

整理番号	2024-J-059	報告者氏名	伊藤 建
------	------------	-------	------

研究課題名

無機-有機ハイブリッドイオン液体による高機能プロトン伝導体の創製

<代表研究者> 機関名：東海大学 理学部化学科 職名：教授 氏名：伊藤 建

<共同研究者> 機関名：東海大学 理学部化学科 職名：教授 氏名：小口 真一

機関名：東海大学 理学部物理学科 職名：専任講師 氏名：佐々木 海渡

機関名：東海大学 理学部物理学科 職名：教授 氏名：新屋敷 直木

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

燃料電池は、水素-酸素燃料電池をはじめとして、省エネルギーや環境負荷低減の観点から今後の需要増が見込まれる。水素-酸素燃料電池では、基幹材料としてプロトン伝導体を必要とするが、現行の材料は Nafion®などの高コストなフッ素系高分子プロトン伝導体が主であり、作動条件が 100 °C 以下かつ水分子共存下に限られる。作動温度が 100 °C 以上になる車載向けの用途では、実用化されている材料はない。100 °C 以上の低加湿条件下で作動する高性能プロトン伝導体を開発できれば、現行の燃料電池の性能向上、および車載向けの用途の実用化に向けて大きく寄与できる。

我々はこれまでに、室温でのソフト溶液プロセスにより、伝導性無機クラスターと両親媒性イオン液体から無機-有機ハイブリッドイオン液体を単結晶として合成し、100°C 以上の中温領域・無加湿条件下でプロトン伝導性 ($10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) が発現することを見出している。また、重合性イオン液体を用いた無機-有機ハイブリッドモノマーおよびポリマーでは、高プロトン伝導性 ($\sim 3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を発現させている。

本研究では、伝導性無機クラスターと新たに設計したイオン液体を用いて、世界的に類例のない独自のプロトン含有型無機-有機ハイブリッドイオン液体を合成し、プロトン伝導体としての高機能化を図った。

高プロトン伝導性を発現させるべく、スルホ基になりうる部位とポリエーテル鎖を導入した双性イオン液体を合成した。スルホ基は強酸性を示し、高プロトン伝導性の発現に有利になる。またポリエーテル鎖の分子運動がプロトン伝導に効果的に寄与することも期待できる。この双性イオン液体を強酸性無機クラスターと複合化させ、無機-有機ハイブリッドイオン液体を合成した。双性イオン液体と無機クラスターの配合比や溶液の pH を調節してプロトンを含有させた。得られた複合体は室温で興味深い状態変化（相変化）を示すことを見出し、単結晶構造解析および伝導率測定を行った。また、双性イオン液体の分子構造と、得られた無機-有機ハイブリッドイオン液体の特性との相関関係を検討した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

なし

ポスター

- S. Oshima, S. Kawano, S. Koguchi, T. Ito
“Syntheses and Structures of Polyoxotungstate Hybrid Crystals by Using Ionic-Liquid Surfactants”
AsCA 2025 (Asian Crystallographic Association Meeting 2025)
Taipei (Taiwan), 2025, December 2-3.
- K. Sato, T. Ito
“Keggin-Type Polyoxometalate Hybrid Crystals Composed of Alkyltrimethylammonium Surfactants”
AsCA 2025 (Asian Crystallographic Association Meeting 2025)
Taipei (Taiwan), 2025, December 2-3.
- Z. Liu, R. Koike, T. Ito
“Inorganic-Organic Hybrid Crystals Comprising from Bolaamphiphile Surfactant and Anderson-Type Polyoxometalate”
AsCA 2025 (Asian Crystallographic Association Meeting 2025)
Taipei (Taiwan), 2025, December 2-3.

