

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550086

研究課題名(和文)プロトン伝導性固体電解質として機能する新規ポリ酸イオンの分子設計

研究課題名(英文)Development of polyoxometalate which acts as a proton-conducting solid electrolyte

研究代表者

石川 英里 (ISHIKAWA, Eri)

中部大学・工学部・准教授

研究者番号：90323831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)： $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]13\text{H}_2\text{O}$ (PMo9)や $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]\text{Br}_516\text{H}_2\text{O}$ (PMo12La4)に $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (La)を固体状態で混合して、より高温でのプロトン伝導性の向上を目指した。Laがポリ酸への適度な水の供給源として機能して、いずれもポリ酸：La = 9:1で混合した場合に100 °Cで、PMo9は $1.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (PMo9のみで $6.2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$)、PMo12La4は $3.3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (PMo12La4のみで $3.8 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$)と大きく電気伝導性を向上させた。

研究成果の概要(英文)：We evaluated the electrical conductivity of $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]13\text{H}_2\text{O}$ (PMo9) mixed with $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (La) by measuring its impedance. PMo9 exhibits conductivity through proton transport along a channel constructed by the oxygen atoms of anion and crystal water. It shows highest conductivity, $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, at 50 °C. However, the conductivity decreases to $6.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 100 °C due to structural changes of anion. By mixing La into PMo9, we observed a significant enhancement at high temperatures. The conductivity of the mixture, PMo9:La = 9:1, was $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 100 °C. Based on TG-DTA and IR spectra, it was indicated that the existence of La in the PMo9 sample led to the improvement of PMo9 thermal stability by suppressing the release of crystal water. A similar effect was confirmed in the conductivity of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]\text{Br}_516\text{H}_2\text{O}$ (PMo12La4). The conductivity of the PMo12La4:La = 9:1 mixture was $3.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 100 °C ($3.8 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ for PMo12La4).

研究分野：無機化学

キーワード：ポリ酸 プロトン伝導性 希土類金属

1. 研究開始当初の背景

ポリ酸は構成元素の組み合わせや骨格構造によって酸強度が変化し、固体状態でも硫酸に匹敵する強酸性を示すものが存在することから、高いプロトン伝導性を示すポリ酸や酸触媒として機能するポリ酸が見出されている。固体状態でのプロトン伝導性に関しては α -Keggin 構造を持つ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ や $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ が 25、80%RH の環境下でそれぞれ $0.18\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $0.17\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の電気伝導性を示した報告¹⁾を始めとして、 α -Keggin 型ポリ酸を中心に広く研究が行われてきた。こうした中で石川はプロトン伝導体として機能するためにはポリ酸が固体超強酸としての性質だけでなく、ポリ酸骨格に直接水分子や複数のプロトンが配位した構造を持って、キャリアであるプロトンが動きやすい環境であることも重要ではないかと考えて α -A $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (α -A PMo_9) や ε - $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]\text{Br}_5\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (ε - $\text{PMo}_{12}\text{La}_4$) に注目した。 α -A $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$ は α -Keggin 構造である $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ から頂点共有する 3 個の Mo サイトが脱離して欠損部分に 3 個の水分子が直接配位した構造を持つ (図 1(a))。混合原子価状態を持つ ε - $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]^{5+}$ は 6 個の Mo-Mo 結合を含む ε -Keggin 構造 $\{\text{PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\}$ に 4 個の水分子が配

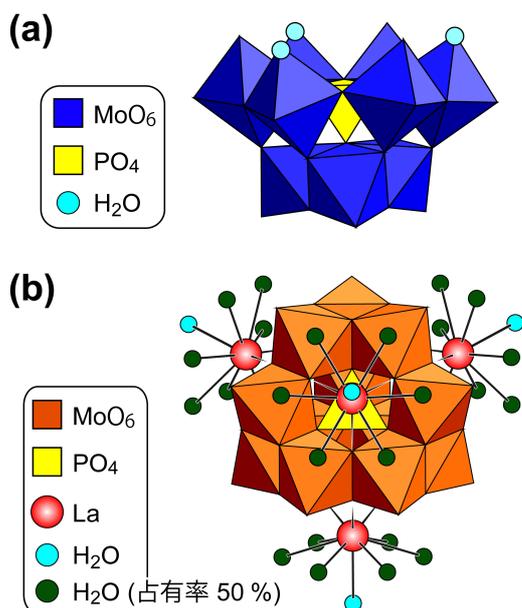


図1. (a) α -A $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, (b) ε - $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]^{5+}$ の構造

