

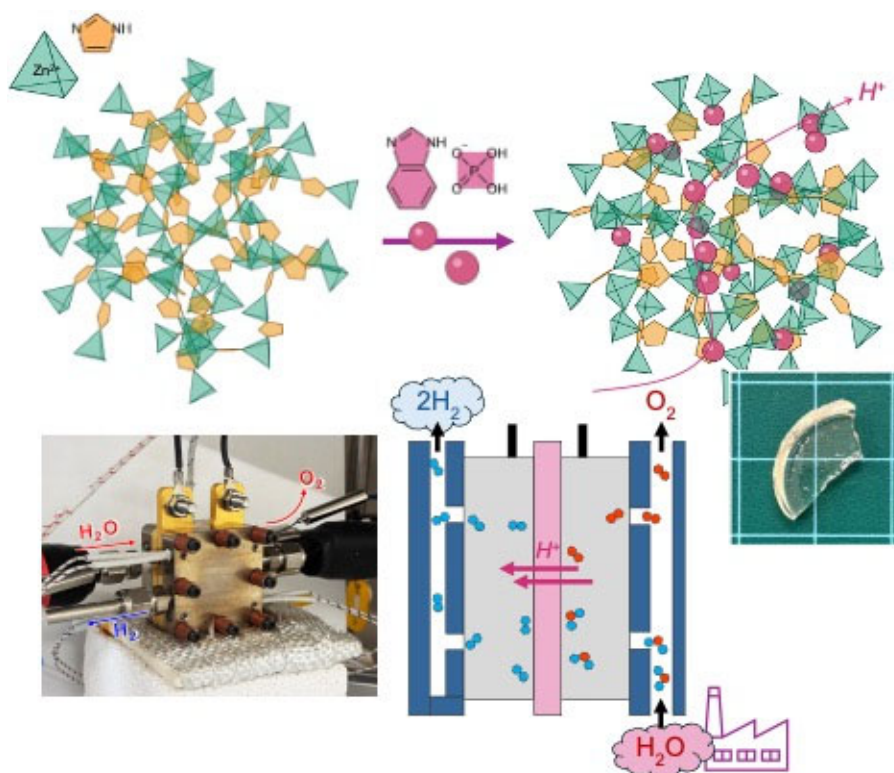
MOF ガラス膜の応用でグリーンな水素製造に一步

—工場の廃水蒸気の温度で作動する膜材料を開発—

概要

脱炭素化とエネルギーの安定供給につながる「水素社会」を目指す動きが国内外で活発になっていますが、現在の水素製造は化石燃料を使う方法が主流で、環境負荷が大きいことが問題です。解決策として再生可能エネルギーを使う水の電気分解があり、主に「アルカリ水電解」と呼ばれる方法が行われています。100°C以下で運転されるこの方法は、天候で変わる太陽光や風力の電気に合わせにくく、装置も大がかりになりがちです。工場などから出る水蒸気や排熱を利用しやすい 150～250°Cの温度域で水電解できる手法を確立できれば、これらの課題を解決できる可能性があります。しかし、この温度域で水分解に必須であるプロトン（水素イオン）^{※1}を安定して通す膜の材料はほとんどありませんでした。

京都大学大学院理学研究科 堀毛悟史 教授、上原広充 同特定准教授（三井金属株式会社との産学共同講座^{※2}）らの研究グループは、金属イオンと有機分子からなる「金属-有機構造体（MOF）」^{※3}のガラス^{※4}に、窓ガラスの性質を調整する「修飾成分」^{※5}の考え方を応用した膜をつくり、広い温度域でプロトンを通すことを実証し、170°Cの水蒸気を電気分解して水素をつくることに成功しました。化石燃料を使わず排熱を生かすグリーンな水素製造への応用が期待されます。本研究成果は、2026 年 10 月 21 日に米国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



（上）今回用いた MOF ガラスの模式図。この中にプロトンを通す修飾成分（赤で示す球）を入れることにより、水の電気分解に必要なプロトン伝導性膜を作ることができる。（下）水の電気分解の模式図および実際使用した電気分解セルの写真。

