分相性ポーラスガラス内表面吸着水の電気伝導挙動

笠井 卓也,^a 山崎 和子,^a 有坂 暁雄,^a 長澤 浩,^b 雨宮 隆,^c 伊藤 公紀^{c,*}^a 横浜国立大学 大学院工学府 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7 総合研究棟 E605)^b 株式会社ミカサテクノ (〒540-0034 大阪市中央区島町 2-4-12)^c 横浜国立大学 環境情報研究院 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7 総合研究棟 E605)

Electric Conduction Behavior of Adsorbed Water in Inner Surface of the Phase-Separating Porous Glasses

Takuya KASAI,^a Kazuko YAMASAKI,^a Akio ARISAKA,^a Hiroshi NAGASAWA,^b Takashi AMEMIYA,^c and Kiminori ITOH^{c,*}^a Graduate School of Engineering, Yokohama National University

(General Research Bldg.E605, 79-7 Tokiwa-dai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan)

^b Mikasa NanoTechno Co., LTD. (2-4-12 Shima-machi, Chuo-ku, Osaka 540-0034, Japan)^c Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University
(General Research Bldg.E605, 79-7 Tokiwa-dai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan)

* Corresponding author: itohkimi@ynu.ac.jp

ABSTRACT

Porous glass made by phase separation shows large surface area due to the jungle gym structure and high chemical activity due to silanol groups. We performed electrochemical and gravimetric characterization of the adsorbed water in inner surface of porous glass under controlled humidity. Cyclic voltammograms obtained were explained in terms of the electrical resistance of adsorbed water containing H_3O^+ attributed to silanols and electrochemical reactions at the surface of sputter-deposited Au electrodes. The resistivity at relative humidity of 77% was ca. $10^4 \Omega$ which was estimated to be 10^4 – 10^8 times smaller than that of silica glass slides. This result corresponds well to the conclusions from surface area value calculated from pore size measurement and gravimetry of adsorbed water.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Porous Glass, Cyclic Voltammogram, Surface Area, Gravimetry

1. 緒 言

分相性ポーラスガラスは、連通孔と呼ばれる細孔構造と均一な細孔径を有する多孔質ガラスの一種である¹。比表面積が大きく、表面はシラノール基に覆われているため、高い親水性の活性を持つ。そのため、水分子が吸着しやすく、毛管現象によって表面が水層で覆われやすい。また、シランカップリング剤を用いて、新たに親水基・疎水基の導入や、他有機分子・金属とのバインダーとして、アミノ基・エポキシ基・メルカプト基などの化学修飾を付与することもできる。

現在のところ、化学分野ではHPLC用の充填材として²、バイオ分野ではオリゴ固相合成用の担体として優れた機能を発揮している³。一方、センサ素子のような工業用途を考えた場合、必ず電気的な評価が必要とされるが、分相性ポーラスガラスの電気的な特性評価は一部行われているものの⁴、純粋なシリカで骨格が形成された分相性ポーラスガラスの特性評価は今まであまり行われていない。

分相性ポーラスガラスは大きな比表面積を持つため、表面で生じる物理的・化学的過程をより敏感に追跡することができる。そのため反応を増幅して検知するアンプのように捉えることもできる。本稿では、このような性質を生かし、純粋なシリカ骨格から構成される分相性ポーラスガラスの基本的な電気的性質を明らかにするこ

とを目的に、まず相対湿度に依存する内表面の吸着水量に対する電気化学的挙動を調べた。

その結果、単に吸着水が増加することでガラス内表面の伝導度が増加するというこれまでの考え方を掘り下げ、吸着水量と加えた電圧に対応して伝導機構が異なる点や、伝導に十分なシラノール基の解離には、ある一定量の吸着水量が必要であることを確認することができた。

2. 実 験

母材ガラスは、 SiO_2 62.5 wt%, B_2O_3 27.3 wt%, Na_2O 7.2 wt%, Al_2O_3 3.0 wt% の組成比になるように珪砂、ホウ砂等の原料を白金坩堝で1500°Cに熱して融解して得た⁵。その母材ガラスを平均細孔径6.8 nmになるように、550°Cの電気炉で24 h熱処理して、ほぼ純粋なシリカから成る骨格と、ホウ酸とアルカリ成分から成る可溶層に分相させた。可溶相は酸でエッチングして多孔質にした。孔径と細孔容積、空孔率は水銀ポロシメーター (株式会社 島津製作所 Auto. PoreIV9500V1.09) で測定した (Table 1)。形状は10 mm四方、厚み1 mmの板状である。

電気化学測定には、関数発生器 (nF WF1973) とポテンシostat (HOKUTO DENKO HAL3001) を用い、サイクリックボルタンメトリー (CV) を得た。本稿での主な興味の対象が、電極反応よりもガラス表面の伝導であ

Table 1. Relevant properties of the porous glass employed.

