

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14455

研究課題名（和文）固体中の酸高密度構造でのH<sup>+</sup>の挙動解析と湿度に依存しないH<sup>+</sup>伝導膜の開発研究課題名（英文）Analysis of H<sup>+</sup> behavior in acid-dense structures in solids and development of humidity-independent H<sup>+</sup> conducting membranes

研究代表者

小川 敬也（Ogawa, Takaya）

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：90748550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：多孔質基材に無機粒子であるAcac-Zrが50wt%程度で充填できることが判明した。さらに、Acac-Zrをリン酸や、ホスホン酸であるHydroxyethylidinediphosphoric acidやaminotris(methylenephosphonic acid)と反応させたZrPi, ZrHEDP, ZrATMPに変換したあとも、50wt%の充填率を保つことが分かった。そしていずれも80～95%RHの条件で1 mS/cmのオーダーでプロトン伝導性を示し、ZrHEDPに変換した膜は6.3 mS/cmを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本膜は湿度依存性の低いプロトン伝導性膜を開発をする上で重要な技術の確立につながった。そして後からホスホン酸とAcac-Zrを反応させて変換するために、ホスホン酸に機能性分子を修飾し、プロトン伝導膜に限らず、任意の機能性分子を高密度に持ったフレキシブルな薄膜に成功したと言える。上述の層分離構造も、孤立した無機粒子が減る、すなわち無機粒子の特性を十分に発揮する上で有用であると言える。

研究成果の概要（英文）：It was found that inorganic particles, Acac-Zr, can fill the porous substrate at about 50 wt%. Furthermore, Acac-Zr was converted to ZrPi, ZrHEDP, and ZrATMP by reacting it with phosphoric acid and the hydroxyethylidinediphosphoric acid and aminotris(methylenephosphonic acid), respectively. The weight ratio of ZrPi, ZrHEDP, and ZrATMP kept around 50wt%. All of them showed proton conductivity on the order of 1 mS/cm at 80 °C and 95% RH, and the film converted to ZrHEDP showed 6.3 mS/cm.

研究分野：物理化学

キーワード：プロトン伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub> 排出削減に向けて、近年は高効率な発電機器である固体高分子形燃料電池(PEFC)や、水と再生可能エネルギー由来の電気によるエネルギーキャリア電解合成(蓄電)が盛んに研究され、これらにはプロトン(H<sup>+</sup>)伝導電解質膜(Nafion 等)がよく用いられる。しかし、一般的な H<sup>+</sup>伝導電解質は、低湿度条件で H<sup>+</sup>伝導度が激減してしまう。そのため、PEFC では加湿器が必要で、余分なエネルギーロスや加湿器自体のコスト・スペースが生じる。さらに、水の蒸発を抑えるために PEFC 運転温度は現在 80°C程度で、触媒が低活性で被毒が起るため、超高純度な燃料が必要である<sup>[1]</sup>。これらは家庭用燃料電池や燃料電池自動車の普及を阻害している。また、蓄電技術として近年注目される、水を水素源として CO<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> を還元する電解合成でも、1.23V 以上の電圧をかけると、水電解で過剰な水素が生じ、目的生成物のファラデー効率が激減してしまう<sup>[2]</sup>。水が無くとも十分な H<sup>+</sup>伝導度を持つ膜で、水透過を防いで H<sup>+</sup>のみを透過させれば、水素発生を抑制できる。H<sup>+</sup>伝導度の湿度依存性の克服は、1960 年代に Nafion が開発されて以来 60 年の悲願であり、達成すれば PEFC の発電技術と電解合成による蓄電技術を発展させ、水素社会の普及を促進できる。