1. 背景

水に電気を流して水素と酸素に分ける水電解は、再生可能エネルギー由来の電気を水素に変換するための重要な技術です。現在使われている主な水電解の方式（アルカリ水電解、固体高分子形（PEM）水電解）は、主に 100℃以下で運転されます。しかし、アルカリ水電解は天気で変わる太陽光や風力の電気にうまく合わせにくく、装置も大がかりになりがちです。PEM 水電解は白金などの高価な材料が必要で、長持ちさせることも課題です。そこで、工場などから出る水蒸気や排熱を利用しやすい 150～250℃の温度域（中温度域）で水電解を行うことができれば、これらの課題を解決できる可能性があります。ところが、この中温度域で水電解を担う水素イオン（プロトン）を十分に通す電解質は非常に限られています。これまでに実用または研究されているプロトン伝導性材料として有機高分子膜やセラミックスが挙げられますが、有機高分子膜は 100℃を大きく超えると乾燥や変形により性能を保ちにくくなり、セラミックス材料の多くは 400～700℃程度での利用が想定され、いずれも中温度域での使用に適していません。

一方、金属イオンと有機分子がつながってできる金属-有機構造体（MOF）という材料があります。MOF は通常、結晶状態ですが、種類によっては加熱すると融け、その後冷却するとガラスになることが知られています。本研究では、この MOF ガラスを使って、中温度域でも安定してプロトンを通す電解質をつくり、水電解を行うことに挑戦しました。

2. 研究手法・成果

上記課題の解決のため、京都大学大学院理学研究科 堀毛悟史教授の研究グループは、京都大学大学院理学研究科に 2026 年 4 月 1 日に設置された三井金属・共創マテリアルズ研究講座（通称 Co-Mit ラボ）で共に活動する上原広充博士（京都大学・クロスアポイントメント特定准教授）らのチームと連携して研究を進めました。

ガラスは、結晶と異なり原子が不規則に並んだ固体で、いろいろな形に加工しやすく、さまざまな成分を混ぜ込めるという特徴があります。身近な例が窓ガラスです。窓ガラスは主に二酸化ケイ素（ SiO_2 ）でできており、ここにナトリウムなどの修飾成分を加えると、融ける温度や加工のしやすさを調整できます。これは、修飾成分がガラスの骨組みの中に入り込み、原子どうしのつながりの一部を切るためです。本研究では、この修飾の考え方を MOF ガラスに応用しました。

具体的には、亜鉛とイミダゾールからなる MOF をガラスの骨組みとし、修飾成分として、リン酸を含む有機の塩であるベンゾイミダゾリウム二水素リン酸塩（BP）を加えました。BP は、それ自体がプロトンをよく通す物質です。ここで鍵となるのは、MOF ガラスが柔らかくなる温度がセラミックスより低いことです。そのため、BP のような有機分子を壊さずに、修飾成分としてガラスの中に混ぜ込むことができます。ガラスと BP の粉末を混ぜて加熱して融かし、冷却すると、数センチメートルの大きさの透明なガラスができました。BP の割合が 40～90 モル%という幅広い範囲でガラスをつくることができ、薄い膜にしたり、10 グラム単位でまとめてつくったりすることもできます。

次に、ガラスの内部がどうなっているかを、放射光 X 線^{※6}を用いた分析や核磁気共鳴（NMR）^{※7}という手法で詳しく調べました。その結果、BP のリン酸の部分が修飾成分としてガラス中の亜鉛と結合し、ガラスの骨組みを少しずつほどこしていることが分かりました。また、見た目は均一で透明なのに、内部ではガラスの部分と BP を多く含む部分が、数ナノ～数十ナノメートルという小さなサイズで入り混じっていることも明らかになりました。この BP を多く含む部分がつながってプロトンの通り道となり、さらにガラスの骨組みが柔らかく揺れ動くのに合わせて、プロトンが速く移動します。その結果、このガラスは水を加えない状態でも、240℃で $10^{-5} \sim 10^{-3}$ S/cm という高いプロトン伝導度を示しました。プロトン伝導度とはプロトンの流れやすさを

表す値で、大きいほど性能が高く、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm 程度あれば実用化に向けたひとつの目安とされています。また、200°Cで6時間にわたって安定した伝導度を保つことも確認しました。

