

【序論】層状粘土鉱物は層間にナノサイズの二次元空間をもつ。我々はこの空間に機能性をもつイオンや分子をインターカレーションし、新しい構造や物性を有する層間化合物の研究を行っている。本研究では層間で二次元的にプロトン伝導する系の開発を目指し、層状粘土鉱物であるフッ化四ケイ素雲母(Fig. 1)層間にアルキルジアミンをインターカレーションした。前回の分子構造総合討論会において、インターカレーションされたアルキルジアミンはケイ酸層に対しその分子長軸を平行にして層間に配列し、

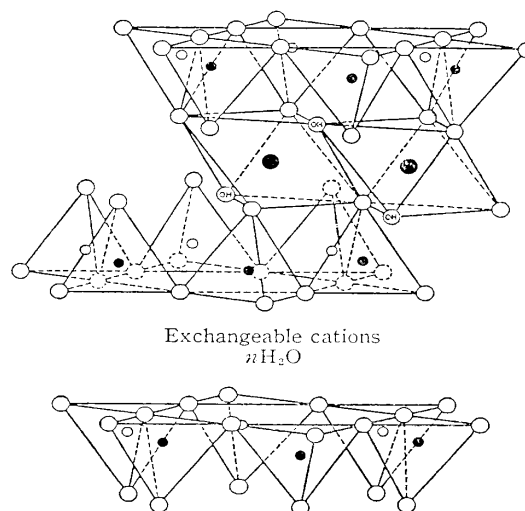


Fig. 1 The structure of tetrasilicicfluormica.

そのプロトン伝導率はゲスト分子のアルキル鎖が短くなるにつれ飛躍的に上昇することを報告した。今回は、プロトン伝導に関する水の影響について考察するため、水の吸着等温線を測定し、また、層間距離とプロトン伝導率の相対湿度(RH)依存性を調べた。

【実験】フッ化四ケイ素雲母(以降 MC と略す)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。アルキル鎖の炭素数 x ($x = 2, 4, 6, 8, 12$) の 1, x -アルキルジアミン(東京化成、それぞれ C2, C4, C6, C8 及び C12 と略す)は、蒸留水(C12 のみメタノール)中で等倍のモル数の塩酸と反応させることにより 1 塩酸塩を得た。これらアルキルジアミ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、 C_x -MC の試料を得た。試料の構造評価は粉末 X 線回折、CHN 元素分析及び TG 測定により行った。

プロトン伝導率は、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おいて飽和塩化カルシウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液及び水中でバブリングした窒素ガスを試料に吹きつけることにより調製した。吸着等温線は、前処理を 105 で 12 時間行った試料について吸着温度 25 で行った。粉末 X 線測定は、試料を 0.7 mm キャピラリーに入れ、真空、飽和塩化ナトリウム水溶液及び水存在下で封じ切ったものについて測定した。

【結果と考察】 Fig. 2 に RH=0, 75, 100 % における C2-MC の (001) 粉末 X 線回折ピークを示す。RH=75, 100 % ではピークは低角度側にシフトし、水分子が層間に吸着することにより層間を広げられることがわかった。粉末 X 線回折によって求められた C2 ~ C12-MC における層間距離の RH 依存性を Fig. 3 に示す。C2-MC、C4-MC 及び C12-MC では水の吸着により層間距離が大きくなったが、C6-MC と C8-MC においては相対湿度による層間距離の変化は見られなかった。水の吸着等温線測定によりゲスト分子のアルキル鎖が短い試料ほど多くの水分子を吸着することがわかっており、また、水は層間のゲスト分子間の空間に吸着すると考えられるが、層間がほぼ 100 % ゲスト分子によって占有されている C12-MC では少ない量の水分子の吸着によっても層間を広げられるとが考えられる (表 1)。

各試料のプロトン伝導率の相対湿度依存性を Fig. 4 に示す。どの試料においても相対湿度の増加に伴い伝導率は二桁程度上昇した。これは吸着した水が層間でプロトン伝導するネットワークを形成することによると考えられ、ゲスト分子のアルキル鎖が長い試料ではアルキル鎖によってプロトンの伝導が阻害されていると予想される。

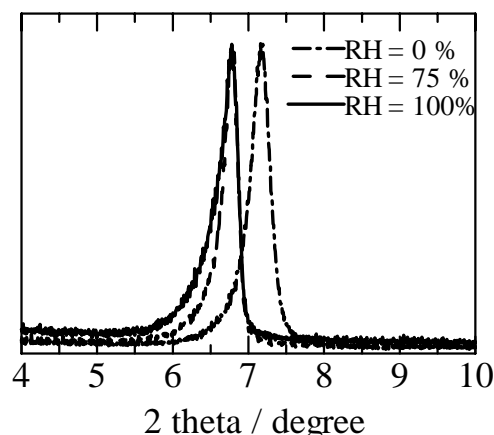


Fig. 2 . (001) peaks of powder XRD pattern in C2-MC.

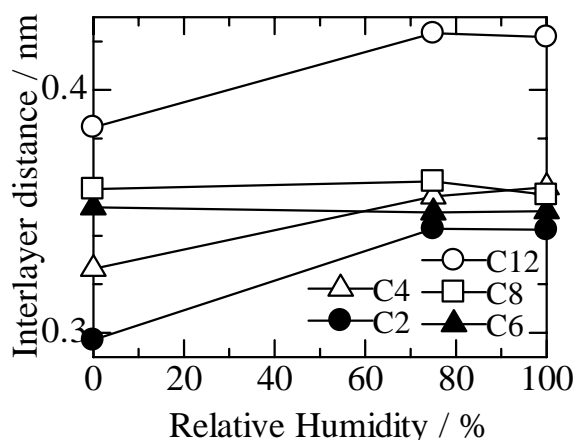


Fig. 3 The RH dependences of the interlayer distance in C2, C4, C6, C8 and C12-MC.

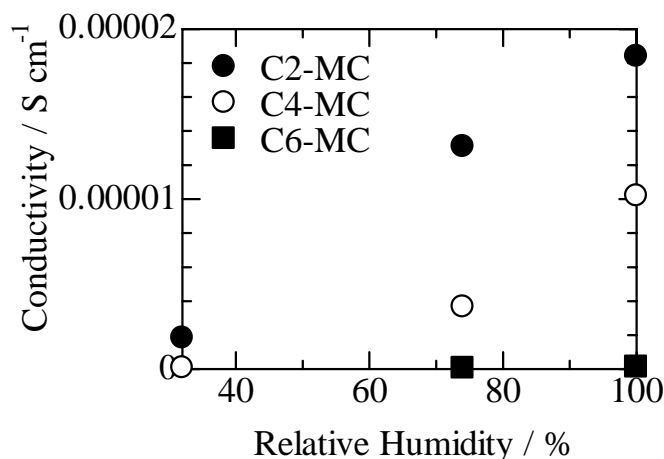


Fig. 4 The RH dependences of protonic conductivity in C2-MC, C4-MC and C6-MC.

表 1 MC1Si₄O₁₃あたりのゲスト分子数と MC 層間面積占有率(%)

	C2	C4	C6	C8	C12
TG により求められた 1Si ₄ O ₁₃ あたりのゲスト分子数	0.28	0.34	0.40	0.34	0.33
ゲスト分子の MC 層間面積占有率(%)	37	54	80	82	107