

# 水素結合型有機単結晶を基盤とした無加湿下室温超プロトン伝導体への挑戦

## The Challenge to Room-Temperature Anhydrous Superprotic Conductors Based on Hydrogen-Bonded Organic Single Crystals

(日本結晶学会推薦)

代表研究者 東北大学

岡 弘樹

Tohoku University

Kouki OKA

協同研究者 東北大学

出倉 駿

Tohoku University

Shun DEKURA

Organic anhydrous super-protic conductors (proton conductivity  $\sigma > 10^{-4}$  S/cm) have attracted much attention because of the possibility for the application to solid electrolytes in next-generation hydrogen fuel cells. Despite many attempt to realize efficient anhydrous organic proton conductors, materials design guidelines have yet been established because of the lack of knowledge about the proton conduction mechanism. Recently, we have proceeded basic studies focusing on single-crystalline organic solids composed of small molecules of acids and bases. As a result, we found that (1) hydrogen-bonding network structures, (2) intermolecular  $pK_a$  differences, and (3) molecular rotational motions are the keys for efficient proton conduction in anhydrous organic crystals. In this study, based on this knowledge, we aimed to establish the materials design guidelines for room-temperature super-protic conductors, by newly synthesizing organic acid-base hydrogen-bonding co-crystals, evaluating their anhydrous proton conductivities in details, and investigating their conduction mechanism both experimentally and theoretically. We successfully obtained new anhydrous organic proton conductors, and realized super-protic conductivity at elevated temperatures. Especially, chirality can control the molecular rotational dynamics in organic crystals, which can be useful guideline for designing anhydrous super-protic conductors. Demonstration of the electrochemical device performances is now ongoing.

### 研究目的

持続可能な社会の実現に向け、水素エネルギーの利活用技術の確立は喫緊の課題である。特に、環境調和型かつ重金属フリーで資源調達性が良く、液漏れの心配が無い有機固体からなる水素燃料電池が求められている。その中でも、電解質 (=プロトン伝導体) のプロトン伝導度は抵抗過電圧によるエネルギー効率に直結する重要な要素であり、高プロトン伝導性 (超プロトン伝導: 伝導度  $\sigma > 10^{-4}$  S/cm) の有機材料が求められている。従来の有機固体プロトン伝導体が高い伝導性を発揮するためには、加湿によってプロトン伝導の担い手となる水分子を導入することが必須であったが、加湿機構が不可欠なことに加え、昇温によって水分子が脱離してしまい伝導性を失ってしまうことが課題であった。

そこで近年、無加湿環境でも物質固有の性質としてプロトン伝導性を示す、無加湿有機プロトン伝導体が注目され、精力的に物質開発が進められている。しかしながら、既報の無加湿有機プロトン伝導体は、そのほとんどが乱雑・不均質な有機ポリマーまたは多孔質材料と強酸・強塩基の混合物であったため、構造-物性相関に基づく伝導機構の理解が極めて困難であり、高伝導性材料の設計指針は得られていないかった。

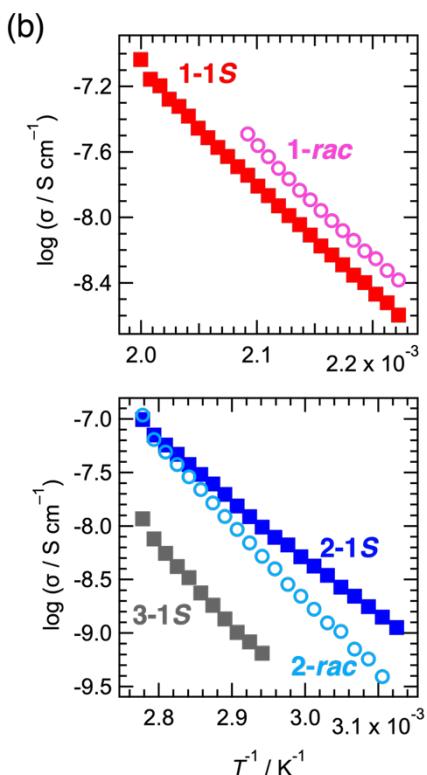
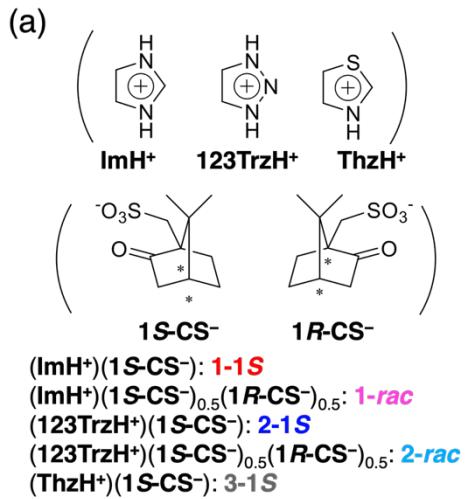
協同研究者の出倉(東北大)は近年、小分子の酸・塩基からなる水素結合型有機単結晶を対象に基礎研究を展開し、詳細な構造-物性相関研究に基づきその伝導機構の理解を進めてきた (*J. Phys. Soc. Jpn.* 89, 051008 (2020); *J. Phys. Chem. Lett.* 12 5390 (2021); *Solid State Ionics* 372, 115775 (2021); *Angew. Chem. Int.*