さらに、このガラスが中温度域で水電解用の膜として使えるかを調べました。融かしたガラスを、フッ素樹脂 (PTFE) の膜にしみこませて複合膜をつくり、170°Cで水蒸気を電気分解したところ、市販の代表的な膜である Nafion™ 膜^{※8}は短時間でショートして電気分解できなかったのに対し、MOF ガラス複合膜は3時間の連続運転が可能でした。発生した水素の量は計算上の理論値とほぼ一致し、流した電気がほぼすべて水素生成に使われていることも確認できました (ファラデー効率^{※9}がほぼ 100%)。なお、既存のアルカリ水電解、PEM 水電解でも、適切な条件下ではファラデー効率がほぼ 100%に達するものも報告されていますが、本研究の重要な点は従来の電解質では実現が難しかった中温度域で、MOF ガラス複合膜を用いた水素生成を実証したことです。この結果は、さまざまな機能をもつ分子を修飾成分として混ぜ込め、自由な形に加工できるという MOF ガラスの特徴を生かして得られたもので、より利用しやすい温度での効率的な水電解技術の発展に大きく貢献するものと考えられます。

3. 波及効果、今後の予定

本研究により MOF ガラスが、中温度域でも安定にプロトンをよく通し、膜など成形加工にも適した材料になり得ることが示されました。この材料は、中温度域の固体電解質として、水電解だけでなく、水素と酸素から電気をつくる燃料電池など、エネルギーを別の形に変えるさまざまな技術への応用も見込まれます。一方で、まだ解決すべき課題もあります。今回の水電解試験は、小さな電流で3時間運転した、いわば原理実証の段階です。実用化に向けては、ガラスの成分、膜の製造方法、運転の条件を見直し、出力を上げるとともに長期間使い続けても性能が落ちないようにした上で、既存の水電解方式と比較していく必要があります。今後、この新しいガラス材料の改良を進め、工場の排熱なども活用できる、効率のよい水素製造技術の実現を目指します。

4. 研究プロジェクトについて

この研究は、京都大学理学部に設置された三井金属・共創マテリアルズ研究講座 (Co-Mit ラボ) において行われました。また科学技術振興機構 日 ASEAN 科学技術・イノベーション協働連携事業「NEXUS」(課題番号 MJNX25B4)、科学研究費助成事業 (科研費) 学術変革領域 A「超セラミックス」(課題番号 22H05147)、海外連携研究 (課題番号 24K0112)、旭硝子財団「ステップアップ助成」の助成を受けて実施したものです。

<用語解説>

※1 プロトン：水素原子から電子が取れた水素イオン (H^+) のこと。水電解では、水から生じたプロトンが電解質を通して水素になる。

※2 産学共同講座：京都大学が共同研究をベースに、企業等から経費と人材を受け入れ、本学の教育研究の進展および充実と社会貢献を目的に講座や部門を設置する制度。2017 年 11 月に施行。

※3 金属-有機構造体 (MOF)：金属イオンと有機分子が結合してできる、内部に無数の空間をもつ材料。2025 年のノーベル化学賞の対象となった。

※4 ガラス：原子や分子が結晶のように規則正しく並ばず、不規則に並んだまま固まった固体。融けた液体を急に冷やすことなどで得られる。

※5 修飾成分：ガラスの骨格を作る成分に加えることで、骨格のつながりを調整し、融ける温度などの性質を

変える成分。窓ガラスでは酸化ナトリウムなどが用いられる。

※6 放射光 X 線：大型放射光施設（兵庫県の播磨科学公園都市にある SPring-8 など）で得られる非常に強い X 線。物質中の原子の並び方を調べるのに用いる。

※7 核磁気共鳴（NMR）：原子核の性質を利用して、分子の構造や運動の様子を調べる手法。

※8 Nafion（ナフィオン）膜：フッ素を含む有機高分子でできた、プロトンを通す膜。水電解装置や燃料電池の電解質膜として広く使われている代表的な市販品。水を含んだ状態でプロトンを通すため、100℃を大きく超える温度では乾燥や変形により性能を保つことが難しい。

※9 ファラデー効率：流した電気が、目的の反応（ここでは水素の発生）にどれだけ使われたかを示す割合。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Modifier-Driven Proton Conductivity in Hybrid Glasses above 200℃ （ハイブリッドガラスにおける修飾成分がもたらす 200℃超プロトン伝導）

著 者：Ellan K. Berdichevsky, Motoyasu Yamasaki, Takuya Kurihara, Taichi Nishiguchi, Siyuan Ye, Koki Ando, Yuta Hashiguchi, Hiromitsu Uehara, Carl K. Brozek, Satoshi Horike

掲 載 誌： *Journal of the American Chemical Society* DOI：10.1021/jacs.6c14370