

(様式第4号)

実施課題名 シュウ酸金属錯体のプロトン伝導メカニズムの解明

English Synthesis and elucidation of proton conduction mechanism of metal oxalate dehydrate

著者氏名 山田 鉄兵

English Yamada Teppei

著者所属 九州大学 大学院理学研究院

English Faculty of Science Kyushu University

1. 概要

当研究室ではこれまで、燃料電池向けプロトン伝導体の構築を目指し、シュウ酸金属 2 水和物の合成とプロトン伝導性を見出してきた。今回そのプロトン伝導機構を解明するため、放射光を用いた構造変化測定を行う第一段階として、標準試料の回折パターンを測定した。

(English)

Solid-state proton conductive materials have been attracted much interest for the application of fuel cells. In our laboratory, metal oxalate dihydrate was synthesized and proton conductivity was evaluated to extremely high. For clarify the proton conduction mechanism, structure analysis with synchrotron radiation has become important. This time, NIST samples were exposed to the beam for checking the property and it was found that background noise was extremely high and the radiation was not suitable to fine structure analysis.

2. 背景と研究目的：

燃料電池は次世代エネルギーデバイスとして大きく期待される。燃料電池を実用化するためには、電極として使用される白金や、イオン伝導体として使用される電解質膜の課題解決及び更なる性能向上が期待されるが、白金若しくは有機ポリマー系の材料では解決策が見つからない。電解質材料としてはこれまで、高プロトン伝導体はスルホン酸、ホスフィン酸、硫酸若しくはリン酸といった、腐食性の強い超強酸残基を含むものしか報告されてこなかった。我々は配位高分子を用いたイオン伝導体若しくは電極触媒の構築を目指している。配位高分子は多孔性・高比表面積を示し、従来の均一系触媒に比べて高い安定性を示す。我々は、配位高分子にプロトン伝導性を付与すべく、物質設計・合成及び物性評価を行っている。

我々はシュウ酸鉄 2 水和物が、加湿下において 10^{-3} Scm^{-1} に及ぶ高いプロトン伝導性を示すことを見出した。また、シュウ酸鉄無水物を合成し、そのプロトン伝導性を調べると、プロトン伝導性をほとんど示さないことが分かった。熱重量分析の結果、配位水は鉄に強く結合していることがわかり、鉄原子のルイス酸性と、1次

元に水分子が配列した特殊な構造がプロトン伝導性に寄与していることが示唆された。これは、ブレンステッド様の酸ではなく、ルイス酸を用いて高いプロトン伝導性を見出した世

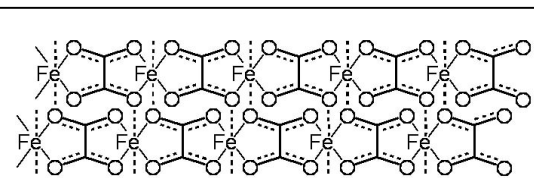


図 1、シュウ酸鉄 2 水和物の構造

界でも初めての例である。

ルイス酸は通常の状態では遊離プロトンを保持しないため、酸としての性質を示さない。そのため、ルイス酸を用いれば、腐食性の小さくプロトン伝導性の高い、きわめて有用なイオン伝導材料の構築が可能になると考えられる。さらに金属イオンを含有することで、伝導体材料に触媒活性や磁性・伝導性といった新たな機能を付与することが可能になり、実用的な燃料電池のための電極触媒を構築するという、真の意味でのブレークスルーを達成する素質を備えていると考えられる。一方で、このような高いプロ

トン伝導性が表れるメカニズムについてはまだ未解明の点が多く、さらなる研究が必要である。本研究開発においては、このような高いプロトン伝導性が示されるメカニズムを解明することを目的とする。

この研究は、これまでにない高いプロトン伝導性を示す配位高分子の、プロトン伝導挙動を調べることを目的とする。

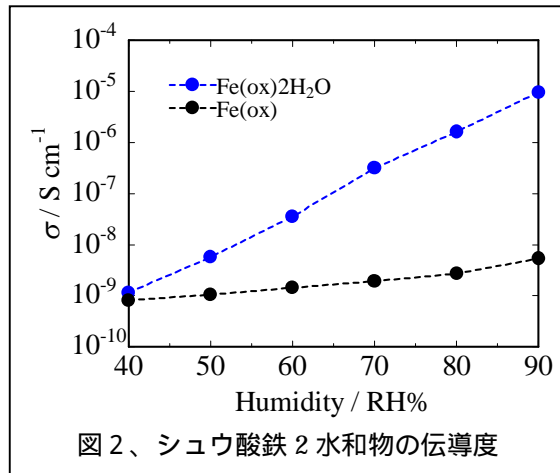


図2、シュウ酸鉄2水和物の伝導度

3. 実験内容：

今回の測定では、まず放射光の特性を実サンプルを用いて調べ、今後の測定計画を立てることを目指した。

ビームライン：回折測定に適したBL15を利用した。

測定法：粉末X線回折測定

測定波長：用いる金属元素の吸収端と重ならない12.6 keV (1)を用いた。

レイアウト：イメージングプレートを用いた透過法の標準的なレイアウトで実験を行った。

サンプル形状：ガラスキャピラリー封入した粉末サンプルを用い、回転させて測定した。今回の測定では放射光の特性を調べるため、標準試料としてNational Institute of Standards and Technology (アメリカ国立標準技術研究所、NIST)のシリコンキャピラリーを使用し、得られるデータの強度、波長特性等を確認した。

検出器：迅速かつダイナミックレンジの広いイメージングプレートを用いた。

4. 結果、および、考察：

今回の測定では、放射光の特性を調べるため、標準試料としてNISTのシリコンを用いて測定を行った。得られたX線回折パターンは、カウント数はラボのもの比べて著しく増大し、波長の変更も自在であり、放射光の恩恵が十分に得られることが分かった。一方、バックグラウンドが高く、角度分解能もラボのもの比べて

際立った改善は見られなかったため、精度の高い測定には依然使用しづらいことが分かった。また温度可変測定を行うためには、吹きつけ型の冷却装置が必要であった。

5. 今後の課題：

粉末X線回折パターンからは、大学の装置に比べてカウント数が短時間で大幅に向上することが分かった。一方でバックグラウンドが高く、ピークのS/N比があまり良くなかった。大学の共通施設としてあるX線回折パターンと比べた時に、S/Nが向上しないと、貴重な放射光を用いる意味が得られず、今後の課題となった。一方でX線吸収スペクトル測定に関しては十分な強度と設備があることが分かり、今後実験を行いたいと考えた。それについても今後課題を明確にし、試利用を検討したい。

6. 論文発表状況・特許状況

「電子デバイス」

特許出願2007-60308

(出願日)2007年3月9日

(出願人)九州大学

(発明者)山田 鉄兵、貞清 正彰、北川 宏

「燃料電池用電極および燃料電池」

特許出願2005-340320

(出願日)2005年11月25日

(出願人)九州大学

(発明者)山田 鉄兵、北川 宏

7. 参考文献

8. キーワード

・配位高分子

金属イオンと有機配位子からなる金属錯体のうち、配位子が手を二つ以上持ち、金属-有機分子が交互に無限に連なった構造を持つポリマー。一次元・二次元・三次元の構造があり、金属イオン、有機配位子により多様な構造をとることが知られる。また一部の配位高分子は内部に2nm以下のマイクロ孔を有しており、穴を用いたガス吸脱着挙動が注目されている。

・固体プロトン伝導体

固体中をプロトンが伝導することができる物質。Nafion®が有名。燃料電池の中で固体電解質膜として有用であり、近年盛んに研究されている。

