

様式 C-19

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月29日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21655075

研究課題名（和文）

三次元水素結合ネットワークに基づくナノプロトンクス材料の創製

研究課題名（英文） Development of Nanoprotonics Materials Based on
Three Dimensional Hydrogen Bonding Networks

研究代表者

松田 厚範 (MATSUDA ATSUNORI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70295723

研究成果の概要（和文）：

本研究では、種々の硫酸水素塩とリンタングステン酸 (WAP) やケイタングステン酸 (WSiA) を遊星型ボールミルを用いて複合化し、複合体の導電率の温度・組成依存性を系統的に調べた。CsHSO₄-WPA系と同様、KHSO₄-WPA系とNH₄HSO₄-WPA系では、硫酸水素塩含量が90mol%付近で導電率の極大が認められた。ミリング処理によって、WPAのプロトンの一部が一価カチオンによって置換され、ヘテロポリ酸の面間隔が小さくなっていることや、硫酸水素アニオンとヘテロポリ酸の間に新たな水素結合が形成されていることがわかった。導電率の対数値と¹H MAS NMR スペクトルのケミカルシフトから求めた水素結合距離の間に良好な相関を確認した。また 50H₄SiW₁₂O₄₀・50CsHSO₄複合体をポリベンズイミダゾール(PBI)に混合することでPBI-50Si50Cs系コンポジット膜を作製した。シングルセル発電試験(無加湿 160 °C)の結果、コンポジット膜は非常に優れた発電特性を示した。これは無機固体酸複合体が分散することで、プロトンのホッピングが容易になったためと考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Several kinds of hydrogen sulfate MHSO₄ (M=Cs, K, Na, NH₄) and WPA were mechanochemically milled to synthesize highly proton conducting xMHSO₄·(100-x)WPA (mol%) composites. Except NaHSO₄-WPA composites, xMHSO₄·(100-x)WPA (M=Cs, K, NH₄) with x=90~95 composites showed high proton conductivities in a wide temperature range under dry conditions. Chemical interactions via ion-exchange and hydrogen bond between XHSO₄ and WPA were confirmed from structural studies. Furthermore, the anhydrous proton conductivity of the MHSO₄-WPA composites was well correlated with their estimated hydrogen bonding distance, indicating that reduction of the hydrogen bonding distance in the MHSO₄-WPA composites is significant in the proton hopping to achieve anhydrous high proton conductivity. Inorganic-organic composite electrolytes were fabricated from CsHSO₄-WSiA and polybenzimidazole (PBI) for application in medium temperature fuel cells. The mechanochemically synthesized Cs-WSiA composites are a promising material to achieve high electrochemical properties in the intermediate fuel cells.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	0	1,300,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：メカノケミカル、プロトン、固体酸、電解質、燃料電池、無機-有機、複合体

1. 研究開始当初の背景

燃料電池をはじめ、プロトン伝導体を電解質とするクリーンエネルギー素子の実用化には、広い温度域において無加湿でも高い導電率を維持する優れたプロトン伝導性材料の創製とその設計指針の顕示が重要課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、メカノケミカル処理によってオキシ酸とヘテロポリ酸の異種無機固体界面に形成される三次元水素結合ネットワークに着目して、室温～200°Cの温度領域において、無加湿条件下でも高い導電率を維持する新規な無機系ナノプロトニクス材料の合成を行う。また、固体中におけるプロトンダイナミクスを水素核磁気共鳴分光法 (1H NMR) に基づいて解析するとともに、燃料電池の電解質として応用して 150°C 以上の中温無加湿条件での作動を実証する。

3. 研究の方法

(1) メカノケミカル処理による種々のオキシ酸-ヘテロポリ酸系複合体の合成

硫酸塩あるいはリン酸塩とヘテロポリ酸をメカノケミカル処理して得られる複合体の導電率の温度・組成依存性をさらに系統的に調べ、理論解析などを系統的に行う。また、得られた複合体の化学的安定性・耐久性の評価を行う。

(2) 様々な分光法による三次元水素結合ネットワーク解析

メカノケミカル処理によって誘起されるオキシ酸-ヘテロポリ酸系複合体の熱的性質や構造の変化を調べる。特に、1H MAS NMR スペクトルのケミカルシフトから算出される水素結合距離と導電率の関係について詳細な検討を行う。

(3) 1HNMR のスピン-格子緩和時間測定によるプロトンダイナミクス解析

1H のスピン-格子緩和時間(T1)を調べ、プロトンのホッピング距離に相当するナノメートル領域におけるプロトンダイナミクスについて検討を行う。共鳴周波数をかえて 1H NMR 測定を行い、反転-回復法より、T1 を求め、Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) 理論に基づいて、プロトン平均滞在時間を算出し、議論する。

