

ナノ細孔を有する配位高分子の超プロトン伝導機構の解明

A study on fast proton-transport mechanism of coordination polymers with nano-pores.

長尾祐樹^a、山内美穂^a、北川 宏^a、加藤健一^b、高田昌樹^b
Yuki NAGAO^a, Miho YAMAUCHI^a, *Hiroshi KITAGAWA^a, Kenichi KATO^b,
and Masaki TAKATA^b

^a 九大院理, ^b 高輝度光科学研究センター/SPRING-8

^a Faculty of Science, Kyushu University, ^b JASRI/SPRING-8

本研究課題では超プロトン伝導性を示す配位高分子における伝導機構・伝導パスを解明するために良質な粉末X線回折パターンから結晶構造解析を行うことを試みた。本配位高分子は単結晶を作製する事が困難な非晶性配位高分子であったが、拡散法による合成条件を検討した結果、回折ピークの半値幅から見積もった結晶性は劇的な向上をみせ、格子定数を求めることができ結晶構造解析の足がかりをつくることができた。

We studied the proton-conduction mechanisms on proton-conductive copper coordination polymers by analysis of the X-ray diffraction patterns. Very little is known about their crystal structure due to the difficulty in growing single crystals; these polymers are insoluble in most common solvents. Consequently, they are always obtained in the amorphous state or as a very poorly crystalline powder. But in this study, we determined lattice parameters of some proton-conductive coordination polymers by optimizing the synthesis conditions.

背景と研究目的

燃料電池の固体電解質のほとんどは、金属酸化物系やフッ素化合物系を研究対象としており、物質構造や機能を制御しやすい金属錯体を対象とした研究例は少ない。

ナノ細孔を持つルベアン酸系銅(II)配位高分子 $R_2dtoaCu$ (R : 置換基)は、レドックス活性を持つため水素ドーピングにより絶縁体から金属的な状態までその物性を制御することができる。また、この配位高分子のプロト

ン伝導率は、相対湿度(RH)の増加と共に高くなり、錯体中に含まれる水分子クラスターがプロトン伝導に関与することがわかっている[1 – 4]。窒素分子による細孔径分布の解析結果から、7.7 Åのナノ細孔が存在することが示唆されており、²H NMR スペクトルの解析結果からこのナノ細孔内に含有水分子が存在する。これまでに本配位高分子は非晶性のため単結晶が得られておらず、結晶構造が明らかでないため、伝導機構の詳細に迫ることが

難しかった。これを明らかにすることは、固体イオニクスの基礎研究や燃料電池のような水素科学の研究において有意義である。また、ポリマーのサイズと次元性の制御により非晶性が変化することが期待され、これら物性と構造（非晶性、秩序性）の相関を明らかにすることは、ナノテクノロジー分野における基礎研究としても非常に有意義である。本研究の目的は、プロトン伝導機構・伝導パスを解明するために、良質な回折パターンを得ることを試み、粉末法による結晶構造解析の足がかりをつくることである。

実験・解析方法

試料は拡散法によって合成した。SPring-8における放射光による粉末X線回折測定の際には、0.3 mmφのガラスキャピラリーに封入した。実験はビームライン BL02B2 においてラージデバイシェラーカメラとイメージングプレートを用いることで粉末X線回折パターンを得た。波長は 1.0008(3)、格子定数は Le Bail 法を用いて対称性の高い結晶系から順番に仮定して求めた。

結果・考察

粉末X線回折パターンによる結晶構造解析には、良質な結晶性の粉末が必要となる。そこで試料に関しては本測定前に溶媒の混合比や濃度、温度、PH 等の合成条件を検討しておいた。試料の結晶性の向上を目指した結果、R₂dtoaCu (R = -C₂H₄OH, -C₃H₇)の試料の結晶性を飛躍的に向上させることに成功した。その結果、重なり合っていたピークを正確に分割することやこれまで見られなかった小さな強度のピークを複数観測することが出来、結

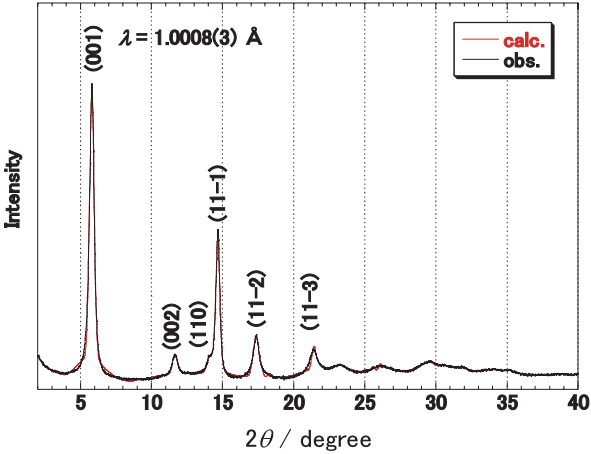


Fig.1 X-ray diffraction pattern of R = -C₂H₄OH.