誌上

- T. Ito
“Polyoxometalate-Polymer Composites with Distinct Compositions and Structures as High-Performance Solid Electrolytes”
Inorganics, **13**, 75 (2025).
<https://doi.org/10.3390/inorganics13030075> (invited review) (Open Access)
(selected as a front cover)
- M. Kobayashi, M. Nakagawa, K. Udagawa, J. Kobayashi, Y. Oda, T. Ito
“Crystal Engineering of Polyoxomolybdate-Surfactant Hybrid Crystals by Using Molecularly Distinct Precursor”
Cryst. Res. Technol., in press. (invited article) (Open Access)

その他

- 伊藤 建, 小口 真一, 佐々木 海渡, 新屋敷 直木, 樋口 昌史, 岡村 陽介, 市村 真実有
「無機-有機ハイブリッドイオン液体」
特願 2024-228265 (JPN Application No. 2024-228265)
出願人: 東海大学, 出願日: 2024 年 12 月 25 日.

PMO₁₂)、ケイタングステン酸 (PE₃ImSO₃-H-SiW₁₂)、ケイモリブデン酸 (PE₃ImSO₃-H-SiMo₁₂) との無機-有機ハイブリッドイオン液体は、いずれもエタノールを溶媒とした合成溶液からは固体が得られず、エバポレーターでエタノールを除去すると水あめ状のイオン液体として得られた (図 2)。これらのイオン液体は原料の無機クラスター由来の解離性プロトンを含有している。

このうち、リンタングステン酸とのハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PW₁₂) およびリンモリブデン酸とのハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PMO₁₂) については、合成溶媒のエタノールを除去すると固体 (粉末) 状態へ変化した。固体 (粉末) 状態の無機クラスター-イオン液体複合体

にエタノール蒸気を暴露させると液体状態になった (図 2)。これらの結果より、エタノール蒸気の有無によって固体 (粉末) 状態⇄液体状態の変化が可逆的に起こることが明らかとなった。

液体状態のリンモリブデン酸のハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PMO₁₂) について、複素誘電率測定を行った。得られた結果から算出した伝導率 (図 3) は 10⁻⁴ S cm⁻¹ オーダー (室温~60 °C) であった (図 3 右, “Heating”) が、測定温度の上昇とともにサンプルが乾燥すると伝導率は減少し、室温まで冷却すると 10⁻⁷ S cm⁻¹ オーダーとなった (図 3 右, “Cooling”)。無機クラスター-イオン液体複合体は解離性プロトンを含有しているため、伝導キャリアはプロトンであると推察される。乾燥させた無機-有機ハイブリッドイオン液体の伝導率-温度依存性 (図 3 右, “Cooling”) はアレニウスの関係式で近似できると考えられ、100 °C 以上に外挿して伝導率を推察すると 10⁻³ S cm⁻¹ オーダーの伝導率 (≒実用レベル) を示すことが期待される。

リンタングステン酸とのハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PW₁₂)、リンモリブデン酸とのハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PMO₁₂) については、液体状態のサンプルにわずかに含まれるエタノールをゆっくりと揮発させることにより単結晶を得ることができた。図 4 にリンモリブデン酸ハイブリッドイオン液体 PE₃ImSO₃-H-PMO₁₂ の結晶構造を示す。非対称単位にリンモリブデン酸と PE₃ImSO₃ の分子が存在しており、目的とする無機クラスターとイオン液体の複合体が得られていることが確認できた (図 4 左)。CHN 元素分析の結果と合わせると、組成式は (PE₃ImSO₃)₂H₃(PMO₁₂) · 9H₂O であると考えられる。PE₃ImSO₃-H-PMO₁₂ の結晶構造 (図 4 右) は、リンモリブデン酸アニオンが層状にパッキングしており、その層間に溶媒分子 (主に水、図 4 では省略) が存在していた。リンモリブデン酸アニオンは層の内部で近距離相互作用 (弱い化学結合) しており、プロトン伝導性の発現に有利であると推察される。リンタングステン酸とのハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PW₁₂) についても、同様の結晶構造・化学組成であった。

