

# 無加湿条件下でも高い伝導性 シルセスキオキサン系 新規プロトン伝導体

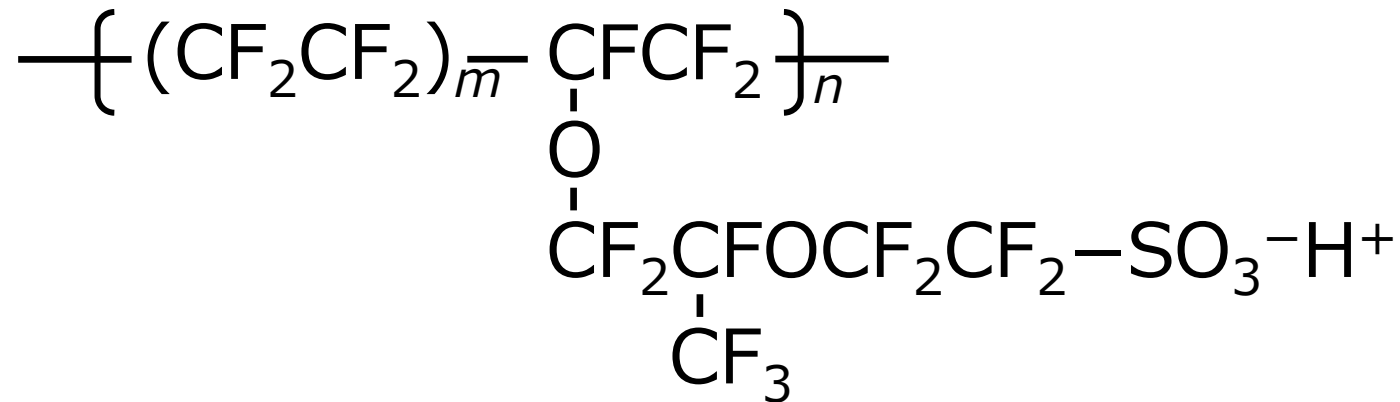
東京都立大学 大学院都市環境科学研究科  
環境応用化学域  
教授 梶原 浩一

2024年11月26日

## 従来技術とその問題点

スルホン化パーフルオロカーボン系プロトン伝導体  
(e.g. Nafion)

- 固体高分子形燃料電池用電解質膜等として実用化
- パーフルオロカーボン鎖が疎水的なため、高温・低湿度で水を失いやすい
- 有機フッ素化合物(PFAS)規制に抵触の恐れ



## 従来技術とその問題点

### 炭化水素系プロトン伝導体

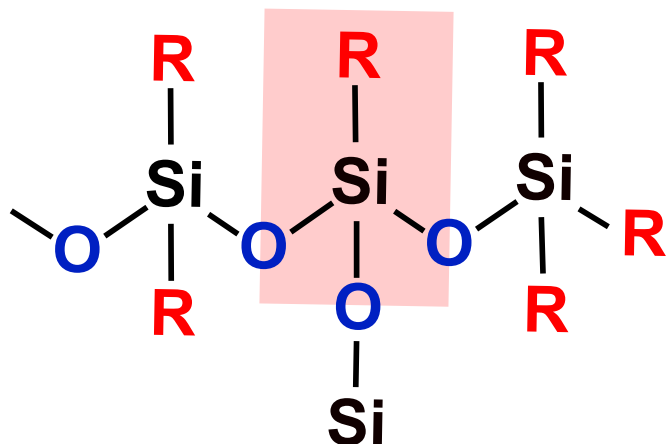
- 有機フッ素化合物(PFAS)フリー
- リン酸含浸(伝導度向上用)する場合 → リン酸溶出・重縮合による伝導度低下
- 疎水的で高温・低湿度で脱水しやすいものが多い

# 従来技術とその問題点

ポリシルセスキオキサン(Poly(R-SQ))

