

加湿不要で水素イオンを高速伝導する 配位高分子ガラスの合成に成功 —車載用燃料電池の電解質材料として期待—

- ・ 配位高分子^{※1)} ガラスにより車載用の燃料電池^{※2)} において必要とされる電解質^{※3)} 材料を作製
- ・ 配位高分子ガラスは柔らかく、燃料電池において加湿することなく 120°Cの環境で高い性能

京都大学アイセムス（物質—細胞統合システム拠点）の堀毛悟史准教授、小川知弘特定研究員らの研究グループは、株式会社デンソーの高橋一輝研究員、株式会社 JEOL RESONANCE の西山裕介研究員らのグループと協力し、湿度ゼロ、120°Cの環境において高い性能を示す電解質材料の合成に成功しました。

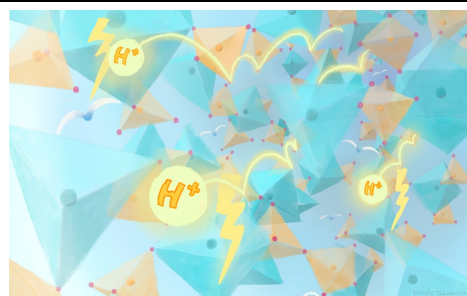
酸素ガス (O₂) と水素ガス (H₂) を燃料とする燃料電池は、水のみを排出するため、クリーンなエネルギー源と言われ、その用途が広がっています。そのひとつが車であり、近年では燃料電池を搭載した車が国内外で発売されています。

車載用の燃料電池のさらなる普及のためには、電池を構成する材料の高性能化が必要となります。例えば、電解質と呼ばれる材料では、(i) 固体中で水素イオン (H⁺) のみを高速で輸送・伝導でき、(ii) 柔らかく、電極と接合しやすいことが求められます。この性能が、湿度ゼロ、かつ 120~160°Cの温度範囲で実現できれば、燃料電池の効率向上やプラチナなどの貴金属触媒の使用量の低減、車体のコンパクト化など多くのメリットを生み出すことができます。

本研究では、電解質の課題解決のため、金属イオンと分子が交互に連結された「配位高分子ガラス」を合成し、電解質の課題解決に取り組みました。これまでの有機ポリマー膜の多くは、十分に水分を与えないと電解質として機能しませんでした。配位高分子ガラスは、加湿しなくても高い水素イオン伝導性能をもち、また、固体でありながら柔らかい材料です。今回は、水素イオンを多く持つリン酸 (H₃PO₄) 同士を金属イオン (Zn²⁺) でつなぎネットワーク化させ、さらに、結晶化を抑制するアンモニウムイオンを同時に入れることで、配位高分子ガラスを合成しました。放射光 X 線や固体核磁気共鳴 (NMR) ^{※4)} 測定によって構造解析したところ、金属イオンとリン酸が大きなネットワークを作り、さらにそのネットワークがダイナミックに動くことによって、水素イオンのみを伝導する機構を持つことが確認できました。また、燃料電池を作成し、湿度ゼロ・120°Cの環境において電気出力特性を評価したところ、電極面積 1cm² の燃料電池セルにて最大出力密度 150 mW/cm² の性能を示しました。

今回合成した配位高分子ガラスは、ガラスを形成する金属イオンや、分子の種類をより幅広く検討することによって、燃料電池の性能向上、特に車載に求められる環境での用途展開につながることを期待されます。

本研究成果は、JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP「イオン伝導性配位高分子を電解質に用いた燃料電池の研究開発」の一環として行われ、5月13日付けで英国王立化学会誌「Chemical Science (ケミカルサイエンス)」に公開されました。また、本論文は同誌の注目度の高い論文として“ChemSci Pick of the week”に選ばれハイライトされることが決まっています。



本研究のイメージイラスト (©高宮ミンディ/京都大学アイセムス - CC BY 4.0)

1. 背景

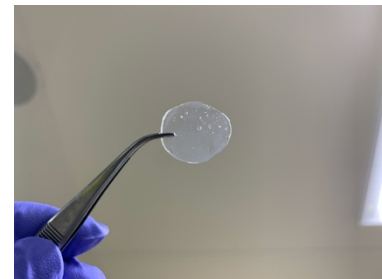
酸素 (O_2) と水素 (H_2) を用いて発電を行う燃料電池は、化石燃料で問題視されている二酸化炭素などの排出を伴わない、クリーンなエネルギー源として長く検討されています。燃料電池は大きく分けて電極と電解質からなり、電極で O_2 や H_2 を改質し、電解質でイオン（ここでは水素イオン、 H^+ ）を輸送することにより、同時に電気を取り出す仕組みです。

燃料電池の電解質としては、高い水素イオン伝導特性を示すことが材料としての条件になります。液体は高い水素イオン伝導性を示すものの、液漏れやガス漏れによる燃料電池の効率や安定性の低下が課題とされてきました。一方で固体中の水素イオンは捕捉されやすいため、高速に動かすことが困難であり、結晶性の固体による硬い電解質は、電極の界面と緻密に接着することが難しく、電力は取り出せません。

これらの課題を解決するために「配位高分子ガラス」に着目し、(i) 水素イオンのみを高速で伝導でき、(ii) 柔らかく、他の材料と接合しやすい特徴を有する燃料電池電解質の合成を試みました。そして加湿することなく燃料電池として高い特性がどうかを検討しました。

