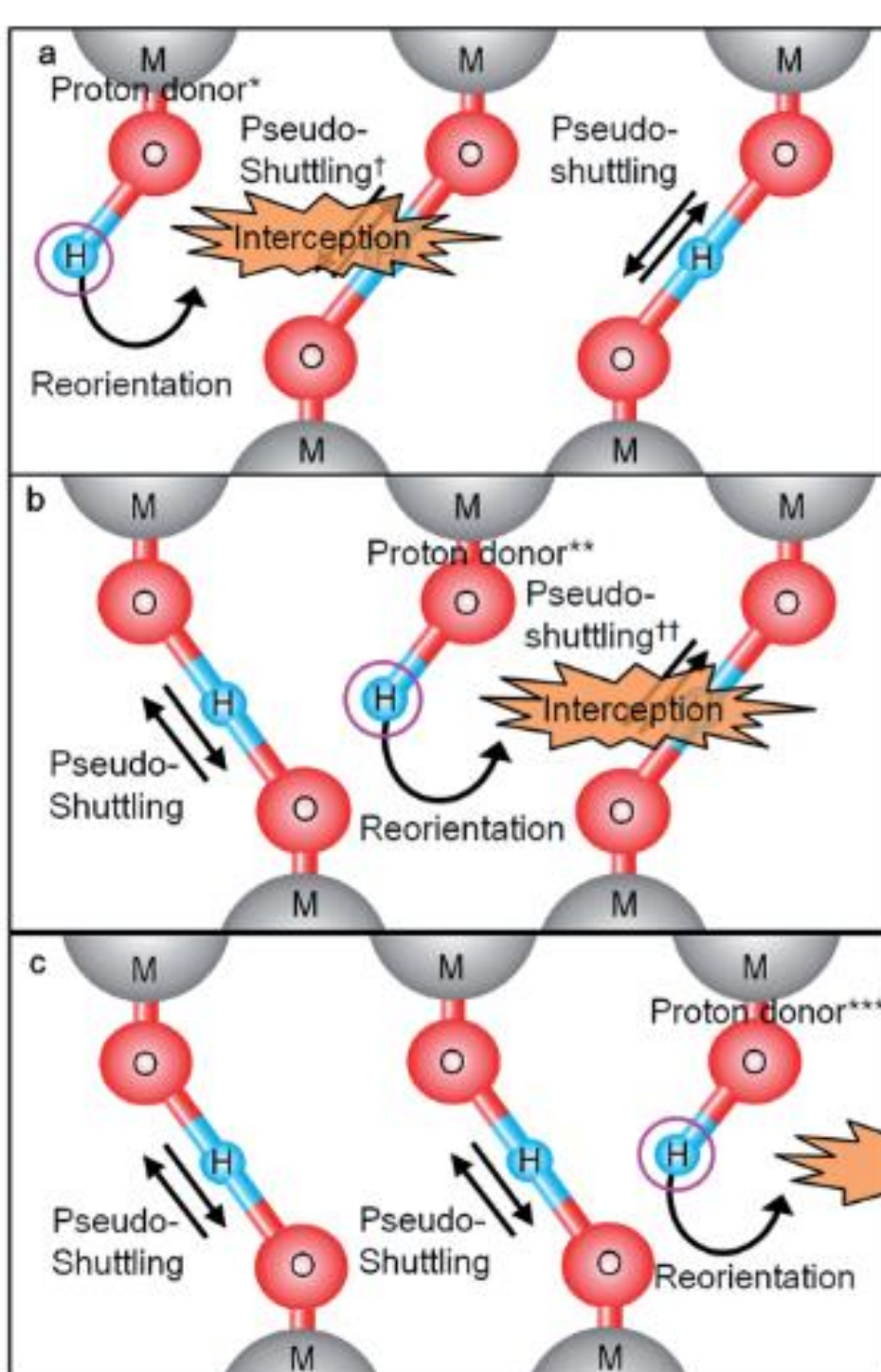
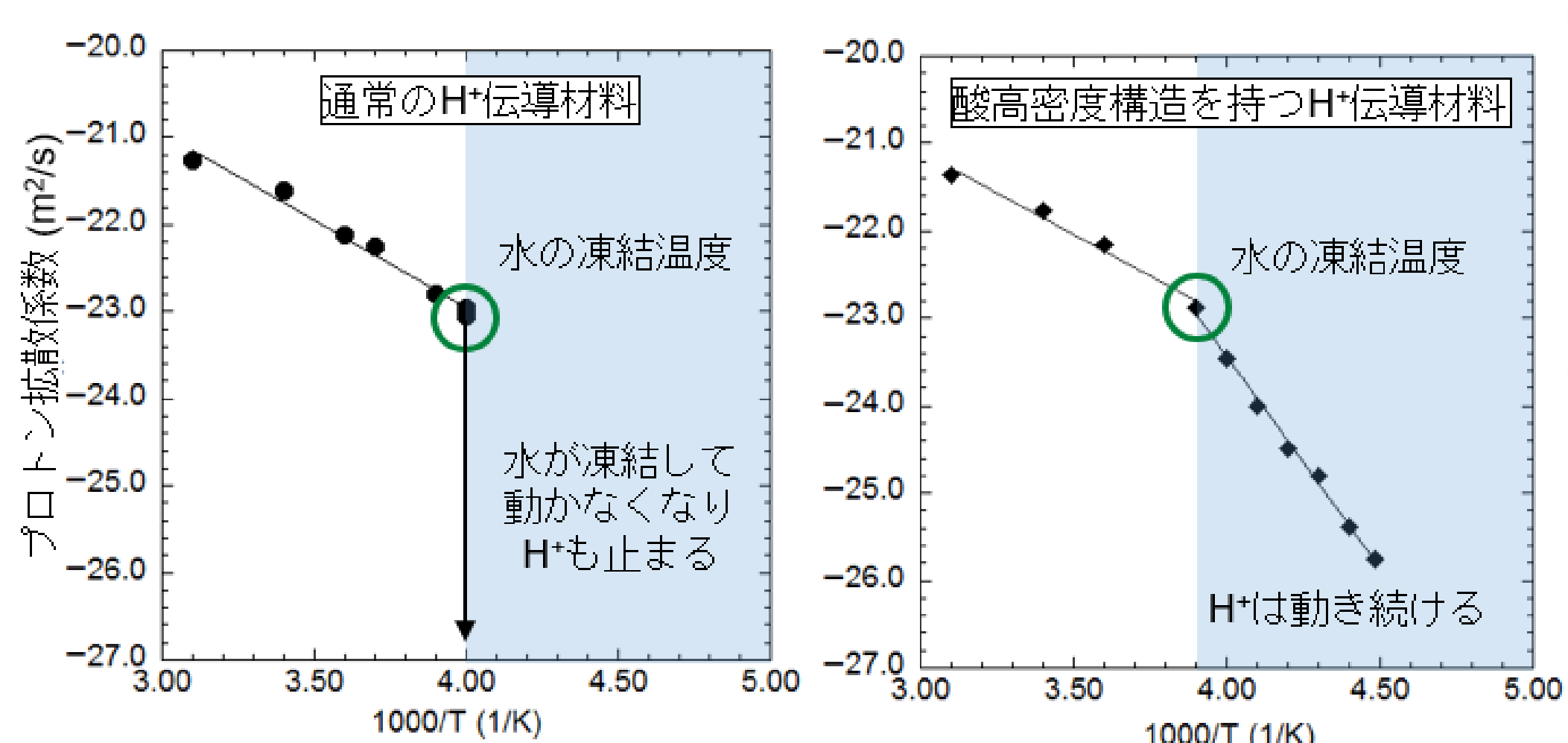
