

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15351

研究課題名(和文) 高いプロトン伝導度を持ち、かつ湿度依存性が無い電解質の設計指針の理論的提案・実証

研究課題名(英文) The rational design for the material with high proton conductivity and low dependence on humidity

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・特定助教

研究者番号：90748550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：種々の酸、及び水と異なるプロトンアクセプターにおいてPacked-acid mechanismが起る条件に及ぼす影響について調査した。量子化学計算によって解析したところ、プロトンアクセプターの共益酸pKaが上がるにつれて、プロトンドナーはより低い酸pKaを用いなければ、プロトンドナー同士の酸相互作用が遠くの水素結合まで及ぼさないことがわかった。並びに、共益酸同士のpKaが高い場合は、共益酸による酸相互作用も小さいことがわかった。すなわち、プロトン受容性(塩基性)が低いプロトンアクセプターを用いた方がよりPacked-acid mechanismが促進されることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、Packed-acid mechanismをより引き起こすために重要な酸・塩基の選定に重要なパラメーターがわかり、Packed-acid mechanismが支配的に起るプロトン伝導固体材料を開発するための設計指針を得ることができた。一方で、実験的なプロトン伝導度は、溶液の粘度と酸解離度に大きく影響されていることがわかった。また、酸高密度溶液では同位体効果が大きく現れることが実験的に示された。トンネル効果をより引き起こす条件を特定できれば、通常なら起こり得ない難しい反応も酸・塩基溶液の相互作用に基づくトンネル効果で促進できることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The effect of various acids and water on the conditions under which the packed-acid mechanism occurs in different proton acceptors was investigated. Quantum chemical calculations show that as the pKa of the proton acceptor's covalent acid increases, the proton donor must use a lower acid pKa to prevent the acid interaction between the proton donors from extending to distant hydrogen bonds. In addition, when the pKa of the co-beneficial acid is high, the acid interaction by the co-beneficial acid is also small. In other words, the Packed-acid mechanism is enhanced by using a proton acceptor with low proton acceptor (basicity).

研究分野：物理化学

キーワード：プロトン伝導

## 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、水素発生を抑止できる。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、こういった条件で支配的になるかわかっていない。

H<sup>+</sup>伝導度は以下の Nernst-Einstein の式で記述される。

$$\sigma = \frac{Dce^2}{k_B T} \quad (1)$$

上式の D は H<sup>+</sup>拡散係数、c は H<sup>+</sup>濃度、e は電気素量、k<sub>B</sub> はボルツマン定数、T は絶対温度を示す。通常の H<sup>+</sup>伝導機構において、H<sup>+</sup>伝導度の高い湿度依存性は、式(1)での D の湿度依存性が高いためであり、Packed-acid mechanism は低湿度で D を維持できる。一方で、酸が高濃度では解離度が下がるため、式(1)中の H<sup>+</sup>濃度 c が下がって、上述したように H<sup>+</sup>伝導度の絶対値が高くない。解離度と Packed-acid mechanism の発現頻度はトレードオフであると言えるが、その詳細を解析した研究は無い。特に水より塩基性の強い H<sup>+</sup>アクセプター(ピリジン等)を用いた場合、酸解離度が上がるはずだが、研究例は無い。H<sup>+</sup>伝導度の絶対値は大いに向上する余地があり、湿度依存性の無く、かつ高い H<sup>+</sup>伝導度を持つ電解質膜を合成できる可能性がある。





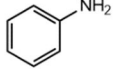


## 2. 研究の目的

PAM が起こる条件を探索・拡張し、湿度依存性の無い高い H<sup>+</sup>伝導度を持つ電解質の設計指針を示すことを目的とする。これにより、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な H<sup>+</sup>伝導ポリマーの合成を導き、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

ポリマーに修飾可能な基本的な酸(H<sup>+</sup>ドナー)として硫酸、リン酸、酢酸を解析する。また、ポリマー骨格の影響を見るために、市販のトリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ベンゼンスルホン酸、フェニルホスホン酸、安息香酸等も同様に解析する。これに対し、塩基(H<sup>+</sup>アクセプター)として表1の溶媒でモル比を調整する。Packed-acid mechanismへのpKa、及びH<sup>+</sup>アクセプター数(Nの数)の影響を調べることが目的で、水を除くこれらの溶媒はポリマー骨格への組み込みが可能である。これらの酸-塩基のモル比を変えて解析を行った。

表1 酸溶液に用いる溶媒の種類と物性

溶媒	水	ピラジン	ピリミジン	ピリダジン	アニリン	ピリジン	イミダゾール
共役酸pKa	-1.7	0.6	1.3	2.3	4.9	5.2	6.9
構造式							

計算手法には計算プログラム cp2k を用いて、密度汎関数法(DFT)で汎関数はBLYP、基底関数はDCACPを用いる。そして第一原理分子動力学計算(AIMD)によって、H<sup>+</sup>の動きを観察する。計算モデルは立方体のセルを周期境界条件によってバルク状態を表現し、実験結果が特徴的な酸-塩基のペアを解析対象とする。

セルサイズは実験値を基に決定した。室温にてH<sup>+</sup>ドナーとH<sup>+</sup>アクセプターを混ぜ合わせた溶液を作成し、その重量変化からモル比を決定し、ホールピペットで一定の体積を得て、その重量から体積当たり存在する分子数を見積もった。モル比が整数となる値を内挿し、これらの酸-塩基分子を合わせて分子数30個程度でモデル内に組み込んだ。

AIMDにおけるH<sup>+</sup>の変位から、以下の式(2)を用いて拡散係数を算出した。

$$D = \frac{\Delta r^2}{2dt} \quad (2)$$

なお、 $\Delta r$  は単位時間あたりのH<sup>+</sup>の変位、 $d$ は次元(本研究では $d=3$ )、 $t$ は単位時間を示す。PAMの理論的解析はこれまで最適化構造における水素結合の酸素原子間距離のみで議論されてきたが、これらの距離が拡散係数に与える影響を直接的に調べた。

### 4. 研究成果

種々の酸、及び水と異なるプロトンアクセプターにおいてPacked-acid mechanismが起こる条件に及ぼす影響について調査した。量子化学計算によって解析したところ、プロトンアクセプターの共益酸pKaが上がるにつれて、プロトンドナーはより低い酸pKaを用いなければ、プロトンドナー同士の酸相互作用が遠くの水素結合まで及ぼさないことがわかった。並びに、共益酸同士のpKaが高い場合は、共益酸による酸相互作用も小さいことがわかった。すなわち、プロトン受容性(塩基性)が低いプロトンアクセプターを用いた方がよりPacked-acid mechanismが促進されることがわかった。この結果として、塩基性が低いプロトンアクセプターを用いた方がより拡散係数が増えることが分かった。一方で酸強度、塩基性が低ければ低いほど、H<sup>+</sup>の解離度が低くなることが示された。これにより、酸解離度とH<sup>+</sup>拡散係数の積に比例するH<sup>+</sup>伝導度は、PAMでH<sup>+</sup>伝導するという点ではトレードオフの関係のみであることがわかった。すなわち、PAMの特性を生かしたH<sup>+</sup>伝導は、必要なH<sup>+</sup>伝導性と必要なPAMの割合による選択性の高

さに合わせて、組み合わせる酸強度と塩基性を変化させて材料を設計する必要があることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5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, Tamaki Takanori, Yamaguchi Takeo	4. 巻 731
2. 論文標題 Proton diffusion facilitated by indirect interactions between proton donors through several hydrogen bonds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 136627 ~ 136627
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2019.136627	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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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