

## M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = terephthalate)系配位高分子の

### アンモニアを介したプロトン伝導性

(九大院理<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○重松 明仁<sup>1,2</sup>, 山田 鉄兵<sup>2</sup>, 北川 宏<sup>2,3</sup>

#### 【緒言】

固体プロトン伝導体として、Nafion や  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  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、科学的に興味を持たれる。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、我々は一次元細孔を有する  $\text{M(OH)(bdc)}$  ( $\text{M} = \text{Al, Fe}$ ,  $\text{bdc} = \text{terephthalate}$ ) 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 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、同形構造をとることが報告されている<sup>1-3</sup>。今回、MIL-53 及びその誘導体配位高分子 ( $\text{R} = \text{NH}_2, \text{OH}, (\text{COOH})_2$ ) におけるアンモニア分子の吸着組成等温線とアンモニア吸着時のプロトン伝導特性について評価を行った。

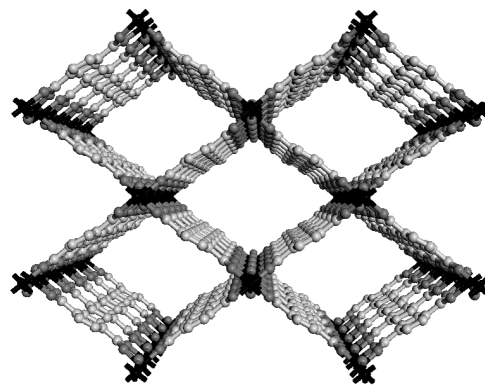


図 1 MIL-53(Al)の構造<sup>1</sup>

#### 【実験】

MIL-53 及びその誘導体配位高分子 (MIL-53(Al), MIL-53(Al)- $\text{NH}_2$ , MIL-53(Al)- $\text{OH}$ , MIL-53(Fe)- $(\text{COOH})_2$ ) は、文献に従い、水熱合成法によって合成した<sup>1-3</sup>。得られた配位高分子のアンモニアガスに対する安定性は粉末 X 線回折測定により確かめた。アンモニアガスの吸着組成等温線の測定は、日本ベル (株) の BELSORP-max を用いて測定した。プロトン伝導度は、Solartron 社製 SI 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER と SI 1296 DIELECTRIC INTERFACE を用いて、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】

吸着組成等温線から、MIL-53 及びその誘導体配位高分子は、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)。アンモニアは、金属サイトあたり 1 分子程度 (MIL-53(Al)、MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>、MIL-53(Al)-OH)、及び 3 分子程度 (MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>) がそれぞれ吸着することがわかった。

アンモニアガス 100 kPa の雰囲気下における温度可変粉末 X 線測定により、これらの配位高分子はアンモニアガスを吸着した状態においても、150°Cまで分解しないことがわかった。

交流インピーダンス法による伝導度測定から、MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>において、アンモニアガス圧を 0 kPa から 100 kPa にすることで、 $4.7 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$  から  $3.3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  へと伝導度が 6 桁上昇しており、アンモニアを介したプロトン伝導性を示すことが明らかとなった (図 3)。アンモニアを介したプロトン伝導機構の解明のためにアンモニア吸着状態における放射光を用いた粉末 X 線回折測定とリートベルト構造解析を試みたところ、MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> において構造決定に成功した。アンモニアは水分子と同様に、細孔内に一次元に並んで配列していた。その他の配位高分子においても現在解析中である。各アンモニアガス圧力におけるプロトン伝導度及び、吸着量とプロトン伝導度との相関関係、この系におけるアンモニアを介したプロトン伝導メカニズムについて報告する。

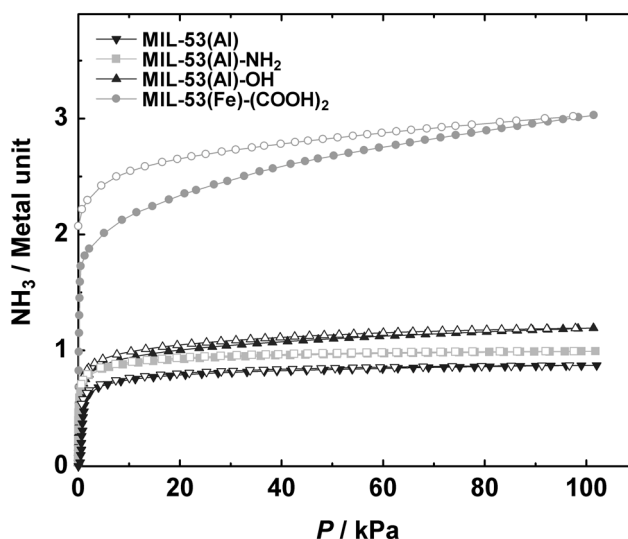


図 2 MIL-53 及びその誘導体配位高分子のアンモニアガス吸着組成等温線

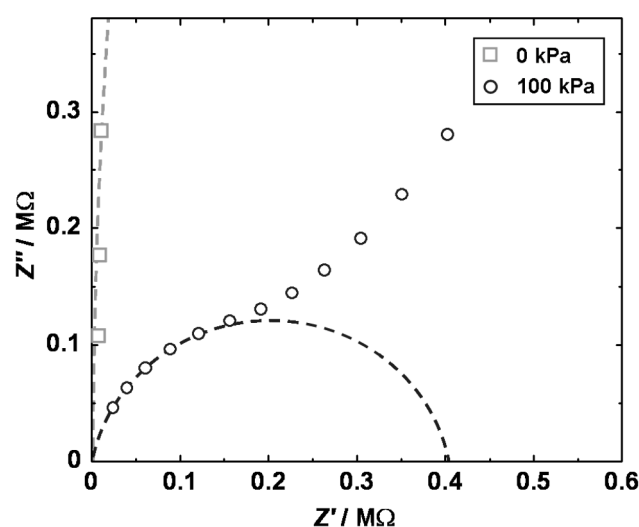


図 3 MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>のNH<sub>3</sub>ガス下及び真空下における cole-cole プロット

- [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.