溶液の放置時間を変えて製膜した  $P_2O_5-SiO_2$  ポーラス薄膜のプロトン電導度と湿度の関係

度が高くなっていき、その傾向は長時間放置したもの程、顕著に現れているのがわかる。

#### 4. おわりに

筆者の研究グループでは、ゾルゲル法による機能性ガラスの開発の一つとして、ポア構造の利用を考えている。ゾルゲルガラスの応用を考えたとき、ポアの存在は必ずしも望ましいものではないが、積極的に利用することもできる。特にプロトン伝導に関しては、実用面からも興味深い。未だ十分な結論が得られているわけではないが、最近の研究結果の概略を紹介させていただいた。詳細は以下の論文にまとめているので、参考にしていただければ幸いである。

Synthesis and Proton Conductivity of Large-Sized Crack-Free Mesostructured Phosphorus-Oxide-Doped Silica Monoliths

L. Xiong, Y. Yang, J. Shi, and M. Nogami  
Microporous and Mesoporous Mater. 107, 349~353 (2007).

Interface Influence on the Proton-Conductivity of Ordered Mesoporous Silica Membranes

L. Xiong and M. Nogami  
Solid State Phenomena 124-126, 623~626 (2007).

Facile One-Step Synthesis of Highly Ordered Bimodal Mesoporous Phosphosilicate Monoliths

L. Xiong, J. Shi, L. Zhang and M. Nogami  
J. Am. Chem. Soc. 129, 11878~11879 (2007).

Proton conductivity of cubic silica-based mesostructured monolithic membranes

L. Xiong, Y. Yang, H. Chen, J. Shi and M. Nogami  
Stud. Surf. Sci. Catal. 165, 591~594 (2007).

Proton-conducting Ordered Mesostructured Silica Monoliths

L. Xiong and M. Nogami  
Chem. Lett. 35, 972~973 (2006).

Effect of pore orientation on proton conductivity of porous phosphosilicate glass films

M. Nogami, T. Mitsuoka, K. Hattori, and Y. Daiko  
Microporous and Mesoporous Materials, 86, 349~53 (2005).

Proton-conducting Phosphosilicate Films prepared using Template for Pore Structure

M. Nogami, H. Li, Y. Daiko, and T. Mitsuoka  
J. Sol-gel Sci. Technol. 32, 185~188 (2004).

Ordered mesoporous phosphosilicate glass electrolyte film with low area specific resistivity

H. Li and M. Nogami  
Chem. Commun. 236~237 (2003).

Pore-controlled proton conducting silica films

H. Li and M. Nogami  
Adv. Mater. 14, 912~914 (2002)