

■受領No.1322

中温無加湿条件下での燃料電池作動を目指した プロトン伝導性有機イオン柔粘性結晶の開発

代表研究者

守谷 誠

静岡大学 理学部 化学科 講師



1. 研究目的

水素をクリーンなエネルギー源として利活用する水素社会の実現が期待されるなか、燃料電池の低コスト化と広範な普及は強く求められている。近年、固体高分子形燃料電池(PEFCs)の中温無加湿作動(120 °C以上での作動)による発電効率の大幅な向上が、燃料電池の低コスト化に向けた鍵として期待されているが、水の沸点を越える温度域での燃料電池作動となるため、加湿を必要とする現行のPEFCs用電解質膜を適用することは困難である。そのため、高い熱安定性を有するとともに、無加湿条件下で高速プロトン伝導を可能にする革新的な電解質材料の開発が燃料電池の中温無加湿作動には欠かせない。

このような電解質の候補として、我々は分子性イオンを構成要素とした有機イオン柔粘性結晶(OIPCs)に注目してきた。柔粘性結晶とは構成要素が結晶格子中で位置の秩序を保ちながら回転運動やセグメント運動を起こす状態を指す。一般に、この動的機能が駆動力となることにより、柔粘性結晶は固体状態でイオン伝導性を示すことが知られている。OIPCsのもつこのような特徴は、水分子を介さずにプロトン伝導を行えることを示唆するものであり、中温無加湿作動燃料電池の電解質材料として非常に魅力的である。本研究ではこのような特徴を持つOIPCsを燃料電池用電解質材料として展開することを目的に、構成要素の立体的特徴に着目しながら新規プロトン性OIPCsの開発と

イオン伝導性向上に向けた知見の収集を試みた。

2. 研究概要

近年、我々は環状構造を有するスルホニルアミドアニオン $[N(SO_2CF_2)_2CF_2]^-$ (CPFSA)を用いることにより、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ から $250\text{ }^\circ\text{C}$ という広範な温度域で利用可能な柔粘性結晶を得ている。さらに、この結果を参考に行った予備研究では5員環から9員環までの環状アミンとHCPFSAとの反応によるプロトン性OIPCsの合成と結晶構造解析に成功するとともに、5-8員環を持つアミンを出発原料に用いた際には中温領域に柔粘性結晶相を有する新規プロトン性OIPCsが得られることを見出している。

これらの結果を参考に、本研究では構成要素の立体的特徴がイオン伝導性に与える影響を明確にすることを目的として、よりサイズの小さなアゼチジニウムイオン(4員環構造を持つ)とCPFSAアニオンからなる新規OIPCsの合成を検討した。また、OIPCsではアニオンの構造もイオン伝導性に大きな影響を与えることを参考に、アゼチジニウムイオンとトリフラートイオン($CF_3SO_3^-$)からなる有機イオン種の合成も行い、その構造と特性を比較した。

本研究で行った実験操作の概略を記す。脱水ジエチルエーテルにHCPFSAを溶解させ、等モル量のグアニジン塩酸塩あるいはアゼチジン塩酸塩を加えることにより、粗生成物を白色粉末として合成した。その後、この白色粉末をトルエン/THF

の混合溶媒に溶解させ冷蔵庫で静置することにより、目的生成物である $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$ あるいは $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ をそれぞれ無色透明の単結晶として得た。なお、これらの反応は試料が吸湿することを防ぐため、すべてアルゴン雰囲気下で行っている。

それぞれの生成物について、示差走査型熱量測定(DSC)を昇温速度 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で行うことにより相転移挙動を評価した。 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$ のDSC曲線には、約 $87\text{ }^\circ\text{C}$ と $99\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に固相間相転移に対応する2本の吸熱ピークが観測された。また、 $166\text{ }^\circ\text{C}$ 付近には融解に帰属される吸熱ピークが確認され、融解エントロピーは $11.9\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ と算出された。この値は柔粘性結晶では融解エントロピーが $20\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ を下回るというTimmermansの経験則に合致するものである。さらにこの試料については、上述のとおり結晶から柔粘性結晶への相転移に相当する固相間相転移も確認されていることから、 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$ は柔粘性結晶相を有することが強く示唆される。一方、 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ のDSC曲線では約 $85\text{ }^\circ\text{C}$ に融解に起因する吸熱ピークが1本のみが観測され固相間相転移に由来する吸熱ピークは検出されなかった。この結果は、 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ は柔粘性結晶相を有さないことを示すものである。

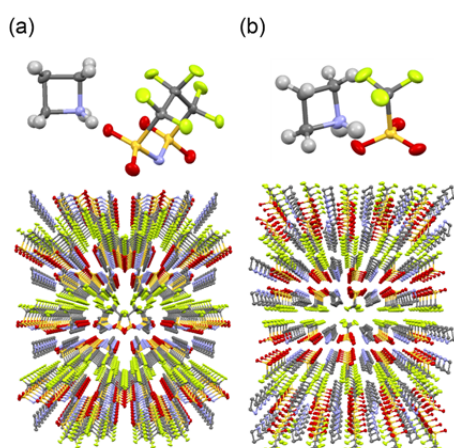


図1. 生成物の結晶構造解析の結果
(上段：分子構造、下段：パッキング図)
(a) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$, (b) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