- 強いSi-O結合による高い化学的安定性
- 有機官能基Rの化学修飾による多様な機能化
- ポリシロキサン(鎖状)より固体材料を得やすい

## 有機修飾シリカ



## 構造単位

$\text{RSiO}_{1/2}$  シロキシ

$\text{RSiO}_{2/2}$  シロキサン

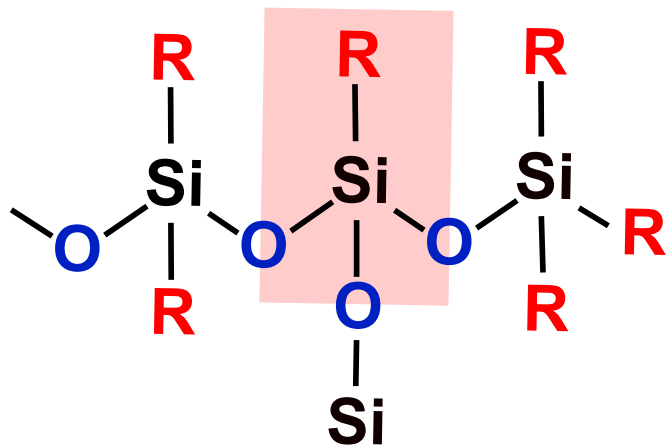
$\text{RSiO}_{3/2}$  シルセスキオキサン

## 従来技術とその問題点

- Siが最大3本の架橋を形成するため、Si-O網目が発達してゲル化しやすい
- 生成物が脆い、液体合成には通常有機溶媒を用いた複雑な手順が必要

e.g. L.C. Klein, A. Jitianu, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, **55**, 86 (2010)

### 有機修飾シリカ



### 構造単位

$\text{RSiO}_{1/2}$  シロキシ

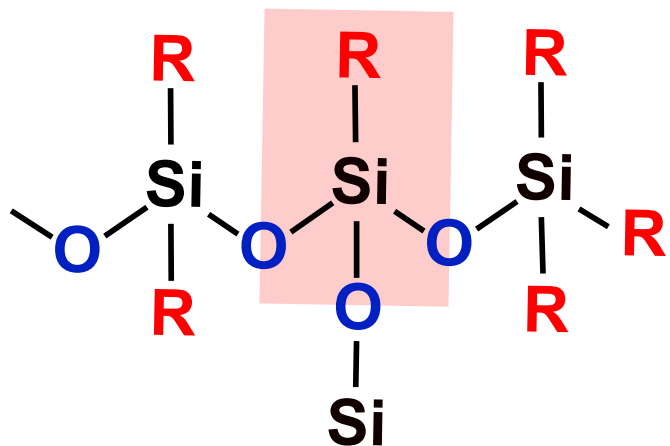
$\text{RSiO}_{2/2}$  シロキサン

$\text{RSiO}_{3/2}$  シルセスキオキサン

## 従来技術とその問題点

- プロトン伝導体は一般に高分子(Nafionなど)と複合化して合成
- Poly(R-SQ)を主成分とするプロトン伝導体開発は発展途上

### 有機修飾シリカ



### 構造単位

$\text{RSiO}_{1/2}$  シロキシ

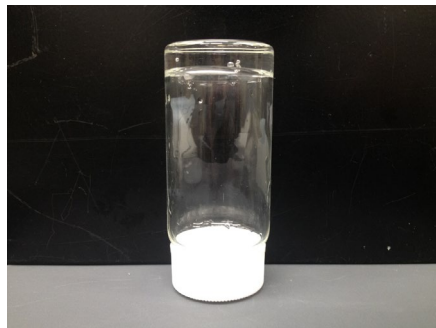
$\text{RSiO}_{2/2}$  シロキサン

$\text{RSiO}_{3/2}$  シルセスキオキサン

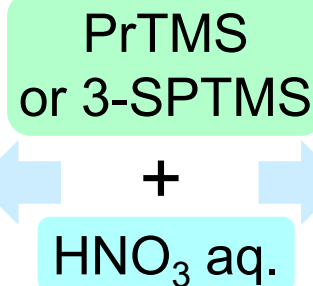
# 新技術の特徴

- SiOH基を多量に含むがゲル化しない親水性 poly(R-SQ)液体の、ケイ素源(アルコキシド)と希酸のみからの低環境負荷合成(無共溶媒法)

