

News Release

2009年9月7日



国立大学法人 京都大学
独立行政法人 科学技術振興機構
国立大学法人 金沢大学

ナノ細孔の中で有機分子がプロトンを受け渡す

—湿度ゼロ環境、100度以上で高いプロトン伝導性を示す
多孔性固体電解質の合成に成功—

ポイント

- 有機分子をナノ細孔に配列させる新たな手法により、プロトン伝導性複合材料を合成
- 水分が全くない湿度ゼロ%の環境においても、温度120度で高いプロトン伝導を達成、中温領域のプロトン伝導体として燃料電池の固体電解質に有望
- ナノ細孔における伝導メカニズムを核磁気共鳴測定によって詳細に解明

国立大学法人 京都大学（総長 松本 紘）と独立行政法人 科学技術振興機構（以下JST、理事長 北澤 宏一）の研究グループは、国立大学法人 金沢大学（学長 中村 信一）と協力し、固体中に規則的なナノ細孔を作り、その中にプロトンを持つ有機分子を規則的に配置することにより、湿度ゼロ、100度以上の環境において高い伝導性を持つ燃料電池用の固体電解質を合成することに成功しました。さらに核磁気共鳴（NMR）測定を用い、伝導メカニズムの解析にも成功しました。

京都大学 物質-細胞統合システム拠点（iCeMS=アイセムス）の北川 進 副拠点長、JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO型研究「北川統合細孔プロジェクト」のサリーヤ・ブリケオ 研究員（iCeMS 特任研究員）、堀毛 悟史 博士らの研究グループは今回、ナノ孔物質の合成および有機分子の導入によるプロトン伝導性複合体の合成を行い、金沢大学の水野 元博 教授のグループが、NMR測定によりプロトン伝導のメカニズムを分子レベルで解析を行いました。

約1nmサイズの規則的な細孔を持つ多孔性金属錯体を用いると、プロトンを持つ小さな有機分子が高い運動性を保ちながら取り込まれます。そして細孔の中で有機分子が高速で動き回り、その結果プロトンを輸送するようになります。有機分子にイミダゾール分子を用いたところ、この多孔性金属錯体-イミダゾール複合体は100度以上でも安定であり、高いプロトン伝導能を示すことが分かりました。そしてこの合成法が未だ大きな課題である温度範囲（100～300度）、無加湿という環境で作動する燃料電池用の固体電解質の開発において有望であることが分かりました。この有機分子を多孔性金属錯体に導入する手法は、さまざまな組み合わせに簡便に

適用でき、新たなプロトン伝導性材料の合成に役立つことが期待されます。

今回の研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO型研究「北川統合細孔プロジェクト」（研究総括：北川 進）の一環として行われ、9月6日（英国時間、日本時間の9月7日）付けの英国科学雑誌『Nature Materials（ネイチャー・マテリアルズ）』オンライン速報版で公開されました。

1. 背景・目的

携帯電話やノートパソコンなどの性能が高くなるにつれ、より長く使え、安全な電池の開発がますます重要になっています。現在使われている電池のほとんどはその中に有機溶剤が電解液として入っており、液漏れや爆発などの危険性や劣化などの面で多くの課題を抱えています（図1）。一方固体中でプロトン（ H^+ ）が動くプロトン伝導体は、その有機溶剤に代わる固体電解質として注目されており、特に次世代エネルギー源のコア技術である燃料電池の実現に向けた材料として開発が早急に望まれています。その中でも100～300度の温度範囲において湿度ゼロの環境で作動する固体電解質は、燃料電池のエネルギー効率や耐久性の向上の点で最も必要とされている材料の1つです（図1）。しかしこの動作環境において十分に動くプロトン伝導体は未だ見つかっておらず、新たな材料の開発が進められています。

一方最近、非常に小さな細孔を規則的に持つ多孔性材料として、多孔性金属錯体と呼ばれる新たな物質が開発されました。これらの持つ数nmの細孔は、分子1つと同じ程度であり、取り込まれた分子は細孔中で自由に動き回ることができるようになります。この特徴を利用し、プロトンを持つ有機分子をナノ細孔中に規則的に分散させることによって回転させ、安定で高いプロトン伝導能を示す固体電解質の合成を目的としました。

