

4P022 ジチオオキサミダト銅錯体におけるプロトン輸送特性

(九大院理¹、阪大院理²、筑波大化³、物材機構⁴)

長尾祐樹¹、小島隆彦¹、北川宏¹、久保孝史²、中筋一弘²、石丸臣一³、池田龍一⁴

1. 緒言

燃料電池や水素吸蔵合金に代表される水素科学は、現在直面しているエネルギー問題を解決するカギの一つである。燃料電池の固体電解質における研究の大部分は、金属酸化物やフッ素化合物を対象としており、無機化合物の元素の多様性と有機化合物の設計性を併せ持つ金属錯体を対象とした研究例は少ない。

ジチオオキサミダト銅(II)錯体 $R_2dtoaCu$ ($R_2dtoaH_2 = \text{disubstituted dithiooxamide}$)は、金属ダイマーと共役架橋配位子から構成された有機-無機ハイブリッド型ポリマーである(図1)。この錯体では、配位子の窒素サイトに置換基(R)を導入することで、様々な誘導体を合成することが可能である。これまで金属錯体においては、電子伝導性を有する物質は数多く報告されているが、プロトン伝導性を示す物質例は少ない。この錯体はレドックス活性を持っており、水素ドーピングにより電子伝導性を絶縁体から金属的な状態まで制御することが可能である。また、 $R = -C_2H_4OH$ や $R = -C_3H_6OH$ の錯体は高いプロトン伝導性を示す。プロトン伝導率(σ_p)は相対湿度(RH)の増加とともに高くなることから、錯体中に含まれている水分子数はプロトン伝導に寄与していることが明らかになっている。しかしながら、そのプロトン伝導機構は、完全には理解されていない。そこで本研究では、OH基のプロトン伝導への寄与を検討することを目的とし、OH基のない錯体[$R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_5, -C_3H_7$)]を合成し、それらのプロトン伝導性を $R = -C_2H_4OH$ や $R = -C_3H_6OH$ と比較した。

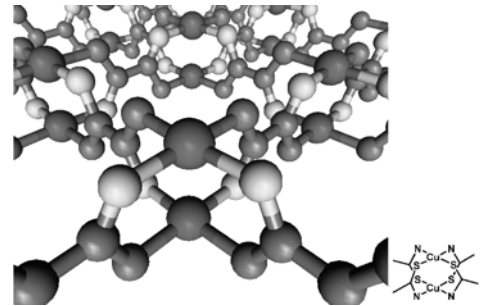


図1 ジチオオキサミダト銅錯体
(置換基 R は省略)

2. 実験

$R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_5, -C_3H_7$)は、各配位子をそれぞれエタノールに溶解させ、硫酸銅(II)水溶液と反応させて得られた。試料の同定は、元素分析、IR スペクトル測定、放射光(KEK-PF BL-1B)による粉末 X 線回折(XRD)測定により行った。電子伝導率(σ_e)については、直流法により調べた。 σ_p は、LCR メータを用いて複素平面インピーダンス法により求めた。錯体中の水分子含有量は、 $RH = 0, 75, 100\%$ 下で保存した試料の示差熱/熱重量同時分析(TG / DTA)により決定した。

3. 結果と考察

得られた錯体 ($R = -C_2H_5, -C_3H_7$) は、XRD 測定結果から図1の構造と同様であることがわかった。 $RH = 0\%$ においては、 $R = -C_2H_5$ の σ_e は $4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ であるのに対して、 $R = -C_3H_7$ では測定限界外で絶縁体($< 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$)であった。 σ_p の RH 依存性を前回の結果を併せて図2に示す。 $R = -C_2H_5$ における σ_p は、 RH 依存性を示し、 $RH = 100\%$ 下で $4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$

であった。他方、 $R = -C_3H_7$ では、 RH 依存性を示さず $4 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ で一定であった。また、 $RH = 100\%$ 下においては、 ρ は $R = -C_2H_5$ の方が $R = -C_2H_4OH$ より 2 桁程度低いことが明らかとなった。