*Ed.* 61, e202212872 (2022)。その結果、(1) 水素結合ネットワーク構造、(2) 分子間の  $pK_a$  差、および (3) 結晶中分子運動が高伝導性獲得に重要であることを見出してきた。そこで本研究ではこの指針に基づき、異なる酸・塩基分子を組み合わせた水素結合型有機結晶を新たに合成し、その無加湿下プロトン伝導性を評価するとともに、明確な結晶構造に基づく理論・実験両面からのアプローチによって伝導機構を解明することを通して、室温で超プロトン伝導性を示す有機材料の設計指針を得ることを目的とした。

## 研究経過と考察

本研究課題で種々のプロトン伝導体を開拓した結果、(a) キラルな水素結合型有機結晶における無加湿プロトン伝導性の実現とキラリティ効果の観測、(b) プロトン互変異性を用いた新伝導機構の発見、および (c) 無加湿・加湿下でのプロトン伝導性有機結晶・金属錯体結晶の新規開拓に関する成果が得られており、これらに関する論文発表および学会発表を積極的に行った (“研究の発表”項目を参照)。その中で下記では、(a) キラルな水素結合型有機結晶における無加湿プロトン伝導性の実現とキラリティ効果の観測に関して詳述する。

上述の通り、高い無加湿プロトン伝導性を実現するには、結晶中の活発な分子運動の制御が重要である。しかしながら、結晶中分子運動を制御することは難しい。そこで本研究では、より活発な結晶中分子運動を実現する要素として、キラリティに着目した。近年、物質中のキラリティは、円偏光発光やスピン選択性 (CISS) など興味深い電子物性をもたらすことから注目を集めている。しかしながら、イオン伝導やプロトン伝導におけるキラリティ効果は全く明らかになっていなかった。一方、生体内ではホモキラルな分子 (すなわち L 体アミノ酸) からなる分子システムが高効率なプロトンポンプなどを構築しており、例えば F<sub>1</sub>-ATPase を用いた研究では、ほぼ 100% のエネルギー変換効率やアクチンフィラメントの一方向回転運動等が報告されている (*Nature* 386, 299 (1997))。したがって、ホモキラルな環境を活用すれば、高効率な結晶中分子運動や無加湿プロトン伝導が実現できると期待される。そこで我々は、キラルなカンファースルホン酸に着目し、1S 体のみを用いたホモキラル体 (1S 体) と、1S 体および 1R 体を 50:50 の割合で用いたラセミ体 (rac 体) それぞれに対し、イミダゾール (Im)、1,2,3-トリアゾール (123Trz)、チアゾール (Thz) それぞれとの 1:1 共結晶 (**1-1S**, **1-rac**, **2-1S**, **2-rac**, **3-1S**) を作製し、その無加湿プロトン伝導性とキラリティ導入効果を調査した (Fig. 1a)。



**Fig. 1** (a) The chemical structures, and (b) temperature dependence of the anhydrous proton conductivities of the newly established anhydrous organic proton conductors composed of chiral camphorsulfonic acid and azoles.