高粘度poly(R-SQ)



真空乾燥



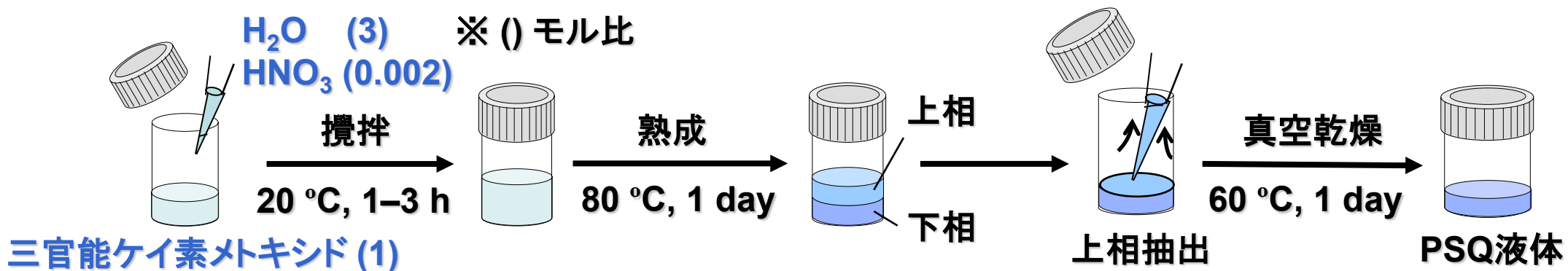
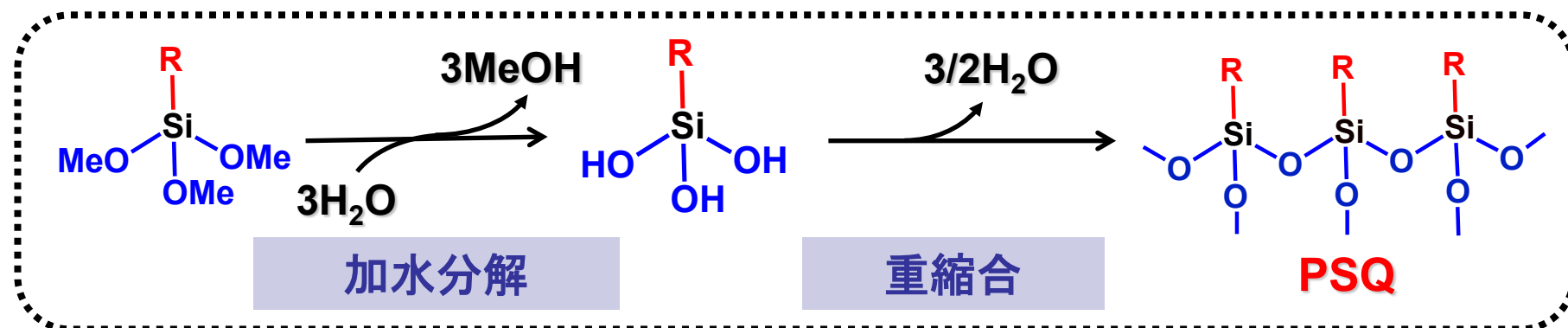
Poly(R-SQ)液体