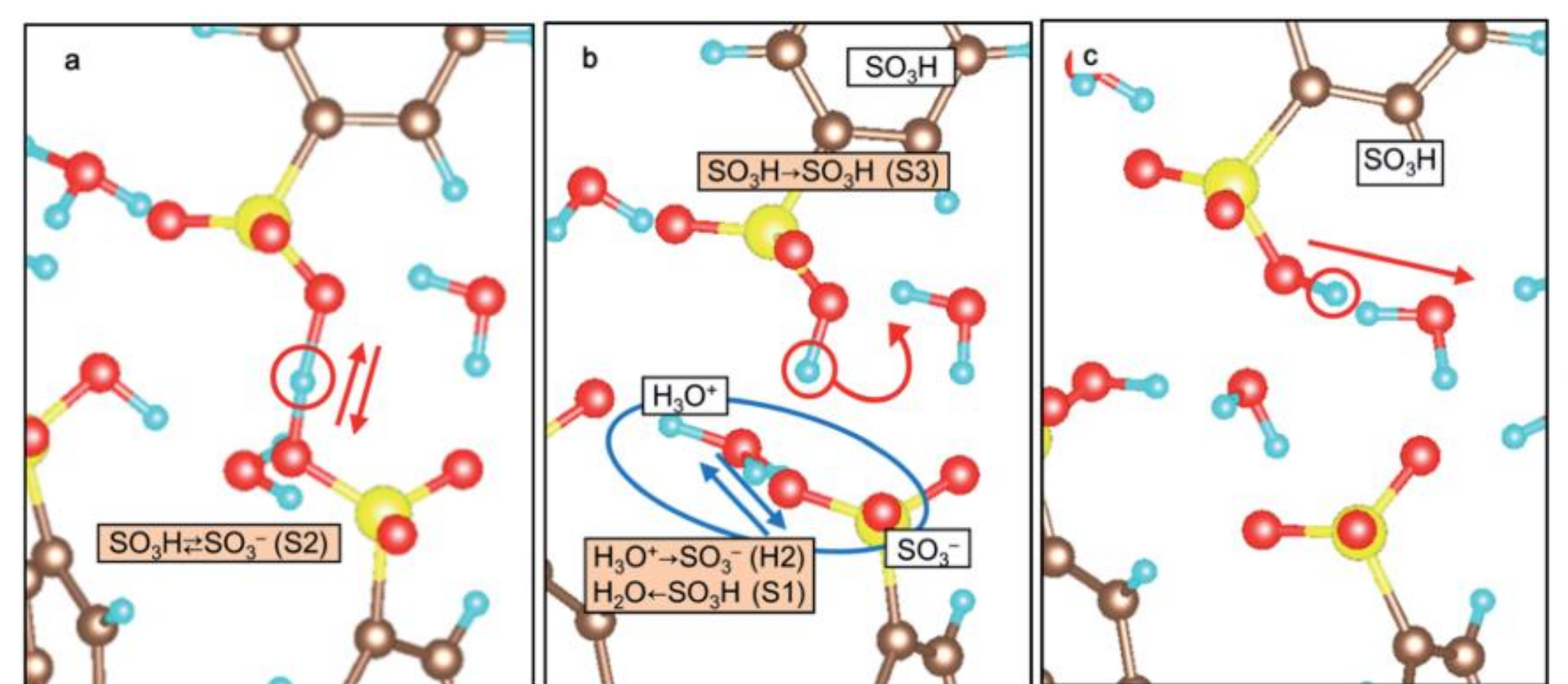


