

MIL-53(Al)PO₃H₂ の合成とプロトン伝導性

(京大院理*、JST-CREST**) ○山田 鉄兵*、北川 宏***

【序】プロトン伝導体は燃料電池やセンサーなど、電気化学反応を行う上で重要な媒体であり、特にエネルギーの高効率での利用が求められる昨今、燃料電池の電解質として注目を集めている。これまでのプロトン伝導体は、スルホン酸などの超強酸と水からオキソニウムイオンを定量的に生成し、Grotthuss 機構によりプロトンを拡散させる伝導機構に限られていた。また水分子の配列を制御した例も少なかった。

配位高分子は金属イオンと有機配位子からなる無限構造をなし、内部に空孔を有することから近年盛んに研究がなされている。配位高分子の細孔はきわめて均質であり、かつ配位子の選択によりサブ Å でサイズを制御することが可能であるため、プロトン伝導性の精密制御が可能になると期待される。我々は、配位高分子の細孔に酸点を導入し、伝導メディアとして水やアンモニアを導入することで、多様なプロトン伝導体を開発してきた。[1~9] しかしながら、これまで導入に成功した酸点はカルボン酸までで、強酸を導入することは困難であった。

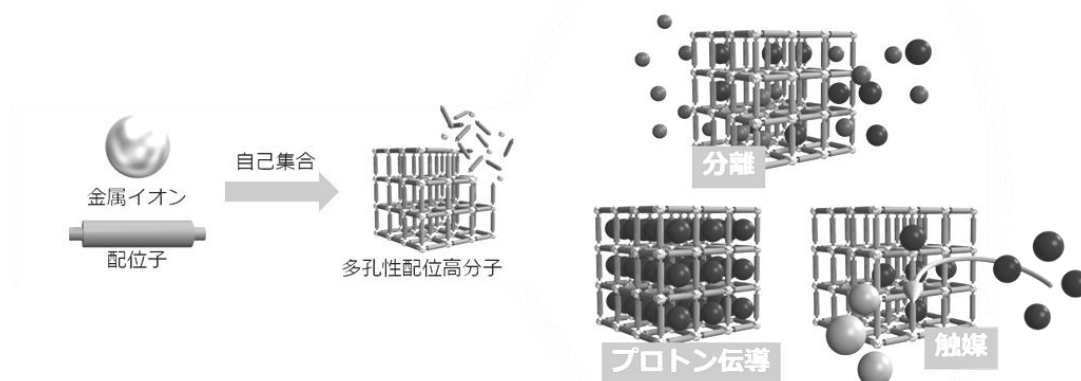
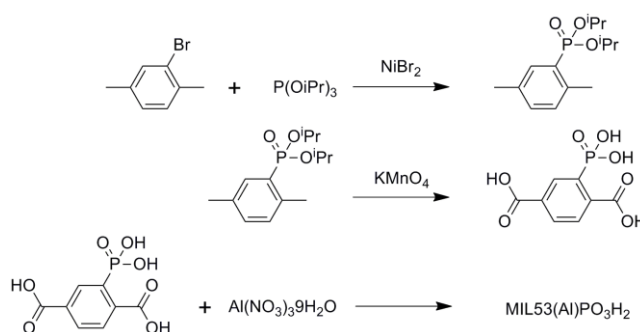


図1 配位高分子とプロトン伝導性

最近、我々は MIL53 型配位高分子 (MIL53(M)R = [M^{III}(OH)(Rbdc²⁻)], H₂Rbdc = R-置換テレフタル酸) にホスホン酸基を導入することに成功した。この新規配位高分子 MIL53(Al)PO₃H₂ の合成とプロトン伝導性について報告する。

【実験】MIL53(Al)PO₃H₂ の合成は図2 のスキームに従って行った。得られた配位高分子の同定は、粉末 XRD および IR により行った。Materials Studio (Accelrys) の Reflex Plus を用いて粉末 X 線回折パターンのフィッティングを Pawley 法により行った。