真空乾燥 & 熟成

# 新技術の特徴

- 無共溶媒法: ケイ素源と希酸のみからのpoly(R-SQ)液体の簡便な低環境負荷合成法

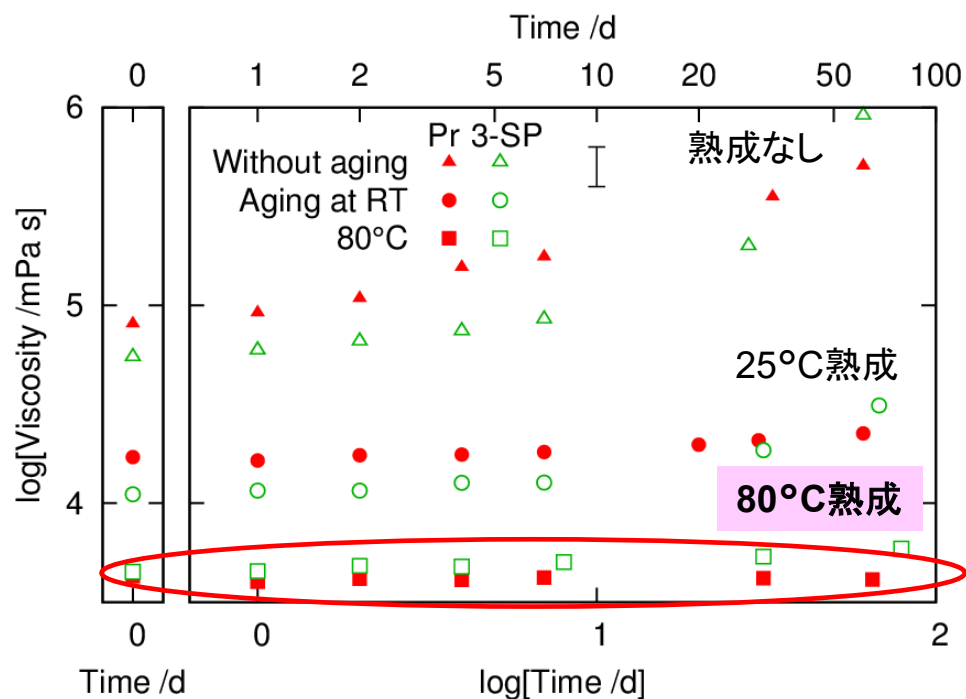


Bull. Chem. Soc. Jpn. **86**, 880 (2013); Dalton Trans. **45**, 3151 (2016); Dalton Trans. **45**, 15532 (2016)  
有機溶媒を用いないポリシルセスキオキサン液体およびガラスの合成と応用, JST新技術説明会 (2013),  
[https://shingi.jst.go.jp/list/list\\_2013/2013\\_tmu.html](https://shingi.jst.go.jp/list/list_2013/2013_tmu.html)

