

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410245

研究課題名(和文) 無機-有機ハイブリッド層状結晶を用いた革新的高プロトン伝導体の構築

研究課題名(英文) Construction of innovative proton conductors by using inorganic-organic hybrid layered crystals

研究代表者

伊藤 建 (Ito, Takeru)

東海大学・理学部・准教授

研究者番号：50376935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：モリブデン、バナジウム、タングステンの各種ポリオキソ酸もしくはヘテロポリ酸水溶液を用いて、界面活性剤とのハイブリッド結晶を合成した。界面活性剤の種類や結晶化条件を精密に制御することで、プロトン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオンなどをハイブリッド結晶中に導入することに成功した。これらは、室温～200 の温度領域で伝導性を示し、燃料電池やリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池などの固体電解質として期待される。

研究成果の概要(英文)：Inorganic-organic hybrid crystals containing polyoxometalate inorganic cluster anion and cationic surfactant were successfully synthesized by a simple cation-exchange solution process. Precise control of surfactant molecular structures and synthetic conditions enabled the introduction of proton, lithium, sodium, and magnesium ions. Besides, these hybrid crystals were conductive at 298 to 573 K, which could possibly be applicable to new solid electrolytes for fuel-cell, lithium ion, or sodium-ion batteries.

研究分野：材料化学(クラスター分子を用いた無機-有機ハイブリッド材料の創製と機能発現)

キーワード：ハイブリッド材料 ポリ酸 層状結晶 界面活性剤 伝導性

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、省エネルギーや環境負荷低減の観点から今後の需要増が見込まれるが、汎用性電源とするには高プロトン伝導性の電解質が必要である。現行では Nafion® などの高分子プロトン伝導体を用いた電池を中心に開発が進められているが、高プロトン伝導性を示すのは主に 100 以下の水分子共存下である。この作動条件では、電極や触媒に用いる白金が副生成物である一酸化炭素によって被毒されて劣化する。また加湿器が必要であるといった難点もあるため、実用化には至っていない。特に車載向けなどの用途には、100 以上の中温領域・無加湿条件下で機能するプロトン伝導体が必要である。このような中温領域・無加湿条件下で機能する高プロトン伝導体を開発することができれば、現行の燃料電池の難点を克服し、燃料電池のエネルギー効率の向上や電池システムの簡略化が可能となり、実用化に大きく寄与できる。

申請者らは、界面活性剤を合成誘型とする室温でのソフト溶液プロセスにより、機能性分子であるポリ酸のハイブリッド層状結晶を合成し、結晶構造を明らかにしてきた。このポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶では、層状構造と機能の精密な設計・制御が可能である。これらの層状結晶は 200 ~ 250 まで安定であり、150 以上での中温領域で導電性が発現することを確認している。最近では、ポリバナジン酸を用いたプロトン含有型ハイブリッド結晶の合成に成功し、中温領域・無加湿条件下でのプロトン伝導性を検討している。

2. 研究の目的

本研究では、構造と機能の設計・制御が容易なポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶を用いて、種々のプロトン含有型界面活性剤 - ポリ酸ハイブリッド層状結晶を創製し、中温領域・無加湿条件下での高いプロトン伝導性を発現させることを目的とした。

3. 研究の方法

pH を制御したモリブデン、バナジウム、タングステンの各種ポリオキソ酸もしくはヘテロポリ酸水溶液へ界面活性剤溶液を加え、ハイブリッド層状結晶を合成した。界面活性剤の種類や結晶化条件を精密に制御することにより、単結晶を得た。得られた単結晶について X 線構造解析を行った。また、100 ~ 250、不活性ガス雰囲気下で交流インピーダンス測定を行い、伝導性を検討した。

4. 研究成果

生成物を結晶化する際の溶媒、温度、pH を精密に制御することにより、30 種以上のポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド層状結晶を単結晶として得ることに成功した。X 線構造解析の結果から、いずれも新規化合物であった。界面活性剤として、脱プロトン可能なイオ

