

無加湿全固体燃料電池に向けた 有機超プロトン伝導体の創製

大阪大学 大学院工学研究科*

講師 岡 弘樹

東北大学 多元物質科学研究所

助教 出倉 駿

1. はじめに

水素社会の実現に向け、固体中水素を自在制御する学理構築が望まれる。中でも、CO₂無排出の次世代エネルギーである水素の利活用に資する、燃料電池の技術革新は最重要課題の一つである。環境調和・資源豊富で液漏れしない、有機の全固体燃料電池の実現は、我が国の工業技術水準の向上や環境・エネルギー問題に貢献できる。特に、電解質（＝プロトン伝導体）のプロトン伝導度は電池効率を決める重要な要素であり、無加湿で室温から 100 °C 以上の広い温度で高伝導度を示す、無加湿有機超プロトン伝導体(超プロトン伝導:伝導度 $\sigma > 10^{-4}$ S/cm)は、中温域で動作可能な燃料電池の次世代型固体電解質に向けた候補物質としてだけでなく、その特異な伝導機構の観点からも注目されている。しかしながら、高いプロトン伝導性を示す既報の無水有機プロトン伝導体は、ほとんどが乱雑・不均質な有機ポリマーおよび酸・塩基の混合物であったため、無加湿プロトン伝導の機構は未解明であり、室温で伝導度が 10^{-2} S/cm を超える無加湿プロトン伝導体の設計指針は得られていなかった。

構造や組成が乱雑かつ不均質である既報の酸・塩基がドーピングされた有機ポリマーとは異なり、酸・塩基の小分子が規則正しく配列した有機単結晶は分子配列・化学組成が明確に定義されているため、構造-物性相関に基づく実験・理論両面からの伝導機構の解明や物質設計へのフィードバックが可能であり、モデル物質として最適である。そこで本研究課題では、酸・塩基分子の組合せにより分子配列・化学組成が明確な水素結合型有機単結晶を新たに合成し、単結晶を用いて無加湿プロトン伝導度およびその異方性を評価した。有機単結晶の明確な結晶構造に基づいて実験・理論両面から伝導機構を明らかにすることで、無加湿有機超プロトン伝導体の設計指針確立を目指した。

2. 無加湿プロトン伝導の鍵要素

有機単結晶を対象とした無加湿プロトン伝導研究例は僅かであるが、その中でもジカルボン酸イミダゾリウム塩は最も系統的に調べられてきた物質群である[1,2]。先行研究では多結晶試料のプロトン伝導性が報告されていたが、多結晶試料は粒界抵抗や表面・界面の寄与を含んでしまうため、物質本来のプロトン伝導度が評価できない。加えて、伝導度の異方性の情報を失うため、単結晶構造との相関に基づく伝導機構の議論ができないことが課題であった。そこで、一連のジカルボン酸イミダゾリウム塩の単結晶を対象として、単結晶試料の無加湿プロトン伝導度およびその異方性が系統的に調べられた[3-6]。交流インピーダンス法によって無加湿プ

ロトン伝導度を評価し、イミダゾリウム分子上の C-H 水素を H/D 置換した試料を対象に固体 ^2H NMR 測定によって分子運動性を評価した結果、無加湿プロトン伝導性の獲得に重要な鍵要素を見出すことに成功した。すなわち、(a)伝導経路としての水素結合ネットワークの形成、(b)分子間プロトン移動に関わる酸・塩基分子間の酸性度差 ($= \Delta\text{p}K_a$)、そして(c)分子内プロトン移動を促進する結晶中のイミダゾリウム分子の回転運動である。これらの要素は、水系のプロトン伝導機構の一つとして知られている Grotthuss 機構[7]の描像と対応しており、有機固体における無加湿プロトン伝導機構が Grotthuss 的な描像で議論可能であることが明らかになった (Figure 1)。特に、(c)結晶中の分子回転運動は、それまで注目されてこなかった要素であり、無加湿プロトン伝導体の新しい設計指針として提案された。

