

# 研究報告書

## 「固体イオニクス未開領域を拓く錯体集積体の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研究者: 堀毛 悟史

### 1. 研究のねらい

イオンを高速で輸送する固体イオン伝導体は、電池の電解質や電気化学ガスセンサーとしてエネルギーや環境に深く関わる材料であり、新／高機能・高安定・高汎用性の新材料の創出は化学者の喫緊の課題である。これまでのイオン伝導体のほとんどは有機物や無機物の分類で分けることができ、それぞれが示すイオン伝導機構も有機または無機物の構造特性によって独自に発現する。このような既存のイオニクス材料では実現が困難であった新たなイオン伝導領域(作動温度や伝導イオン種)を開拓するには、新たな伝導体プラットフォームの創出が必要である。本申請では有機・無機の構造特性を併せ持つ「錯体集積体」を用いて、未踏のイオン伝導挙動領域の実現を行うことを目的とする。具体的な目標として(1)100～300℃、無加湿下における  $10^{-1}$  S/cm 以上の安定なプロトン伝導体、(2)無加湿下において  $10^{-2}$  S/cm 以上の水酸化物( $\text{OH}^-$ )アニオン伝導体、の合成を行う。これらイオン伝導体は、中温領域における燃料電池の高効率化や貴金属触媒フリー化を実現でき、新たなエネルギーデバイスの実現に大きく貢献できる。錯体集積体はイオン伝導に必要な構造特性を有機・無機複合的に有するため、これらを最先端の構造制御技術によって駆使することで応用に直結するイオニクスの新領域創出に挑戦する。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

100～300℃の温度領域で構造自体は安定、かつ内部でプロトンや他のイオンの高伝導特性を得るため、無機(あるいは錯体)骨格の内部にイオンキャリアとなる有機分子を規則的に導入した結晶を設計した。特に  $\text{Zn}^{2+}$  イオンや  $\text{Cu}^{2+}$  イオンからなるリン酸塩骨格内部にイミダゾールなどの小さなプロトンキャリアを導入することにより、無加湿、100～200℃で  $10^{-2}$  S/cm 以上のプロトン伝導度を有する結晶材料の合成に成功した。またこれらを用い燃料電池を無加湿 100℃以上の環境において組み、良好な電圧—電流特性も得ている。現在これら粉末結晶を軸に薄膜化や電極との三相界面の改良を実施し、既存材料では難しい無加湿、150℃付近での燃料電池の応用を推進している。これにより貴金属触媒の被毒の大幅な低減が期待でき、さらに他の金属触媒の利用を可能とする期待がある。

また他のイオン伝導体の設計としてイオン液体に代表される含有機低融点塩を用いた無機—有機ハイブリッド結晶を合成し、より大きなカチオンを輸送できる伝導体の合成を行った。例えばイミダゾリウムカチオンを高密度に内包する硫酸亜鉛骨格を合成し、200～300℃の温度領域で  $10^{-3}$  S/cm 以上の有機カチオンを伝導する結晶場を系統的に合成した。これらイオン伝導機能は有機物のみでも無機物のみでも困難であり、この伝導は欠陥を介して起こること

が分かっている。ドーピング手法などを利用した有機／無機物の中間の温度領域のイオン伝導体の合成指針に大きな知見を与えるものである。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「無加湿プロトン伝導体の開発と燃料電池への応用」

研究開始当初はよく知られている多孔性の錯体集積体を用い、内部にプロトンキャリアを導入する手法を狙ったが、それでは固体中のプロトン伝導の解析、構造設計に限界があると考え、高密度錯体結晶内部にプロトンキャリア分子を配列させる戦略を取った。いくつかの金属イオンとプロトンキャリア分子の組み合わせを試した後、 $\text{Zn}^{2+}$ 、イミダゾール、リン酸というシンプルなお組み合わせによって無加湿で  $10^{-4} \text{ S/cm}$  以上のプロトン伝導性錯体集積体を合成した(論文1)。結晶内部で配列したイミダゾールが高速回転し、プロトンを長距離輸送するものである(図1)。

