



令和 8 年 8 月 4 日

報道機関 各位

熊本大学

MXene の高い電子伝導に隠れたプロトン伝導性の 定量評価に成功

～燃料電池や選択的水素分離への利用に期待～

（ポイント）

- 二次元材料であるMXene^{*1}の高い電子伝導性に隠れたプロトン伝導特性^{*2}について、電子遮断層^{*3}を用いた直流法により、定量化に成功しました。
- 本手法を用いることで、代表的なMXeneであるTi₃C₂T_xの積層膜が、相対湿度100%下において $9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ @90 °Cのプロトン伝導性を示すことを見出し、Ti₃C₂T_xの積層膜を固体電解質^{*4}とした燃料電池を作動させることにも成功しました。
- MXeneのプロトンと電子を同時に伝導する特性（プロトン／電子混合伝導特性^{*5}）を利用した、水素分離が可能であることを実証しました。

（概要説明）

熊本大学産業ナノマテリアル研究所の畠山一翔准教授と伊田進太郎教授らの研究グループは、金属的な電子伝導性^{*6}を持つ二次元材料MXeneの積層膜が、固有のプロトン伝導性も併せ持つことを実験的に明らかにしました。MXeneが特異なプロトン伝導性を持つ可能性は予測されていましたが、MXeneが持つ高い電子伝導性のため、実験的にプロトン伝導性を算出することは困難でした。その中で、本研究では、電子を通さずプロトンのみを通す層でMXene膜を挟み、プロトン透過による直流電流と水素生成量を同時に測定する手法を構築し、MXeneにおける固有のプロトン伝導特性を定量的に明らかにしました。

その結果、MXene積層膜が相対湿度100%下において $9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ @90 °Cという比較的高いプロトン伝導特性を示すことを明らかにし、層間の水素結合ネットワークを介したプロトンホッピングが主な伝導機構であることを示しました。さらに、同膜を固体電解質とした燃料電池の発電と、プロトン／電子混合伝導を利用した選択的水素透過を実証しました。本成果は、MXeneを単なる電子伝導材料ではなく、100 °C以下で機能する「プロトン／電子混合伝導体」という新しい材料群として位置付けるものです。

本研究成果は令和8年7月29日に米国化学会が発行する科学雑誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載されました。

なお、本研究は防衛装備庁安全保障技術研究推進制度、科学技術振興機構

先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）、日本学術振興会科学研究費助成事業（研究課題/領域番号：23H00314）の支援を受けて行われました。

（説明）

（研究背景）

プロトン伝導性を示す物質は、燃料電池、水電解、化学センサー、分離膜など、幅広い分野において重要です。半導体や絶縁体に分類されるプロトン伝導材料については研究が進められてきましたが、金属のように電気を通しやすい物質のプロトン伝導は、大きな電子伝導にプロトン伝導が埋もれてしまうため、ほとんど研究されてきませんでした。

MXeneは2011年に報告された新しいナノシート群であり、組成式は $M_{n+1}X_nT_x$ （M：Ti、V、Nb、Moなど；X：C、N；T：O、OH、F、Clなど；n：1-4）で表されます。金属のように高い電子伝導性を示すことから、電極材料や触媒、電磁遮蔽材の有力な候補として、世界的に活発な研究分野となっています。また、MXeneは親水性の表面官能基を有するため、MXene層間のナノ空間をプロトンが移動する可能性が示唆されていました。しかし、その高い電子伝導性により、プロトン伝導性の定量的な評価は行われていませんでした。MXeneのプロトン伝導性を定量的に評価するためには、電子伝導とプロトン伝導を独立して評価できる新たな手法が必要でした。

