

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850013

研究課題名(和文)ポストシンセシス法を用いた新規水酸化物イオン伝導体の開発

研究課題名(英文)Development of novel hydroxide ion conductors using post synthetic method

研究代表者

貞清 正彰 (Sadakiyo, Masaaki)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：40635885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究により、配位高分子を用いた水酸化物イオン伝導体の作製方法が初めて開発された。耐性に優れたZIF-8を母骨格として用い、疎水性相互作用によりアルキルアンモニウムを包摂する手法を適応し、水酸化物イオンを細孔内に導入する方法を確立した。水酸化物イオンを導入したZIF-8においてイオン伝導性の発現を観測した。

研究成果の概要(英文)：We demonstrate a metal-organic framework (MOF) design for the inclusion of hydroxide ions. Salt inclusion method was applied to an alkaline-stable ZIF-8 (ZIF: zeolitic imidazolate framework) to introduce alkylammonium hydroxides as ionic carriers. We found that tetrabutylammonium salts are immobilized inside the pores by a hydrophobic interaction between the alkyl groups of the salt and the framework, which significantly increases the hydrophilicity of the ZIF-8. Furthermore, the ZIF-8 including the salt exhibited a capacity for OH⁻ ion exchange, implying that freely exchangeable OH⁻ ions are present in the MOF. The ZIF-8 containing OH⁻ ions showed an ionic conductivity of 2.3×10^{-8} S cm⁻¹ at 25 °C, which is four orders of magnitude higher than that of the blank ZIF-8. This is the first example of an MOF-based hydroxide ion conductor.

研究分野：無機化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：イオン伝導体 配位高分子

1. 研究開始当初の背景

イオン伝導体は燃料電池や二次電池などのエネルギー変換・蓄積材料に用いられる重要な材料である。中でも、水酸化物イオン伝導体は、高価な白金触媒を用いる必要のないアルカリ型燃料電池の電解質として用いられることから、現在盛んに研究が行われている。これまでに、水溶液や有機ポリマーが主に研究されてきたが、熱安定性や構造の可視化などの点で興味を持たれる結晶性固体を用いた水酸化物イオン伝導体の研究例は一部の無機化合物のみであり、未だ非常に少ない。

一方で、有機配位子と金属イオンの自己集積によって合成される配位高分子は、無機化合物の持つ規則性の高さと、有機化合物の持つ物質多様性を併せ持つ結晶性の固体である。また、多くの配位高分子は規則的な細孔を有することから、気体分離・貯蔵や触媒などの分野で研究が行われている。また、近年では、イオン伝導体の中でも燃料電池の電解質に用いられるプロトン伝導体としての研究が盛んに行われている。配位高分子が持つ化学修飾可能な骨格や、分子の配列を制御可能な規則的な細孔は、プロトン伝導性の発現に必要とされる乖離性の酸や水分子を導入する上で適している。しかし、これまでに水酸化物イオン伝導体に関する報告例は存在しなかった。

2. 研究の目的

本研究では、配位高分子を用いた水酸化物イオン伝導体を新たに合成すること、およびそのイオン伝導性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

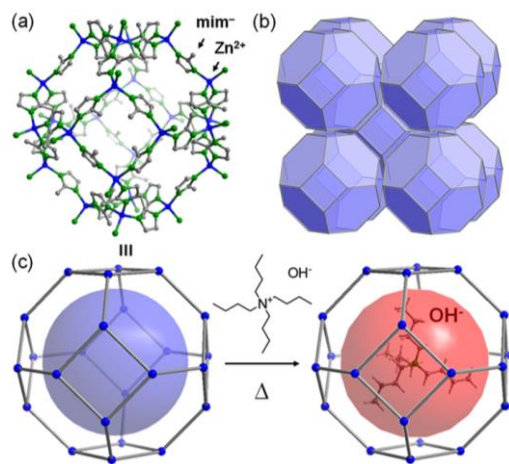


図 1. (a) ZIF-8 の結晶構造および(b)その模式図。(c) ZIF-8 への水酸化物イオン導入反応の概念図

配位高分子は錯体化合物であり、多くは強い酸や塩基に対して不安定である。そのため、水酸化物イオンを細孔中に導入した配位高分子を合成するにあたり、配位高分子の安定性について考慮した。耐熱・耐水性に優れた

配位高分子は、数種類がすでに報告されており、本研究では、最大の安定性を持つ ZIF-8 (ZIF: Zeolitic Imidazolate Framework)を母骨格として採用し、骨格の合成後に水酸化物イオンを細孔中に導入することを検討した(図1)。水酸化物イオンを導入するには、電荷補償のためにカチオンも同時に包摂する必要がある。ZIF-8 が疎水性骨格であることを考慮し、疎水性相互作用を持つアルキルアンモニウムをカチオンとして導入することを検討した。また、イオン交換反応により水酸化物イオンの導入を試みた。