この基本設計戦略を基軸とし、より高いプロトン伝導性構造、および熱・化学的安定性の付与を検討した。その中で  $\text{Zn}^{2+}$ 、リン酸の組み合わせに対し、1,2,4-トリアゾール(論文2)、ベンズイミダゾール(論文4)から得られる錯

体集積体を合成し、より高い伝導度と安定性を得ている。これらは粉末結晶として得られるが、この粉末をペレットに成形し、燃料電池の電解質として水素／酸素を燃料としたセルに組み立て評価を行ったところ、数日に渡る安定かつ理論値に近い開回路電圧を得ることができ、これら材料が固体電解質に必要なガスバリア性、電極との反応を含む安定性に長けていることを確認した。 $\text{Cu}^{2+}$ 、イミダゾール、リン酸の組み合わせにおいては  $10^{-2} \text{ S/cm}$  ( $130^\circ\text{C}$ ) を超える無加湿プロトン伝導度を実現し、目標の  $10^{-1} \text{ S/cm}$  までもう少しの、実用レベルの伝導度を持つ構造体の設計に成功した(論文5)。またこの成果を通し、錯体集積体の結晶構造設計の重要性に加え、構造の長距離秩序をあえて崩した錯体集積体が高いイオン伝導度を有する可能性を強く認識するに至っている。

これらイオン伝導性錯体を基とし、企業との共同研究を加速している。現在これら錯体集積体結晶の薄膜化、有機ポリマー等との複合化を進めており、また一方でペレット状のサンプルを利用しこれまでに無加湿、 $120^\circ\text{C}$ において約  $15 \text{ mA/cm}^2$  の燃料電池の出力特性を得ている。低加湿下(40%以下)の環境で室温以下においても  $10^{-3} \text{ S/cm}$  を超えるプロトン伝導度を有する  $\text{Ca}^{2+}$ 錯体集積体の合成にも成功しており(論文3)、低温環境においても作動する新たな固体電解質の設計指針を得ている。

まとめると、錯体集積体からより材料設計を拡張し、無機—有機ハイブリッド結晶を系統的に合成することにより、これまでの材料群では困難な無加湿、 $100^\circ\text{C}$ 以上の領域における  $10^{-2} \text{ S/cm}$  以上というプロトン伝導特性を実現した。熱安定性や電極との接着も良好な特性を示しており、結晶構造の最適化をより推し進めてゆくことにより、真に実用レベルの結晶あるいは

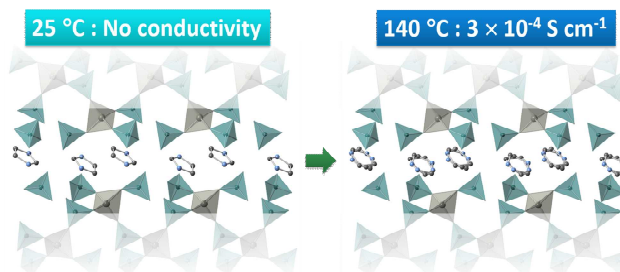


図1.  $\text{Zn}^{2+}$ とリン酸からなる骨格中におけるイミダゾールの $\text{H}^+$ 伝導

アモルファス材料を合成できると考えている。

### 研究テーマB「水酸化物イオンおよび他のイオン伝導体の基盤材料開発」

本プロジェクト後半ではプロトンより他のイオン（水酸化物イオンやアンモニウムカチオン（ $\text{NH}_4^+$ ）を含むより嵩高い有機カチオン）に注力すべきではと総括、領域 AD より提案いただいた。水素化物イオン伝導においては幅広い物質群を見渡してもプロトン伝導体と比べ非常に限られており、一部のアミン修飾有機ポリマーが加湿下で高い伝導特性を示す。