位した $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ が 4 組、全体が T_d 対称を示すように結合したカチオンクラスターである (図 1(b))。これらの固体状態での電気伝導性を検討したところ、いずれも無加湿条件下で α -A PMo_9 は $1.3\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (50) を、 ε - $\text{PMo}_{12}\text{La}_4$ は $6.6\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (30) を示した。この結果から水分子の吸着力が強い希土類金属イオンとポリ酸を組み合わせることで、より高いプロトン伝導性を示すポリ酸を構築することができるのではないかとこの発想に至り、本研究を遂行した。

2. 研究の目的

現在、燃料電池のプロトン伝導性固体電解質として利用されているのはナフィオン膜であり、その伝導性は $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上と高く、これを超える実用に耐える固体電解質は見出されていない。しかし炭素とフッ素からなるナフィオンは熱に弱く 80 以上の作動温度の燃料電池に使用することはできず、さらに非常に高価であるために高温域で安定な固体電解質が切望されている。本研究では、特に排熱利用や効率的な電気エネルギー変換など総合的なエネルギー効率の面で優れている作動温度が 100~300 の中温度領域型燃料電池のプロトン伝導性固体電解質の開発のため、100 以上で $1\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ レベルのプロトン伝導性を示すポリ酸の創製を目指した。

3. 研究の方法

α -A PMo_9 と ε - $\text{PMo}_{12}\text{La}_4$ の合成は既知の方法^{2,3)}によって行った。試料を円形型ディスクに成型し、両面に Au をスパッタコーティングして白金電極を取り付け、インピーダンスメータで測定した抵抗値を用いて交流電気伝導度を計算によって求めた。

4. 研究成果

(1) α -A PMo_9 と ε - $\text{PMo}_{12}\text{La}_4$ のプロトン伝導性

α -A PMo_9 の電気伝導度は変則的な温度依存性を示した (図 2)、50 で最高値の $1.3\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を示したものの、100 では $6.2\times 10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ まで低下した。しかし 100 以上で電気伝導性が向上し 400 では $2.8\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の

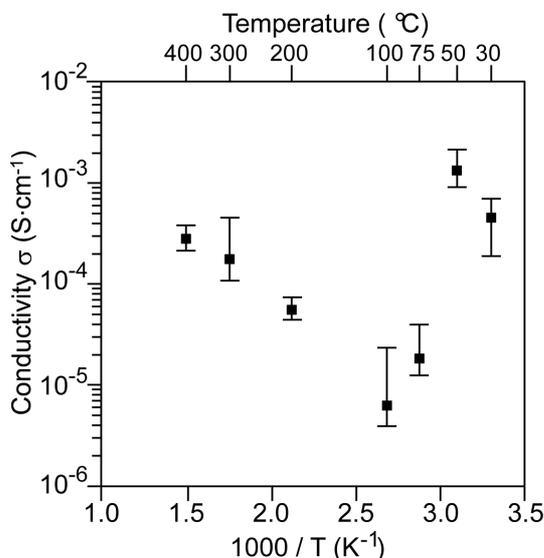


図2. α-A PMo₉の電気伝導性の温度依存性

値を示した。変則的な温度依存性からα-A PMo₉の構造が高温で変化するものと考え、FT-IR、³¹P-MAS NMR、粉末X線解析の測定結果から構造の熱安定性を検討した。FT-IRと³¹P MAS NMRスペクトルからα-A [PMo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻の構造は75以上ではα-Keggin [PMo₁₂O₄₀]³⁻へ変化することが確認された。粉末X線回折の結果から50までは結晶構造も保持されていることが確認された。またインピーダンス測定前後のサンプルの¹H MAS NMRを測定したところ、インピーダンス測定後のサンプルのスペクトルには-3.5 ppmにシャープなシグナルが新たに出現することが確認され、これはキャリアとして脱離したH⁺によるものと考えた。α-A PMo₉の結晶構造を図3に示す⁴⁾。結晶格子中でアニオン構造はc軸方向に配列し、またc軸方向に結晶水とアニオン骨格の酸素原子で構成されるチャンネル構造が存在する。50以下で観測された電気伝導はα-A [PMo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻骨格内のアニオンに直接配位した水分子からH⁺が脱離してキャリアとなり、チャンネル構造中の酸素原子を介して伝導するプロトン伝導であると考えた。75~300ではアニオン構造がα-[PMo₁₂O₄₀]³⁻へ変化するが図3にあるようにα-A Na₃[PMo₉O₃₁(H₂O)₃·13H₂Oの結晶構造においてα-A [PMo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻はc軸方向に配列しており、上下のアニオン同士が関与してα-[PMo₁₂O₄₀]³⁻が形成されるが結晶格子内の

