

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810047

研究課題名(和文) 200度を超える中温域で高いプロトン伝導能を有する配位高分子の創成

研究課題名(英文) Proton conducting coordination polymer operating over 200 degC

研究代表者

犬飼 宗弘 (Inukai, Munehiro)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60537124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：固体中でプロトンが動くプロトン伝導体は、燃料電池用の固体電解質として期待されている。本事業では、有機物と無機物のハイブリッドである配位高分子に着目して、中温域(200 - 400)で0.1 S/cmを超えるプロトン伝導を示す配位高分子の合成を目標として、耐熱性及びに高い伝導性を有する多孔性配位高分子の合成を研究目的とした。

系統的な合成を行うことで、10を超える新規化合物を得ることができた。そして200 付近で作動する高い耐熱性を有する配位高分子や、170 で0.01 S/cm付近の非常に高い伝導度を示す配位高分子の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)： Proton conductive solids have been attracted for solid electrolyte in fuel cells. In the study, we focused on coordination polymers as a platform for proton conduction under anhydrous intermediated temperature (200-400). We obtained several new proton conducting coordination polymers. Among them, coordination polymers showed high thermal stability up to c.a. 200 or very high proton conductivity (0.01 S/cm)

研究分野：固体イオニクス 固体NMR

キーワード：プロトン伝導体 固体電解質 燃料電池 固体NMR

1. 研究開始当初の背景

固体中でプロトンが動くプロトン伝導体は、燃料電池用の固体電解質として期待されている。これまでに、プロトン伝導体として提案されているのは、低中温域(20 - 200)で伝導を示すナフイオンやリン酸タイプなどの固体高分子タイプと、高温域(400 - 800)で伝導を示すジルコニアなどの酸化物タイプである。

一方、中温域(200 - 400)で高いプロトン伝導を示す電解質は、高い発電効率、耐久性を可能とする固体型燃料電池の電解質として、現在最も研究が望まれている伝導体の一つであるにも関わらず、分子設計が格段に困難なため、材料群が限られている。

2. 研究の目的

本研究では、有機物と無機物のハイブリッドである配位高分子に着目して、中温域(200 - 400)で 10^{-1} S/cm を超えるプロトン伝導を示す配位高分子の合成を目標として、耐熱性及びに高い伝導性を有する多孔性配位高分子の合成を研究目的とした。

3. 研究の方法

金属イオンと有機配位子が自己集合で組み上がる配位高分子に着目した。研究開始時、150 を超える中温域で伝導を示す配位高分子に関する研究例は、皆無であったため、合成の軸となる分子の設計指針が不可欠であった。

代表者らは、「酸化亜鉛」と「イミダゾール(or トリアゾール)」と「リン酸」を乳鉢で数分間混ぜ合わせるだけで、プロトン伝導性の配位高分子が合成できることを明らかにしていた[1]。構成要素にプロトン輸送を担う「アゾ - ル系分子」と「リン酸」を密に含むため、無加湿環境下において高い伝導性を示す。これまでの知見を活用し、[金属イオン, アゾ - ル系分子, リン酸]を基本方針とし、系統的な合成と固体 NMR 解析を含む物性評価を密に連携させながら、以下の項目について研究に取り組んだ。

- (1) 中温域(200-400)で作動する耐熱性に優れたプロトン伝導性配位高分子の合成・評価
- (2) $10^{-1} \sim 10^{-2}$ S/cm の超イオン伝導性を有する多孔性配位高分子の合成

[1] *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9852, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12780

4. 研究成果

- (1) 200 ° の耐熱性を有する配位高分子の合

成と伝導機構の解明

合成指針に従い、酸化亜鉛、5,6-ジメチルベンゾイミダゾール(dmbimH)、リン酸を室温下で固相合成することで、薄いブラウンの粉末を得た。単結晶 X 線構造解析により、得られた粉末の結晶構造から、負電荷に帯びている一次元鎖と正電荷に帯びているゲスト分子 dmbimH_2 から成り立つ $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)(\text{dmbimH}_2)_2$ (ZnP-dmbim) (今後 1 と示す)と決定した(図 1)。一次元鎖は、四面体型 4 配位をしている Zn^{2+} 、単座配位のリン酸基、そして二座配位のリン酸基から構成される $(\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)^{2-})$ 。そして dmbimH_2 は a 軸に沿って π - π スタッキングしており、一次元鎖の間に取り込まれている(図 1a)。 dmbimH_2 は一次元鎖に対して多点の水素結合を有しており、熱安定性が期待できる(図 1b)。