Average Pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Porosity (%)
6.8	0.28	34

Figure 1. Schematic view of the porous glass specimen having Au electrodes at the top and the bottom surfaces. **Figure 2.** Porous inner surface structure after 130°C heat treatment. Silanols are bound to first-H₂O-layer by hydrogen bonds: hatched area is skelton of porous glass, dotted lines are hydrogen bonds.

るため、板状試料の裏表に設けた金電極一対（サイズ 5 mm × 5 mm）による二電極系で電気化学測定を行った (Fig. 1).

電極作製にはスパッタリング装置 (SANYU DENSHI SC-701) を用いた。予備実験により、最大の電流値を与える膜厚を求めたところ 200–300 nm だったので、以後この膜厚を用いた。

吸着水の重量測定には電子天秤を用いた。湿度制御には、飽和塩法を用い、2 種類の相対湿度 (%RH) を得た。20%RH に対しては塩化リチウム、77%RH に対しては硝酸カリウムを用いた。温度は 23 ± 2°C に保った。温湿度は EXTECH INSTRUMENTS 445815 で記録した。

前処理として、表面の吸着水を除去するため、電極を設けた試料を 130°C 以上のホットプレート上で 1 h 乾燥した。この乾燥温度では表面に 1 次水までが残っている状態であり、2 次水以降は除去されている。ここで 1 次水とは、シラノール基に水分子が 1 層水素結合している状態 (Fig. 2) であり、2 次水とは 1 次水の上に更に水分子が水素結合している状態をいう。

3. 結果と考察

3.1 ポーラスガラスの電気的等価モデル

分相性ポーラスガラスは Fig. 3(A) のようなジャングルジム構造を持ち¹、内表面の曲率半径も + 数 nm ~ - 数 nm と符号を変える。しかし、内表面は全て連結しているので、電気的には Fig. 3(B) のような平面が折りたたまれた

Figure 3. The jungle gym structure of the porous glass (A), its folding sheet structure model (B), and an equivalent circuit (C) where R_s is the solution resistance and R_c is the charge transfer resistance. **Figure 4.** Cyclic voltammograms for the porous glass specimen (cf. Fig. 1) under different relative humidity values: 77%RH (A) and 20%RH (B). Scan range was ±5 V, and scan rate was 333 mV/s.

構造と等価である。そこで等価回路を Fig. 3(C) のように考える。 R_s は内表面の電気抵抗、 R_c は電極抵抗である。 R_s は、実際は骨格組成・表面の吸着水・電極間距離に依存するが、今回の実験系では内表面上の吸着水による抵抗値が最も低いため、電気的挙動のほとんどはこの抵抗値に依存している。そのため R_s は内表面の電気抵抗と捉えて差し支えない。両面の金電極は、表面吸着水と接している部分で電極反応に与ることになると考えられる。

3.2 電流電圧特性

77%RH と 20%RH において走査範囲 ±5 V、走査速度 333 mV/s で電圧を走査した場合の電流–電圧曲線を Fig. 4(A) と (B) に示す。(A) は 77%RH、(B) は 20%RH を示す。(A) では、±0.3 V の範囲内で電流がほとんど変化せず、±1.6 V にピーク電流 75 μA が現れ、±2.3 V 付近で電流が増加し始めるボルタモグラムが得られた。これは金電極を用いた 3 電極系の硫酸溶液の CV⁶ を参考に解釈す

Figure 5. Temporal change of Cyclic voltammograms for the porous glass specimen (cf. Fig. 1) under 80%RH from dry to wet state: measurement made at 242, 842, 1622, 3302, and 12842 s.

ることができる。±0.3 V の範囲では電気二重層への充電、±1.6 V ではアノードで酸素の吸着、カソードで酸素の脱着、±2.3 V 以降では主に、アノードで酸素の酸化、カソードで酸素の還元と水素の還元が生じたと考えられる。また、酸素の還元によって生じる過酸化水素とその酸化還元もボルタモグラムに寄与していると思われる。一方 (B) ではオーミックな関係に近い CV が得られた。電流値は (A) の 10000 分の 1 程度であった。(A) と (B) の関係を調べるために、乾燥直後のサンプルを 80%RH の雰囲気中に静置し、PG 内表面に吸着していく過程を走査範囲 ±2.5 V、走査速度 167 mV/s の条件で走査した CV の径時変化の結果を Fig. 5 に示す。Figure 4 と 5 では走査範囲が異なるため、連続走査した場合、±2.5 V 以上の電圧時の電解電流によって発生する酸素や水素の溶液への溶解量に大小の違いがある可能性もあるが、基本的には同様の CV が得られる。Figure 5 では、測定開始初期の 242 s 後から CV の形状がほとんど変化しなくなる 12842 s 後までの CV の径時変化の中で、842 s 程度から現れ始めた金電極への酸素吸脱着のピークは、1622 s、3302 s へと進むにつれピークの形状が明瞭になり、且つピーク位置が図中矢印で示す方向へ変化した。このことから、Fig. 4(B) では Fig. 4(A) と比べて R_s が非常に大きいため、IR 効果も大きくなり、印加電圧が酸素吸脱着のピークに達していないと同時に、水の電気分解も生じていないと考えられる。