酸素原子によるチャンネル構造は保持されて、これを介したプロトン伝導が観測されたと考察した。この成果は *Advances in Inorganic Phosphate Materials: Ceramic Transactions* にて発表された。

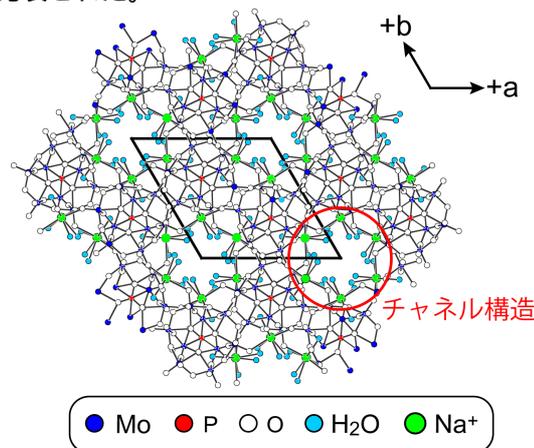


図3. α-A PMo₉の結晶構造

一方でε-PMo₁₂La₄の電気伝導度は30において最も高い6.6 × 10⁻⁴ S·cm⁻¹を示したが、温度上昇に伴って伝導性は低下し、100では3.8 × 10⁻⁸ S·cm⁻¹を示した。単結晶X線構造解析によりε-PMo₁₂La₄は結晶格子内にLaに配位した水分子によって構成されるチャンネル構造の存在が確認されている³⁾。これよりポリ酸骨格に直接配位したH⁺がチャンネル構造を構成する水分子上をホッピングすることによって伝導するプロトン伝導機構を提案した。また、IRスペクトル、³¹P MAS NMRスペクトル測定によって100まではポリ酸の基本骨格構造は維持されることは確認されたが、TG/DTA測定の結果から100以上ではε-PMo₁₂La₄から結晶水だけではなくLaに配位している水分子も脱離することが明らかになった。温度上昇に伴う電気伝導性の低下はLaに配位している水分子が脱離することによってチャンネル構造が崩れてしまうためと考えた。

(2) 希土類金属と共存させたポリ酸のプロトン伝導性

α-A PMo₉とε-PMo₁₂La₄は75以上ではポリ酸骨格に直接配位した水分子が脱離するためにプロトン伝導性が低下することが確認された。そこで水分子の供給源としてLaCl₃·7H₂O(La)をα-A PMo₉やε-PMo₁₂La₄

に固体状態で混合し、これらポリ酸のプロトン伝導性の向上を試みた。

α -A PMo₉ に質量比 α -A PMo₉: La = 9:1、8.5:1.5、7:3 の割合で混合した試料の電気伝導度の温度依存性を求めた。いずれの割合の試料も 30 から 75 までは α -A PMo₉ のみの値より高い $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に近い値を示し、 α -A PMo₉: La = 9:1 の試料では 100 においても $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を示した (図 4)。

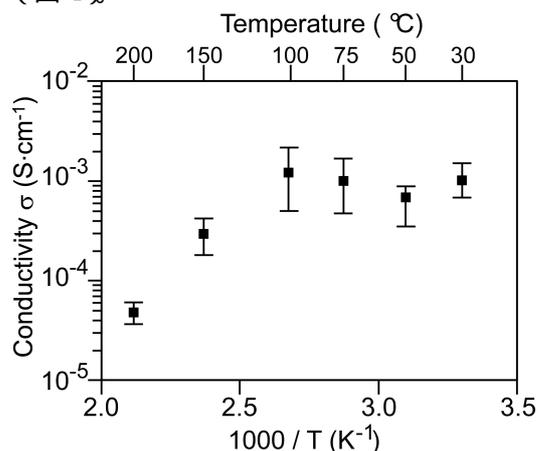


図4. α -A PMo₉: La = 9:1 混合試料の電気伝導性の温度依存性

α -A PMo₉ のみ場合、100 では $6.2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり La を混合することで電気伝導性を大きく向上させることができた。しかし各混合比とも 150 以降では電気伝導性が大きく低下した。混合試料中の α -A PMo₉ の熱安定性をインピーダンス測定後の試料の FT-IR スペクトルと ³¹P MAS NMR スペクトルを測定して評価したところ、 α -A PMo₉: La = 9:1 の混合試料では 100 までポリ酸骨格が保持されることが確認された。 α -A PMo₉: La = 9:1 の混合試料の TG-DTA 曲線を図 5 に示す。