背景：プロトン伝導性は低湿度で激減 従来のH⁺伝導機構Structural diffusionでは、水素結合切断（H⁺伝導の律速段階）は水分子の熱揺らぎで起こる → 水分子の動きは不可欠（湿度依存性の理由）

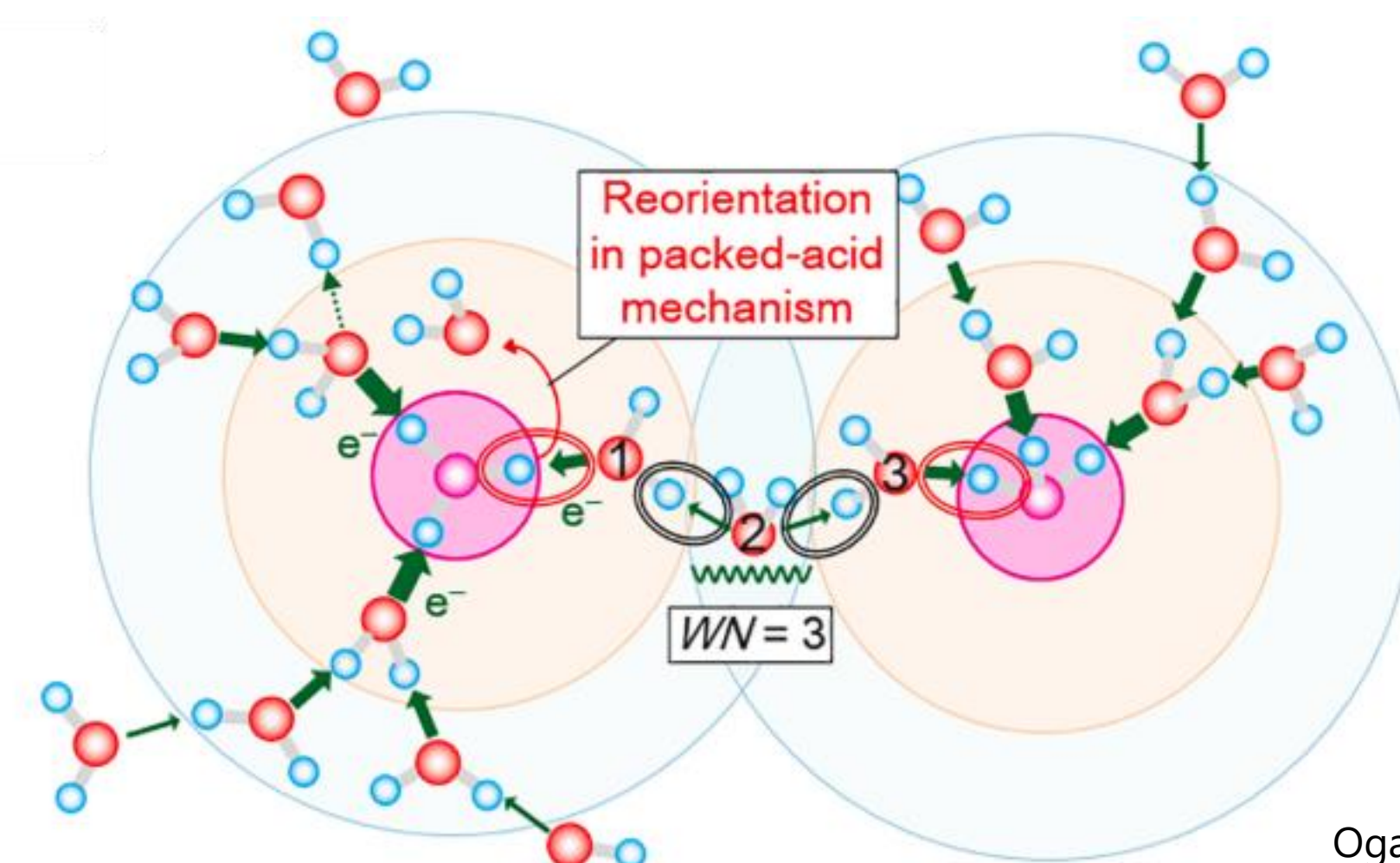
コンセプト：酸高密度構造で起こる新規H⁺伝導機構Packed-acid mechanism



Ogawa, T., et al. (2014). Chem. Sci. 5(12): 4878-4887.

