

**立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)**

**大学院学生研究**

**2015年度研究成果報告書**

<b>研究科名</b>	立教大学大学院 理学 研究科 化学 専攻		
<b>研究代表者</b> (2016年3月現在のものを記入)	在籍研究科・専攻・学年		氏名
	理学研究科 化学専攻博士後期課程1年	田中 李叶子	印
<b>指導教員</b>	所属・職名		氏名
	理学部化学科 教授	松下 信之	印
<b>自然・人文・社会の別</b>	<input checked="" type="radio"/> 自然 ・ <input type="radio"/> 人文 ・ <input type="radio"/> 社会	<b>個人・共同の別</b>	<input checked="" type="radio"/> 個人 ・ <input type="radio"/> 共同 名
<b>研究課題</b>	金属錯体固体酸におけるプロトン伝導性		
<b>研究組織</b> (研究代表者・共同研究者) ※2016年3月現在のものを記入	在籍研究科・専攻・学年		氏名
	理学研究科 化学専攻博士後期課程1年	田中 李叶子	
<b>研究期間</b>	2015 年度		
<b>研究経費</b> (1円単位)	(支出金額) 499,967円 / (採択金額) 500,000円		

**研究の概要** (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

近年、環境問題やエネルギー問題の観点から水素燃料電池が注目されてきた。プロトン伝導体は水素燃料電池の固体電解質として用いられており、電池の能率を上げるためにはより高い伝導性を示すプロトン伝導体の構築が必要不可欠である。

本研究では  $H[ML_6]$  又は  $HA[ML_6]$  (H: プロトン, A: 陽イオン, M: 金属イオン, L: 配位子) という一般式で書けるような、孤立し、遊離したプロトンを含む金属錯体固体酸に着目し、プロトン伝導体としての性質の解明を目指した。

**キーワード** (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[ プロトン伝導性 ] [ 結晶構造解析 ] [ 金属錯体 ]

## 研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

## 《研究背景》

水素燃料電池の固体電解質であるプロトン伝導体について、近年盛んに研究が行われている。これまでに報告されているプロトン伝導キャリアにはオキソニウムイオンや水分子などがあるが、本研究ではこれまでに報告の無い、孤立・遊離したプロトンに着目をした。ヘキサシアニド鉄(II)錯体と孤立・遊離したプロトンからなる金属錯体固体酸の存在が過去に報告されているので、これを基にして新たな金属錯体固体酸を合成し、プロトン伝導体特性の解明を目指した。

## 《湿度によってプロトン伝導キャリアが異なる金属錯体固体酸の構築》

ヘキサシアニド鉄(II)錯体と有機カチオンを酸性条件下で混ぜ合わせることで得られた紫色粉末が、シリカゲルで乾燥することで茶色粉末に変化することを発見した。この色変化は水分子の脱着が関与していると考えられることから、湿度によってプロトン伝導度、伝導キャリアが異なるプロトン伝導体としての物性が期待できる。そこでその詳細を調べた。

## ・ 紫色粉末の単結晶 X 線構造解析

紫色粉末の再結晶によって単結晶を作成し、単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、紫色粉末には鉄錯体と有機カチオンのほかに、オキソニウムイオン( $\text{H}_3\text{O}^+$ )が 2 つ含まれていることが分かった。

## ・ 熱重量分析

紫色粉末の熱重量分析を行うと、加熱によって水分子 2 つ相当の重量減少が見られた。測定後のサンプルは茶色をしており、紫色粉末をシリカゲルで乾燥した茶色粉末と同等であることが分かった。今度は茶色粉末を加湿すると、水分子 2 つ相当の重量増加が見られ、粉末色は紫色に戻った。従って、加湿・乾燥による水分子の出入りによって可逆的に紫色粉末と茶色粉末とを変化することが明らかとなった。加えて、紫色粉末にはオキソニウムイオンが含まれているため、これから水分子が抜けた茶色粉末には孤立・遊離したプロトンが含まれている可能性が示唆された。

## ・ 茶色粉末の粉末 X 線構造解析

茶色粉末からは単結晶を得ることが出来なかったため、粉末 X 線構造解析を行った。その結果、茶色粉末には鉄錯体と有機カチオンのみが含まれ、他に水分子やオキソニウムイオン等は含まれないという組成で解析することが出来た。しかしながら、この組成では電荷のバランスが合わず、有機カチオンの他にカチオンが存在する必要がある。そこで結晶構造を精査すると、紫色粉末では見られなかった鉄錯体のシアノ基同士が近接している(2.6 Å 程度)箇所があった。X 線による構造解析では水素原子の位置を決定することは出来ないが、孤立・遊離したプロトンは他の分子と水素結合を形成しているはずなので、このシアノ基同士が近接した箇所に存在する可能性が高い。加えて、この箇所にプロトンが存在すると仮定して組成を考えると電荷のバランスが合うことから、熱重量分析結果と併せて考えても確実に孤立・遊離したプロトンが存在すると言える。

