

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620043

研究課題名(和文) 一方向にのみイオン伝導を示す超異方的錯体フレームワークの開発

研究課題名(英文) Construction of crystalline coordination frameworks showing uni-directional ion transport

研究代表者

堀毛 悟史 (Horike, Satoshi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70552652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンと架橋性配位子からなる錯体材料を用い、その結晶構造を制御することによって、内部で一方向にのみイオンが伝導する固体材料の合成を目標とした。

その結果、Zn<sup>2+</sup>イオンからなる一次元鎖状構造に沿ってプロトン(H<sup>+</sup>)が異方的に輸送される現象を見出し、伝導度は10<sup>(-3)</sup> S/cm以上の高い値であった。またこの結晶中にCo<sup>2+</sup>イオンを固溶化させ、一つの結晶の中でZn<sup>2+</sup>イオンとCo<sup>2+</sup>イオンの異なるドメインを有する錯体結晶を合成することができた。このドメイン構造制御により、一方向のみへとイオンが伝導する高次構造の合成が期待される。

研究成果の概要(英文)：We synthesized coordination polymers constructed from metal ions and bridging ligands for solid state ion conductors. Targeted mechanism of ion conductivity is uni-directional ion transport. A coordination polymer from Zn<sup>2+</sup> ion showed highly anisotropic proton transport checked by impedance spectroscopy. The conductivity is above 10<sup>(-3)</sup> S/cm which is on the criteria of application. Doping of Co<sup>2+</sup> ion into the Zn<sup>2+</sup> framework was successful and we were able to control domain structure of Zn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> parts in a single crystal. This would enable to have uni-directional ion transportation.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 イオン伝導体 配位高分子

### 1. 研究開始当初の背景

固体イオン伝導体は基礎・応用両面から盛んに研究がなされてきた。この分野において近年、金属イオンと架橋性配位子から組み上がる錯体骨格結晶(以後、錯体結晶)を用いた新たなイオン伝導体の報告が増えている。一般的にイオン伝導体の材料化学は、どれだけ高いイオン伝導度を持つかということが絶対的な一つの基準であり、錯体を用いたイオン伝導体においてもそれは例外ではない。しかし錯体の持つ高い分子設計性を利用すれば、高伝導度という目標以外に様々なイオン伝導挙動の制御が期待でき、新たな機能発現を狙える。

### 2. 研究の目的

本研究ではバルクの結晶性イオン伝導体において、構造中で「一方向」にしかイオンが伝導しない材料を、錯体結晶を用いて実現することを目的とした。これはある方向の向きにのみイオンが輸送され、逆輸送は起こらない。これまで、低次元構造中でイオンが行き来するものはあるが、このような一方向: Unidirectional な伝導挙動を示す化合物はない。結晶とは長期的な規則性を持つため一見、相反する分子設計であるが、もし実現できれば、イオン勾配を持つ新たな固体材料として、またイオンポンプのような生体系への物質展開が期待できる。具体的には結晶内部の一方向のみにプロトン( $H^+$ )が輸送される系の構築を目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究は結晶中のイオンホッピングを担うサイトの静電ポテンシャルに傾斜をつけ、一方向伝導を二年間で実現するため、大きく以下の点について錯体の構造設計と合成を行った。

(1) 構造中に一次元のイオン伝導パスを持つ錯体の系統的合成

(2) 上記錯体の配位子の修飾法による、結晶構造の傾斜化・階層化

これまで蓄えてきた亜鉛イオン( $Zn^{2+}$ )からなるプロトン伝導性錯体結晶を足がかりに検討を行った。また一方向の伝導挙動の評価はこれまでの誘電測定のみでは不可能であり、分光・顕微鏡測定と単結晶を利用した異方性伝導測定を併用した。

### 4. 研究成果

まずは上記(1)にあるように、一次元方向に $H^+$ が伝導する錯体結晶の合成を行った。様々な金属イオンとプロトン性架橋性配位子の組み合わせを検討したところ、いくつか目的に合致する化合物を合成した。 $Zn^{2+}$ イオンとベンズイミダゾールおよび $H_2PO_4^-$ イオンからなる錯体結晶は $Zn^{2+}$ イオンと $H_2PO_4^-$ から一次元鎖状構造が組みあがり、その鎖間にベンズイミダゾールが取り込まれる構造を有している。本化合物は一次元鎖に沿ってプロ