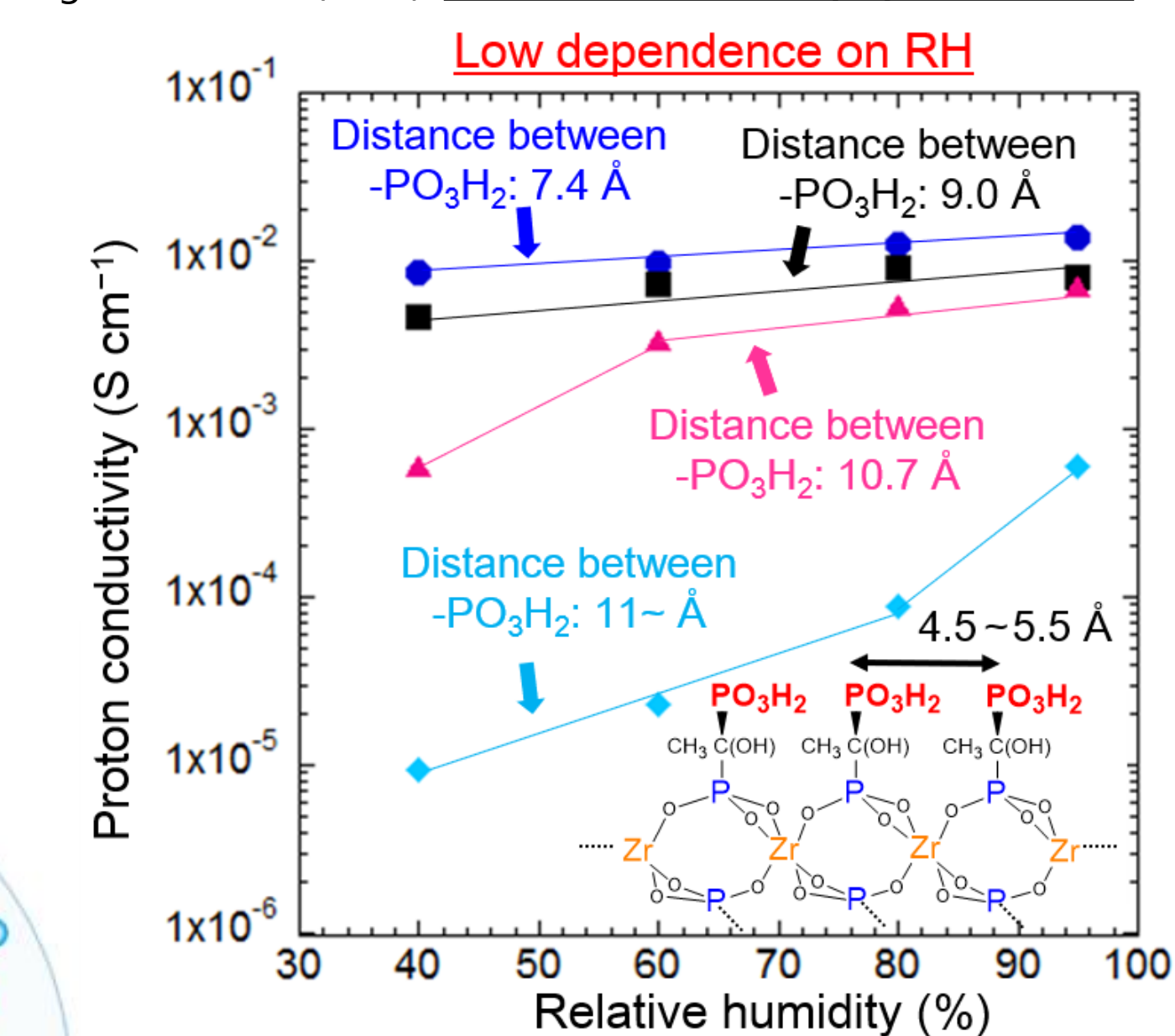
Ogawa, T., et al. (2014). Anal. Chem. 86(19): 9362-9366.

- 酸相互作用：酸同士の（反発力にも似た）弱い水素結合
- 水素結合切断に**水分子が不要**
- 水分子が凍る温度以下での¹H-PFG-NMRにより実証



- 水分子を介した間接的酸相互作用でも、水素結合は弱まる (Packed-acid mechanismが起こる)

Ogawa, T., et al. (2022). Mater. Chem. Front. 6(21): 3271-3278.



Packed-acid mechanismで低い湿度依存性の発現

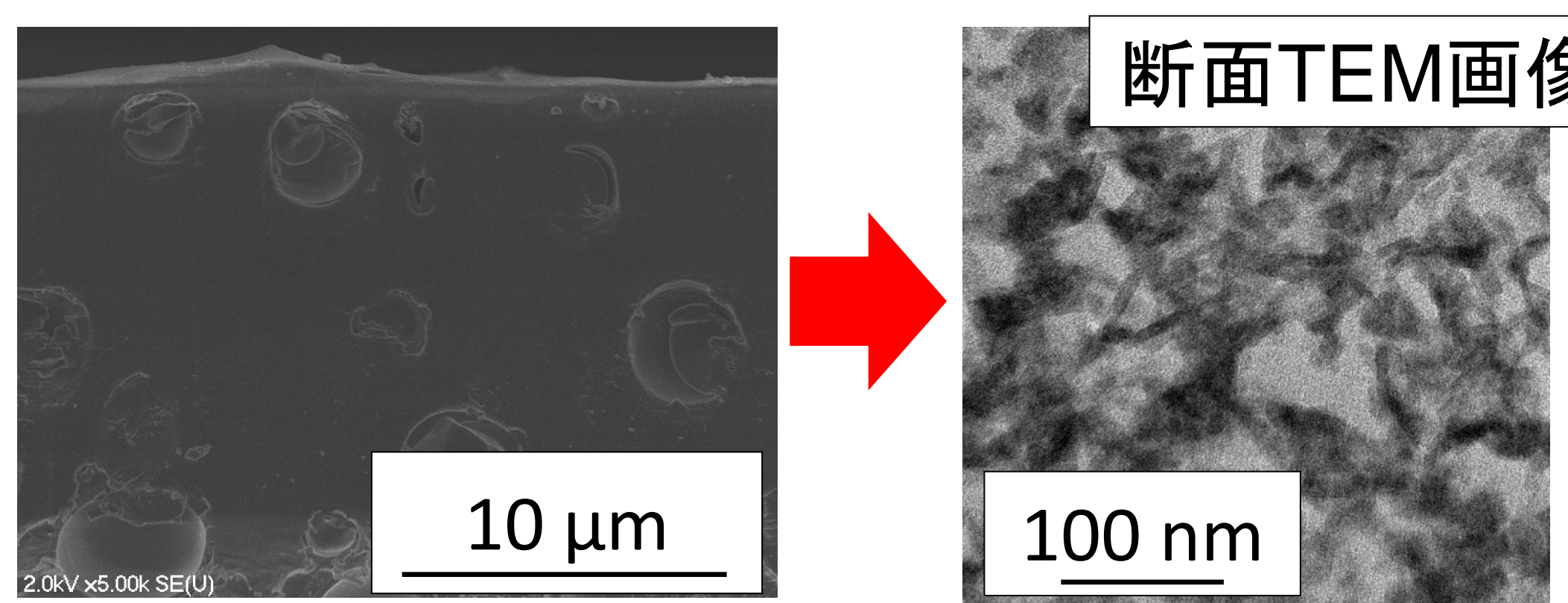
Ogawa, T., et al. (2019). Chem. Phys. Lett. 731: 136627.

