

平成 21 年 4 月 27 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18759005
 研究課題名 (和文) 高プロトン伝導性プラスチッククリスタル材料の創成
 研究課題名 (英文) DEVELOPMENT OF FAST PROTON-CONDUCTING PLASTIC CRYSTALS
 研究代表者
 藤田 正博 (FUJITA MASAHIRO)
 上智大学・理工学部・助教
 研究者番号：50433793

研究成果の概要：新規プロトン伝導性プラスチッククリスタル材料の開発を目的に、様々な有機塩の合成を行った。コリンビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミド ($[N_{1.1.1.20H}] [NTf_2]$) や有機カチオンとリン酸二水素 ($[dhp]$) アニオンからなる化合物を合成した。いずれの化合物も固相-固相転移を示し、融解のエントロピーが十分に小さいことから、プラスチッククリスタルであることが推定された。また、プラスチッククリスタル相におけるイオン伝導度は、約 $10^{-3} S cm^{-1}$ であった。プラスチッククリスタル/Nafion 複合体を作製し、室温・無加湿下において燃料電池発電試験を行った。複合膜の開放電圧と限界電流密度は、それぞれ 0.51 V と 11 mA cm^{-2} であった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,100,000	0	1,100,000
2007年度	900,000	0	900,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	270,000	3,170,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：柔粘性結晶、格子欠陥、燃料電池、プロトン伝導、複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

有機イオン性プラスチッククリスタル (柔粘性結晶) をイオン伝導体とする研究は始まったばかりであり、構造的知見は極めて少ない。さらに、プロトン伝導体としての報告は皆無であった。プラスチッククリスタルを基本要素とする燃料電池用電解質膜は、プロト

ン伝導性に優れるだけでなく、不揮発・不燃性であることから安全面においても他の材料よりも優れた点を有する。高性能プロトン伝導性膜の社会的要請は、我が国だけにとどまらず世界的規模であることから、上記の電解質膜を開発する意義は極めて高いと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、中温型燃料電池用電解質膜の開発を格段に推し進めるために、有機イオン性プラスチック結晶を基本要素とする従来系とは全く異なる不燃性高速プロトン伝導体の開発を行うことである。

(1) 有機イオン性プラスチック結晶/酸混合系を作製・評価し、プロトン伝導性に優れた組み合わせの最適化を行い、構造的知見を集積する。

(2) プロトンを構成イオンとする新規プラスチック結晶の設計・合成を行い、酸添加を必要としない系も確立していく。

(3) 高分子との複合化を行い、最終的にはプラスチック結晶から構成される全く新しいタイプの高速プロトン伝導性電解質膜を作製する。

3. 研究の方法

(1) 有機カチオンとしてコリンカチオン ($[N_{111(2OH)}]$) 及びピロリジニウムカチオン ($[P_{xy}]$; x 及び y はアルキル鎖長を示す) を、アニオンとしてビス(トリフルオロメタンサルホン)アミド ($[NTf_2]$) とリン酸二水素アニオン ($[dhp]$) を用いて新規イオン性プラスチック結晶の合成を行った (図 1)。構造確認は、 1H NMR、元素分析、FAB-MS により行った。

(2) 高分子電解質に $[N_{111(2OH)}][NTf_2]$ を所定量添加し、ガラス基板上にキャストすることにより複合膜を作製した。

(3) (1) 及び (2) で得られたプラスチック結晶及び複合膜の熱的安定性、相転移挙動を TG-DTA 測定、DSC 測定により、イオン伝導度測定、U 字型セルを用いた直流分極測定、pfg-NMR 測定、燃料電池発電試験によりプロトン伝導性について検討を行った。

