

超プロトン伝導性配位高分子錯体における  
電極触媒作用と結晶構造変化との相関についての研究

**A research on relationship between electrode catalytic reactivity and  
Crystal structure in superprotonic conductive coordination polymers**

山田鉄兵、北川 宏

Teppei Yamada and Hiroshi Kitagawa

九州大学

Kyushu University

シュウ酸鉄 2 水和物が加湿により高いプロトン伝導性を示すことを見出した。そこで湿度によるシュウ酸鉄 2 水和物の構造変化及び水分子の吸着特性について調べるため、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を用い、粉末 X 線回折パターンの測定を行った。粉末 X 線回折パターンから、我々の合成したシュウ酸鉄 2 水和物が、斜方晶系に属することが分かり、加湿により格子がわずかに膨張していることが明らかになった。

Proton conductivity of Ferrous oxalate dihydrate was found to show extremely high at humidified condition. The structural change and absorption mechanism with increase of humidity were investigated by X-ray powder diffraction measurement executed at BL02B2. A crystal system of ferrous oxalate dihydrate was found to be Orthorhombic and peaks in XRD pattern were shifted to lower  $2\theta$ . This mildly suggests that water molecule was absorbed into the compound, which assisted a proton conduction at higher RH.

**背景及び利用目的**

当研究室ではこれまで、ルベアン酸銅を用いた配位高分子が高いプロトン伝導性を示すことを見出してきた。

ルベアン酸銅の構造は、BL02B2 を用いて解析し、銅ダイマーを頂点とする平面格子状に連なった構造を取り、内部に 7 Å 程度の空孔を有すると推測した。さらに水分子の吸着等温線を測定することにより、湿度の上昇に伴って、空孔内に水分子を最大 8 個吸着し、加湿に伴いプロトン伝導性が生じることを見出してきた。<sup>1)3)</sup>

このようにルベアン酸銅のプロトン伝導には水分子の吸着が大きく関与していることが分かっている。しかし、実際に水分子がどのようにプロトン伝導に寄与するかについての情報は得られていない。すなわち水分子同士が水素結合を介してプロトンの授受を行うのか、それとも配位高分子のフレームワークと水分子との間にできた水素結合を介してプロトンの移動が起こるのかを明らかにする必要がある。

さらに、水分子が純水と同様の中性の状態でフレームワーク中に存在するのかについて

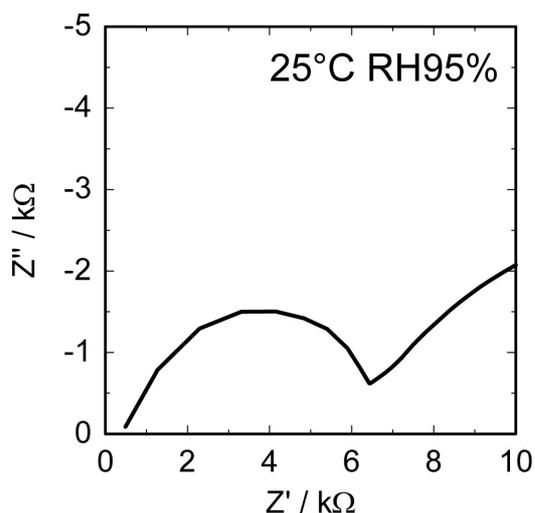


Fig. 1 Complex plane plot of Fe(ox)2H2O at humidified condition.

も考察の必要がある。

我々は最近、ルベアン酸の置換基をカルボン酸に変えた、シュウ酸錯体について、そのプロトン伝導性を調べている。

我々は手始めに、安定なシュウ酸鉄(II)2水和物を合成し、そのプロトン伝導性を測定した。すると、加湿下において高いプロトン伝導性を示すことを見出した (Fig. 1)。

ルベアン酸銅は回折ピークがブロードニングするため、水分子の吸着がX線回折パターンに現れてこなかった。それに対し、シュウ酸鉄2水和物は、X線構造が明らかになっており<sup>4)</sup>、水分子の吸着挙動を、X線回折を通じて正確に理解することが可能になり、プロトン伝導性と水分子の吸着挙動についての知見が得られると期待される。

今回我々は、サンプルの湿度による回折パターンの微小な変化を、放射光を用いた精密X線回折測定により追跡することで、それら吸着挙動を明らかにすることを目的とした。

## 実験方法

測定はBL02B2ラインを用いた。測定波長

はセリアを用いて校正し、0.5422 Å と見積もった。

真空脱気したサンプルと、加湿したサンプルとの構造の違いを明らかにするため、サンプルは0.7mm φのガラスキャピラリーにつめた後、湿度100%の雰囲気下に12時間曝した後、封じ切って測定サンプルとした。

## 結果と考察

得られた回折パターンを Fig. 2 に示す。加湿下と除湿下とでピークの分裂は見られず、シミュレーションとの一致から、ともに Cccm で晶系に変化はないものと考えられる。