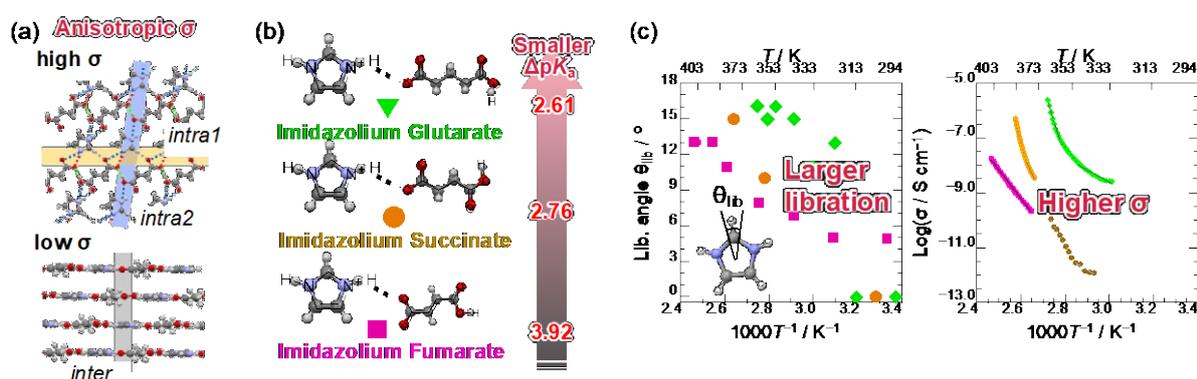


Figure 1. (a) コハク酸イミダゾリウムにおける水素結合ネットワーク構造と伝導性の関係 (C: 灰, H: 白, N: 紫, O: 赤)。 (b) グルタル酸、コハク酸、フマル酸イミダゾリウムの化学構造および $\Delta\text{p}K_a$ の値。 (c) (左) 固体 ^2H NMR 測定およびスペクトルシミュレーションによって見積もられた、イミダゾリウムの秤動運動角度 θ_{lib} の温度依存性。 (右) グルタル酸、コハク酸、フマル酸イミダゾリウムの単結晶試料を用いた、二次元水素結合層内方向における無加湿プロトン伝導度の温度依存性。 $\Delta\text{p}K_a$ が小さく、 θ_{lib} が大きいほど伝導度が高いことがわかる。

3. 結晶中分子回転運動を活用した無加湿超プロトン伝導体の開拓

上記の研究では、結晶中の分子回転運動が無加湿プロトン伝導性の獲得に重要な新しい要素として提案された。この知見をもとに、結晶中の分子回転運動を積極的に活用することで、無加湿超プロトン伝導体の実現を試みた。

上述のジカルボン酸イミダゾリウムでは、イミダゾリウム分子運動が観測された一方、ジカルボン酸は運動不活性であった。そこで、無機固体酸で超プロトン伝導相発現に伴う動的 disorder が知られているリン酸イオン (H_2PO_4^-) を採用し、リン酸イミダゾリウム単結晶を作製した。その結果、酸・塩基の仕込み比に応じてリン酸 : イミダゾリウムの組成比が 1:1 および 2:1 の結晶をそれぞれ得ることに成功した[8]。興味深いことに、X線構造解析の結果、2 : 1 塩では 180 K という低温からイミダゾリウムが disorder していることが明らかになった (Figure 2)。

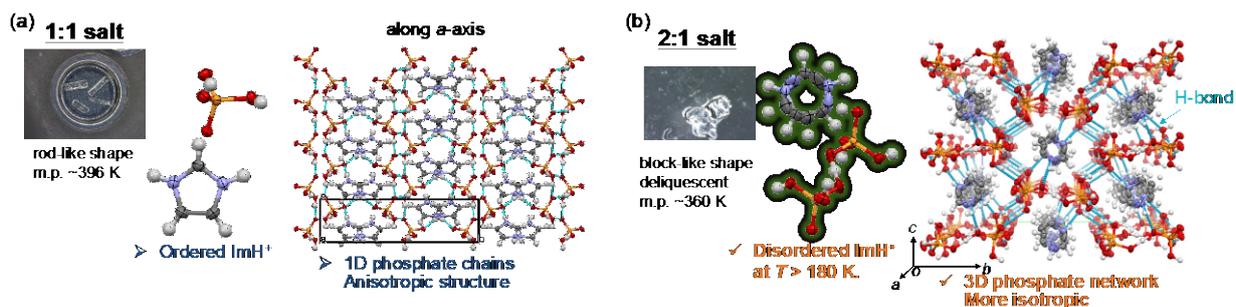


Figure 2. リン酸とイミダゾリウムを (a) 1:1 および (b) 2:1 の比で含むリン酸イミダゾリウム単結晶の、室温における光学顕微鏡写真および結晶構造。