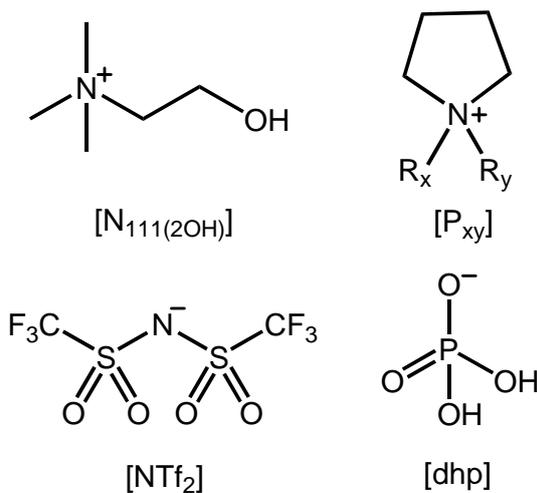


図 1 新規プラスチック結晶の構造

4. 研究成果

(1) 有機イオン性プラスチック結晶/酸混合系の作製・評価

水酸基を有する $[N_{111(2OH)}]$ カチオンと $[NTf_2]$ アニオンを組み合わせ、新規プラスチック結晶材料を合成した。構造確認は、 1H NMR、元素分析、FAB-MS により行った。DSC 測定の結果、 $[N_{111(2OH)}][NTf_2]$ は、 $0^\circ C$ と $23^\circ C$ に吸熱ピークを示した。 $23^\circ C$ おいて融解することを目視によって確認し、融点であることを確認した。 $0^\circ C$ の吸熱ピークは固相-固相転移であること、融解のエントロピーが十分に小さいことから ($\Delta S_f < 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 $[N_{111(2OH)}][NTf_2]$ は新規プラスチック結晶であることが推定された。

$[N_{111(2OH)}][NTf_2]$ のプロトン伝導性を評価するために、所定量の酸を添加して熱分析、粘度、およびイオン伝導度を測定した。酸添加量の増加に伴い、融点は消失し、 $-70^\circ C$ 程度のガラス転移温度のみを示した。粘度は、酸添加量の増加にともない、単調に増加した (図 2b)。また、 $[N_{111(2OH)}][NTf_2]$ 単独のイオン伝導度は $25^\circ C$ において約 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示したが、酸添加量の増加に伴い、イオン伝導度は単調に低下した (図 2a)。このような粘度とイオン伝導度の傾向は、 $[N_{111(2OH)}]$ カチオンの水酸基と酸由来のプロトンの相互作用に基づくと考えられる。そこで、 1H NMR を測定したところ、上記部位における水素結合の存在が示唆された。 $[N_{111(2OH)}][NTf_2]$ は酸を解離させる能力があることがわかった。

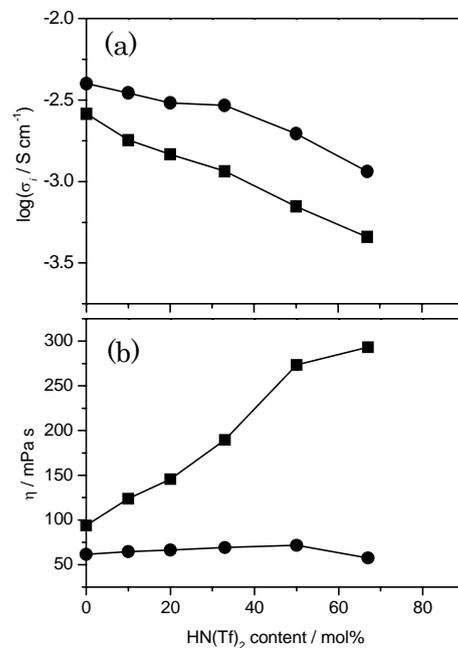


図 2 $[N_{111(2OH)}][NTf_2]$ /酸混合系のイオン伝導度 (a) と粘度 (b) の酸濃度依存性

$[N_{111(20H)}][NTf_2]$ のプロトン伝導性をより詳細に評価するために、ガラス製U字型セルを作製し、分極測定を行った。電極には、コイル状白金線を使用し、作用極には水素または窒素をバブルしながら測定を行った。窒素をバブルしながら分極測定を行った場合、1Vまで印加しても電流は全く流れなかった。一方、水素をバブルしながら分極測定を行った場合、印加電圧の増加に伴い電流値は上昇した。また、磁場勾配NMRを用いて自己拡散係数を求めた。水酸基を除くアンモニウムカチオンのプロトン自己拡散係数は、80°Cにおいて $1.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。水酸基と酸に基づくプロトン自己拡散係数は、80°Cにおいて $1.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、わずかではあるがアンモニウムカチオンよりも高い値を示した。従って、それら水酸基と酸の間でプロトン交換反応が起きていることが示唆され、上記の結果を支持している。

(2) プロトンを構成イオンとする新規プラスチッククリスタルの合成

有機イオンとリン酸アニオンからなるプロトン伝導性プラスチッククリスタルを合成した。 $[N_{111(20H)}][dhp]$ は、23°Cと119°Cに吸熱ピークを示した(図3a)。目視により、119°Cで融解することを確認した。融点におけるエントロピー変化(ΔS_f)が $3.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、Timmermansの経験則を満たしていることから、 $[N_{111(20H)}][dhp]$ はプラスチッククリスタルであると推定された。さらに、 $[N_{111(20H)}][dhp]$ が200°C程度まで安定であることがTG測定により確認された。

