

研究課題別評価

1. 研究課題名 :有機?無機ハイブリッド型水素吸蔵ポリマ?の創製

2. 研究者氏名 北川 宏

3. 研究の狙い :

化学は、情報、エネルギーと並び21世紀を創る材料科学の基礎として極めて重要である。資源の少ない我が国では、環境調和型の物質の創製と高機能性物質の開発が急務の課題となっている。なかでも、触媒機能や生体機能に代表される金属錯体に基盤をおいた材料開発は、現在直面しているエネルギー問題の解決の鍵を握るものである。金属錯体は、多様な触媒機能を有し、活性化エネルギーを下げることによって、反応に必要とするエネルギーを低減化している。また生体系では、多種の機能性錯体分子(イオン)により効率よくエネルギー代謝が行われている。他方、水素は、クリーンなエネルギー源として「環境の21世紀」を担うものと期待されている。材料分野では、水素が固体中に侵入し、結晶構造や組織を変化させ、特性を向上させるなど、水素が有能なプロセス機能を持つことが報告され、水素を積極的に利用しようとする科学技術が注目されている。高性能な水素吸蔵合金や固体電解質などの開発は焦眉の課題である。水素の性質に関して、水素の吸放出に伴い結晶構造や組織に大きな変化をもたらすことが希土類永久磁石やTi合金などの機能材料分野で独自に発見された。しかしながら水素吸蔵材料の研究開発の現状では、バルク合金一辺倒の研究が行われており対象物質として金属錯体などの有機?無機ハイブリッド系に着目した研究例は極めて少ない。本さきがけ研究の第一の目的は、有機?無機ハイブリッド系である配位高分子において、水素吸蔵機能を中心として、水素の果たす新機能・新物性の創成を行い、材料特性の向上を目指すことである。本研究の第二の具体的な達成目標は、室温下で 10^{-2} S/cmを超えるプロトン伝導性を示す固体電解質を開発することである。ナフィオン膜に代表される高分子電解質の欠点は、フッ素樹脂が高価なこと、分子間が架橋されていないために水を多く含んだときに強度が落ちるといった欠点がある。本研究ではラボレベルで安価で容易かつ大量に合成できる金属錯体を研究対象として採用し、金属骨格が架橋配位子で強く結合した配位高分子であるため、水を多く含んでも強度が落ちず熱にも強いことが期待される。

4. 研究結果 :

4? 1. 結晶構造とプロトン共役酸化還元特性による水素吸蔵性

ルベアン酸及びその誘導体の銅錯体を研究対象に据えた。これら錯体は、非晶性の配位高分子なので、線幅の広い粉末X線回折パターンを示す。高エネルギー加速器機構の放射光施設(KEK-PF)におけるX線回折実験とSPring-8における広域X線吸収微細構造解析(EXAFS)の実験から、これら錯体は銅ダイマー骨格を基本ユニットとする二次元配位高分子であることがわかった。

ルベアン酸銅錯体におけるプロトン共役酸化還元特性による水素吸蔵性の有無について調べるために、 $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_4OH$) のアクアゾルに高活性な発生期水素を吸収させ、反応時間に応じた分子構造の変化を、赤外吸収、EXAFS、X線光電子分光(XPS)等により詳細に調べた。配位子と硫酸銅を等モル水溶液として混合し未反応成分を除き解膠してゾルを得た。白金電極、

0.1 mol-KCl 支持電解質でカソード極に水素を発生させ、ゾルと反応させた。1? 20 時間で数点の試料を採取し、遠心分離し減圧乾燥して、ドーピングした水素がどこに吸着しているかを赤外線吸収分光で解析した。水素反応の進行に伴い、赤外吸収で、930, 1050, 1575, 3200-3400 cm^{-1} に明確な変化が見られた。変化が見られた振動モードは、C=S 伸縮振動 (1050 cm^{-1} 付近)、C=N 伸縮振動 (1575 cm^{-1})、OH 伸縮振動 (3220 cm^{-1})、NH 伸縮振動 (3400 cm^{-1}) と帰属でき、配位子が水素イオン (プロトン) 付加に伴い 共役系の組み替えがなされたものと解釈できた。つまり 3400 cm^{-1} に N-H の水素振動が出現し、窒素部位に水素が結合したことがわかった。これに伴う銅イオンの酸化還元の有無を X線光電子分光により調べた。水素ドーピングに伴い Cu(II) の原子価状態が還元され、Cu(I,II) の混合原子価状態へ移行することがわかった。水素の吸蔵に伴い、Cu²⁺ は水素から電子を受け取り Cu⁺ に還元され、水素はプロトンとなり窒素位に配位する。