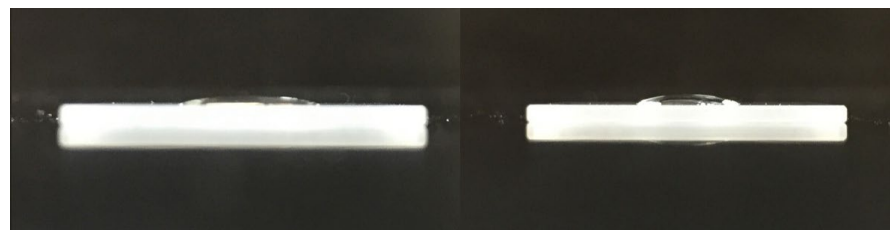


# 新技術の特徴

- 熟成過程を経ることによる、SiOH基を多量に含むがゲル化しない親水性poly(R-SQ)液体の実現



- ✓ SiOH基 Si ~2-3個につき1個
- ✓ 2ヶ月間粘度上昇わずか(25%以下)
- ✓ 接触角 ~20-30°



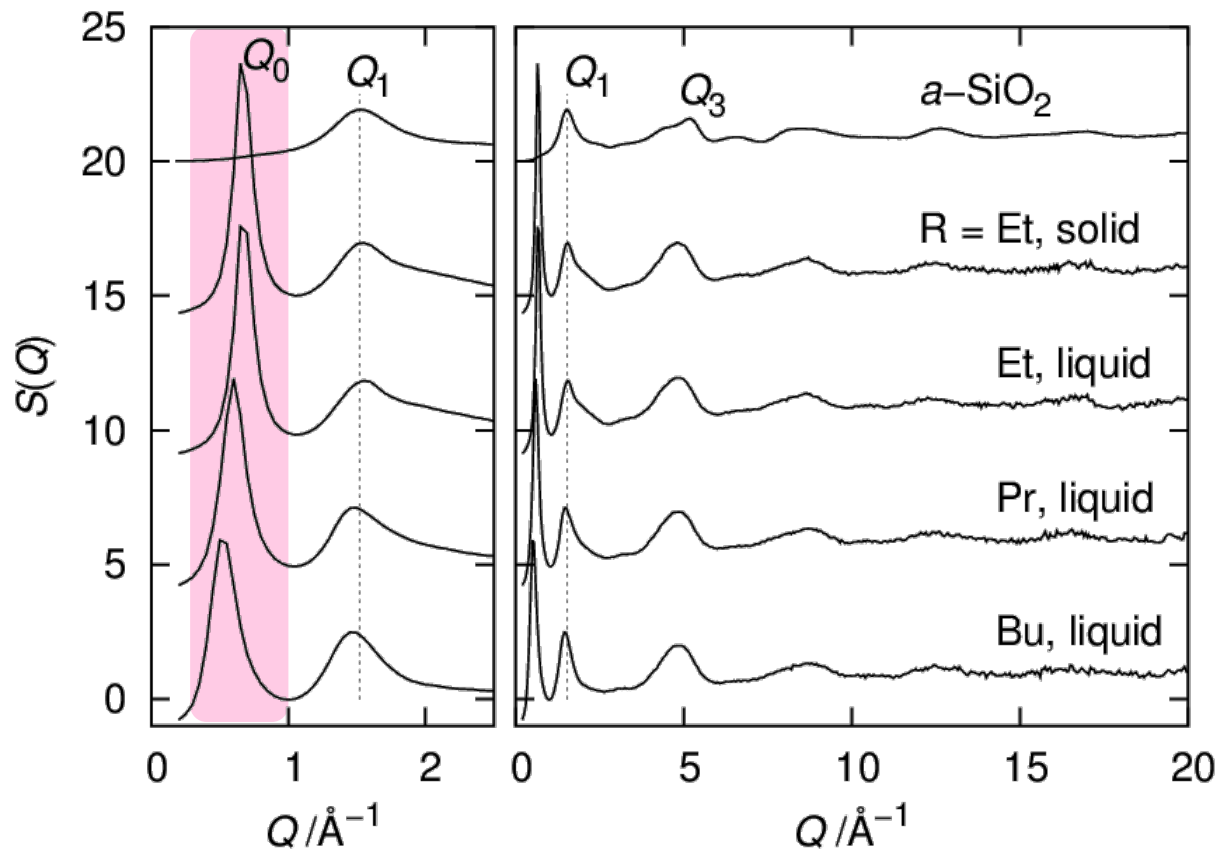
Poly(Pr-SQ)

Poly(3-SP-SQ)

*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 880 (2013); *Dalton Trans.* **45**, 3151 (2016); *Dalton Trans.* **45**, 15532 (2016)  
有機溶媒を用いないポリシルセスキオキサン液体およびガラスの合成と応用, JST新技術説明会 (2013),  
[https://shingi.jst.go.jp/list/list\\_2013/2013\\_tmu.html](https://shingi.jst.go.jp/list/list_2013/2013_tmu.html)