4. 研究成果

ZIF-8 とテトラブチルアンモニウム水酸化物水溶液を攪拌した後、洗浄することにより、細孔内にテトラブチルアンモニウムが包接された ZIF-8 (NBu₄-ZIF-8) の合成に成功した。また、放射光粉末 X 線構造解析により、テトラブチルアンモニウムイオンが細孔の内部に包接されていることを確認した(図2)。

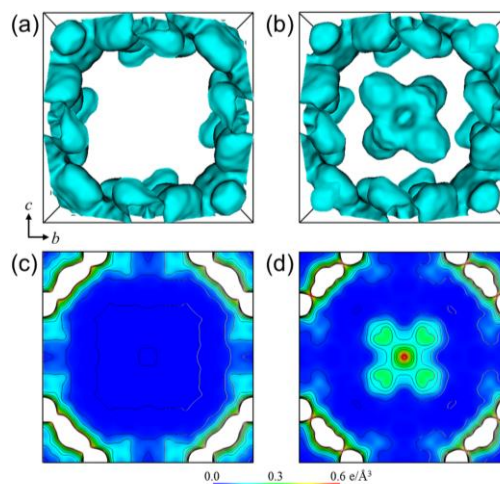


図 2. (a) ZIF-8 および (b) NBu₄-ZIF-8 の等電子密度面。(c) ZIF-8 および (d) NBu₄-ZIF-8 の (200)面の電子密度分布

また、本反応で用いたテトラブチルアンモニウム水酸化物塩は、加熱によるホフマン脱離によって、1-ブテンとテトラブチルアミンが生じる可能性があったため、内包されている化学種の同定を行うために、D₂O/D₂SO₄ 混合溶媒に ZIF-8 を溶解させ、¹H 核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。測定の結果、反応後の試料からは、テトラブチルアンモニウムイオンのみが検出され、トリブチルアミンのピークは観測されなかったことから、アンモニウムイオンがカチオンとして包接されていることが分かった(図3)。また、昇温脱離質量分析の結果から、大気開放した試料中では、炭酸水素イオンがアニオンとして存在していることがわかった。

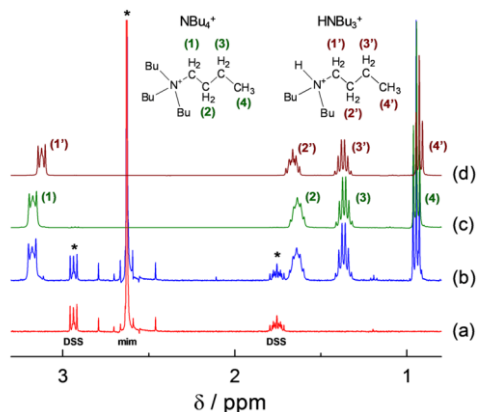


図 3. (a) ZIF-8, (b) NBu₄-ZIF-8, (c) NBu₄OH (d) NBu₃ の D₂O/D₂SO₄ 溶媒中での ¹H NMR スペクトル

また、テトラブチルアンモニウム塩を包摂した後の細孔の状態を調べるために、77 K に置ける窒素吸着等温線測定を行った (図 4)。測定の結果、反応前の ZIF-8 の比表面積が 1664 m² g⁻¹ であるのに対し、反応後の試料では、871 m² g⁻¹ に減少していた。この結果から、テトラブチルアンモニウム塩が、細孔の外部ではなく、内部に存在することが確認された。また、元素分析の結果から、化学組成は [Zn(mim)₂]₆(NBu₄HCO₃)_{0.70}(H₂O)_n (Hmim = 2-methylimidazole) と決定され、ZIF-8 の一つのケージあたり、0.70 個の塩が包接されていることが分かった。

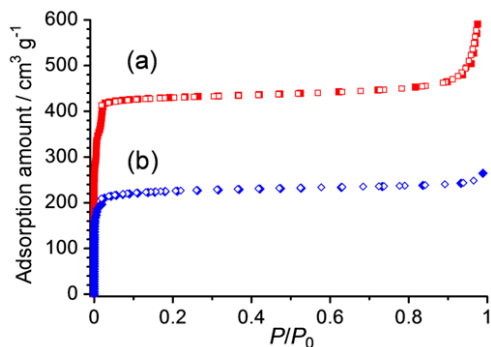


図 4. (a) ZIF-8 および (b) NBu₄-ZIF-8 の窒素吸着等温線 (77 K)