以上より、加湿・乾燥によって可逆的にオキソニウムイオンを含む紫色粉末と孤立・遊離したプロトンを含む茶色粉末とを変化することが明らかとなった。孤立したプロトンもオキソニウムイオンも共にプロトン伝導キャリアと成り得ることから、湿度によって伝導キャリアが変化し、それに伴って伝導挙動も変化する可能性のある物質を構築することが出来た。

## 研究成果の概要 つづき

## 《孤立・遊離したプロトンとオキソニウムイオンを含む橙色粉末のプロトン伝導性》

前述の紫色粉末とは異なる有機カチオンとヘキサシアニド鉄(II)錯体、そしてオキソニウムイオンと孤立・遊離したプロトンを含む橙色粉末を合成し、プロトン伝導性を調べた。

## ・インピーダンス測定

錠剤成形した橙色粉末に交流電圧 1 V を印加し、周波数 1 Hz ~ 1 MHz、温度 220 ~ 320 K で交流インピーダンス測定を行った。その結果、伝導度に周波数依存性が見られたことから、橙色粉末が電気伝導ではなくイオン伝導を示すことが示唆された。また伝導度には温度依存性が見られ、高温になるにつれて伝導度は向上した。しかしながら最も伝導度が高かった 320 K におけるイオン伝導度は  $1.03 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$  であり、橙色粉末は期待したような高伝導性を示さないことが分かった。興味深いことに、伝導度のアレニウスプロットをとると、室温以下と室温以上で傾き、つまりは活性化エネルギーが大きく異なることが分かり、温度範囲によって伝導機構、或いは伝導キャリアが異なることが示唆された。

## ・固体プロトン NMR 測定

橙色粉末中におけるプロトンの運動を調べるために、固体プロトン NMR 測定を 294 ~ 380 K の温度範囲で行った。すると、オキソニウムイオンと孤立・遊離したプロトンの両方の水素の運動が観測され、橙色粉末がイオン伝導ではなく、プロトン伝導を示すことが明らかとなった。さらに、温度上昇に伴ってオキソニウムイオンに帰属できるシグナルの強度増加が見られ、温度が上がるにつれて回転運動をしているオキソニウムイオンの数が増えることが分かった。従って、インピーダンス測定によるアレニウスプロットの傾きの変化は、室温以下では回転運動をしているオキソニウムイオンの数が少ないが、室温以上に加熱すると大幅に増加するために伝導度が向上することに由来することが明らかになった。

## ・結晶構造からの考察

以上に述べたように、橙色粉末は孤立・遊離したプロトンとオキソニウムイオンの両方が伝導キャリアとして働き、プロトン伝導を示すことが分かったが、その伝導度は期待したほど高い値をとらなかった。この原因を結晶構造から考察すると、まず孤立・遊離したプロトンは隣接したヘキサシアニド鉄(II)錯体同士の間位置していると考えられる。しかしながら、このようなプロトンが存在するサイトは結晶中で連続しておらず、長距離の伝導パスが構築出来ないことから高い伝導性を示さなかったと推察できる。同様にオキソニウムイオンも、周囲に鉄錯体と水分子が存在するので回転運動をしても水素結合的には安定に存在できるが、伝導パスが短い。プロトン伝導性について多く報告されている配位高分子などは、高分子という特徴から長距離の伝導パスを構築しやすいが、金属錯体固体酸などの分子性結晶は構築しにくい。従って伝導キャリアだけではなく、どのようにプロトン伝導パスをデザイン、構築するかが高プロトン伝導性の金属錯体固体酸を作るために必要であることが分かった。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

④ その他 (学会発表)

- ・ ○田中李叶子,森本正和,松下信之,「オキソニウムイオンを含む電荷移動鉄錯体のベイポクロミズムとプロトン伝導性」,1P040, 第9回分子科学討論会 2015, 2015年9月16-19日(東京)
- ・ ○田中李叶子,松下信之,「オキソニウムイオンを含むヘキサシアニド鉄(II)錯体電荷移動塩の外部刺激による色変化と結晶構造」,1PA-16, 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月21-23日(奈良)
- ・ ○田中李叶子,松下信之,結晶学会年会,「ビピリジン骨格を有する有機アクセプター分子と鉄錯体ドナーからなる新規電荷移動塩の構築と結晶構造」,PB-012, 2015年10月17,18日(大阪)
- ・ ○田中李叶子,岡澤厚,小島憲道,松下信之,「ジヒドロビピリジニウムと鉄錯体からなる電荷移動塩の酸蒸気によるベイポクロミズム」,OC605, 第24回有機結晶シンポジウム, 2015年11月1-3日(広島)
- ・ ○田中李叶子,松下信之,「Acid-induced vapochromism on a charge-transfer salt composed of an organic acceptor and an iron(II) complex」,INOR 594, 環太平洋国際化学会議, 2015年12月15-20日(ハワイ)
- ・ ○田中李叶子,松下信之,「鉄錯体電子ドナーとジヒドロビピリジニウムからなる電荷移動塩の相変化」,3PA-046,日本化学会第96春季年会, 2016年3月24-27日(京都)