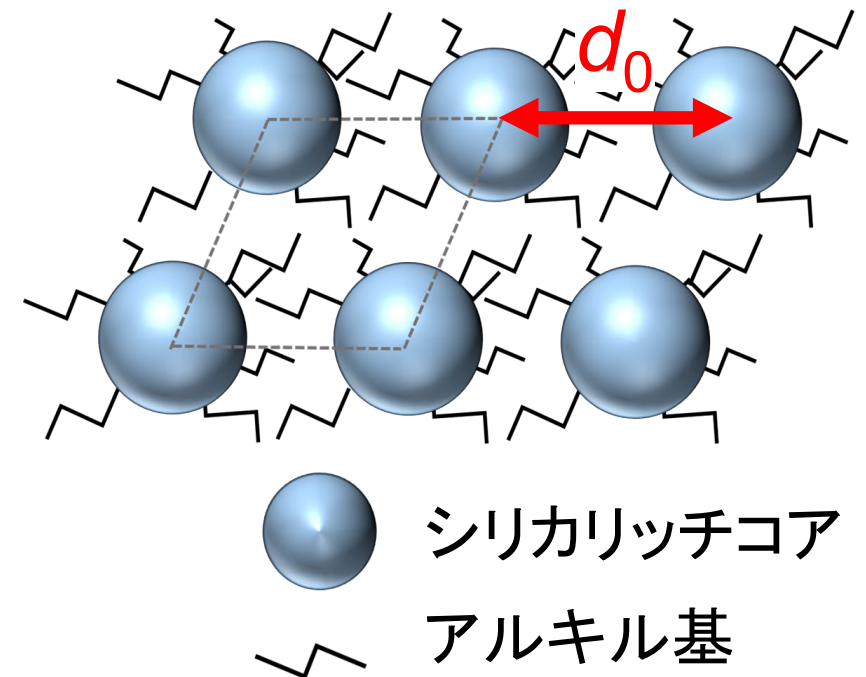
# 新技術の特徴

- 直径~1 nmのコア-シェル型poly(R-SQ)オリゴマー形成による重縮合抑制



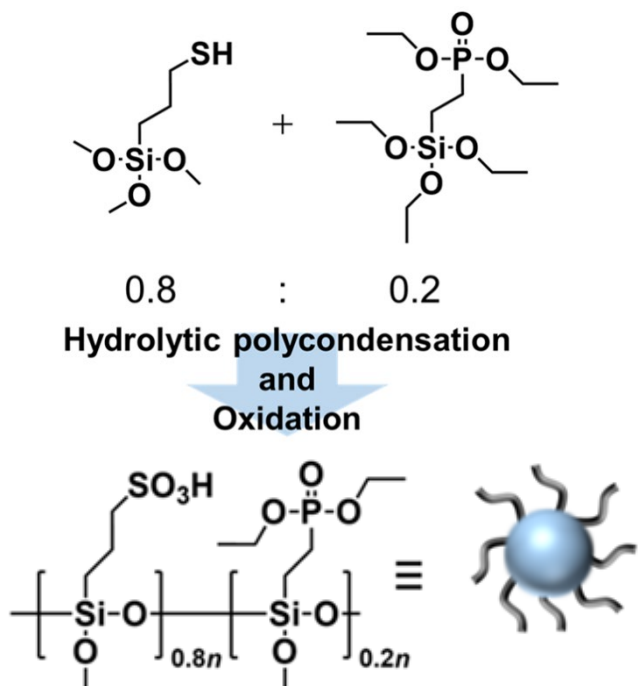
$$d_0 = 2\pi/Q_0$$

$\approx 0.9\text{--}1.2\text{ nm}$

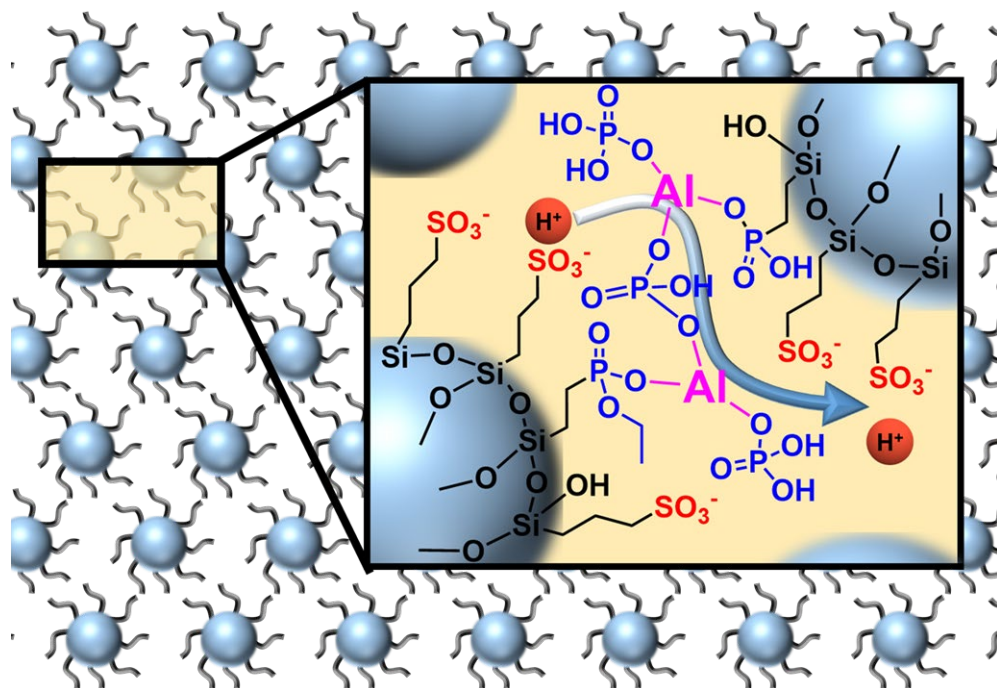


# 新技術の特徴

- 親水性poly(R-SQ)オリゴマーのR末端へのスルホ(SO<sub>3</sub>H)基・ホスホノ(PO(OH)<sub>2</sub>)基の定量的導入
- Al<sup>3+</sup>イオンとリン酸添加によるオリゴマー間のP-O-Al架橋形成