目標：無加湿、室温～130°Cにおいて0.1 S/cmのプロトン伝導度

特許出願済。PCT出願中

無機粒子のみを高含有する電解質膜の製膜技術

- 5 Å程度で酸分子が隣合う無機粒子（ZrP系粒子）を活用
- 50wt%という高い粒子含有率（通常は10wt%以下）

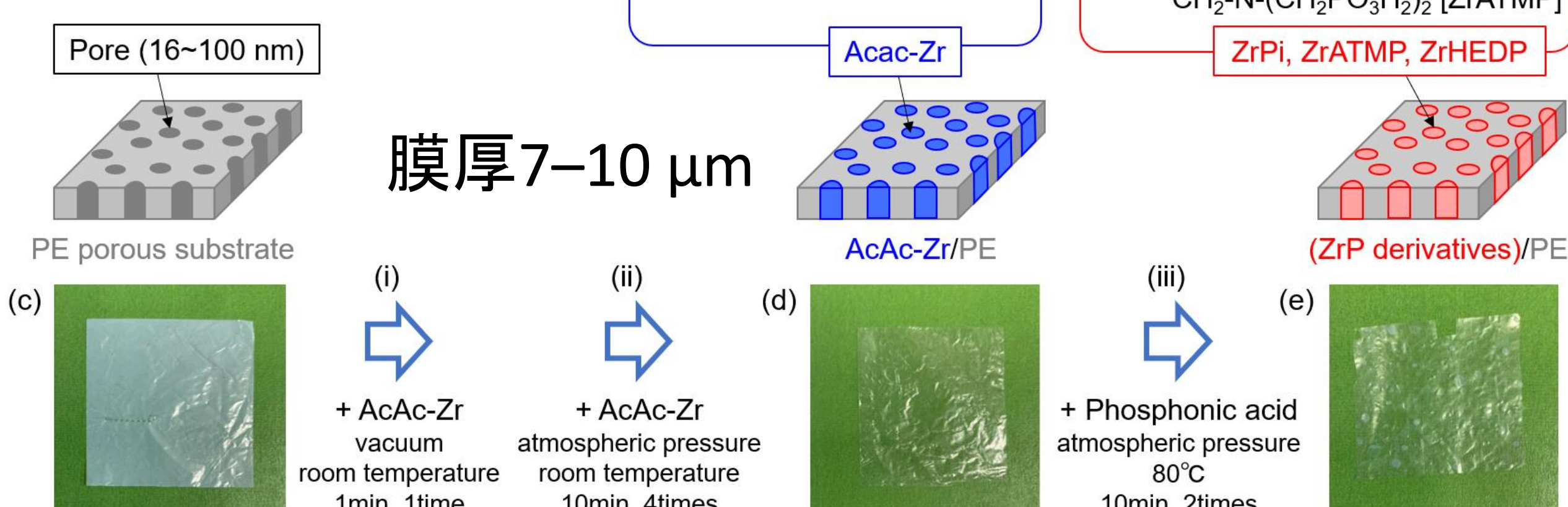


実験方針

- 修飾酸分子の最適化
- 充填の最適化
- 変換の最適化

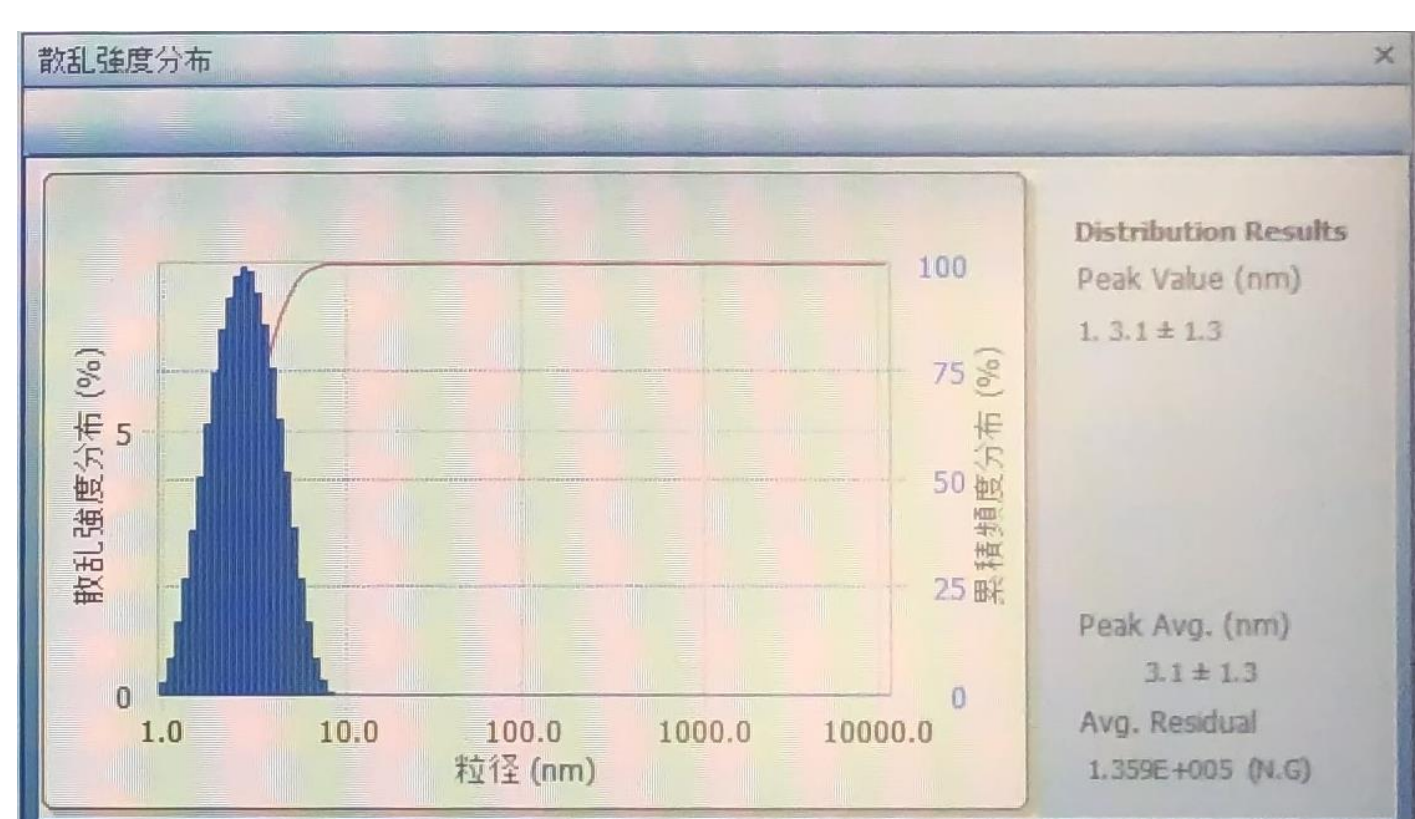
Ogawa, T., et al. (2023). Int. J. Hydrog. Energy 48(80): 31337-31349.

