

$\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3$ 骨格をもつ3次元配位高分子の陰イオン交換とプロトン伝導

¹北大院総化, ²北大院理

○八十島旭伸¹, 丸田悟朗², 景山義之², 武田定²

Anion exchange and proton conductivity of three dimensional coordination polymers having $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3$ framework

○Akinobu Yasohsima¹, Goro Maruta², Yoshiyuki Kageyama², Sadamu Takeda²

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

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】

Three-dimensional coordination polymer $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{Cl}_2(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, where trz = 1,2,4-triazolate ion, contains hydrated protons in the structure and it is expected to have proton conductivity. The influence of various anion exchange on conductivity was investigated. Adding a 1,2,4-triazole aqueous solution to an aqueous solution of copper(II) sulfate, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{SO}_4(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (SO_4 salt) was obtained. This SO_4 salt was suspended in various aqueous solution of NaCl , Na_2CO_3 or NaNO_3 to exchange SO_4^{2-} by Cl^- , CO_3^{2-} or NO_3^- . From AC impedance measurement for pellet of $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{Cl}_2(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, the conductivity was calculated to be $5.8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ at 82% relative humidity and 341K. This high conductivity is based on high concentration of H_3O_2^+ .

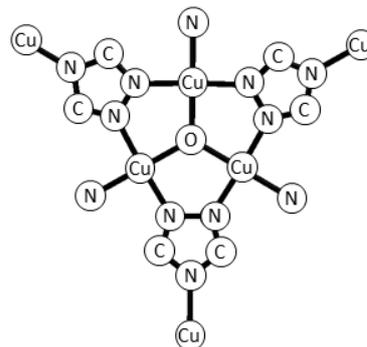


Fig.1. Structure of $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]$ framework

【序】

MOF (Metal organic frameworks)はナノチャンネルを持ち、プロトン伝導性をもつものも報告されている。MOFに化学処理を施し、伝導度を制御する研究も行われており

ChangらはMOFの内部にあるチオール基を酸化することにより温度 80°C 、相対湿度 90%において $8.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ という高い伝導度を持たせると報告している^[1]。私たちは、トリアゾレートイオンを配位子とするMOF $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})$

$(\mu_3\text{-trz})_3]\text{Cl}_2(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cl塩)を弱塩基性水溶液に懸濁すると Cl^- が OH^- に交換されることを以前に報告した^[2]。Cl塩はX線構造解析から構造中に H_3O_2^+ が含まれていることが分かっている。そのために伝導性を有することが期待される。このプロトン伝導度を陰イオン交換により制御することを目的とする。本研究では、他の陰イオンを含む高濃度水溶液に粉末結晶を懸濁させることにより、MOF中に存在する陰イオンを交換し、それが伝導度に与える影響を調べた。

【方法 (実験・理論)】

山田らの Cl 塩の合成方法^[2]を参考にして $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を合成した。1,2,4-トリアゾール水溶液を硫酸銅(II)水溶液に加えると、 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (SO_4 塩) が得られた。 SO_4 塩を 1M の塩化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液に懸濁させることにより得られた化合物の IR 測定により陰イオン交換が行われていることを確認し、PXRD 測定により結晶構造が変化していないことを確認した。 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{X}(\text{H}_2\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{Cl}_2, \text{CO}_3$) の粉末ペレットを作製して温度 $40^\circ\text{C} \sim 68^\circ\text{C}$ 、相対湿度 82% の条件で交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定の結果から抵抗値をもとめ伝導度 σ を算出した。

【結果・考察】

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{X}(\text{H}_2\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{SO}_4, \text{Cl}_2, \text{CO}_3$) の交流インピーダンス測定を行い、ナイキストプロットを作成した。ナイキストプロットより求めた抵抗値から電気伝導度を算出した (Table.1)。Cl 塩の粉末ペレットでは $\sigma = 5.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (温度 341K, 相対湿度 82%) という他の塩と比較して高い伝導度を持つことが分かった。また、アレニウスプロットを作成し (Fig.2)、活性化エネルギーを算出した。算出した活性化エネルギーは三つの塩ではほぼ変わらなかった。三つの塩の IR 測定結果から、Cl 塩の OH 伸縮振動は SO_4 塩や CO_3 塩と比較して低波数側の強度が大きくなっていることから、Cl 塩では H_5O_2^+ が多く存在しキャリア濃度が大きくなるためにより高い伝導度をもつと結論づけた。

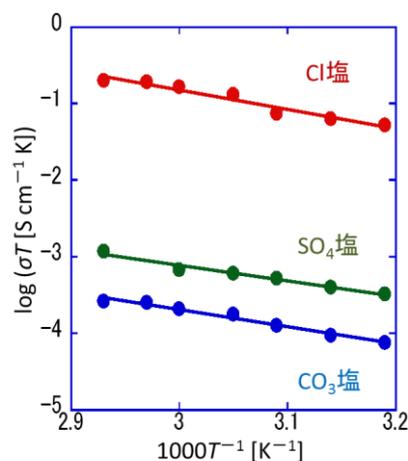


Fig. 2. Arrhenius plot

Table. 1. Proton conductivity under 82% relative humidity at 341K and activation energy

化合物	プロトン伝導度 [S/cm]	活性化エネルギー [eV]
SO_4 塩	3.9×10^{-6}	0.40
CO_3 塩	7.7×10^{-7}	0.43
Cl 塩	5.8×10^{-4}	0.49

【参考文献】

[1] Hong, CS *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5142–5146.

[2] Tetsuya Yamada, Goro Maruta and Sadamu Takeda *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 653–655