これに対して、**申請者は水が不要である新規 H<sup>+</sup>伝導性機構 Packed-acid mechanism (PAM) を提案した。**PAM は酸高密度環境で起こり、反発力にも似た酸相互作用によって水素結合が弱まって、Reorientation が促進されるため、水が動かなくとも H<sup>+</sup>が動き続ける特異的な伝導機構である。申請者は PAM の理論的解析から求められた材料設計指針に従い、無機粒子では非常に低い湿度依存性を示す電解質の合成に成功している。しかし、支配的な H<sup>+</sup>伝導機構が、PAM である電解質は合成できておらず、PAM の影響力が大きい電解質は合成できたものの、無機粒子だけである。燃料ガスを遮る膜として用いるには、ポリマーでなければならない。また、申請者はこれまで PAM を溶液の範囲内でしか理論的な解析はしていない。固体中では「官能基が固定化」され、「官能基同士が強制的に近距離に存在」するが、それらの影響の解析や、その環境下で PAM が起こりやすい官能基は調べられていない。

これに対し、リン酸基の生えた官能基(R)を、5Å 程度の間隔で平面方向に連続的・高密度に修飾できる層状無機粒子 Zirconium Phosphate (ZrP)が存在する。**ZrP 骨格は固く、反発力にも似た酸相互作用でも官能基間の距離を保つことができ、PAM を起こす酸・塩基を修飾する上で最適である。**そして、ビニルリン酸ポリマー等を導入すればポリマー化もできる。ポリマー化した場合は、僅かな水によっても膨潤し、酸高密度構造が崩れてしまう懸念がある。ここで多孔質基材にポリマーを充填した細孔フィリング膜にすれば、基材の機械的強度で膨潤を抑制し、酸高密度構造を維持できる。

## 2. 研究の目的

固体中で PAM が支配的になる条件を理論的・実験的に探索し、湿度依存性の無い高い H<sup>+</sup>伝導度を持つ電解質膜、ZrP 細孔フィリング膜の開発を目的とする。この膜によって、PEFC(発電)や電解合成(蓄電)におけるエネルギーロスを大幅に減らすことが可能で、高効率な発電・蓄電システム技術の構築に貢献する。

### 3. 研究の方法

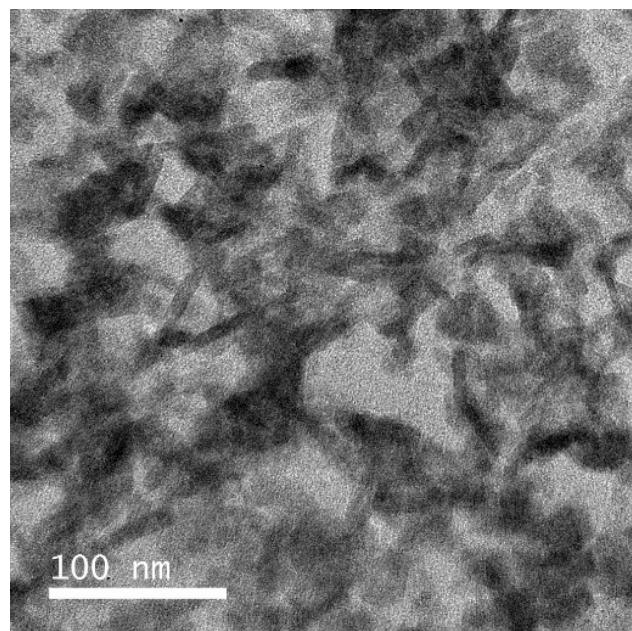
Zrの前駆体として、Zirconium butoxide をアセチルアセトンでキレートしてナノ粒子化した  $ZrO_2$  (Acac-Zr) を、既往の手法で合成する。この Zr 前駆体に対し、ZrP の組成比である  $P/Zr = 2$  以上のリン酸基が入るようにホスホン酸や Poly(vinylphosphonic acid) (PVPA) の量を調整して溶液化し、反応させることで ZrP ポリマーを合成する。酸密度が高い方が PAM は起こるので、ポリマー部分の体積が大きい PVPA の量は減らす方向性が好ましい。より PVPA 量を減らしつつ、製膜できる条件を探す。できた ZrP 細孔フィリング膜は、 $H^+$  伝導性の湿度依存性を調べる。

