

1. 氏名	堀毛 悟史
2. 所属機関	京都大学大学院 理学研究科
3. 研究題目	金属イオン含有イオン液体ネットワークによる無加湿プロトン伝導体の合成
4. 研究の目的:	<p>高分子型燃料電池の普及においては、電池を構成する材料、特にプロトン(H⁺)を伝導する電解質膜の発展が不可欠である。特に車載用として湿度ゼロ、かつ 100~200°Cの環境で安定に作動する H⁺電解質膜は、作動効率の向上や貴金属触媒の低減などメリット大であるが、特性・性能の点から、未だ決定的な材料は見いだせていない。本研究ではその要求に資する新たな H⁺電解質を、イオン液体と金属イオンの分子レベルでの組み合わせによって開発する。イオン液体を構成するカチオンやアニオンを金属イオンと相互作用させ、H⁺の輸率(移動度)を向上させる。また金属イオンの導入により構造のネットワーク化を促し、材料としての成形加工性を向上させ、均一な膜の作成を行う。さらに、合成した電解質については放射光や固体 NMR など解析により、H⁺伝導機構を明らかとする。電解質に必要とされる特性の実現とともに、詳細な機構解明により、無機-有機複合 H⁺電解質の新しい物質系を提案する。</p>

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>【試料の合成手法】</p> <p>バルク試料(粉末固形)の合成においては、様々なプロトン性イオン液体や熔融塩と遷移金属塩を組み合わせ、室温における溶液攪拌法、無溶媒反応法、また 80~120°Cの温度域におけるイオノサーマル合成法を併用して行った。いずれも副生成物として水が発生するため、減圧にて取り除き、生成物を得た。目視にて不均一でない場合は、イオン液体・熔融塩と金属塩の混合比を変えることで、均一な生成物が得られるよう調整した。膜の作成においては、上述で得られたバルク試料の熱物性を鑑みた上で、分解温度より低い温度で加熱し、粘度を低くしたうえで、ドクターブレードやホットプレスを用いることで行った。</p> <p>【試料の解析、評価】</p> <p>得られたバルク試料の構造解析は粉末 X 線回折、熱分析(TGA, DSC)、放射光 X 線吸収および全散乱、固体 NMR、FT-IR、元素分析等から行った。単一の相であるかの判断は実体顕微鏡、SEM、DSC により行った。特に非晶質構造の試料が得られた場合は、リバースモンテカルロ法を用いた構造推定を実施し、実験結果との整合性を調べながら構造同定を試みた。また膜化試料についても、粉末 X 線回折、熱分析を基礎評価として用い、バルク試料と変化がないかどうかの判断を行った。プロトン伝導性評価においては、湿度・温度可変交流インピーダンス測定により実施した。作成した膜を電解質として用いた MEA の作成を行い、H₂、O₂(いずれも 100%)のガスを流通させながら電気化学測定を行うことで、プロトン輸率、開回路電圧および電流-電圧曲線の評価を行った。</p>
---	---

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

【研究の成果】

様々な組み合わせの中、亜鉛イオン(Zn^{2+})とリン酸系イオン液体の組み合わせから、無溶媒のボールミル法で良好なプロトン伝導性非晶質体が形成されることが分かった。例えば ZnO 、リン酸、 $[dema][H_2PO_4]$ (dema: ジエチルメチルアンモニウム) から得られる非晶質は、ガラス転移点 $-22^{\circ}C$ を示し、 $120^{\circ}C$ で 13.3 mS/cm のプロトン伝導度を示す。X線吸収測定より、 Zn^{2+} は 4 配位と 6 配位の混合であり、三次元構造を取っている。この試料を PTFE とともにホットプレスで膜にし、MEA を作成後、 H_2/O_2 雰囲気での輸率を測定すると、 0.96 と高い値を示した。構造のネットワーク化にともない、アニオンの可動性がなくなったことに由来する。燃料電池評価では無加湿、 $120^{\circ}C$ において開回路電圧 $0.96V$ 、最大出力 150 mW/cm^2 の値を示し、十分な電解質特性を示すことを証明した。

上記の結果を踏まえ、液体、ガラス相を含む非晶質の配位ネットワークの構造制御とプロトン伝導特性の調整を進めた。 Zn^{2+} 、リン酸、 $[dema][H_2PO_4]$ から得られるネットワークのサイズを変化させることで、プロトン伝導性および膜化に影響する粘弾性を変化できると着想し、様々な比で同様の合成を試みた。実験による構造同定に加え、リバースモンテカルロ法を用いたところ、 Zn^{2+} の量を低下させることでネットワークサイズは減少し、応じて粘度も五桁に渡って大きく変化することを確認した。一方興味深いことに、これら試料のプロトン伝導特性において大きな違いは見られず、 $120^{\circ}C$ で 10 mS/cm を超える値を示した。これらを膜として調整し、上記と同様の条件で I-V 特性を評価したところ、必ずしも伝導度と連動しない特性を得た。これは輸率、膜の密度・安定性など複数の要素が出力に影響することを示唆している。