平面ガラスの表面吸着水と表面伝導の関係論を論じた論文⁷では、Fig. 4 の (B) に類似した直線的な電流電圧特性について、水の電気分解で説明しているが、本稿の結果によれば、実際に起きている電極反応は水の電気分解以外、つまり酸素吸脱着、酸素の還元、過酸化水素の生成と分解等であることが分かる。また、電極が不活性でない場合は、電極自身の酸化と還元も含まれていると考えられる。このように、単に表面伝導と言っても、そのプロセスは相対湿度に依存して変化することが確認された。更に、電流の原因、つまり電荷の流れの正体を考察する。分相性ポーラスガラスは、ほぼ純粋な SiO_2 からなるので、表面で電荷のキャリアとなり得るのは、シラノール基が解離して生ずる H^+ と吸着水から生成する H_3O^+ のみである。

Figure 4 に示した 20%RH 時と 77%RH 時の差は、表面に存在する H_3O^+ 量の差による R_s の違いを反映していると考えられる。

Figure 6. Temporal changes in the current and in the amount of adsorbed water under 30%RH. The values of current were sampled at 5 V during continuous cyclic voltammetry (scan range ±5 V and scan rate 333 mV/s).

Figure 7. Changes in the current as a function of the amount of adsorbed water. The data are the same as Fig. 6.

また、平面ガラスにおいては、吸着水層は 50%RH まではほとんど形成されず、50%RH～85%RH で数層～数十層に成長し、85%RH 以上では急激に層数が増加することが報告されている⁸。従って、50%RH では十分な電流が観測されておらず⁹、Fig. 4 の結果と一致している。

3.3 吸着水量と電流値の関係

室内約 30%RH における、電流値と吸着水重量の経時変化を Fig. 6 に示す。電流値は、±5 V の電圧走査時（走査速度 333 mV/s）に、電圧が 5 V の時の値として得た。また、Fig. 6 の結果から求めた、吸着水量と電流値の関係を Fig. 7 に示す。

Figure 6 において、吸着水量が短時間で増加するのに対し、電流値は S 字状に変化している。Figure 6 と 7 から分かるように、飽和値（約 5.4 mg）の半分近くの吸着水量（約 2.7 mg）になるまで十分な電流値が得られない。 H_3O^+ 量が R_s を決めていることを考えると、この結果は、 H_3O^+ 量が吸着水量に比例せず、吸着水量に対して下に凸の形で増加することを示していると考えられる。この現象に関して、ここでは次のように解釈した。

後述の表面積の見積もりの議論のように、吸着水量 2–3 mg 程度では吸着水層が 1 層分であると仮定する。すると、前処理の 130°C での乾燥において、 SiO_2 表面には 1 次水までが残るため、吸着水と合わせても、表面には 2 層程度の吸着水が存在することになる。ここで、超純水の体積抵抗 $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ と水の直径 0.38 nm を用いて計算された Fig. 3(B) に超純水が 2–3 層（厚み約 1 nm）吸着した場合の抵抗値 $3.6 \times 10^7 \Omega$ と、Fig. 7 の水分子の厚み 2–3 層と

見積られる吸着水量に対する電流値 $1\ \mu\text{A}$ から計算された抵抗値 $2 \times 10^{-7}\ \Omega$ を比較すると、同程度になり、2–3 層でほとんど電流が流れないのは、シラノール基からの H^+ の遊離が十分に進まず、ほぼ超純水に近い組成であることが考えられる。層数が進むにつれ、解離が進み、 R_s が低下するため、電流が流れるようになると考えられる。

3.4 表面積と電気抵抗

ポラスガラスの大きな表面積は、Fig. 3(B) のモデルと Fig. 4 の CV 結果が示すように、大きな伝導度を与える。伝導度は表面積に比例すると考えられるので、表面積の評価は重要である。