原料に rac 体を用いた場合、興味深いことに塩 **3** では自然分晶が観測され、ホモキラル結晶 (**3-1S**, **3-1R**) のみが得られることが明らかになった。一方、塩 **1** および塩 **2** では、結晶中で 1S 体と 1R 体が同じ位置でディスオーダーしている、いわゆるラセミ固溶体となることが明らかになった。これらの塩それぞれに対し、多結晶試料を用いて無加湿プロトン伝導度の温度依存性を評価したところ、**2 > 3 > 1** の順

に伝導度が高く、上述の通り分子間の  $pK_a$  差が小さいほど伝導性が高いことが明らかになった。一方、**1S** 結晶と **rac** 結晶を比較すると、塩 **1** では差異が見られなかった一方で、塩 **2** では **rac** 結晶よりも **1S** 結晶の方が活性化エネルギーが低く、伝導性が高いことが明らかになった。このように、一部の塩でキラリティによる無加湿プロトン伝導性の向上を見出すことに成功した (Fig. 1b)。

結晶中の分子運動性を評価し、より深くこのキラリティ効果を理解するために、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C 核の温度可変 MAS NMR 測定を行った。その結果、塩 **2** においてのみスペクトルの温度変化にキラリティによる差異が観測された。詳細なスペクトル温度変化の考察から、塩 **1** の構成分子の運動性は酸・塩基とともに塩 **2** よりも高く、**1S** 結晶と **rac** 結晶で運動性に差が見られなかつたことが明らかになった。また、塩 **2** では **1S** 結晶と **rac** 結晶の間で明確な運動性の差が生じており、**1S** 結晶中の方が **rac** 結晶中よりも **123TrzH<sup>+</sup>** の運動性が高くなっていることが明らかになった。塩 **2** における分子運動性へのキラリティ効果が、ホモキラル体におけるより高い無加湿プロトン伝導性に繋がったと結論づけられる。

ここで、塩 **1** ではキラリティ効果が見られなかつた一方で、塩 **2** では明確なキラリティ効果が観測された理由を考察する。交流インピーダンス測定および固体 NMR 測定の結果から、塩 **1** ではアゾリウム塩基のみならず、キラルなカンファースルホン酸でも分子運動性が高く、このためホモキラルなアニオンからなる結晶空間や実効的なプロトン伝導経路が平均化されてしまったと考えられる。一方、塩 **2** ではカンファースルホン酸の運動性は乏しく、適度な分子運動性によってホモキラルな分子からなる特異な結晶空間が保持されたため、**1S** 結晶と **rac** 結晶の分子運動性および無加湿プロトン伝導性にキラリティ効果をもたらしたと考えられる。以上のように、キラル分子を取り入れることで結晶中の分子運動性を変調し、無加湿プロトン伝導性を向上可能であることが明らかになった (研究の発表[4])。

## 今後の展開

分子運動性の活用は、有機結晶における無加湿プロトン伝導性獲得の重要な指針であるが、その制御は未だ困難を極める。我々は最近、プロトン互変異性という分子固有の現象を活用することで、分子が

回転運動せざとも長距離にプロトンを伝導できる新しい伝導機構を見出している。この新機構を活用すれば、低障壁にプロトンを伝導可能であり、室温でも高い伝導性が期待できる (論文投稿中)。現在、上述の分子運動による無加湿プロトン伝導体も含め、本研究で得られたプロトン伝導体を用いた電気化学デバイスの構築と動作実証を進めている。

## 研究の発表

### 誌上発表

1. T. Ami, K. Oka,\* S. Kitajima, N. Tohnai,\* “Highly Fluorinated Nanospace in Porous Organic Salts with High Water Stability/Capability and Proton Conductivity” *Angew. Chem. Int. Ed.* 63, e202407484 (2024).
2. R. Akai, H. Kasai, K. Oka,\* “Fluorinated metal–organic frameworks: hydrophobic nanospaces with high fluorine density and proton conductivity” *Nanoscale* 17, 9920–9925 (2025).
3. R. Ide, A. Kawasaki, T. Takeda, S. Dekura, N. Hoshino, W. Matsuda, S. Seki, T. Akutagawa,\* “Proton Conduction Crossover and Pyrophosphate Bond Formation of  $-PO_3H^-$  Substituted Naphtalenediimide Salts” *J. Phys. Chem. C* 127, 16709–16720 (2023).
4. C. Sato, S. Dekura,\* H. Sato, K. Sambe, T. Takeda, T. Kurihara, M. Mizuno, T. Taniguchi, J. Wu, T. Nakamura, T. Akutagawa,\* “Proton Conduction in Chiral Molecular Assemblies of Azolium–Camphorsulfonate Salts” *J. Am. Chem. Soc.* 146, 22699–22710 (2024).
5. M. Li, T. Takeda,\* S. Dekura, T. Akutagawa,\* “Proton Conductivity Switch for Hydrogen-Bonding Octaaminotetraphenylene Salts Through Crystal–Amorphous Transformation During H<sub>2</sub>O Sorption” *J. Phys. Chem. C* 128, 14834–14841 (2024).
6. 出倉 駿, “アゾリウム分子の結晶中分子回転運動に着目した無水プロトン伝導性有機結晶の開拓” *日本結晶学会誌* 66, 185–188 (2024).