MIL53(Al)PO₃H₂ の水分子吸着組成等温線測定を、BELSORP-max

図2 MIL53(Al)PO₃H₂ の合成スキーム

により 25°C にて測定した。プロトン伝導性の測定は試料粉末を加圧成型したペレットを用いて行い、交流インピーダンス法により 25°C にて行った。

【結果と考察】得られた粉末 X 線回折パターンおよびフィッティングの結果を図 3 に示す。MIL53 型配位高分子は内部のゲストや官能基によって構造変化を起こし、It 相、ht 相および as 相といった様々な相をとることが知られている。図 3 から、MIL53(Al)PO₃H₂ は ht 相であることが分かった。ホスホン酸基の存在は IR スペクトルからも確認した。ホスホン酸は pK_{a1} が 1~2 程度の強酸であり、水分子をプロトン化する能力は他の弱酸性官能基に比べ、きわめて高いと考えられる。

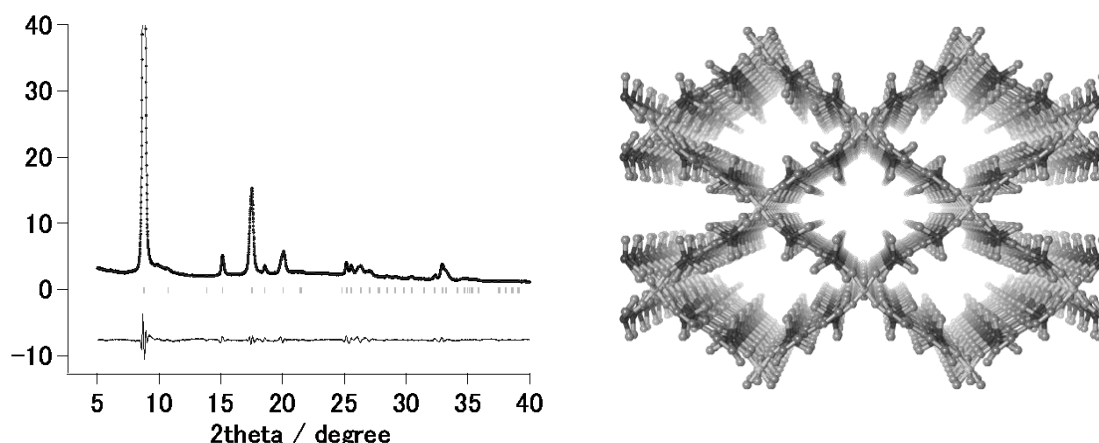


図 3 MIL53(Al)PO₃H₂ の XRD パターンフィッティング結果(左)および予想構造(右)

MIL53(Al)PO₃H₂ の水分子吸着組成等温線を図 4 に示す。MIL53(Al)PO₃H₂ は低湿度では水の吸着を示さず、相対湿度 50% 付近から 2 分子、80% 付近からさらに 1 分子の吸着を示すことが分かった。一方、脱着時にはヒステリシスを示し、相対湿度 50% から 3 分子の脱着が見られた。これらのことは、MIL53(Al)PO₃H₂ が水を脱着した際に、ホスホン酸同士で水素結合することにより安定化していることを示唆する。プロトン伝導性と吸着挙動の関係については当日報告する。

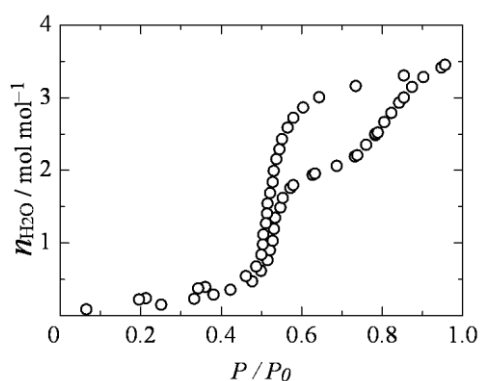


図 4 MIL53(Al)PO₃H₂ の水分子吸着組成等温線

- [1] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11050-11053. (2011).
- [2] A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2034-2036 (2011).
- [3] L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, S. Kanda, H. Kitagawa, M. Tokunaga, T. Ishimoto, T. Ogura, R. Nagumo, A. Miyamoto, M. Koyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5348-5351 (2010).
- [4] K. Kanaizuka, S. Iwakiri, T. Yamada, H. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **39**, 28 (2010).
- [5] T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 42-48 (2010).
- [6] T. Yamada, Ryo Yonamine, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa and Osamu Yamamuro, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 8405-8409 (2010).
- [7] T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6312-6313 (2009).
- [8] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3144-3145 (2009).
- [9] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9906-9907 (2009).