(4) シミュレーションに基づく、ナノ界面相の厚みと導電率の算出と高分解能電子顕微鏡観察

有効媒質理論によって見積もられた、ミリング複合体界面の高プロトン伝導層厚みと

導電率の妥当性を、高分解能 TEM などを用いて検証する。

(5) 複合体を電解質に用いた燃料電池の中温無加湿作動の実証

メカノケミカル合成したプロトン伝導性複合体をベースとする電解質膜を作製し、100°C以上の温度領域、無加湿で作動する中温無加湿型燃料電池を構築し、発電特性を評価し、課題を抽出する。

4. 研究成果

(1) 種々のオキシ酸-ヘテロポリ酸系複合体の合成

遊星型ボールミルを用いて CsHSO₄ と 3 個ポリアニオン構造を有する WPA をメカノケミカル処理して得られる複合体が、室温から 160°C 程度の広い温度範囲において高いプロトン導電率を示すことを見出した。得られた CsHSO₄-WPA 系複合体の構造とプロトン伝導メカニズムの概念図を図 1 に示す。複合化は、Cs⁺イオンと WPA のプロトン H⁺のイオン交換、硫酸水素アニオンの非晶質化、新たな水素結合形成によって進行することなどがこれまでに明らかになっている。

次に種々の硫酸水素塩 (MHSO₄) とヘテロポリ酸 (WPA, WSiA) をメカノケミカル処理して得られる複合体の導電率の温度・組成依存性を系統的に調べて、基礎データを収集した。CsHSO₄-WPA 系と同様、KHSO₄-WAP 系と NH₄HSO₄-WPA 系では、硫酸水素塩含量が 90mol% 付近で導電率の極大が認められた。一方、CsHSO₄-WPA 系では、組成に対する導電率の極大は認められなかった。また、最適組成において CsHSO₄-WSiA 系は、CsHSO₄-WPA 系よりも高い導電率を示すことなどがわかった。

さらに、固体酸として KHSO₄、NH₄HSO₄ および CsHSO₄ を用い、アゾールとしてトリアゾール (C₂H₃N₃; Tz) を用いて MHSO₄-Tz

(M=K, NH₄, Cs) 無機有機複合体をメカノケミカル合成することに成功した。いずれの無機固体酸も 120 °C 以下の温度領域において 10⁻⁵ 以下の低い導電率を示すのに対して、アゾールを導入した複合体では、M⁺イオンの

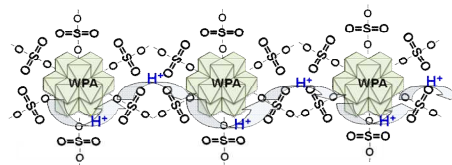


図 1 メカノケミカル法によって得られる CsHSO₄-WPA 系複合体の構造とプロトン伝導メカニズムの概念図

種類によらず、低温領域から無機固体酸単体よりも2桁以上高い導電率を示し、測定温度領域全域で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の非常に高い導電率を示した。これは無機固体酸とアゾールの複合化により、両者の間に水素結合などが新たに形成され、水素結合を介したプロトンホッピングとアゾール成分によるプロトンの自己拡散が同時に行われることで、無加湿中・低温領域においても高い導電率を示したと推察される。

(2) 分光法による三次元水素結合ネットワークおよびプロトンダイナミクス解析

メカノケミカル処理によって誘起されるオキソ酸-ヘテロポリ酸系複合体の熱的性質や構造の変化を詳細に調べた。ミリング処理によって、WPAやWSiAのプロトンの一部が一価カチオンによって置換され、ヘテロポリ酸の面間隔が小さくなっていることや、硫酸水素アニオンとヘテロポリ酸(W-O-W結合)間に新たな水素結合が形成されていることがわかった。特に、 ^1H MAS NMR スペクトルのケミカルシフトから算出される水素結合距離と 100°C 無加湿条件下におけるプロトン導電率の関係について詳細な検討を行った結果、種々のミリング複合体について、導電率の対数値と ^1H MAS NMR スペクトルの最も低磁場側のピークのケミカルシフトから求めた水素結合距離の間に負の相関関係が成り立つこと(図2)を確認した。

^1H のスピン-格子緩和時間(T_1)を調べ、プロトンのホッピング距離に相当するナノメートル領域におけるプロトンダイナミクスについて検討を行った。その結果、プロトンの運動性を表す重要パラメータである相関時間 τ_0 と活性化エネルギーを ΔE をCsHSO₄-WPA系やKHSO₄-WPA系複合体に

