●著者プロフィール

氏名：白石 壮志 Soshi SHIRAISHI
 所属：群馬大学大学院工学研究科ナノ材料システム工学専攻 (〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1)
 役職：助手
 趣味：Macintosh, ジョギング, 洋弓

氏名：大谷 朝男 Asao OYA
 所属：群馬大学大学院工学研究科ナノ材料システム工学専攻 (〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1)
 役職：教授
 趣味：日本酒, 野菜作り

4 フラーレン誘導体中の プロトン伝導挙動

日隈弘一郎, 李 勇明

1 はじめに

二次電池や燃料電池に代表される電気化学的エネルギー変換デバイスの中で、リチウムイオンやプロトン（水素イオン）等の移動を担うイオン伝導性材料は、デバイスの性能・特性を左右する重要な構成要素である。イオン伝導は、殆どの場合、液体の中では比較的容易に起こるものの固体中では起こり難い（伝導抵抗が高くなる）。電池に液体のイオン伝導体（電解液）を用いているものが多いのはそのためである。しかしながら、デバイスの信頼性向上や小型化・高密度化などの要求からイオン伝導体部分も含めたデバイスの全固体化が求められている。固体中のイオン伝導を容易にするためには、出来るだけ移動障壁の小さい伝導パスを固体中にいかに多く、かつ連続的に形成できるかがポイントとなる。つまりは、イオン伝導サイト間の配置（距離）をサブナノ～ナノレベルで制御した構造が必要であると考えられる。事実、多くのイオン伝導性固体はイオン伝導に有効な様々な構造的特徴をもっている。近年、我々は1 nmの大きさで特徴的な構造をもつカーボンナノマテリアルの一つ“C₆₀ フラーレン”を誘導体化することにより、固体中のプロトン伝導に有効な構造をこれまではなかった形で実現しうることを見出した。ここでは、他のプロトン伝導材料の構造的特徴も併せて説明しながら、我々の行なったC₆₀ フラーレン誘導体についての検討結果を紹介する。

2 いくつかの代表的プロトン伝導材料とその構造的特徴^{1~3)}

2.1 パーフルオロスルホン酸系ポリマー

最も代表的なプロトン伝導体として、近年、燃料電池用の電解質膜としても注目されているパーフルオロスルホン酸系ポリマーが挙げられる。このポリマーは、フッ化炭素でできた主鎖骨格と、末端にプロトンの放出源となるスルホン酸基が付加した側鎖部で構成されている (Fig. 1)。このポリマーがある条件下で成膜されると、フッ化炭素部により疎水化している主鎖および側鎖部分と、スルホン酸基により親水性となる側鎖末端部との相互バランス・反発作用により、疎水性本体の中にスルホン酸基末端で構成された親水性の3次元チャンネルが形成されることが知られている。このチャンネル

がプロトンの伝導パスとなる。ただし、チャンネルを構成しているスルホン酸基とそれに強く水素結合している1～数個の水分子（通常、束縛水と呼ばれる）のみではプロトン伝導サイトのつながりが不十分であり、そのままではプロトン伝導性は非常に低い。しかし、親水性であるこのチャンネル内に外から水を十分に供給させることにより、不十分だったプロトンサイトのつながりが注入された水分子により補われ、非常に高い伝導性を示すようになる。また、注入された水分子がプロトンのキャリアとなりそれ自身が並進的に動く現象も起こると言われている。このように、パーフルオロスルホン酸系ポリマーには伝導率の吸水量依存性が大きいという面があるものの、疎水部と親水部によってポリマー膜中にプロトンチャンネルが巧みに構築されるという非常に特徴的な構造をもつ材料であると言える。

2.2 CsHSO₄ 等

塩と酸の中間的材料と言われる本材料系はプロトン伝導性と結晶構造の関係を議論する上で大変興味深い材料である⁴⁾。この材料系には、アルカリ金属の違いや組成の違いなどにより多くのファミリーが存在するが、基本的には、SO₄²⁻あるいはPO₄²⁻といった四面体アニオンが構造の基本要素となっている。この材料中で、プロトンは四面体アニオンの頂点に位置する酸素の一部と水素結合している。この材料系の特徴として、(材料によりその温度は多少異なるが) 150℃前後において構造相転移が起こり、その前後においてプロトン伝導率が急激に変化することが知られている。低温相において、

Fig. 1 Perfluoro sulfonic acid polymer.