結論からいうと、水酸化物イオン伝導体においては現在まで明確な設計戦略を立てられていない。強塩基イオンにおいても安定な錯体集積体のいくつか（例： $\text{Zn}^{2+}$ と2-メチルイミダゾール）を合成し、水酸化物イオン導入をイオン交換法などで検討したが、いずれも水酸化物イオンは内部に入るものの、低い伝導度にとどまり、また容易にイオンが系外へ溶出するため、安定に伝導挙動を示すものは見つかっていない。

一方で、アンモニウムカチオンおよび嵩高い有機カチオンを伝導する結晶設計は得られてきている。 $\text{NH}_4^+$ イオンを内包する無機骨格はインドのグループとの共同研究で得られており（RSC Adv., 2014, 4, 50435–50442.）、 $\text{Mg}^{2+}$ および  $\text{Mn}^{2+}$ と硫酸アニオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）からなる骨格内で伝導度は高くないながらも  $\text{NH}_4^+$ イオンの輸送を確認している。この知見はアンモニアを燃料とする電気デバイスの電解質としても興味深い。またこのような有機カチオンを伝導する結晶構造としてイオン液体に代表される低融点有機塩を用いた加熱合成を行い、様々な伝導体合成を実現した。例えば  $\text{Zn}^{2+}$ イオンと1-エチル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩をDMF中で反応させると一次元の硫酸亜鉛骨格が組みあがり、その内部に高密度にイミダゾリウムカチオンが貫入する（図2）。この無機—有機複合結晶は300°C近くまで安定であり、240°Cにて $10^{-3}$  S/cm以上のカチオン伝導を示す。このような嵩高い有機カチオンが200°C以上で高速にかつ安定に流れる物質はほとんど知られていない。有機カチオン（あるいはアニオン）を内包する無機骨格の持つポテンシャルをより非局在化させることにより、安定な構造を保ちつつ内部で高速にイオン伝導を実現する系が期待される。

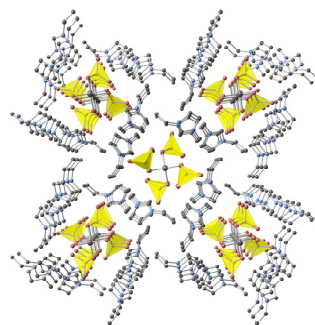


図2. 一次元硫酸亜鉛骨格におけるイミダゾリウムカチオンの集積構造

### 3. 今後の展開

これまでの研究成果により、無機骨格中にうまく有機物を並べることによって、様々なイオンの伝導挙動を得られることが分かってきた。これら無機—有機ハイブリッド結晶はこれまで多彩な構造が報告されているが、イオン伝導挙動については報告がほとんどない。すなわち過去に発表された結晶についても徹底的に精査し伝導特性を確認する材料スクリーニングの化学が必要である。イオン伝導体の研究はその伝導メカニズムの解明に多くの労力が費やされるため新たな物質系の探索スピードが遅い。本研究成果をきっかけに金属種と有機イオン種の組み合わせを加速し、伝導特性評価も自動化を行えば新しい伝導体の創出が強く期待できる。

本研究の今後は結晶材料としての耐久性の向上を進めながら、他材料との複合化や結晶モルフォロジー制御を行い、デバイス化において特に既存の無機材料では難しいデバイス成形に展開できれば有機由来のメカニカルな特性を活用できる。またプロトン以外の伝導において、アニオン種や多価カチオンを安定に流す構造をより追跡することにより、新たな電池システムが提案できると考えられる。さらに有機イオン部位で伝導を担い、無機骨格側で電子伝導や磁性、光物性を発現する構造に展開することによってイオニクス+ $\alpha$ の複合機能を与える場を提案することができる。イオニクスをキーワードとし、錯体やセラミックスの分野を跨ぐ基礎学問を提案できれば素晴らしいと考えている。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

