

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20613007

研究課題名（和文） ビスマスおよび鉛フリー低融点ガラスの無溶媒合成

研究課題名（英文） Solventless synthesis of bismuth-free and lead-free low-melting glasses

研究代表者

横尾 俊信 (YOKO TOSHINOBU)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90158353

研究成果の概要（和文）：

オルトリン酸と有機修飾クロロシランを混合し、低温で反応させると低温熔融材料が得られる。しかし、この材料は耐水性が低いため、量子化学計算によって反応機構の解明を行った。その結果、加水分解は酸触媒下の存在によって促進されることがわかった。そこで、有機修飾アルコキシシランを出発原料として用いることによって、耐水性の高いガラスが得られると予想できた。実際に作製したガラスは低温熔融性を示し、かつ耐水性の向上したものであった。

また、リン酸基を多量ドープした膜の合成も可能であることがわかった。熱分析や交流インピーダンス法によって燃料電池用プロトン伝導膜として有用であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

We have recently developed the low-melting organic-inorganic hybrid silicophosphate glasses, which are prepared by mixing orthophosphoric acid with organically-modified chlorosilane at low temperature ($< 300^{\circ}\text{C}$). These glasses are capable of dissolving both rare earth ions and organic molecules, suggesting that they may be good host material candidates for optical devices. Because of the low water resistance in the atmosphere, the purpose of this study is to improve the water resistance of glasses. We proposed the hydrolytic reaction mechanism of the glasses using quantum chemical calculations. Based on this result, we concluded that the hydrolysis is assisted by acid derived from phosphoric acid and/or hydrochloric acid generated during the glass formation reaction. We also developed HCl-free reaction using orthophosphoric acid and organically-modified alkoxy silane as starting reagents to prepare the water-durable low-melting glasses.

Additionally, we have also prepared an organic-inorganic hybrid phosphosilicate membrane with a lot of uniformly-dispersed phosphoric groups based on this method. Thermogravimetric and AC impedance spectroscopy have revealed that the present membrane is a potential candidate for the proton-conducting membrane.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機固体材料

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：有機・無機ハイブリッド、低融点、プロトン伝導

1. 研究開始当初の背景

電子部品の封着、被覆、接着などに「はんだガラス」が用いられている。近年では、PDPパネル内の放電セルの隔壁材としての利用が増えつつあり、電化製品には無くてはならない材料となった。はんだガラスは、環境有害物質の鉛を含むことから、代替品の模索がなされてきた。はんだガラスに必要な条件は、電子部品を破壊しない低い温度(300～500度)で作業できること、化学的安定性が高いこと、成形性がよいこと、気密性が高いこと、絶縁体であること、熱膨張係数が所望の値を持つことなどであり、このような材料は低融点ガラスと呼ばれる。一方、室温での長期使用を考えると軟化温度が低すぎても実用的ではない。

RoHS規制によって鉛の使用が制限され、リン酸塩系ガラス、ビスマス酸塩系ガラスが提案されている。前者は化学的耐久性が低いため、現在ではビスマスを含むビスマス酸塩ガラスが用いられることが多い。しかし、ビスマスは希少性金属(クラーク数 0.00002)である上に、鉛の代替材料として、低融点合金、冶金添加剤などとしての需要が急増している。また、鉛を含むあらゆる工業製品においてビスマスが代替品として用いられつつあり、その希少性が増している。

ガラスは無定形であるがゆえに、成分を連続的に変化させること、第三成分を添加するこ

とが可能である。そこで、単なる元素の置換を考えた場合、周期表上で鉛と近い場所にあるタリウム、ビスマスなどが候補となるが、タリウムが毒であることは周知の通りであり、またビスマスも希少性のみならず、その安全性についても疑問が呈されている。つまり、単純に元素を置き換えるという発想では、鉛ガラス、ビスマス酸塩ガラスに代わる材料を作り出すことは現実に不可能であるという問題があった。

2. 研究の目的

このような社会的要請と我々の研究の経緯をふまえ、本プロジェクトでは無溶媒・無触媒下でのガラス合成反応の考案と、それを利用した低融点ガラスの合成および評価を行う。特に低融点ガラスは一般に耐水性が低いとされているため、ガラスの劣化機構の解明およびそれに基づく分子設計により、高耐水性のガラスを作製することを目的とした。