細孔フィリング膜による明確な層分離構造（連続的なH⁺伝導経路）

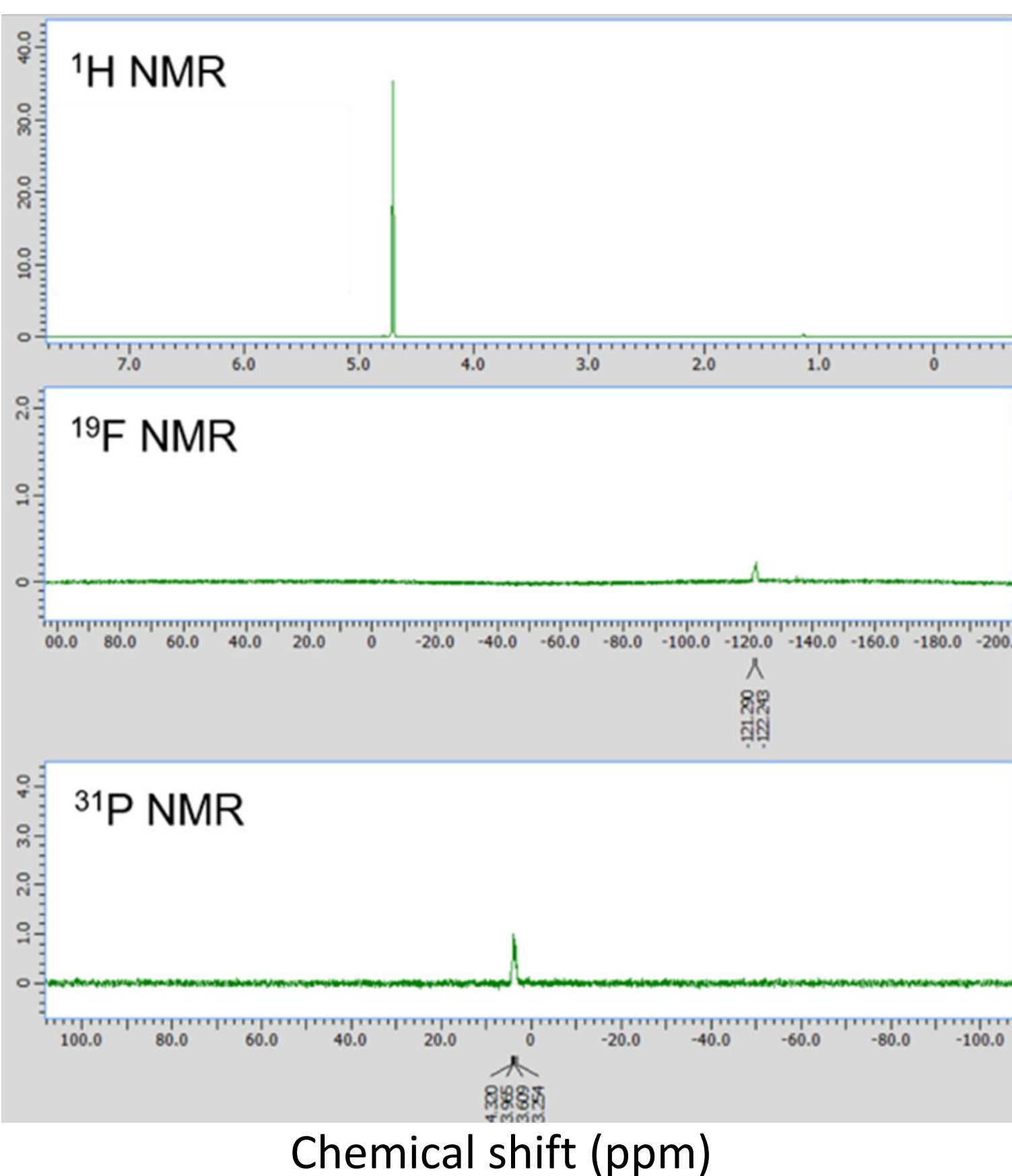


Zr前駆体合成の最適化

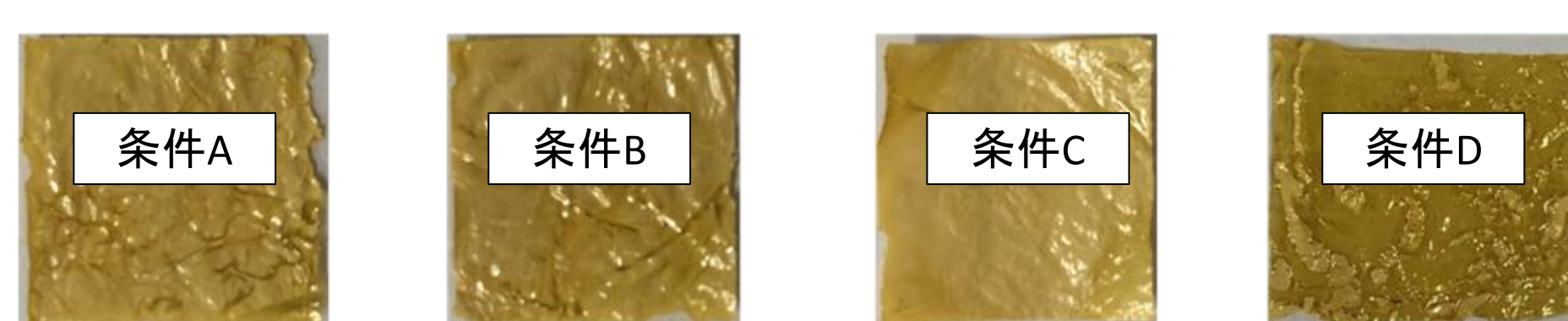
大バッチでかつ高い再現性



酸分子の合成に成功



充填条件の最適化



78.3wt%の達成

充填率の計算式

$$\text{Inorganic ratio [\%]} = \frac{W_{\text{after filling}} - W_{\text{substrate}}}{W_{\text{after filling}}} \times 100$$

