

M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = terephthalate)系配位高分子の**水及びアンモニアの吸着挙動とプロトン伝導特性**(九大院理¹, 京大院理², JST-CREST³)○重松 明仁¹, 山田 鉄兵¹, 北川 宏^{1,2,3}**【緒言】**

固体プロトン伝導体として、Nafion や CsH_2PO_4 などが広く知られている。これまで報告された多くの固体プロトン伝導体では、水分子がプロトンの伝導媒体になっている。一方、アンモニアを媒体としたプロトン伝導体は、これまで報告されておらず、水分子とは異なったプロトン伝導システムを構築することができるため、興味を持たれる。金属イオンと有機配位子によって構築される配位高分子は、規則的なナノ細孔を有し、ゲスト分子の取り込みが容易なため、アンモニアによるプロトン伝導システムを実現できると期待される。しかし、配位高分子は塩基性ガスに対して脆弱なため、塩基性ガスを取り込んだ例は少ない。種々の配位高分子についてアンモニアの吸着特性を調べた中で、一次元細孔を有する $\text{M(OH)(bdc)}(\text{M} = \text{Al, Fe, bdc} = \text{terephthalate})$ 配位高分子に着目した (図 1)。これらとその誘導体は、一般に MIL-53(M)-R_n と呼ばれ、様々な金属イオンと置換基 R を有するテレフタル酸誘導体で、同型構造をとることが報告されている¹⁻⁴。今回、 MIL-53 及びその誘導体 ($\text{R}_n = \text{NH}_2, (\text{COOH})_2$) における水、アンモニア分子の吸着組成等温線とプロトン伝導特性について評価を行った。

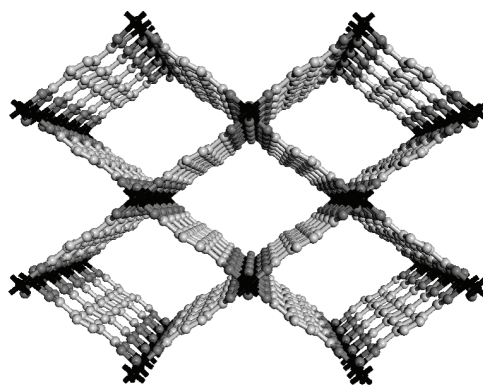


図1 MIL-53(Al)の構造

【実験】

MIL-53 及びその誘導体配位高分子 (MIL-53(Al) , MIL-53(Fe) , MIL-53(Al)-NH_2 , $\text{MIL-53(Fe)-(COOH)}_2$) は、文献に従い、水熱合成法によって合成した¹⁻⁴。得られた配位高分子における、水及びアンモニアの吸着組成等温線の測定は、日本ベル (株) の BELSORP-max を用いて行った。プロトン伝導度は、交流インピーダンス法による伝導度測定から見積もった。

【結果と考察】

吸着組成等温線の測定から、MIL-53 及び、その誘導体は、水分子及びアンモニア分子を安定にかつ、可逆的に吸脱着することがわかった (図 2)。アンモニアガスは、金属サイトあたり 0.9 分子 (MIL-53(Al))、1.6 分子 (MIL-53(Fe))、1.0 分子 (MIL-53(Al)-NH₂)、及び 3.0 分子 (MIL-53(Fe)-(COOH)₂) がそれぞれ吸着されることがわかった。温度可変粉末 X 線測定により、アンモニアガスの吸着状態 (100 kPa) において、150°C まで分解しないことがわかった。

図 3 に水蒸気における伝導度の温度依存性を示す。伝導度測定の結果、水蒸気雰囲気下 (80°C、RH 95%) で、それぞれ $3.6 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ (MIL-53(Al))、 $4.1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ (MIL-53(Al)-NH₂)、及び $7.4 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ (MIL-53(Fe)-(COOH)₂) のプロトン伝導性を示すことがわかった。この伝導度の違いは官能基による酸性度の違いに起因するものと考えられる。伝導度の温度依存性から、活性化エネルギーを見積もると、それぞれ 0.49 eV (MIL-53(Al))、0.47 eV (MIL-53(Al)-NH₂)、及び 0.46 eV (MIL-53(Fe)-(COOH)₂) と官能基によってほとんど変化しないことがわかった。このことから、この系における伝導機構は同一のものであると考えられ、官能基の制御によって伝導度の制御を行える稀な系であることが明らかとなった。当日は、アンモニアガス雰囲気下におけるプロトン伝導度及び、媒体を水からアンモニアに変換した場合での伝導機構の違いについて報告する。

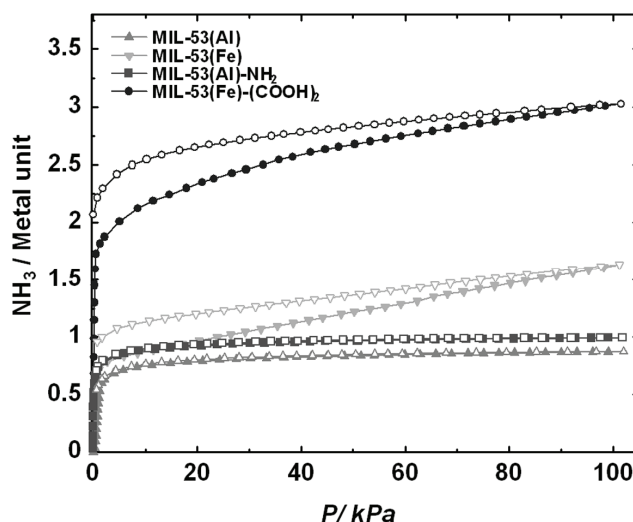


図 2 MIL-53 及びその誘導体の NH₃ ガス吸着組成等温線

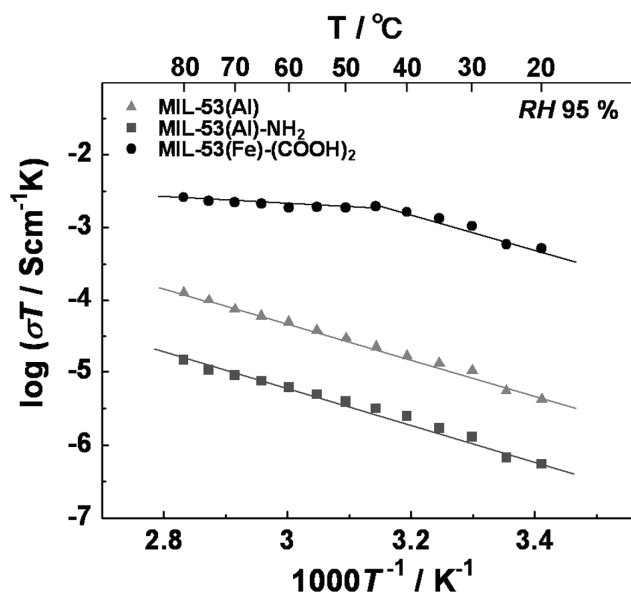


図 3 MIL-53 及びその誘導体の水蒸気下における伝導度の温度依存性

- [1] T. Loiseau et al, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 1373.
- [2] S. Couck et al, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6326.
- [3] F. Millange et al, *Chem. Commun.* (2008) 4732.
- [4] M. Sanselme et al, *Solid State Sciences* **6** (2004) 853.