

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02554

研究課題名（和文）最適な分子運動空間構築に基づいた高プロトン伝導材料の開発

研究課題名（英文）Development of high proton-conductive materials based on optimum molecular motion space construction

研究代表者

水野 元博（Mizuno, Motohiro）

金沢大学・ナノマテリアル研究所・教授

研究者番号：70251915

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、固体中の分子の運動が関与したプロトン伝導プロセスに着目し、プロトン伝導に最適な分子運動の空間を構築することで、高プロトン伝導性固体材料の開発を目指した。多孔性材料を用いたプロトン伝導体やプロトン伝導性高分子膜について、物質内部の構造・電子状態・分子運動の解析を行い、プロトン伝導メカニズム及び伝導経路を明らかにした。これらの情報を材料設計に取り入れることで、高温で安定なプロトン伝導性材料の開発ができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体中でプロトンが動くプロトン伝導体は、固体電解質として注目されており、燃料電池などの材料として開発が早急に望まれている。特に100～200℃の温度領域で高いプロトン伝導性と化学的安定性を示す材料は、家庭用・自動車用の燃料電池への利用が期待されている。本研究により、プロトン輸送分子の運動のコントロールや高温での材料の安定性など100～200℃で安定な高プロトン伝導材料開発のための重要な知見を得る事ができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on the proton conduction process involving molecular motion in solids and aimed to develop highly proton-conductive solid materials by constructing a space of optimal molecular motion for proton conduction. For the proton-conducting polymer membranes and porous materials, the local structure, electronic state, and molecular motion were analyzed to clarify the proton conduction mechanism and conduction pathways. By incorporating the obtained information into material design, stable proton-conducting materials at high temperatures were developed.

研究分野：ナノ構造化学

キーワード：プロトン伝導体 分子運動 固体NMR 高分子複合体 メソポーラスシリカ

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体中でプロトンが動くプロトン伝導体は、固体電解質として注目されており、燃料電池などの材料として開発が早急に望まれている。特に 100 ~ 200 °C の温度領域で高いプロトン伝導性と化学的安定性を示す材料は、家庭用・自動車用の燃料電池への利用が期待され、水よりも沸点の高いプロトン輸送媒体を多孔性物質や高分子に加えた複合体材料の開発が国内外で活発に進められている。これらの材料の高性能化のためには、ナノ空間内の局所構造や分子運動の詳細解析により、効率の良いプロトン伝導のメカニズムを解明し、その特徴を生かした材料設計を行うことが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、固体プロトン伝導性物質において、プロトン伝導が最も高効率で起こる構造とプロトン輸送分子の動きを明らかにし、最適な分子運動ができるナノ空間を創製することで、プロトン伝導度を飛躍的に向上させることを目的とした。また、100 °C 以上で安定なプロトン伝導材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

多孔性物質を用いたプロトン伝導性材料、及びプロトン伝導性高分子複合体膜を新規に開発し、プロトン伝導性、熱安定性、粘弾性などのマクロな物性を調べた。また、これらの物質の局所構造・分子運動を解析し、プロトン伝導経路、及びメカニズムを考察した。局所構造・分子運動の解析には固体 NMR 法を用いた。プロトン伝導経路及びメカニズムの考察では、量子化学計算も用いた。

4. 研究成果

(1) 多孔性物質を用いたプロトン伝導性材料

細孔表面をホスホン酸で修飾したメソポーラスシリカ SBA-15 を合成し、プロトン輸送媒体としてイミダゾールやトリアゾールを導入した新規複合体を調製した(図1)。イミダゾールを導入した複合体のプロトン伝導率の温度変化を図2に示す。図内の数値はホスホン酸に対するイミダゾールの存在比(Im/P)を表す。複合体のプロトン伝導率はイミダゾールの導入量が増えるほど高くなっており、イミダゾールがプロトン伝導に関わっていることがわかった。温度が高くなるにつれてプロトン伝導率は増大し、Im/P = 6.73 の試料では 423 K で最大値 8.7×10^{-4} S/cm を示した。トリアゾールを導入した複合体においては 423 K で最大値 3.4×10^{-4} S/cm であった。

SBA-15 中でのイミダゾールの運動を固体 ^2H NMR 法を用いて調べた。 ^2H NMR スペクトルより、室温以上でイミダゾールは等方回転運動をしていることがわかった。 ^2H NMR スペクトルの線幅の温度変化からイミダゾールの等方回転運動の活性化エネルギーを見積もると 13 kJ/mol となった。ホスホン酸基を有する高分子(ポリビニルホスホン酸(PVPA))に導入されたイミダゾールでは、等方回転運動の活性化エネルギーは 35 kJ/mol である。本研究で開発したホスホン酸修飾 SBA-15 とイミダゾールの複合体では、イミダゾールがより動きやすい局所構造になっていることがわかった。