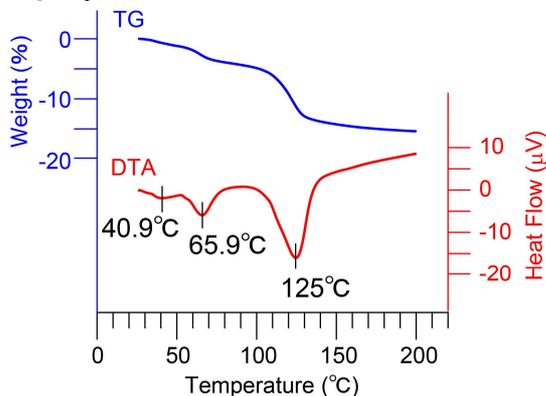


図5. α -A PMo₉: La = 9:1 混合試料の TG-DTA 曲線

TG-DTA 曲線から α -A PMo₉: La = 9:1 の試料では、40 付近、65~70 付近、125 付近の 3 段階で水が脱離することが確認された。また 125 付近で、全重量の 9~10% の水が脱離することは変化しなかったが、 α -A PMo₉ のみのサンプルでは 45 付近で脱離していた水が La と混合することで、65~70 付近まで保持することが可能となった。そのため混合サンプルの電気伝導度と熱安定性が向上したと考えた。

ϵ -PMo₁₂La₄ に関しても質量比 ϵ -PMo₁₂La₄: La = 9:1 の割合で混合した試料の電気伝導性を検討した。100 で $3.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (ϵ -PMo₁₂La₄ のみ、 $3.8 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) が確認され、 α -A PMo₉ と同様に La と混合することで電気伝導性が大きく向上した。このように La はポリ酸への適度な水の供給源として機能することによってポリ酸骨格の熱安定性を向上させて電気伝導性を高めており、 α -A PMo₉ や ϵ -PMo₁₂La₄ のみの試料の湿潤環境をコントロールして電気伝導性を向上させるよりも高い効果を示した。

研究開始当初、その電気伝導性の検討を計画していた骨格にランタンを取り込み、複数のプロトネーションサイトを持つ Na₁₀[Mo₁₃₄O₄₁₆H₂₀(H₂O)₄₆{La(H₂O)₅}₄{La(H₂O)₇}₄{LaCl₂(H₂O)₅}₂] \cdot 144H₂O (Mo₁₃₄La₁₀) や [PrNH₃]₂₄[Mo₁₅₀O₄₅₂H₂(H₂O)₆₆{La(H₂O)₅}₂] \cdot 156 \pm 5H₂O (Mo₁₅₀La₂) は UV 照射によってポリ酸を還元して合成するために、反応スケールを大きくすることができず、1 回の収量がかなり少量であるために十分にその電気伝導性を検討することができなかった。しかし最近になって低圧水銀ランプを用いて内部照射する反応システムを使い、1 回の合成でこれまでの 10~20 倍の収量で Mo₁₃₄La₁₀ を得ることに成功した。今後はこれらの還元型ポリ酸のプロトン伝導性を検討し、その伝導性の向上を目指す。

<引用文献>

- O.Nakamura, et al., *Chem. Lett.*, **1979**, 17.
- R.Massart et al., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2916.
- P. Mialane et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2398.