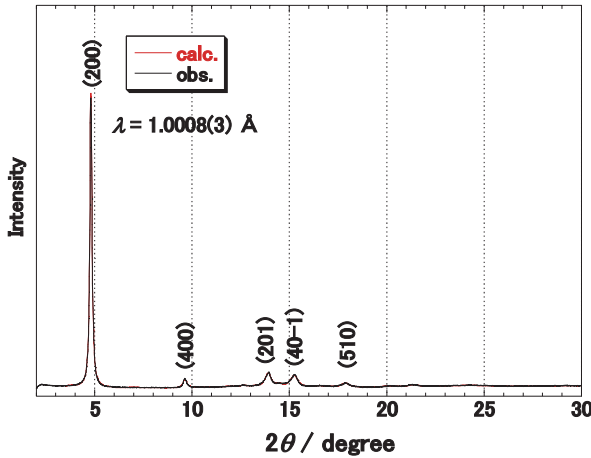


Fig.2 X-ray diffraction pattern of R = -C₃H₇.

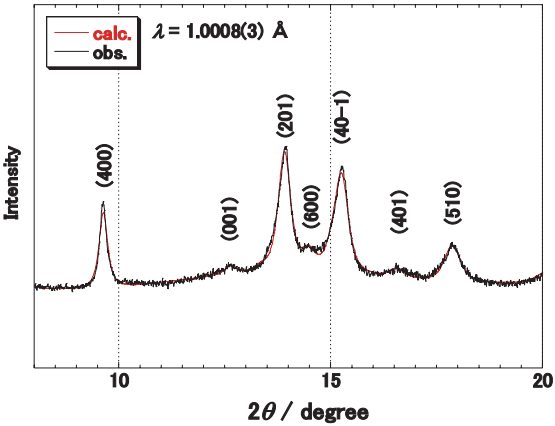


Fig.3 X-ray diffraction pattern of R = -C₃H₇.

Table1 Lattice parameters of R₂dtoaCu.

	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>β</i> / °
R=-C ₂ H ₄ OH	10.022	4.5194	10.1306	102.730
R=-C ₃ H ₇	23.903	4.2714	4.5600	94.823

晶系を斜方晶とすることで格子定数を求めることができた。これ以上の高い対称性では得られた回折パターンを満足させる格子定数は見つからなかった。Fig. 1 に $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_4OH$) における粉末X線回折パターンを Fig. 2, 3 に $R_2dtoaCu$ ($R = -C_3H_7$) における粉末X線回折パターンを示す。また求めた格子定数を Table 1 に示す。これまでに種々の測定結果から得られた構造モデルの知見をもとにして、現在結晶構造解析を行っている。

まとめ

本研究の目的は、プロトン伝導機構・伝導パスを解明するために、良質な回折パターンを得ることを試み、粉末法による結晶構造解析の足がかりをつくることである。本配位高分子は単結晶を作製する事が困難な非晶性配位高分子であるため、単結晶を得ることが困難でありこれまで結晶構造解析を行うことができなかった。しかしながら、拡散法による合成条件を検討した結果、回折ピークの半値幅から見積もった結晶性は劇的な向上をみせ、格子定数を求めることに成功した。現在構造モデルを検討している。

今後の課題

構造モデルの検討により配位高分子におけるプロトン伝導パスやメカニズムの解明が期待される。また、これまでにキャピラリー中に水蒸気を導入して測定した回折パターンは導入前と回折パターンが異なる実験結果が得られている。これは水分子が配位高分子の特定のサイトに吸着していることが考えられ、再現性を含めた実験を検討中である。

参考文献

- [1] Y. Nagao *et al.*, *Synth. Met.*, **133-134** (2003) 431.
- [2] Y. Nagao *et al.*, *Synth. Met.*, **135-136** (2003) 283.
- [3] H. Kitagawa *et al.*, *Inorg. Chem. Commun.*, **6(4)** (2002) 346.
- [4] Y. Nagao *et al.*, *Synth. Met.*, in press.

論文発表状況・特許状況

論文投稿の予定

キーワード

・プロトン伝導

溶液や固体中を陽子が移動すること。水素酸素燃料電池においてプロトン伝導体は固体電解質として重要な役割をになう。