

次世代有機電極材料を志向した 水素－電子協働型有機固体の開拓

東北大学 多元物質科学研究所

助教 出倉 駿

東北大学 多元物質科学研究所

講師 岡 弘樹[†]

[†]現：東北大学 多元物質科学研究所 准教授

1. はじめに

水素社会の実現に向け、水素の利活用技術の飛躍的発展は不可欠である。その中で、メタルフリーな全有機・全固体の燃料電池の実現は、我が国の工業技術水準の向上や環境・エネルギー問題解決に資する重要な課題である。特に、電極材料においては、高い酸耐性・電子伝導性・水素イオン (H^+ : プロトン) 透過性を高度に併せ持つことが求められるが、そのような材料は限られており、従来は希少かつ高価な白金が電極材料に用いられていた。最近では、水素貯蔵可能な有機レドックスポリマーを用いた水素空気電池において、陰極に有機材料を用いる例が報告されているが^[1]、電子伝導性の担保のために導電性カーボンや導電性ポリマーを混合しなければならず、水素透過性や容量が犠牲になることや、PEDOT系ポリマーの場合は強酸性条件でないと導電性が失活する等の問題を抱えている。したがって、単一の材料で金属的電子伝導性 (伝導度 $\sigma_e > 1000 \text{ S/cm}$) と高いプロトン伝導性 (伝導度 $\sigma_{H^+} > 0.01 \text{ S/cm}$) を併せ持つ有機材料が望まれるが、そのような材料はこれまで存在しなかった。

プロトンダイナミクスと電子伝導性が共存した有機材料は先行研究でいくつか報告されている。特に、プロトンダイナミクスと電子物性が協働的な振る舞いを示す有機分子性材料は、キンヒドロン錯体に端を発し、主に国内の分子性導体分野で研究されてきた^[2,3]。最近では森 (東大) らがプロトン移動による電子物性のスイッチングを報告しているが、プロトンは局在しており伝導性は示さない^[4,5]。一方、電子伝導性を示す π 共役分子や遷移金属錯体分子の集合体に水分子を含ませた系で、電子伝導性とプロトン伝導性を共存させた系がいくつか報告されている^[6-8]。しかしながら、先行研究の例では電子伝導度とプロトン伝導度のいずれか、あるいは双方が不十分な例ばかりである。電子伝導性とプロトン伝導性を高度に両立させるには、単一分子中に電子活性部位とプロトン伝導部位を共存させる合理的な分子設計が不可欠である。しかしながら、従来のプロトン伝導には激しい分子運動が不可欠である一方、分子運動は電子伝導を妨げるため、単一材料での両立は不可能であった。

そのような中、代表者の出倉は最近の研究で、プロトン互変異性 (Figure 1 左) を活用すれば、電子伝導に不利な分子運動を用いずにプロトン伝導が可能であることを見出した^[9]。このようなプロトン互変異性活性な分子骨格を電子伝導性が期待できる π 分子骨格に組み込めば、電子伝導性とプロトン伝導性が高次に共存した革新的材料が実現できると考

えた。そこで本研究では、単一成分で高いプロトン・電子伝導性を有する燃料電池の水素極材料を志向し、プロトン互変異性部位を組み込んだ π 共役分子集合体を新たに構築することで、プロトン伝導性と電子活性を併せ持つ有機材料の創製を目指した (Figure 1 右)。