2. 研究手法

研究グループは今回、安価なアルミニウムから得られる多孔性金属錯体を合成し、そのナノ細孔の中にイミダゾール分子を導入することによって、湿度ゼロの環境でも中温度領域（100～300度）で高いプロトン伝導を示す材料を合成しました。京都大学のグループが硝酸アルミニウムとテレフタル酸誘導体であるナフタレンジカルボン酸を水中で反応させることにより、1nmの細孔径を持つアルミニウム多孔性金属錯体を合成し、この細孔内に、イミダゾールを加熱させながら入れることによって、多孔性金属錯体－イミダゾール複合体の合成に成功しました（図2）。次にこの複合体のプロトン伝導能を調べるため、水分のない環境で伝導度測定を行いました。白色粉末である複合体を電極ではさみ、さまざまな温度で測定することにより、室温から目的とする温度領域のプロトン伝導度を測定しました。また一方でプロトン伝導の機構を明らかにするため、ナノ細孔に取り込まれているイミダゾールの運動性をNMR装置によって調べました。

3. 研究成果

今回の研究で大きく3つの成果を得ました。

1つめは、安価で調整が簡単な、新規プロトン伝導固体電解質の合成に成功したことです。アルミニウム多孔性金属錯体は水中でテレフタル酸誘導体と1日反応させるだけで合成でき、イミダゾ

ールの細孔中への導入も120度で加熱を行うことで数時間で完了します。この複合体は幅広い温度で安定に作動し、有害物質の排出などを起こすこともありません。また本材料調整法は非常に汎用性が高く、今後の更なる高機能伝導体の合成にも期待ができます。

2つ目は目的とする環境で期待できるプロトン伝導度が得られた点です。この複合体は湿度ゼロ、室温下では伝導度は高い値ではないものの、温度を上げると飛躍的に上昇し、目的である中温度領域に入る120度においては室温の1000倍以上 ($2.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) まで上がることが分かりました (図3)。つまり温度を上げると中のイミダゾールが急激にプロトンを運び始めることが分かります。この複合体は室温ではなく、100~300度で作動するのに適した固体電解質であり、本メカニズムを用いると200度付近では良く知られているナフィオンと同程度 (10^{-2} S/cm 以上) の値を持ちうると考えられます。この水分なしで高い伝導度を持つ固体電解質を用いることで、安全で高性能な燃料電池の実現を大きく加速することが期待されます。

3つ目はこの固体電解質において、プロトン伝導のメカニズムを明らかにしたことです。一般にプロトン伝導には、伝導を担う分子が隣同士でバケツリレーのようにプロトンを運ぶ機構が知られています。今回の系でもどのような機構でプロトン伝導が起こっているのかを知ることは非常に重要です。そこでイミダゾールのプロトンを重水素化したイミダゾールD4を用い多孔性金属錯体に入れ、重水素NMR法によってナノ細孔中における分子運動を直接観察しました。その結果、取り込まれたイミダゾール分子は細孔中で自由に回転していることが分かりました。この運動の観測から、イミダゾールは隣同士でプロトンをバケツリレーする方法でプロトンを輸送していると考えることができました。

4. 今後の期待

これまではプロトン伝導体は主に有機ポリマーや無機酸化物などが用いられてきましたが、今回の結果により無機-有機ハイブリッド材料である多孔性金属錯体が新たな固体電解質用の材料として有用であることが示されました。有機分子を入れて初めてプロトンが流れる伝導メカニズムも全く新しいことから、さまざまな分野において基礎・応用の検討がなされると考えられます。

今回得られた合成指針に基づき、今後さらに研究を進めることで、これまで他のプロトン伝導体では難しかった中温度 (100~300度) における無加湿条件での高いプロトン伝導を達成できると考えられます。得られる複合体は幅広い温度で安定であり、アルミニウムと有機物のみからなる固体であるため安全かつ安価です。この新たな固体電解質を用いることで次世代エネルギー源である燃料電池のパフォーマンスの改善に大きく貢献でき、その結果実用化を通してクリーンエネルギー社会への実現に大きく寄与できるものと考えられます。

