

## 2P022 銅配位高分子における含有水分子数とプロトン伝導性の関係

(九大院理<sup>1</sup>、阪大院理<sup>2</sup>、筑波大化<sup>3</sup>)

○長尾祐樹<sup>1</sup>、北川宏<sup>1</sup>、久保孝史<sup>2</sup>、中筋一弘<sup>2</sup>、池田龍一<sup>3</sup>

### 1. 緒言

プロトンが固体の分子骨格や含有水分子と結合・解離を繰り返すことで固体中を移動するプロトン伝導は、燃料電池の固体電解質の研究において必要不可欠な役割を演じている。しかしながらその研究の大部分は、金属酸化物やフッ素化合物を対象としており、多様性と設計性が高い金属錯体を対象とした研究例は少ない。

ジチオオキサミダト銅錯体 ( $R_2dtoaCu$ ,  $R =$  substituent,  $H_2dtoaH_2 =$  dithiooxamide) は、架橋配位子と銅(II)ダイマーで構成された配位高分子である(図1)。この錯体では、配位子の窒素サイトに置換基(R)を導入することで、様々な誘導体を合成することが可能である。 $R_2dtoaCu$  ( $R = -H, -C_2H_4OH$ ) は極めて高いプロトン伝導性を示し、その伝導率( $\sigma_p$ )は相対湿度(RH)に対し大きく依存する(図2)。また本配位高分子は可逆的に多量の水分子を吸放出するため、全RH領域における含有水分子数を定量化することは、プロトン伝導性を議論する上で不可欠である。本研究では、水分子の吸着等温曲線を測定し、含有水分子数とプロトン伝導率との関係を調べた。

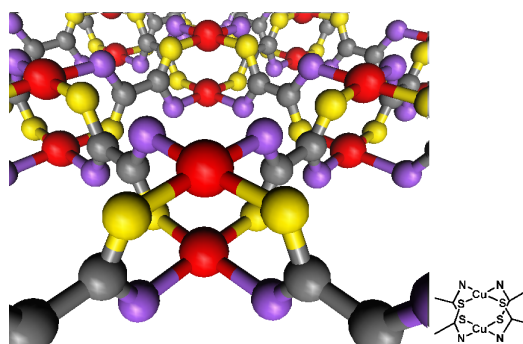


図1 ジチオオキサミダト銅錯体  
(置換基 R は省略)

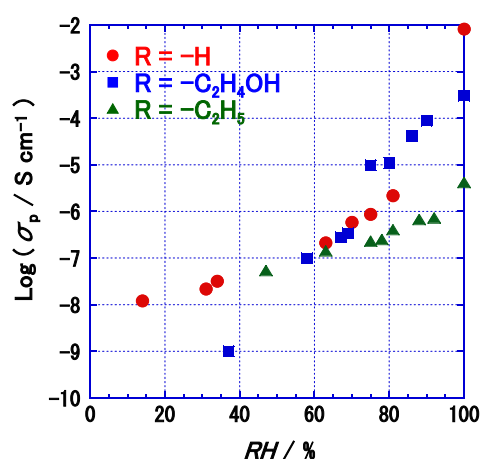


図2 プロトン伝導率のRH依存性

### 2. 実験

$R_2dtoaCu$  ( $R = -H, -C_2H_4OH, -C_2H_5$ ) は、配位子をエタノール水溶液にそれぞれ溶解させ、硫酸銅(II)水溶液と反応させて得た。水分子の吸着等温曲線の測定には日本ベル(株)のBELSORP 18-PLUSを用いた。RH = 100 %における水分子含有量は重量法を用いて直接求めた。また、配位高分子と水分子間におけるプロトンの交換の有無を調べるために拡散反射IRスペクトル測定や<sup>2</sup>H NMR スペクトル測定を行った。

### 3. 結果と考察

図3に $R_2dtoaCu$  ( $R = -H, -C_2H_5, -C_2H_4OH$ )における水分子の吸着等温曲線を示す。横軸はRH、縦軸は銅イオン1個あたりの含有水分子数である。いずれの配位高分子においても、含有水分子数はRHの増加と共に徐々に増加し、RH ~ 80 %以上では急激に増加した。R = -H、 $-C_2H_5$ 、 $-C_2H_4OH$ のRH = 100 %における含有水分子数は、銅ダイマー当たりそれぞれ7.2、5.1、6.0個であった。この結果からプロトン伝導率の含有水分子数依存性を求めた(図4)。この図から錯体(R =

-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)におけるプロトン伝導率は、含有水分子数に対して強く依存することが明らかとなった。

