

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05232

研究課題名（和文）無機-有機ハイブリッド結晶の精密構造制御による革新的プロトン伝導体の創出

研究課題名（英文）Construction of innovative proton conductors by precise structural control of inorganic-organic hybrid crystals

研究代表者

伊藤 建 (Ito, Takeru)

東海大学・理学部・教授

研究者番号：50376935

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：モリブデンやタンゲステン、バナジウムの各種ポリオキソ酸アニオンを用いて、界面活性剤やイオン液体のカチオンと無機-有機ハイブリッド結晶を合成した。対カチオンの種類や結晶化条件を変化させてハイブリッド結晶の組成や構造を精密に制御し、プロトン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンなどをハイブリッド結晶中に導入することに成功した。これらは、室温～200℃の温度領域でプロトン伝導性を示し、燃料電池などの固体電解質として期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた無機-有機ハイブリッド結晶は、いずれも世界的に唯一無二の化合物であり、学術的意義は非常に高い。良好なプロトン伝導性を発現するハイブリッド結晶も得られており、現行の燃料電池の性能向上、次世代型燃料電池の創出に貢献できると期待される。熱安定性の向上など更なる性能向上がなされれば実装化なども視野に入ってくるので、環境負荷低減型の社会の実現へ向けて社会的波及効果も大きいといえる。

研究成果の概要（英文）：Polyoxometalate inorganic cluster anions were hybridized with cationic surfactants and ionic-liquids to obtain several inorganic-organic hybrid crystals. The composition and structure of the hybrid crystals can be precisely controlled by changing the organic cations and crystallization conditions. Proton, magnesium, and calcium ions were successfully introduced into the hybrid crystals. These hybrid crystals were conductive at 298 to 573 K, which could possibly be applicable to new solid electrolytes for fuel-cell and post lithium-ion batteries.

研究分野：材料化学（クラスター分子を用いた無機-有機ハイブリッド材料の創製と機能発現）

キーワード：無機-有機ハイブリッド ポリ酸 界面活性剤 イオン液体 結晶 プロトン伝導性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、省エネルギーや環境負荷低減の観点から今後の需要増が見込まれるが、有望とされる水素-酸素燃料電池では、基幹材料であるプロトン伝導体の高性能化が必要である。現行では Nafion® などの高コストな高分子プロトン伝導体を中心であるが、作動条件が 100°C 以下の水分子共存下に限られるため、加湿器が必要になる。また、電極や触媒に用いる白金が高価で劣化しやすい。とくに車載向けの用途では、100°C 以上の低加湿条件下で機能するプロトン伝導体が必須であるが、実用化されている材料はない。100°C 以上の低加湿条件下で作動する高性能プロトン伝導体を開発できれば、現行の燃料電池の性能向上、および車載向けの用途の実用化に向けて大きく寄与できる。

高プロトン伝導性を示す材料として無機クラスターであるポリ酸アニオン（ヘテロポリ酸）があるが、加湿条件下ではサンプルが溶解してしまう。ポリ酸をポリマーと複合化して高プロトン伝導性（ $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ）を発現した例もあるが、分子・原子レベルでの精密な材料の設計・制御は困難であり、耐久性などに問題があり実用化には至っていない。

代表者らは、ポリ酸アニオンを伝導性成分、界面活性剤などの有機カチオンを用いて、伝導性ハイブリッド結晶を合成してきた。これは伝導性発現に有利な層状構造やトンネル構造を有し、100°C 以上の低加湿条件下でプロトン伝導性（ $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ）を発現することを見出している。

2. 研究の目的

本研究では、界面活性剤やイオン液体カチオンを用いてポリ酸ハイブリッド結晶を合成し、プロトン含有量と伝導パスの配列を精密に制御して、100°C 以上の低加湿条件下で高プロトン伝導性を発現させることを目的とした。

3. 研究の方法

pH を制御したバナジウムやモリブデンの各種ポリオキソ酸、もしくはポリタングステン酸水溶液へ界面活性剤もしくはイオン液体溶液を加え、ハイブリッド結晶を合成した。界面活性剤およびイオン液体の種類や結晶化条件を精密に制御して、単結晶を得た。得られた単結晶について X 線構造解析を行った。また、室温 \sim 200°C で交流インピーダンス測定を行い、プロトン伝導性を検討した。

4. 研究成果

使用する界面活性剤や合成・結晶化の条件を検討することにより、ポリ酸アニオンの分子構造と結晶の化学組成を精密に制御し、これまでにないハイブリッド結晶の合成に成功した。バナジウムのポリ酸アニオンとアミン系界面活性剤を用いた場合には、ポリ酸アニオン 1 個あたりのプロトンの数を 0、1、2 個と制御して無機-有機ハイブリッド結晶に組み込む方法を確立した（図 1）¹⁾。これらのプロトン含有型無機-有機ハイブリッド結晶の伝導性を、交流インピーダンス法により評価した。200 °C、無加湿条件下で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーのプロトン伝導性を示した。