さらにリン酸塩ベースであるという特長を活かし、水素を燃料とする燃料電池用電解質膜としての展開も行った。

3. 研究の方法

脱アルコール反応によってもバルク状の有機無機ハイブリッド材料を合成可能であることを見いだした。Si-O-P型の交互共重合構造が得られる。この方法の特長として、無触媒で反応が進行するので触媒の除去を考

える必要がないこと、高濃度にPを含有できることが挙げられる。同様の無溶媒反応を用いたリン酸塩ガラス合成の先行研究は、我々の知る限りほとんど無い。

ところで従来法で作製された低温溶融性の無機材料の耐水性が低いことが多い。その一因として、元素の酸素配位数を変化させることなく（例えばリン酸塩であれば最大で3となる）、無機イオン同士の結合力を弱める（リン酸塩の場合、アルカリオンを導入し、分子鎖を短くする）ことのみでガラス転移温度を下げようとした点に問題があったためではないかと考えている。本研究の手法を用いると、分子鎖そのものの結合次数が低いことによる自由度が生まれ、末端でのリンクの結合力を極端に下げる必要が無く、耐水性が低下しないことが期待できる。

合成反応の考案を行うのと平行して、量子化学計算に基づく劣化機構の解明及び新規なハイブリッド材料系の提案を行う。また、計算によって得られた知見を元にして、いかなる金属ペアおよび有機置換基を用いることによって耐水性の向上が可能であるかの検討を行う。つまり、Mt および Mt'の組み合わせ、有機置換基の選択をどのようにするかについての検討を行う。

4. 研究成果

種々のモデルを用いてガラスの加水分解機構を検討した結果、Fig.1(a)のような反応メカニズムが妥当であることが分かった。

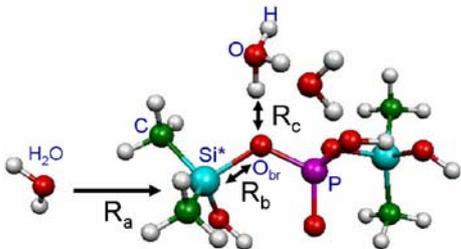


Fig.1 (a)加水分解反応機構のモデルクラスター。 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ 系の分子モデルをB3LYP/6-31G*レベルで最適化した。

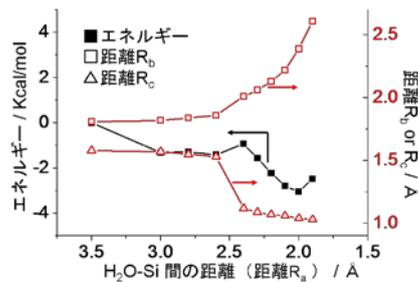


Fig.1(b) Fig.1(a)中の距離 R_a に対する全エネルギーと距離 R_b 、 R_c の変化

Fig.1(a)のようにネットワーク上のSi (モデル中のSi*)に H_2O が求核置換反応し、加水分解反応が進行する。距離 R_a (Fig. 1(a))に対する全エネルギー変化をFig.1(b)に示す。距離 R_a の減少に伴って、距離 R_c が短くなりオキソニウムイオン上のHと架橋酸素(O_{br})との結合が生成し、同時に Si-O_{br} 結合が解裂する。距離 R_a の減少に伴って系の全エネルギーが減少するため、Fig.1(a)がガラスの加水分解機構として適当であると考えた。

次に酸触媒の水和に及ぼす影響を考察するために、オキソニウムイオンを水分子に変えたモデルについての計算を行った。オキソニウムイオンを含むモデル中の二重結合酸素、架橋酸素、および水分子を含むモデル中の二重結合酸素、架橋酸素上の電荷は、それぞれ-0.254、-0.730、-0.451、-0.367であることが分かった。この結果は、酸触媒によって二重結合上の酸素から架橋酸素に負電荷が移動したことを意味する (Fig.2)。これらことから、架橋酸素 O_{br} 上の負電荷が減少すると、オキソニウムイオンの触媒効果が弱まり耐水性が向上すると予想した。そこでSiおよびP上に電子吸引性の有機官能基を導入したモデルについて同様の検討を行った。その結果、フェニル基のような電子吸引性置換基が耐水性の向上に適していることが分かった。さらに、一般に耐水性の低いケイリン酸塩ガラスの耐水性の向上には Al^{3+} の添加が有効であると知られているため、 Al^{3+} を含むモデルに対しても同様の検討を行った。その

結果、 Al^{3+} を含むモデルでは、 Al^{3+} がリン酸の二重結合酸素 (O_{nbr}) と共鳴構造をとり、架橋酸素上の負電荷の誘起が抑制され、耐水性が向上すると予測した。