$-120\text{ }^\circ\text{C}$ で単結晶X線構造解析を行うことにより、得られた化合物の結晶構造を明らかにした。 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$ と $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ はともに窒素上にプロトンをもつカチオンとCPFSAアニオンが水素結合を介して秩序構造を形成していることが確認された。興味深いことに、この秩序構造は NH_2^+ 基と $\text{N}(\text{SO}_2)_2^-$ 基で形成される親水性部位と CH_2 基と CF_2 基で形成される疎水性部位が交互に積層した層状構造となっている。この結晶構造解析の結果から明らかになった層状構造中の親水性層は、プロトン供与部位となりうる NH_2^+ 基とプロトン受容部位となりうる $\text{N}(\text{SO}_2)_2^-$ 基が高密度に充填されることで形成されている。そのため、この部分は二次元状のプロトン伝導パスとして機能することが期待される。

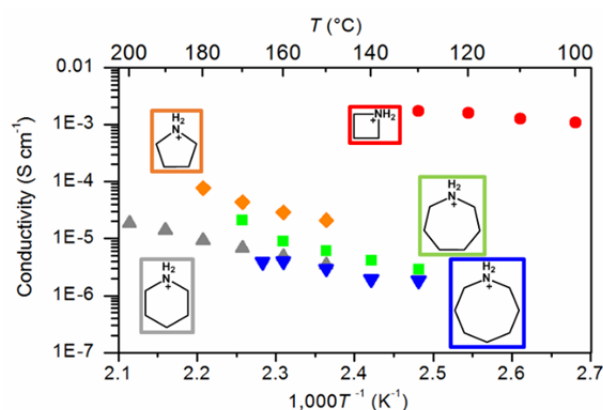


図2. $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$ と予備研究で得たプロトン性OIPCs $[(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$ ($n = 4-7$)のイオン伝導性

この結果を元に、二つの試料のイオン伝導度測定を行った。なお、イオン伝導性の測定は不活性ガス雰囲気下において得られた単結晶を粉砕し円盤状に加圧成型した試料を用いて、交流インピーダンス法により評価した。得られた $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CPFSA}]$ と $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ のイオン伝導測定を行った結果、柔粘性結晶相を有さない $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ では、固体状態におけるイオン伝導性が確認できなかったのに対し、

[C₃H₆NH₂][CPFSA]では柔粘性結晶相を取る温度域で高いイオン伝導性が発現し、120 °Cではその値が10⁻³ S cm⁻³程度に達した。また、[C₃H₆NH₂][CPFSA]は予備研究で得た5-8員環を有する脂肪族環状アミンを構成要素としたプロトン性OIPCsに比べて、イオン伝導に関する活性化エネルギーが低いことも明らかとなった。これは、予備研究で合成したOIPCsのアレニウスプロットと比較して、[C₃H₆NH₂][CPFSA]の傾きが著しく小さいことから確認できる。

これらの結果を踏まえると、CPFSAとアゼチジニウムイオンを構成要素とした場合は、サイズの大きなCPFSAアニオンが格子中で静止したまま固体状態を保つ一方で、サイズの小さなアゼチジニウムイオンの分子運動が促進されているものと考えられる。このように、[C₃H₆NH₂][CPFSA]ではAgI等の無機固体電解質で見られる副格子融解と良く似た機構で柔粘性結晶相が発現することにより、比較的高いイオン伝導性と低い活性化エネルギーが得られたものと示唆される。これに対し、CF₃SO₃アニオンを構成要素とした際には、[C₃H₆NH₂][CPFSA]と同じカチオンを用いた場合でも柔粘性結晶相が発現せず、イオン伝導性も確認されなかったことから、アゼチジニウムイオンを構成要素として用いた場合の柔粘性結晶相の発現には、カチオンとアニオンの間に大きなサイズの違いが存在することが必要になっているものと考えられる。CF₃SO₃アニオンはCPFSAアニオンよりも小さく、そのサイズはアゼチジニウムイオンと同程度である。そのため[C₃H₆NH₂][CF₃SO₃]では、加熱過程でアニオンとカチオンの両者が同時に回転運動を始めることで、柔粘性結晶相を経ることなく結晶から液体への相転移が起きたものと推察される。

以上、本研究では、新規プロトン性OIPCsとして[C₃H₆NH₂][CPFSA]を得るとともに、この試料の結晶構造解析と柔粘性結晶相の温度域の確認に

成功した。この試料は中温域に相当する120 °Cで、加湿を行うことなく10⁻³ S cm⁻³程度という比較的高いイオン伝導性を示すことも確認した。また、類縁体として合成した[C₃H₆NH₂][CF₃SO₃]と[C₃H₆NH₂][CPFSA]の結晶構造やDSC測定の結果を比較することにより、アゼチジニウムイオンを構成要素とするOIPCsを合成するには、アニオンとカチオンのサイズに偏りをを持たせることが重要な要素となっていることを示唆する結果を得た。

3. 研究発表

(1)横澤一生、守谷誠

環状構造を持つスルホニルアミドアニオンを有する新規プロトン性有機イオン性柔粘性結晶の合成と無加湿条件下での固体状態でのイオン伝導性

電気化学会第85回大会 2018年3月9日(金)～11日(日) 東京理科大学 葛飾キャンパス

(2)加藤昌杜、横澤一生、守谷誠

環状構造を持つスルホニルアミドアニオンを構成要素とするプロトン性有機イオン柔粘性結晶の合成とイオン伝導性の評価

第43回固体イオニクス討論会 2017年12月5日(火)～7日(木) 山形 天童温泉 ほほえみの宿 滝の湯