

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26610096

研究課題名(和文) 無水純有機の超プロトン伝導体の探索

研究課題名(英文) Development of anhydrous purely organic super proton conductors

研究代表者

森 初果 (Mori, Hatsumi)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00334342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：次世代のクリーンなエネルギー社会へ向けて、水素から電気エネルギーを取り出す燃料電池に注目が集まっている。現在、この燃料電池のプロトン伝導の電解質として、液漏れがなく、環境調和型で、中温域に用いられる無水の有機固体プロトン電解質の研究が必要とされている。本課題では、無水酸-塩基型純有機プロトン伝導体として、イミダゾール・ジカルボン酸の共結晶に注目した。そのグレイン領域を含まないバルクの本質的なプロトン伝導性と、結晶構造との対応の結果より、プロトン伝導性には、多次元水素結合ネットワークが大きく寄与していること、また、両者のpKa差が小さいほど伝導度が良いことを明らかにし、物質開発指針を提案した。

研究成果の概要(英文)：Fuel cells that extract electric energy from hydrogen towards a clean energy society of the next generation attract much attention. At present, research on anhydrous organic solid proton electrolytes with environmentally harmonious and utilizing in the middle temperature range are required for fuel cell. In this work, we focused on co-crystals of imidazole-dicarboxylic acid as an anhydride acid-base-type purely organic proton conductors. Based on the relationship between the bulk intrinsic proton conductivity without grain boundary and the crystal structure, the multidimensional hydrogen bonding network and the small difference in pKa between acid and conjugated base greatly contributes to the proton conductivity and suggests next material design.

研究分野：分子性固体科学

キーワード：分子性物質 プロトン伝導体 水素結合ネットワーク 酸-塩基型 分子運動

1. 研究開始当初の背景

次世代のクリーンなエネルギー社会へ向けて、水素から電気エネルギーを取り出す燃料電池に注目が集まっている。燃料電池は、アノード電極で水素を取り込んでプロトンと電子に分解し、プロトンは電解質膜を、電子は外部回路を伝導して電気エネルギーとなり、カソード電極で、このプロトン、電子、取り込んだ酸素が反応して水を作る。現在プロトン伝導の電解質として、液漏れがなく、環境調和型の無水の有機固体プロトン電解質の研究が必要とされている。そこで、中温域で動作する燃料電池の有機固体電解質を開発するために、水を含まない無水純有機プロトン伝導体の研究を進めることとした。

2. 研究の目的

室温で 10^2 Scm^{-1} 以上のプロトン伝導性を有する無水の純有機プロトン伝導体を設計、合成し、その結晶構造、プロトン伝導性より伝導機構を明らかにし、これまでに見出されていない分子性物質の良さを生かした有機無水の超プロトン伝導の開拓に挑戦することを見据えている。

本研究では、酸-塩基型の無水有機のプロトン伝導体に注目し、その単結晶を育成して、本質的なプロトン伝導性と結晶構造の相関より、プロトン伝導機構、および高プロトン伝導体の設計指針を得ることを目的としている。

3. 研究の方法

本研究課題では、無水の酸-塩基型純有機超プロトン伝導体を対象としている。具体的には以下の方法で進めた。

(1) ジカルボン酸・イミダゾール(Im)プロトン伝導体の単結晶成長:

水分子を含まず有機物のみで構成され、様々な長さのジカルボン酸[HOOC-(CH₂)_n-COOH; n = 1-10]を用いた、一連の酸-塩基型プロトン伝導体(ジカルボン酸・イミダゾール塩)について、原料の純度、溶媒、濃度、温度など条件を検討しながら、プロトン測定用の単結晶を作成した。また、その結晶の安定性を調べるために、融点(あるいは分解点)をDSCなどの熱分析装置を用いて行った。

(2) X線構造解析とプロトン伝導の測定

得られた単結晶について、X線構造解析を行った。室温から低温100Kまでの構造は、実験室系でRigaku MercuryII(CCD)を用いて、プロトンの位置を詳細に決定する場合は、高エネルギー加速器研究機構の放射光を利用してデータを収集して構造解析を行った。

プロトン伝導体の温度依存性は、オープンを用いて融点手前まで昇温、降温過程の測定を行い、周波数依存性については、1Hzから10MHz間での広い範囲で観測し、データを解析して、単一緩和で考えられる応答であることを調べた。