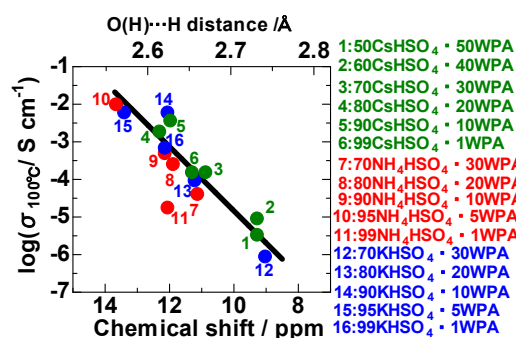


図2 無加湿条件下における xMHSO₄·(100-x)WPA(M=Cs, K, NH₄)複合体の 100°C 無加湿条件下における導電率と ^1H MAS NMR スペクトルのケミカルシフトおよび水素結合距離との関係

対して求めることができた。

(3) シミュレーションと高分解能電子顕微鏡観察に基づくナノ界面相解析

CsHSO₄, WPA および両者の界面に導電率の高い複合領域が形成されたモデルに基づいて、有効媒質近似法を用いて導電率の組成依存性(実測値)に合うようにフィッティングを行った。フィッティングパラメータは複合相の抵抗および複合相の割合とした。

WPAの分子量はCsHSO₄の分子量よりも10倍以上大きく、密度を考慮すると導電率の最も高くなる90CsHSO₄·10WPA(mol%)のWPAの体積分率は約0.45となっている。フィッティングによって、組成依存性の傾向を再現できた。得られた複合領域の抵抗値より、複合領域の導電率は 10 mS cm^{-1} と見積もられ、この値は、交流インピーダンスより得られる複合体の導電率(3.3 mS cm^{-1})と比較的よく一致した。

さらに高分解能TEMの観察結果から、複合体はコア/シェルナノ構造を有しており、ヘテロポリ酸の置換塩と考えられるコアは直径およそ 2.5 nm 、非晶質プロトン伝導パスシェルはおよそ 0.5 nm の厚みでコアを囲んだ構造であることがわかった。

(4) 複合体を電解質に用いた中温無加湿型燃料電池の構築

メカノケミカル処理によって $50\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 50\text{CsHSO}_4$ 複合体(50Si50Cs)を調製し、ポリベンズイミダゾール(PBI)と混合することでPBI-50Si50Cs系コンポジット膜を作製した。シングルセル発電試験(160°C , 乾燥 H_2/O_2)の結果、50Si50Cs無機固体酸複合体を添加したコンポジット膜は、純粋なPBI電解質膜と比べて性能が大きく向上した。発

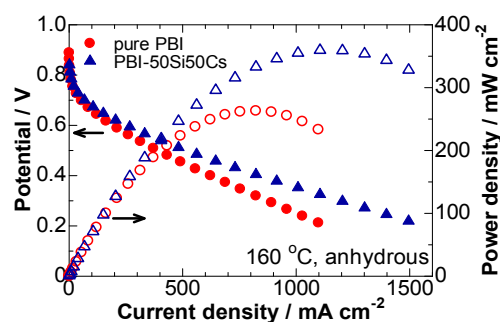


図3 無機有機コンポジット電解質シートを用いて試作した燃料電池の中温(160°C)無加湿条件下における発電特性(白金使用量 0.5 mg cm^{-2})

電特性の一例を、**図 3** に示す。

中温燃料電池用電解質として本命とされるリン酸ドーブ PBI 膜よりもコンポジット膜は優れた発電特性を示し、1A で 350mW cm⁻² の極めて高い出力が達成されていることがわかる。これはリン酸の間に移動していたプロトンの経路に無機固体酸複合体が分散することで、プロトンのホッピングが容易になり、電解質膜の抵抗が低下したためと考えられる。

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 13 件)

1. S-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, Solid-State Mechanochemical Synthesis of CsHSO₄ and 1,2,4-Triazole Inorganic-Organic Composite Electrolytes for Dry Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, **56** [9] 2364-2371 (2011).

2. A. R. Ainuddin, N. Hakiri, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda, Mechanical Properties Comparison of Phenylsilsesquioxane -Methylsilsesquioxane Hybrid Films by Indentation, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **119** [1395]490-493 (2011).

3. S-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, Inorganic-Organic Composite Electrolytes Consisting of Polybenzimidazole and Cs-Substituted Heteropoly Acids and Their Application for Medium Temperature Fuel Cell, *Journal of Materials Chemistry*, **20** [30] 6359-6399 (2010).

