

超プロトン伝導性を示すプルシアンブルー 単粒子膜の構築

SATテクノロジー・ショーケース2018

■ はじめに

プロトン伝導材料は燃料電池などの固体電解質に用いられ、エネルギー社会を支える重要な機能性材料である。近年、プロトン伝導性高分子であるナフィオンが広く用いられている。しかし、高コストなどの問題より、ナフィオンの代替物の研究が盛んに進んでいる。代替物質の一つとして、多孔性配位高分子や金属有機構造体が注目されている。

プルシアンブルー(PB)は、最も古典的な多孔性配位高分子結晶である。PBは $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ を基本とする3次元ネットワーク構造からなり、一部の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が欠損した空孔にはプロトン伝導に寄与する配位水と結晶水で満たされているため、高いプロトン伝導性が期待される。これまでに、PB結晶表面改質法によって高濃度のPBナノ結晶分散液の調製に成功し、分散液を利用した薄膜作製とその機能評価を進めている。表面改質したナノ結晶は互いに離散的になっているため、そのナノ結晶界面によって物質本来の機能が制限される。つまり、機能発現のためには「ナノ結晶同士の界面接合」が重要になる。本研究では、PBナノ結晶分散液と自己組織化単分子膜(SAM)を用いて作製したPB単粒子膜の電気化学特性を中心に、結晶界面の低温加熱接合によって発現する超プロトン伝導性とそのメカニズム解明を目指した。

■ 活動内容

1. 自己組織化法を用いたPB単粒子膜の構築

PBナノ結晶表面をフェロシアン酸イオンで改質することでPB水分散液を調製した。この分散液を用いて、浸漬法により自己組織化単分子膜(SAM)を介してPBナノ結晶を一粒ずつ基板上に配列させたPB単粒子膜を楕形電極間に作製した。この膜を構成しているPBナノ結晶同士を接合するため、 120°C で加熱した後、そのプロトン伝導性について交流インピーダンス法によって評価した。

2. 交流インピーダンス法によるプロトン伝導性評価

PB単粒子膜は低温加熱によって、プロトン伝導度が大きく向上し、低湿条件下でも高いプロトン伝導を維持することに成功した(Figure 1)。さらに、交流インピーダンス測定から、未加熱膜は低周波数域(界面抵抗成分)に、加熱膜は高周波数域(結晶内抵抗成分)にそれぞれ緩和が見られたことから、PB単粒子膜は低温加熱によって結晶界面成分が消去され結晶内成分のみを示した(Figure 2)。こ

のときの活性化エネルギーは未加熱膜が、 $E_a=0.80\sim 0.96$ eVと高い値を示し、加熱したPB単粒子膜では $E_a=0.20\sim 0.26$ eVと低い値を示した。このことから、未加熱膜はプロトンが並進移動するvehicle機構によってプロトン伝導しているが、低温加熱によってプロトンホッピングによるGrotthuss機構のプロトン伝導に変化したと考えられる。つまり、PB単粒子膜を低温加熱することでPBナノ結晶界面が接合し、単粒子膜全体に水素結合ネットワークが形成することで、 $\sigma=10^2$ S cm^{-1} を超えるプロトン伝導性が発現した。

■ 関連情報等(論文、特許)

- 1) K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, T. Togashi, T. Yamada, H. Kitagawa and M. Kurihara. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 5531-5535 (2017).
- 2) K. Ono, M. Ishizaki, S. Soma, K. Kanaizuka, T. Togashi and M. Kurihara. *RSC Adv.* **5**, 96297-96304 (2015).
- 3) 小野健太、金井塚勝彦、栗原正人、イオン伝導体用プルシアンブルー型金属錯体薄膜、特開 2016-50133.

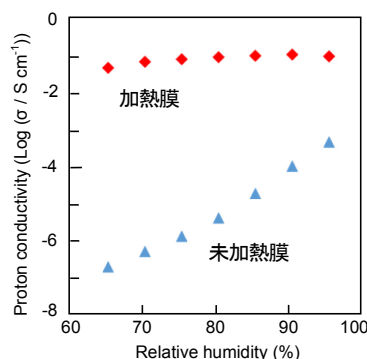


Figure 1. PB 単粒子膜の湿度変化に対するプロトン伝導度 (25°C).

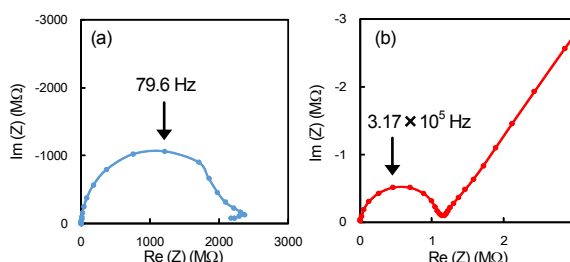


Figure 2. PB 単粒子膜のナイキストプロット(1 Hz-20 MHz, 25°C, 90% RH).

(a)未加熱膜。(b)加熱膜。

代表発表者 小野 健太(おの けんた)
所属 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
化学プロセス研究部門
問合せ先 〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1
TEL: 022-237-8016
E-mail : ono.kenta@aist.go.jp

■キーワード: (1)プロトン伝導
(2)多孔性配位高分子
(3)ナノ粒子

■共同研究者:
石崎 学(山形大学・理学部)
栗原 正人(山形大学・理学部)
中村 考志(産総研・化学プロセス研究分門)