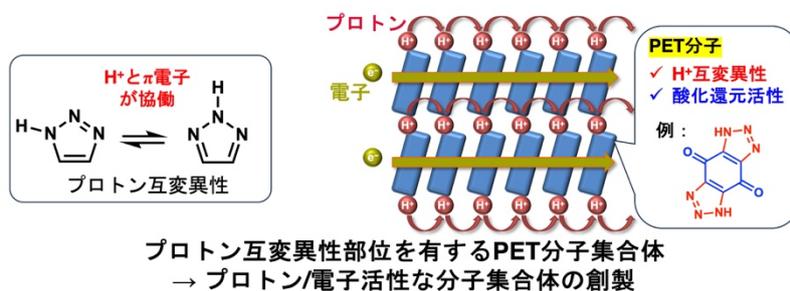


Figure 1. 本研究の鍵となるプロトン互変異性 (左) および本研究の目的 (右)。

2. プロトン互変異性部位を縮環させた π 共役分子集合体の構築と機能

上述の目的を達成するため、我々は電子ドナー性を有する *p*-ベンゾキノンにプロトン互変異性活性な 1,2,3-トリアゾールを縮環した **H₂BTBQ** を設計した (Figure 2)。代表者のグループではこれまでに **H₂BTBQ** を合成し、結晶構造および溶液中での酸化還元特性をすでに報告している^[10]。しかしながら、その固体物性に関しては未開拓であった。そこで本研究では、**H₂BTBQ** およびそのアルカリ金属塩 **M₂BTBQ** ($M^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) を合成し、各化合物の水蒸気吸着特性及びプロトン伝導性のアルカリ金属イオン依存性を詳細に調べ、結晶構造に基づく議論を行った。

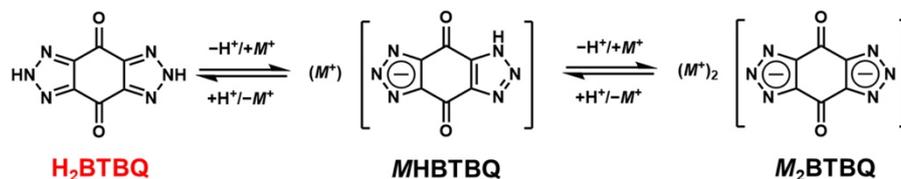


Figure 2. **H₂BTBQ** およびそのアルカリ金属塩 **MHBTBQ**, **M₂BTBQ** ($M^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) の化学構造式。

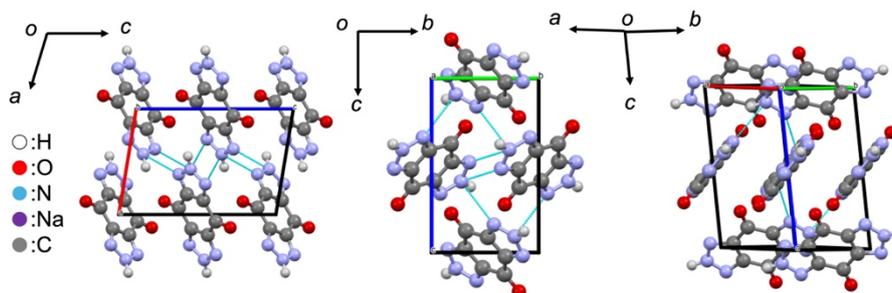


Figure 3. **H₂BTBQ** の結晶構造^[10]。

結晶化条件を検討することで **H₂BTBQ** の単結晶試料を得ることに成功した (**Figure 3**)。結晶構造中では、狙い通りプロトン互変異性活性な 1,2,3-トリアゾール部位からなるプロトン伝導経路が構築されており、かつ分子平面が π - π 積層距離 3.491 Å の距離で配列しているため、電子伝導経路も有している。しかしながら、実際に無加湿下交流インピーダンス測定でプロトン伝導度を評価したところ、**H₂BTBQ** はほとんどプロトン伝導性を示さないことが明らかになった。結晶構造を詳細に調べると、**H₂BTBQ** の結晶中では 1,2,3-トリアゾール部位同士の水素結合は存在するものの、その水素結合距離は $d_{N...N} = 2.995, 2.997$ Å と長く、分子間をプロトンが移動する障壁が高いためであると考えられる。