### 口頭発表

7. 出倉 駿, “アゾリウムの分子内自由度に着目した無水プロトン伝導研究”, 令和 6(2024)年度日本結晶学会年会, SB-05, 2024 年 11 月 (愛知)

8. 出倉 駿, “有機スルホン酸塩における結晶中分子運動と無水プロトン伝導”, 物性研究所短期研究会「新物質開発・システム創成研究の最前線：分子・クラスターがもたらす物性と機能」, **3-4**, 2024 年 10 月 (千葉)
9. S. Dekura, “Anhydrous Proton Conduction in Crystalline Molecular Assemblies Based on Molecular Internal Degrees of Freedom”, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Mongolia 2024, **PMC14**, 2024 年 8 月 (Ulaanbaatar, Mongolia)
10. 出倉 駿, “構造－物性相關に基づく分子集合体中の無加湿プロトン伝導研究”, 第 51 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 講演 **6**, 2024 年 7 月 (福島)
11. S. Dekura, “Developments of anhydrous super-proton conducting molecular crystals utilizing internal degrees of freedom”, 日本化学会第 104 回春季年会, **A1422-1pm-02**, 2024 年 3 月 (千葉)
12. S. Dekura, “Molecular Motions and Anhydrous Superprotic Conduction in Acid–Base-Type Molecular Crystals”, 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (9IDMRCS), **TR-EC 1-2**, 2023 年 8 月 (Chiba, Japan)
13. 出倉 駿, “酸－塩基型有機結晶の無加湿超プロトン伝導”, 水素科学技術連携研究会 2023 年度前期研究会, 創発講演 **5**, 2023 年 7 月 (宮城)
14. 出倉 駿, “有機結晶中分子の内部自由度と無加湿プロトン伝導”, 第 24 回超イオン導電物性研究会（第 84 回固体イオニクス研究会）, 特別講演, 2023 年 6 月 (茨城)
15. 出倉 駿, “アゾリウムカソルファースルホン酸塩の構造・分子運動・無水プロトン伝導性に対するホモキラリティ効果”, 有機固体若手の会 2024 冬の学校, **OS12**, 2024 年 12 月 (兵庫)
16. S. Dekura, K. Nishioka, H. Mori, “Anhydrous Proton Conduction in Azolium-Based Molecular Crystals”, The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21), 2023 年 9 月 (Fukuoka, Japan)
17. 出倉 駿, 西岡 海人, 森 初果, 堤 咲良, 芥川 智行, “分子集合体中の互変異性に基づく無水プロトン伝導”, 第 19 回バイオオプティクス研究会, **11**, 2024 年 3 月 (沖縄)
18. 出倉 駿, 小倉 浩樹, 堀 優太, 重田 育照, 水野 元博, 森 初果, “アゾリウム塩結晶中の分子運動に基づく無水超プロトン伝導体の開拓”, 第 31 回有機結晶シンポジウム, **O-22**, 2023 年 11 月 (大阪)
19. 西岡 海人, 出倉 駿, 高橋 美和子, 野田 幸男, 秋葉 宙, 大政 義典, 山田 武, N. R. de Souza, 山室 修, 森 初果, “中性子回折及び中性子準弾性散乱によるリン酸 1,2,3-トリアゾリウム単結晶の超プロトン伝導機構の解明”, 日本物理学会 2025 年春季大会, **20aE2-3**, 2025 年 3 月 (オンライン)
20. 堀 優太, 小倉 浩樹, 出倉 駿, 森 初果, 重田 育照, “第一原理計算を用いたプロトン伝導分子性結晶中のプロトン移動と分子運動の解析”, 日本化学会第 104 回春季年会, **H937-2pm-01**, 2024 年 3 月 (千葉)
21. 堤 咲良, 出倉 駿, 佐藤 鉄, 金城 克樹, 佐藤 卓, 堀 優太, 北嶋 瑞羽, 笠井 均, 岡 弘樹, 芥川 智行, “二次元層状 Cu(II)-ピラゾール-4-カルボキシレート MOF におけるゲスト分子吸脱着に伴う磁気相互作用および誘電物性変調”, 日本化学会第 105 回春季年会, **C303-3am-04**, 2025 年 3 月 (大阪)
22. 堤 咲良, 出倉 駿, 佐藤 鉄, 金城 克樹, 佐藤 卓, 北嶋 瑞羽, 岡 弘樹, 笠井 均, 芥川 智行, “ピラゾール-4-カルボキシレート配位子を有する二次元 Cu(II)配位高分子の構造と物性”, 第 18 回分子科学討論会, **4C02**, 2024 年 9 月 (京都)
23. 堤 咲良, 出倉 駿, 芥川 智行, “アゾールカルボン酸誘導体を基盤とした金属錯体結晶の構造と物性”, 日本化学会第 104 回春季年会, **A1441-2pm-08**, 2024 年 3 月 (千葉)
24. S. Harada, S. Dekura, T. Sato, R. Tsunashima, T. Akutagawa, “Structures, water absorption/desorption, and dielectric properties of bistriazole-p-benzoquinone and its  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  salts”, Tohoku University GP-Chem Chemistry Summary School 2024, **O-16**, 2024 年 7 月 (Miyagi, Japan)
25. 原田 史織, 出倉 駿, 佐藤 鉄, 芥川 智行, “トリアゾール縮環 *p*-ベンゾキノンの結晶構造、水吸着挙動および誘電物性における  $\text{H}^+/\text{Na}^+$ 置換効