高いプロトン伝導および多様な力学特性を示す膜が作成できることが分かったため、燃料電池電解質にとどまらず、関連する他の応用検討も行った。プロトン二次電池は、プロトンを可動イオンとする二次電池であり、作動温度範囲や出力、電圧などの種々の特性がリチウム二次電池と異なる。我々は開発してきたプロトン伝導性配位ネットワーク材料により、ロトン二次電池の全固体化を検討した。イオン液体として $[benztriazolium][H_2PO_4]$ を利用し、 Zn^{2+} と反応させたところ、一次元鎖状の構造を持つ結晶が得られた。この結晶を加熱融解、冷却させることで、高いプロトン伝導性を示すガラスが得られる (8 mS/cm 、 $120^{\circ}C$)。このガラス膜を電解質とし、電極物質にカソード MoO_3 、アノード $Cu[Fe(CN)_6]$ をそれぞれ適用した固体セルを試作し、その I-V 特性を評価した。 $25^{\circ}C$ において 55 mAh/g (@ 10 mA/g) の値を確認し、また $100^{\circ}C$ においても、出力は大きく低下したが、電力-電圧曲線は安定して得ることができた。

【結論および今後の課題】

リン酸系のプロトン性イオン液体と遷移金属イオン(特に Zn^{2+}) の組み合わせで、実用に資する無加湿プロトン伝導度、耐熱性、成型加工性を備えた新規電解質を合成できることを示した。電気化学セルに実装し、その基礎評価を行うことで、伝導特性だけではなく、ガスバリア性や電気化学的安定性も有することを確認した。

一方で、大きな課題として、材料の耐水性の低さが挙げられる。いずれも親水性が高く、水によって加水分解を起こし、安定な性能が出ないことが分かっている。今回得られた特性に加え、高い耐水性を付与できれば、広く燃料電池や電気化学触媒への実用展開が期待でき、その改良が喫緊の課題である。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

100~300°Cで作動するプロトン伝導体は有機高分子や酸化物でも設計が難しく、さらに膜加工性などの要求を満たすものは非常に少ない。今回の成果では、当該温度域で十分な伝導度及び成型加工性の両立を実現できたため、新規電解質としての当該分野への貢献は大きい。また研究を通し、金属イオンと分子が混在した非晶質系、という複雑な系であるが、その分子設計や構造解析においても明確な進展をもたらした。

7.2_社会的価値:

我が国は水素社会の実現に向けて様々な技術を開発、蓄積してきた背景と強みがある。一方でその根幹を司る材料、特に固体プロトン伝導体の設計は様々な技術の実用化のネックとなってきた。本研究では従来検討されていない金属と分子の組み合わせに着目し、ユニークな伝導体の設計指針と高い伝導特性を実証したものであり、今後ますます発展が期待される水素デバイスにおいて、その広範な実現を可能とする基盤材料技術となりうる。

7.3_研究成果:

研究論文(原著)

- Tomohiro Ogawa, Kazuki Takahashi, Sanjog S. Nagarkar, Koji Ohara, You-lee Hong, Yusuke Nishiyama, Satoshi Horike, "Coordination Polymer Glass from Protic Ionic Liquid: Proton Conductivity and Mechanical Property as Electrolyte" *Chem. Sci.* 11, 5175–5181. (2020)
- Tomohiro Ogawa, Kazuki Takahashi, Takuya Kurihara, Sanjog S. Nagarkar, Koji Ohara, Yusuke Nishiyama, Satoshi Horike, "Network Size Control in Coordination Polymer Glasses and its Impact on Viscosity and H⁺ Conductivity" *Chem. Mater.* 34, 5832–5841. (2022)
- Nattapol Ma, Soracha Kosasang, Atsushi Yoshida, Satoshi Horike, "Proton-Conductive Coordination Polymer Glass for Solid-State Anhydrous Proton Batteries" *Chem. Sci.* 12, 5818–5824. (2021)

国際会議発表

- 堀毛悟史, Coordination polymer glasses: mechanics, ionics and optics, 4th EuroMOF Conference, Sep. 14, 2021 [招待]

受賞

- 堀毛悟史, 第19回日本学士院学術奨励賞、日本学士院 (令和4年度)
- 堀毛悟史, 第19回日本学術振興会賞、日本学術振興会 (令和4年度)