

メソ構造を有する P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の作製とその電気伝導度

峰崎暁広*¹・樋口昌史*²・浅香 隆*³・秋山泰伸*³・片山恵一*⁴・東 保男*⁴

Preparation of Mesostructured P₂O₅-SiO₂ Thin Films and Their Electric Conductivity

by

Akihiro MINEZAKI*¹, Masashi HIGUCHI*², Takashi ASAKA*³,
Yasunobu AKIYAMA*³, Keiichi KATAYAMA*⁴, and Yasuo AZUMA*⁴

(Received on Sep. 29, 2007 and accepted on Dec. 25, 2007)

Abstract

Mesostructured P₂O₅-SiO₂ thin films were prepared using the spin coating method with a precursor solution. The precursor solution was prepared from tetraethyl orthosilicate (TEOS), triethyl phosphate (TEP), and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The electric conductivity of the prepared thin films was measured using the alternating current impedance method. The following results were obtained.

1. It was easy to prepare the uniform and transport precursor solution using TEP as the phosphorus element. The thin films prepared with this solution were transparent and had mesostructures. Furthermore, the sulfone group could be introduced into the thin film prepared by the surface modification method.

2. Electric conductivity of the mesostructured P₂O₅-SiO₂ thin films increased as the temperature increased. Moreover, the conductivity of the thin films increased under higher humidity. The electric conductivity of the thin films for which surface modification took place was 3.76×10^{-2} S/cm at 503K.

Keywords: Mesostructure, Thin film, Electric Conductivity

1. 緒 言

近年、燃料電池は環境負荷の少ないエネルギー変換システムの一つとして注目されている。これまでに開発されてきた主な燃料電池のシステムには、固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)、リン酸型燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、熔融炭酸塩型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)、固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) およびアルカリ型燃料電池 (Alkaline Fuel Cell, AFC) があり、作動温度範囲は、PEFC で 333~353K、PAFC で 433~483K、MCFC で 873~973K、SOFC で 1173~1273K、AFC で 333~353K と報告されている^{1),2)}。中でも PEFC は、小型軽量で高出力であることから、自動車積載用や携帯機器用小型電源としての実用化が期待されている³⁾。しかし、PEFC の開発の中で、高いプロトン伝導を有する電解質膜の重要な開発課題が残されている⁴⁾。

PEFC で用いられる電解質膜には、Nafion 膜に代表

されるパーフルオロスルホン酸膜が主に用いられている。しかし、Nafion 膜は高分子であり、PEFC の作動温度は 373K 以下に限定されてきた。これは、PEFC の作動温度に起因する問題点、すなわち電極反応の反応速度の低下や電極の一酸化炭素による被毒等が生じるためである。そこで、作動温度をいわゆる中温域 (373~673K) まで上昇させることができれば、電極での反応効率および、燃料改質系の熱効率の向上が期待できる。

PEFC に用いられている Nafion 膜に替わる材料として、無機質の電解質薄膜の研究が盛んに行われている^{2),4)~21)}。特にゾル-ゲル法により得られる多孔質材料は有力候補の一つである^{22)~36)}。この物質の伝導性は、プロトン伝導であり、その特性は細孔構造に左右されることやリンの添加により高い伝導度が報告されている^{23)~25), 37)~41)}。本研究室では、先の報告でメソ構造を有する透明シリカ薄膜がスピコート法で容易に作製することに成功し、その際に前駆体溶液の調製が重要であることを示した^{42), 43)}。

そこで本論文では、まず、表面に高密度なシラノール基を有するメソ構造のシリカ薄膜を作製し、薄膜中に存在するシラノール基の O-H 結合が解離しプロトンが生成することによって起こるプロトン伝導性を

*1 工学研究科工業化学専攻 修士課程

*2 工学部応用化学科 講師

*3 工学部応用化学科 准教授

*4 工学部応用化学科 教授

確認した。そして、O-H 結合の解離を大きくするためのリンの導入、さらにシリル化の表面処理によるスルホン基の生成などを試み、高いプロトン伝導性を持つ P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の作製を行った。得られた P₂O₅-SiO₂ 系薄膜について、その電気伝導度特性を評価した。

2. 実験

2.1 使用原料

メソ構造を有する薄膜の作製では、オルトケイ酸テトラエチル ((C₂H₅O)₄Si 以後、TEOS と略す) 及び硝酸は和光純薬工業製の特級を用い、カチオン性界面活性剤ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (C₁₆H₃₃N(CH₃)⁺Br⁻, 以後 CTAB と略す) 及びリン酸トリエチル ((C₂H₅O)₃PO, 以後 TEP と略す) は和光純薬工業製を用いた。

表面改質に使用した試薬には、和光純薬工業製の脱水トルエン及び 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (C₆H₁₆O₃SSi) を用いた。