（具体的な成果）

研究グループは、代表的なMXeneである $Ti_3C_2T_x$ の積層膜を電子遮断層（Nafion®膜）で挟み、片側に水素を供給して直流電圧を印加する、水素ポンピング*7型の測定セルを構築しました。その作動原理を図1aに模式的に示します。水素を供給した側では、触媒上で水素分子がプロトンと電子に分かれます。生成したプロトンは、電子遮断層と $Ti_3C_2T_x$ 積層膜を通して反対側へ移動します。一方、電子は電子遮断層を通過できないため外部回路を流れ、反対側でプロトンと再結合して水素分子を形成します。このとき、十分な時間が経過して過渡的な電流成分が消失した後の定常電流は、膜を通過し続けるプロトンの伝導速度に対応します。したがって、定常電流を観測することで、 $Ti_3C_2T_x$ 積層膜のプロトン伝導度を求めることができます。観測された電流がプロトン移動に由来することは、反対側で生成する水素量をガスクロマトグラフィー（GC）で測定し、電流から計算される理論量と一致することを確認することで行っています（図1b）。また、プロトンを通さない高分子膜、金板、黒鉛板を用いた対照実験では測定可能な電流が得られないことから、プロトン伝導による電流であることは確認されました。算出されるプロトン移動抵抗が、 $Ti_3C_2T_x$ 積層膜のバルク抵抗由来であることは、 $Ti_3C_2T_x$ 積層膜の膜厚とプロトン移動抵抗が、切片がほぼ0の比例関係にあることから確かめられました。また、Nafion®をモデル材料とした、一般的な交流インピーダンス法*8との比較により、水素ポンピング型の測定がプロトン伝導性の定量に対して有効であることを確認しました。一方で、 $Ti_3C_2T_x$ 積層膜では、電子遮断層を用いた交流インピーダンス法による、プロトン伝導特性の分離・評価を行うことはできませんでした。過渡的な電流を観測する交流法では、高い電子伝導性からプロトン伝導性を切り離して評価することは容易ではないと

言えます。

算出された $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜の面外プロトン伝導度は温度とともに増加し、 90°C 、相対湿度100%で $9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ に達しました（図2a）。また、アレニウスプロットから得られる活性化エネルギー（ E_a ）は 0.26 eV と低く（図2b）、層間に閉じ込められた水分子が形成する水素結合ネットワークを介したプロトンホッピング機構と一致します。ここで構築した手法を用いることで、これまで不明であったMXene膜のプロトン伝導度と、その伝導機構を定量的に明らかにしました。

MXeneが固体電解質として機能することを検証するために、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜を固体電解質として燃料電池に組み込み、 80°C で評価しました。その結果、起電力約1 V、最大出力密度 29 mW cm^{-2} を得ることができました（図3）。燃料電池は電解質中をプロトンが移動しなければ作動しないため、この結果は $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜がプロトン伝導体として機能することの直接的な証拠となります。

さらに、MXeneがプロトンと電子を両方伝導する特性（プロトン／電子混合伝導特性）を利用した水素分離膜の評価を実施しました。プロトン／電子混合伝導特性を利用した水素分離のメカニズムについては図4aに模式図を示しています。その結果、触媒層を導入した $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜では水素ガスが透過した一方、ヘリウムをはじめとする他の気体分子はほとんど透過しませんでした（図4b）。水素とヘリウムは分子サイズが近いと、この差は通常分子ふるい⁹では説明できません。これにより、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜のユニークなプロトン／電子混合伝導特性が、水素分離膜として利用できることを実証しました。