プロトンは2つの四面体アニオンの、夫々の頂点と水素結合しその場所に束縛されているが、相転移温度以上になると、四面体アニオンの自由度が増し、プロトンと共に四面体アニオンが回転、さらに2つの四面体の間で水素結合の組み換えを行なう、ということを繰り返しながらプロトンが移動するようになると考えられている。これは、水の中のプロトン移動機構(水分子の回転と水素結合の組み替え)と相似な現象ととらえることもでき、比較的高温中ではあるものの、固体中で水中のプロトン伝導に似た現象が実現しているということは非常に興味深いことである。ただし、プロトン伝導可能な状態が100℃より高い温度で出現する高温相に限られているという点は本材料の応用範囲を狭めている。また、本材料が水に可溶であることも、例えば水の発生を伴う燃料電池への応用を難しくしているというように解決すべき課題であると言えるが、本材料が高温で使用されることをうまく利用して燃料電池への適応を検討した例もある⁵⁾。

2.3 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1$ or 2)⁶⁾

いくつかの水和した酸化物が高いプロトン伝導性を示すことが知られている。その一例として、タングステン酸化物の1水和物と2水和物について紹介する。1水和物($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の構造は、 WO_6 八面体の頂点の一つが配位水で構成され、その八面体が頂点共有により連なった平面構造をもっている。また、2水和物($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)は、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の平面構造の層間に構造水が挿入された構造となっている。ここで、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中においては、配位水と構造水との距離が0.266~0.310 nmと比較的短く、水素結合のネットワークが層間全体に広がって存在することになる。そのため、RH 10%程度の低湿度状態でも $10^{-5} \sim 10^{-6}$ S/cmの比較的高いプロトン伝導性を示す。しかし、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ においては構造水が存在しない分、サイト間距離が長くなり、水素結合のネットワークが形成されていないため、同じような低湿度状態ではプロトン伝導性は非常に低い。このように、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、構造中に規則的に配置された水分子(構造水)によって効率的にプロトン伝導のネットワークが形成されており、比較的大量の水を必要とするパーフルオロスルホン酸系ポリマー等とは異なる特徴であると言える。しかしながら、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も、水蒸気圧が低い状態で温度を上げていくと層間の構造水が脱離し $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と変化するため伝導率が低下する。同様に多くの水和酸化物系の材料について、プロトン伝導パスの形成に不可欠である構造水の安定性に温度・湿度が深く関わるため、上記2.1で紹介したポリマー伝導体と同様、プロトン伝導性の温度・湿度依存性は大きいものが多い。

3 C_{60} フラーレン誘導体の凝集構造とプロトン伝導性

このように、各種プロトン伝導体には、夫々構造と伝導挙動(あるいは機構)との間に重要な関係がある。いずれの場合も重要なポイントは固体構造中に水素結合のネットワークをいかに作りあげるかである。そして、これらの材料の特徴を考慮し、これからの新しい材料に求められるのは、このような水素結合のネットワークをいかに湿度や温度などの影響を受けずに安定的に形成できるかであると言える。このような点を踏まえ、我々は、更に特徴的で優れたイオン伝導のための“構造”をつくることが出来ないかという視点に立ち、 C_{60} フラーレン分子の表面にプロトン発生源および伝導

Fig. 2 Schematic illustration of fullereneol.

サイトとなりうる官能基を多数付加させ、それらを凝集させれば、これまで固体中では例のない特徴的なプロトン伝導パスが形成されるのではないかと考えた。フラーレンの表面はパイ電子に覆われており、表面への官能基付加が比較的容易であり、かつ10個前後の付加を行っても基本的なフラーレン骨格を維持することができるため、官能基を放射状に配置させることができる。このような分子を凝集させた場合、Fig. 2にモデル図を示すように、全方向にほぼ対称な球状分子であるという性質上、官能基が配向やミセル化などを起こすことがなく、常に隣分子の官能基と近接し、それがネットワーク的につながっていくことが期待できるのでは、と考えた。

3.1 OH型 C_{60} フラーレン誘導体

まずは原理確認のために、最もシンプルな酸官能基である水酸基(OH)を付加させた水酸化フラーレン($\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$, 通称フラレノール)の合成を行い、その構造解析やプロトン伝導性の評価をおこなった⁷⁾。フラレノールの合成は、Chiangらによる方法⁸⁾をもとに行なった。合成した材料は、40℃減圧にて1昼夜以上乾燥し、その後は乾燥デシケータ内にて保存した。合成した試料粉末についてX線回折(XRD)により構造解析を行なった。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$ 粉末についての測定結果をFig. 3に示す。官能基修飾をしていない裸の C_{60} 分子の凝集固体は結晶性の高い体心立方細密充填構造(FCC)をとることが知られているが、Fig. 3を見ると、いくつかのピークが見られるものの、非常にブロードであり、 C_{60} 自体と比較すれば非常に低い結晶性であることがわかる。ただし、ピーク位置から判断すると、これらのピークはFCCの場合のピークをブロードニングしたものと考えることができる。つまり、長距離秩序は乱れつつあるものの、近距離的にはFCCパッキングにて、ほぼ C_{60} 自体と同様の凝集構造をとっている可能性が高いと考えられる。この測定されたピークの位置から、FCCの単位格子の長さは1.61 nm

Fig. 3 XRD profile for $\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$ powder.