イオン液体カチオンを用いてバナジウムのポリ酸アニオンとハイブリッド結晶を合成した場合には、カルシウムイオンおよびマグネシウムイオンをハイブリッド結晶中に組み込むことができた（図 2）²⁾。80 °C、加湿条件下ではあるが、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの良好なプロトン伝導性を発現した。プロトン伝導にはカルシウムイオンやマグネシウムイオンが関与していると示唆され、燃料電池向けプロトン伝導体のみならず、ポストリチウムイオン型二次電池向けの部材としても利用できる可能性がある。

タングステンのポリ酸アニオンとアミン系界面活性剤を用いた場合は、ハニカム状にポリ酸アニオンが配列した 1 次元トンネル構造をもつ無機-有機ハイブリッド結晶が得られた（図 3）³⁾。アミンの遊離性プロトンに起因するプロトン伝導性はそれほど高くはなかったが、加湿によりプロトン伝導率が 2 ケタ程度向上する（ $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ オーダー、40 °C）ことを見いだした。加温することによりプロトン伝導性の更なる向上が期待される。

ユーロピウムなどの希土類含有型ポリ酸とアミン系界面活性剤を用い

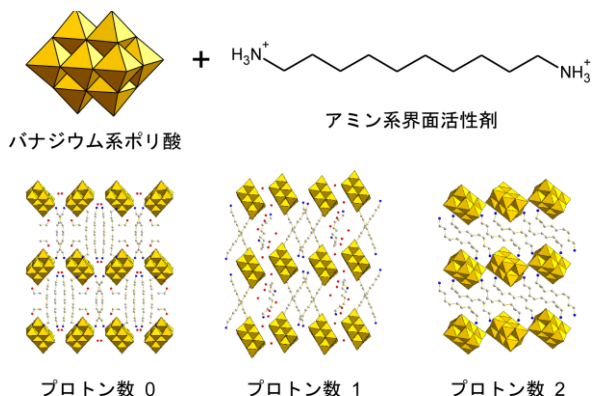


図 1 バナジウム系ポリ酸とアミン系界面活性剤によるハイブリッド結晶

た場合も、層状構造をもつハイブリッド結晶を合成できた。元素分析を含めた構造決定の結果プロトンを含むことが明らかとなった⁴⁾。この無機-有機ハイブリッド結晶についても、200 °C付近まで安定なので、中温領域 (> 100 °C) での高プロトン伝導性の発現が期待できる。

モリブデンのポリ酸アニオンを用いた場合には、溶液中に存在するルビジウムやセシウムなどのアルカリ金属イオンを層間に取り込んだハイブリッド結晶を合成できた⁵⁾。これらのアルカリ金属イオン含有型ハイブリッド結晶は、イオン伝導体として電池向けの部材や、放射性ルビジウム・セシウムイオンの吸着剤などへ応用できると期待される。

以上、種々のポリ酸ハイブリッド結晶を組成と構造を精密に制御して合成することに成功した。得られた結晶の構造解析から、結晶化条件と組成・結晶構造の相関を明らかにしつつある。またプロトン伝導性の評価を行った。良好なプロトン伝導性を示すものあり、燃料電池向け部材として有望な材料を見出した。タングステンやモリブデン系のポリ酸が熱安定性が高いことが示唆されたことから、100 °C以上の中温・低加湿条件下で高プロトン伝導性を発現する材料の設計指針を得ることができた。

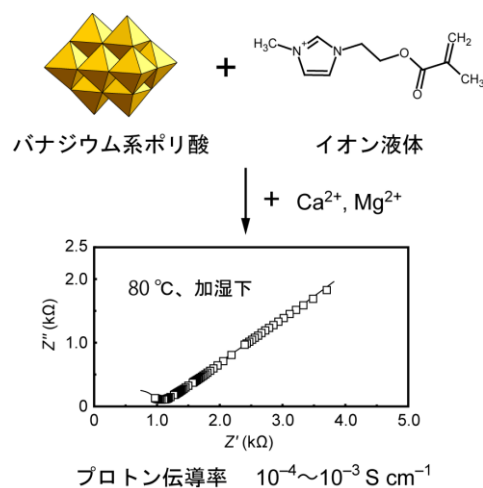


図2 バナジウム系ポリ酸とイオン液体によるハイブリッド結晶

[参考文献]

