

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656383

研究課題名(和文) 無加湿高プロトン伝導性無機-有機ハイブリッドのソフトメカノケミカル合成

研究課題名(英文) Soft Mechanochemical Synthesis of Anhydrous Highly Proton Conductive Inorganic-Organic Hybrids

研究代表者

松田 厚範 (MATSUDA, ATSUNORI)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70295723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、メカノケミカル法を用いて新規なプロトン伝導性無機-有機ハイブリッドを合成し、その特性評価を行った。硫酸水素セシウム-トリアゾール(CHS-Tz)系ハイブリッドでは、40～160℃の幅広い温度範囲において、無加湿条件下で高いプロトン伝導性を維持することを明らかにした。また、リン酸二水素セシウム(CDP)に核酸塩基のグアニンやウラシルを複合化することでCDP単体よりも3桁高い導電率を得ることができた。CHS-Tzを添加したポリベンズイミダゾール(PBI)系ハイブリッド電解質膜が150℃無加湿条件下でも非常に優れた発電特性を示すことを実証した。

研究成果の概要(英文)：In this study, anhydrous highly proton conductive inorganic-organic hybrids were synthesized by mechanochemical treatment. Structure and property of the hybrids obtained were evaluated. Cesium hydrogensulfate-Triazole (CHS-Tz) hybrids showed high proton conductivity under anhydrous condition in a wide range of 40-160°C. When Cesium dihydrogenphosphate (CDP) was hybridized with nucleobase such as Guanine and Uracil by mechanochemical treatment, resultant hybrids showed higher proton conductivities by three orders of magnitude than that of pure CDP. We have demonstrated that fuel cells using polybenzimidazole (PBI) membranes with the addition of CHS-Tz hybrid achieve high performance under anhydrous condition at 150°C.

研究分野：無機材料科学

キーワード：メカノケミカル 無機有機 ハイブリッド プロトン 混合アルカリ 燃料電池 核酸塩基 アゾール

1. 研究開始当初の背景

次世代燃料電池の開発に向けて、100～200の中温領域において、無加湿条件下でも高いプロトン伝導性を維持し、化学的に安定な固体電解質の必要性が高まっている。中温無加湿作動では、燃料改質器負荷の軽減、白金触媒使用量の低減、加湿器の簡素化、排熱の有効利用が可能になる。一方、メカノケミカル合成法は、金属やセラミックスに衝撃、粉碎、圧延などの機械的なエネルギーを付与して反応を誘起し、新たな物質を低温・固相で合成する方法であるが、申請者は、このメカノケミカル法をイオンコンプレックス形成に基づく無機物質(硫酸水素セシウム: CsHSO_4)と有機物質(トリアゾール: $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$)のソフト複合化に適用し、新しい高プロトン伝導性無機-有機ハイブリッド材料が合成できることを見出した。

2. 研究の目的

本研究では、申請者の研究成果に基づき、固体に衝撃、粉碎などの機械的エネルギーを付与することによって化学反応を誘起する「メカノケミカル法」を無機物質と有機物質のイオンコンプレックス形成に基づくソフト複合化に適用し、無加湿条件下でも高い導電率を維持する新規な無機-有機ハイブリッドの合成を行う。また、そのハイブリッド構造やプロトンダイナミクスを高分解能電子顕微鏡観察や水素核磁気共鳴分光法などの分光法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、中温無加湿条件下での発電作動を実証する。

3. 研究の方法

室温～150 無加湿導電率 $10^3 \sim 10^2 \text{ S/cm}$ を目標値として、下記項目を期間内に実施する。

(1) ソフトメカノケミカル処理によるプロトン伝導性無機-有機ハイブリッドの合成と構造解析: ハイブリッドの導電率温度依存性および組成依存性を系統的に調べ、基礎データを収集する。

(2) 分光法によるイオンコンプレックス水素結合ネットワーク解析と伝導機構のモデル化: ハイブリッドの熱的性質の変化や構造変化を詳細に調べる。

(3) ^1H NMR 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: ナノメートル領域におけるプロトンホッピングダイナミクスについて検討を行う。

(4) 中温無加湿作動燃料電池の試作と発電特性評価: ハイブリッドを電解質に用いた中温無加湿燃料電池を構築し、特性と問題点を明らかにする。

4. 研究成果

【平成24年度】

オキソ酸塩 ($\text{M}_x\text{H}_y\text{AO}_4$) のうち、 $\text{M}=\text{Cs}$ の CsHSO_4 (CHS) に注目し、窒素含有複素環化合物のアゾール類のうち、トリアゾール $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ (Tz) に注目して、 $x\text{CHS}-(100-x)\text{Tz}$ 系ハ