(2) プロトン伝導性高分子複合体膜

イミダゾール誘導体とアルギン酸の複合体

イミダゾール(Im)と酸性基を有する高分子の複合体は 100 °C 以上で高いプロトン伝導性を示すことが報告されている。このような複合体の高温での安定性向上のためには、プロトン輸送媒体である Im の脱離を防ぐことが重要である。本研究では、Im 及び Im の 2 位にアルキル鎖を有する Im 誘導体(Im n , n はアルキル鎖の炭素数、図3)を生体高分子であるアルギン酸(AA)に

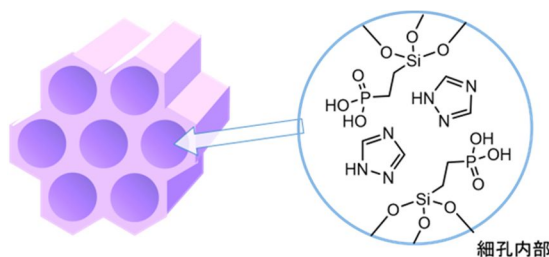


図1 トリアゾールを導入したホスホン酸修飾 SBA-15

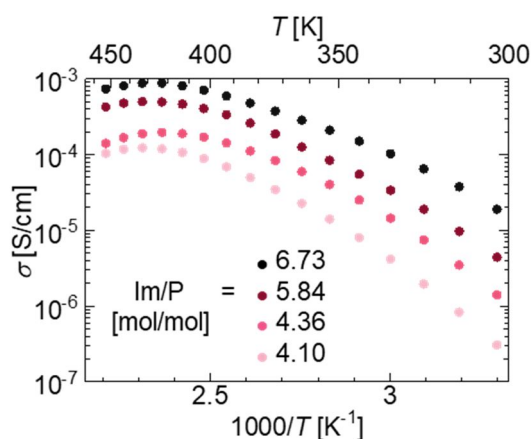


図2 イミダゾールを導入したホスホン酸修飾 SBA-15 のプロトン伝導率の温度変化

取り込ませた複合体膜 (AA-Im, AA-Imn) について、プロトン伝導性と熱安定性を調べた。また、プロトン伝導性と Im や Imn の運動性の関係を調べるため、固体 ^2H NMR の測定を行った。図 4 に AA のカルボキシ基と Im 及び Im 誘導体のモル比が 1:1 の複合体膜のプロトン伝導率の温度変化を示す。AA-Imn はアルキル鎖の炭素数に依らずほぼ等しい伝導率を示したが、AA-Im のみ伝導率の傾向が大きく異なった。低温では、AA-Im は AA-Imn より高いプロトン伝導性を示した。AA-Imn のプロトン伝導率は 400 K 付近で急激に増大し、423 K 付近では AA-Im とほぼ等しい値を示した。プロトン伝導率が最大となる温度は、AA-Im と AA-Im1 は 423 K、AA-Im2 と AA-Im3 は 443 K、AA-Im4 は 453 K となり、長鎖のアルキル鎖がつくことで Imn が複合体膜から脱離しにくくなることがわかった。固体 ^2H NMR スペクトルの解析により、室温から 373 K 付近までは、複合体中に静止状態の Im、Imn と 180° フリップ運動をしている Im、Imn が存在することがわかった。AA-Im 中の Im は AA-Imn 中の Imn よりも低温から 180° フリップが起こり、各温度で 180° フリップをしている割合も多かった。AA-Im では、Im の 180° フリップが関与した伝導メカニズムによって、AA-Imn よりもプロトン伝導率が高くなっていると考えられる。AA-Imn では 400 K 付近で、等方回転運動をしている Im の割合が急激に増加した。AA-Imn の 400 K 付近でのプロトン伝導率の急激な増大は Im の等方回転運動が関与した伝導メカニズムによるものと考えられる。Im の 180° フリップについては、活性化エネルギーの実験値と計算値の比較から、2 つのカルボキシ基と水素結合した Im に起こっている事が明らかとなり、Im と AA のカルボキシ基が結びついたプロトン伝導経路、メカニズムが存在することがわかった。