一方、**H₂BTBQ** にアルカリ金属水酸化物を作用させることで、**H₂BTBQ** の H⁺ を全て Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ に置き換えたアルカリ金属塩を合成することに成功し、これらアルカリ金属塩では興味深い機能を見出すことに成功した。得られた各化合物の熱重量分析 (TGA) を行ったところ、アルカリ金属塩 **M₂BTBQ** は、いずれも中性の **H₂BTBQ** より熱安定性が向上していることが明らかになった。また、Na 塩および K 塩は室温から約 400 K にかけて二段階および一段階の重量減少を示しており、結晶中に水を含むことが明らかになった (**Figure 4a**)。TGA および元素分析結果から、各化合物の組成は **H₂BTBQ**, **Na₂BTBQ·4H₂O**, **K₂BTBQ·2H₂O**, **M₂BTBQ** ($M^+ = Rb^+, Cs^+$) と同定された。特筆すべきことに、Na, K 塩はいずれも、水の脱離後も広い温度範囲で重量減少せず安定に存在していることから、水和物・無水物の双方が化学的に安定であり、可逆な水吸脱着挙動を示すことが期待される。

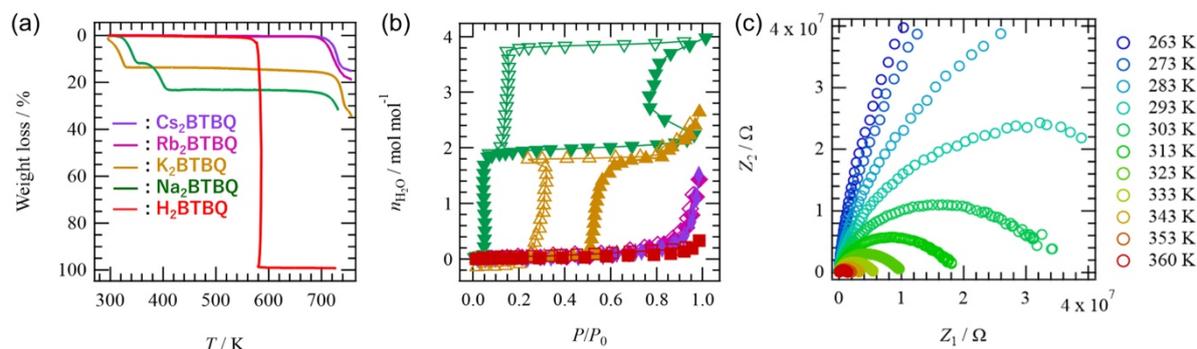


Figure 4. **H₂BTBQ** およびそのアルカリ金属塩 **M₂BTBQ** の (a) 熱重量減少の温度依存性、(b) 298 K における水吸着等温線、および (c) **Na₂BTBQ·4H₂O** の各温度における複素インピーダンス。

そこで、各化合物の 298 K における水蒸気吸着等温線を測定したところ、**H₂BTBQ**, Rb 塩, Cs 塩は水を吸着しなかった一方、Na 塩, K 塩は大きなヒステリシスを伴い可逆に水を吸脱着することが明らかになった (**Figure 4b**)。さらに、Na 塩では TGA で観測された二段階の脱離に対応する二段階の水吸脱着挙動が確認された。すなわち、アルカリ金属イオンのサイズに応じて異なる水蒸気吸着挙動を実現し、サイズの小さなアルカリ金属ほど柔軟な結晶格子による可逆かつ多量の水吸脱着挙動を示すことが明らかになった。

各化合物の中で最も多くの水分子を吸脱着可能な Na 塩に対し、水の吸脱着前後の誘電応答およびプロトン伝導度を交流インピーダンス測定によって評価したところ、無水状態 (**Na₂BTBQ·0H₂O**) では誘電応答は観測されなかった一方、四水和物 **Na₂BTBQ·4H₂O** ではプロトン伝導に帰属される誘電応答が観測された (**Figure 4c**)。解析によってプロトン伝導

度の温度依存性を評価したところ、伝導度は約 360 K で $\sigma_{H^+} = 3.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 、その活性化エネルギーは $E_a = 0.54 \text{ eV}$ であった。プロトン伝導度は低く、電子活性の評価は今後の課題であるものの、剛直かつ稠密な π 共役分子集合体で可逆かつ多量の水吸脱着挙動を実現し、それに伴う誘電応答のスイッチングを見出した点は興味深いと考えており、現在論文投稿に向けて準備を進めている。