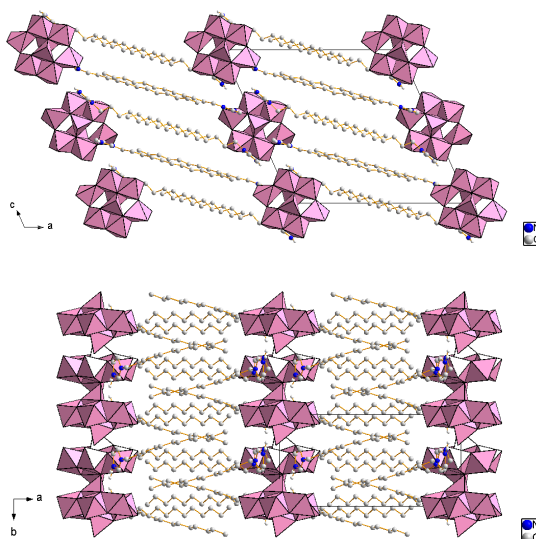


図 1 プロトン含有型ポリモリブデン酸 - イオン液体ハイブリッド層状結晶の結晶構造 (上: *b* 軸方向、下: *c* 軸方向)。ポリ酸イオンは多面体表示、灰色:炭素, 青:窒素。水素原子は省略。

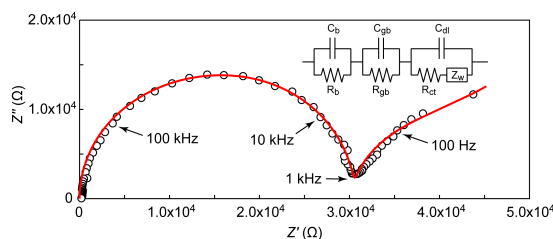


図 2 プロトン含有型ポリモリブデン酸 - イオン液体ハイブリッド層状結晶の交流インピーダンススペクトル。赤線は図中の等価回路によるフィッティング結果。

ン液体を用いたハイブリッド層状結晶の合成にも成功した (図 1)。ポリモリブデン酸を用いたイオン液体 - ハイブリッド層状結晶について中温・無加湿条件下でのプロトン伝導性を検討したところ、 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導率を示した (図 2)。

ポリバナジン酸を用いた場合には、合成時に使用する界面活性剤や再結晶時に共存させるイオンを変化させることにより、プロトンの数を制御して、ハイブリッド層状結晶中に導入できた。伝導性や材料の耐久性に向上の余地はあるものの、本研究の目標である中温・無加湿条件下での高プロトン伝導性の発現できる材料を創製することに成功した。

また、ヘテロ環系界面活性剤を用いると、プロトンのみならず、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、銀イオンなど 1 価の陽イオンや、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンといった 2 価の陽イオンを取り込んだハイブリ

ッド結晶を合成できることを見出した。ハイブリッド結晶中のポリ酸イオンの配列は、ポリ酸イオンや界面活性剤イオンの選択により、層状構造やトンネル構造を選択的に構築でき、バルク構造に依存す伝導性の発現に有利である。プロトン含有型ハイブリッド結晶は、次世代型燃料電池向け固体電解質、リチウムイオンやナトリウムイオン含有型ハイブリッド結晶は、各種二次電池向けの固体電解質や電極材料への応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