4? 2 .水素誘起物性

架橋配位子がルベアン酸 (R = -H) とルベアン酸誘導体 (R = -C₂H₄OH) の 2 種類の銅配位高分子に対して、電気抵抗率の水素ドーピング時間依存性及び 20 時間ドーピング後の試料についての抵抗率の温度依存性を調べた。水素吸蔵に伴って、両試料とも抵抗の非常に高い絶縁体の状態から、抵抗の小さな状態へ移ることがわかった。電気抵抗率の温度依存性には金属的な挙動を示す領域が出現し、特にルベアン酸銅では極低温まで金属の状態が安定化される。水素誘起絶縁体-金属転移の機構を調べる目的で、密度汎関数法による第一原理計算をガウシアン 98 により行った。水素吸蔵前は、最高被占軌道 (HOMO) からなる価電子バンドが完全に満たされており電気伝導性を示さない。水素吸蔵に伴い電子還元されることから、最低空軌道 (LUMO) は、部分的に電子で満たされ伝導バンドの形成に寄与することが期待される。計算結果から、LUMO からなる伝導バンドは銅の 3d_{x²-y²} と配位子の (主に硫黄原子の) p 軌道から形成され、配位子の p 軌道を介した電子の超移動により金属伝導性が発現することがわかった。磁化率の水素ドーピング効果も顕著な結果が得られた。このように、非常にユニークな、水素ドーピングによる連続的なバンド・フィリング制御とスピン濃度制御が出来た。水素は本来、アルカリ金属のように強い還元剤ではないので、一般に分子性物質では水素ドーピングによって大きな物性が変化することは無い。水素の電子供与性がアルカリ金属に比べて格段に劣るにもかかわらず、水素吸蔵による電子ドーピングがなされたのは、まさしくルベアン酸銅配位高分子が持つ「プロトン共役酸化還元特性」によるものと言える。

4? 3 .交換相互作用と電気伝導性との相関

架橋配位子がルベアン酸 (R = -H) とルベアン酸誘導体 (R = -C₂H₄OH) の 2 種類の水素ドーピング前の銅配位高分子について、静磁化率の温度依存性を調べ、その Bleaney-Bowers 式によるフィッティングを行った。求められたスピン交換相互作用 J の値は、-861 K (R = -H) と -594 K (R = -C₂H₄OH) である。電気伝導率の 4桁程度高いルベアン酸銅 (R = -H) の方が、大きい反強磁性相互作用を有する。銅ダイマー内の反強磁性相互作用は配位子を介する超交換相互作用によるもので、3d 軌道と配位子の軌道の重なりの積分が大きいほど反強磁性相互作用は強くなる。R₂dtoa は対称な配位子であるので、反強磁性相互作用 J の大きいほどダイマー間のフロントティア軌道の重なりが大きいことになり、ひいてはバンド幅の増大につながる。EXAFS による銅(II)イオンまわりの局所構造はほぼ同じである。J = t²/U (t:電子移動積分、U:オンサイトクーロン反発エネルギー)

ー)であるので、 μ は両者でほぼ同じだと考えられ、ルベアン酸銅 ($R = -H$)の方がよりバンド幅 δ が広く、大きいスピン交換相互作用と高い伝導性を示すものと考えられる。ルベアン酸銅 ($R = -H$)の方がよりバンド幅が広い原因として、置換基 ($R = -C_2H_4OH$)の立体障害や電子供与性の増加に起因して、 $R = -C_2H_4OH$ の場合銅(II)イオンと配位子との mixing (重なり積分)が小さいことが考えられる。

