

日本セラミックス協会 H 23 年度国際交流奨励賞 21 世紀記念個人冠賞倉田元治賞の受賞報告

兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻 助教

大 幸 裕 介

The Ceramic Society of Japan, ‘Motoharu Kurata award’

Yusuke Daiko

University of Hyogo, Materials Science and Chemistry, Assistant Professor

筆者はこのたびの日本セラミックス協会の倉田元治賞をいただき、同賞の渡航支援により 2012 年 1 月にインドで行われた 6th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-6) に参加することができた。筆者は名古屋工業大学で野上正行先生、春日敏宏先生のご指導のもと博士課程を修了した後、豊橋技術科学大学の松田厚範先生の研究室にポスドク研究員として 2 年間在籍した。そして兵庫県立大学の矢澤哲夫先生の研究室に任期付助教としてのポジションを得て、4 年が経とうとしている。海外の学会は助教になってからこれまでで研究費の問題もあり、あまり積極的に参加してこなかった。やはり実験したいので、これまではどうしても試薬や消耗品の購入を優先してきた。このたび渡航の支援を頂き、さらに上記学会にて Best Paper Award も受賞することができ、筆者にとって 2 重の喜びとなった。この誌面をお借りして、これまでお世話になったすべての先生方、共同研究者また一緒に研究してくれる学生さんに深く感謝を申し上げたい。

実は日本セラミックス協会の依頼により、上

記学会の参加報告は当該学会誌で既に報告している。そこで、本誌では受賞対象となったガラス研究について、その開発経緯や現状などについてご報告させて頂きたい。論文や解説文ではないので、厳密に欠く記述が多くあるが、もし以下の研究についてお気づきの点やコメントなどがあれば、どうか是非ともご指摘をお願いしたい。

筆者は上記学会で “Fast proton conducting glass-electrolyte for fuel cells operating at 300–500℃” というタイトルで発表を行った。燃料電池は使用される電解質の種類によって、固体高分子形やリン酸形、酸化物形などと呼ばれ、それぞれおおよそ 80℃、200℃ および 800℃ 程度の温度域で動作する。先日、国内市場に投入された家庭用燃料電池は、高温で動作する固体酸化物形である。固体酸化物燃料電池は効率が高い一方で動作温度が 800℃ からそれ以上と高いために、電解質および電極材料の経時劣化や部材の高コスト化が指摘されている。300–500℃ 程度のいわゆる中温領域と呼ばれる温度域で動作する燃料電池は、廃熱利用や触媒活性、また電池の骨格部材にステンレスなど安価な材料を使用できるなど様々なメリットがあり、積極的に研究が進められている。ところがこれまでのところ、この中温領域で高いプロトン伝導性を

示し化学的に安定な電解質はほとんど報告されていない。私たちは、溶融法で作製したガラスがこの温度域で高いプロトン伝導性を示し、また燃料電池として発電することを先頃実証することができた。本ガラスは SiO_2 と P_2O_5 、およびアルカリ金属を主成分として構成元素に希少金属等を一切含まず、また一度に多量に溶融・成形可能であるため、燃料電池電解質の低コスト化に貢献できないかと考えている。

高温で溶融成形するガラスは元来プロトン(OH基)をほとんど含んでおらず、「ガラス中のプロトンは電荷担体にはならない」といった報告も多く見受けられる。ところが1990年代当時名古屋工業大学に在籍されていた阿部先生およびイギリスのL.L. Hench先生は、ガラス中をプロトンも伝導することを100種を超えるガラスの検討から証明した。

筆者らが一番始めに取り組んだのは、ガラスの分相処理の前後でイオン導電率の変化を調べることであった。スピノーダル分相後にイオン導電率が上昇することがすぐに明らかになったものの、ホウケイ酸塩ガラスではプロトン伝導性はほぼゼロと言って良い値であった。プロトン輸率を測定するのだが、当初は0.04と観測するのも困難なほど、ただそれがガラス組成によって0.04→0.2→0.6と上昇していった。ただしアルカリイオンもプロトンと一緒に動いてしまい、そこからは中々プロトン輸率が上昇しない日々が続いた。そんな折に、ガラスのイオン伝導性に関する講演をする機会を頂戴し、たまたま同じく講演された南努先生よりまさに神の言霊とも言える教示を頂き、そしてついにプロトン輸率1.0を示すガラス作製に成功した。さらに中温領域で水素と酸素によって発電することを確認できたときは本当に嬉しかった。このガラスは薄く成形すると、ガラスファイバーのような柔軟性を示すようになり、当然電気抵抗値も激減した。発電性能も最初は非常に低かったものの、現在は少しずつ上昇している。一緒に研究して下さる企業様のおかげで、心より