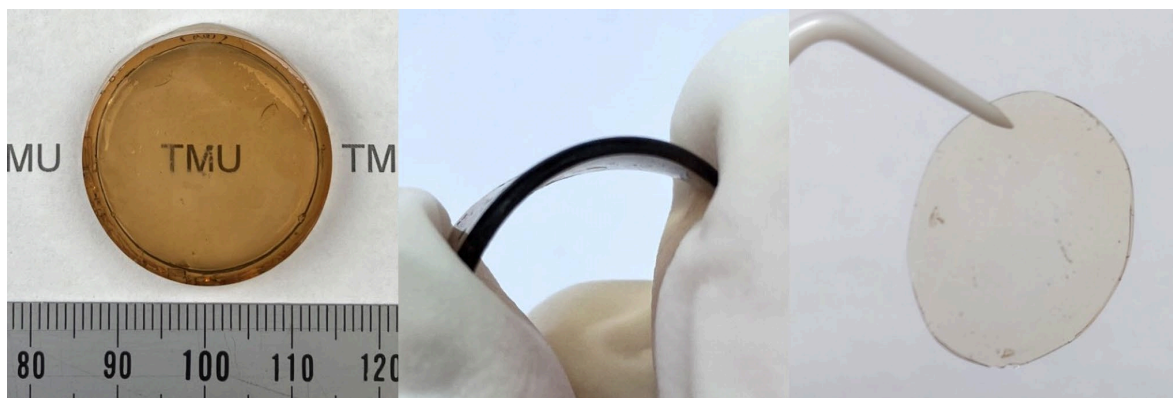


Al<sup>3+</sup>イオン  
& リン酸

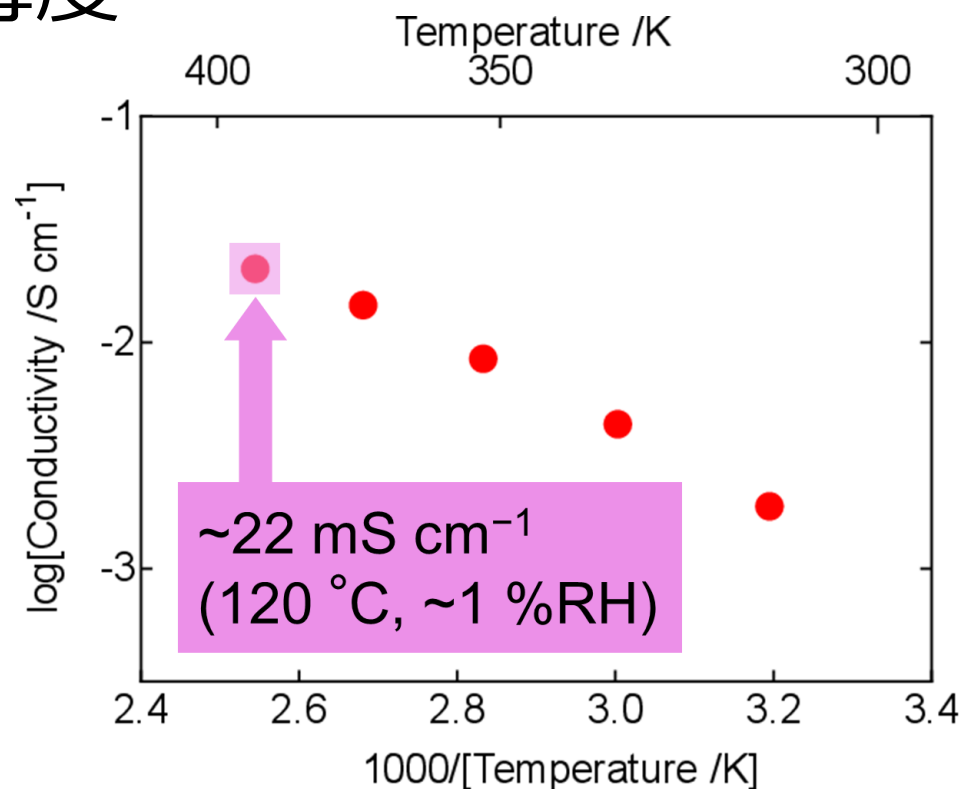


# 新技術の特徴

- 緻密・均質かつ柔軟な非晶質固体の形成、薄膜化も可能
- 無加湿条件下での高い伝導度



(左、中央)厚さ~1 mm、(右) ~200  $\mu\text{m}$



# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 高いスルホ基( $\sim 2.8 \text{ meq g}^{-1}$ )、ホスホノ基濃度
- シリカコアや架橋部位での高い親水性官能基 (SiOH基、POH基)濃度
- 上記特徴による水分保持力と無加湿・低湿度条件下での高プロトン伝導度の実現
- 有機フッ素化合物(PFAS)フリー、合成時に有機溶媒不要(無共溶媒法)のため低環境負荷

## 想定される用途

- 燃料電池、水素センサー、エレクトロクロミックディスプレイ、など
- 水分保持力が高いため、低湿度での応用に好適
- 透明性を生かした応用も可能

## 実用化に向けた課題

- 自立膜の力学特性の向上が必要  
(支持体含浸では $100\mu\text{m}$ 以下の薄膜作製可)
- 伝導度と水に対する耐久性が相反
- 燃料電池試験は、測定環境が整い次第実施予定
- 伝導度・力学特性・耐久性向上のための研究は継続して実施予定