4. S-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, Proton Conductivity and Fuel Cell Property of Composite Electrolyte Containing Cs-Substituted Heteropoly Acids and Sulfonated Poly(Ether-Ether Ketone), *Journal of Power Sources*, **195** [18] 5822-5828 (2010).

5. S-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda, Composite Electrolytes Composed of Cs-Substituted Phosphotungstic Acid and Sulfonated Poly(Ether-Ether Ketone) for Fuel Cell Systems, *Materials Science and Engineering B*, **173** [1-3] 260-266 (2010).

6. Y. Daiko and A. Matsuda, Preparation of Proton Conductive Solid Acid Composites by Mechanical Milling -Review paper, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **53** [1] 24-32 (2009).

7. Y. Daiko, V. H. Nguyen, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda, Phase Transition and Proton Conductivities of CsHSO₄-WPA Composites Prepared by Mechanical Milling, *Solid State Ionics*, **181** [3-4] 197-200 (2009).

8. A. Matsuda, V. H. Nguyen, Y. Daiko, H. Muto and M. Sakai, Three-Dimensional Hydrogen-Bonding Networks and Proton Dynamics of Mechanochemically Synthesized CsHSO₄-WPA Composites, *Solid State Ionics*, **181** [3-4] 180-182 (2009).

他

[学会発表] (計 32 件)

1. Song-Yul Oh, Takuya Kikuchi, Zhi-Peng Li, Go Kawamura, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda, Anhydrous Proton Conductivity of KHSO₄-H₃PW₁₂O₄₀ Composites and the Correlation with Hydrogen Bonding Distance under Ambient Pressure, 21st Academic Symposium of The Materials Research Society of Japan (MRS-J) 2011, (2011.12.19-21. Yokohama Kaiko Kinenkan, Yokohama).

2. 河合啓介・呉松烈・大幸裕介・武藤浩行・逆井基次・松田厚範、硫酸水素塩 (MHSO₄, M=Li, K, NH₄, Rb, Cs) ・ケイタングステン酸メカノケミカル複合体のキャラクタリゼーション、第 36 回固体イオニクス討論会 (2010.11.24-25. 仙台市情報・産業プラザ、仙台) .

3. グエンハイヴァン・大幸裕介・武藤浩行・逆井基次・松田厚範、種々の硫酸水素塩とリンタングステン酸からなる複合体の構造と無加湿プロトン伝導性、第 35 回固体イオニクス討論会 (2009.12.7-9. グランキューブ大阪、大阪)

他

[図書] (計 2 件)

1. 松田厚範 (分担執筆,他29名)、プロトン伝導性コア/シェル粒子のイオニクス素子への応用「コア/シェル粒子の粒径/膜厚コントロ

ールとその評価」、技術情報協会 pp.109-116
(2011) 総339ページ.

2. Y. Daiko and A. Matsuda, Preparation of Proton Conductive Heteropoly Acid-Based Composites by Mechanical Milling and Layer-by-Layer Assembly in “Review Book Solid State Ionics of Heteropoly Acids”, Research Signpost Transworld Research Net Work, pp.1-17 (2011) .

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

1. 名称:複合粒子製造装置および複合粒子の製造方法

発明者: 武藤浩行・羽切教雄・松田厚範・河村剛

権利者: 豊橋技術科学大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-081322

出願年月日: 平成 23 年(2011) 3 月 31 日

国内外の別: 国内

2. 名称:プロトン伝導体及びプロトン伝導体の製造方法

発明者: 呉松烈・吉田敏宏・河村剛・松田厚範・武藤浩行・内堀大輔

権利者: 豊橋技術科学大学

種類: 特許

番号: 特願2010-165497

出願年月日: 平成22年(2010) 7月23日

国内外の別: 国内

3. 名称: 電解質膜、燃料電池、及び電解質膜の製造方法

発明者: 松田厚範、呉松烈、吉田敏宏、河村剛、濱上寿一、逆井基次

権利者: 豊橋技術科学大学

種類: 特許

番号: 特願2009-270890

出願年月日: 2009年11月29日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

個人: <http://material.tutms.tut.ac.jp/STAFF/MAT>

SUDA/index.html.ja

研究室: <http://ion.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松田 厚範 (MATSUDA ATSUNORI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70295723

(2)研究分担者

武藤 浩行 (MUTO HIROYUKI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20293756

大幸 裕介 (DAIKO YUSUKE)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70514404

(3)連携研究者

小暮 敏博 (KOGURE TOSHIHIRO)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号: 50282728