##### 【研究目的の達成状況】

プロトン伝導体の合成については、伝導度および伝導温度領域の両方において目標値に肉薄する数値を得ている。伝導度があと0.5桁上がれば $10^{-1}$  S/cmとなり目標を完全に達成でき、応用に十分な性能となる。また他のイオン伝導体については水酸化物イオンの伝導体合成においては安定な物質を作成することは成功に至っていないが、研究途中で提案に盛り込んだアンモニウムイオン伝導など今までの有機材料や無機材料では設計困難なカチオン種の高い伝導を確認し、本研究で錯体および無機—有機ハイブリッド結晶によるイオン伝導体合成の大きな可能性を示せた。

##### 【研究成果の波及効果】

本研究から見出されたいくつかのイオン伝導体をもとに企業との共同研究を開始し、大学と企業の共同研究資金の獲得にもつながった。このことはさきがけ研究の基盤技術に応用につなげるというモデルとして評価できる。また固体イオン伝導体の研究領域は主に酸化物、有機ポリマー、およびガラスといった領域に細分化されている中で、錯体集積体あるいは無機—有機ハイブリッド結晶という新たな物質群を提示できたことは意義がある。

##### 【本研究成果を通して元素戦略にどのように貢献できるか(できたか)】

無加湿プロトン伝導体は現在話題である燃料電池車で利用される貴金属触媒の被毒を大幅に低減できるためこの点を主目標として実施してきた。無加湿で電流を取り出すところまでは持ってゆけたが、実際触媒量の低減や電池寿命を測るところまでは進めていない。今後は引き続き本成果で得られているプロトン伝導体による上記触媒に関わる負荷の低減、そして他のイオン伝導体の合成による貴金属触媒からの脱却が目標であり、これまでの研究成果によって電解質によるこれら解決のアプローチの新たな案は示せたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は有機・無機の構造特性を併せ持つ「錯体集積体」を用いて、未踏のイオン伝導挙動領域の実現を行うことを目的とし、具体的な目標として(1)100~300°C、無加湿下における $10^{-1}$



S/cm 以上の安定なプロトン伝導体、(2)無加湿下において  $10^{-2}$  S/cm 以上の水酸化物(OH<sup>-</sup>)アニオン伝導体の合成を設定している。

アプローチとして、100～300℃の温度領域で母構造が安定で、しかも内部でプロトンや他のイオンの高伝導特性を得るため、無機(あるいは錯体)骨格の内部にイオンキャリアとなる有機分子を規則的に導入した結晶を設計し、特に Zn<sup>2+</sup>イオンや Cu<sup>2+</sup>イオンからなるリン酸塩骨格内部にイミダゾールなどの小さなプロトンキャリアを導入することにより、無加湿、100～200℃で  $10^{-2}$  S/cm 以上のプロトン伝導度を有する結晶材料の合成に成功した。またこれらを用い燃料電池を無加湿 100℃以上の環境において組み、良好な電圧—電流特性も得ている。これらの成果はレベルの高い学会誌への論文掲載と知財申請に繋がっており、順調に研究が進行したと評価される。本研究者は、さきがけ期間中にこれまでの領域を超えた試みに挑戦を試みている。具体的な成果として結集するまでにはもう少し時間を要すると思われるが、ここが頑張りどころなので引き続き精進してジャンプに繋げて頂きたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. Satoshi Horike,* Daiki Umeyama, Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa*<br>“Coordination–Network–Based Ionic Plastic Crystal for Anhydrous Proton Conductivity”<br>J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7612–7615.  |
| 2. Daiki Umeyama, Satoshi Horike,* Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa*<br>“Inherent Proton Conduction in 2-D Coordination Framework”<br>J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 12780–12785.  |
| 3. Satoshi Horike,* Yusuke Kamitsubo, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Daiki Umeyama, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa*<br>“Postsynthesis Modification of a Porous Coordination Polymer by LiCl To Enhance H <sup>+</sup> Transport”<br>J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 4612–4615. |
| 4. Daiki Umeyama, Satoshi Horike,* Munehiro Inukai, Susumu Kitagawa*<br>“Integration of Intrinsic Proton Conduction and Guest–Accessible Nanospace into a Coordination Polymer”<br>J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11345–11350.   |
| 5. Satoshi Horike,* Wenqian Chen, Tomoya Itakura, Munehiro Inukai, Hiroyuki Asakura, Susumu Kitagawa*<br>“Order–To–Disorder Structural Transformation of A Coordination Polymer and Its Influence on Proton Conduction”<br>Chem. Commun. 2014, 50, 10241–10243.                    |