両者の単結晶を対象に、無加湿条件下で各結晶軸方向のプロトン伝導度を評価したところ、いずれの結晶も等方的な伝導性を示した (**Figure 3a**)。特に 1:1 塩は異方的な水素結合ネットワーク構造を有するにも関わらず、伝導性は等方的であったことは興味深い。このことは、1:1 塩結晶中の各方向への伝導において、イミダゾリウム分子の回転運動が律速となっていることを示唆している。一方、1:1 塩と 2:1 塩の伝導性を比較すると、イミダゾリウムのディスオーダーが見られなかった 1:1 塩と比較して、2:1 塩は 5 桁程度高い伝導度を示しており、350 K で 10^{-3} S/cm を超える等方的な無水超プロトン伝導性を示すことが明らかになった[8]。2:1 塩温度可変固体 ^2H NMR 測定の結果、2:1 塩結晶中のイミダゾリウム分子は非常に低温から顕著な三次元的回転運動を示しており、これが本物質の高い無水プロトン伝導性の起源であることが明らかになった (**Figure 3b, 3c**)。

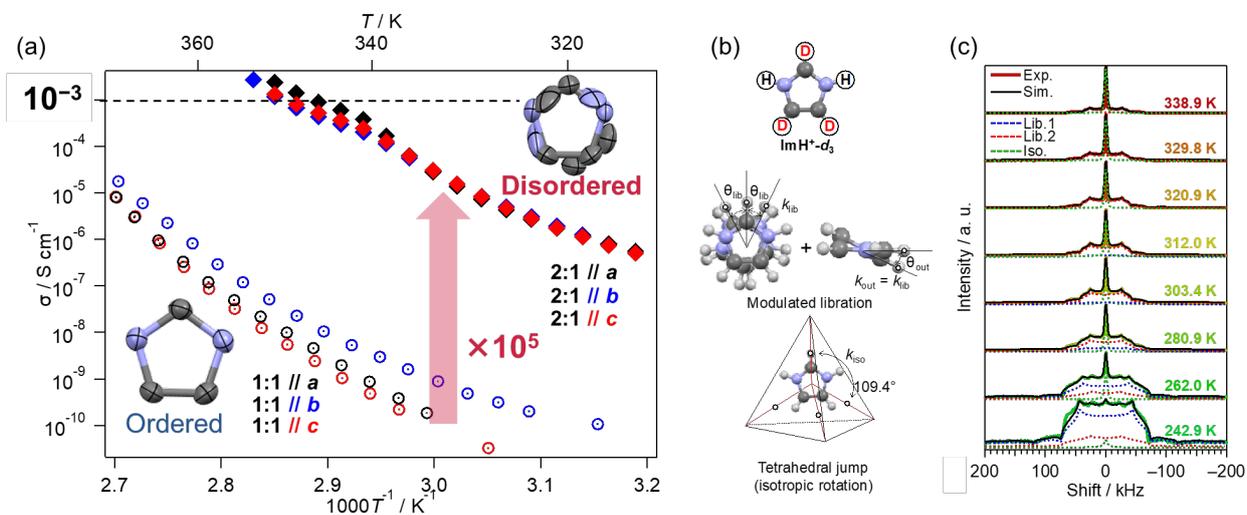


Figure 3. (a) リン酸イミダゾリウム 1:1 および 2:1 塩の、無加湿下单結晶プロトン伝導度の温度依存性。(b)(c) 2:1 塩の温度可変固体 ^2H NMR 測定によるイミダゾリウム分子運動性の評価。(b) H/D 置換したイミダゾリウム分子および解析に用いた運動モデルの模式図。(c) 昇温過程における ^2H NMR スペクトル。240 K 以上では等方回転運動と、面外変角運動を伴う 2 種類の稜動運動の合計 3 成分でスペクトルを再現することができ、三次元的な分子運動性が明らかになった[8]。

本研究ではさらに、リン酸をメタンスルホン酸に置き換えた、メタンスルホン酸イミダゾリウム (= **1**) およびメタンスルホン酸 1,2,4-トリアゾリウム (= **2**) の良質な単結晶試料作製に

