プロトン性イオン液体に金属イオンを導入したプロトン伝導性配 位高分子ガラスの合成と燃料電池特性

(株式会社デンソー¹・京都大学²) 〇高橋 一輝 ¹・北川 寛 ¹・篠﨑 良太 ¹・堀毛 悟史 ²・世登 裕明 ¹

Synthesis and Fuel Cell Properties of Novel Proton-Conductive Coordination Polymer Glasses Based on Metal Ions and Protic Ionic Liquids (¹DENSO CORPORATION, ²Kyoto University) OKazuki Takahashi, ¹ Kan Kitagawa, ¹ Ryota Shinozaki, ¹ Satoshi Horike, ² Hiroaki Yotou, ¹

Protic ionic liquids (PILs) have attracted much attention as electrolytes for intermediate-temperature fuel cells that operate above 100 °C due to their high thermal and chemical stability and high ionic conductivity. PILs are, however, inversely related in terms of viscosity and ionic conductivity, according to the Walden rule. Here, we synthesized coordination polymer glasses from [dema][H₂PO₄] (dema = dietyhlmethylanmonium) and Al(H₂PO₄)₃, which does not exhibit proton conductivity. It showed higher conductivity and significantly higher viscosity than [dema][H₂PO₄] at 120 °C. A total X-ray scattering analysis showed that the metal ions have a network structure via phosphoric acid, and the ¹H-PFG-NMR measurement indicated that protons are hopping through the phosphate groups. Moreover, the high viscosity suggested that it is possible to obtain fuel cell properties by impregnating coordination polymer glasses into porous thin films.

Keywords: Fuel Cell, Electrolyte, Proton Conductor, Coordination Polymer Glass

プロトン性イオン液体(PIL)は、高い熱的・化学的安定性と良好なイオン伝導性から、100 °C以上の温度域で作動する中温型燃料電池向け電解質材料として注目されている。しかし、PIL は Walden 則に基づいて粘度とイオン伝導率が背反する。我々はイオン液体に金属イオンを導入することで、高い粘性とイオン伝導率を両立した配位高分子ガラスを合成した。実際に、 $[dema][H_2PO_4]$ (dema=dietyhlmethylanmonium)と、イオン伝導性を示さない $Al(H_2PO_4)_3$ によって合成した配位高分子ガラスは、120 °Cにおいて原料の PIL である $[dema][H_2PO_4]$ と比較して高い伝導率と著しく高い粘度を示した。X 線全散乱測定による構造解析の結果、添加した金属イオンはリン酸を介したネットワーク構造を有しており、 $[H_2PFG-NMR]$ 測定の結果から、リン酸基のプロトンのホッピング伝導が示唆された。また、高い粘性を示したことから、多孔質薄膜に含浸させることで燃料電池セルの電解質薄膜としての発電特性を取得した。

$$Al(H_2PO_4)_3 + \begin{bmatrix} & & & \\ & & \\ & & \\ & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} OH \\ O-P-OH \\ & & \\ & & \end{bmatrix} \xrightarrow{H_2O} Coordination polymer glass$$

【謝辞】本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」の支援により実施されました。