### 4. 研究成果

当初予定していた PVPA は一切無くとも、多孔質基材に無機粒子である Acac-Zr が 50wt% 程度で充填できることが判明した。これに非常に酸高密度を形成しやすく、かつビニル基が壊れるという懸念点が解消され、耐久性も非常に向上する結果となった。30nm 以下の細孔径では充填に成功したものの、50nm 以上の孔径では失敗している。穴が大きい方が立体障害が少なく、物質を充填させやすいという直観とは逆の結果である。この原因は完全には解明できていないが、Acac-Zr に表面修飾したアセチルアセトンが鍵を握っている可能性がある。これまでで検討した空隙率が同じ膜である場合、細孔径が小さい方がより多孔質膜の表面積は大きい。すなわち、ポリエチレンと言った疎水性の高い材質であった場合に、細孔径が小さい方がよりアセチルアセトンとは疎水性相互作用で吸着し、充填しやすいと考えられる。

さらに、Acac-Zr をリン酸や、ホスホン酸である Hydroxyethylidinediphosphoric acid や aminotris(methylenephosphonic acid と反応させた ZrPi, ZrHEDP, ZrATMP に変換したあとも、50wt% の充填率を保つことが分かった。そしていずれも 80 ~ 95%RH の条件で 1 mS/cm のオーダーでプロトン伝導性を示し、ZrHEDP に変換した膜は 6.3 mS/cm を示した。今後も充填率の向上、並びに変換率の向上を行うことによって、高いプロトン伝導性が期待される。

さらにもう一点この手法にはメリットがある。通常のプロトン伝導膜は頑強性を担う疎水性部分とプロトン伝導経路を担う親水性部分に別れた層分離構造を形成する。一方、一般的に無機粒子を高含有させる際には、凝集を避けるために高分散状態を形成させる。しかし、その場合、プロトン伝導経路が繋がらないという欠点を持つ。これに対し、右図の ZrP 細孔フィリング膜の断面 TEM 画像(黒部分が ZrP 系粒子、灰色部分が多孔質基材)に示されるように、それらの無機粒子が連続的に連なっていることがわかる。つまり、無機粒子を高含有しているにも関わらず、層分離構造を持っていることが示された。プロトン伝導経路を形成する上で非常に有利であると言える。



そして本膜は後からホスホン酸と Acac-Zr を反応させて変換するために、ホスホン酸に機能性分子を修飾し、任意の機能性分子を高密度に持ったフレキシブルな薄膜に成功したと言える。上述の層分離構造も、孤立した無機粒子が減る、すなわち無機粒子の特性を十分に発揮する上で有用であると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ogawa Takaya, Ohashi Hidenori, Anilkumar Gopinathan M., Tamaki Takanori, Yamaguchi Takeo	4. 巻 23
2. 論文標題 Suitable acid groups and density in electrolytes to facilitate proton conduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 23778 ~ 23786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP00718A	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 Ogawa Takaya, Anilkumar Gopinathan M., Tamaki Takanori, Ohashi Hidenori, Yamaguchi Takeo	4. 巻 6
2. 論文標題 Low humidity dependence of proton conductivity in modified zirconium(iv)-hydroxy ethylidene diphosphonates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 3271 ~ 3278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2qm00428c	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 Taniuchi T., Ogawa T., Yoshida M., Nakazono T., Ishihara K.N.	4. 巻 in press
2. 論文標題 Pore-filling membrane containing solely zirconium phosphonates with high content through in-situ conversion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2023.04.200	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 複合膜	発明者 小川敬也, 谷内太陽, 吉田将基, 中園敏樹, 長尾優	権利者 国立大学法人 京 都大学、帝人株 式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-99250	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 複合膜	発明者 小川敬也, 谷内太陽, 吉田将基, 中園敏樹, 長尾優	権利者 国立大学法人 京 都大学、帝人株 式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-99251	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------