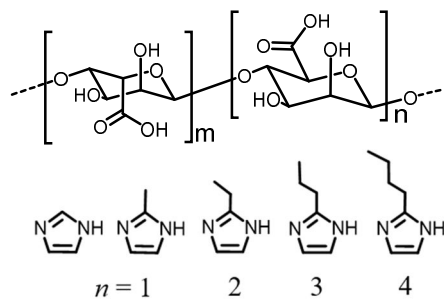


図 3 AA, イミダゾール, イミダゾール誘導体

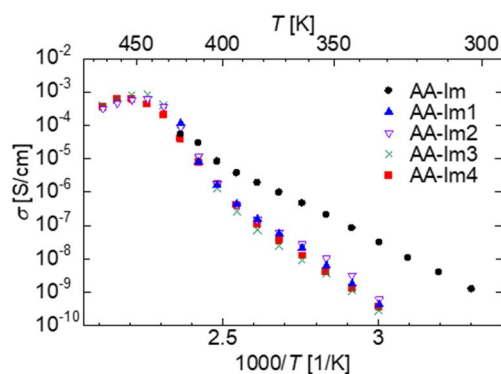


図 4 AA-Imn のプロトン伝導率の温度変化

アルギン酸-ポリアクリル酸-トリアゾール複合体

高分子にプロトン輸送媒体を加えた複合体では、母体となる高分子の柔軟性の向上がプロトン輸送分子の運動性を高め、プロトン伝導性が向上すること期待できる。そこで、柔軟性の異なる 2 種類の高分子 (ポリアクリル酸 (PAA) とアルギン酸 (AA)) の複合体にプロトン輸送媒体としてトリアゾール (Tz) を導入して、Tz の運動性をコントロールし、プロトン伝導性と Tz の運動性の関係を調べた。AA と PAA を混合した AA-PAA-Tz では、 $T_g = 295.2 \text{ K}$ でガラス転移が観測された。これに対し、AA-Tz では、ガラス転移は確認されなかった。動的粘弾性測定の結果から、AA-PAA-Tz は T_g 以上で AA-Tz よりも柔軟性の高い膜であることが確認された。図 5 に AA-PAA-Tz と AA-Tz のプロトン伝導率の温度依存性を示す。どちらの試料も温度の上昇に伴いプロトン伝導率は向上し、AA-Tz は 393 K で最大値 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、AA-PAA-Tz は 453 K で最大値 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を示した。AA-PAA-Tz の方が AA-Tz よりも高いプロトン伝導性、高い耐熱性を有していることがわかった。 ^2H NMR スペクトルより、Tz は等方回転運動をしていることが明らかとなった。等方回転運動の速さは、どちらの試料も温度の上昇に伴い増加しており、プロトン伝導率の結果と相関していることが確認された。また、AA-PAA-Tz の方が AA-Tz より Tz の等方回転運動は速いことがわかった。AA-PAA-Tz では、ガラス転移に伴う膜の柔軟性の増加が Tz の運動性の向上に寄与していると示唆された。Tz の運動性が向上することで、Tz 間および Tz とカルボキシ基間でのプロトンホッピングが活性化し、高いプロトン伝導率を示したと考えられる。