トンが高速輸送できることを交流インピーダンス測定から明らかとした。そのプロトン伝導度は $140$  で  $10^{-3} S cm^{-1}$  以上であり、高い値を有する。一次元的にプロトンが輸送される挙動は単結晶を用いた伝導度評価によって行い、一次元鎖に沿った高い異方性を確認している。

他にも $Cu^{2+}$ イオン、イミダゾール、リン酸アニオンからなる系において、一次元的にプロトンが輸送される構造をいくつか合成することに成功した。

次に $Zn^{2+}$ ベンズイミダゾールを基盤とし、目標(2)に示すように、伝導に一方向性を持たせるかの検討を行った。一つの方策として $Zn^{2+}$ イオン以外の様々な金属イオンを用いた同型の結晶構造を作ることにより、その結晶構造中で異なる金属イオンを固溶化する方法を検討した。各種合成条件を検討し、 $Zn^{2+}$ イオンの代わりに $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ の各イオンで同様の構造を合成できることを示した。興味深いことに、プロトン伝導度は用いる金属イオンに大きく依存しており、例えば $Co^{2+}$ イオン、ベンズイミダゾール、リン酸アニオンからなる錯体結晶は $140$  で  $10^{-6} S cm^{-1}$  と、 $Zn^{2+}$ イオンからなる構造と比べ同じ温度で3桁も伝導度が小さいことが分かっている。

以上の結果から同様の結晶構造を有していても金属イオンの違いによってプロトン伝導度を変えられることが分かったため、バルク結晶中で二種類(あるいは三種類以上)の金属イオンを固溶化させることを検討した。 $Zn^{2+}$ イオンと $Co^{2+}$ イオンを1:1で均一に固溶化した結晶を合成するため各種検討したところ、固相(乾式)ボールミル法を用いたときに各金属イオンが分散された全率固溶型の固溶体が合成できることがわかった。また他の金属イオンにおいても同様の手法で固溶化が可能であり、バルクのプロトン伝導特性はその金属イオンの種類に依存することが確かめられた。ただ $Co^{2+}$ イオンの含有率がある程度の量を超えると、バルクのプロトン伝導度はほぼ $Co^{2+}$ イオンのみの化合物と同様となり、固溶体ではあるものの、伝導特性は $Co^{2+}$ イオン化合物に引きずられやすいことが分かった。

上記実験により異なる金属イオンの固溶体は合成できることが示されたが、ボールミル法では結晶中の金属イオンの分布に傾斜をつけることはできないため、液相法による金属イオン置換を検討した。すなわち $Zn^{2+}$ 化合物の結晶を用い、濃度の高い $Co^{2+}$ イオン溶液に含浸させることによって溶液中で結晶内部の金属イオンを置換、固溶させる。これにより結晶外部は $Co^{2+}$ イオンリッチな相を持ち、内部は $Zn^{2+}$ イオンリッチな相を有するコアシェルのような傾斜型の固溶体を合成ができていると考えている。この得られた結晶の詳細な構造およびプロトン伝導特性の検討は現在実施中であるが、これまでの検討で

得られた

(1) 一次元鎖上で高速、異法的にプロトン伝導を示す錯体結晶構造

(2) 異なる金属イオンを固溶化させたプロトン伝導性錯体結晶の合成

(3) 上記金属イオンの結晶中の存在率(ドメイン構造)を制御する手法

この3点により、得られた錯体結晶は少なくともあるドメインでは一方向的なプロトン伝導が起こりうると考えられる。現在、上記 Zn-Co 系プロトン伝導性錯体のより大きな単結晶合成、および一方向プロトン伝導特性を評価するための測定装置改良を進めている。評価に関しては単結晶の軸を変化させた二端子インピーダンス測定法はすでに立ち上げ、また交流ではなく直流で結晶中のイオンの移動を(電極による分極の影響も含めた)観察するシステムを立ち上げている。