2.2 前駆体溶液の調製

前駆体溶液の調製は前報⁴²⁾に準じて行った。その調製法のフローチャートを図 1 に示す。まず、界面活性剤である CTAB は水に温めながら溶解し、0.3mol/L 濃度の水溶液を調製した。その溶液に硝酸を加え pH3 に調整した。つぎに、この溶液に所定量の TEOS 及び TEP を室温で攪拌しながら同時に加え、3 時間攪拌し前駆体溶液を得た。調製した前駆体溶液の組成は TEOS(TEP)/CTAB/H₂O=7~9(0.01~0.1)/1/185 のモル配合比の範囲とした。

2.3 P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の作製

P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の作製も、前報のメソポーラスシリカ薄膜の作製法と同様に自作したスピコート装置を用いて行った⁴³⁾。ガラス基板は表面研磨を施したガラスを 20×25×2mm の大きさに切断したものである。基板の洗浄、乾燥なども前報と同様に行った⁴³⁾。

ガラス基板をスピコート装置に固定し調製した前駆体溶液を 0.1ml 滴下して、1000rpm で 30 秒間スピコートした。空气中で 373K、1 時間乾燥させた後、界面活性剤除去のため 723K で 1 時間焼成した。

2.4 P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の表面改質法

茂岡らによるシランカップリング反応を用いた表面改質法に準じて、P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の表面改質を行った²¹⁾。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (C₆H₁₆O₃SSi) の 0.13mol/L トルエン溶液 30mL に P₂O₅-SiO₂ 系薄膜を入れて 373K、20 時間還流処理した。その試料をトルエン中に 1 時間浸し、未反応物及び副生成物の除去を行った。試料を濃硝酸に 370K で 12 時間浸しチオール基を酸化させた後、蒸

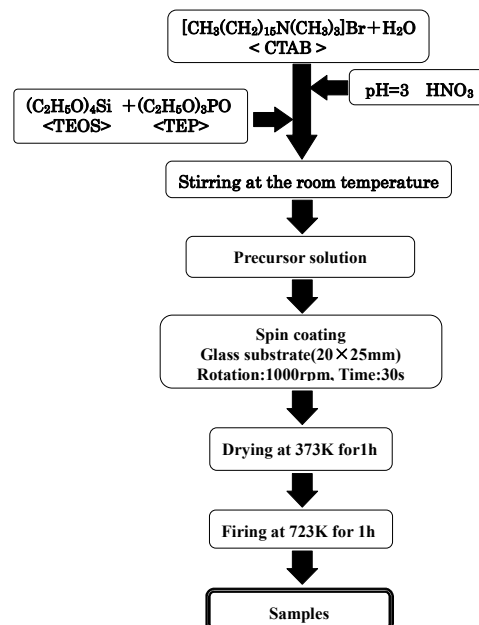


Fig.1 Flow chart for preparation of mesostructured P₂O₅-SiO₂ thin films by a spin coating method.

留水で 12h 洗浄して室温で 12 時間乾燥した。

2.5 P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の評価方法

得られた透明な P₂O₅-SiO₂ 系薄膜のメソ構造は、薄膜 X 線回折装置(XRD; PANalytical 製, 測定条件; Tube type: Cu K α , Wavelength: 0.15406nm, Generator: 40kV, 30mA, Scan axis: 2 θ , Gonio angle, ω : 0.500°, Step size, Sampling time: 0.04°, 5sec, Divergence slit: 1/12°)で分析した。膜厚、表面の観察は、走査型電子顕微鏡(SEM; エリオニクス製, ESA-2000 型)で行った。屈折率と表面粗さはヤーマン(株)の Film Tek2000 型で測定した。

電気伝導度測定は HIOKI 製 Z High Tester(3531 型)及び Agilent Technologies 製プレジジョン LCR メータ(4285A 型)を用いて 373~503K の温度範囲で交流インピーダンス法によって行った。周波数範囲は 3531 型では 42~5MHz, 4285A 型では 100k~30MHz で測定した。

3. 結果および考察

3.1 メソ構造を有する P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の作製

前駆体溶液は、硝酸酸性にて pH3 に調整した 0.3mol/L CTAB 水溶液に所定量の TEP-TEOS 混合液を加えると、最初白濁液を示した。その後 3 時間混合すると加水分解が進行し、いずれも透明で均一な溶液となった。なお、TEP 以外の他のリン源としてオルトリン酸を検討したが、いずれの添加量でも透明な前駆体溶液を得ることができなかった。

調製した透明な前駆体溶液をガラス基板上にスピコート (1000rpm, 30sec) して 373K、1 時間の乾燥を行った。その結果、TEP を添加した TEOS 前駆体溶液で作製した薄膜は、TEOS のみの前駆体溶