このことを検証するために、出発原料として有機修飾エトキシシランとリン酸 (オルトリン酸またはフェニル亜リン酸) を用いた (サンプル A, C)。窒素雰囲気下で反応を行い、所定の温度 (230 or 250°C) で 3 h 保持して作製した。また、耐水性の向上を目的として 1~10 mol% のアルミニウムイソプロポキシド (AIP) を加えたサンプルを作製した。比較として、出発原料として有機修飾塩化シランとリン酸を用いてガラス作製を行った (サンプル B, D)

サンプル A~D に対する TMA 曲線を Fig.3 に示す。A と B、あるいは C と D の比較から、無溶媒アルコール縮合法を用いたガラスの方が無水酸塩基法で作製したガラスより軟化温度が低くなった。また、結合手の少ないフェニル亜リン酸を用いたガラスの方の軟化温度が低くなった。また、 Al^{3+} の添加により軟化温度が上昇することを確認した。

作製したガラスの 25°C 飽和水蒸気下での重量増加に基づく耐水性試験の結果 (B~D) を Fig.2 に示す。

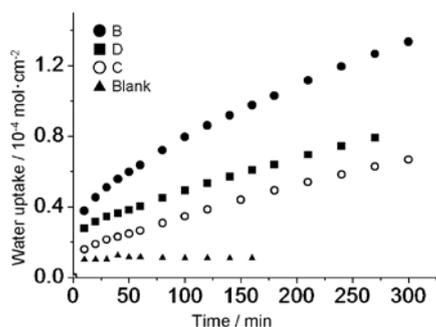


Fig.2 作製したガラスの 25°C 飽和水蒸気下での重量増加。

なお、A は冷却によりガラスに亀裂が入り、表面積一定のサンプルの作製が困難だったため未測定である。C と D の比較より、無溶

媒アルコール縮合法で作製したガラスの方が、無水酸塩基法で作製したガラスより耐水性が向上することが分かった。これは、加水分解の際の塩酸触媒の発生が抑えられ、耐水性が向上したと考えた。B と D を比較すると、フェニル亜リン酸を出発原料として用いると、耐水性が向上することがわかり、計算による予測と一致した。また、 Al^{3+} のドーピングにより耐水性が向上することも確認した。

こうした作製法はリン酸を多量にかつ均一に含む材料の作製を可能にするとともに、出発原料の選択による構造制御を容易にすることから、リン酸をプロトン供与体とする燃料電池用電解質膜 (プロトン伝導体) への応用も期待される。

近年の燃料電池用電解質膜に求められる新たな条件として、①低温領域 (室温~100°C) だけでなく中温領域 (100~200°C) でも高イオン伝導 ($>1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を与えること、②中温領域での化学的耐久性を有すること、などが挙げられており、これらを満たすプロトン伝導体は非常に期待されている。

本研究ではリン酸塩ベースの有機無機ハイブリッド材料を作製し、熱分析や電気化学インピーダンス測定 (以下 EIS 測定) の結果に基づいて中低温領域でのプロトン伝導体としての応用可能性について検討も行った。

リン酸化合物である vinylphosphonic acid (以下 VPA)、アルコキシシラン化合物である diethoxymethylvinylsilane (以下 DEMVS)、3-methacryloxypropyldiethoxymethylsilane (以下 MDEMS) を出発原料に用いた。まず、VPA と DEMVS を 90 °C の N_2 雰囲気下で 60 分攪拌加熱した。さらに MDEMS を加えて同じ条件で 30 分攪拌加熱することで粘稠な前駆体溶液を得た。続いて重合開始剤 Irgacure754 を前駆体溶液に重量比で約 0.3 wt% 添加して攪拌した。これを PDMS (polydimethylsiloxane)

の鑄型に流し込んで UV 光（出力 500W 高圧水銀灯）を 60 分照射して硬化させ、最終的に透明でクラックのない独立膜 (Fig. 3) を得ることができた。

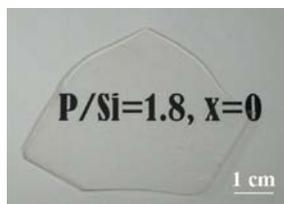


Fig. 3 Photograph of a hybrid membrane

Fig. 4 に温度一定条件 (25 °C) でのハイブリッド膜 (A) P/Si=1.8, x=0 と (B) P/Si=1.8, x=0.2 の伝導度の湿度依存性 (40~95 %RH) を調べた結果を示す。電気伝導度は湿度に依存し、高い湿度ほど高い値を与えた。この結果から、本研究で作製したハイブリッド膜は膜内部の水分量に大きく依存する典型的なプロトン伝導体であることが明らかとなった。

