

超プロトン伝導性配位高分子錯体における
水素ドーピングによる結晶構造変化の研究

**A study on structural changes with hydrogen doping in fast
proton-conductive coordination polymers**

長尾祐樹^a、山田鉄兵^a、山内美穂^a、北川 宏^a、加藤健一^b、高田昌樹^b
Yuki NAGAO^a, Teppei YAMADA^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いて、発生期水素による水素ドーピングによる配位高分子の結晶構造変化について検討を行うために、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を使って、X線回折測定を行った。また、水分子増加による結晶構造変化についても検討を行った。その結果、発生期水素による水素ドーピングを20時間行った際には、粉末X線回折測定の結果を検討する限り、配位高分子の結晶構造は変化しないことが明らかとなった。また、水分子増加による結晶構造変化に関しては、回折パターンの強度変化が観測された。この原因の一つの可能性として、水分子は特定のサイトに吸着していることが示唆される。

We studied the structural change with hydrogen doping or water uptake in fast proton-conductive coordination polymers by analysis of the X-ray diffraction patterns. Very little change in the X-ray diffraction pattern for the coordination polymers was found with hydrogen doping (20 hours), however, the intensities in X-ray diffraction patterns were observed to change with water uptake. This result indicates that the water molecule adsorb in the specific sites in micropores.

背景と研究目的

燃料電池の固体電解質として用いられている Nafion[®]や金属酸化物は、プロトン伝導に関する多くの研究がなされているが、プロトン-電子相互作用を高速プロトン輸送に適した研究例は少ない。そこで本研究では、 π 共役系配位子とレドックス活性を有し、高

い設計性と規則性を兼ね備えた配位高分子に着目した。高い設計性を有する配位高分子では、プロトン-電子相互作用や酸解離定数、キャリア数、骨格の疎水性や親水性、水分子クラスターのサイズや次元性、水素結合の強弱を制御できる。これらの観点から、配位には π 共役酸塩基性を示すジチオオキサミ

ド系架橋配位子 (R_2dtoaH_2 ($R_2dtoa =$ dithiooxamidato anion, $R =$ 置換基))を用いた。この配位子を用いた銅配位高分子は非晶質な配位高分子ではあるが、室温において極めて高いプロトン伝導性を示すことが明らかとなった。また、配位高分子が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。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。そこで本研究では、発生期水素による水素ドーピングによる配位高分子の構造変化について粉末X線回折測定により検討を行うことを目的とした。また、プロトン伝導において重要な役割を担う含有水分子に関して、含有水分子数増加による配位高分子の構造変化についても検討を行った。

実験・解析方法

SPring-8 における放射光による粉末X線回折測定の際には、試料は前もって発生期水素を発生させながら 0, 3, 20 時間反応させたものをそれぞれ 0.3 mm ϕ のガラスキャピラリーに封入して測定した。また、それとは別に発生期水素には曝さずに、試料を相対湿度 (RH) = 30, 100 % 雰囲気にしたものを、ガラスキャピラリーに封入して測定した。実験はビームライン BL02B2 においてラージデバイス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 0.5016(1), 0.51180(1) Å を用いた。

結果・考察

Fig. 1 に水素ドーピング前後の $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_4OH$) における粉末X線回折パターンを示す。diff. は水素ドーピング前の回折パターン (0 h) を基準として回折パターンの差をとったものである。得られた回折パターンは水素ドーピング前後でほとんど変化は見られず、水素ドーピング後も結晶構造は維持されることが示唆された。

また Fig. 2 に RH = 30, 100 % 雰囲気にした試料の X 線回折パターン (赤、黒) とその差 (青) を示す。RH の増加により $2\theta = 7.4^\circ$ に

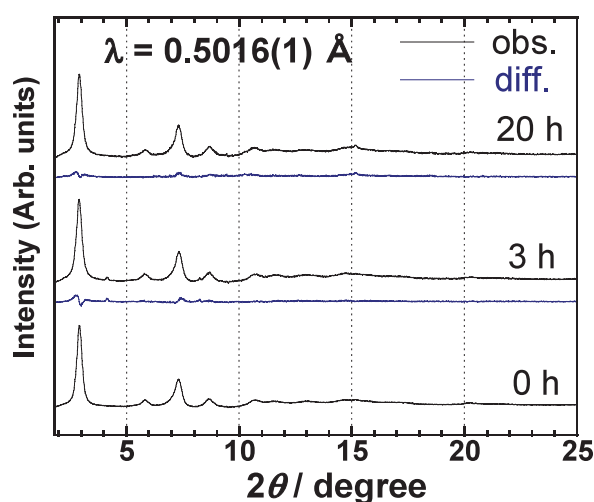


Fig.1 X-ray diffraction patterns and their differences in $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_4OH$).

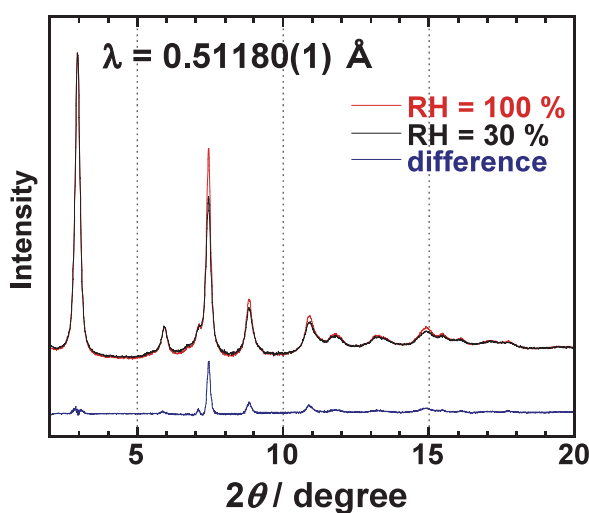


Fig.2 X-ray diffraction patterns under different relative humidity in $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_4OH$).

おけるピーク強度が増加することが明らかとなった。RHが増加すると含有水分子数が増加することから、配位高分子内の水分子はランダムに吸着されるのではなく、特定のサイトに吸着することが示唆された。このため、銅ダイマーあたり1個の水分子が含有することで急激にプロトン伝導率が増加する原因として、細孔中に水分子が含有し、プロトン伝導パスを形成していることが示唆された。

まとめ

本研究において見出された実験結果は、発生期水素による水素ドーピングによっても配位高分子の結晶構造は維持されること、また、配位高分子内の水分子はランダムに吸着されるのではなく、特定のサイトに吸着されることが示唆された。この水分子はプロトン伝導パスとして重要な役割を演じている可能性がある。

今後の課題

配位高分子の結晶構造は水素ドーピングによっても維持されることから、銅イオン周りの局所構造変化を調べるために、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)測定による検討が必要である。また、今回 $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_4OH$) において検討を行ったが、置換基の親水性、疎水性による配位高分子内の水分子の吸着挙動についてはほとんどわかっていない。このため、疎水性置換基を持つ $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_5$) において同様な検討を行うことにより、これまで明らかでなかった配位高分子中の含有水分子の役割を詳細に議論できると思われる。

参考文献

- [1] Y. Nagao et al., *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, **79** (2002) 89-94.
- [2] Y. Nagao et al., *Synth. Met.* **133-134** (2003) 431-432.
- [3] Y. Nagao et al., *Synth. Met.* **135-136** (2003) 283-285.
- [4] Y. Nagao et al., *Synth. Met.* **154** (2005) 89-92.