

配位高分子のプロトン伝導性に対する圧力効果

(京大院理¹・JST-CREST²)

○浅川 裕太¹・前里 光彦¹・大川 尚士¹・北川 宏^{1,2}

Pressure Effect on Proton Conductivity of Coordination Polymers

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.¹; JST-CREST²)

○Yuta ASAKAWA,¹ Mitsuhiro MAESATO,¹ Hisashi OKAWA,¹

Hiroshi KITAGAWA^{1,2}

【緒言】

プロトン伝導体は、燃料電池に用いられる固体電解質への応用のため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、高い規則性と設計性をもつ配位高分子が新しいプロトン伝導体として注目されている。配位高分子は金属イオンが有機配位子に架橋されることにより形成される錯体であり、これまでにその構造の多様性を

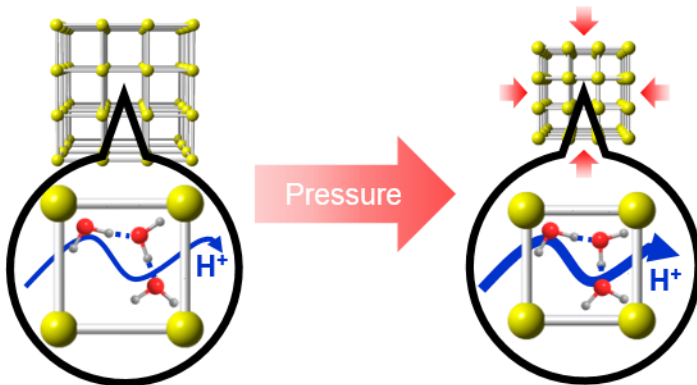


図1 プロトン伝導性配位高分子に対する圧力効果の概念図

を生かしてフレームワーク内の化学修飾や温度・湿度など外的条件を変化させることによりプロトン伝導性を制御する研究は数多く報告されている¹。

本研究では物理的な圧力の印加によって配位高分子のプロトン伝導性を制御することを目的とした。配位高分子のプロトン伝導性に対する圧力効果は詳細に研究されていないが、圧力の印加により連続的に原子間距離や水素結合ネットワークを変化させることができるため、規則的な構造をもつ配位高分子のプロトン伝導性を制御する強力な手法となることが期待される(図1)。

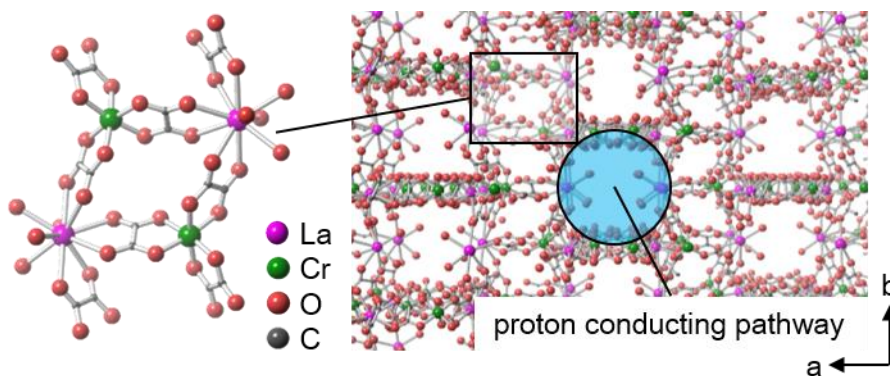


図2 LaCr(ox)₃·10H₂Oの結晶構造

酸架橋配位高分子 LaCr(ox)₃·10H₂O(ox²⁻ = oxalate ion)を用いた(図2)。この物質はチャンネル

試料としてシュウ

中の水分子が形成する水素結合ネットワークによりプロトン伝導性を示し、湿度変化に対してプロトン伝導度がほとんど変化しないことが報告されている²。そこでこのシュウ酸架橋配位高分子におけるプロトン伝導性への圧力効果を評価した。

【実験】

文献²に従って室温でシュウ酸クロム(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た粉末試料を、粉末X線回折(PXRD)測定、熱重量分析、元素分析により同定した。この試料をペレット状に成型し、二層式ピストンシリンダー型高圧セルを用いて高圧下で交流インピーダンス測定を行うことでプロトン伝導度の圧力依存性を評価した。この際、マンガン線線の抵抗変化を同時測定することにより圧力較正を行い、圧力媒体には daphne7474 を使用した。また圧力下温度可変インピーダンス測定から、アレニウスの式を用いて活性化エネルギーの圧力依存性を求めた。

【結果と考察】

40%の湿度下で平衡に達するまで静置した試料を圧力セルに入れ、室温で約 2.5 GPa まで圧力を印加したときのプロトン伝導度の圧力依存性を図 3 に示す。圧力の増加に伴ってプロトン伝導度は徐々に低下し、2 GPa 付近に急激な伝導度の減少が観測された。高圧測定前後で PXRD パターンの顕著な変化は観測されなかったことから、測定前後で不可逆的な結晶構造変化は起こっていないことが分かった。

次に圧力下での活性化エネルギーの変化を求めるために圧力下温度可変インピーダンス測定を行った。その結果、1.5 GPa より高い圧力下で活性化エネルギーが大きく増加することが明らかとなった(図 4)。この結果から 2 GPa 付近での急激なプロトン伝導度の低下と活性化エネルギーの増加との間に関係があることが示唆された。当日はプロトン伝導性に対する圧力効果の結果を詳細に報告する。

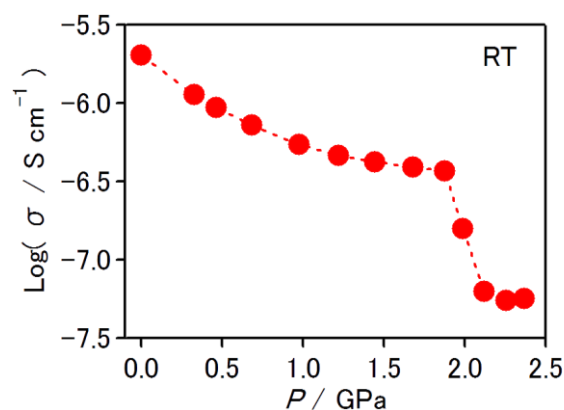


図 3 室温でのプロトン伝導度の圧力依存性

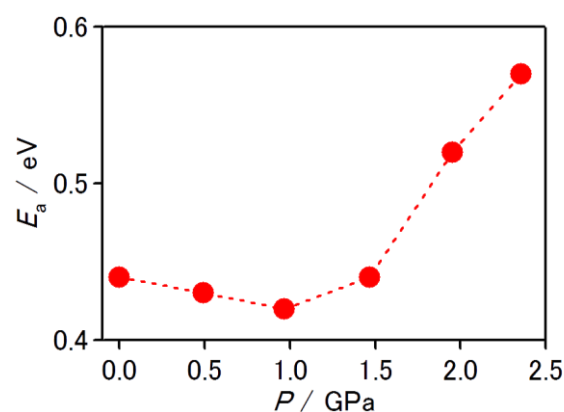


図 4 活性化エネルギーの圧力依存性

[1] P. Ramaswamy *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5913-5932

[2] 大川 他、錯体化学会第 61 回討論会、2Fb-07