と見積もられ、これから求めたフラーレン誘導体分子間の近接距離は、およそ 1.14 nm となった。ここで、 C_{60} 粉末の C_{60} 分子同士の近接距離はおよそ 1.0 nm であると言われており、これは C_{60} 分子のファンデルワールス直径とほぼ一致すると考えてよい。これに対して、今回の誘導体の近接距離がこれよりも長くなったのは官能基付加のためと考えられるが、酸素原子の大きさや酸素炭素間結合距離を考えると誘導体分子のファンデルワールス直径は 1.3 nm 程度まで大きくなっていると考えられ、測定された近接距離を説明できない。しかし、近接した 2 つの誘導体分子が夫々に付加されている水酸基同士を互い違いに噛み合わせるようにして近接していると仮定すれば、1.14 nm という近接距離をうまく説明することができる。また、半経験的分子軌道法を用いたフラーレン 2 分子の近接安定位置の計算結果でも、このような“噛み合わせ”構造が再現できていることなどから考えても、この仮説は妥当なものであると考えている。このような近接構造は、我々のコンセプトである官能基同士の近接とその連続配置という点においてもより好ましいものであると考えられる。

プロトン伝導性の評価に際しては、試料の状態や環境条件（すなわち、試料内、および雰囲気中の水分量）に伝導率が大きく影響されることが予想される。ここでは、ある一定の乾燥状態をつくり、その中に試料を長時間保持し、試料のプロトン伝導率が安定的に変化しなくなった時点での値をもって乾燥中の伝導率とした。具体的には、試料を 40℃ 減圧下にて 2 日間乾燥させた後、露点 -60℃ のドライエアをフローさせているデシケータ中に保存、測定時には、密閉セルの中でドライ水素ガス、またはドライ窒素ガスをいずれもポンベよりフローさせた状態を数時間維持させつつ、安定化した伝導率を測定した。Fig. 4 に、 $C_{60}(OH)_{12}$ の粉末をそのまま（バインダ等を用いずに）ペレット状に圧縮成形したものの交流インピーダンス測定結果を示す。ペレットの両側には、白金触媒付のカーボン粉末をカーボンペーパー上に塗布した電極（市販品、Electrochem. Inc.）を配置した。雰囲気がドライ窒素の場合（図の○）、高周波側（図の左側）で一つのきれいな半円弧が見られたが、その後、低周波数側で大きく高インピーダンス側へ発散した。このことは、試料ペレ

Fig. 4 Cole-cole plots for $C_{60}(OH)_{12}$ pellet with Pt/C catalytic electrodes; in dry N_2 (○), or in dry H_2 (●) atmosphere.

ト中で何らかの荷電粒子の伝導が見られるものの、その粒子に対して、窒素ガス雰囲気と触媒電極はブロッキング電極（非反応性電極）として作用したことを示している。次に、雰囲気をドライ水素へと切り替えると、最初の半円弧はほぼ等しく、その後、低周波数領域に新たに小さな半円弧が見られ、そのまま周波数が 0.1 Hz まで達しても実軸上で一定値を示し、発散するような挙動は見られなかった。この結果から、水素ガスと触媒電極の組み合わせは、ノンブロッキング電極（反応性電極）として働いていることがわかり、可動イオンはプロトンであるとはほぼ特定できる。また、周波数が非常に低くほぼ直流的なバイアス時においても、電流値がまったく変化せずに流れることができたということは、プロトンと同時に他の可動な化学種が一緒に動いている可能性は非常に低いと考えられる。もし、別の化学種がプロトンと同時に動く場合、外部に水素分子しか存在しない状態での直流バイアス時には、どちらかの電極付近でその化学種の欠乏が起こり、伝導率の大きな低下を起こすことが予想できるからである。プロトン伝導の場合、高分子材料中における可動な水分子（同伴水）がこれにあたる。つまり、本物質については、このような“同伴水”は事実上不要であるということが推測される。なお、高周波数側に見られる半円弧の大きさから計算される伝導率は、およそ 7×10^{-6} S/cm であった。

