

配位高分子のプロトン伝導度の圧力依存性

(京大院・理) ○浅川 裕太・前里 光彦・大川 尚士・北川 宏

Pressure dependence of proton conductivity of metal-organic frameworks

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.)

○Yuta Asakawa, Mitsuhiko Maesato, Hisashi Okawa, Hiroshi Kitagawa

【緒言】

プロトン伝導体は、燃料電池等に用いられる固体電解質への応用の観点から近年盛んに研究されている。プロトン伝導体として固体酸や酸化物などが知られているが、近年構造の規則性と設計性をもつ配位高分子が新規プロトン伝導体として注目されている。

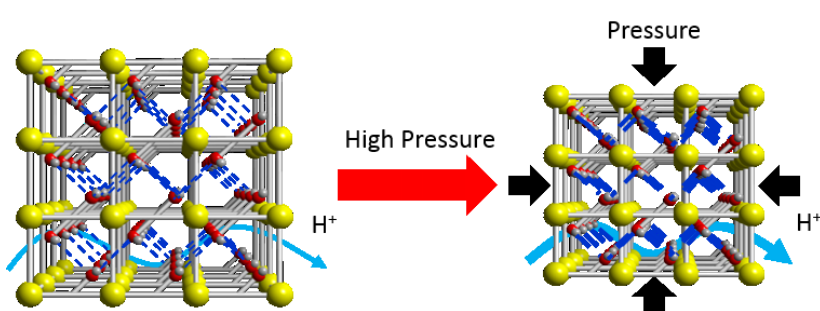


図1 配位高分子のプロトン伝導性の圧力効果

配位高分子とは金属イオンが配位子に架橋されることにより形成される構造体であり、これまでにその構造の多様性を利用して構造内での化学的環境を変化させることによりプロトン伝導度を制御する研究は多く報告されている¹。

本研究では、配位高分子のプロトン伝導性の圧力効果を明らかにすることを目的とした。これまでに固体酸や酸化物でのプロトン伝導性の圧力効果はいくつか報告されているが²、配位高分子については報告例がない。圧力の印加によって原子間距離及び水素結合ネットワークが変化し、それに伴ってプロトン伝導度も変化することが予想される(図1)。本研究では、シュウ酸架橋配位高分子 $\text{LaCr}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ox}^{2-} = \text{oxalate}$) に着目した。その結晶構造を図2に示す。この配位高分子はラダー構造をもち、そのラダーによって二方向にチャンネル構造が形成されている。このチャンネル内は水分子で満たされており、それらが水素結合ネットワークを形成しているため、プロトン伝導性を示す。また湿度変化に対して比較的安定であり、プロトン伝導度の湿度依存性がほとんどないことが報告されている³。このシュウ酸架橋配位高分子におけるプロトン伝導度の圧力依存性について評価を行った。

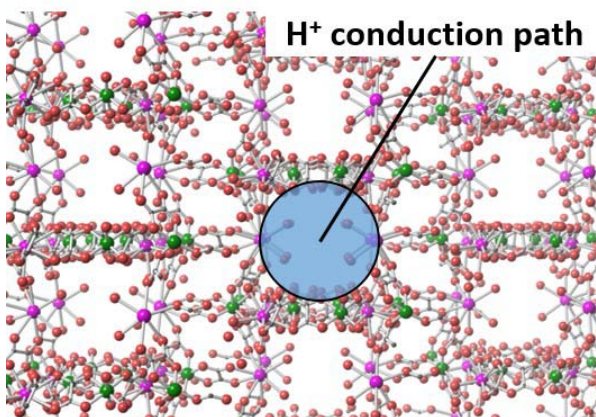


図2 $\text{LaCr}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造⁴

【実験】

$\text{LaCr(ox)}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は、文献⁴に従い、シュウ酸クロム(III)アンモニウム三水和物と硝酸ランタン(III)六水和物を水中で反応させることによって合成し、粉末 X 線回折(PXRD)測定、熱重量測定(TGA)、元素分析を行って同定した。高圧下でのプロトン伝導度測定は、試料をペレット状に成型し、金ペーストと金線をつけて圧力媒体(ダフネ 7474)とともに二層式ピストンシリンダー型高圧セルに入れ、Solartron 社製 SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer と 1296 Dielectric Interface を用いて圧力を印加しながら交流インピーダンス測定を行った。このとき、マンガン線抵抗変化を同時測定することにより圧力較正を行った。また、測定前後に PXRD 測定により構造を評価した。

【結果と考察】

高圧下における $\text{LaCr(ox)}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ のプロトン伝導度測定の結果を図 3 に示す。約 2.5 GPa まで圧力を印加したところ、圧力の増加に伴ってプロトン伝導度は 2 桁程度減少した。また、減圧に伴い伝導度は再び増加した。

このことから、圧力の印加によってプロトン伝導性が抑制されたことが分かった。測定前後で行った PXRD 測定の結果を図 4 に示す。この測定では結晶構造の大きな変化は観測されなかった。このことから、約 2.5 GPa までの圧力範囲で不可逆的な構造変化はないことが分かった。

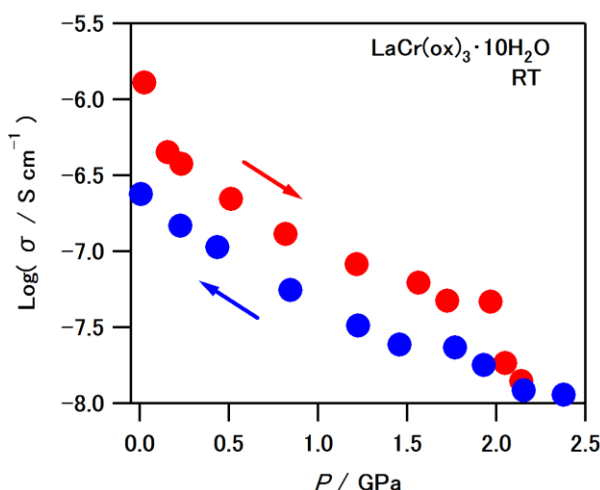


図 3 プロトン伝導度の圧力依存性

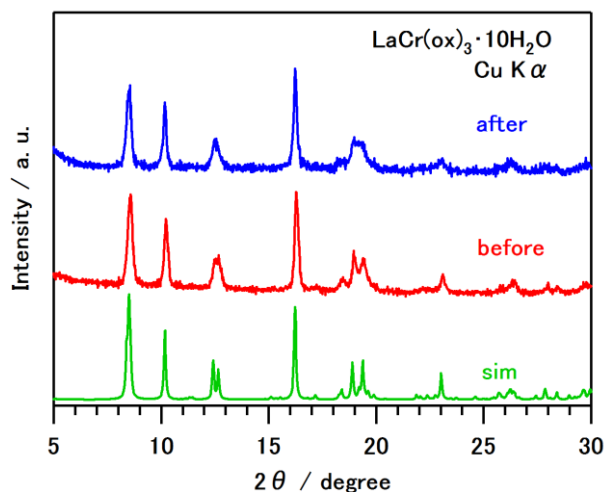


図 4 加圧前後の粉末 X 線回折パターン

- [1] P. Ramaswamy, N. E. Wong and G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5913-5932
- [2] 例えば H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Honda and Y. Gotoh, *Physica B* **2010**, 405, 291-295
- [3] 大川尚士、貞清正彰、米田 宏、山田鉄兵、大場正昭、北川 宏、錯体化学会第 61 回討論会、2Fb-07
- [4] S. Decurtins, M. Gross, H. W. Schmalke and S. Ferlay, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2443-2449