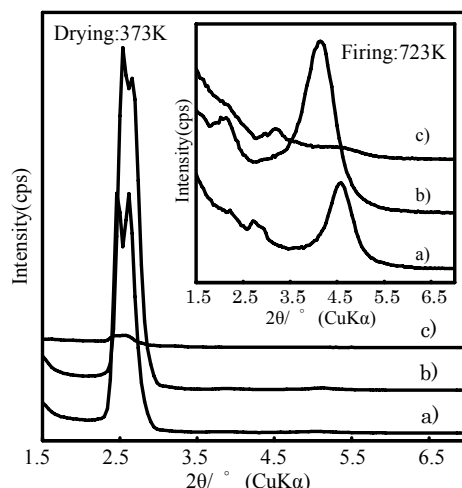


Fig.2 XRD patterns of transparent thin films prepared by a spin coating method using precursor solutions as compositions (molar ratio) TEOS/CTAB/H₂O=X/1/185, a)X=7,b)X=8,c)X=9, TEP/TEOS=0.05.

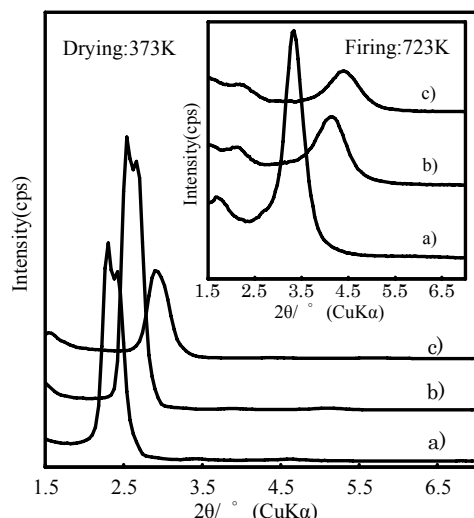


Fig.3 XRD patterns of transparent thin films prepared by a spin coating method using precursor solutions as compositions (molar ratio) TEOS/CTAB/H₂O=8/1/185, a) TEP/TEOS=0.01, b) TEP/TEOS=0.05, c) TEP/TEOS=0.10.

液で作製したメソポーラスシリカ薄膜と同様な透明性をもつ薄膜を得ることができた。

図 2 に、リンの添加量を TEP/TEOS=0.05 のモル配合比と一定にし、TEOS/CTAB のモル配合比を変化させて作製した薄膜の XRD 分析結果を示す。373K で乾燥処理した場合には、いずれの薄膜も $d=3.53\text{nm}$ ($2\theta = 2.5^\circ$) 付近にメソ構造特有な回折線が認められる。中でも、TEOS/CTAB=8 のモル配合比で作製した薄膜の回折強度が最も高くなっている。一方、723K で 1 時間焼成すると、TEOS/CTAB=7 の場合には $d=1.96\text{nm}$ ($2\theta = 4.5^\circ$) に回折線があり、TEOS/CTAB=8 の場合には $d=2.10\text{nm}$ ($2\theta = 4.2^\circ$) に回折線が認められる。このように TEOS の配合量を多くすると、回折線は低角度側に移行する傾向が認められ、これは配合比の増加によってシリカ薄膜

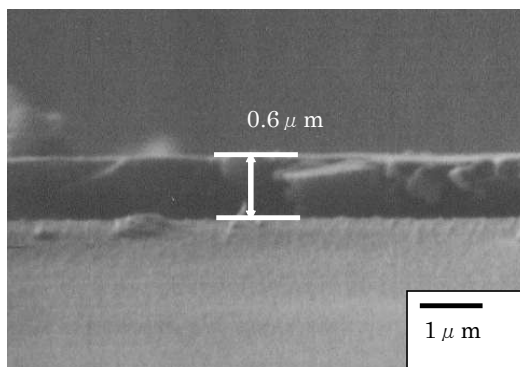


Fig.4 SEM photograph of thin film prepared; Composition of molar ratio is TEOS/H₂O/CTAB=8/1/185, TEP/TEOS=0.05.

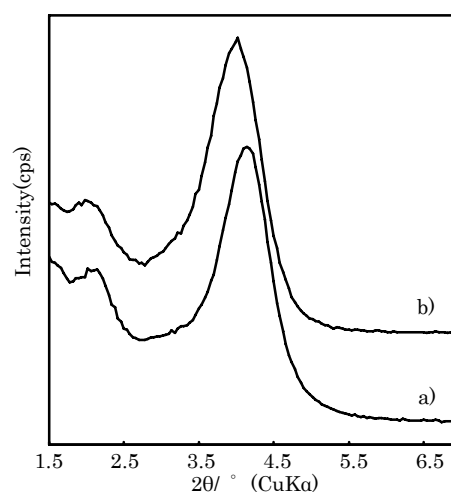


Fig.5 XRD patterns of transparent thin films prepared by a spin coating method using precursor solutions as compositions (molar ratio): TEOS/CTAB/H₂O=8/1/185, TEP/TEOS=0.05 a) Firing at 723K, b) Sample with a surface modification.