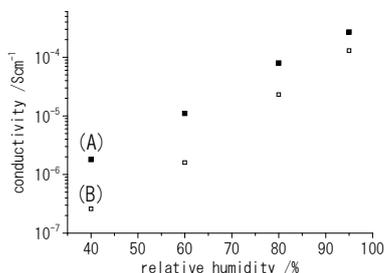


Fig. 3 Relative humidity dependences of conductivities of hybrid membranes at 25 °C: (A) P/Si=1.8, x=0 and (B) P/Si=1.8, x=0.2

Fig.5 に湿度一定条件 (80 %RH) での温度依存性 (15~85 °C) を調べた結果を示す。電気伝導度は温度に依存して高くなり、のハイブリッド膜 (A)は最大で $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (85 °C、80 %RH) の値を与えた。ハイブリッド膜 (A)、(B)の温度依存性の結果をアレニウスの式に基づいて解析したところプロトン伝導における活性化エネルギーは $E_a \approx 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、過去に報告されているプロトン伝導体と同程度 ($14 \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) であった。

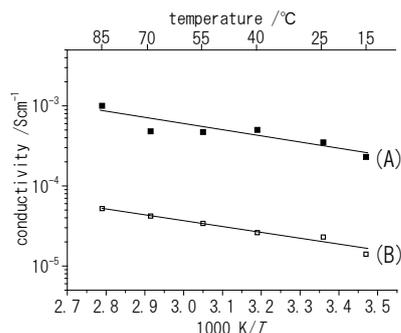


Fig. 5 Temperature dependences of conductivities of hybrid membranes under 80 %RH: (A) P/Si=1.8, x=0, (B) P/Si=1.8, x=0.2

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

[1]Tokuda Y, Oku S, Yamada T, Takahashi M, Yoko T, Kitagawa H, and Ueda Y

"Structure manufacturing of proton-conducting organic-inorganic hybrid silicophosphite membranes by solventless synthesis"

J. Mater. Res., 26, 796-803 (2011). 査読有

[2]Tokuda Y, Tanaka Y, Takahashi M, Ihara R, and Yoko T

"Silicophosphate/silicophosphite hybrid materials prepared by solventless ethanol condensation"

J. Ceram. Soc. Japan, 117, 842-846 (2009). 査読有

[学会発表] (計 7 件)

[1]山本泰河・徳田陽明・正井博和・横尾俊信

「有機-無機ハイブリッド低融点ホウリン酸塩系ガラスの無溶媒合成」 2011 年日本セラミックス協会年会 2011/3/16 静岡県

[2]徳田陽明,西岡 聡,正井博和,上田義勝,高橋雅英,古屋仲秀樹,横尾俊信「チタノリン酸塩系有機-無機ハイブリッド材料の中低温・無加湿条件下でのプロトン伝導特性」2011/3/30 神奈川県

[3]西岡聡史,徳田陽明、高橋雅英、上田義勝、横尾俊信「チタノリン酸塩系有機-無機ハイブリッド膜の作製とプロトン伝導性」日本セラミックス協会第 49 回セラミックス基礎科

学討論会 2011/1/11 岡山県

[4]品川正志、徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信「有機-無機ハイブリッドポリシロキサンガラスの軟化特性制御に関する研究」日本セラミックス協会 2010 年年会 2010/03/22 東京都

[5]奥聡志、徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信、山田鉄兵、北川宏「ケイリン酸塩系有機無機ハイブリッド薄膜の無溶媒合成とその応用」日本セラミックス協会第 47 回セラミックス基礎科学討論会 2009/01/08 大阪府

[6]徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信「無溶媒縮合法による有機修飾酸化物交互共重合体の合成と応用」第 49 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 2008/11/27 宮城県

[7]奥聡志、徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信「有機無機ハイブリッドケイリン酸塩膜の無溶媒合成およびプロトン伝導特性の評価」粉体粉末冶金平成 20 年度春期大会 2008/05/27 東京都

[その他]

ウェブサイト

<http://noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横尾 俊信 (YOKO TOSHINOBU)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90158353

(2) 研究分担者

高橋 雅英 (TAKAHASHI MASAHIDE)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20288559

徳田 陽明 (TOKUDA YOMEI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：30372551

(3) 連携研究者

なし