成功した。それぞれの結晶構造は非常に類似しており、いずれもメタンスルホン酸とアゾリウムの酸-塩基水素結合のみからなる二次元水素結合ネットワークに基づく相層状構造を有することが明らかになった (Figure 4a, 4b)。これらの塩は、構造は類似している一方で、 ΔpK_a は塩 **1**, **2** でそれぞれ 9.95 および 5.1 と大きく異なっており、伝導性および分子運動性に対する ΔpK_a 効果に興味を持たれる。実際に塩 **1**, **2** それぞれの単結晶を用いて無加湿プロトン伝導度およびその異方性を測定したところ、いずれも等方的かつ最高温度域で 10^{-3} S/cm を超える超プロトン伝導性を達成することができた[9]。両者の伝導度を比較すると、同一温度領域では **2** の方が **1** より約 3 桁伝導度が高いことが明らかになった。これは、**1** より **2** の方が小さな ΔpK_a を持つため、分子間プロトン移動がより容易であるためだと考えられる。一方、**1** は **2** よりも高い熱耐性を示し、**1** が 390 K で 10^{-3} S/cm の最高伝導度であったのに対し、440 K で 10^{-2} S/cm に迫る非常に高い伝導度を示した。固体 ^2H NMR 測定および量子化学計算によって、**1** 中のイミダゾリウムおよび **2** 中の 1,2,4-トリアゾリウムの分子運動性を調べたところ、 ΔpK_a の大きな **1** 中ではイミダゾリウムの分子回転運動がより低障壁で容易に生じることが明らかになった。すなわち、一般に ΔpK_a を小さくすることは分子間プロトン移動の障壁を下げる観点から無加湿プロトン伝導に重要であるが、 ΔpK_a を高くすることで高い耐熱性と分子運動性を獲得することができ、最適化することで 10^{-2} S/cm に迫るほどの非常に高い伝導度を実現可能であることが明らかになった (Figure 4c) [9]。

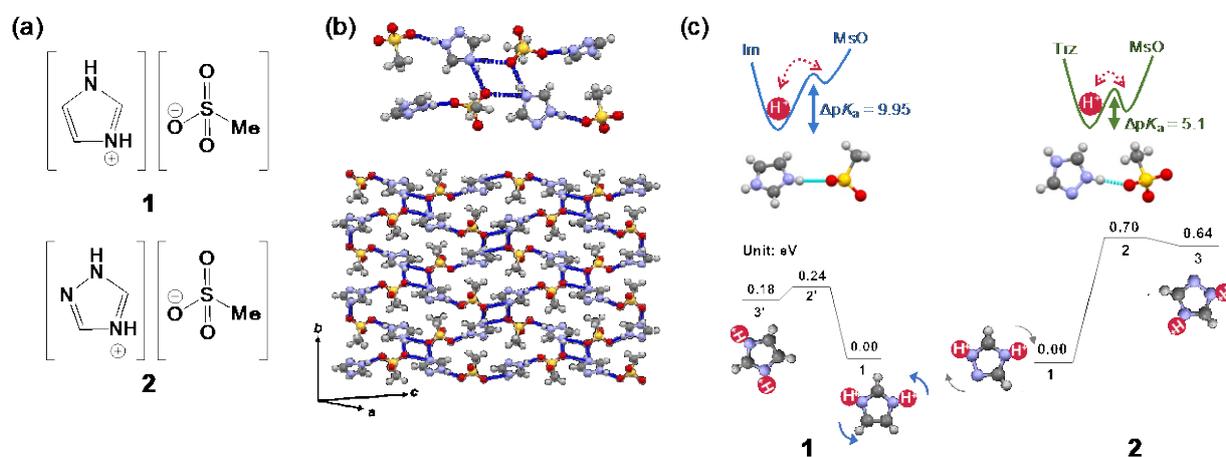


Figure 4. (a) メタンスルホン酸イミダゾリウム (=1) およびメタンスルホン酸 1,2,4-トリアゾリウム (=2) の化学構造式、(b) 塩 **2** の結晶構造、(c) ΔpK_a の違いによる (上) 分子間プロトン移動障壁への影響および (下) 量子化学計算から見積もられた分子回転運動障壁への影響[9]。

4. 新しい無加湿プロトン伝導機構の提案

上述のように、結晶中の顕著な分子回転運動の活用は、高い無加湿プロトン伝導性をもたらす有用な指針である。一方で、このような分子運動を自在に発現することは極めて困難であり、活性化にはしばしば高いエネルギー障壁を伴うことが問題であった。そこで、分子運動を伴わずに分子内プロトン移動を達成する新たな機構として、プロトン互変異性に着目した (Figure