のメソ構造を構成するシリカ骨格の厚みが増したものと推定できる。なお TEOS/CTAB=9 の場合には強度が弱くなり、明確な回折線は認められなかった。

以上の結果から、メソ構造が最も規則性の高い P₂O₅-SiO₂ 系薄膜が得られるモル配合比は、リンの添加量が TPE/TEOS=0.05 の場合、TEOS/CATB/H₂O=8/1/185 であった。

次に、TESO/CTAB=8 のモル配合比を一定にし、TEP/TEOS のモル配合比を変化させて作製した薄膜の XRD の分析結果を図 3 に示す。まず、373K で乾燥処理した場合には、TEP の添加量を増加させるとメソ構造特有の回折線の強度が低下する。メソ構造の面間隔の値は、TPE/TEOS=0.01 の場合は $d=3.84\text{nm}$ 、TPE/TEOS=0.05 の場合には $d=3.53\text{nm}$ 、TPE/TEOS=0.10 の場合は $d=3.06\text{nm}$ であり、TEP の添加によって面間隔の値が収縮することを認められる。そして 723K で 1 時間の焼成では、TPE/TEOS=0.01 の場合で $d=2.59\text{nm}$ となり、TPE/TEOS=0.05 の場合には $d=2.10\text{nm}$ 、また TPE/TEOS=0.10 の場合には

Table1 Index of refraction and surface roughness of P₂O₅-SiO₂ thin films prepared.

Composition of molar ratio	Index of refraction [633nm]	Surface roughness(nm)
TEOS/CTAB/H ₂ O=8/1/185 TEP/TEOS=0	1.289	0.0
TEOS/CTAB/H ₂ O=8/1/185 TEP/TEOS=0.05	1.396	9.2
TEOS/CTAB/H ₂ O=8/1/185 TEP/TEOS=0.05 Surface modification	1.434	10.8

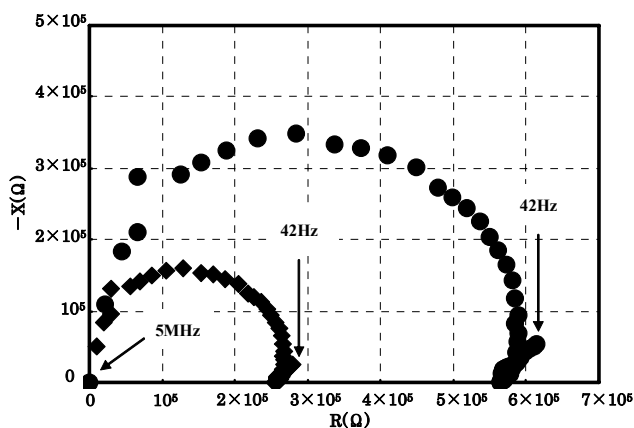


Fig.6 Cole-Cole plots of thin films prepared by a spin coating method using precursor solutions as compositions(molar ratio):TEOS/CTAB/H₂O=8/1/185. Measurement conditions; Temperature: 473 K, Atmosphere: Saturated steam, Electrode distance: ◆ :5mm, ● :10mm

d=2.00nm とそれぞれ収縮することが認められる。リンとケイ素の電気陰性度の値が 2.1 と 1.8 より、共有結合性の割合を求めると、P-O 結合では約 70%、Si-O 結合では約 63%であり P-O 結合の方が共有結合性が高く、結合間距離も Si-O では 0.162nm であり、P-O では 0.146nm である⁴⁴⁾。そのため、メソ構造の面間隔がリンの添加によって全体的に収縮したと考えられる。

P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の破断面の SEM 写真を図 4 に示す。ガラス基板上に均一な薄膜が形成されており、膜厚は約 0.6 μm であった。

3.2 メソ構造を有する P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の表面改質

作製した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜に対して、2.4 節で示した表面改質を施したところ、薄膜の透明性は維持されていた。また IR スペクトル分析の結果から、表面改質処理によって、950cm⁻¹ のシラノール基 (-SiOH 基) の吸収帯が消滅し、1700cm⁻¹ 付近にスルホン基 (-SO₃H 基) に帰属する吸収帯が認められた。これにより、薄膜の表面改質によってスルホン基が導入されたことを確認した。図 5 に、表面改質