B.Hedman, *Acta Chem. Scand.*, **1978**, A32, 439.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

S. Otake, N. Fujioka, T. Hirano, E. Ishikawa, H. Naruke, K. Fujio, and T. Ito, Decisive Interactions between the Heterocyclic Moiety and the Cluster Observed in Polyoxometalate-Surfactant Hybrid Crystals, *Int. J. Mol. Sci.*, **2015**, 16, 8505-8516. doi:10.3390/ijms16048505 (査読有)

E. Ishikawa, and T. Yamase, Electrochemistry of Interaction Between Flavin Mononucleotide (FMN) and PM-17 as Antitumoral ϵ -Keggin Core Compound, $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ at pH7.5, *J. Clust. Sci.* **2014**, 25, 781-793. doi: 10.1007/s10876-013-0659-z (査読有)

T. Kojima, T. Yamada, Y. Yakiyama, E. Ishikawa, Y. Morita, M. Ebihara, and M. Kawano, The diversity of Zn(II) coordination networks composed of multi-interactive ligand TPHAP-via weak intermolecular interaction, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 6335-6344. doi:10.1039/c3ce42382d (査読有)

E. Ishikawa, and T. Yamase, Catalytic Hydrolysis of Adenosine Triphosphate (ATP) by Antitumoral ϵ -Keggin Core Compound, $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$, at pH 5 and pH 7.5, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1917-1925. doi:10.1002/ejic.201201164 (査読有)

E. Ishikawa, Y. Hayashi, K. Imaeda, Y. Miyata, M. Sakurai, and M. Watanabe, Ionic Conductivity and Thermal Structure Stability of α -A $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, *Advances in Inorganic Phosphate Materials: Ceramic Transactions*, **2012**, 233, 71-81. doi:10.1002/9781118491638.ch8 (査読有)

K. Imaeda, S. Sada, and E. Ishikawa, Solid State Properties of Alkali-Metal Salts of 4-Electron Reduced 12-Molybdophosphoric Acid, *Advances in Inorganic Phosphate Materials: Ceramic Transactions*, **2012**, 233, 93-99. doi:10.1002/9781118491638.ch10 (査読有)

[学会発表](計13件)

木原大輔、石川英里、 $[(\text{VO})_3$

$(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ を触媒とする過酸化水素によるシクロオクテンのエポキシ化反応、日本化学会第95春季年会(日本大学2015年3月26日)

神代 葵、石川英里、AMP が配位したポリモリブデン酸イオンの光還元反応、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(中部大学2014年11月29日)

増富隆明、石川英里、 α -A $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ と $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の混合物の電気伝導性と熱安定性、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(中部大学2014年11月29日)

平田奈保、石川英里、 β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4+}$ の光誘起自己集合化反応、日本化学会第94春季年会(名古屋大学2014年3月29日)

神代 葵、石川英里、 $[(\text{HAMP})_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}]^{2-}$ の光還元反応、日本化学会第94春季年会(名古屋大学2014年3月29日)

増富隆明、石川英里、La と共存させた3欠損 Keggin 構造 α -A $\text{Na}_3[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ の電気伝導性、日本化学会第94春季年会(名古屋大学2014年3月28日)

石川英里、山瀬利博、 ϵ -Keggin 構造を持つポリモリブデン酸イオンによる ATP 分解反応、第23回無機リン化学討論会(松江テルサ2013年9月20日)

大口卓也、今枝健一、石川英里、6-モリブ-6-タングストリン酸の酸化体及び還元体セシウム塩の合成と物性、第23回無機リン化学討論会(松江テルサ2013年9月19日)

北村篤、今枝健一、石川英里、ヘテロポリ酸 LB 膜の作製と評価、第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(静岡大学2013年11月3日)

川島典華、石川英里、ヌクレオチドが配位した $[(\text{GMP})_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}]^{4+}$ の光還元反応、日本化学会第93春季年会(立命館大学2013年3月23日)

山田智明、石川英里、 $[(\text{VO})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ を触媒とする過酸化水素によるアルケンの酸化反応、日本化学会第93春季年会(立命館大学2013年3月23日)

大口卓也、今枝健一、石川英里、6-モリブド-6-タングストリン酸の合成と物性評価、第22回無機リン化学討論会(神戸大学2012年9月25日)

北村篤、今枝健一、石川英里、ヘテロポリ酸LB膜の作製と評価、第22回無機リン化学討論会(神戸大学2012年9月25日)

〔図書〕(計2件)

石川英里、フラビンモノヌクレオチド(FMN)と ϵ - $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ の相互作用に関する電気化学的および熱力学的検討、総合工学研究所紀要、第27巻、1-8p、2015年

石川英里、光でカタチが変わる分子、ポリ酸の光化学反応、アリーナ、17号、135-142p、2014年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 英里 (ISHIKAWA, Eri)

中部大学・工学部・准教授

研究者番号：90323831