5)。プロトン互変異性とは、分子上のプロトン位置が異なる異性体間を π 電子の組み替えと協働して高速に相互変換する、有機分子特有の機能である。そこで本研究では、上述のリン酸イミダゾリウム (1:1) のイミダゾリウムを、分子上に3つもしくは4つ隣接したプロトン授受部位を有する 1,2,3-トリアゾリウムもしくは 5-アミノテトラゾリウムに置き換えることで、プロトン互変異性による低障壁かつ高い無水プロトン伝導性の実現を試みた。各塩の単結晶を製作し、無加湿下でプロトン伝導度を評価したところ、プロトン互変異性を示さないイミダゾリウム塩は約 3 eV の活性化エネルギーを伴い、伝導度も最高で 10^{-5} S/cm 程度であった一方、プロトン互変異性を示す 1,2,3-トリアゾリウム塩と 5-アミノテトラゾリウム塩は、いずれも 1 eV 以下の格段に低い活性化エネルギーを示すことが明らかになった。特に 1,2,3-トリアゾリウム塩は、最高で 10^{-3} S/cm を超える無加湿超プロトン伝導性が実現することが明らかになった。また、温度可変 X 線構造解析、固体 NMR 測定、第一原理計算によって、実際に結晶中でプロトン互変異性が生じており、低障壁なプロトン伝導の起源となることが示唆された[10]。以上の結果から、プロトン互変異性は分子回転運動に置き換わる新たな伝導機構であるだけでなく、分子運動性とは異なり分子設計から計画的に組み込むことができる極めて制御性の高い機構であると言える。

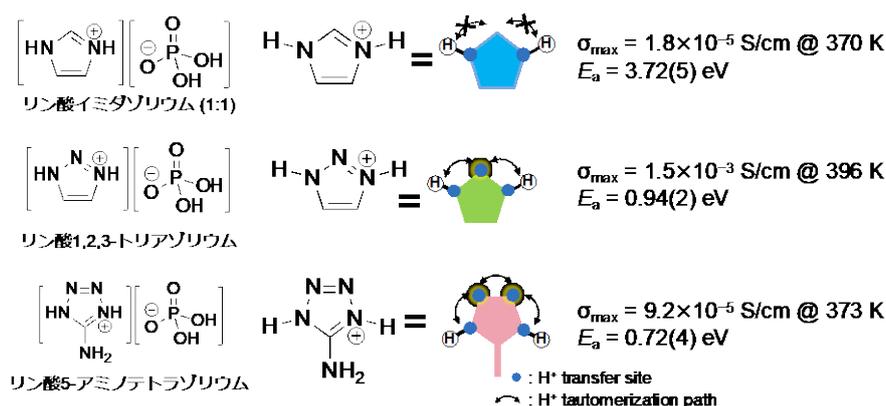


Figure 5. リン酸イミダゾリウム (1:1)、リン酸 1,2,3-トリアゾリウム、リン酸 5-アミノテトラゾリウムの (左) 化学構造式、(中) 各アゾリウムにおけるプロトン互変異性の模式図、および (右) 無加湿プロトン伝導度[10]。

5. まとめ

本研究では、有機単結晶を用いた基礎的な研究から、分子回転運動やプロトン互変異性のような分子の内部自由度を活用することで、高効率な固体電解質を設計可能であることが明らかになった。さらに、酸-塩基の組み合わせに有機半導体として有名な BTBT 骨格を導入した系についても研究を推進した結果、水素結合を通じた分子配列制御およびキャリア輸送特性変調を達成し、エレクトロニクス分野への展開も示すことができた[11,12]。

一方で、有機材料、特に本研究で対象としたような分子性の結晶材料は加工性と熱安定性に乏しく、応用には無機材料との複合化やポリマー化などが必要であろうが、本研究はそのような実用材料設計の礎になるものと考えている。他方、プロトン互変異性による伝導のような、

分子運動の熱励起を必要としない機構の発見によって、固体プロトニクス of 新たな展開や、エレクトロニクスとの融合物性への発展をも期待している。

謝辞

同助成期間中に、東北大学 多元物質科学研究所において講師に昇進することもでき、若手研究者として本研究遂行にあたり、御研究所から多大なご支援を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Pogorzelec-Glaser *et al.*, *J. Power Sources* **2007**, *173*, 800.
- [2] K. Pogorzelec-Glaser *et al.*, *Mater. Sci.-Poland* **2006**, *24*, 245.
- [3] Y. Sunairi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11623.
- [4] Y. Sunairi, S. Dekura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2020**, *89*, 051008.
- [5] S. Dekura *et al.*, *Solid State Ionics* **2021**, *372*, 115775.
- [6] Y. Hori, S. Dekura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 5390.
- [7] C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Chim.* **1806**, *58*, 54.
- [8] S. Dekura *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212872.
- [9] S. Dekura *et al.*, *unpublished*.
- [10] K. Nishioka, S. Dekura *et al.*, *unpublished*.
- [11] R. Akai, K. Oka, S. Dekura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1178.
- [12] R. Akai, K. Oka, S. Dekura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 3461.