4? 4 .プロトン伝導性

対象試料のプロトン伝導性を調べるために、ガス圧 温度可変クライオスタット及びインピーダンス測定装置を立ち上げた。プロトン伝導率は、複素平面インピーダンス法 (加圧成型ペレット、擬似四端子法、40Hz-4MHz、金ペースト、金線)により調べた。具体的には、複素平面インピーダンス・プロットを行い、円弧の半径から抵抗率を求めた。相対湿度制御は、各種無機塩の飽和溶液を用いた。 $R_2dtoaCu$ ($R = -H, -C_2H_4OH, -C_3H_7, -C_3H_6OH$)の4種類の配位高分子について調べた。プロトン伝導度測定に先立って、各試料の電子伝導率を直流法で求め、湿度依存性が無く値が低いことを確認した。 $R = -C_3H_7$ を除く3種類の配位高分子は、著しい相対湿度依存性を示した。相対湿度上昇に伴い、プロトン伝導率は4? 5桁上昇し、ルベアン酸銅においては、RH=100%下で、極めて高いプロトン伝導率 $\sigma_p = 10^{-2} S cm$ を示し、固体高分子型燃料電池の固体電解質として実用化されているナフィオン膜の値に匹敵するものである。すべての試料において、イオン輸率はほぼ1であった。 $R = -C_3H_7$ の配位高分子は、湿度依存性を示さないが、 $\sigma_p = 10^{-8} S cm$ の値を示し、代表的なプロトン伝導体である水の値とほぼ同じである。プロトン伝導性と水の含有量の関連を調べる目的で、熱重量分析と示唆熱分析を行った。熱重量分析から、 $R = -C_3H_7$ の配位高分子以外は、相対湿度 (RH)に応じて水分子を吸収・放出することがわかった。常温、RH? 100%においては、多量の水 (ダイマー当たり3分子)を含む。また、水分子が抜けるにもかかわらず、155 まで粉末X線パターンが変化しないことから、配位高分子の骨格構造は保たれていることがわかった。したがって、プロトン伝導率の上昇は配位高分子中に含まれる水分子の量に依存しており、本配位高分子中で発現されるプロトン伝導性は少なくともポリマー中に含まれる水分子を媒介していると考えられ、燃料電池の固体電解質であるナフィオンにおけるプロトン伝導の機構に類似しているものと推察される。他方、 $R = -C_3H_7$ の配位高分子は水分子を全く含有しないことがわかったが、氷と同程度のプロトン伝導性を示すことから、配位高分子の骨格構造自体にもプロトン伝導性があることが推測された。 $R = -C_2H_4OH$ の試料では、290 K付近で活性化エネルギーが大きく変化する。固体 NMR の測定により、配位高分子中に含まれる水分子の運動の自由度の凍結が関与していることが示唆された。プロトン伝導機構の詳細な解明の手掛かりとなることが期待される。

5 .自己評価 :

有機-無機ハイブリッドポリマーを用いることにより、プロトン共役酸化還元特性に基づき、他に例をみない、水素吸蔵特性、水素ドーピングによる連続的な物性制御、電子・プロトン伝導性などの新奇な現象、機能性を見出すことができた。また、プロトン交換膜のナフィオンに匹敵するプロトン伝導性を達成することができた。プロトン伝導の拡散機構は、配位高分子の層骨格と高分子中に含まれる水分子を媒介としたものであることがわかった。架橋配位子の置換基効果が明らかとなり、今後の物質開発の指針を得ることができた。今後は、架橋配位子置換基の改良により、ナ

フイオン膜を凌駕する超プロトン伝導体の開発を目指したい。また、各ポリマー試料は通常微粒子(粒径 < 0.3 μm)として得られる。そこで微粒子の光触媒プロセスによる水の光分解と水素吸蔵の可能性を追求したい。また最近では、結晶の大きさをナノメートルサイズでコントロールできるようになり、ナノ粒子はバルクのもつ水素吸蔵特性とは異なる特徴を示すことが明らかになりつつある。今後、基礎・実用の両方の見地から、水素とナノ粒子に関わる新しい物性や新機能の発現を目指して、果敢に挑戦していきたい。