2. 研究内容と成果

配位高分子ガラスの合成には、陽イオンと陰イオンから構成される「イオン液体^{※5)}」を用いました。イオン液体の中には、高い水素イオン伝導性を持つと同時に、金属イオンとの反応で配位高分子を作ることができるものがあります。本研究では、アミンとリン酸イオン ($H_2PO_4^-$) からなるイオン液体中に、電気化学的に安定な亜鉛イオン (Zn^{2+}) を入れることによって、金属イオンとリン酸が結合した配位高分子ガラスを合成しました（右写真）。



合成した配位高分子ガラスは高い粘性があり、電極との接合が十分に取れると同時に、多くの水素イオンを含むことで、高い水素イオン伝導特性を示しました。車載用途において求められる湿度ゼロ・ 120°C の環境で、実用レベルの水素イオン伝導度 (13.3 mS/cm) を持つことを確認できました。配位高分子ガラスは加熱により膜やファイバーなどの望みの形に成形することができるため、固体の電解質として最適な特性を持つことが分かりました。

配位高分子ガラスは、放射光 X 線を用いた構造解析から、内部では大きな配位高分子ネットワークが三次元的に発達していることが明らかになりました。この構造のため、水素イオンのみが動ける環境になっています。また固体核磁気共鳴 (NMR) 測定から、合成した配位高分子ガラスではネットワーク自体が高い運動性を持ち、その動きで水素イオンを連続的に高速輸送することが分かりました。例えばイオン液体だけだと、ネットワーク構造を持たないため、水素イオン以外のイオンも動いてしまう、また液体であるがゆえ成形加工が難しい、という課題があります。配位高分子ガラスへと展開することで、これら課題を克服した燃料電池電解質の作成が可能となりました。

合成した配位高分子ガラスを薄膜化し、湿度ゼロ・ 120°C の環境でその発電特性を調べたところ、電極面積 1cm^2 の燃料電池セルにて最大出力密度 150 mW/cm^2 を安定に示しました。すなわちこれは、配位高分子ガラス自体が電解質として十分な性能を持つとともに、電極との接合状態も良好であることを示しています。これまでの水素イオン伝導性材料の多くは水 (H_2O) を用いて水素イオンを輸送しますが、湿度ゼロ・ 120°C では水は蒸発するため、使えません。この配位高分子ガラスは水を取り込まなくても、もともと構造中に多くの水素イオンを有し、高い水素イオン伝導を示すため、車載用途に適した材料といえます。

3. 今後の展開

車載も含めた幅広い用途展開を目指した燃料電池において、加湿することなく 120~160°C の環境で働く固体電解質は必須の材料であり、有機ポリマーやセラミックスでも多く検討されてきました。ただ固体中で捕捉され動きにくい水素イオンを、この温度域で水を使わず、高速で動かす材料設計は未だ確立されていません。本研究で提案する「配位高分子ガラス」は、金属イオンと分子の組み合わせによって、その構造を様々に変えることができ、水素イオンのみを動かすネットワーク構造を作ります。またガラスであるため、結晶と比べても材料の柔らかさが高く、膜などの成形加工性にも優れます。この柔らかさも金属イオンや分子の組み合わせで調整できます。

特に車載に向けて求められる特徴、すなわち貴金属触媒の使用量の低減、電池出力の向上、車体のコンパクト化などの実現には全て電解質の特性に関わります。材料としての安定性や電池の大型化も含め、配位高分子ガラスの内部構造や材料の柔らかさの工夫を進めてゆきます。

4. 用語解説

※1 配位高分子

金属イオンと分子（配位子と呼ぶ）が交互に連結し、ネットワーク化した材料。多くは結晶であるが、近年ガラスも報告されている。多孔性を持つものは金属-有機構造体（Metal-Organic Framework, MOF）とも呼ばれる。

※2 燃料電池

水素ガス（ H_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）を燃料とし、電気を取り出す仕組み。作動する際に排出されるのは水（ H_2O ）のみであり、クリーンなエネルギー技術として応用検討がされている。

※3 電解質

燃料電池を構成する材料の一部であり、電気は流さず、水素イオン（プロトン、 H^+ ）を輸送・伝導できる特徴を持つ。

※4 固体核磁気共鳴（NMR）

分析装置の一種。原子核が持つ磁気的エネルギーを利用して、非破壊的に固体材料の分子構造をナノレベルで調べることができる。

※5 イオン液体：

陽イオンと陰イオンのみからなる塩であるにも関わらず、常温で液体である物質を指す。不揮発性、不燃性といった特徴を持つ。

5. 研究プロジェクトについて

本研究は、JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP「イオン伝導性配位高分子を電解質に用いた燃料電池の研究開発」の支援により行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Coordination polymer glass from a protic ionic liquid: proton conductivity and mechanical properties as an electrolyte”

（参考訳：水素イオン性イオン液体を基とした配位高分子ガラスによる水素イオン伝導性と機械的特性）

著者：小川知弘、高橋一輝、Sanjog S. Nagarkar、尾原幸治、You-lee Hong、西山裕介、堀毛
悟史

Chemical Science | DOI: 10.1039/D0SC01737J

関連資料のダウンロード

<http://tiny.cc/blduoz>