変換の最適化

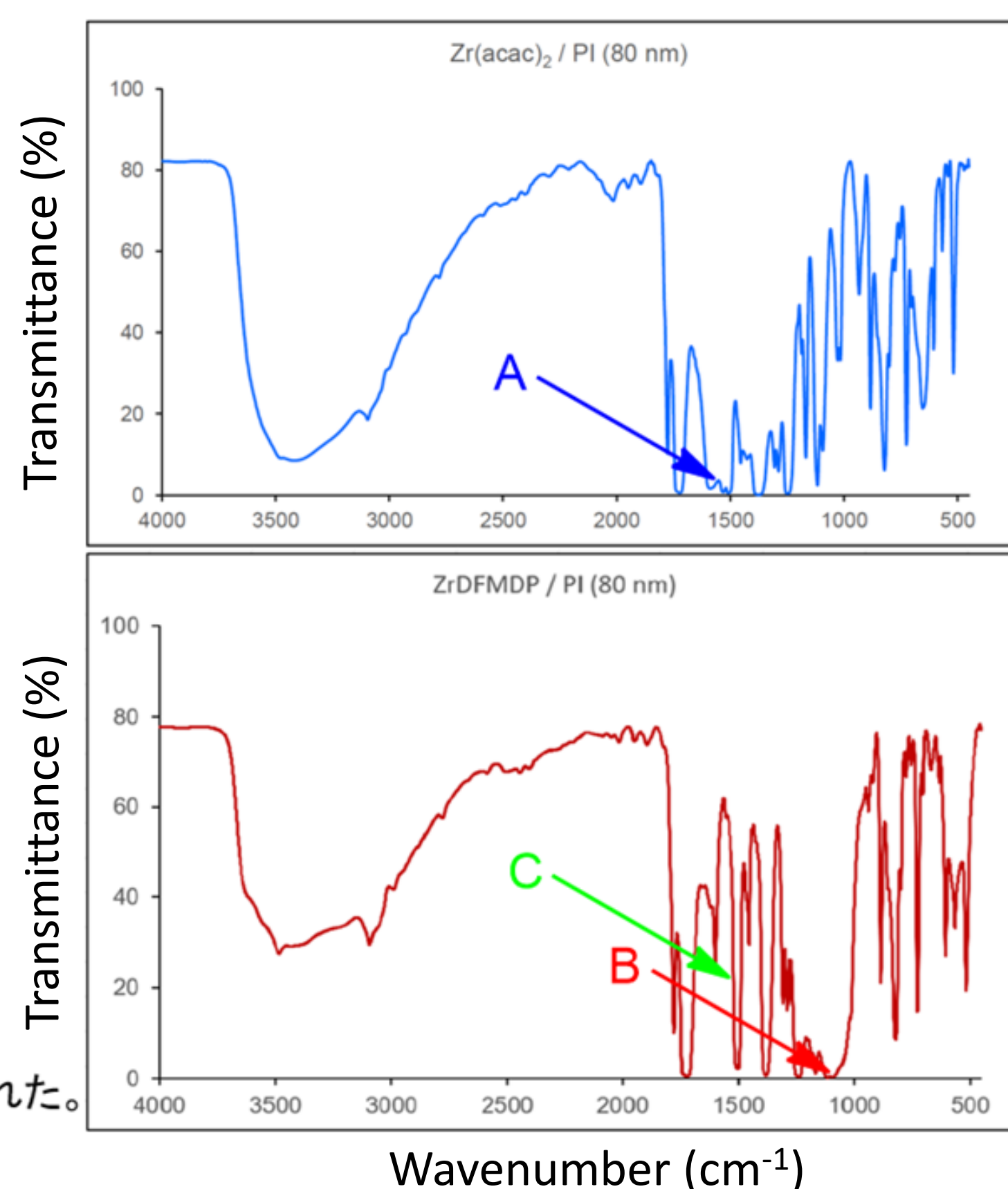
変換のIR解析

Aのピーク： AcacのC=O stretchingと C=C stretching vibration

Bのピーク： Asymmetric stretching vibration (PO₄³⁻ group)

Cのピーク： C=C stretching vibration (Aromatic ring of polyimide)

結果：**Aのピークが消えBのピークが現れた。**



Zr前駆体	開発品			Nafion	
	PF	A	B		C