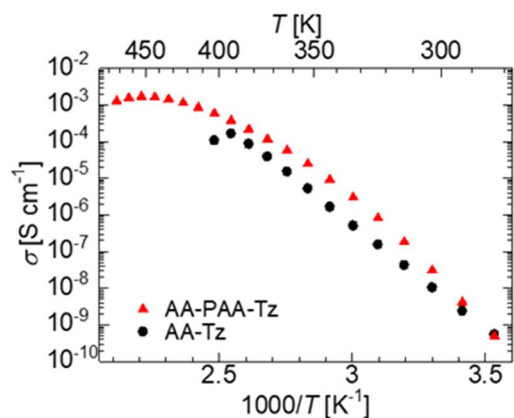


図 5 AA-PAA-Tz と AA-Tz のプロトン伝導率の温度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Hori Yuta, Suetake Toshiya, Shigeta Yasuteru, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro	4. 巻 50
2. 論文標題 Molecular Motions of Imidazole in Poly(vinylphosphonic acid)-Imidazole Composites Investigated by Molecular Dynamics Simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 17~20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200635	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 Amemori Shogo, Kikuchi Kyoka, Mizuno Motohiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Poly(dimethylsiloxane) and oligo(dimethylsiloxane) solvent effects on aromatic donor?acceptor interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1141~1144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc06638a	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 Kato Kenichi, Onishi Katsuto, Maeda Koki, Yagy Masafumi, Fa Shixin, Ichikawa Takahiro, Mizuno Motohiro, Kakuta Takahiro, Yamagishi Tada aki, Ogoshi Tomoki	4. 巻 27
2. 論文標題 Thermally Responsive Poly(ethylene oxide) Based Polyrotaxanes Bearing Hydrogen Bonding Pillar[5]arene Rings**	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 6435~6439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202005099	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 HORI Yuta, SUETAKE Toshiya, IDA Tomonori, MIZUNO Motohiro, SHIGETA Yasuteru	4. 巻 19
2. 論文標題 Proton Conduction Mechanism in Proton-Conducting PVPA-xIm Composites Investigated by Theoretical Approaches	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 131~132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2020-0028	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 Sunairi Yoshiya, Dekura Shun, Ueda Akira, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro, Mori Hatsumi	4. 巻 89
2. 論文標題 Anhydrous Purely Organic Solid-State Proton Conductors: Effects of Molecular Dynamics on the Proton Conductivity of Imidazolium Hydrogen Dicarboxylates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051008 ~ 051008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.051008	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 Hori Yuta, Suetake Toshiya, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Shigeta Yasuteru, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Local Structures and Dynamics of Imidazole Molecules in Poly(vinylphosphonic acid)/Imidazole Composite Investigated by Molecular Dynamics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 1561 ~ 1568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.9b01222	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 Ohata Yuki, Kamebuchi Hajime, Watanabe Keisuke, Kouchi Takaya, Suzuki You, Imaizumi Taku, Sugaya Tomoaki, Mizuno Motohiro, Tadokoro Makoto	4. 巻 4
2. 論文標題 Slow Dynamics of Premelting Water Molecules Confined in a Hydrophilic Nanoporous Space	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 6627 ~ 6633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201901733	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18件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 渡邊陵太, 栗原拓也, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 固体 NMR によるプロトン伝導性アルギン酸 - ポリアクリル酸 - トリアゾール複合体の解析
3. 学会等名 第59回NMR討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安念雅史, 畝亮太, 栗原拓也, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 固体 NMR によるジホスホン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導メカニズムの解析
3. 学会等名 第59回NMR討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗原拓也, 犬飼宗弘, 西山裕介, 堀毛悟史, 水野元博
2. 発表標題 19F 高速 MAS NMR を用いた金属 -有機構造体の CO ₂ 吸着ダイナミクスの解析
3. 学会等名 第59回NMR討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 朝野綾香, 重田泰宏, 栗原拓也, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 イミダゾールを導入したホスホン酸修飾メソポーラスシリカのプロトン伝導度
3. 学会等名 2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀優太, 末武鋭也, 井田朋智, 水野元博, 重田育照
2. 発表標題 プロトン伝導性PVPA-xIm複合体の分子ダイナミクス
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2020年秋季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀優太, 末武鋭也, 井田朋智, 水野元博, 重田育照
2. 発表標題 分子動力学計算によるプロトン伝導性PVPA-xIm複合体の局所構造と分子ダイナミクス
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 朝野綾香, 重田泰宏, 栗原拓也, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 イミダゾールを導入したホスホン酸修飾メソポーラスシリカのプロトン伝導性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊陵太, 栗原拓也, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 アルギン酸-ポリアクリル酸-トリアゾール複合体のプロトン伝導メカニズムの解析
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒井佑太, 栗原拓也, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 ホスホン酸基修飾MCM-41/イミダゾール複合体のプロトン伝導性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶本翔, 栗原拓也, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 アルギン酸-イミダゾール誘導体のプロトン伝導性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶本翔, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 アルギン酸-2-エチルイミダゾール複合体の局所構造とプロトン伝導性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安念雅史, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 セバシン酸イミダゾリウム結晶の局所構造とプロトン伝導性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒井佑太, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博
2. 発表標題 ホスホン酸基修飾ポラスシリカ/イミダゾール複合体のプロトン伝導性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊陵太、重田泰宏、雨森翔悟、井田朋智、水野元博
2. 発表標題 アルギン酸/ポリアクリル酸/トリアゾール複合体のプロトン伝導性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森本郁也、重田泰宏、雨森翔悟、井田朋智、水野元博
2. 発表標題 オクタンジホスホン酸イミダゾリウム結晶の局所構造とプロトン伝導性
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motohiro Mizuno, Sho Kajimoto, Takuma Chikai, Shogo Amemori
2. 発表標題 Solid-State NMR Studies of Local Structure and Dynamics in Proton-Conducting Alginate-Imidazole Composite
3. 学会等名 21st ISMAR (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梶本 翔、近井 琢磨、雨森 翔悟、井田 朋智、水野 元博
2. 発表標題 アルギン酸 イミダゾール複合体における分子運動とプロトン伝導性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀 優太、末武 鋭也、井田 朋智、水野 元博、重田 育照
2. 発表標題 イミダゾールを含む酸塩基複合体中の水素結合構造と分子運動性の理論的解析およびプロトン伝導機構の考察
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 水野元博 他58名	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 676
3. 書名 NMRによる有機材料分析とその試料前処理、データ解釈 (第3章 第17節)	

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	石井 史之 (Ishii Fumiyuki) (20432122)	金沢大学・ナノマテリアル研究所・教授 (13301)	

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