

1P041

ナノチャンネル中に陽イオンを持つ高分子型錯体の合成とプロトン伝導

(北海道大学) ○昆野 郁, 丸田 悟朗, 景山 義之, 武田 定

Synthesis of porous complexes and their proton conductivity

(Hokkaido Univ) ○Kaoru Konno, Goro Maruta, Yoshiyuki Kageyama, Takeda Sadamu

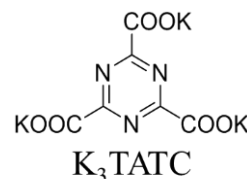
【序】

プロトンを選択的に輸送する物質のことをプロトン伝導物質と呼ぶ。プロトン伝導物質は燃料電池の材料などとして注目を集めている。プロトン伝導物質にも様々なものがあるが、その一つにナノチャンネルを持つ高分子型錯体がある。

Y(BTC)錯体 (BTC = Benzene-1,3,5-tricarboxylate)はナノチャンネルを持っていることが報告されている。BTCがナノチャンネルの壁になっている。

当研究室ではこのY(BTC)錯体のプロトン伝導性について研究を行った。その結果、この錯体はプロトン伝導性を持ち、ナノチャンネル中の水分子の数が多いほどプロトン伝導性も高いということがわかった。

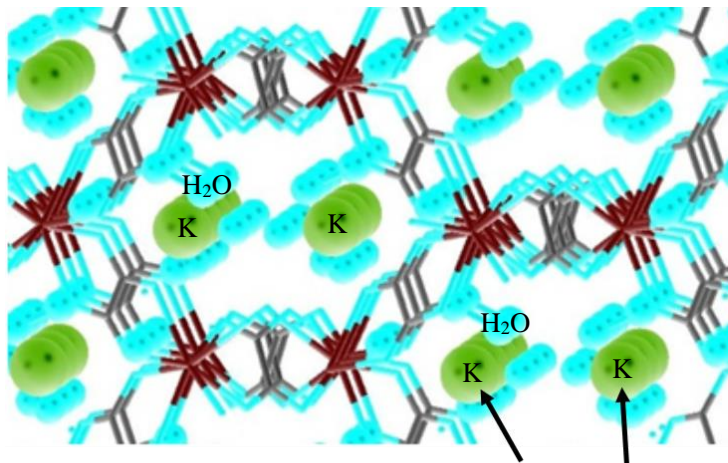
そこでBTCをより親水性の高い配位子であるTATC(=1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate)にすることでナノチャンネルの壁の親水性が高くなりナノチャンネル中の水分子の数が増える、つまりプロトン伝導性が高くなると考えた。



【実験と結果】

TATCのカリウム塩を水とDMFの混合溶媒に溶かし、硝酸イットリウム水溶液と混合した。すると無色の結晶が生成した。そこで元素分析と単結晶X線解析を行った。

その結果、イットリウムイオンとシュウ酸イオンを基本骨格に持つ錯体ができ上がった。これはTATCが加水分解してシュウ酸イオンとアンモニウムイオンが生成したからである。図1に示すように、この錯体はナノチャンネル中に陽イオンとディスオーダーした水分子を持っている。



単結晶X線解析に用いた結晶ではナノチャンネル中の陽イオンはほぼすべてK⁺だった。しかし粉末試料の元素分析の結果からK⁺とNH₄⁺が混在しているとわかった。粉末X線解析を行った結果、K⁺とNH₄⁺が混在していてもK⁺のみの単結晶と同様の構造をしていることがわかった。

図1 K[Y(ox)₂]·4H₂Oの構造 ナノチャンネル中の陽イオン

K⁺とNH₄⁺の割合は一定ではなく、合成したロットごとに違いが見られた。2つの粉末試料について元素分析の結果から推定される組成は①K⁺:NH₄⁺ ≒ 0.7:0.3、②K⁺:NH₄⁺ ≒ 0.3:0.7のようにK⁺とNH₄⁺の割合に大きな違いがあった。

この2つの試料について粉末ペレットを作製し、交流インピーダンス測定を行った。図2は①(NH₄)_{0.3}を40°Cで相対湿度を変化させながら測定したものである。湿度を上げるとインピーダンスが減少することがわかる。これは結晶中でプロトン伝導が起きているからである。②(NH₄)_{0.7}についても同様の結果が得られた。①(NH₄)_{0.3}と②(NH₄)_{0.7}の伝導率を比較すると②(NH₄)_{0.7}の方が高い伝導率であった。