図3bに $[N_{111(20H)}][dhp]$ のイオン伝導度の温度依存性を示す。 $[N_{111(20H)}][dhp]$ のイオン伝導度は室温で $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 以下であった。イオン伝導度は温度の上昇にともない増加し、プラスチッククリスタル相範囲においては $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ から $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ まで増加した。興味深いことに、23°Cにおける固相-固相転移においてイオン伝導度の急激な増加による不連続点が観測されなかった。多くのプラスチッククリスタル化合物において、固相-固相転移におけるイオン伝導度の急激な増加が観測されている。これは、プラスチッククリスタルを構成する分子及びイオンの回転による高イオン伝導相の発現に基づくと考えられている。 $[N_{111(20H)}][dhp]$ の場合、23°C以下の相においてもリン酸アニオンや $[N_{111(20H)}]$ カチオンの水酸基を介したプロトン伝導現象が生起しており、それが固相間転移におけるイオン伝導度の緩やかな変化の原因であると考えられる。

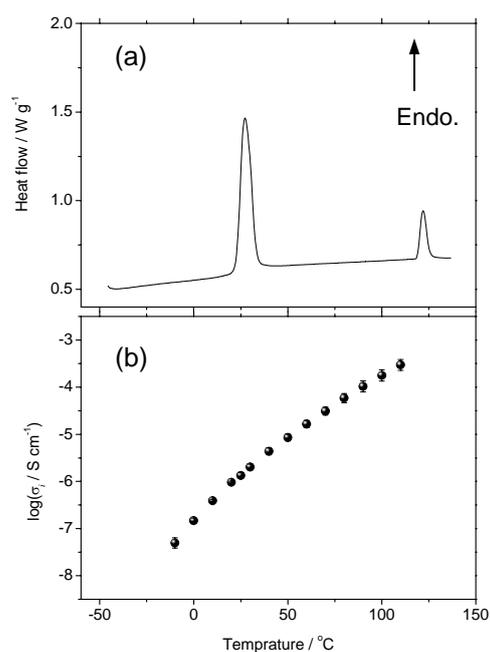


図3 $[N_{111(20H)}][dhp]$ のDSC曲線(a)とイオン伝導度(b)の温度依存性

新規プラスチッククリスタル材料の開発を目的に、ピロリジニウムカチオンと $[dhp]$ アニオンを組み合わせた。エチルメチルピロリジニウムカチオン($[P_{12}]$)を用いたとき、DSC測定において51°Cに吸熱ピークを示した。この温度で融解しないことを目視により確認し、固相-固相転移であることを確認した。 $[P_{12}][dhp]$ は融解と分解が同時に起こるため、プラスチッククリスタルの指標となる融解エントロピーを求めることはできなかった。

図4に $[P_{12}][dhp]$ のイオン伝導度の温度依存性を示す。51°C以下の相のイオン伝導度は約 $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であり、その後固相-固相転移温度において1.5桁程度のイオン伝導度の増加が観測された。このイオン伝導度の急激な増加は、プラスチッククリスタル材料の特徴であり、 $[P_{12}][dhp]$ は新規プラスチッククリスタルであると推定された。51°C以上の相では温度の上昇に伴いイオン伝導度が単調に増加し、120°Cで $1.62 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示した。 $[N_{111(20H)}][dhp]$ の方が、わずかに高いイオン伝導度を示した。これらの結果から、リン酸アニオンのみならず水酸基を介したプロトン伝導機構の存在が示唆され、4-(1)の結果を支持する。適切なカチオン構造をデザインすることで、より高いプロトン伝導性マトリックスの開発が期待できる。