結晶構造より得られた水素結合ネットワ

ークと、プロトン伝導度の周波数、温度依存性の解析により、プロトン伝導の機構、および高プロトン伝導体の設計指針について考察した。

4. 研究成果

酸-塩基型無水有機プロトン伝導体であるジカルボン酸・イミダゾールの単結晶を作製し、インピーダンスアナライザーで測定したところ、圧縮ペレットと異なり、単一の緩和を示す半円型のコールコールプロットを得ることができた。これは粒界を含まない、結晶バルク内のプロトン伝導を表すものであり、本研究で結晶バルク内の真のプロトン伝導性を測定したことを証明している。

(1) 1次元水素結合鎖物質 Im-DDDA (ドデカニ酸)のプロトン伝導性

Im-DDDA は本研究で開発に成功した新規物質である。X線構造解析の結果から、この物質が1次元的な水素結合鎖構造を有することが明らかとなった。

1次元水素結合鎖物質 Im-DDDA におけるプロトン伝導性と結晶構造の相関を調べるために、鎖に平行な方向(鎖内方向)と鎖に垂直な方向(鎖間方向)のプロトン伝導度を比較した。鎖内方向が鎖間方向より91倍高いプロトン伝導度を示したことから、1次元水素結合鎖型共結晶において、水素結合鎖内が有効なプロトン伝導経路であることが証明された。

(2) 2次元水素結合鎖物質 Im-Suc (コハク酸) と Im-Glu (グルタル酸) のプロトン伝導性

①プロトン伝導性に対する水素結合ネットワークの寄与

Im-Suc と Im-Glu は共に2次元水素結合ネットワーク積層構造を有することが知られている。本課題では、これらのプロトン伝導性に対する水素結合ネットワークの寄与を調べるため、ネットワーク面内方向とネットワークに垂直な面間方向のプロトン伝導度を比較した。Im-Suc では118℃において、面内方向が面間方向より最大2桁高い伝導度を与え、Im-Glu では94℃において、面内方向が面間方向より約41倍高いプロトン伝導度を与えた。この大きな異方性から、本物質系のプロトン伝導において水素結合ネットワーク構造が重要な役割を果たすことが実験的に証明された。

②プロトン伝導性に対する酸・塩基分子配列の寄与

本課題では、さらに詳細なプロトン伝導性と結晶構造の相関を調べるために、Im-Suc の面内におけるプロトン伝導の異方性に着目した。理論的な調査から、Im-Suc はネットワーク面内の[100]方向と[14-9]方向にプロトン伝導経路を形成することが示唆されている(図1)。この2方向の違いとして、[100]方向は、イミダゾール-ジカルボン酸間の水素結合のみを含んでおり、

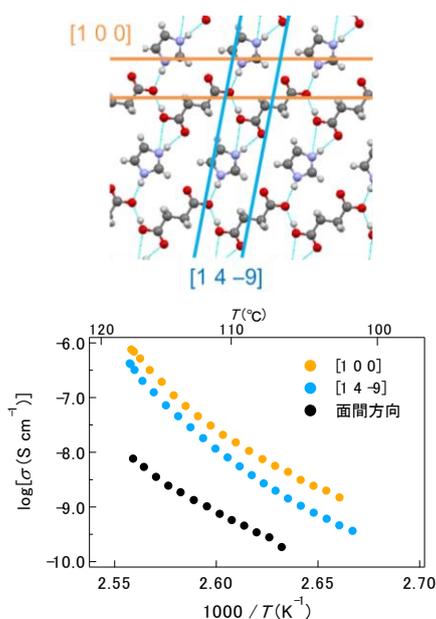


図 1 Im-Suc のプロトン伝導経路と各方向におけるプロトン伝導度の温度依存性

一方で、[1 4 -9] 方向はこの酸 - 塩基間の水素結合と共に、酸分子同士による水素結合を含んでいる。このことを踏まえて我々は、2 種類の異方的な調査を行った。一つ目は、プロトン伝導に対する水素結合ネットワークの寄与を調べるために、各共結晶におけるネットワーク面内方向と平均構造として水素結合を持たない面間方向に対してプロトン伝導度を測定した。二つ目は、水素結合ネットワーク内の分子配列が与える影響を調べるため、Im-Suc の面内 2 方向に対するプロトン伝導度測定を試みた。

一つ目の異方的な測定の結果として、Im-Suc の面内方向と面間方向におけるプロトン伝導度を図 1 に示した。最高温度 118 °C における水素結合ネットワーク面内 [1 0 0] 方向のプロトン伝導度は $7.58 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であり、面間方向の $7.66 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ より約 2 桁高い値を与えた。この異方性は、水素結合ネットワークの有無に起因すると考えられ、Im-Glu と Im-DDDA から同様に得られたことから、本物質群のプロトン伝導が主に水素結合を介して生じることを表している。つまりこれは、本物質群のプロトン伝導における水素結合ネットワークの重要性を実験的に証明したものである。

