

# 錯体の持つナノ細孔を利用した 中温作動型プロトン伝導体の開発

## Development of Proton Conductive Hybrids with Porous Coordination Polymers Under Anhydrous Working Condition

京都大学工学研究科 合成・生物化学専攻 助教 堀毛 悟史

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering,  
Kyoto University, Satoshi Horike

### 1. 緒言

固体中においてプロトン ( $H^+$ ) が流れるプロトン伝導体は、燃料電池の固体電解質への応用や、ガス分離材料あるいはセンサーへの応用が期待される。固体は原子同士が密にパッキングするため、その内部をイオン（ここではプロトン）を自由に移動・輸送させるためには固体の構造に何らかのプロトン伝導パスを設計しなければならない。これまでパーフルオロスルホン酸ポリマーやベンズイミダゾールなどの有機ポリマーや、各種酸化物などがプロトン伝導体として盛んに研究されている。有機ポリマーの多くは高湿度下、あるいは100度付近までの利用が主であり、また酸化物系化合物はプロトン伝導を示す温度が高温であり、それら作動温度を改良させる試みがなされている<sup>[1]</sup>。

特に100度以上（～300度）の中温度領域、湿度ゼロの環境下において良好に作動するプロトン伝導体の創出は強く望まれている。我々はこのような課題に対して、新たな固体材料：多

孔性錯体を利用することを検討している。多孔性錯体は金属イオンと架橋性の有機配位子を自己集合的に反応させて得られる集積型の錯体であり、金属イオンと配位子の結合様式によって固体構造中にナノ細孔を作ることができる (Figure 1)<sup>[2]</sup>。プロトン伝導体の合成において多孔性錯体を用いる利点としては、

- ① 様々な結晶構造をデザインでき、特に細孔径や固体表面の化学特性を制御できる
- ② 熱的に300～500度まで安定であるものが多い
- ③ 合成が簡便であり、収率も高い

等が挙げられる。これら特性を利用し、100度以上の温度領域でプロトン伝導機能を発現する複合体の合成を行った。用いた手法としては、上記特徴を持つ多孔性錯体のナノ細孔中にプロトン伝導能を示す有機化合物（イミダゾールをはじめとする含窒素ヘテロ環化合物）を導入し、細孔の空間内で分散させることによって伝導能の発現を試みた。

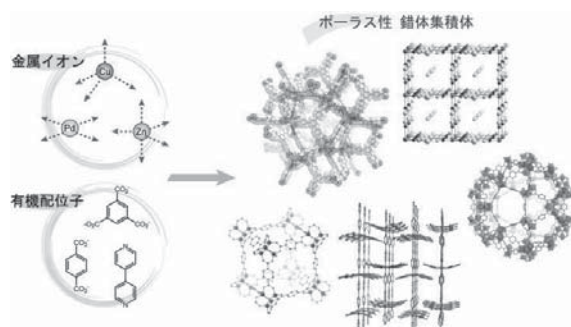


Figure 1. 金属イオンと架橋性有機配位子からなる多孔性錯体の合成スキーム図。

### 2. 実験

多孔性錯体として、アルミニウムイオンと1,4-ナフタレンジカルボン酸からなる化合物 [Al (1,4-ndc) (OH)] (1; 1,4-ndc = 1,4-naphthalenedicarboxylate) を用いた。合成は硝酸アルミニウム四水和物 (1.87 g, 4.0 mmol) と1,4-ナフタレンジカルボン酸 (0.54 g, 2.5 mmol) を水 (50 mL) 中において180度1日間、水熱反応させることによって行った。得られた1の白色粉末は濾過した後、水、メタノー

ルで洗浄することによって精製した。また本化合物 1 の同定は粉末 X 線回折測定、IR、TGA、元素分析によって行った<sup>[3]</sup>。

つぎにプロトン伝導能を持つ有機分子として、ヒスタミンを選定し、1 中への導入を行った。1 (94 mg, 0.35 mmol) とヒスタミン (58 mg, 0.53 mmol) をトルエン (3 mL) 中に導入し、得られた懸濁溶液を 30 分間攪拌したのち、ゆっくりとトルエンを減圧下にて除去することによって取り除き、ヒスタミンが 1 の細孔中に導入された複合体 1-His を得た。

また固体 <sup>1</sup>H NMR 測定用の 1d ([Al (1,4-ndc-d<sub>6</sub>) (OH)]<sub>3</sub>) の合成は次のようにして行なった。まず 1,4-ナフタレンジカルボン酸 (1.08 g, 5 mmol) を Pd 担持活性炭触媒 (50 mg) の存在下、重水中 (50 mL) にて 250 度で 15 時間水熱反応させることにより、プロトンがすべて重水素化した 1,4-ナフタレンジカルボン酸-d<sub>6</sub> を合成した。この 1,4-ナフタレンジカルボン酸-d<sub>6</sub> を用い、1 の合成法と同様の反応を行うことにより、1d を得た。