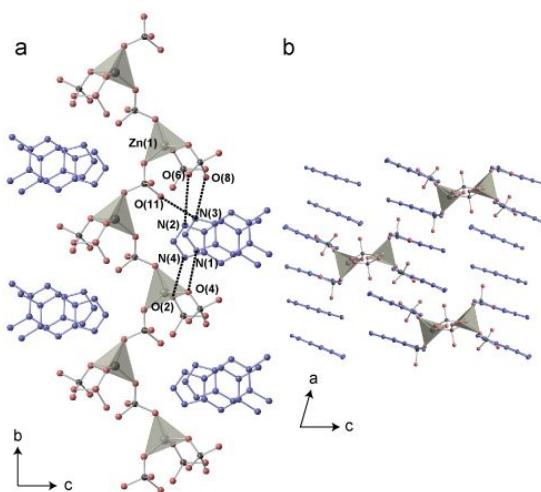


図 1. 1 の結晶構造。

結晶構造の熱安定性を調べるために、温度可変粉末 X 線構造解析 (XRPD) を行った。その結果、1 の XRPD パターンは、25-190 まで変化することはなかった。加えて、熱重量測定および示差走査熱量測定において、200 まで重量減少および吸熱ピークがないことから 1 は 190 まで熱安定性を有することが明らかになった。

実際に、燃料電池の電解質として利用する場合、耐水性も重要な要素の一つである。80 , 80%の恒温加湿器に 1 を一晩入れ、耐水性も評価した。XRPD で結晶構造を確認したところ、パターンの変化はみられず、高い耐水性を有していることが明らかになった。

交流インピーダンス法により、無加湿環境下におけるプロトン伝導度を評価した。図 2a に 1 のアレニウスプロットを示す。1 は 190 C で 0.1 mS/cm のプロトン伝導度を示し、110-190 の温度域における活性化エネルギーは、Grotthus 機構を示唆する 0.66 eV であった。

プロトンが配位高分子内を輸送されているか確認するために、1 のペレットを電解質

とした燃料電池のセル(H₂/air)を組み、開回路電圧を測定した。結果、190 °Cにおいて0.92 Vと理論値(1.1V@190 °C, 1atm)に多少及ばないものの、高い起電力が観測された(図 2b)。1は密な結晶構造であり、fuel crossoverや電極界面で望ましくない反応は起こってないと考えられる。

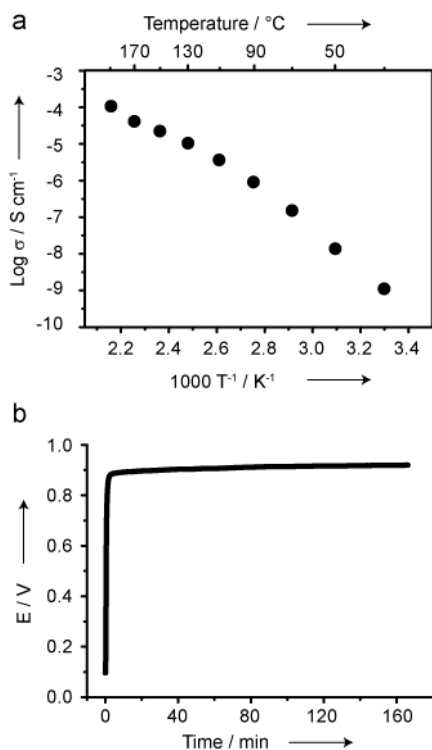


図 2. 1 のプロトン伝導度と開回路電圧。

高い耐熱性を有する配位高分子の合成に成功した。その一方、得られた伝導度 0.1 mS/cm は目的に掲げた値 0.1 S/cm より低い。今後、伝導度を上げる設計指針を立てる上で、プロトン伝導機構の詳細な解明は必要である。X線構造解析と固体 NMR を組み合わせることにより、伝導機構を明らかにした。

図 3a に単座配位のリン酸基から構成されるプロトン輸送経路を示す。O(5)-O(7), O(9)-O(10), O(7)-O(8) はそれぞれ 2.58 Å, 2.55 Å, and 2.52 Å であり、リン酸基のプロトン輸送に適している距離である。

リン酸基の再配向を明らかにするために、リン酸基を重水素化した 1 を用意し、²H 固体 NMR 測定を行った。22 °C から 180 °C までの温度可変 ²H 固体 NMR スペクトルを図 3b に示す。22 °C で測定したスペクトルにおいて、センターに小さいシャープなピーク、そして 123 kHz と 93 kHz に分裂した ²H 固体 NMR 特有の Pake ダブルレットパターンが確認できた。そして温度上昇を伴って、0 ppm のピークは増大し、一方 Pake パターンは減少した。これらの結果は、温度上昇と共に、リン酸基が高速回転していることを示唆している。より詳しく回転を解析するために、プロトン伝導が起きて