## 企業への期待

- 萌芽的材料であるため、長い視点で共同研究頂けるとありがたい
- 材料開発、デバイス化に興味を持っていただける企業との共同研究を歓迎



# 企業への貢献、PRポイント

- ケイ素系有機-無機ハイブリッド材料、シリカの液相合成(ゾル-ゲル法)には豊富な経験と新規材料開発実績あり
- 無機ガラス、セラミックス、光学材料などでの共同研究も歓迎

研究室ホームページ <https://kajiharalab.fpark.tmu.ac.jp/>

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : プロトン伝導体等
- 出願番号 : 特願2024-038496
- 出願人 : 東京都公立大学法人
- 発明者 : 梶原浩一、板倉広昂

# 産学連携の経歴

- 2007年 首都大学東京(現東京都立大学)着任
- 2012年 JST知財活用促進ハイウェイ事業に採択
- 2013年-2021年 JST ALCA-SPRING事業に採択
- 2023年- JST GteX事業に採択

共同研究・学術相談実績

2008年～ 化学系・材料系メーカー約10社

# お問い合わせ先

東京都立大学  
産学公連携センター URAライン

T E L 042-677-2202

e-mail [ragroup@jmj.tmu.ac.jp](mailto:ragroup@jmj.tmu.ac.jp)