また相対湿度80~90%において温度を変化させながら交流インピーダンスを測定し伝導率を求めた。この伝導率をアレニウスプロットし、活性化エネルギーを求めた。①(NH₄)_{0.3}は72kJ/mol、②(NH₄)_{0.7}は55kJ/molであった(図3)。

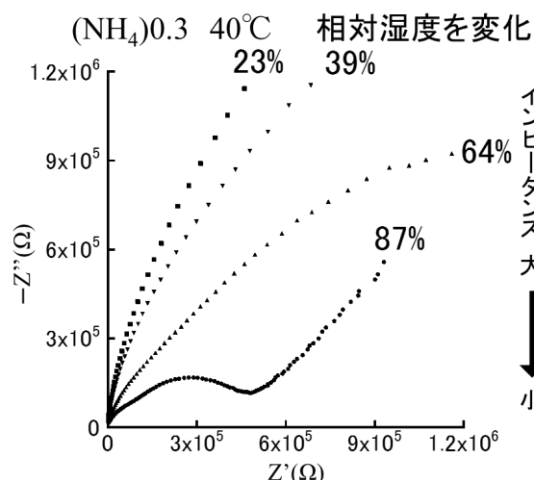


図2 交流インピーダンスの湿度依存性

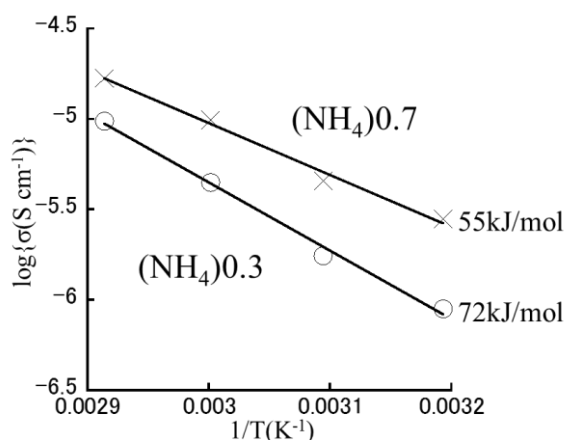


図3 アレニウスプロット

NH₄⁺の割合が高いほど伝導度が高いという結果が得られた。そこで純粋なNH₄塩の合成を試みた。濃硝酸に硝酸イットリウムとシュウ酸を溶かし、攪拌しながらアンモニア水をゆっくり加えた。すると無色の粉末が得られた。元素分析の結果、NH₄[Y(ox)₂]・0.3NH₄NO₃という組成式だと推定された。粉末X線解析の結果、図1のカリウム塩の回折パターンとは一致しなかったが、この試料についても交流インピーダンス測定を行った(図4)。

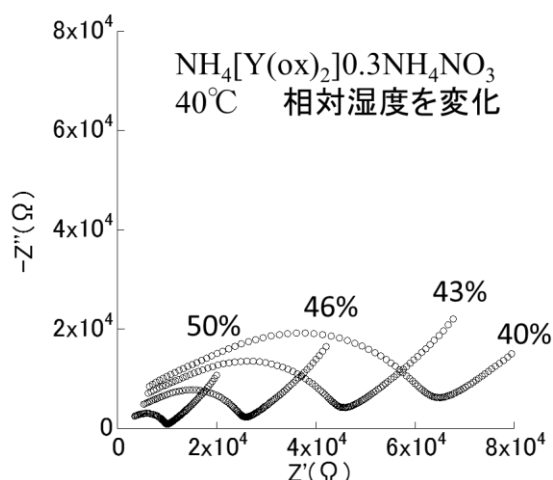


図4 交流インピーダンスの湿度依存性 NH₄塩

湿度を上げるとインピーダンスが減少した。そのためこの試料でもプロトン伝導が起きていると考えられる。40°Cでの伝導度は(NH₄)_{0.3}と(NH₄)_{0.7}が相対湿度80~90%でそれぞれ 8.9×10^{-7} 、 2.8×10^{-6} S/cmであったが、NH₄塩では40°C、湿度50%で 2.7×10^{-4} S/cmと高い伝導性を示した。

【結論と考察】

ナノチャンネル中の陽イオンはNH₄⁺の割合が高いほど伝導度が高く活性化エネルギーは小さい。これはプロトン伝導に寄与するキャリア濃度の違いによると思われる。