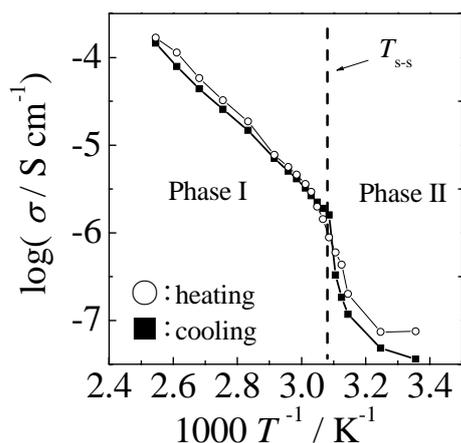


図 4 $[P_{12}][dhp]$ のイオン伝導度の温度依存性

(3) プラスチッククリスタル/高分子電解質複合膜の作製と燃料電池発電試験

Nafion 溶液に $[N_{111(20H)}][NTf_2]$ を $0.25 \text{ mol unit}^{-1}$ となるように混合し、複合膜を作製した。複合膜の両側にカーボンペーパー電極をホットプレス (温度: 120°C 、圧力: 1.0 MPa 、時間: 1 分間) し、膜電極接合体を作製した。これを燃料電池セルに設置し、室温、無加湿条件下において発電試験を行った。Nafion 単独では全く発電しなかったのに対し、複合膜ではわずかに発電することがわかった。複合膜の開放電圧と限界電流密度は、それぞれ 0.51 V と 11 mA cm^{-2} であった (図 5)。発電特性を改善する必要があるが、プラスチッククリスタルを電解質材料として用いて、燃料電池発電試験を行った報告はほとんどなく、意義深い。

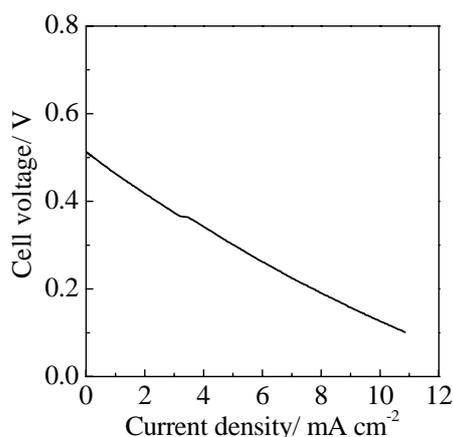


図 5 $[N_{111(20H)}][NTf_2]$ /Nafion 複合膜の室温・無加湿条件下における I-V 曲線

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① 藤田正博・小宇佐由里・竹岡裕子・陸川政弘、水酸基含有イオン液体の合成とその応用、溶融塩および高温化学、査読無、51、2008 年、p.275-280
- ② M. Yoshizawa-Fujita, K. Fujita, D. R. MacFarlane, and Maria Forsyth, A new class of proton-conducting ionic plastic crystals based on organic cations and dihydrogen phosphate, Electrochemistry Communications, 査読有, 9, 2007 年, p.1202-1205

〔学会発表〕 (計 8 件)

- ① 小宇佐由里・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、プロトン伝導性イオン液体の設計と機能評価 (IV) - ポリマーとの複合化 -、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ② 藤田正博・小宇佐由里・竹岡裕子・陸川政弘、水酸基含有イオン液体の合成とその応用、第 167 回溶融塩委員会、2008 年 11 月 28 日、慶應義塾大学日吉キャンパス
- ③ 小宇佐由里・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、プロトン伝導性イオン液体の設計と機能評価 (III) - 燃料電池電解質への応用 -、第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 25 日、大阪市立大学杉本キャンパス
- ④ M. Yoshizawa-Fujita, Y. Kousa, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Novel ionic liquids having hydroxyl groups for fuel cells, EUChem2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, 2008 年 8 月 26 日、Copenhagen, Denmark
- ⑤ 小宇佐由里・藤田正博・杉山奈未・竹岡裕子・陸川政弘、プロトン伝導性イオン液体の設計と機能評価 (II) - 水酸基数の効果 -、日本化学会第 1 回関東支部大会、2007 年 9 月 27 日、首都大学東京
- ⑥ 藤田正博・D. R. MacFarlane・Maria Forsyth、ルイス塩基性イオン液体の合成と機能評価、日本化学会第 1 回関東支部大会、2007 年 9 月 27 日、首都大学東京
- ⑦ M. Yoshizawa-Fujita, Proton transport properties in zwitterion blends with Brønsted acids, 2nd International Congress on Ionic Liquids, 2007 年 8 月 7 日、パシフィコ横浜
- ⑧ 小宇佐由里・藤田正博・杉山奈未・竹岡裕子・陸川政弘、プロトン伝導性イオン液体の設計と機能評価 (I) - 水酸基の導入と効果 -、日本化学会第 87 春季年会、

2007年3月26日、関西大学千里山キャンパス

〔図書〕（計1件）

- ① 藤田正博、技術情報協会、最新 導電性材料 技術大全集（上巻）－設計・配合から応用事例まで－、2007年、p.46-53

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 正博 (FUJITA MASAHIRO)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：50433793