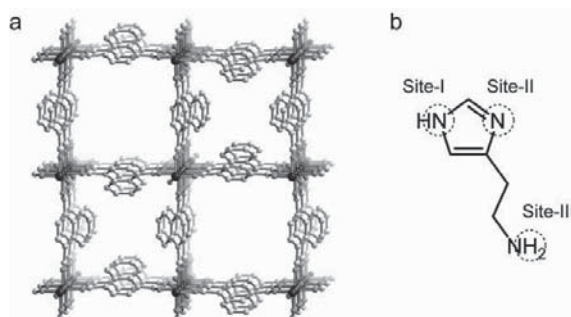


Figure .2 (a) 多孔性錯体 1 の結晶構造図。  
(b) ヒスタミンの構造およびプロトン授受サイト。

### 3. 結果と考察

1 は Figure 2a に示すように結晶構造中に約 1 nm の細孔径を持つ一次元チャンネルを有し、TGA 測定より 500 度付近まで構造が安定であることが確認された。ヒスタミン (Figure 2b) と複合化した 1-His において粉末 X 線回折測定より、複合化後ももとの 1 の結晶構造を変化がないことを確認し、また TGA 測定より、30 重量パーセントのヒスタミンが 1 中に取り込ま

れていることがわかった。この値は同様の手法においてイミダゾールを導入した場合と比べ、モル比で 2 倍以上高く、ヒスタミンが 1 の細孔内部で高密度に分散していることを示唆している。ヒスタミン分子は Figure 2b に示すように、三種類のプロトン授受サイトを有しており、分子間水素結合もイミダゾールより強く発現すると考えられる。

1 と 1-His の両サンプルにおいて、ミクロ孔の有無を確認するため、195 K における CO<sub>2</sub> ガスの吸着測定を行った (Figure 3a)。ヒスタミンを導入するまえの 1 では 140 mLg<sup>-1</sup> の CO<sub>2</sub> 吸着を示し、十分な表面積を有するミクロ多孔体であることを確認した。一方 1-His においては 40 mLg<sup>-1</sup> と大きく吸着量が減少した。これはミクロ孔内部にヒスタミンが多く取り込まれ、それによってガス吸着が阻害されたためと考えられる。

また 1 と 1-His 両方のサンプルにおいて SEM 観察を行ったところ (Figure 3b)、結晶のモルフォロジーに変化がないことが確認された。1-His の結晶は約 1 × 1 × 10 μm<sup>3</sup> のロッド状の形状を取っており、長辺方向に 1 nm 細孔径の一次元チャンネルが伸びている。複合化後においても結晶サイズの分布は小さく、均一な結晶として得られていることが分かる。また Figure 4 に示すように 1-His およびバルクのヒスタミンにおいて DSC 測定を行ったところ、ヒスタミンに関しては融点である 83 度において急激な発熱ピークを観測するのに対し、1-His においては 20 度～100 度の測定範囲において明確なピークが観測されなかったことから、1-His において複合化されたヒスタミンのほぼ全ては 1 のナノ細孔中にとりこまれ、1 の結晶表面に析出していないことを確認した。この DSC の結果は取り込まれた状態のヒスタミンがバルクとしての挙動を制限され、集団としての特性を持ち得ないことを示している。

得られた 1-His において、湿度ゼロ環境下の伝導度測定 (交流インピーダンス測定) を行った結果を Figure 5 に示す。1-His は室温 (298K) において 3.0 × 10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup> の伝導度を示し、温

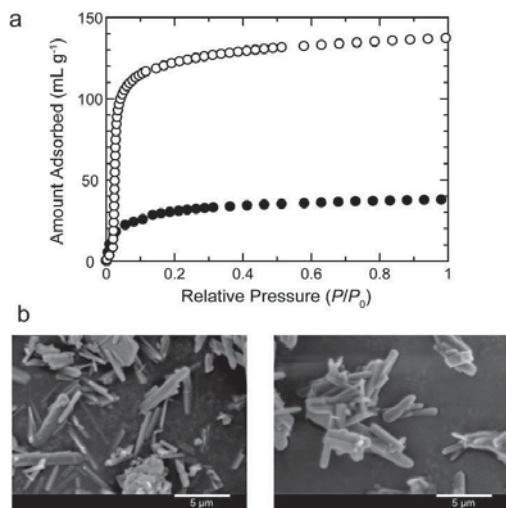


Figure 3. (a) 1 および 1-His の 195 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線。(b) 1 (左) および 1-His (右) の SEM 観察イメージ。