水酸化物イオンを含有した状態のイオン伝導度を評価するため、グローブボックス中において水酸化ナトリウム水溶液中で NBu₄-ZIF-8 を攪拌し、洗浄・乾燥することによりイオン交換反応を行った (NBu₄-ZIF-8-OH)。得られた試料を用いて二酸化炭素化学吸着測定を行ったところ、細孔中の水酸化物イオンの量は 0.21 mmol g⁻¹ と見積もられ、細孔中に水酸化物イオンを含有する配位高分子の合成に初めて成功した。また、窒素吸着等温線測定を行った結果、イオン反応後の試料の比表面積は 868 m² g⁻¹ と算出され、反応前とほぼ同一の値となった。このことから、イオン交換反応で、細孔の構造に大きな変化がないことがわかった。

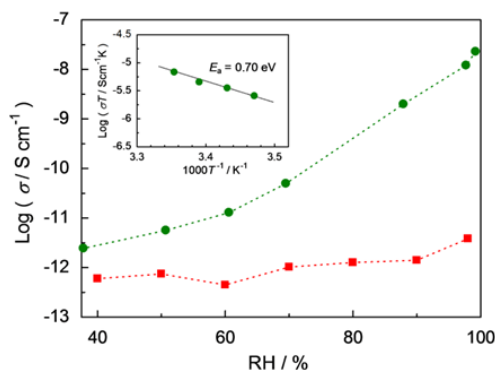


図 5. イオン伝導度の相対湿度依存性 ((緑) NBu₄-ZIF-8-OH, (赤) ZIF-8) および (挿入図): NBu₄-ZIF-8-OH の Arrhenius プロット

イオン伝導度の評価は交流インピーダンス法により行った。大気中からの二酸化炭素の吸着を避けるため、測定は密閉型疑似四端子セルを用いて、加湿 N₂ 流通下で行った (図 5)。測定の結果、反応前の ZIF-8 はいずれの湿度領域においても $\sim 10^{-12}$ S cm⁻¹ と絶縁性であるのに対し、水酸化物イオンを導入した ZIF-8 では、最大で 4 桁の伝導度の上昇を示し、水酸化物イオンに由来するイオン伝導性を配位高分子で初めて観測することに成功した。また、温度依存性の Arrhenius プロットから活性化エネルギーは 0.70 eV と見積もられた。プロトン伝導体の一般的な値と比べ比較的高い値であり、今後、伝導経路 (母骨格) を変更した系の合成により、伝導度の値とともに改善される余地があると考えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

[1] M. Sadakiyo, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, "Design and Synthesis of Hydroxide Ion-Conductive Metal-Organic Frameworks Based on Salt Inclusion", *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1702–1705. (査読有り) DOI: 10.1021/ja410368j

[学会発表] (計 6 件)

[1] 貞清正彰、笠井秀隆、加藤健一、高田昌樹、山内美穂、「塩包接を用いた水酸化物イオン伝導性配位高分子の設計と合成」、日本化学会第 94 回春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋

[2] Masaaki Sadakiyo, Miho Yamauchi, Kenichi Kato, Hidetaka Kasai, Masaki Takata, "A Design for Hydroxide Ion Conductive Metal-Organic Frameworks", 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-4), 2013 年 11 月 6 日, Jeju, Korea

[3] 貞清正彰、山内美穂、笠井秀隆、加藤健一、高田昌樹、有川英一、竹口竜弥、「アルキルアンモニウム塩を包摂した配位高分子の合成とイオン伝導特性」、第 63 回錯体化学討論会、2013 年 11 月 2 日、沖縄

[4] 貞清 正彰、山内 美穂、笠井 秀隆、加藤 健一、高田 昌樹、有川 英一、竹口 竜弥、「アルキルアンモニウム塩を包摂した配位高分子の合成とイオン伝導性」、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日、京都

[5] Masaaki Sadakiyo, Miho Yamauchi, Kenichi Kato, Hidetaka Kasai, Masaki Takata, Hidekazu Arikawa, Tatsuya Takeguchi, “Design and Synthesis of Novel Hydroxide Ion Conductors Constructed with Metal-Organic Frameworks”, 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, 2013 年 6 月 12 日, Fukuoka, Japan

[6] 貞清正彰、山内美穂、笠井秀隆、加藤健一、高田昌樹、「塩基性ゲストを細孔内に導入した配位高分子の合成と物性」、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 22 日、滋賀

6. 研究組織

(1)研究代表者

貞清 正彰 (SADAKIYO Masaaki)

九州大学・カーボンニュートラルエネルギー

国際研究所・助教

研究者番号：40635885