感謝するとともに、もっと工夫して実験して学生さんと共に良い材料を作りたいと思っている。

ところでご存知のようにスピノーダル分相後のガラスを酸性溶液中に浸漬すると、時間とともに極性の高い相は溶出し、ナノ細孔を有する多孔質ガラスが得られる。いわゆるバイコールガラス®であるが、この細孔表面は様々なシランカップリング剤で修飾可能で、カップリング分子の機能に応じたゲート特性を有するナノチャンネルとしての機能性を付与できる。シリカが主成分であるので、細孔の大きさによる紫外域を含む広い波長領域で比較的高い光透過性を示す。またこの細孔内には様々な分子(例えばタンパク質)や金属ナノ粒子などを導入可能である。もしこの「透明」かつ「ナノ多孔質」の性質に、さらに「電子導電性」を付与することができれば、きっと光化学と電気化学を融合する全く新しいガラスが誕生しそうである。そこで、筆者らはこの「透明導電性多孔質ガラス」の開発に2年ほど前から取り組んでいる。材料設計については、既に矢澤研究室では酸化チタン(ルチル形)が析出した多孔質結晶化ガラスの作製に関するノウハウがあった。このガラスはタイルのように真っ白な外観をしている。ところで、酸化チタンの Ti^{4+} のサイトに Nb^{5+} が置換した材料は、透明導電性酸化物として知られている。重要な点として、軌道の重なる観点から、透明導電性の目的のためには、この酸化チタンはアナターゼ形(稜共有)である必要がある。そこで、筆者らはまずアナターゼ形酸化チタンが析出した結晶化ガラスの作製を目指した。当然ルチル形の方が安定相であり、一般にアナターゼ→ルチル相の転移は熱処理により容易であるが、その逆は至難である。何度もガラス組成を見直した結果、先頃ついにアナターゼ形の酸化チタンのみが析出した結晶化ガラスを得ることができた。このガラスは酸処理によって多孔化し、さらにラッキーとしか言いようが無いのだが、得られたガラスは

透明であった。これで電気が流れれば申し分ないのであるが、そのままではどうにも全く電子は流れないようである（当然でしょうか…）。少し添加剤などを加えることで、伝導性についても手応えは良くなってきた。とりあえず光触媒（吸着＋光分解）を狙っても良いかもしれないが、筆者は大学に席を置く身であり、もう少し（学生さんが飽きるまで..）透明導電性多孔質ガラスの作製にこだわってみたいと思っている。

上記のようなガラスは作りたいものの形がはっきりしているが、一方で最近筆者らの研究室では加圧条件下での電子・イオン伝導性の評価をしたいと思い、研究をスタートしている。温度を変化させて導電率を測定すると、アレニウス式を用いることで、あるサイトから隣のサイトまでキャリアがホッピングするのに要する活性化エネルギー（ ΔE ）を見積もることができる。この評価は比較的簡単で、ごく一般に行われる測定であるが、当然このとき外圧は変化していないという前提条件がある。もしも温度を一定にして、外部圧力を変化させると今度は活性化体積（ ΔV ）が得られる。重要な点として、固体の場合は外部圧力としてGPa級の高圧が必要であり、超高圧発生装置などを有するごく一部の研究室でのみ評価されているのが実情であろう。そこで筆者らは、豊橋技術科学大学の松田厚範教授、武藤浩行准教授のご協力のもと、まずアルゴンや水素雰囲気など、様々な雰

囲気下で ΔV を簡便に評価する卓上設置可能な装置の設計を始めている。 ΔV は ΔE と異なり、正にも負にもなる。負の ΔV を示す材料は、加圧によって伝導性が向上することを意味する。ガラスは面白い材料で、例えば冷却条件によってその構造内部に高压相を閉じ込めることも可能であり、そういった観点から新しいガラスを生み出せないかというのが企みである。

最後にこの書面をお借りして、筆者のような若手にチャンスとご支援を下さいました倉田元治様、そして本賞に関するセラミックス協会の関係者様に深く御礼申し上げます。また学生時代から今に至るまでずっとお世話になっております野上先生、春日先生はじめ松田先生、矢澤先生その他支えて下さる全ての先生方、学生さんに深く御礼申し上げます。ありがとうございました。



Best Paper Award 受賞会場にて