- Y. Kiyota, M. Taira, S. Otobe, K. Hanyuda, H. Naruke, T. Ito, "Compositional Introduction of Lithium Ions into Conductive Polyoxovanadate-Surfactant Hybrid Crystals", *CrystEngComm*, in press.
- K. Mikurube, K. Hasegawa, T. Matsumoto, J. Kobayashi, H. Naruke, T. Ito, "Isomerization-Induced Introduction of Metal Cations into Polyoxomolybdate-Surfactant Hybrid Crystals", *Inorg. Chem. Commun.*, **73**, 45-48 (2016). DOI: 10.1016/j.inoche.2016.09.011
- J. Kobayashi, R. Kawahara, S. Uchida, S. Koguchi, T. Ito, "Conductive Hybrid Crystal Composed from Polyoxomolybdate and Deprotonatable Ionic-Liquid Surfactant", *Int. J. Mol. Sci.*, **17**, 994 (2016). DOI:10.3390/ijms17070994.
- T. Ito, "Inorganic-Organic Hybrid Surfactant Crystals: Structural Aspects and Functions", *Crystals*, **6**, 24 (2016). DOI:10.3390/cryst6030024.
- T. Ito, M. Nakagawa, J. Kobayashi, T. Matsumoto, S. Otobe, H. Naruke, "Layered and Molecular-Structural Control in Polyoxomolybdate Hybrid Crystals by Surfactant Chain Length", *J. Mol. Struct.*, **1106**, 220-226 (2016). DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.10.093.
- S. Otobe, N. Fujioka, T. Hirano, E. Ishikawa, H. Naruke, K. Fujio, T. Ito, "Decisive Interactions between the Heterocyclic Moiety and the Cluster Observed in Polyoxometalate-Surfactant Hybrid Crystals", *Int. J. Mol. Sci.*, **16**, 8505-8516 (2015). DOI:10.3390/ijms16048505.
- T. Ito, K. Mikurube, K. Hasegawa, T. Matsumoto, K. Kosaka, H. Naruke, S. Koguchi, "Structural Variation in Polyoxomolybdate Hybrid Crystals Comprising Ionic-Liquid Surfactants",

Crystals, **4**, 42-52 (2014). DOI:10.3390/cryst4010042.

〔学会発表〕(計19件)

T. Ito, "Conductive Oxide Cluster-Surfactant Crystals as Inorganic-Organic Hybrid Solid Electrolyte", *BIT 5th Annual Conference of AnalytiX-2017 (AnalytiX-2017)*, Fukuoka (Japan), 2017, March 24th.

T. Misawa, M. Taira, K. Fujio, T. Ito, "Synthesis of inorganic-organic hybrid crystals composed of decavanadate and a surfactant with electrons", *BIT 5th Annual Conference of AnalytiX-2017 (AnalytiX-2017)*, Fukuoka (Japan), 2017, March 22nd - 24th.

三澤 寿之, 平良 みなこ, 藤尾 克彦, 伊藤 建 「含プロトン性デカバナジン酸 複素環式界面活性剤ハイブリッド結晶の合成」 日本化学会第 97 春季年会 2017 年 3 月 16 日 慶應義塾大学日吉キャンパス.

清田 祥生, 小林 純, 内田 さやか, 小口 真一, 伊藤 建 「金属イオン含有型イソポリ酸-重合性イオン液体ハイブリッド結晶の合成」 日本化学会第 97 春季年会 2017 年 3 月 16 日 慶應義塾大学日吉キャンパス.

清田 祥生, 小田 龍馬, 渡邊 真幸, 小野 誠司, 小口 真一, 岡村 陽介, 樋口 昌史, 長瀬 裕, 伊藤 建 「Polymerizable Ionic-Liquid Hybrids with Polyoxometalate Clusters (重合性イオン液体 - ポリ酸クラスター複合体)」 第 26 回日本 MRS 年次大会 2016 年 12 月 20 日 波止場会館 (横浜).

伊藤 建 「Conductive Polyoxometalate-Surfactant Hybrid Crystals toward Solid Electrolyte (固体電解質への展開を志向した伝導性ポリ酸 - 界面活性剤ハイブリッド結晶の構築)」 第 26 回日本 MRS 年次大会 2016 年 12 月 20 日 波止場会館.

T. Ito, "Oxide Cluster-Surfactant Hybrid Single Crystals toward Solid Electrolyte", *International Conference on Applied Crystallography (Crystallography 2016)*, Houston (USA), 2016, October 18th.

清田 祥生, 小島 達弘, 平良 みなこ, 河野 正規, 伊藤 建 「含プロトン性デカバナジン酸 双頭型界面活性剤ハイブリッド結晶の合成」 日本化学会第 96 春季年会 2016 年 3 月 26 日 同志社大学京田辺キャンパス.