接触角(°)	80.4	76.0	73.5	102.4	25.0*

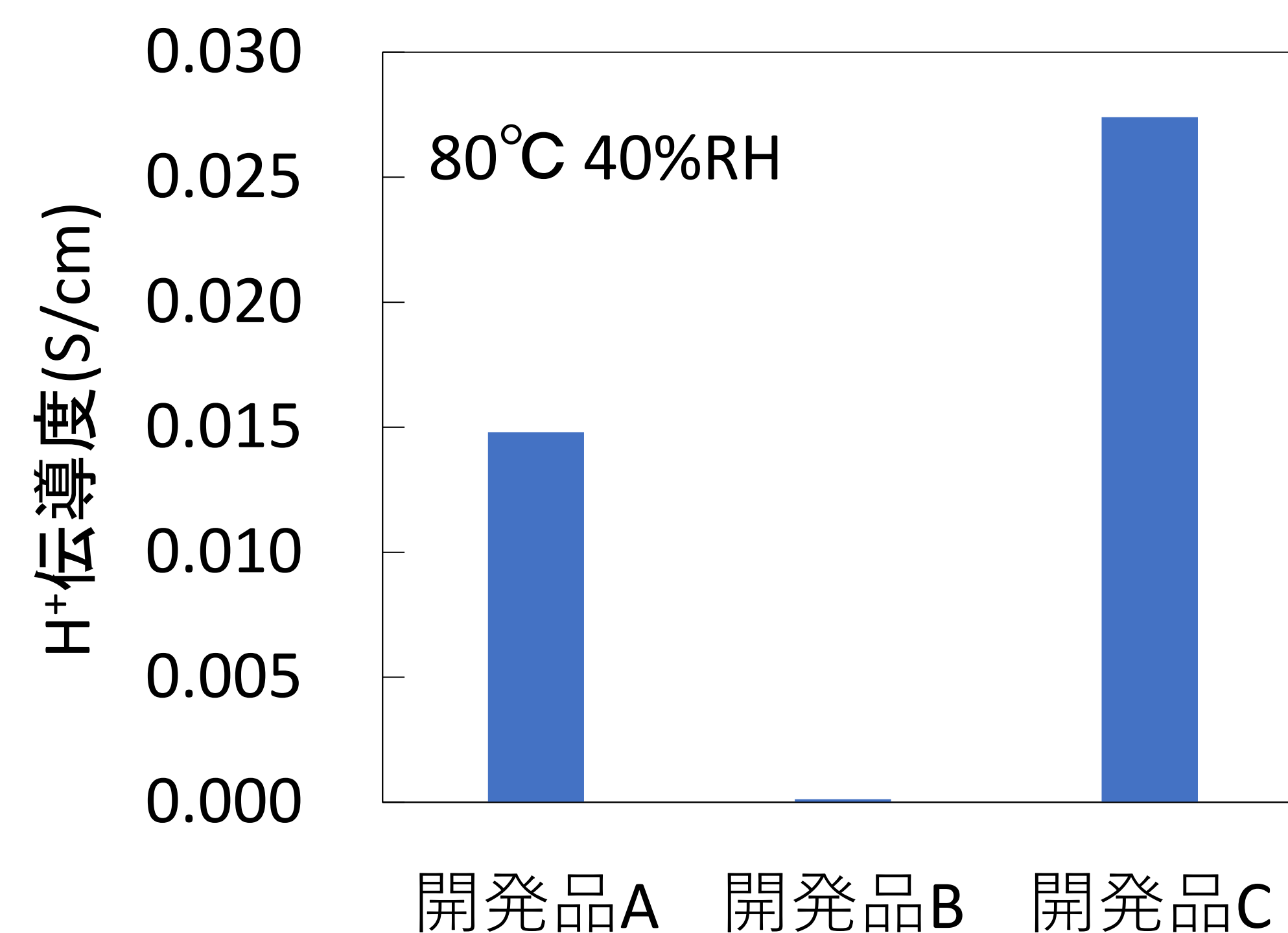
高い接触角

*Goswami, S., et al. (2008). Langmuir 24(16): 8627-8633.

フェントン試験	Zr前駆体 PF	開発品			Nafion
		A	B	C	
重量ロス(%)	14.0	4.4	6.2	3.4	5.0**

高い耐久性

**Ahmed, F., et al. (2018). Int. J. Hydrog. Energy 43(10): 5374-5385.



- 低湿度で高いH⁺伝導度
- 特異的な湿度に対する挙動