#### 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8件)

1. Daiki Umeyama, Satoshi Horike, Munehiro Inukai, Susumu Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 135, 11345-11350 (2013).
2. Wenqian Chen, Satoshi Horike, Munehiro Inukai, Susumu Kitagawa, Polymer J., 47, 141-145 (2014).
3. Satoshi Horike, Wenqian Chen, Tomoya Itakura, Munehiro Inukai, Daiki Umeyama, Hiroyuki Asakura, Susumu Kitagawa, Chem. Commun., 50, 10241-10243 (2014).
4. Kanokwan Kongpatpanich, Satoshi Horike, Masayuki Sugimoto, Tomohiro Fukushima, Daiki Umeyama, Yosuke Tsutsumi, Susumu Kitagawa, Inorg. Chem., 53, 9870-9875 (2014).
5. Kanokwan Kongpatpanich, Satoshi Horike, Masayuki Sugimoto, Shinji Kitao, Makoto Seto, Susumu Kitagawa, Chem. Commun., 50, 2292-2294 (2014).
6. Daiki Umeyama, Satoshi Horike, Cedric Tassel, Hiroshi Kageyama, Yuji Higo, Keisuke Hagi, Naoki Ogiwara, Susumu Kitagawa, APL Mater., 2, 124401 (2014).
7. Daiki Umeyama, Satoshi Horike, Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 137, 864-870 (2015).
8. Yuichi Fujiwara, Satoshi Horike, Kanokwan Kongpatpanich, Takashi Sugiyama, Norio Tabori, Hiroto Nishihara, Susumu Kitagawa, Inorg.

Chem. Front., 2, 473-476 (2015).

[学会発表](計13件)

1. Satoshi Horike, "Anhydrous Proton Conductive Coordination Frameworks", 1st MOF Young Investigators' Symposium, Shanghai, China, May 12, 2013.
2. Satoshi Horike, "Design of Soft Coordination Frameworks for Ion Conducting Material", International Union of Materials Research Societies - The IUMRS International Conference in Asia 2014, Fukuoka, Japan, August 27, 2014.
3. Satoshi Horike, "Protonic Molecular Motions in Coordination Frameworks", Solid State Protonic Conductors - 17, Seoul, Korea, September 15, 2014.
4. Satoshi Horike, "Melting MOFs: Their Dynamics and Ionic Transport", 4th International Conference on Metal Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Kobe, Japan, September 30, 2014.
5. Satoshi Horike, "Gas Separation and Ion Transport of Porous Coordination Polymers", 249th ACS National Meeting & Exposition, Denver, USA, March 22, 2015.
6. Satoshi Horike, "Control of Proton Transport in Coordination Frameworks", The 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), Jeju, Korea, November 6, 2013
7. 堀毛悟史, "イオン伝導機能を埋め込んだ錯体フレームワークの合成とその多様性", 分子科学研究所, 名古屋, 2013年7月11日.
8. 堀毛悟史, "錯体結晶のダイナミクスが生み出すイオン伝導機能", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 長野, 2013年9月2日.
9. 堀毛悟史, "配位高分子のダイナミクスの理解と制御による機能創製", 第63回錯体化学討論会, 沖縄, 2013年11月4日.
10. 堀毛悟史, "動的な錯体フレームワークの合成法の開拓と材料展開", 日本化学会年会第93春季年会, 滋賀, 2014年3月30日.
11. 堀毛悟史, "Movable Ions in Coordination Frameworks - Crystal and Amorphous Views", 錯体化学会第64回討論会, 東京, 2014年9月18日
12. 堀毛悟史, "リン酸カルシウムに倣うMOFのアモルファス - 結晶相転移", 第63回高分子討論会, 長崎, 2014年9月25日.

13. 堀毛 悟史, “ Ion Conductive Coordination Frameworks: Their Ion Transport Mechanism and Application ”, 日本化学会第 95 春季年会, 千葉, 2015 年 3 月 27 日.

研究者番号 : 20646765

(2)研究分担者  
犬飼宗弘 (徳島大学大学院・ソシオテクノサイエンス研究部・講師)

〔図書〕(計 3 件)

研究者番号 : 60537124

1. 堀毛悟史, 北川 進, “ 多孔性金属錯体が生み出す研究開発テーマとその可能性 ”, 研究開発リーダー, 10, 36-41 (2013).
2. 堀毛悟史, “ 配位高分子のダイナミクスの理解と制御による機能創製 ”, Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry, 63, 38-45 (2014).
3. 堀毛悟史, 北川 進, “ 錯体結晶を用いた燃料電池電解質 ”, 次世代燃料電池開発の最前線, 監修/菊地隆司, pp. 98-106, シーエムシー出版 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/kitagawa-lab/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

堀毛悟史 (京都大学大学院・工学研究科・助教)

研究者番号 : 70552652

(2)研究分担者

Foo Maw Lin (東京大学大学院・理学研究科・特任助教)