イブリッドを合成し、その特性評価を系統的に行った。赤外分光測定結果から、ハイブリッドには、純粋な CHS や Tz には観測されない吸収バンドが観測され、CHS と Tz の間に新たな結合が形成されていることが確認できた。得られたハイブリッドの導電率の温度依存性および組成依存性から、CHS の含量が 50mol% 以上のハイブリッドでは、CHS の相変化や Tz の融解に伴う不連続な導電率の変化は認められず、40～160 の幅広い温度範囲において、高いプロトン伝導性を維持することを明らかにした。CSH と Tz をハイブリッド化する際の熱処理とミリング処理の相違、また、CSH-Tz 系ハイブリッドを電解質に用いた燃料電池の試作を開始した。

【平成25年度】

導電率向上とメカノケミカル合成の可能性拡大の観点から、先行研究において最も高い導電率が得られている 90KHSO_4 - 10WPA 複合体を基本組成とし、これに他のアルカリ硫酸水素塩 (RbHSO_4 、 CsHSO_4) を混合することで、 $90(0.5\text{K} \cdot 0.5\text{M})\text{HS}$ - 10WPA 複合体 ($\text{M}=\text{Rb}$ 、 Cs) を合成し、アルカリ金属イオンの混合効果の検討を行った。その結果、単一のアルカリ金属を用いて合成した場合よりもアルカリを混合することで、最大2桁近い導電率の向上を確認し、160 において $4.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の極めて高い導電率を達成した。この導電率の変化は、硫酸水素塩と WPA の間で形成された新たな水素結合と WPA の持つ Keggin 構造中の結合状態の変化に基づくものと考えられた。ラマン分光法により $\text{W}=\text{O}_d$ 結合が短くなるほど導電率が向上するという知見を得た。

燃料電池の試作に関しては、50CHS-50Tz を添加したポリベンズイミダゾール (PBI) 系ハイブリッド電解質膜を作製し、中温燃料電池発電特性の評価を行った。リン酸ドープ量 3mol、Pt 触媒使用量 1mg/cm^2 、150 無加湿条件下で、開放端電圧 OCV 0.9V、最大電力密度 320mW/cm^2 の非常に優れた発電特性が得られた。

【平成26年度】

アルカリ硫酸水素塩-トリアゾール系をさらに発展させた系として、より高温領域を含む広範囲な温度で無加湿プロトン伝導性が期待できるリン酸二水素セシウム (CsH_2PO_4 : CDP) をベースとして核酸塩基との複合化を行った。CDP と酸性雰囲気にてケト-エノール互変異性を示すことで知られるグアニン (プリン塩基) またはウラシル (ピリミジン塩基) を複合化することで酸-塩基複合体を合成し、得られた複合体の構造解析と導電率測定、核酸塩基の構造の違いによる影響の調査を行った。FT-IR、XPS を用いて構造解析を行った結果、いずれの複合体でもエノール体への異性化を示唆する結果が得られた。さらに、グアニンの場合では、CDP の OH 基とグアニンの NH 基の間に新たな水素結合の形成を示すような結果が得られた。このように核酸塩基の種類により、結果に違いが生じたのは酸

解離度定数(pK_a)に由来するものと考えている。無加湿条件下における導電率を算出した結果、いずれの複合体でも CDP の割合の増加に伴い導電率は向上し、グアニンを用いた場合では 8.2×10^{-4} S/cm (180)、ウラシルを用いた場合では 2.7×10^{-4} S/cm (140)の導電率を示し、CDP よりも 2~3 桁高い導電率を得ることができた。この複合体の導電率の向上は核酸塩基のエノール体への異性化と CDP と核酸塩基がプロトンドナー/プロトンアクセプターとして機能していることに起因しているものと考えられる。

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5件)

Characterization of Mechanochemically Synthesized $MHSO_4-H_4SiW_{12}O_{40}$ Composites ($M = K, NH_4, Cs$), S.-Y. Oh, K. Kawai, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, *Materials Research Bulletin*, **47**[10] 2931-2935 (2012).

Preparation of Multilayered Thin Film Fuel Cell Using Titanium Oxide as Anodic Catalyst via Layer-by-Layer Assembly, H. Sakamoto, Y. Daiko, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **214**[25] 62-66 (2012).

Proton Conductive Composite Electrolytes in the $KH_2PO_4-H_3PW_{12}O_{40}$ System for H_2/O_2 Fuel Cell Operation, S.-Y. Oh, T. Kikuchi, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, *Applied Energy*, **112**, 1108-1114 (2013).

Influence of Catalyst Loading Method on Titania-Based Optical Hydrogen Gas Sensing Properties, J. Hamagami, R. Araki, S. Onimaru, G. Kawamura, and A. Matsuda, *Key Engineering Materials*, **582**, 210-213 (2014).

A Wettability Tunable Surface of Nafion® with Controlling the Flip-Flop Property by DC Applied Voltage, X. Wei, I. Mogami, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, *Key Engineering Materials*, **616**, 77-81 (2014).

[学会発表](計17件)

Anhydrous Proton Conductivity of $KHSO_4-H_3PW_{12}O_4$ Composites and the Correlation with Hydrogen Bonding Distance under Ambient Pressure, S. Y. Oh, T. Kikuchi, Z. P. Li, T. Mori, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Abstracts, A-2-P26-001, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, (2012.9.23-28).