さらに、図 1 を見ると面内の 2 方向の間にも異方性が存在することがわかる。これが二つ目の異方的測定の結果であり、118 °C において [1 0 0] 方向 ($7.58 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) が [1 4 -9] 方向 ($4.22 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) より約 1.8 倍高いプロトン伝導度を示した。これは各方向における分子配列の違いに起因すると考えられる。[1 4 -9] 方向は隣接したコハク酸分子間の水素結合を含んでおり、このコハク酸間のプロトン授受が [1 4 -9] 方向全体の伝導速度を制限していると推測した。一方の [1

0 0] 方向では、隣接するコハク酸 - イミダゾール分子間の水素結合のみを含んだ配列となっており、この酸 - 塩基間のプロトン授受がイミダゾールの rotation 運動と効果的に連動することで、[1 0 0] 方向が [1 4 -9] 方向より高いプロトン伝導性を実現すると考えた。したがって、水素結合ネットワーク内のプロトン伝導度を異方的に測定したことにより、本物質群の様な無水純有機共結晶において、酸 - 塩基間のみでプロトンを受受する分子配列が、酸同士のプロトン授受を含む分子配列より約 1.8 倍高いプロトン伝導性を実現することを見出した。

イミダゾール-ジカルボン酸系共結晶のプロトン伝導性に関する以上の重要な新知見は、高プロトン伝導性物質の開発例が無機物質より圧倒的に少ない無水純有機プロトン伝導体において、より高い伝導性を実現するための設計指針となり、将来の無水純有機プロトン伝導体研究や燃料電池電解質開発の発展にもつながると考えられ、非常に意義深い。

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 34 件)

- ① Y. Sunairi, A. Ueda, J. Yoshida, K. Suzuki, and H. Mori, “Anisotropic Proton Conductivity Arising from Hydrogen-Bond Patterns in Anhydrous Organic Single Crystals, Imidazolium Dicarboxylates”, *J. Phys. Chem. C* in press.10.1021/acs.jpcc.8b00814 [査読有]
- ② M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki, and M. Yamashita, “Quantum-disordered state of magnetic and electric dipoles in an organic Mott system”, *Nat. Commun.*, 8 1821(1-6) (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-01849-x [査読有]
- ③ S. Sasaki, K. Hashimoto, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, Y. Nishio, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, N. Yoneyama, M. Watanabe, A. Ueda, H. Mori, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Müller, and T. Sasaki, “Crystallization and vitrification of electrons in a glass-forming charge liquid”, *Science* 357, 1381–1385 (2017). DOI: 10.1126/science.aal3120 [査読有]
- ④ T. Higashino, A. Ueda, J. Yoshida, and H. Mori, “Improved stability of a metallic state in benzothienobenzothiophene-based molecular conductors: an effective increase of dimensionality with hydrogen bonds”, *Chemical Communications*, 2017, 53, 3426 - 3429. DOI: 10.1039/c7cc00784a [査読有]

- ⑤ J. Yoshida, A. Ueda, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Mori, "Anion substitution in hydrogen-bonded organic conductors: the chemical pressure effect on hydrogen-bond-mediated phase transition", *CrystEngComm*, 19, 367-375 (2017). DOI: 10.1039/c6ce01763k [査読有]

[学会発表] (計 106 件)

- ① 砂入允哉、上田 顕、吉田順哉、森 初果、
“イミダゾール-ジカルボン酸共結晶のプロトン伝導性に対するジカルボン酸分子修飾効果”、日本物理学会第 73 回年次大会、2018 年。
- ② 砂入允哉、上田 顕、吉田順哉、森 初果、
“二次元水素結合ネットワークを有するイミダゾール-スベリン酸共結晶におけるプロトン伝導度の異方性”、日本物理学会第 72 回年次大会、2016 年。
- ③ H. Mori, “Novel Functionalities of Proton-Electron Coupled Molecular Materials”, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2016)*, 2016.
- ④ 砂入允哉、吉田順哉、上田 顕、森 初果、
“イミダゾール-ジカルボン酸共結晶系の単結晶におけるプロトン伝導挙動”、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年。
- ⑤ 鈴木啓介、吉田順哉、上田 顕、森 初果、
“新規ジカルボン酸-イミダゾール誘導体共結晶の構造とプロトン伝導”、第 8 回分子科学討論会、2014 年。

[図書] (計 1 件)

- ① 森 初果 他, 朝倉書店, “物性科学ハンドブック”, pp932-973, 2016.

[その他]

ホームページ等

<http://hmori.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 初果 (MORI Hatsumi)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00334342