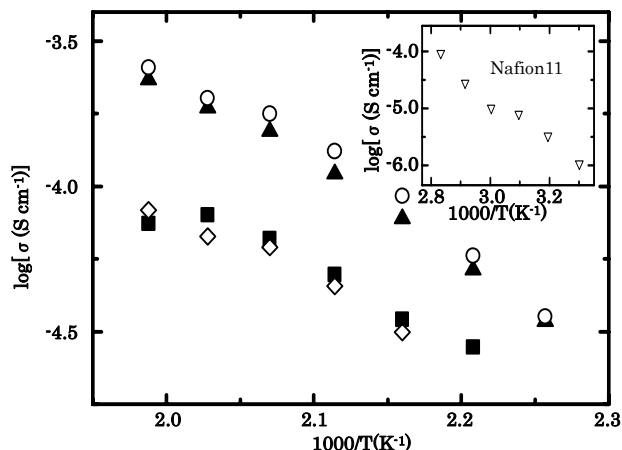


Fig.7 Temperature dependences of conductivities in Ar for thin films, prepared by a spin coating method and fired at 723K, using precursor solutions as compositions(molar ratio): TEOS/CTAB/H₂O=8/1/185, ■ : TEP/TEOS=0, ◇ : TEP/TEOS=0.01, ▲ : TEP/TEOS= 0.05, ○ : surface modification of ▲, and ▽ : Nafion112 membrane.

した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の XRD 分析結果を示す。表面改質を行ってもメソ構造は崩れずに残り、d=2.10 nm (2θ=4.2°)はわずかに d=2.21nm (2θ=4.0°)と膨張することが確認できた。

作製した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の屈折率および表面粗さを測定した結果を表 1 に示す。TEP を添加すると屈折率は高くなり、さらに表面改質によってもさらに高くなった。しかし、表面粗さは表面処理により大きくなる結果が得られた。

3.3 P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の電気伝導度

作製した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜は、電気伝導度を測定するために自作の測定セル内に設置し、薄膜上に電極間距離が 5mm 及び 10mm となるように白金線電極を挟み込んで固定した。

無加湿状態での測定は、上記の測定セルを石英製ガラス管内に設置し、乾燥アルゴンガス雰囲気下で 303~603K の範囲で行った。飽和水蒸気雰囲気及び任意の相対湿度下での測定は、測定セルを白金電極付のオートクレーブ内(内容積 100mL)に設置して、飽和水蒸気圧下の場合には 6mL の蒸留水を入れて 473K に加熱した。相対湿度下の場合には、3mL の蒸留水を入れ、473K に加熱後、バルブを開閉して目的の水蒸気圧になるように水蒸気を排出し調節した。実験データは、交流インピーダンス法で P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の抵抗値 (Ω) を測定した。薄膜の断面積は SEM 観察で求めた膜厚と電極間距離より求めた。この両者の値より伝導度 (S/cm) を算出した。

図 6 に、TEOS/CTAB/H₂O=8/1/185 の前駆体溶液から作製した薄膜の飽和水蒸気下で測定したコールコールプロットを示す。このコールコールプロットにおいて一つの円弧であることから、メソポーラスシリカ薄膜は均一な導電体であることが示唆された。また、電極間距離 5mm を 10mm にすると抵

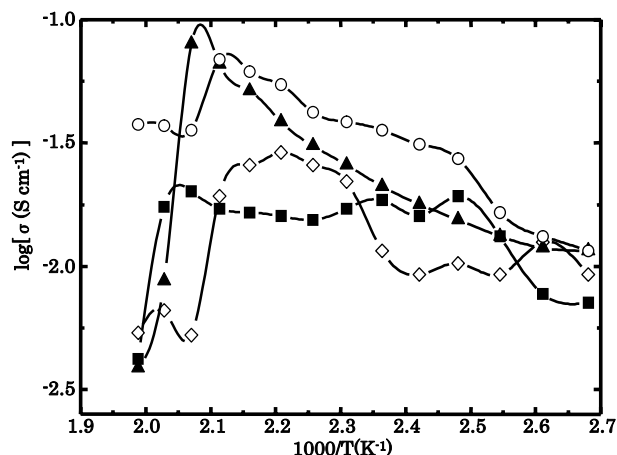


Fig.8 Temperature dependences of conductivities in saturated humidity for thin films, prepared by a spin coating method and fired at 723K, using precursor solutions as compositions(molar ratio): TEOS/CTAB/H₂O=8/1/185, ■: TEP/TEOS=0, ◇: TEP/TEOS=0.01, ▲: TEP/TEOS=0.05, ○: surface modification of ▲.

