

課題番号：2311074P

BL番号：15

(様式第5号)

プロトン伝導性二次元配位高分子の粉末 X 線回折測定を用いた結晶構造解析  
Structural analysis of proton conductive two-dimensional coordination polymers by  
powder X-ray diffraction measurements

岩井 優大・大谷 亮  
Yudai Iwai, Ryo Ohtani

九州大学院理学府化学専攻  
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本申請課題では二次元層状化合物  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  について、高湿度条件下での PXRD 測定を行い、 $\text{H}_2\text{O}$  再吸着後、および高湿度下における構造を調査することで、プロトン伝導機構を解明することを目的とした。本測定により、 $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  が  $\text{H}_2\text{O}$  吸脱着によって可逆的に構造変化することが明らかになった。

### (English)

The objective of this project was to elucidate the proton conduction mechanism of a two-dimensional layered compound  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  by conducting PXRD measurements to investigate its structure after  $\text{H}_2\text{O}$  re-absorption and under high humidity. The measurements revealed that  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  undergoes a reversible structural change upon  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption/desorption.

## 2. 背景と目的

二次元層状物質は面内と面外の異方性をもつ物質であり、ナノシート化などにより新たな機能を期待できる材料として、半導体分野においても近年大きく注目され活発に研究展開されている。一方で、それらの構造特性はほとんど着目されておらず、将来のデバイス化を見越した知見の蓄積が不足しているのが現状である。申請者のグループでは、二次元配位高分子に着目し、異方的熱膨張挙動の制御や積層構造制御による新規機能性物質創成を進めてきた。今回、シアノ架橋ハニカム型二次元配位高分子  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  について、前駆体合成に用いる配位子によって積層形態が異なる結晶多型が合成できることを発見した。さらに、これらの多型は異なった  $\text{H}_2\text{O}$  吸着挙動やプロトン伝導性を示すことが明らかになった。しかし、合成の段階で結晶性が著しく低下するため、いまだ詳細な構造は明らかになっていない。そこで、 $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  を高湿度下でキャピラリーに封入し XRD 測定を行うことで、プロトン伝導状態の構造の解明を試みた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

水和状態である  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 400 K で一時間程度加熱することで  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  の粉末試料を得た。これを大気解放した後キャピラリーに封入し、200、300、400 K において降温過程で測定した。

$\text{CdCu}(\text{CN})_3$  を 358 K、湿度 95 % 下に 1 時間程度放置することで十分に  $\text{H}_2\text{O}$  を吸着させた。この試料を素早くキャピラリーに封入した。298 K から 358 K まで 10 K ごとに昇温過程で PXRD 測定を行った。その後、298 K で再度測定した。

### 4. 実験結果と考察

図 1 には  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  の 200-400 K における PXRD パターンを示す。この温度域において測定結果には顕著な変化は見られなかった。また、合成直後の  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のシミュレーションパターンとはいずれも一致しなかったため、室温条件下では吸湿性がないことが分かった。

358 K、湿度 95 % 下で放置、封入した試料の温度変化 PXRD 測定の結果を図 2 に示す。9.9° 付近の水和状態  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  に起因したピークは 308 K、318 K の結果には見られたが、それ以上の温度では消失した。したがってこの試料は、高湿度条件下であっても 328 K まで加熱することで脱水状態に変化することが分かった。加えて、298 K に降温後測定した結果にも 9.9° 付近のピークは見られず、 $\text{H}_2\text{O}$  が再吸着していないことが分かった。これは上述の結果と一致している。以上の結果から、この試料は 358 K、湿度 95 % において  $5.75 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  と比較的高い伝導度を示したが、この現象は試料の構造が変化したことによるものではなく、 $\text{H}_2\text{O}$  分子、もしくは  $\text{H}^+$  の運動性が変化したことによるものと推測される。

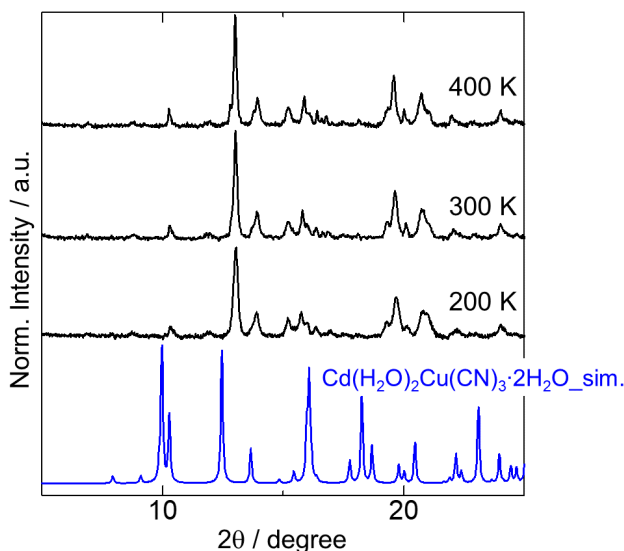


図 1  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  の 200 – 400 K における PXRD パターン

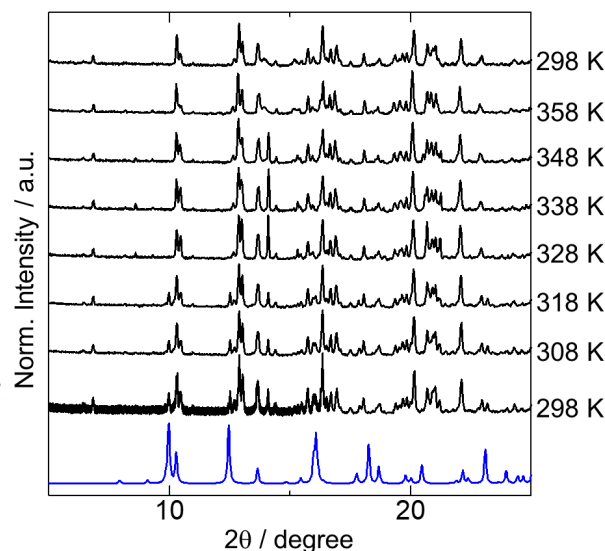


図 2 358 K、湿度 95 % で封入した  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  の 298 – 358 K における PXRD パターン

### 5. 今後の課題

$\text{CdCu}(\text{CN})_3$  に対して湿度制御下での TG 測定や固体 NMR 測定を行うことで、358 K、湿度 95 % 条件下における  $\text{H}_2\text{O}$  分子や  $\text{H}^+$  の運動性を検証し、高いプロトン伝導性の起源を探る。

### 6. 参考文献

1. R. Ohtani, H. Matsunari, T. Yamamoto, K. Kimoto, M. Isobe, K. Fujii, M. Yashima, S. Fujii, A. Kuwabara, Y. Hijikata, S. Noro, M. Ohba, H. Kageyama, S. Hayami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 19254.
2. R. Ohtani, J. Yanagisawa, H. Matsunari, Masaaki Ohba, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Inorg. Chem.*, **2019**, 8, 12739.
3. Jhon Cattermull, Mauro Pasta and Andrew L. Goodwin, *Mater. Horiz.*, **2021**, 8, 3178.
4. N. Sato, S. Nishikori, *Dalton Trans.*, **2007**, 1115–1119.
5. S. Nishikori, *J. Coord. Chem.*, **1996**, 37, 23-38.

### 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今後執筆予定

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

シアノ架橋化合物、二次元層状化合物

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |                    |
|----------------|--------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： 2026 年 3 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | （提出時期： 年 月）        |