前回の討論会において、RH = 75 %における R = -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OHと R = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のプロトン伝導率と熱重量分析から求めた含有水分子数の比較から、配位高分子における OH 基はプロトン伝導率の向上に寄与することを報告した。今回の結果から含有水分子数1個以上の全領域において、R = -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH の伝導率の方が2桁程度高いことがわかった。このことから含有水分子数が多い状態では OH 基がプロトン伝導率の向上に寄与することを確認することができた。

図5に K-M 変換後の拡散反射IR差スペクトルを示す。このスペクトルはRH = 0 %を基準とした差スペクトルであり、いずれの配位高分子も RH の増加とともに O-H 伸縮モードに帰属される幅広いバンドの強度が増加した。R<sub>2</sub>dtoaCu (R = -H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)は 3000 - 3300 cm<sup>-1</sup> の水素結合している O-H 伸縮モードの強度が増加していることから、高い RH 下においては水素結合ネットワークが形成されていると思われる。

図6に R<sub>2</sub>dtoaCu (R = -H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)の RH = 100 %における <sup>2</sup>H NMR スペクトルを示す。幅広い成分が両者のスペクトルともに観測されないことから、水分子が N-H 基や置換基の O-H 基の近傍に存在し、それらの水素が NMR のタイムスケールでは区別がつかない速度で H<sub>2</sub>O の水素と交換していることがわかった。

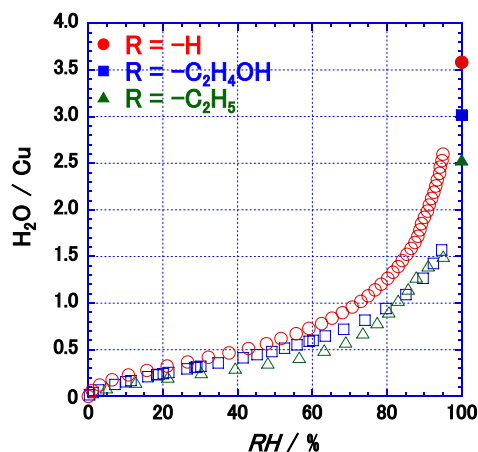


図3 R<sub>2</sub>dtoaCu における水分子による吸着等温曲線 (RH = 100 %は重量法による)

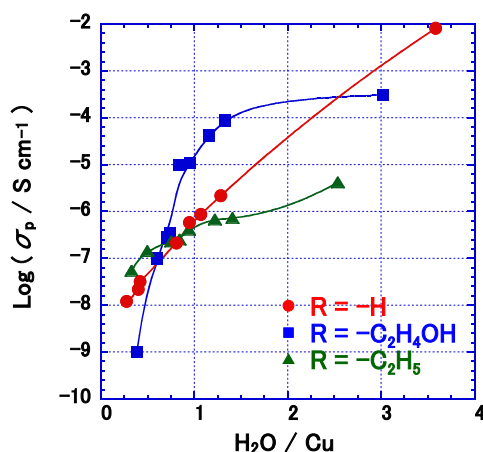


図4 R<sub>2</sub>dtoaCu におけるプロトン伝導率の含有水分子数依存性

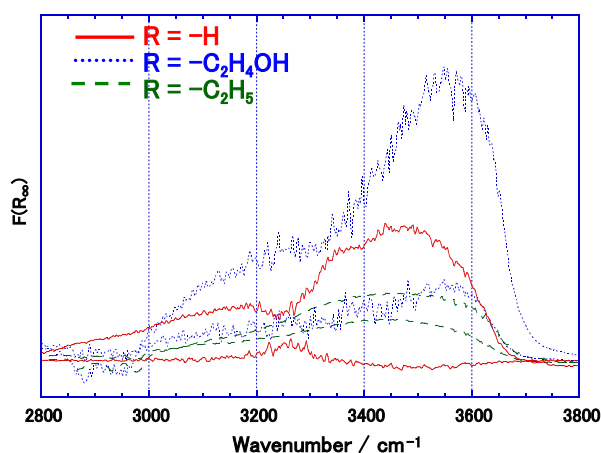


図5 R<sub>2</sub>dtoaCu における拡散反射IR差スペクトル

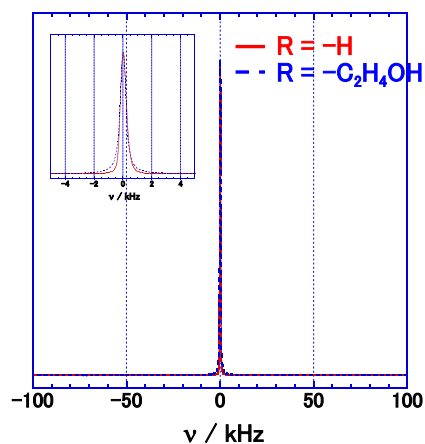


図6 R<sub>2</sub>dtoaCu における <sup>2</sup>H NMR スペクトル