抗値も2倍の値を示したことから、測定された抵抗値は電極間距離に比例することが確認できた。なお、リンの添加量が多いと薄膜上に結露が顕著に起こり、コールコールプロットは測定できなかった。

各 P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の無加湿下での伝導度における温度依存性の測定結果を図7に示す。各薄膜試料とも温度の上昇とともに伝導度は高くなることが確かめられた。この事実から、これら薄膜試料の伝導度はイオン伝導が支配的であることを示唆された。次に 503K での各薄膜試料の伝導度を比較すると、メソポーラスシリカ薄膜のみの場合では伝導度が 7.47×10^{-5} S/cm であり、TEP/TEOS=0.01 のモル配合比でリンを添加した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では、 8.27×10^{-5} S/cm とほとんど伝導度に差が認められなかった。しかし、TEP/TEOS=0.05 のモル配合比のようにリンの添加量を増加させた P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では 2.3×10^{-4} S/cm とリン無添加と比較して約3倍の伝導度値を示した。さらに、表面改質を施した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では、 2.57×10^{-4} S/cm と若干であるが高い伝導度を示した。これらの伝導度の値は、本実験装置で測定した Nafion112 膜の 358K での伝導度 1.06×10^{-6} S/cm よりも高い値であった。

ところで、各薄膜試料とも 463K 付近で変曲点が認められた。そこで 463K 付近より高温側と低温側に分け、伝導度の活性化エネルギーを求めた。メソポーラスシリカ薄膜のみの場合では、低温側が 0.54eV、高温側が 0.13eV となり、TEP/TEOS=0.01 のモル配合比でリンを添加した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では、低温側が 0.65eV、高温側が 0.31eV、TEP/TEOS=0.05 のモル配合比でリンを添加した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では、低温側が 0.70eV、高温側が 0.42eV であった。表面改質を施した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では、低温側が 0.79eV、高温側が 0.38eV であった。なお、Nafion112 膜では 0.76eV であった。特に高温側での

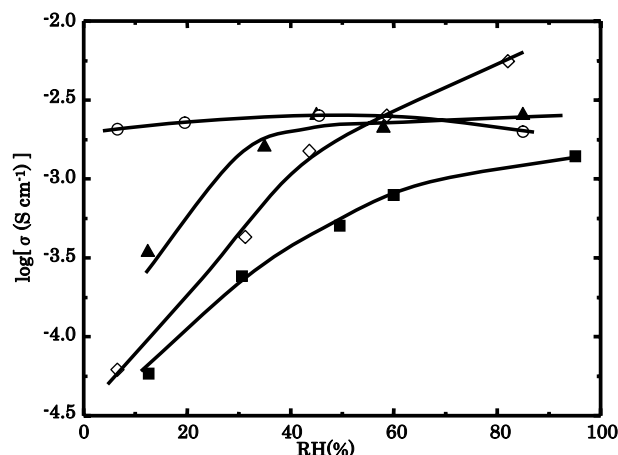


Fig.9 Relative humidity dependences of conductivities in humidity at 473K for thin films, prepared by a spin coating method and fired at 723K, using precursor solutions as compositions(molar ratio): TEOS/CTAB/H₂O=8/1/185, ■: TEP/TEOS=0, ◇: TEP/TEOS=0.01, ▲: TEP/TEOS=0.05, ○: surface modification of ▲.

伝導度にもなう活性化エネルギーはいずれの薄膜試料とも低い値となり、高温領域での伝導度が高くなる傾向を示した。

飽和水蒸気下における伝導度の温度依存性の測定結果を図8に示す。無加湿下における伝導度に比較して非常に高い値を示し、湿度に大きく依存することを認めた。無加湿下の場合と同様に、すべての薄膜試料の伝導度は温度の上昇とともに上昇する傾向が認められた。TEP/TEOS=0.05 のモル配合比でリンを添加した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では、483K において 7.98×10^{-2} S/cm という最高値を示した。しかし、473K 以上では薄膜試料の伝導度は急激に下がり失活してしまった。表面改質処理した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では、僅かながら伝導度の低下が認められたが、503K においても 3.76×10^{-2} S/cm という高伝導度を維持した。Nafion112 膜のプロトン伝導度は、353K の相対湿度 90% において 0.1S/cm 程度であるとの報告があり⁹⁾、これにかなり近い値が得られた。473K 以上において伝導度が低下したのは、高温であるため水分子の脱着が起こり低下したものと推察される。TEP/TEOS=0.05 のモル配合比でリンを添加した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜およびその表面改質した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の場合では、473~373K の温度範囲で直線性が認められたので活性化エネルギーを算出した。TEP/TEOS=0.05 のモル配合比の P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では 0.28eV、その表面改質した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜では 0.27eV であった。相対湿度 100% における Nafion112 膜の活性化エネルギーの文献値では 0.145eV であると報告されている⁴⁵⁾。