度を上げてゆくことにより連続的に伝導度は増加してゆき、150 度においては  $2.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  に達することがわかった。ヒスタミンを多孔性錯体中に効率よく導入することによって非常に高いプロトン伝導度を 100 度以上、無加湿環境下で達成できることがわかった [4]。Figure 5a に示すアレニウスプロットからプロトン伝導の活性化エネルギーを算出すると 0.12 eV となり、極めて小さい。この値から伝導のメカニズムは 1 の細孔中で隣り合うヒスタミンが分子運動をしながらプロトンを輸送する「グロッタス機構」に基づくものであることを明らかにした。このことから、1 の持つナノ細孔においてヒスタミンは高密度に集積しているが、個々のヒスタミン分子はある程度の運動の自由度を維持しており、その分子運動によってプロトンの輸送が促進されていることが示唆された。

細孔内部のヒスタミンの密度がどの程度伝導度に寄与するかを検討するため、ヒスタミンの導入量を当初の半分にし、ヒスタミン導入量を半減させた複合体を合成した。この伝導度測定を行ったところ、十分にヒスタミンを導入した複合体と比較して、室温～150 度の温度領域全てにおいて伝導度が 1/10 以下に低下することが確認された。このことから得られる伝導度は 1 中のプロトン伝導体分子の密度に強く支配さ

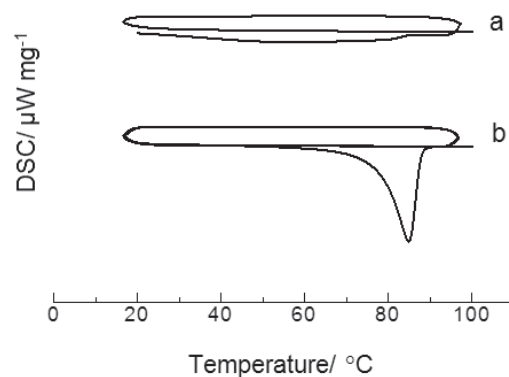


Figure 4. (a) 1-His および (b) ヒスタミンの DSC プロファイル。

れることがわかった。

一方でヒスタミンの導入量を半減させた試料の伝導度は、同程度の量のイミダゾールを複合化させた場合と比べて高いことがわかった。これは酸解離定数  $pK_a$  がイミダゾールとヒスタミンで異なり、ヒスタミンの酸性度のほうがイミダゾールより高いことも伝導度の違いに由来していると考えられる [5]。

1-His 中においてヒスタミンがどのように取り込まれているかの同定は IR や X 線からは困難である。我々はヒスタミンの化学的環境を観測するため、固体 <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定を行った。ヒスタミンを選択的に観測するため、1 を構成するプロトンの大部分を重水素 (D) 化したサンプル [Al (1,4-ndc-d) (OH) ] (1d) を合成し、1d, ヒスタミンのみ、1d-His の三種類の粉末サンプルの <sup>1</sup>H MAS NMR 測定を行った (Figure 6, 回転スピード: 15 kHz)。1d のスペクトルは OH 基由来のプロトンのみ 3 ppm 付近にブロードなピークが観測され、バルクのヒスタミンは 2.5, 7.0 ppm に二つブロードなピークが観測された。一方複合化した 1d-His においては、取り込まれたヒスタミン由来のピークがある程度先鋭化されるとともに、異なる化学シフト値に複数ピークが現れる結果を得た。3 ppm より高磁場側のピークはアルキルアミン由来のプロトン、および低磁場側のピークはイミダゾール環由来のプロトンと帰属することができる。それぞれの詳細なコンフォメーションは解明できていないが、いくつか異なる化学環境を有するヒスタミンが 1 のナ