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 板倉智也、伊藤みほ、北川進、堀毛悟史、梅山大樹、犬飼宗弘

発明の名称: プロトン伝導体、プロトン伝導体の製造方法、及び燃料電池

出 願 人: 株式会社デンソー、京都大学

出 願 日: 2013/2/28

出 願 番 号: 2013-39574

公開番号: 2014-116276

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】(招待講演)

1. IIT Bombay (Dept. of Chemistry, 2014/11/12)  
“Crystal and amorphous coordination frameworks for high proton conducting materials”
2. MOF2014 (Kobe, Japan, 2014/9/30) “Melting MOFs: Their Dynamics and Ionic Transport”
3. Solid State Protonic Conductors – 17 (Seoul, Korea, 2014/9/15)  
“Protonic Molecular Motions in Coordination Frameworks”
4. International Union of Materials Research Societies– The IUMRS International Conference in Asia 2014 Fukuoka, 2014/8/27 “Design of Soft Coordination Frameworks for Ion Conducting Material”
5. 分子研 所長招聘セミナー 2013/7/11  
「イオン伝導機能を埋め込んだ錯体フレームワークの合成とその多様性」

【受賞】

1. 平成 25 年度 日本化学会 進歩賞 (H26 年 3 月)  
「動的な錯体フレームワークの合成法の開拓と材料展開」
2. 平成 25 年度 錯体化学会 研究奨励賞 (H25 年 11 月)  
「配位高分子のダイナミクスの理解と制御による機能創製」
3. 日本化学会年会第 92 回春季年会 第 26 回 若い世代の特別講演会 講演証 (H24 年 3 月)  
「多孔性錯体の動的結晶化学を用いた環境・エネルギー固体材料の開発」

【著作物】

1. 多孔性金属錯体が生み出す研究開発テーマとその可能性  
堀毛悟史、北川進  
研究開発リーダー 10(9), 36-41, 2013-12 技術情報協会
2. 錯体結晶を用いた燃料電池電解質

堀毛悟史、北川進

次世代燃料電池開発の最前線 2013 年 シーエムシー出版

3. 多孔性配位高分子(PCP)/金属有機構造体(MOF)の基礎

堀毛悟史、坂本裕俊、杉本雅行、福島知宏、岸田圭輔、梅山大樹、北川進

材料科学の基礎 第 7 号 2012 刊行 シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

4. 配位高分子を用いたリチウム二次電池 ―無機・有機に続く第三の材料となるか―

堀毛悟史

化学 2012 年 11 月号 「注目の論文」欄 (株)化学同人

5. A New Coordination Chemistry Material for the Electrolytes of Fuel Cell Batteries

Satoshi Horike

Kyoto University Research Activities, 2012, Vol.2, No.2

#### 【プレスリリース等】

1. 結晶性錯体ポリマーで「やわらかい」燃料電池材料を開発

セラミックス 2012 年 9 月号 「トピックス」欄 日本セラミックス協会

2. 金属と有機物の錯体結晶で“やわらかい”ポリマー材料を作成: 安価・高効率な燃料電池材料の開発へ

平成24年4月27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

日刊工業新聞(2012 年 5 月 4 日 11 面)、日本経済新聞(2012 年 4 月 30 日 11 面)、

京都新聞(2012 年 4 月 28 日 25 面)、マイナビニュース(2012 年 4 月 27 日 web)