1) Y. Kiyota, T. Kojima, R. Kawahara, M. Taira, H. Naruke, M. Kawano, S. Uchida, T. Ito, “Porous Layered Inorganic-Organic Hybrid Frameworks Constructed from Polyoxovanadate and Bolaamphiphiles”, *Cryst. Growth Des.*, **21**, 7230–7239 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01077>

2) Y. Kiyota, S. Ono, K. Sasaki, N. Tamai, H. Sugimoto, Y. Okamura, S. Koguchi, M. Higuchi, Y. Nagase, N. Shinyashiki, S. Uchida, T. Ito, “Inorganic-Organic Hybrid Crystals Derived from Polyoxovanadate and Ionic-Liquid toward Promising Conductive Materials”, *ChemNanoMat*, e202400188 (2024). <https://doi.org/10.1002/cnma.202400188>

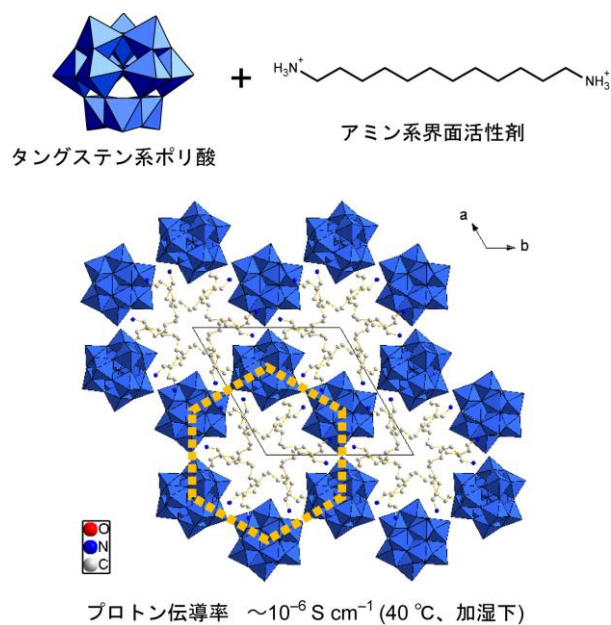


図3 タングステン系ポリ酸とアミン系界面活性剤によるハイブリッド結晶

3) H. Ikuma, S. Aoki, K. Kawahara, S. Ono, H. Iwamatsu, J. Kobayashi, Y. Kiyota, Y. Okamura, M. Higuchi, T. Ito, “An Inorganic-Organic Hybrid Framework Composed of Polyoxotungstate and Long-Chained Bolaamphiphile”, *Int. J. Mol. Sci.*, **24**, 2824 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24032824>

4) R. Ishibashi, R. Koike, Y. Suda, T. Kojima, T. Sumi, T. Misawa, K. Kizu, Y. Okamura, T. Ito, “Lanthanide-Containing Polyoxometalate Crystallized with Bolaamphiphile Surfactants as Inorganic-Organic Hybrid Phosphors”, *Inorganics*, **12**, 146 (2024). <https://doi.org/10.3390/inorganics12060146>

