

クロラニル酸イオンを配位子とする配位高分子錯体のプロトン伝導

¹北大院総化, ²北大院理

○櫻田亮¹, 丸田悟朗², 景山義之², 武田定²

Proton conduction of coordination polymer complex with chloranilate ion as ligand

○Ryo Sakurada¹, 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】 Yttrium complex $:[Ycan_2]H_3O \cdot 8CH_3OH$ (Y-complex) having a chloranilate ion (can^{2-}) as a ligand is a coordination polymer complex. It has a one-dimensional channel in two directions. It is suggested that H_3O^+ is contained in the framework of the Y complex, and it can be expected to have high proton conductivity. In this study, AC impedance was measured for this complex and the conductivity was evaluated.

Powder pellets were prepared and AC impedance was measured under various relative humidity at 30°C and 50°C. The conductivity was about $2.9 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ at temperature of 30°C and relative humidity of 76 %.

【序】

電池には目的のイオンのみを選択的に伝導させる電解質が必要不可欠である。特にプロトン伝導体は燃料電池に用いる固体電解質として盛んに研究されている。MOFは金属イオンに有機配位子が結合した錯体であるが、その中でもナノチャンネルにプロトンキャリアを持つMOFにはプロトン伝導性が期待される。

本研究では二つの配位高分子錯体に注目した。一つは $Sc_2can_3 \cdot 16H_2O$ (can^{2-} =クロラニル酸イオンで、以下この錯体をSc錯体と表記する)で結晶は層状構造になっており、層間に多くの水分子が入っている^[1]。二つ目は $[Ycan_2]H_3O \cdot 8CH_3OH$ (Fig.1、以下Y錯体と表記する)で、細孔中に H_3O^+ が含まれていることが示唆されている^[1]。それゆえ、後者は高いプロトン伝導性を示すことが期待出来る。本研究では、この二つの物質に対して複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導性を調べることを目的とした。

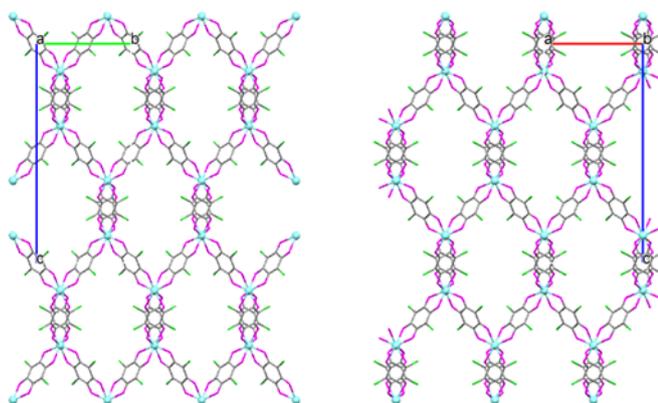


Fig. 1. Crystal structure of $[Ycan_2]H_3O \cdot 8CH_3OH$ ^[1]

【方法 (実験・理論)】

まず、それぞれの錯体の粉末ペレットサンプルを作製し、電極で挟み交流電場をか

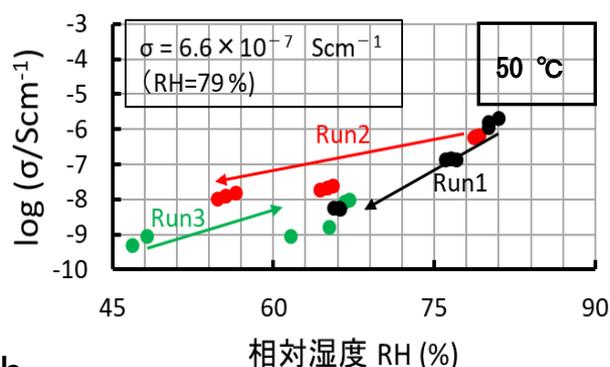
けて複素インピーダンスを測定した。Y 錯体に関しては、サンプルを室温で、飽和水蒸気下に約 1 日間静置して結晶内に水を吸蔵させたのちに温度と相対湿度をさまざまに変化させて複素インピーダンスを測定した。また、水を吸蔵させた Y 錯体に対して粉末 X 線回折や赤外分光法により結晶構造の変化について調べた。

【結果・考察】

Sc 錯体の複素インピーダンス測定の結果からは詳しい解析が困難であった。Y 錯体は合成直後の状態では高い伝導度を示さなかったが、結晶中に水を取り込むことで高いプロトン伝導性を示した (Fig.2)。

Y 錯体は結晶中に水を取り込むことにより、結晶構造が変化した (Fig.3)。複素インピーダンス測定の結果から、Y 錯体は 30 °C の時の方が 50 °C の時に比べ伝導度が高くなった。これは、30 °C の方が結晶中に取り込まれる水分子の量が多いためと思われる。

a.



b.

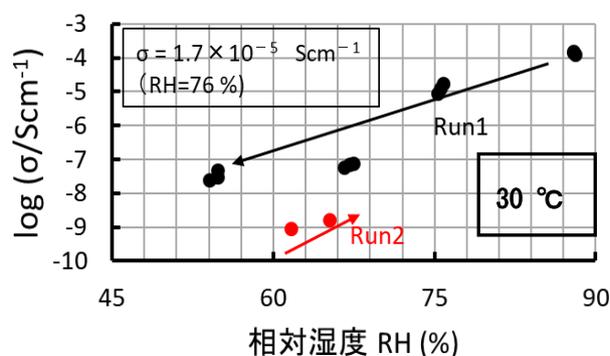


Fig. 2. Conductivity of Y-complex as a function of relative humidity at (a) 50 °C and (b) 30 °C

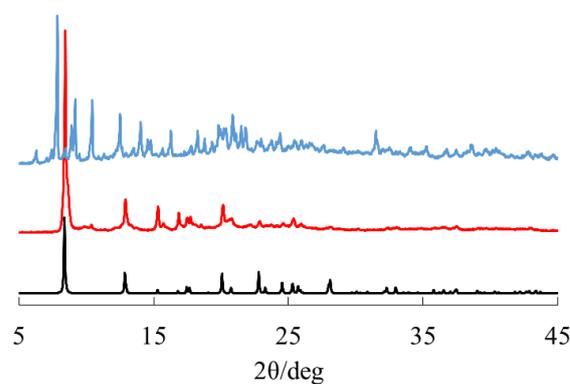


Fig. 3. PXRD patterns of Y-complex with water included (blue), immediately after synthesis (red) and calculated from single crystal data^[1] (black).

【参考文献】

[1] R.Robson *et.al*, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **2002**, 1586-1594.