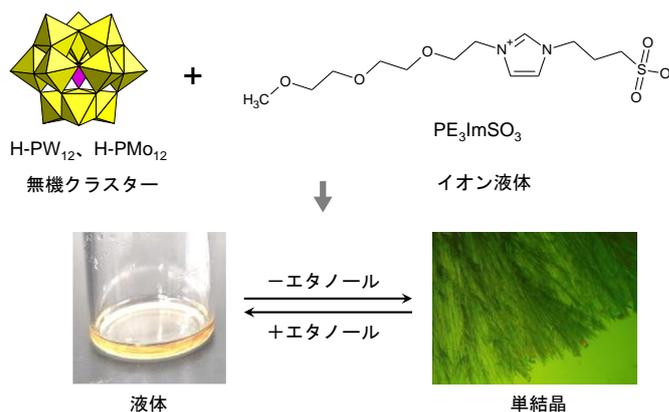


図 2 リンタングステン酸およびリンモリブデン酸とイオン液体から合成されたプロトン含有型無機-有機ハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PW₁₂, PE₃ImSO₃-H-PMO₁₂)。

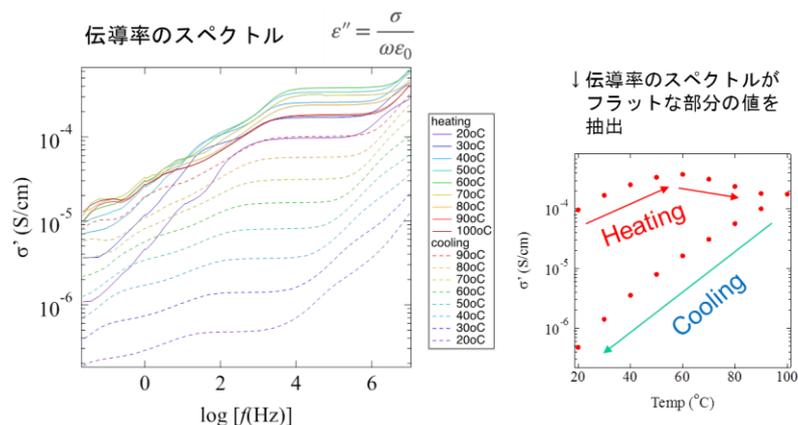


図 3 複素誘電率測定から求めた無機-有機ハイブリッドイオン液体 (PE₃ImSO₃-H-PMO₁₂) のプロトン伝導率。

考察

上記の無機-有機ハイブリッドイオン液体 ($\text{PE}_3\text{ImSO}_3\cdot\text{H}\cdot\text{PW}_{12}$ 、 $\text{PE}_3\text{ImSO}_3\cdot\text{H}\cdot\text{PMO}_{12}$) については、エタノール蒸気の有無によって固体(粉末) \leftrightarrow 液体の相変化が可逆的に起こることが明らかとなった。室温で液体状態をとるのは、エバポレーターでは除去しきれない微量のエタノールが含まれ、無機-有機ハイブリッドイオン液体のエタノール和物の状態になっているためと推察される。

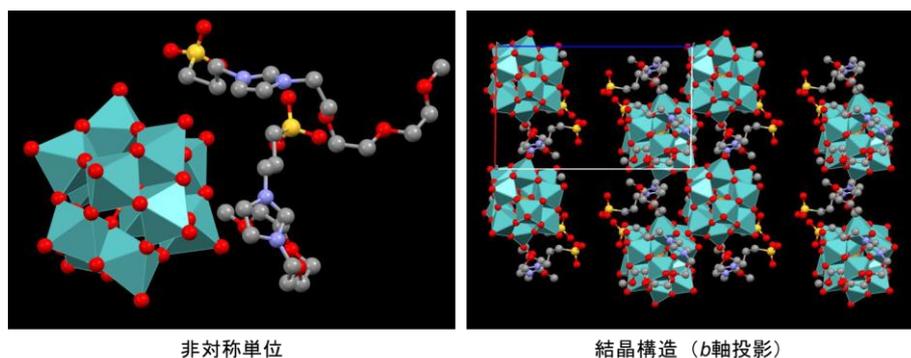


図4 無機-有機ハイブリッドイオン液体 ($\text{PE}_3\text{ImSO}_3\cdot\text{H}\cdot\text{PMO}_{12}$) の結晶構造。結晶データ: triclinic, $P1$ (#2), $a = 13.23830(15) \text{ \AA}$, $b = 15.05140(17) \text{ \AA}$, $c = 20.8328(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.1683(12)^\circ$, $\beta = 89.4274(12)^\circ$, $\gamma = 79.2280(9)^\circ$, $V = 4048.62(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0699, wR_2 (all data) = 0.2077。