Y. Kiyota, T. Kojima, H. Naruke, M. Kawano, T. Ito, "Control of Composition and Structure in

Decavanadate-Alkylamine Hybrid Layered Crystals”, *PACIFICHEM 2015*, Honolulu (USA), 2015, December 18th.
J. Kobayashi, E. Ishikawa, H. Naruke, S. Koguchi, T. Ito, “Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Crystals Composed of Octamolybdates and Heterocyclic Surfactants”, *PACIFICHEM 2015*, Honolulu (USA), 2015, December 18th.

T. Ito, “Conductive Oxide Cluster-Surfactant Hybrid Crystals toward Solid Electrolyte”, *International Conference on Small Science 2015 (ICSS 2015)*, Phuket (Thailand), 2015, November 5th.

清田 祥生, 平良 みなこ, 成毛 治朗, 伊藤 建 「リチウムイオンを含有したデカバナジン酸-アミン系界面活性剤ハイブリッド結晶の合成及び構造解析」第5回CSJ化学フェスタ 2015年10月14日 タワーホール船堀.

T. Ito, M. Taira, K. Mikurube, H. Naruke, “Inorganic-Organic Hybrid Crystals Comprising Oxide Clusters and Surfactants toward Solid Electrolyte”, *2015 Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR 2015)*, Busan (South Korea), 2015, June 16th.

清田 祥生, 平良 みなこ, 成毛 治朗, 伊藤 建 「デカバナジン酸 双頭型界面活性剤ハイブリッド層状結晶における構造制御」日本化学会第95春季年会 2015年3月28日 日本大学理工学部船橋キャンパス.

乙部 嵯稀, 成毛 治朗, 藤尾 克彦, 伊藤 建 「ケギン型ポリ酸とヘテロ環式界面活性剤を用いた無機-有機ハイブリッド層状結晶の合成と結晶構造」日本化学会第95春季年会 2015年3月28日 日本大学理工学部船橋キャンパス.

小林 純, 石川 英里, 成毛 治朗, 伊藤 建 「Alkali Metal-Introduced Hybrid Crystals Comprising Oxide Cluster and Surfactant (アルカリ金属を導入した酸化物クラスター-界面活性剤ハイブリッド層状結晶)」第24回日本MRS年次大会 2014年12月11日 横浜市開港記念会館他.

小林 純, 成毛 治朗, 伊藤 建 「ポリモリブデン酸-界面活性剤ハイブリッド層状結晶への金属イオンの導入」第4回CSJ化学フェスタ 2014年10月14日 タワーホール船堀.

乙部 嵯稀, 藤岡 奈津実, 成毛 治朗, 伊藤 建 「ヘテロ環式界面活性剤を用いたポリタングステン酸ハイブリッド層状結晶の構造」第4回CSJ化学フェスタ 2014年10月14日 タワーホール船

堀.

T. Ito, K. Mikurube, M. Taira, H. Naruke, “Conductive Hybrid Crystals Comprising Oxide Clusters and Surfactants”, *IUCr 2014*, Montreal (Canada), 2014, August 9th.

〔図書〕(計1件)

岩岡 道夫, 藤尾 克彦, 伊藤 建, 小松 真治, 小口 真一, 「理工系基礎化学実験」, 三共出版 (2014). (共著)

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: ポリ酸と重合性イミダゾリウム化合物の複合体モノマー

発明者: 伊藤 建, 長瀬 裕, 小口 真一, 樋口 昌史, 岡村 陽介

権利者: 学校法人東海大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-142255

出願年月日: 2016年7月20日

国内外の別: 国内

取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.u-tokai.ac.jp/staff/academic/s/852010>

<http://www.u-tokai.ac.jp/undergraduate/science/chemistry/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 建 (ITO, Takeru)

東海大学・理学部化学科・准教授

研究者番号: 50376935

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

尾関 智二 (OZEKI, Tomoji)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号: 60214136

(4) 研究協力者

なし