いる 130 °C で、単結晶 X 線構造解析も行った。得られた結晶構造において、dmbimH₂ およびリン酸基のディスオーダーは確認できなかった。この結果はリン酸基の静止状態もしくは 3-fold 回転を示唆している。²H 固体 NMR がリン酸基の回転を示唆したことを考慮にいと、0 ppm のピークは高速で 3-fold 回転している単座配位のリン酸基に帰属することができる。以上の議論から、プロトンは 3-fold 回転している単座配位のリン酸基を介して輸送していると結論づけた。

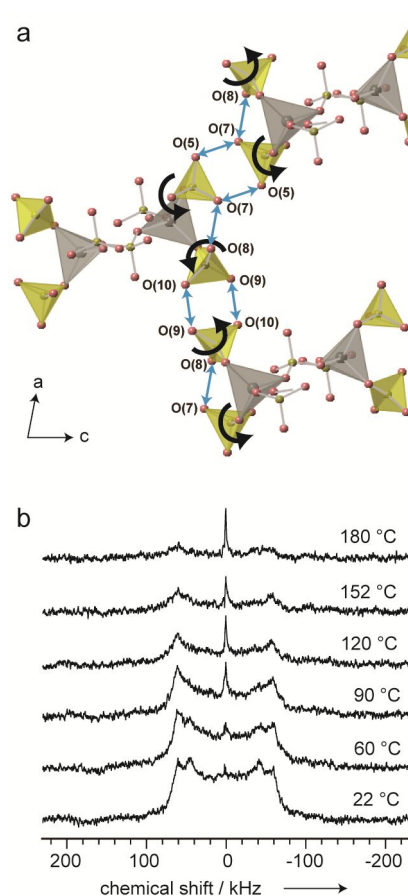


図 3. (a) プロトン輸送経路と、(b) ²H 固体 NMR スペクトル。

(2) 10⁻² S/cm 付近の超イオン伝導性を示す配位高分子の合成

塩化銅二水和物(5 mmol)、イミダゾール(5 mmol)合成溶媒としてアセトニトリル(1 mL)を出発物質として、室温、1 分間の条件で固相合成(乳鉢)を行った。その後、乳鉢にリン酸(85%水溶液、10 mmol)加えて、室温、40 分間の条件で固相合成を行った。得られたブラウン状の粉末をエタノールで洗浄することで、水色の粉末を得た。

単結晶 X 線構造解析により、Cu²⁺, H₂PO₄⁻, Cl⁻イオンから組みあがる一次元鎖と、プロトン化したイミダゾール(1mH₂⁺)から構成される配位高分子 [1mH₂⁺][Cu(H₂PO₄)₂Cl] · H₂O(今

後 2 と示す)であることが明らかとなった(図 4)。

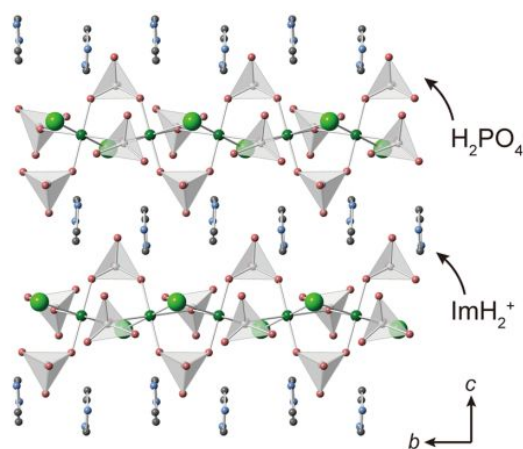


図 4. 2 の結晶構造。

2 のプロトン伝導挙動を明らかにするために、AC インピーダンス測定を行った。図 5 に得られたプロトン伝導度を示す。昇温過程(図 5 の)の 25 において 8×10^{-6} S/cm、130 においても 1.0×10^{-4} S/cm と非常に低い伝導度を示し、目標とする伝導度を得ることができなかった。一方、150 - 170 の温度域では、伝導挙動が大きく変化し 10^{-2} S/cm 付近の目標に近い高い伝導度を示した。CsHPO₄ などの固体酸と並び、中温域、無加湿環境下で最も高いプロトン伝導度である。なにかしらの相転移が起きたと考えられる。冷却過程(図 5 の)においても、その高プロトン伝導相は維持していることが確認できた。得られた高い伝導相が何に起因するのか明らかにするために、詳細な構造解析を行った。