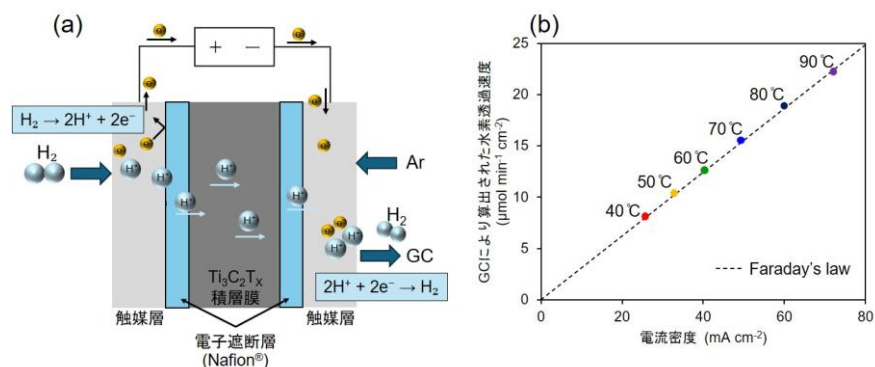


図1 (a) 水素ポンピングを利用したプロトン伝導度測定法の模式図。(b) 観測された電流密度と、ガスクロマトグラフィーで定量した水素生成速度との関係。破線はファラデーの法則から求めた理論値を示す。

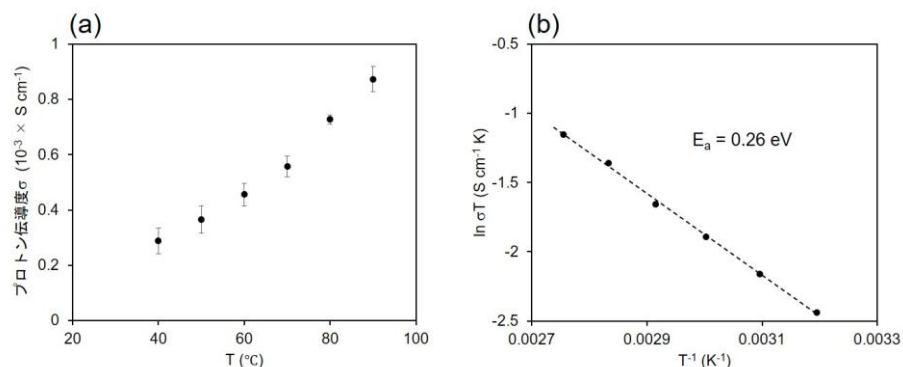


図2 (a) 相対湿度100%下での $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜の40～90 $^{\circ}\text{C}$ におけるプロトン伝導度。(b) (a)から算出したアレニウスプロット。図中には傾きから求められる活性化エネルギー (E_a) も示している。

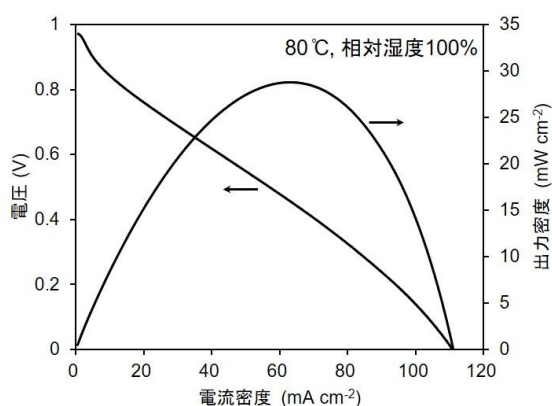


図3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜を固体電解質とした燃料電池の80 $^{\circ}\text{C}$ （相対湿度100%）における評価結果。なお、電子遮断層としてNafion[®]を用いている。

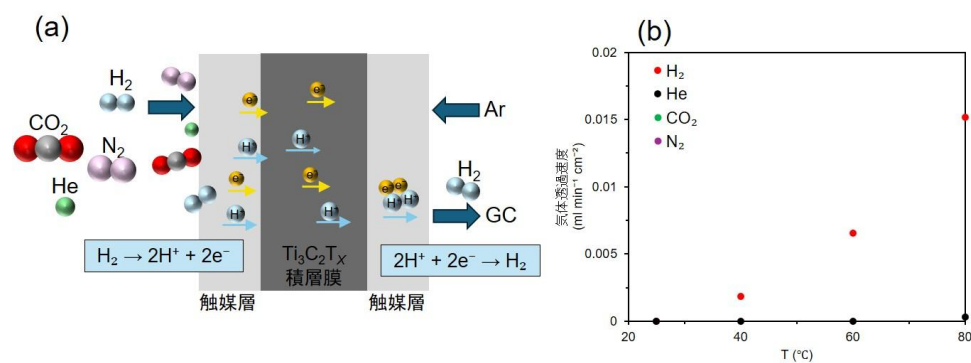


図4 (a) プロトン／電子混合伝導特性による水素選択透過の模式図。(b) 触媒層を導入した $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜を通過する気体透過速度の温度依存性。