メソポーラスシリカのみの薄膜は、面間隔が $d=2.87$ nm であり、TEP/TEOS=0.05 のモル配合比でリンを添加した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の面間隔は $d=2.10$ nm であった。2つの試料を比較すると、メソポーラスシリカのみの面間隔に対して、リンを添加

した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜は面間隔が狭くなっている。この面間隔 (d 値) の縮小は、メソ構造を構成するシリカ骨格の厚みの収縮を示唆している。すなわち、この面間隔の値はメソ構造中に存在すると推定される細孔の大きさとほぼ一致することから、この面間隔の変化は細孔の大きさの変化と同一と考えることができる⁴⁶⁾。よって、本実験の結果から、リンの添加によりメソ構造中に存在する細孔が小さくなったと考えられる。この結果は、細孔の小さいシリカ薄膜の方がプロトン伝導は高くなるという野上らの報告とも一致するものであった。作製した薄膜は、リンを添加することにより -POH 基も表面に露出するようになり、-POH 基の解離度は -SiOH 基よりも高く、このためにプロトンを生じやすくなってプロトン伝導度の向上に効果をもたらしたものと考えられる⁴⁴⁾。また、薄膜の表面改質で解離度が大きいスルホン基 -SO₃H の導入で、伝導度はさらに大きくなったものと考えられる⁴⁷⁾。

473K の温度を一定にして伝導度の相対湿度依存性の測定結果を図 9 に示す。高湿度領域でセットした試料に結露が認められ、そのために実験データにバラツキがあったが、いずれの薄膜試料でも伝導度は相対湿度の上昇とともに高くなる傾向を認めた。特にリンを添加した薄膜試料ではその傾向が顕著であった。しかし、その表面改質処理した薄膜試料では相対湿度にあまり依存せず、相対湿度 6.5% においても $2.06 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ という比較的高い伝導度を維持した。このように低い湿度でも高い伝導度を示したことは興味ある事実であり、今後さらに検討する予定である。

4. 結 論

メソ構造を有する P₂O₅-SiO₂ 系薄膜を TEOS, TEP, CTAB および H₂O の組成の前駆体溶液を用いスピコート法で作製し、その電気伝導度を測定した。その結果、つぎのようなことが分かった。

1. TEP を用いることにより、容易にリンを添加した前駆体溶液を作製することができた。TEOS(TEP)/CTAB/H₂O=8(0.05)/1/185 のモル配合比の前駆体溶液から作製した P₂O₅-SiO₂ 系薄膜は均一で透明なメソ構造を有するものであった。また、得られた薄膜の表面改質によってスルホン基を導入することができた。
2. P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の伝導度は、温度依存性を示し、加湿によっても伝導度は向上することを認めた。このことにより、P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の伝導度はプロトン伝導度が支配的であると認めた。また表面改質した薄膜では、伝導度は 503K で $3.76 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ までさらに向上した。

以上のように P₂O₅-SiO₂ 系薄膜の伝導度が高い値を示した理由は、メソポーラスシリカの比表面積が大きく、その表面にシラノール基が多くあり、このシラノール基の解離によって生じたプロトンが伝

導度に関与したと考えられる。また、リンの添加によってメソポーラスシリカの面間隔が小さくなり、さらに表面改質によって生じたそれぞれの基の解離度は、SiOH 基 < POH 基 < SO₃H 基の順となり、よりプロトンは生じやすくなって伝導度は向上したと考えられる。

謝 辞

屈折率および表面粗さはヤーマン株式会社に測定して頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 電気学会編, “燃料電池発電”, コロナ社 (1994)pp.20-128.
- 2) 日本化学会編, “季刊化学総説 49 新型電池の材料化学”, 学会出版センター(2001)pp.167-195.
- 3) 野上正行, 化学と工業, 57, 410-413 (2004).
- 4) 藤原 豊, 佐竹 肇, 大橋一俊, 電子材料, 42, 81-84 (2003).
- 5) I.Honma, S.Hirakawa, K.Yamada, J.M.Bae, Solid State Ionics, 118, 29-36 (1999).
- 6) P.L.Antonucci, A.S.Arico, P.Creti, E.Ramunni, V.Antonucci, Solid State Ionics, 125, 431-437 (1999).
- 7) Y.Park, M.Nagai, Solid State Ionics, 145, 149-160 (2001).
- 8) G.Alberti, U.Costantino, M.Casciola, S.Ferroni, L.Massinelli, P.Staiti, Solid State Ionics, 145, 249-255 (2001).
- 9) 陸川政弘, 工業材料, 50, 47-50 (2002).
- 10) I.Honma, H.Nakajima, O.Nishikawa, T.Sugimoto, S.Nomura, Electrochemistry, 70, 920-923 (2002).
- 11) T.Mitsui, H.Morikawa, K.Kanamura, Electrochemistry, 70, 934-936 (2002).
- 12) J.Tamura, Y.Katayama, T.Miura, Electrochemistry, 70, 956-957 (2002).
- 13) 寺田一郎, 膜, 28, 8-13 (2003).
- 14) 陸川政弘, 膜, 28, 14-20(2003).
- 15) 山口猛央, 笠原清司, 中尾真一, 化学工学論文集, 29, 159-164 (2003).
- 16) 渡利竜也, 房 健華, 田中一宏, 喜多英敏, 岡本健一, 平野徹治, 化学工学論文集, 29, 165-169 (2003).
- 17) 岡島敬一, 古川和良, 加賀文規, 須藤雅夫, 化学工学論文集, 29, 170-173 (2003).
- 18) 八巻徹也, 浅野雅春, 吉田 勝, 工業材料, 51, 39-42 (2003).
- 19) 小谷貴彦, 工業材料, 51, 43-46 (2003).
- 20) 中尾 眞, 寺田一郎, 工業材料, 51, 47-50 (2003).
- 21) 茂岡孝治, 菊川 敬, 矢澤哲夫, 化学と工業, 57, 41-44 (2004).