Design of Highly Proton Conductive Solid Electrolytes Based on Nanopore, Interface and Defect and Their Electrochemical Application, A. Matsuda (Invited talk),

IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Abstracts, A-2-I28-015, Pacifico Yokohama,

Yokohama, Japan, (2012.9.23-28).

プロトン伝導性硫酸水素塩-リンタングステン酸系複合体におけるアルカリ金属イオン混合効果、菊地拓也・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範、第38回固体イオニクス討論会講演要旨集 1C09, pp.78-79 (2012.11.-14-16 京都).

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 松田厚範研究室、松田厚範、第7回再生可能エネルギー世界展示会(2012.12.5-7 幕張メッセ).

無機-有機コンポジット電解質を用いた中温無加湿作動燃料電池、松田厚範、エコプロダクツ2012(2012.12.13-15 東京ビッグサイト).

無機-有機コンポジット電解質を用いた中温無加湿作動燃料電池、松田厚範・田中恵、FC EXPO2013 第9回国際水素・燃料電池展、アカデミックフォーラム口頭発表・ポスター発表 A45 (2013.2.28-3.1 東京ビッグサイト).

プロトン伝導性複合体の創製と次世代燃料電池への応用(特別講演)、松田厚範、電気電子材料技術セミナーInsulation2013 講演予稿集、pp.209-246 亀戸文化センター(2013.11.27).

PBI コンポジット電解質を用いた燃料電池の中温無加湿条件下における高出力連続運転、榎木啓佑・菊地拓也・吉田敏宏・呉松烈・河村剛・武藤浩行・松田厚範、第23回日本 MRS 年次会 Abstracts, A -P11-016 Yokohama (2013.12.9-11).

オキソ酸を用いた新規プロトン伝導体のメカノケミカル合成と特性評価、菊地拓也・河村剛・武藤浩行・松田厚範 第52回セラミックス基礎科学討論会、講演要旨集、1E02, p.83、愛知(2014.1.9-10).

コンポジット電解質膜の作製と中温無加湿作動燃料電池への応用、松田厚範(依頼講演)、日本セラミックス協会2014年年会サテライトプログラム「第1回電子・エネルギー材料プロセス研究会」、慶応大日吉 C (2014.3.17).

中・低温型プロトン伝導体とPEFCへの応用、松田厚範(依頼講演)、サイエンス&テクノロジー技術セミナー テキスト ppt.1-140 東京・港区(2014.6.6).

中・低温型プロトン伝導体の作製と燃料電池電解質膜への応用、松田厚範(依頼講演)、広島大学大学院工学研究科特別講演会、配布資料 ppt.1-83 東広島(2014.6.20).

無機-有機コンポジット電解質を用いた中温無加湿作動燃料電池、松田厚範・田中恵、豊橋技術科学大学 新技術説明会、ポスター1-2、東京・市ヶ谷(2014.7.15).

無機・有機コンポジット電解質を用いた中温無加湿作動燃料電池、松田厚範、第9回再生可能エネルギー世界展示会、アカデミックエリア研究成果プレゼンテーション、東京ビッグサイト(2014.8.1).

構造・組織制御によるプロトン伝導性複合体の設計と次世代燃料電池への応用、松田厚範(依頼講演)、平成 26 年度資源・環境関連材料部会講演会「構造制御が生み出す革新的環境・エネルギー材料」、講演要旨集 pp.11-20 名古屋(2014.9.19).

メカノケミカル合成したリン酸二水素セシウム核酸塩基複合体の特性評価、矢島将行・菊地拓也・河村剛・武藤浩行・松田厚範、2014 年電気化学秋季大会予稿集、1R08、p.282、札幌 (2014.9.27-28).

硫酸水素セシウム-トリアゾール系複合体を含む PBI 電解質膜の作製と発電特性 榎木啓佑・吉田敏宏・河村剛・武藤浩行・松田厚範、2014 年電気化学秋季大会予稿集、1R09、p.283、札幌 (2014.9.27-28).

〔図書〕(計 1 件)

金属/空気二次電池の将来像と求められる研究開発テーマ、松田厚範、「“2024 年”花開く「未来の萌芽」を探し出す 10 年後の市場・技術予測とそこから読み解く必然の研究開発テーマ」、pp.204-212 (2014)。技術情報協会 著者 86 名、総ページ 433 頁、発行 2014.8.29.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

豊橋技術科学大学 電気電子情報工学系 松田・武藤・河村研究室:

<http://ion.ee.tut.ac.jp/>

豊橋技術科学大学 教員紹介 松田厚範

<http://www.tut.ac.jp/university/faculty/ee/214.html>

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

なし

(3) 連携研究者

呉 松烈 (OH SONYUL)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・研究員

研究者番号：30623186 H24 年まで

河村 剛 (KAWAMURA GO)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10548192

森 利之 (MORI TOSHIYUKI)
独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池グループ・副センター長

研究者番号：80343854

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