

# リン酸亜鉛ガラス/ベンゾイミダゾールからなる ハイブリッド材料の電導度の組成依存性

(名古屋工業大学大学院) ○大稲高裕, 半田圭, 森川博史,  
前田浩孝, 中山将伸, 春日敏宏  
(セントラル硝子株式会社) 都築達也

Compositional dependence of proton conductivities of anhydrous hybrid materials derived from zinc phosphate glass and benzimidazole

(Nagoya Institute of Technology) ○Takahiro OINE, Kei HANDA, Hiroshi MORIKAWA,  
Hirotaka MAEDA, Masanobu NAKAYAMA, Toshihiro KASUGA

(Central Glass Co., Ltd.) Tatsuya TSUZUKI

問合せ先 : kasuga.toshihiro@nitech.ac.jp

## 1. はじめに

近年、固体高分子型燃料電池 (PEMFC) は、自動車・家庭用エネルギー変換機器として注目されている。ただし、十分な出力を得るためには加湿が必要であり、また燃料電池システムの小型化が課題として挙げられている。さらに、作動温度が 80°C 以下であるため CO 被毒の問題がある他、多量の Pt 電極触媒が必要となる。これらの課題は、中温域(100~200°C)、無加環境下で作動できるプロトン伝導体を使用することで解決されると期待される。100°C 以上で高いプロトン伝導性を示す物質としてイミダゾールやベンゾイミダゾールがあるが、中温域では液体であり、かつ、揮発性を示すため、単味で電解質として用いることはできない。

当研究室では、ベンゾイミダゾールとリン酸、および  $Zn^{2+}$  イオンの反応性を利用し、200°C 付近まで熱的に安定で、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$  S/cm 程度の電導度を示すハイブリッド材料 (ZPG/BIm) の開発に成功している<sup>[1]</sup>。ベンゾイミダゾールとリン酸亜鉛ガラスから作製するこの材料の組成などを最適化することで、プロトン導電率の向上や反応メカニズムの考察の一助となる。本研究では、亜鉛の含有量を変化させたガラスを用いてハイブリッド材料を作製し、組成と材料特性との関係を調査した。

## 2. 実験

$xZnO-(100-x)P_2O_5$  ( $x=40, 50, 60$ )組成のガラスを熔融法により作製し、10  $\mu m$  以下に粉砕した。各ガラス粉末とベンゾイミダゾール(キシダ化学)を 1:5 の重量比で混合し、170°C で 1 d 熱処理を行い、ハイブリッド材料を作製した(試料名称: xZPG/BIm)。

得られた試料の電導度を交流インピーダンス法を用いて測定したバルク抵抗値から、活性化エネルギーをアレニウス式により算出した。さらに XRD や  $^{31}P$  MAS-NMR、TGA から、組成が材料特性に与える効果について考察した。

## 3. 結果と考察

熱処理を行うことにより、各試料中のガラス粉末は完全に溶解し、粘稠性を示す透明

な物質となった。どの試料も室温まで冷却すると、透明のまま固化した。また、得られた試料は空气中、室温で放置してもほとんど吸湿性を示さなかった。

XRD パターンを測定した結果、材料中にはベンゾイミダゾールに帰属されるピークは確認されなかった。このことから、ベンゾイミダゾールは熱処理を行うことでリン酸亜鉛ガラスと反応し、非晶質相を形成していると考えられる。一方、60ZPG/BIm にてベンゾイミダゾールとは異なるピークが新たに見られた。TG 曲線より、各試料ともベンゾイミダゾール単体と比較して熱安定性が向上した。<sup>31</sup>P MAS-NMR スペクトルを測定した結果、これらの試料間でピークシフトなどは確認されなかったことから、リン酸グループの状態に大きな変化はないと考えられる。

Fig. 1 に各試料の電導度の温度依存性を示す。作製したハイブリッド材料において、ベンゾイミダゾール単体では極めて低い電導度である 180°C 以下においても  $10^{-7}$  S/cm<sup>-1</sup> 以上(150°C)の電導度を示し、190°C 以上において 40ZPG/BIm や 50ZPG/BIm では単体の数値を上回った。また、各試料間で電導度は亜鉛の含有量が増加するごとに低下し、活性化エネルギーは増大した。

イミダゾール系分子は Zn<sup>2+</sup> イオンと反応しクラスターを形成すると報告されている<sup>[2]</sup>。この種のクラスターの形成が材料の熱安定性の向上に寄与したと思われる。60ZPG/BIm では、豊富に存在する Zn<sup>2+</sup> イオンにより、多数のクラスターが形成され、それらが周期的に配列したために XRD パターンにおいてピークが見られたと考えられる。

また、ベンゾイミダゾールはイミダゾールと同様に分子の回転により、近接のベンゾイミダゾールにプロトンを供給・伝導すると考えられ、リン酸グループへのプロトンドナーとアクセプターとしても働くと期待される。40ZPG/BIm や 50ZPG/BIm では、このようなプロトンダイナミクス効果により、電導度が向上した可能性がある。しかし、Zn<sup>2+</sup> イオンとクラスターを形成したベンゾイミダゾールは分子回転によるプロトン伝導がおこりにくくなり、その結果として、亜鉛の含有量が増加すると電導度や活性化エネルギーが低下すると推測される。

180°C 以下ではベンゾイミダゾールによる伝導はほとんど寄与しない温度域であり、リン酸グループが伝導に寄与していると考えられる。ただし、活性化エネルギーが 80 kJ/mol 以上と高く、材料中のリン酸は、亜鉛やベンゾイミダゾールによって、拘束された状態であると考えられる。

これらのベンゾイミダゾールと Zn<sup>2+</sup> イオンあるいはリン酸グループとの相互作用が、材料の熱耐久性や伝導メカニズムに影響を及ぼすと考えられる。

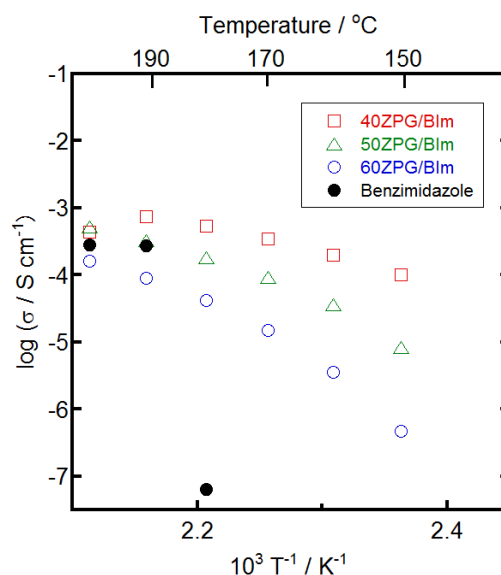


Fig. 1. Temperature dependence of electrical conductivities for the hybrid materials.

[1] Kato H, Kasuga T; *Mater. Lett.*, **2012**, 79, 109-111.

[2] Bertrán J. F. *et al* ; *J. Solid State Chem.*, **1999**, 147, 561-564.