- 22) M.Tatsumisago, T.Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 484-486 (1989).
- 23) Y.Abe, G.Li, M.Nogami, T.Kasuga, L.L.Hench, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 144-147 (1996).
- 24) M.Nogami, K.Miyamura, Y.Abe, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2175-2178(1997).
- 25) M.Nogami, Y.Goto, Y.Tsurita, T.Kasuga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2553-2556 (2001).
- 26) 野上正行, *工業材料*, 49, 56-59 (2001).
- 27) 野上正行, *工業材料*, 50, 43-46 (2002).
- 28) M.Nogami, M.Suwa, T.Kasuga, *Solid State Ionics*, 116, 39-43 (2004).
- 29) Y.Daiko, T.Akai, T.Kasuga, M.Nogami, *J. Ceram. Soc. Japan*, 109, 815-819 (2001).
- 30) A.Matsuda, Y.Nono, K.Tadanaga, T.Minami, M.Tatsumisago, *Solid States Ionics*, 162/163, 253-259 (2003).
- 31) A.Matsuda, K.Hirata, M.Tatsumisago, T.Minami, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108, 45-50(2000).
- 32) A.Matsuda, T.Kanzaki, K.Tadanaga, M.Tatsumisago, T.Minami, *Solid State Ionics*, 154/155, 687-692 (2002).
- 33) A.Matsuda, T.Kanzaki, K.Tadanaga, M.Tatsumisago, T.Minami, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110, 131-134 (2002).
- 34) A.Matsuda, T.Kanzaki, Y.Kotani, M.Tatsumisago, T.Minami, *Solid State Ionics*, 139, 113-119(2001).
- 35) A.Matsuda, T.Kanzaki, M.Tatsumisago, T.Minami, *Solid State Ionics*, 145, 161-166 (2001).
- 36) A.Matsuda, Y.Nono, T.Kanzaki, K.Tadanaga, M.Tatsumisago, T.Minami, *Solid State Ionics*, 145, 135- 140 (2001).
- 37) 野上正行, 第 41 回セラミックス基礎化学討論会講演要旨集, Vol.41, 514-515 (2003).
- 38) H.Li, M.Nogami, *Chem.Commun*, 2, 236-237 (2003).
- 39) 奥村豊旗, 鈴木智史, 宮山 勝, *日本セラミックス協会 年会講演予稿集*, Vol.2004, p145(2004).
- 40) 春日敏宏, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 10, 189-193(2003).
- 41) 鷺見裕史, 水谷安伸, 高橋 誠, 林 光彦, 岩元孝史, 桜井 誠, 渡辺 誠, 阿部良弘, *Electro chemistry*, 72, 633-636 (2004).
- 42) 米内山賢, 斎藤弘幸, 樋口昌史, 浅香 隆, 片山恵一, 東 保男, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111, 413-418 (2003).
- 43) 米内山賢, 斎藤弘幸, 樋口昌史, 片山恵一, 東保男, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112, 292-297(2004).
- 44) 金澤孝文 編, "無機リン化学", 講談社 (1985) pp.38-71.
- 45) R.C.T.Slade, J.R.Varcoe, *Solid State Ionics*, Vol.145, No.1/4, pp.127-133(2001).
- 46) 白鳥裕子, 斎藤弘幸, 樋口昌史, 片山恵一, 東保男, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110, 304-309 (2002).
- 47) T.Kikukawa, K.Kuraoka, K.Kawabe, K.Yasuda, K.Hirao, T.Yazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 504-506 (2004).