<参考図>

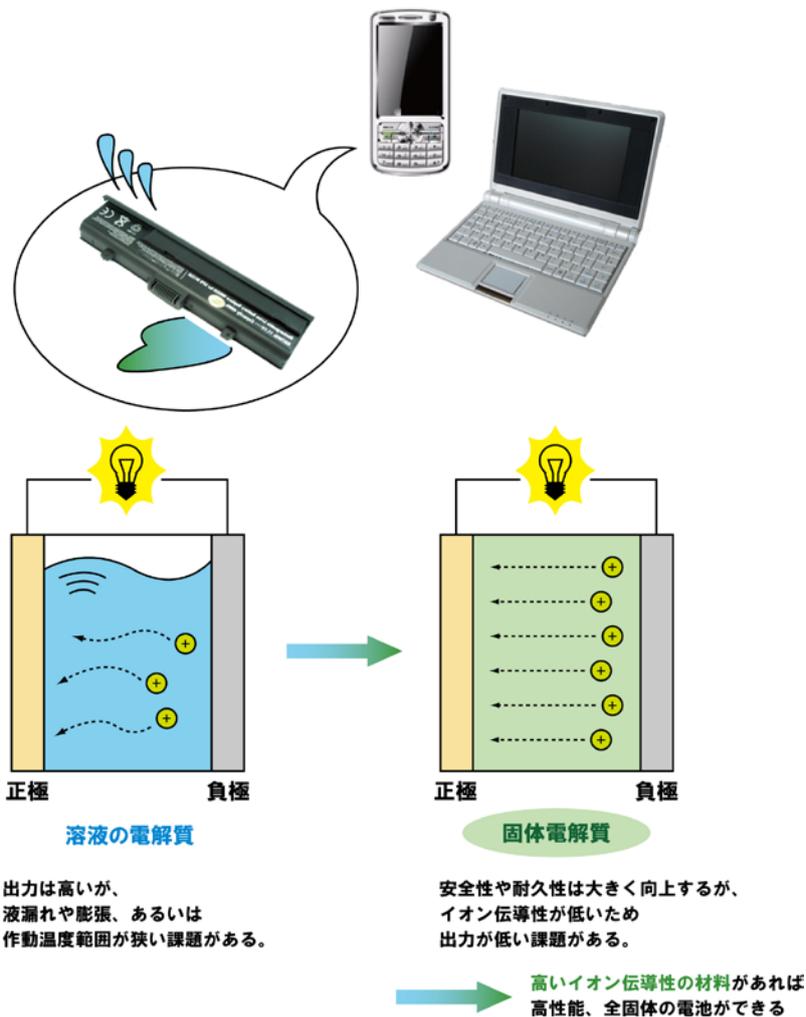


図1 (左) 従来の電池は有機溶剤をイオン伝導体として用いているため、液漏れや作動温度範囲が狭いことが課題であった。(右) 固体中でイオンを輸送する固体電解質の伝導度が上がれば、安全で環境にクリーンな電池が作れる。