6. 研究総括の見解：

ルベアン酸及びその誘導体を用いて水素吸蔵特性、水素ドーピングによる連続的な物性制御を探求することで、電子・プロトン伝導性などの新奇な現象、機能性を見出したことは評価できるが、有機・無機複合ポリマーのプロトン共役酸化還元特性を利用して非合金系水素吸蔵物質を創製するという当初の目標を達成するための材料特性を持たせるまでには至っていないので、今後取り組みもうとしている微粒子の光触媒プロセスによる水の光分解と水素吸蔵の可能性やナノレベル制御の成果に期待したい。一方、当初は想像しなかったナフイオンに匹敵するプロトン伝導性が発現することを途中で見出し、伝導機構を明らかにしたことは極めて新規性があり、ナフイオン膜を凌駕する超プロトン伝導体の開発に新たな展開を与えるものと期待される。

7. 主な論文等：

主な論文

1. "Electronic State of A Hydrogen-Doped Copper Coordination Polymer: catena- μ -N,N'-bis-(hydroxyethyl)dithiooxamidatocopper(II), $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{dtoaCu}$ ", M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379, 223-228 (2002)
2. "Complex-Plane Impedance Study on A Hydrogen-Doped Copper Coordination Polymer: N,N'-bis-(2-hydroxy-ethyl)dithiooxamidatocopper(II)", Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, and H. Kitagawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379, 89-94 (2002)
3. "Highly Proton-Conductive Copper Coordination Polymers", Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, Synthetic Metals, 133-134, 431-432 (2003)
4. "Substituent Effect on the Magnetic Properties of Copper Coordination Polymers with Dithiooxamide and N,N'-bis-(hydroxyethyl)dithiooxamide" M. Fujishima, Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, Synthetic Metals, 133-134, 433-435 (2003)
5. "Highly Proton-Conductive Copper Coordination Polymer, H_2dtoaCu (H_2dtoa = Dithiooxamide Anion)" H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, Inorg. Chem. Commun., 6, 346-348 (2003)
6. "A Study on Hydrogen Adsorption of Polymer-Protected Pt Nanoparticles", Y. Isobe, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Synth. Met., 135-136, 757-758 (2003)
7. "Ab initio Calculations of Copper Coordination Polymers: H_2dtoaCu and $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{dtoaCu}$ (dtoa = dithiooxamide)" M. Fujishima, R. Ikeda, T. Kawamura, H. Kitagawa, Synth. Met., 135-136, 411-412 (2003)
8. "A New Proton-Conductive Copper Coordination Polymer $(\text{HOC}_3\text{H}_6)_2\text{dtoaCu}$ (dtoa = dithiooxamide)" Y. Nagao, R. Ikeda, K. Iijima, T. Kubo, K. Nakasuji, H. Kitagawa, Synthetic Metals, 135-136, 283-284 (2003)
9. "Structural and Electronic Properties of $\text{Ce}@C_{82}$ " K. Shibata, Y. Rikiishi, T. Hosokawa, Y. Haruyama, Y. Kubosono, S. Kashino, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Kitagawa, T. Takano, Y. Iwasa, Phys. Rev. B 68, 094104 (2003)
10. "水素吸蔵能力ならびに高水準プロトン伝導性を併せ持った高分子複合材料" 北川 宏, 山内美穂, 実用化に向けた水素利用の最前線, 330-348, エヌ・ティー・エス社 (2003)

招待講演

1. The 35th International Conference on Coordination Chemistry, Heiderberg, Germany, July 21-26, 2002.
2. The Fourth China-Japan Joint Symposium on Organometallics and Metal Cluster Complexes, Fuzhou, China, Oct. 17, 2001.
3. 39th IUPAC Congress, Ottawa, Canada, Aug. 10-15, 2003.
4. NEDO Europe-Japan Meeting "Intelligent CT Materials ", Rennes, France, Oct. 26-29, 2002
5. 日本物理学会第 59 回年次大会、招待講演
6. 日本化学会第 84 春季年会、特別企画講演

特許

1. 水素ガスセンサ及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186931)
2. フロトン交換膜及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186932)
3. 燃料電池用アノード電極及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186933)
4. 湿度センサ及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186934)
5. 水素吸蔵体 』特許出願番号 (2002-189756)