

[NH₄Yox₂](H₂O)_m(NH₃)_nの相変化と高プロトン伝導性

¹北大院総化, ²北大院理,

○昆野 郁¹, 丸田 悟朗², 景山 義之², 武田 定²

Phase change and high proton conductivity of [NH₄Yox₂](H₂O)_m(NH₃)_n

○Kaoru Konno¹, Goro Maruta², Yoshiyuki Kageyama², Sadamu Takeda²

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Proton conductive materials are important for electrochemical devices such as fuel cells and so on. But the mechanism of proton conduction remains unclear. For better understanding the mechanism of proton conduction, here we studied the proton conductivity of porous polymer complex with regular structure. Studying the relationship between structure and proton conductivity gives us the key of the mechanism of proton conduction. In this study, [NH₄Yox₂](H₂O)_m(NH₃)_n was newly synthesized. It is indicated that phase transition of [NH₄Yox₂](H₂O)_m(NH₃)_n occurs by Differential Scanning Calorimetry. And, AC impedance measurement under 50%RH indicated that, proton conductivity of [NH₄Yox₂](H₂O)_m(NH₃)_n is 1.3×10^{-4} S/cm at 40°C and 2.2×10^{-3} S/cm at 50°C. It was suggested that proton conductivity is increased tenfold by phase transition. These results lead to a new insight into our understanding a mechanism of proton conductivity.

【序】

プロトンのみを選択的に輸送するプロトン伝導体は燃料電池の電解質などに利用されており、盛んに研究されている。しかし、プロトン伝導の機構についてはいまだによくわかっていないことも多い。そこで我々はプロトン伝導について新たな知見を得ることを目的に研究している。

我々はプロトン伝導体の中でも高分子型錯体に注目している。高分子型錯体の特徴の一つは、ナフィオンなどの高分子膜と違い、構造が規則正しいことである。もう一つは設計の自由度が高いことである。金属イオン、有機配位子、カウンターイオン、ゲスト分子などを変えることで多様な物質を作ることができる。

我々は過去の研究で、カウンターカチオンとしてカリウムイオンとアンモニウムイオンが混在した $[K_{1-x}(NH_4)_xYox_2](H_2O)_n$ を合成した。その結果、アンモニウムイオンの割合が高い方が伝導度も高かった。これはアンモニウムイオンがプロトン伝導に寄与しているためと考えられる。

そこで今回はアンモニウムイオンのみをカウンターカチオンとして持つ $[NH_4Yox_2](H_2O)_m(NH_3)_n$ を新たに合成した。アンモニウムイオンとアンモニア分子が共存することにより高い伝導度が期待できる。またアンモニウムイオンがどのようにプロトン伝導に寄与しているのかを調べたいと考えた。

【方法】

TG-DTA 測定や DSC 測定から、温度変化による $[NH_4Yox_2](H_2O)_m(NH_3)_n$ の状態変化について調べた。また粉末 X 線測定によって構造が変化しているかどうかを調べた。元素分析を行い、組成式を推定した。そして交流インピーダンス測定によって伝導度を測定した。

【結果・考察】

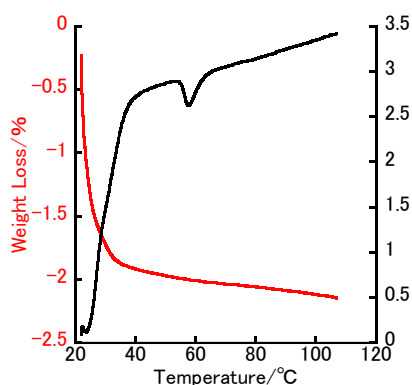


Fig. 1. TG-DTA.