- 果”, 日本化学会第 105 回春季年会, **C303-3am-03**, 2025 年 3 月 (大阪)
26. 原田 史織, 出倉 駿, 佐藤 鉄, 綱島 亮, 芥川 智行, “ビストリアゾール-*p*-ベンゾキノン及びそのアルカリ金属塩の構造、水吸着挙動および誘電特性”, 第 18 回分子科学討論会, **3C06**, 2024 年 9 月 (京都)
27. 原田 史織, 出倉 駿, 芥川 智行, “トリアゾール骨格を有する水素結合型 *p*-ベンゾキノン誘導体の合成、構造及び物性”, 日本化学会第 104 回春季年会, **A1441-2pm-13**, 2024 年 3 月 (千葉)
28. M. Li, T. Takeda, S. Dekura, T. Sato, T. Akutagawa, “Molecular Assemblies and Physical Properties of Imidazole-fused Tetraphenylene and Its Hydrochloride Salts with Various Protonation States”, 日本化学会第 105 回春季年会, **C303-3vn-06**, 2025 年 3 月 (大阪)
29. M. Li, T. Takeda, S. Dekura, T. Akutagawa, “Molecular Assemblies and Physical Properties of Proton-Transferred Octaaminotetraphenylene Phosphate Salts”, 日本化学会第 104 回春季年会, **A1441-2pm-05**, 2024 年 3 月 (千葉)
- ポスター発表
30. C. Sato, S. Dekura, T. Akutagawa, “Anhydrous Proton Conduction in Chiral Molecular Assemblies of Azolium Camphorsulfonate Salts”, The 15th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2024), **P5**, 2024 年 9 月 (Alaska, US)
31. S. Tsutsumi, S. Dekura, T. Sato, K. Kinjo, T. Sato, S. Kitajima, K. Oka, T. Akutagawa, “Structures and physical properties of 2D Cu(II) coordination polymers with pyrazole-4-carboxylate ligands”, KJF-ICOME2024, **P2-525**, 2024 年 8 月 (Busan, Korea)
32. 出倉 駿, “リン酸アズリウム単結晶における互変異性に基づく無加湿プロトン伝導”, 「高密度共役の科学」若手会合宿, **P6**, 2023 年 12 月 (広島)
33. 西岡 海人, 出倉 駿, 堀 優太, 重田 育照, 森 初果, “第一原理計算を用いたリン酸 1,2,3-トリアズリウム単結晶における無水超プロトン伝導機構の解明”, 第 17 回分子科学討論会, **4P022**, 2023 年 9 月 (大阪)