3. プロトン互変異性部位を有する遷移金属錯体結晶のプロトン/電子多重機能

より広くプロトン・電子機能を併せ持つ分子集合体を検討すべく、本研究では、プロトン互変異性と金属配位能を併せ持つピラゾールカルボン酸誘導体と、不對電子を有し電子活性な二価の銅イオンからなる金属錯体結晶を設計し、その構造と物性を詳細に調べた (Figure 5)。

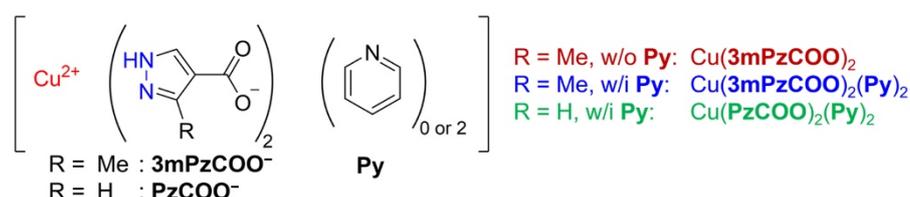


Figure 5. ピラゾールカルボン酸誘導体と Cu^{2+} イオンからなる金属錯体結晶の構造式および組成。

単結晶 X 線構造解析の結果、得られた 3 種の化合物いずれにおいても、 Cu^{2+} 周りはピラゾール部位の N およびカルボキシル基の O がそれぞれ 2 つずつ配位した平面四配位構造であり、当初の狙いとは異なりプロトン互変異性活性なピラゾール部位が金属配位によって塞がれてしまっているものの、 Cu^{2+} の二次元菱形格子を有する層状 MOF であることが明らかになった (Figure 6a)。一方、配位子に 3mPzCOO^- を用いた系では、軸配位子 **Py** の導入によって層の平面化と層間隔の拡張が生じていることが明らかになった。興味深いことに、 $\text{Cu}(3\text{mPzCOO})_2$ 錯体はほぼ可逆に **Py** を吸脱着し、 $\text{Cu}(3\text{mPzCOO})_2$ と $\text{Cu}(3\text{mPzCOO})_2(\text{Py})_2$ は相互に変換可能であることが明らかになった。

これらの錯体の多結晶試料を用いて、2–300 K の温度範囲で静磁化率の温度依存性を測定した結果、 $\text{Cu}(3\text{mPzCOO})_2$ では結晶中で各 Cu^{2+} イオンは空間的に隔てられているにも関わらず、通常の Curie 常磁性とは異なり 6.5 K 付近に極大を示しており、 $S = 1/2$ Cu(II) 上のスピン間に反強磁性的相互作用の存在が示唆された (Figure 6a)。これは、Cu(II) イオン上の電子スピン間に働く有機配位子を介した超交換相互作用によるものであると考えられる。一方、**Py** が吸着し軸配位した $\text{Cu}(3\text{mPzCOO})_2(\text{Py})_2$ ではそのようなピークは観測されず、通常の Curie–Weiss 則に従う振る舞いが観測された。磁化率のフィッティング解析および第一原理計算から、**Py** 吸着前の錯体は Cu(II)–Cu(II) 間に $J = -7 \text{ K}$ 程度の反強磁性相互作用が存在し、**Py** 吸着後は Weiss 温度 $\theta = 0.620 \text{ K}$ の弱い強磁性相互作用に変換されることが明らかになった。すなわち、**Py** の吸脱着を通して磁氣的相互作用が反強磁性から強磁性へと変換可能であることを見出すことに成功した。

一方、得られた錯体結晶はいずれも可逆に水を吸脱着可能であり、加湿下で二次元層間に水分子が挿入されることが示唆された (Figure 6b)。この結果を受け、加湿環境下でプロ