次に、 $C_{60}(OH)_{12}$ ペレットのプロトン伝導率温度依存性を測定した。結果を Fig. 5 に示す。正確性を期すため、 $\log(\sigma)$ ではなく、 $\log(\sigma T)$ を用いてアレニウスプロットをおこなった。測定全範囲（70℃ ~ -20℃）において非常に直線性がよいことがわかり、少なくともこの温度範囲内では、単一の活性化エネルギーに支配された伝導メカニズムであることが推測される。特に注目したいのは、-20℃ においてもこの直線から外れていないことであり、従来の高含水によってプロトン伝導を生じるポリマー系の材料には見られない特性である。アレニウスプロットから求められる活性化エネルギーは、約 0.33 eV であった。

以上のように、 $C_{60}(OH)_{12}$ が乾燥雰囲気中において水分子が同伴しないプロトン伝導を起こすことができることは確かめることができた。しかし、同伴水が不要なことと、構造中に水が存在するかどうかとは全く別の問題であり混同してはならない。 $C_{60}(OH)_{12}$ 中の水分子の量については、前述したように、測定上、官能基である OH との分離が難しく不確

Fig. 5 Temperature dependence of σT for $C_{60}(OH)_{12}$ pellet.

定な点もあるが、種々の方法で求められる値からは、およそフラレン分子1つに対し、2個程度の水分子が付随的に存在していると推測している。 $C_{60}(OH)_{12}$ がほぼFCCでパッキングしているとすれば、そのパッキングの隙間部分に水分子が入り込み存在しているのではないかと考えている。これら水分子が乾燥雰囲気においても脱離せず、またプロトンの流れに対しても動かずにいる理由として、水分子がOH基と水素結合していることも当然影響していると思われるが、同時にこのような構造中の隙間は十分狭く、水分子は容易にその場所を移動することができないと考えられることも一因ではないかと考えている。

3.2 硫酸エステル化フラレノール

前章のように、シンプルなOH型誘導体を用いた検討により、フラレンの酸官能基多付加誘導体に興味深いプロトン伝導性が発現することがわかってきた。ただし、OH型のもつプロトン伝導体はあまり大きくない。これはOH基からのプロトン解離度が非常に小さく、可動なプロトンの発生量が極僅かであることに原因があると考えられる。よって、官能基のタイプをよりプロトン解離度の高いものへと変換することによって、伝導率向上が見込めると考えられる。その際にも、OH型に見られた特徴的な伝導挙動を継承できるかどうかに興味を持たれる。

これまで用いてきた $C_{60}(OH)_{12}$ を出発物質とし、この誘導体中のOH基を一部硫酸エステル化することにより、高い酸解離度を持つと思われる OSO_3H 基を誘導体中に導入した⁹⁾。元素分析などにより、硫酸エステルの導入率は5割程度であり、硫酸エステル化フラレノールの平均組成式は、 $C_{60}(OSO_3H)_6(OH)_6$ であると考えている。この試料をOH型と同様にペレットとし、金電極を用いて交流インピーダンス測定を行った結果をFig. 6に示す。試料のインピーダンスが低く、装置系のインピーダンスが無視できなくなったことでイオン伝導による円弧を観察することはできないが、図7における実軸交点が試料のイオン伝導の抵抗値を表すことは、ペレット厚を変化させたときの変化量などにより確認をした。これから求められる硫酸エステル化フラレノールのプロトン伝

Fig. 6 Cole-cole plots for $C_{60}(OH)_6(OSO_3H)_6$ pellet with Au electrodes on both sides in dry N_2 atmosphere.

導率は、合成ロットにより若干のばらつきがあるものの、およそ1 mS/cmであった。また、この試料についても、直流電流印加時の伝導性時間変化や伝導率温度依存性などから判断して、OH型同様、同伴水を伴わないタイプのプロトン伝導であることがほぼ確認できた。活性化エネルギーも大凡OH型と同様の0.35 eVであった。この硫酸エステル化フラレノールについては、加熱吸水時における加水分解性といった材料の安定性にかかわる問題があり、それ自体が実用的材料とはいえない。しかしながら、酸解離度が大きく、高いプロトン伝導率をもつものについても、OH型同様、フラレン誘導体中に興味深い伝導挙動が見られることが確認できたことは、今後の材料改良の可能性を示す意味でも大変重要なものと考えている。

3.3 メタノリン酸化フラレノール

上述したように、硫酸エステル化フラレノールは加水分解性を持ち湿度に対して不安定である。この問題については、官能基種を変更することによって解決することが可能である。我々は、その他の誘導体についての検討も行っているが、一例として、メタノリン酸化フラレノールについての結果¹⁰⁾を紹介する。メタノリン酸化フラレノール (Fig. 7) の合成は、Cheng らの方法¹¹⁾を参考にして行なった。得られた誘導体は、 C_{60} フラレン分子1つに対し、平均で1つのメタノリン酸基が付加していることをTOF-MSなどにより確かめた。また、当誘導体に関しては当然ながら加水分解性はなく、熱的安定性も比較的高いことがわかった。この材料におけるプロトン伝導率の湿度依存性をFig. 8に示す。このように同じ

Fig. 7 phosphoric acid derivative of C_{60} .

