

4P004 フッ化四ケイ素雲母層間における長鎖アルキルジアミン-ジアンモニウム系の構造とプロトン伝導性

(防衛大応化、筑波大化[†]) 篠原 絵美、梅村 泰史、石丸 臣一[†]

【序論】層状化合物の層間空間を分子設計場として利用した研究が、触媒化学やエネルギー化学、光化学など様々な分野で数多くなされている。

我々は今までに、新しい2次元プロトン伝導体をつくることを目的とし、層状粘土鉱物であるフッ化四ケイ素雲母 (Fig. 1) の層間に長鎖アルキルアンモニウム及びアミンが二次元に配列した層間化合物を調製し、この化合物がプロトン伝導を示すことを報告した。しかしながらこの化合物においてアミン及びアンモニウム基間距離は大きく、水がプロトン伝導パスをつなぐ伝導機構をとっていることが予想された。今回は、相対湿度が低い

環境においてもプロトン伝導する系の開発を目指し、密な窒素-水素間の直接な水素結合ネットワーク形成を目的としてゲスト分子に様々なプロトン化度に調製したジアミンを用いて層間化合物の合成を行い、その構造とプロトン伝導性について考察した。

【実験】フッ化四ケイ素雲母はコープケミカル社製の Na 型合成フッ化雲母をそのまま用いた。ジアミノドデカン (東京化成) は、メタノール中で 2、1.5、1 倍の化学量論比の塩化水素を含む塩酸と反応させることにより、それぞれ 100%、75%、50%の塩酸塩を得た。これらジアミノドデカン塩酸塩のインターカレーションはイオン交換法を用いて行い、ジアミノドデカン塩酸塩-フッ化四ケイ素雲母層間化合物の試料を得た。得られた試料の評価は粉末 X 線回折及び CHN 元素分析により行った。

得られた試料において交流電気伝導度測定を行い、複素インピーダンス法によってプロトン伝導を考察した。測定時の相対湿度 (RH) は、簡易密閉した測定系内に、飽和塩化ナトリウム水溶液、飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和塩化カルシウム水溶液及び脱水したシリカゲルを共存させることにより調整した。また、試料に含まれる水の量と性質を調べるために熱重量分析を行った。

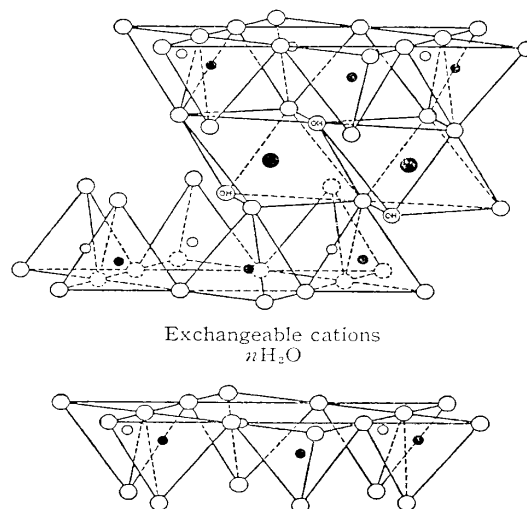


Fig. 1 Schematic structure of tetrasilicicfluormicas.

【結果と考察】Fig. 2 にジアミノドデカン 100%塩酸塩-フッ化四ケイ素雲母 (DAD2H-MC)の粉末X線回折測定の結果を示す。イオン交換反応によりMCの基本面間隔が広がられていることから、インターカレーションが行われていることを確認した。(001)ピークより計算された層間距離は 0.42 ± 0.02 nm であり、CHN 元素分析 (Table 1) より計算されたMC1 ユニット当たりのDAD2H 分子数から、DAD2H 分子は層に対しアルキル鎖を平行にして配列していると考えられる。

相対湿度 89 %において測定したDAD2H-MC の複素インピーダンスプロットを Fig. 3 に示す。得られた円弧と横軸の交点からプロトン伝導度を $3.6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と見積もった。相対湿度を変化させて測定を行ったところ、プロトン伝導度は相対湿度の減少に伴い小さくなったが (Fig. 4) 熱重量分析の結果、この化合物において層間水はほとんど含まれていないことがわかった。当日はDAD75 %及び50 %塩酸塩をインターカレーションした試料についての結果もあわせて発表する。

Table 1. The result of CHN elemental analysis.

carbon	hydrogen	Nitrogen
7.32 %	1.75 %	1.55 %

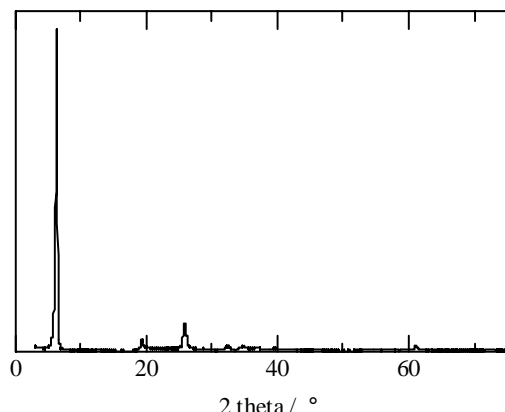


Fig.2 Powder XRD pattern of DAD2H-MC.

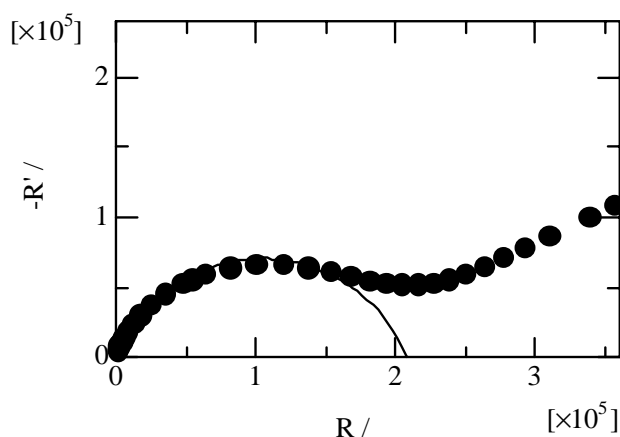


Fig.3 Complex impedance plot obtained in DAD2H-MC.

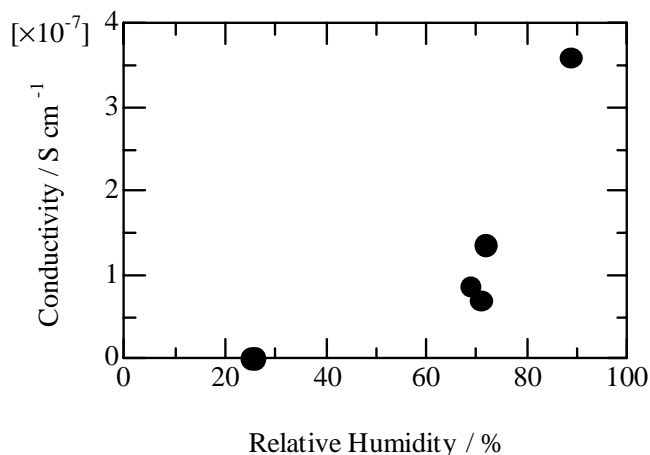


Fig.4 RH dependence of the proton conductivity of DAD2H-MC.