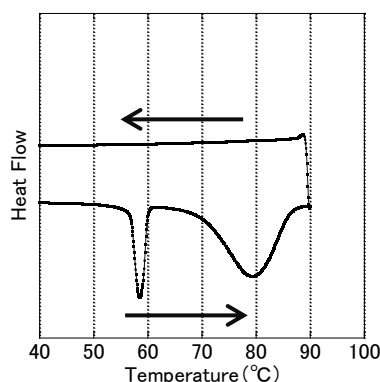


Fig. 2 DSC

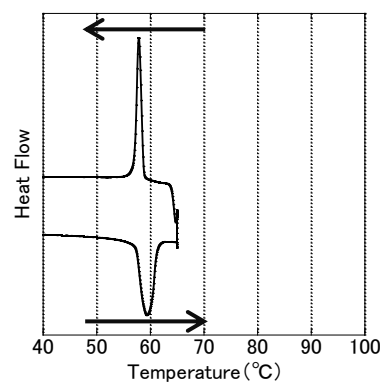


Fig. 3 DSC

$[\text{NH}_4\text{Yox}_2](\text{H}_2\text{O})_m(\text{NH}_3)_n$ の TG-DTA 測定をアルゴン気流下で行うと 60°C 付近に熱異常ピークが見られた。粉末 X 線回折を行なったところ、TG-DTA 測定の前後で回折パターンが変化していた。つまり 100°C 近傍まで昇温すると不可逆な変化を起こしたと考えられる。昇温後の粉末 X 線回折パターンはすでに報告されている構造 (Fig. 4) と一致した^[1]。一方、密閉試料容器を用いて DSC 測定を行うと昇温方向で 60°C と 80°C の辺りにピークが見られた。 90°C まで温度を上げると温度を下げても元に戻らないことがわかった。また、 60°C 近傍のピークは Fig. 3 に示すように、可逆的な相転移に対応すると考えられる。TG-DTA 測定と DSC 測定で違いが見られるのは、 H_2O 分子と NH_3 分子の抜け方の違いによると考えられる。

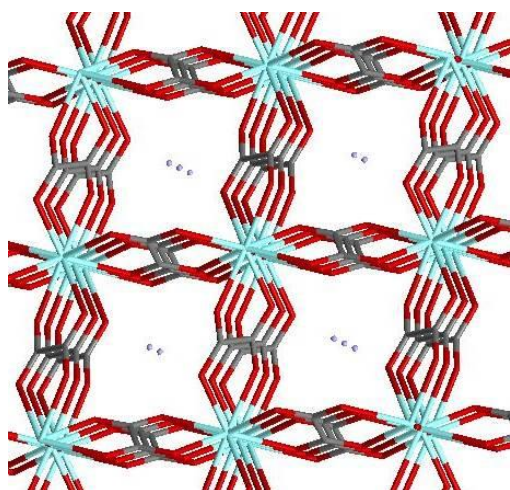


Fig. 4. Structure of $[\text{NH}_4\text{Yox}_2](\text{H}_2\text{O})$ [1]

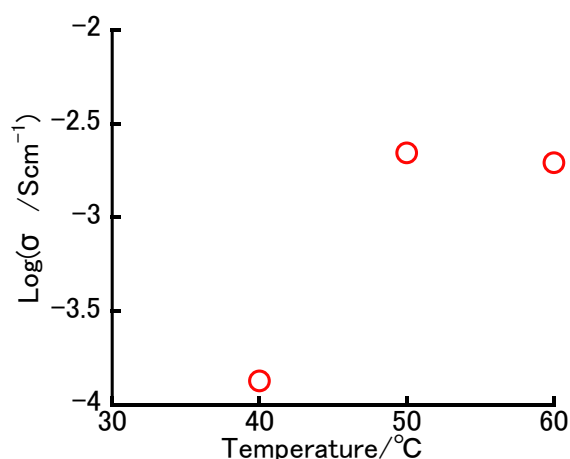


Fig. 5. Conductivity of $[\text{NH}_4\text{Yox}_2](\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{NH}_3)_{0.6}$

$[\text{NH}_4\text{Yox}_2](\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{NH}_3)_{0.6}$ の交流インピーダンス測定を行なった。組成式は元素分析から求めた。その結果、相対湿度 50% では、 40°C で $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 50°C で $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 60°C で $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ で伝導度が 10 倍以上になっており、これは構造相転移によって伝導度が上昇したと考えられる。 60°C では 50°C より伝導度が低いのは結晶内のアンモニア分子の数が減少したためと考えられる。

アンモニア分子が含まれているとアンモニア分子とアンモニウムイオンの間でプロトンの受け渡しが起こり、プロトン伝導が起こりやすいと考えられる。また相転移による構造の変化によってプロトン伝導の経路が変化すると考えられる。

【参考文献】

[1] T. R. R. McDonald *et al.* *Acta Cryst.* **23**, 944 (1967).