トン伝導度の温度依存性を評価したところ、**Py** が軸配位していない錯体よりも軸配位している錯体の方が約 2 桁伝導度が高く、最大で約 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のプロトン伝導性を示すことが明らかになった (**Figure 6c**)。こちらの系もプロトン伝導度自体はあまり高いものの、ゲスト分子の可逆な導入によってプロトン伝導性と電子スピン間の相互作用を変調できる点で興味深く、現在論文投稿に向けて準備を進めている。

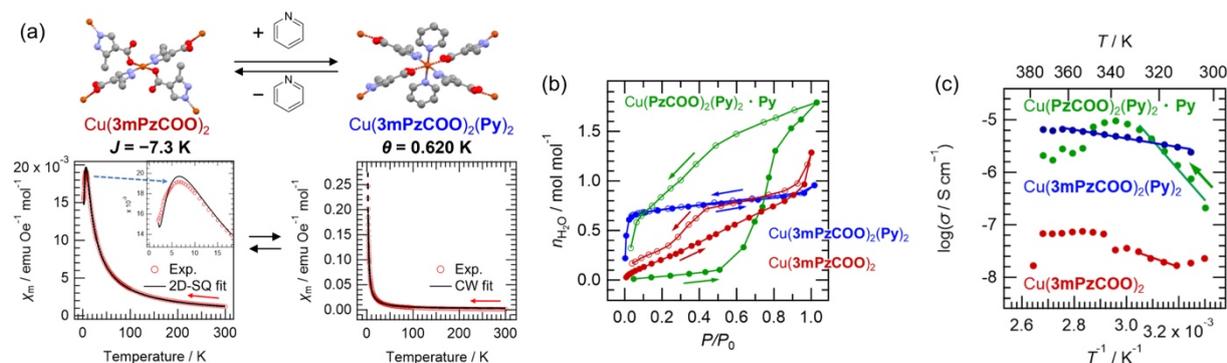


Figure 5. (a) $\text{Cu}(3\text{mPzCOO})_2$ 錯体における **Py** 吸脱着に伴う静磁化率の温度依存性の変化。(b) 298K における各錯体結晶の水吸脱着等温線。(c) 相対湿度 98%におけるプロトン伝導度の温度依存性。

4. まとめ

本研究課題では、プロトン互変異性部位と電子活性な π 共役骨格または金属錯体部位を有する種々の集合体を設計・構築し、プロトン伝導と電子伝導を両立する物質系の実現を試みた。その結果、特に電子伝導性は今後の課題であるものの、有望な分子設計を得ることができた。前半の BTBQ 分子に関しては現在、圧力印加や PCET によるプロトン・電子数の変調によって伝導性の発現を試みている。また、後半の金属錯体結晶は、無加湿下ではプロトン伝導性を示さず、また電子も Cu(II) イオンに局在しているものの、プロトンと電子双方の機能を実現する有望な物質設計であると期待しており、今後さらに集合体構造や配位構造を変調することで混合伝導の実現を試みる。本研究課題で得た成果を礎に物質設計を発展させることで、電子・水素ともに高伝導性の有機材料を実現し、広い pH 範囲で実用可能な単一成分の有機電極材料に繋がることを期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- [1] M. Yonenaga, Y. Kaiwa, K. Oka, K. Oyaizu, K. Miyatake, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202304366.
- [2] T. Mitani, G. Saito, H. Urayama, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 2299.
- [3] K. Nakasuji, K. Sugiura, T. Kitagawa, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1862.
- [4] H. Mori, S. Yokomori, S. Dekura, A. Ueda, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5668.
- [5] A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12184.

- [6] A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, S. S. Turner, P. Day, M. R. Probert, J. A. K. Howard, T. Akutagawa, S. Takeda, T. Nakamura, T. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 292.
- [7] T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, G. Saito, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4402.
- [8] M. Donoshita, Y. Yoshida, M. Maesato, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17149.
- [9] K. Nishioka, S. Dekura, H. Mori, unpublished.
- [10] M. Sato, T. Takeda, N. Hoshino, T. Akutagawa, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 910.