まず、平均細孔径と細孔体積から表面積を求める。Table 1 の数値を用いて、細孔空間を円柱状の長い細孔で近似すると、表面積は $5.0\ \text{m}^2$ と計算される。Figure 3(B) の 1 シートは $5\ \text{mm}^2$ なので、 10^6 倍と計算される。次に、Fig. 7 において電流値が立ち上がる吸着水量を約 $2.1\ \text{mg}$ とし、これを水分子 1 層分に相当すると考えると、水分子の分子断面積 $0.125\ \text{nm}^2$ から¹⁰、表面積は $8.8\ \text{m}^2$ 、すなわち 1.8×10^6 倍と計算される。吸着水量が約 1 層分の水分子量に相当するという仮定は妥当であると思われる。

また、電流値から表面積に関する情報を得ることができ、Figure 4(A) の CV において、水の電気分解に相当する $2.3\ \text{V}$ 以上の電圧値における電流電圧曲線の傾きから、77%RH における抵抗として $8.1 \times 10^3\ \Omega$ を得る。分相性ポラスガラスに最も化学的組成の近い石英ガラスでは、表面清浄度によりその値は 4 桁以上のバラつきはあるものの、 5.2×10^8 – $1.2 \times 10^{13}\ \Omega$ という値が報告されており^{9,11}、これらの値を本試料シートサイズ (1/5 程度) にすると、ポラスガラスの倍加率は、 10^4 – 10^8 倍程度と見積もることができる。以上のことから、平均細孔径と細孔体積から求めた表面積は、Fig. 7 の電流立ち上がりの吸着水量から求めた表面積と同程度である。一方、平面石英ガラスの表面抵抗の報告値の信頼性に問題があるものの、電気抵抗の比較から求めた表面積も、同程度であると判断できる。

最後に、Fig. 4(A) の 77%RH の水分子層を 10–100 層と見積ると、これが超純水で構成されている場合、抵抗値は 9.4×10^6 – $9.4 \times 10^5\ \Omega$ となる。 $8.1 \times 10^3\ \Omega$ と比べると、約 10^2 – 10^3 倍となり、これが、シラノールの解離によって生じた H_3O^+ の効果であると考えられる。

4. 結 論

分相性ポラスガラス内表面吸着水の電気化学的な特性評価を試みた。

ポラスガラスの裏表に金電極を設けた系において、硫酸溶液中の金電極上での電極反応で解釈可能な CV が得られた。特に、77%RH のような高湿度下においては、酸素の吸脱着に相当すると考えられるピークが観測された。

CV の電流値は相対湿度に大きく依存し、また吸着水量に大きく依存した。表面抵抗値の最小値は $10^4\ \Omega$ 程度であった。これは平面ガラスに比べて 10^6 倍程度という大きな表面積によるものと考えられる。

表面伝導を担うのは、シラノール基が解離して生ずる H_3O^+ であると考えられる。その量は水の吸着量に対して下に凸の依存性を示した。この時、吸着層数が 2–3 層では超純水に組成が近くほとんど解離は進んでいないが、層数とともにシラノールの解離が進み、 H_3O^+ が増加する現象であると解釈された。

本稿で示された結果を用いて、例えば、重量測定あるいは電流測定に基づいた湿度センサを構築することが可能である。このようなセンサでは、細孔径を制御することにより、感度を変えることも可能である。

このように、分相性ポラスガラスを用いると界面現象が増幅するため、容易に表面現象が電気的手法を用いて観測できることが示され、新規材料としての分相性ポラスガラスの特徴の一つを示すことができた。

文 献

1. K. Eguchi, *Hyomen*, **25**, 184 (1987). [in Japanese]
2. H. Nagasawa, *Anal. Sci.*, **7**, 181 (1991).
3. T. Tsukahara and H. Nagasawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5**, 359 (2004).
4. M. Sugai, S. Kato, Y. Moriya, Y. Sugawara, Z. Nakagawa, and S. Nakata, *Sozai Busseigaku Zasshi*, **13**, 23 (2000). [in Japanese]
5. H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matuda, and T. Einishi, *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 301 (1984).
6. *Denki Kagaku Binran the 4th ed.*, Maruzen Company Limited, p. 164, (1985). [in Japanese]
7. S. Yamamoto, *Denkigakkaizasshi*, **77**, 316 (1957). [in Japanese]
8. I. R. McHaffie and S. Lendher, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1559 (1925).
9. H. L. Crutis, *U. S. Bureau of Standards, Scientific Paper*, No. 234 (1915).
10. *Kagaku Binran revised 5th ed. Kiso II*, Maruzen Company Limited, p. 112, (2004). [in Japanese]
11. F. Deyhimmi and J.-L. Munoz, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 803 (1984).