イオン液体としてポリエーテル鎖の末端がエチル基である $\text{EPE}_3\text{ImSO}_3$ (図1) を用いて、リンタングステン酸、リンモリブデン酸とのハイブリッドイオン液体も合成した。ポリエーテル鎖の末端がメチル基である PE_3ImSO_3 よりも良質の単結晶を得やすい一方で、合成溶媒であるエタノールを除去すると水あめ状の液体というよりはガラス状に近い固体状態になった。ポリエーテル鎖の末端がエチル基である方が、ポリエーテル鎖どうしの引力的なファンデルワールス相互作用が働きやすく、結晶化・固体化しやすくなると推察される。

図1のイオン液体 PE_3ImSO_3 、 $\text{EPE}_3\text{ImSO}_3$ のポリエーテル鎖をアルキル鎖にしたイオン液体を合成してリンタングステン酸、リンモリブデン酸とのハイブリッドイオン液体も合成した。 PE_3ImSO_3 、 $\text{EPE}_3\text{ImSO}_3$ の場合と同様に、合成時に沈殿は得られず、エバポレーターで溶媒を除去して水あめ状の液体やガラス状の固体が得られた。 PE_3ImSO_3 、 $\text{EPE}_3\text{ImSO}_3$ に比べると良質な結晶は得にくく、単結晶よりも構造規則性の低い液晶状態になる傾向がみられた。アルキル鎖がポリエーテル鎖よりも高い疎水性をもち、合成溶媒との親和性が不高くないためではないか推察される。

これらの無機-有機ハイブリッドイオン液体は、強酸性無機クラスター由来のプロトンを含むため、プロトン伝導性の向上が期待される。現状では、得られた無機-有機ハイブリッドイオン液体の融点が $110\sim 150^\circ\text{C}$ と、イオン液体、無機クラスターそれぞれの融点よりも低い結果となっている。より高温 ($\sim 200^\circ\text{C}$) で固体状態を維持できる方が、燃料電池への実装には好適である。出発物質であるイオン液体の分子構造に着目してみると、無機-有機ハイブリッドイオン液体がポリエーテル鎖を含む場合、含まない(ポリエーテル鎖でなくアルキル鎖)場合、ともに融点が低温化した。そのため、スルホ基になりうる部位 ($-\text{SO}_3^-$) が融点の低温化の原因ではないかと考え、スルホ基になりうる部位 ($-\text{SO}_3^-$) の代わりにメチル基を持つイオン液体でも複合化を行った。その結果、スルホ基になりうる部位 ($-\text{SO}_3^-$) を含む PE_3ImSO_3 、 $\text{EPE}_3\text{ImSO}_3$ を用いた場合と異なり、無機-有機ハイブリッドイオン液体が合成時に沈殿(固体)として得られ、結晶化もしやすいことが明らかとなった。単結晶構造解析にも成功しており、融点もより高温 ($> 150^\circ\text{C}$) になる傾向があることを確認している。このように、精密な分子設計を基に複合化することで、出発物質であるイオン液体の分子構造と、得られる無機-有機ハイブリッドイオン液体との特性との相関関係が明らかになってきている。

現在は、プロトン受容部位(1級アミン部位など)をもつイオン液体を用いて、出発物質の強酸性無機クラスターが含むプロトンがハイブリッドイオン液体に含有されるよう、合成をすすめている。また、スルホ基になりうる部位 ($-\text{SO}_3^-$) を含むハイブリッドイオン液体は融解時に発泡するものがある。この発泡の気体成分が明らかになれば、融点の低温化の原因(ハイブリッドイオン液体の分解など)が明らかになるので、発生する気体の分析を進めていく予定である。