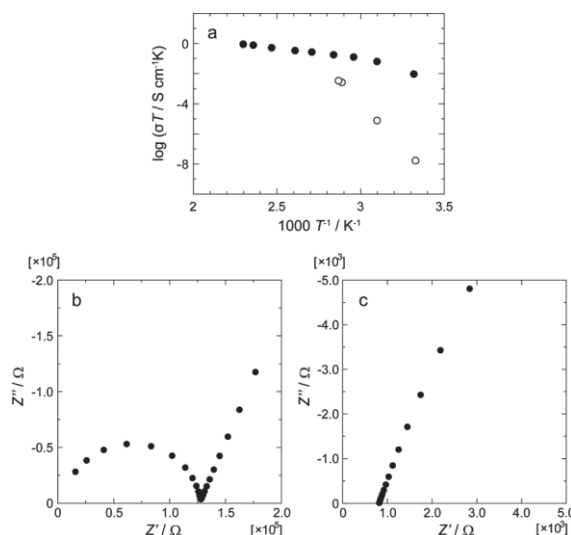


Figure 5. (a) 1-His (黒丸) およびバルクヒスタミン (白丸) の伝導度のアレニウスプロット。

ノ細孔中で存在しうることを示唆している。ヒスタミン自体は三種類のプロトン授受部位 (2-N, 4-N およびアミン部位) を有しており、水溶液中ではその pH に依存して様々なコンフォメーションを取ることが知られている [5a, 6]。本化合物 1-His においても、ナノ細孔中で高いヒスタミンの導入密度を保ちながらも、異なる状態のヒスタミンが存在し、その結果プロトン伝導に有効な電動パスを形成できていると考察することができる。より詳細な内部環境においては  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  の二次元固体 NMR 等の解析によって明らかにする予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、多孔性錯体の持つ構造的特徴 (高表面積、規則性、熱安定性) を利用し、プロトン伝導分子であるヒスタミンと複合化することによって湿度ゼロ環境下、幅広い温度領域でプロトン伝導を示す複合体の合成と解析を行った。1 nm を切るナノ細孔においては導入されたヒスタミンはバルク状態と異なる状態であることが DSC および固体  $^1\text{H}$  NMR から確認され、得られた伝導度 ( $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) およびその活性化エネルギー (0.12 eV) から本複合体は超イオン伝導体の部類に入るものである。本研究成果により、新規プロトン伝導体を設計する

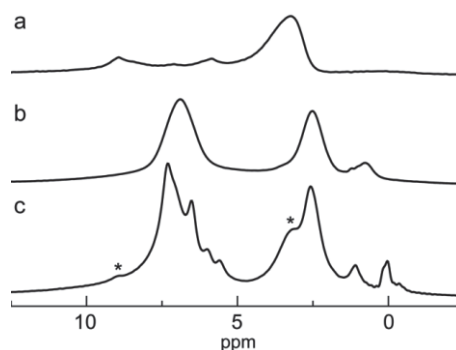


Figure 6. 固体  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル。(a) 1d (b) バルクヒスタミン (c) 1d-His。アスタリスクは 1d の骨格に由来するピーク。MAS 回転速度は 15 kHz。

上で重要な知見を得た。すなわち (1) プロトン伝導分子の pKa およびコンフォメーションの自由度 (2) 高密度に導入できる適切な細孔サイズおよび次元性、である。今後は無数にある多孔性錯体が提供する細孔形状およびプロトン伝導分子の複合化を改良することにより、より高い伝導度を持つ伝導パスの形成およびより高い温度領域で作動する複合体の合成を行う。

#### 5. 謝辞

本研究を進めるに当たり、援助頂きました財団法人近畿地方発明センターに感謝致します。

#### 参考文献

- [1] a) P. Colomban, *Proton conductors; Solids, membranes and gels - materials and devices*, Cambridge University Press; b) H. G. Herz, K. D. Kreuer, J. Maier, G. Scharfenberger, M. F. H. Schuster, W. H. Meyer, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2165; c) Y. Chen, M. Thorn, S. Christensen, C. Versek, A. Poe, R. C. Hayward, M. T. Tuominen, S. Thayumanavan, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 503; d) C. Laberty-Robert, K. Valle, F. Pereira, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 961.
- [2] a) O. M. Yaghi, H. L. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*

- 1998, 31, 474; b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334; c) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191.
- [3] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13664.
- [4] a) Y. Nishiyama, K. Ochi, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Electrochem Solid State Lett.* **2008**, 11, B6; b) H. L. Tang, M. Pan, S. F. Lu, J. L. Lu, S. P. Jiang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4351.
- [5] a) E. D. Raczynska, M. Darowska, M. K. Cyranski, M. Makowski, T. Rudka, J. F. Gal, P. C. Maria, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 783; b) Z. Zhou, S. W. Li, Y. L. Zhang, M. L. Liu, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10824; c) C. A. Alabi, Z. W. Chen, Y. S. Yan, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4645.
- [6] a) J. A. Collado, I. Tunon, E. Silla, F. J. Ramirez, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 2120; b) M. Kraszni, J. Kokosi, B. Noszal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2002**, 914.

#### 研究成果発表

- 1) Umeyama D., Horike S., Hijikata Y., Kitagawa S., submitted (2011) .
- 2) 京都大学 グローバル COE シンポジウム  
「低温合成法による新機能性材料の創製 (第 9 回)」招待講演