Fig. 8 Plots of proton conductivity vs. RH (■) and the water content n vs. RH (▲) in $C_{60} > C[PO(OH)_2]_2$.

Fig. 9 Proton conductivity vs. water content n and its fitted line.

フラーレンの誘導体であっても、本材料については20%以下の低湿度雰囲気下においてはほとんどプロトン伝導性を示さず、伝導率の湿度依存性も大きいことがわかった。これは、付加している官能基が平均1個であるため、それだけでは十分なプロトン伝導サイトのネットワーク化が形成されず、環境から吸収される水分子がその橋渡しをしなければならないためであると考えられる。Fig. 9は材料中に吸収された官能基あたりの水分子の数に対して伝導率の変化をプロットしたものであるが、官能基あたり5つの水分子までは急激に伝導率が上昇し、その後上昇率があまり小さくなることからわかる。これは、官能基の間を埋める水分子が約5個必要であることを示しているものだと考えられる。メタノリン酸基の場合も、十分なプロトンサイトのネットワーク化のためにはフラーレンへの官能基付加数を多くすることが必要であると考えられる。

4 おわりに

以上のように、我々はいくつかのフラーレン誘導体の中でプロトンが同伴水を伴わないメカニズムによって伝導していることを見出すことができた。フラーレンへの付加反応の高い自由度から、本材料系については、まだまだ多くの改良を行う余地があると考えられ、より興味深い性質の誘導体を合成していけるのではないかと期待している。また、新しい材料を実際に応用・実用化するには、単に(分子)材料そのものの特性が重要であるだけでなく、加えて、よりマクロな構造化、すなわち膜化できるかどうかという点に大きなウェイトがかかる場合が多い。このような観点から、今後は、ポリマー化や複合化といった取組みも重要であり、今後の課題であろう。

最後に、フラーレン誘導体系材料によって得られた、あるいは今後得られるであろう様々な知見が、本材料系に限らず、新しいプロトン伝導体の材料設計上、大いに重要な情報を提供し貢献できるものであればと期待している。

文 献

- 1) K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- 2) K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **97**, 1 (1997).
- 3) T. Norby, *Solid State Ionics*, **125**, 1 (1999).
- 4) A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, and N. M. Shchagina, *JETP Lett.*, **36**, 459 (1982).
- 5) Sossina M. Haile, Dane A. Boysen, Calum R. I. Chisholm, and Ryan B. Merle, *Nature*, **410**, 910 (2001).
- 6) Y. M. Li, M. Hibino, M. Miyayama, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **134**, 271 (2000).
- 7) K. Hinokuma and M. Ata, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 442 (2001).
- 8) L. Y. Chiang, L-Y. Wang, J. W. Swirczewski, S. Soled, and S. Camaron, *J. Org. Chem.*, **59**, 3960 (1994).
- 9) K. Hinokuma and M. Ata, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A 112 (2003).
- 10) Y. M. Li and K. Hinokuma, *Solid State Ionics*, **150**, 309 (2002).
- 11) F. Cheng, X. Yang, H. Zhu, and Y. Song, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3947 (2000).

Fig. 3 and 5 are reprinted from *Chem. Phys. Lett.*, **341**, K. Hinokuma and M. Ata, "Fullerene Proton Conductors", 442 (2001), with permission from Elsevier Science.

Fig. 7, 8 and 9 are reprinted from *Solid State Ionics*, **150**, Y. M. Li and K. Hinokuma, "Proton conductivity of phosphoric acid derivative of fullerene", 309 (2002), with permission from Elsevier Science.

●著者プロフィール

氏名：日隈弘一郎 Koichiro HINOKUMA
 所属：ソニー(株)マテリアル研究所 (〒240-0036 横浜市保土ヶ谷区新桜ヶ丘2-1-1)
 役職：シニアリサーチャー
 趣味：オーディオ、音楽鑑賞

氏名：李 勇明 Yongming Li
 所属：ソニー(株)マテリアル研究所 (〒240-0036 横浜市保土ヶ谷区新桜ヶ丘2-1-1)
 役職：研究員
 趣味：料理 (特に中華)