ρ が RH に依存するという事は、試料中に含まれている水分子数がプロトン伝導に参与していることを示唆している。このため、試料の水分子含有量を調べるために、TG/DTA を行った。 $R = -C_2H_5$ と $R = -C_3H_7$ における TG/DTA 結果を図 3 と図 4 にそれぞれ示す。 $R = -C_2H_5$ においては、室温から 180 までの重量減少量が RH の増加とともに増加したことから、試料中に含有された水分子数が RH の増加とともに増加することが判明した。一方、 $R = -C_3H_7$ においては、重量減少は観測されず、水分子は試料中に存在しないことがわかった。 $R = -C_2H_5$ における DTA 曲線に、180 付近から吸熱方向に幅広なピークが観測された。190 まで XRD の回折パターンに変化が観測されなかったことから、このピークの帰属は、水分子の放出によるものとした。180–190 における重量減少も水分子の放出によるものであり、水分子が 2 段階で放出されることが示唆される。

以前報告したように、 $R = -C_2H_4OH$ における水分子含有量は、 $RH = 75\%$ において銅ダイマー当たり 2.6 個である。一方 $R = -C_2H_5$ では、190 までの重量減少量(11.8%)を水分子数に換算すると 3.5 個であり、 $R = -C_2H_5$ の方が水分子含有量が多いことになる。一般的に、Nafion[®] のような水分子を多量に含有するプロトン伝導体では、 ρ は試料中の水分子含有量に依存する。しかしながら、 $RH = 75\%$ 下では、 $R = -C_2H_4OH$ は、 $R = -C_2H_5$ よりも銅ダイマー当たり約 1 個少ない水分子しか含有していないが、1 桁以上も大きい ρ を示す。このため、置換基の OH 基がプロトン伝導に寄与することが強く示唆された。

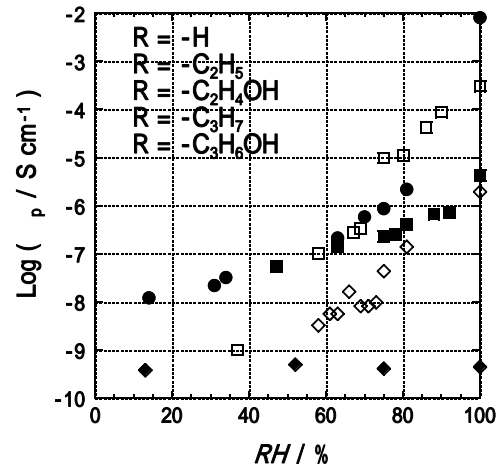


図 2 ジチオキサミダト銅錯体における ρ の RH 依存性

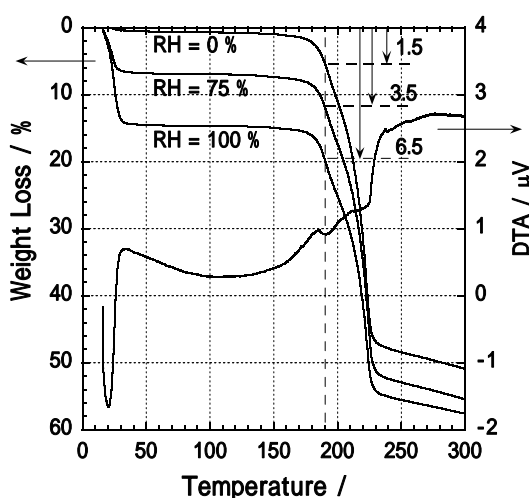


図 3 $R = -C_2H_5$ における TG/DTA 結果

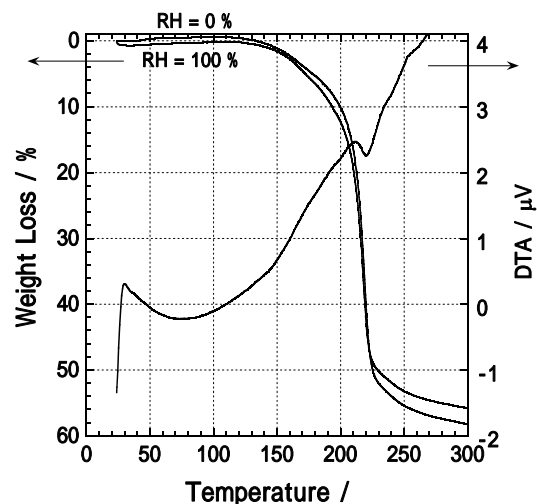


図 4 $R = -C_3H_7$ における TG/DTA 結果