(今後の展開)

本研究は、これまで主に電子伝導材料として扱われてきた **MXene** を、低温で機能するプロトン／電子混合伝導体として再定義する成果です。燃料電池、水電解、触媒、水素分離膜、化学センサーなど、プロトンと電子の同時輸送が重要となる幅広い水素・電気化学デバイスへの展開が期待されます。一方、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 積層膜は高温高湿下で長時間保持すると徐々に酸化し、プロトン伝導度が低下します。今後は、表面終端の制御、酸化防止層の導入、膜構造の最適化、他のナノシートとの複合化に

より、耐久性と水素透過性能を高め、実用デバイスへの展開を進めます。

[用語説明]

* 1 MXene

遷移金属の炭化物、窒化物、炭窒化物からなる二次元材料群。一般式 $M_{n+1}X_nT_x$ (M : Ti、V、Nb、Mo など ; X : C、N ; T : O、OH、F、Cl など ; n : 1-4) で表され、金属的な電子伝導を示す。

* 2 プロトン伝導性

プロトン（水素イオン、 H^+ ）を伝導させる性質のこと。高いプロトン伝導性を持つ物質をプロトン伝導体という。代表的なプロトン伝導体として Nafion® などがある。

* 3 電子遮断層

電子を通さず、目的とするイオンのみを通す層。本研究では Nafion® を用い、MXene 中の電子伝導を遮断してプロトンのみを通過させた。

* 4 固体電解質

電池の二つの電極間でイオンを移動させる役割を担う固体材料のこと。燃料電池では、主にプロトンまたは酸化物イオンを伝導する固体電解質が用いられる。

* 5 プロトン／電子混合伝導特性

一つの固体の中でプロトンと電子の両方を運ぶことができる性質のこと。プロトン／電子混合伝導特性を示す材料をプロトン／電子混合伝導体という。燃料電池電極や化学センサー、水素分離膜などで重要となる。

* 6 金属的な電子伝導性

フェルミ準位がバンドの中に位置する物質（金属）が示す電子伝導特性のこと。一般的に、電子伝導度が高く、温度の上昇とともに電気抵抗が増加することを特徴とする。

* 7 水素ポンピング

固体電解質を用いた電気化学反応により、水素をイオンとして膜中に移動させ、高純度水素の分離・供給や同位体分離などを行う技術。

* 8 交流インピーダンス法

様々な周波数の交流を印加し、その測定結果を解析することで、物質の電気化学的特性を評価する方法。伝導種の時定数の違いを利用することで、各伝導種別の伝導度などを評価することができる。

* 9 分子ふるい

分子の大きさや形の違いを利用して、特定の分子を選択的に分離すること。

(論文情報)

論文名 :

Intrinsic Proton Conduction in Metallic $Ti_3C_2T_x$ MXene Membranes Revealed by Direct-Current Decoupling

著者：

Kaito Takegami, Kazuto Hatakeyama*, Tatsuki Tsugawa, Satsuki Tomatsu, Asahi Yuji, Yuichi Sakuda, Shintaro Ida*

掲載誌：

Journal of the American Chemical Society

DOI：

doi.org/10.1021/jacs.6c08714

【お問い合わせ先】

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

担当：畠山 一翔 准教授

電話：096-342-3650

e-mail：hatakeyama-k@kumamoto-u.ac.jp