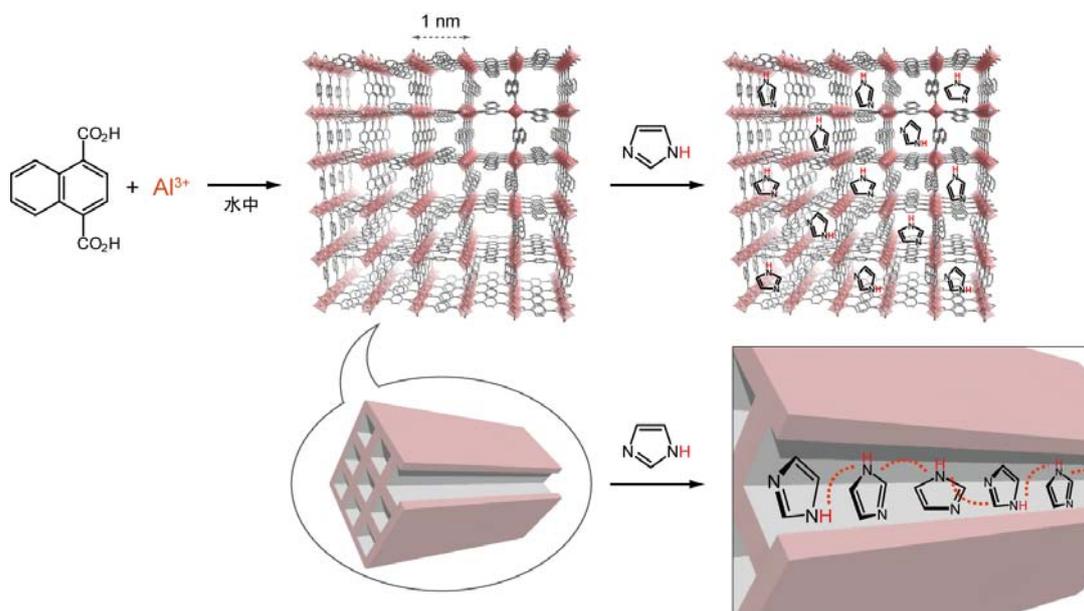


図2 ナフタレンジカルボン酸とアルミニウムイオンから多孔性金属錯体を合成し、その後イミダゾールを細孔に入れることで固体中でプロトン伝導が起こる。

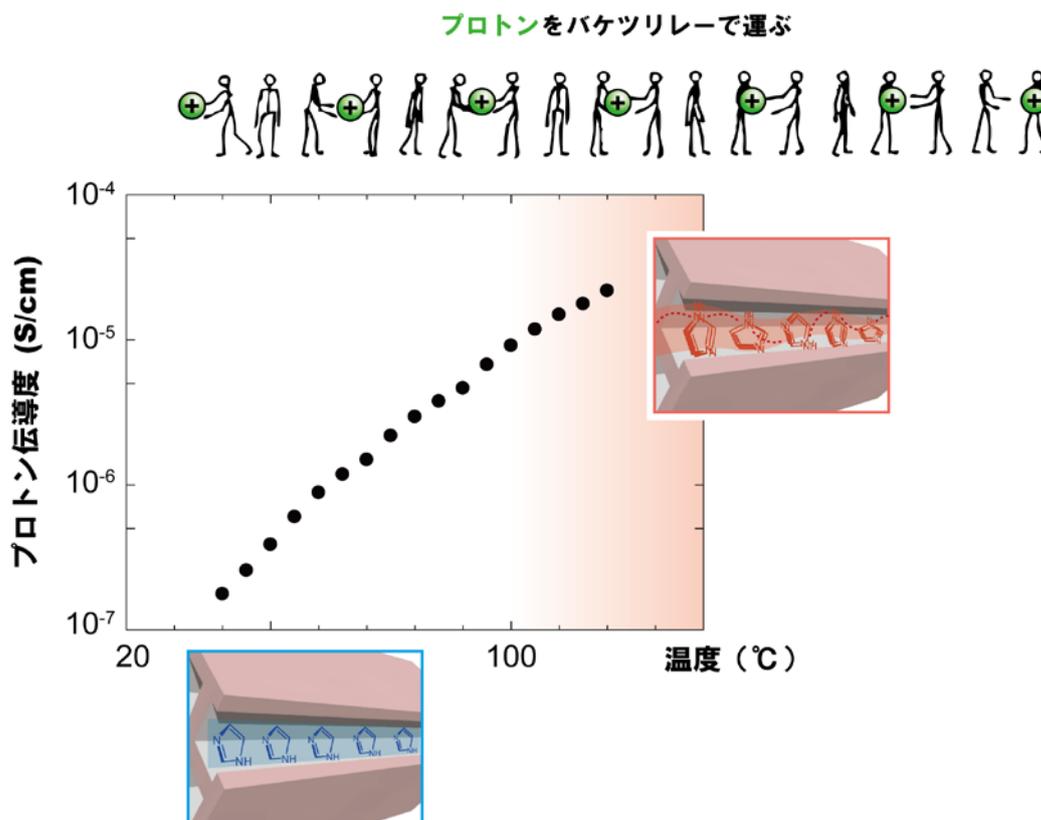


図3 今回得られた材料の室温から120度までのプロトン伝導度のグラフ。低温で止まっているイミダゾールは高温になると高速で動き始める。その時プロトンはバケツリレーのように運ばれることがNMR測定から分かった。

お問い合わせ先

研究内容に関すること

国立大学法人 京都大学 物質－細胞統合システム拠点 副拠点長

国立大学法人 京都大学 大学院工学研究科 教授

独立行政法人 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 E R A T O型研究「北川統合細孔プロジェクト」 研究総括

北川 進 (きたがわ すすむ)

Tel: 075-383-2733 / Fax: 075-383-2732 / Email: kitagawa@sbchem.kyoto-u.ac.jp

独立行政法人 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 E R A T O型研究「北川統合細孔プロジェクト」 研究員

国立大学法人 京都大学 大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 研究員

堀毛 悟史 (ほりけ さとし)

Tel: 075-383-2735 / Email: horike@sbchem.kyoto-u.ac.jp

国立大学法人 京都大学 物質－細胞統合システム拠点 (iCeMS=アイセムス) に関すること

国立大学法人 京都大学 物質－細胞統合システム拠点 事務部 国際広報室リーダー

飯島 由多加 (いじま ゆたか)

Tel: 075-753-9755 / Email: yutaka-ijima@icems.kyoto-u.ac.jp

独立行政法人 科学技術振興機構 (JST) に関すること

独立行政法人 科学技術振興機構 イノベーション推進本部 研究プロジェクト推進部

小林 正 (こばやし ただし)

Tel: 03-3512-3528 / Email: kobayash@jst.go.jp

国立大学法人 金沢大学に関すること

国立大学法人 金沢大学 大学院自然科学研究科 教授

水野 元博 (みずの もとひろ)

Tel: 076-264-5686 / Email: mizuno@wriron1.s.kanazawa-u.ac.jp