また  $2\theta = 7.3^\circ$ 、 $15.6^\circ$  及び  $20.4^\circ$  のピークがブロードニングしているが、これはシュウ酸鉄の一次元鎖間のディスオーダーによるものと推測される。

加湿下の XRD パターンにおけるピークは、除湿下のものに比べ、ピークが高角度側にわずかにシフトしており、加湿により格子が膨らんでいることがわかった (Fig. 3)。加湿により高いプロトン伝導性が現れることと合わ

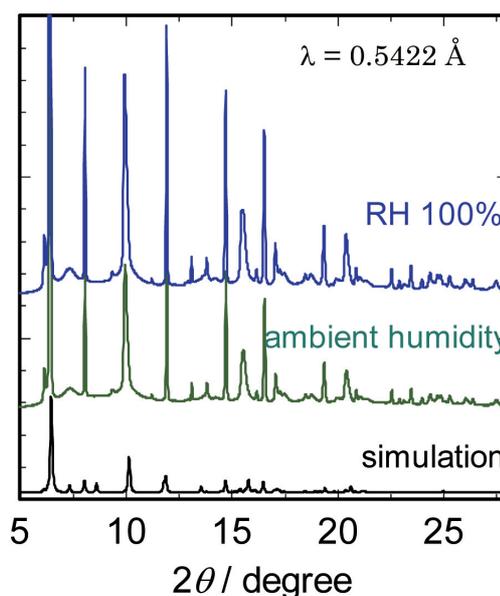


Fig. 2 XRD patterns of Fe(ox)·2H2O at different humidity.

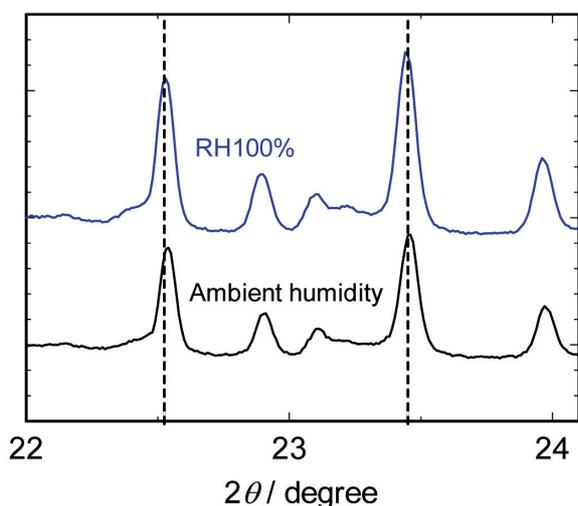


Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Fe(ox)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

せて考えると、結晶格子内に水分子が入り込むことで格子が膨張し、その水分子が伝導に何らかの寄与をしていることが示唆された。

### 結論

加湿下で水分子の挿入によりプロトン伝導性が向上することが示唆された。このことは加湿によりシュウ酸鉄のカラム構造内部に水分子が挿入していること、それがプロトン伝導性と相関がある可能性があることを示唆していると考えられる。

今後は格子の膨張方向と水分子の吸着サイトを確かめ、プロトン伝導パスを確認する。

### 参考文献

- 1) Y. Nagao, R. Ikeda, K. Iijima, T. Kubo, K. Nakasuji and H. Kitagawa, *Synth. Met.* **135-136** (2003), 283.
- 2) Y. Nagao, T. Kubo, K. Nakasuji, R. Ikeda, T. Kojima and H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **154** (2005), 89.
- 3) H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, *Inorg. Chem. Comm.*, **6** (2003), 346.
- 4) R. Deyrieux and A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim.*

*Fr.*, (1969), 2675.

### 特許状況・学会発表等

- [1] Y. Nagao and H. Kitagawa, 化学フロンティア 16 チャンピオンレコードを持つ金属錯体最前線, (2006) 63.
- [2] 山田鉄兵、貞清正彰、北川 宏, 錯体化学討論会.(ポスター)
- [3] T. Yamada and H. Kitagawa, 37th International Conference on Coordination Chemistry (selected oral)
- [4] A. Shigematsu, Teppei Yamada and Hiroshi Kitagawa, International Conference of Synthetic Metals 2006.(Poster session)
- [5] T. Yamada and H. Kitagawa, 10th Asian Conference on Solid State Ionics(Oral)

### キーワード

・ PEFC

Polymer Electrolyte Fuel Cell の略。通常は、Nafion®などのスルホン化ポリマーを用いた高分子のイオン交換膜を電解質膜に用いた燃料電池をさす。

・ 固体プロトン伝導体

上記 PEFC の電解質膜として、固体でありながら内部をプロトンが伝導する固体プロトン伝導体が、薄膜化・高出力化が可能な PEFC 向け電解質膜として期待されている。