5) J. Kobayashi, K. Shimura, K. Mikurube, S. Otake, T. Matsumoto, E. Ishikawa, H. Naruke, T. Ito, “Polyoxomolybdate Layered Crystals Hybridized with a Heterocyclic Surfactant: Syntheses, Pseudopolymorphism and Introduction of Metal Cations”, *Materials*, **15**, 2429 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15072429>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 H. Ikuma, S. Aoki, K. Kawahara, S. Ono, H. Iwamatsu, J. Kobayashi, Y. Kiyota, Y. Okamura, M. Higuchi, T. Ito	4. 巻 24
2. 論文標題 An Inorganic-Organic Hybrid Framework Composed of Polyoxotungstate and Long-Chained Bolaamphiphile	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 2824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms24032824	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Jun, Shimura Keisuke, Mikurube Keisuke, Otobe Saki, Matsumoto Takashi, Ishikawa Eri, Naruke Haruo, Ito Takeru	4. 巻 15
2. 論文標題 Polyoxomolybdate Layered Crystals Constructed from a Heterocyclic Surfactant: Syntheses, Pseudopolymorphism and Introduction of Metal Cations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2429 ~ 2429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15072429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kiyota Yoshiki, Kojima Tatsuhiro, Kawahara Ryosuke, Taira Minako, Naruke Haruo, Kawano Masaki, Uchida Sayaka, Ito Takeru	4. 巻 21
2. 論文標題 Porous Layered Inorganic/Organic Hybrid Frameworks Constructed from Polyoxovanadate and Bolaamphiphiles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7230 ~ 7239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c01077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Rehan Kanwar, Asma Maliha, Misawa Toshiyuki, Ito Takeru, Sokolov Andrei, Sher M., Tirmizi Syed Ahmad, Sohail Manzar	4. 巻 1254
2. 論文標題 Synthesis, characterization, and magnetic / electrochemical properties of Wells-Dawson polyoxometalate containing Ni (II) counter-ion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 132331 ~ 132331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2022.132331	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mihara Ayaka, Kojima Tatsuhiro, Suda Yoriko, Maezawa Kyoka, Sumi Toshiyuki, Mizoe Naoyuki, Watanabe Ami, Iwamatsu Hironori, Oda Yoshiki, Okamura Yosuke, Ito Takeru	4. 巻 25
2. 論文標題 Photoluminescent Layered Crystal Consisting of Anderson-Type Polyoxometalate and Surfactant toward a Potential Inorganic/Organic Hybrid Laser	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 345 ~ 345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms25010345	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishibashi Rieko, Koike Ruka, Suda Yoriko, Kojima Tatsuhiro, Sumi Toshiyuki, Misawa Toshiyuki, Kizu Kotaro, Okamura Yosuke, Ito Takeru	4. 巻 12
2. 論文標題 Lanthanide-Containing Polyoxometalate Crystallized with Bolaamphiphile Surfactants as Inorganic/Organic Hybrid Phosphors	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 146 ~ 146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics12060146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kiyota Yoshiki, Ono Seiji, Sasaki Kaito, Tamai Nanako, Sugimoto Hironori, Okamura Yosuke, Koguchi Shinichi, Higuchi Masashi, Nagase Yu, Shinyashiki Naoki, Uchida Sayaka, Ito Takeru	4. 巻 -
2. 論文標題 Inorganic Organic Hybrid Crystals Derived from Polyoxovanadate and Ionic Liquid toward Promising Conductive Materials	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202400188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogiwara Naoki, Tomoda Masahiro, Miyazaki Shotaro, Weng Zhewei, Takatsu Hiroshi, Kageyama Hiroshi, Misawa Toshiyuki, Ito Takeru, Uchida Sayaka	4. 巻 13
2. 論文標題 Integrating molecular design and crystal engineering approaches in non-humidified intermediate-temperature proton conductors based on a Dawson-type polyoxometalate and poly(ethylene glycol) derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 8049 ~ 8057
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR01220G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Kaito, Kobayashi Yuto, Inoue Sayaka, Morita Yusuke, Ishikawa Tomoya, Uyama Takeshi, Shimono Akinori, Ito Takeru, Misono Makoto, Kamiya Yuichi, Inumaru Kei	4. 巻 50
2. 論文標題 Elucidation of Detailed Pore Structure of (NH ₄) ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ Sponge Crystal	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1736 ~ 1739
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210246	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Iwaoka Michio, Hiyoshi Yuta, Arai Shota, Ito Takeru	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis of 4-Selenothreofuranose Derivatives via Pummerer-Type Reactions of <i>trans</i> -3,4-Dioxygenated Tetrahydroselenophenes Mediated by a Selenonium Intermediate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 17621 ~ 17634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c02160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tamai Nanako, Ogiwara Naoki, Hayashi Eri, Kamata Keigo, Misawa Toshiyuki, Ito Takeru, Kojima Tatsuhiro, Segado Mireia, Petrus Enric, Bo Carles, Uchida Sayaka	4. 巻 14
2. 論文標題 A redox-active inorganic crown ether based on a polyoxometalate capsule	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5453 ~ 5459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3sc01077e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Iwaoka Michio, Oba Hajime, Ito Takeru	4. 巻 28
2. 論文標題 Controlling the Redox Catalytic Activity of a Cyclic Selenide Fused to 18-Crown-6 by the Conformational Transition Induced by Coordination to an Alkali Metal Ion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 3607 ~ 3607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules28083607	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 M. Kobayashi, K. Udagawa, M. Nakagawa, T. Ito
2. 発表標題 Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Crystal Comprising gamma-type Octamolybdate
3. 学会等名 日本MRS第32回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東海大学 理学部化学科 伊藤 研究室 https://takeito2.wixsite.com/ito-sc 東海大学 理学部化学科 伊藤 建 研究室 https://takeito2.wixsite.com/ito-sc
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小口 真一 (Koguchi Shinichi) (90580499)	東海大学・理学部・准教授 (32644)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
韓国	Pohang Univ. Sci. Tech. (POSTECH)			
パキスタン	Quaid-i-Azam University	International Islamic University	Allama Iqbal Open University	他1機関
スペイン	Barcelona Inst. Sci. Tech. (BIST)			