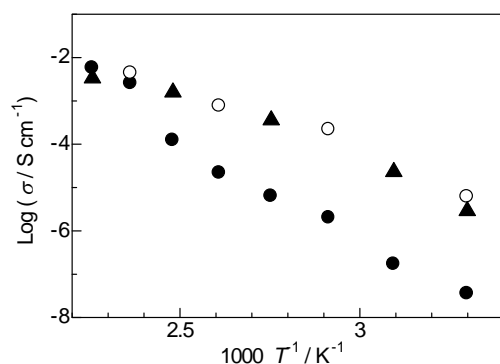


図 5. 2(O,)と 2'()のプロトン伝導度。

2 を窒素フロー下で 170 °C、1 時間の条件で加熱することで、熱処理をした 2(今後 2' と示す)を得た。粉末 X 線構造解析(PXRD)により、異なった結晶構造に転移していることが明らかとなった。また、PXRD のパターンがブロード化しており、結晶性が低くなっていると考えられる。2' のプロトン伝導度を図 5()に示す。結果、2' のプロトン伝導挙動は 2 の伝導挙動(冷却過程)と良く一致してお

り、2' は目的とする高プロトン伝導性錯体であることが明らかとなった。

構造変化により、なぜ高いプロトン伝導を示すのか明らかにすることは、合成の設計指針を得るために、非常に重要である。プロトン伝導機構を考察する上で、鍵となるのは結晶構造である。プロトン伝導度は結晶構造に大きく寄与するためである。しかし 2' は結晶性が低いため、単結晶 X 線構造解析により結晶構造を得ることができなかった。そこで、結晶構造が分かっている 2 から 2' の構造を予想した。

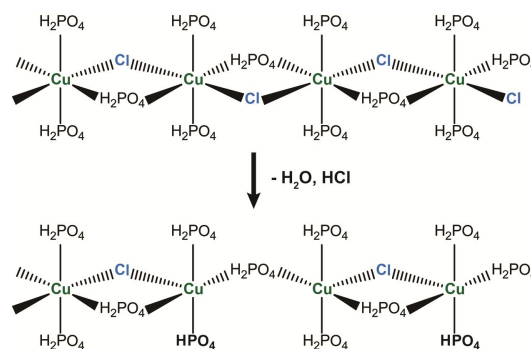


図 6. 構造変化に対する仮説

上記のモデルが適切かどうか確認するために複数の分光測定を行った。X 線光電子分光(XPS)測定により金属イオンの価数を調べた。結果、2' の金属イオンは Cu²⁺ のままであり、構造転移前後において変化は確認できなかった。加えて Cu²⁺ の配位環境を明らかにするために、X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。得られた XAFS スペクトルの動径分布関数は、2、2' とともに非常に似たパターンとなり Cu²⁺ 周りの局所構造が似ていることを示唆している。以上、Cu²⁺ は周りの配位環境を変えることなく、一部の Cl⁻ イオンが欠損していると考えられる(図 6)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

(1). Reversible solid-to-liquid phase transition of coordination polymer crystals

(査読有り)

Daiki Umeyama, Satoshi Horike, Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa
J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 864-870.

(2). Study on a 2D layer coordination framework showing order-to-disorder phase transition by ionothermal synthesis

Wenqian Chen, Satoshi Horike, Munehiro Inukai, Susumu Kitagawa

(査読有り)

Polymer J. 2015, 47, 141-145.

(3). Order-to-disorder structural transformation of a coordination polymer and its influence on proton conduction
Satoshi Horike, Wenqian Chen, Tomoya Itakura, Munehiro Inukai, Daiki Umeyama, Hiroyuki Asakura, Susumu Kitagawa

(査読有り)

Chem. Commun. 2014, 50, 10241-10243.

(4). Template-directed proton conduction pathway in a coordination framework

Munehiro Inukai, Satoshi Horike, Wenqian Chen, Daiki Umeyama, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa

(査読有り)

J. Mater. Chem. A. 2014, 2, 10404-10409.

[学会発表](計 4件)

(1). 第39回固体イオニクス討論会
2013/11/20-22, くまもと県民交流館パレ
ア(熊本県熊本市)

“ゲスト分子が誘起する配位高分子のプロトン輸送能と耐熱性”

犬飼宗弘、堀毛悟史、梅山大樹、北川進

(2). 第52回NMR討論会
2013/11/12-14, 石川県立音楽堂(石川県金沢市)

“イオン伝導性配位高分子の開発と拡散NMR・固体NMRによる伝導機構の解明”

犬飼宗弘、堀毛悟史、上坪祐介、梅山大樹、北川進

(3). 錯体化学会第63回討論会
2013/11/2-4, 琉球大学千原キャンパス(沖縄県中頭郡)

“テンプレート分子の内部配列による配位高分子の高速プロトン輸送能と高耐熱性”

犬飼宗弘、堀毛悟史、Wenqian Chen、梅山大樹、板倉智也、北川進

(4). 第16回超イオン導電体物性研究会
第63回固体イオニクス研究会
2013/7/11-12, 日立市日立シビックセンター(茨城県日立市)

“高耐熱性を示すプロトン伝導性配位高分子の構築”

犬飼宗弘、堀毛悟史、梅山大樹、北川進

6. 研究組織

(1)研究代表者

犬飼 宗弘 (INUKAI, Munehiro)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師