

【序論】配位高分子は現在非常に大きな注目を集めている物質のひとつである。その物性としては、磁気的特性、分子選択性、ガス吸脱着特性、特異な反応場など様々である。そこで我々は配位高分子の新しい物性として、プロトン伝導特性に着目した。プロトン伝導体とは固体イオン伝導体のひとつで、水素イオンを電荷担体として電気伝導特性を示すものである。水素イオンは他のイオンと異なり、プロトン一つのみで構成されるため、プロトン伝導体は他のイオン伝導体とは異なる性質を持つ。大きなプロトン伝導特性を示す物質として Nafion[®]などの酸性基を有する有機ポリマーが挙げられるが、その機構について詳細にはわかっていない。配位高分子は配位子と金属イオンによる無限周期構造を有する。構造が明確であることから、伝導機構の解明、配位子や金属イオンによるプロトン環境の制御などが可能であることから非常に興味深い系だといえる。そこで我々は、配位子として DHBQ(2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン)に着目した(Fig.1)。DHBQ は一次元状の配位高分子を形成し、結晶内に配列した水分子を作ることが知られている。このような系でのプロトン伝導性は非常に興味を持たれる。

【実験】H₂DHBQ と金属塩の水溶液を混合することで、MDHBQ・2H₂O (M = Mn, Co, Ni, Zn)を得た。拡散法により MnDHBQ・2H₂O の単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行った。得られた結晶構造を Fig. 2 に示す。M = Co, Ni 及び Zn の粉末 X 線回折(XRPD)パターンは、Mn 錯体と良い一致を示した¹。同様に H₂CA と金属塩を混合することで MCA・3H₂O (M = Mn, Co, Ni, Zn)を得た。これらの XRPD パターンは文献と良い一致を示した。得られた粉末試料をペレット状に加圧成型し、交流インピーダンス法によりプロトン伝導度を

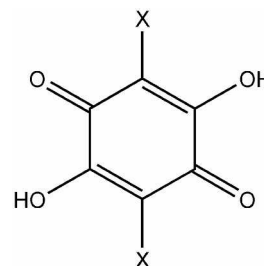


Fig. 1 配位子の構造
 H₂DHBQ (X = H)
 H₂CA (X = Cl)

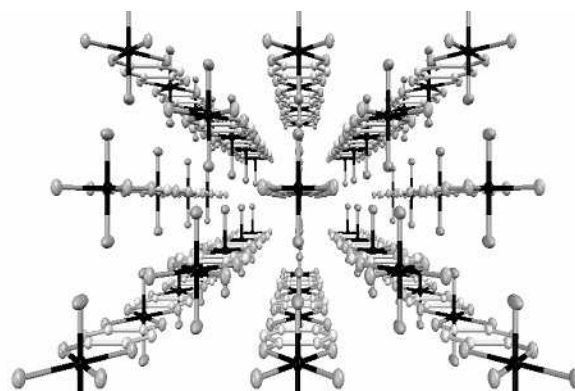


Fig. 2 MnDHBQ・2H₂O の結晶構造

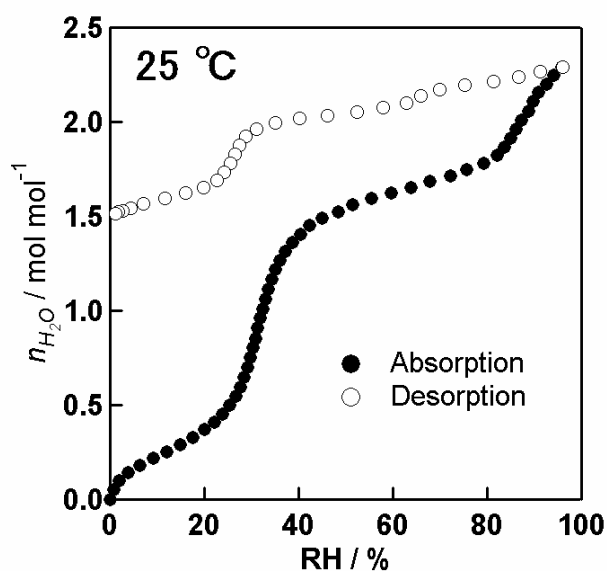


Fig. 3 MnDHBQ・2H₂O の水吸着等温線

評価した。

【結果と考察】MnDHBQ·2H₂OはFig. 2のような一次元鎖状構造を形成し、水分子が金属イオンの軸位に配位した構造をとっていた。50 °Cでの真空脱気により水分子の脱離と思われる重量減少が観られた。水吸着等温線に段階的な水分子の吸着が観測され、二水和物に可逆的に変化することが確認された(Fig. 3)。また、吸着等温線から2分子以上の吸着が示唆された。このことは一次元の鎖間に水分子が取り込まれたと考えられる。Fig.4はMnDHBQの水分子の吸脱着によるXRPDの変化を表している。下から、未処理、真空処理、飽和蒸気(25 °C)処理を行ったものである。この結果から水分子を真空化で脱離させることにより

結晶構造が変化し、またその線幅が広がっていることから結晶性は悪くなっていると推測される。しかし、飽和蒸気下で水分子を吸着することで、結晶性はよくなり、可逆的に構造が変化していることがわかった。

交流インピーダンス測定では、DHBQ配位高分子は、加湿により25 °Cで最大10⁻⁴ Scm⁻¹程度の伝導度を示すことがわかった。加湿により伝導度が上昇することから、伝導キャリアはプロトンであることがわかった。また、金属元素により伝導度が異なることから、金属イオンに配位する水分子が伝導度に影響していると示唆された。このように加湿で伝導度が上昇するのは、結晶内に水分子を吸着したためと考えられる。このことは吸着組成等温線からも明らかである。

次にCA配位高分子の加湿によるプロトン伝導度を測定した(Fig.6)。この結果からCA配位高分子でもDHBQと同様に加湿により伝導度が上昇し、最大10⁻⁴Scm⁻¹の高伝導度を示した。CA配位高分子でも金属イオンによる伝導度の違いが見られ、配位水の環境が伝導度に大きく影響していると考えられる。DHBQと比較すると伝導度の上昇の仕方が異なっており、配位子の違いが大きく影響していると思われる。

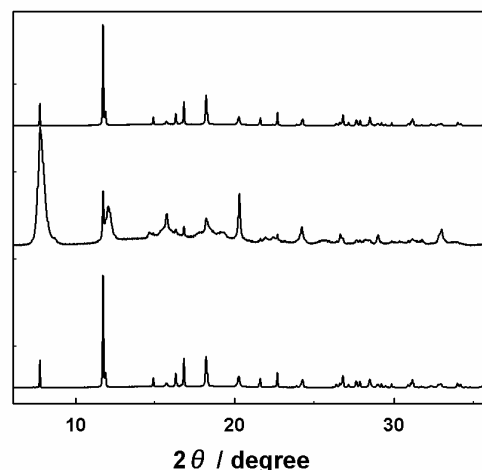


Fig.4 MnDHBQの減圧・吸着によるXRPD

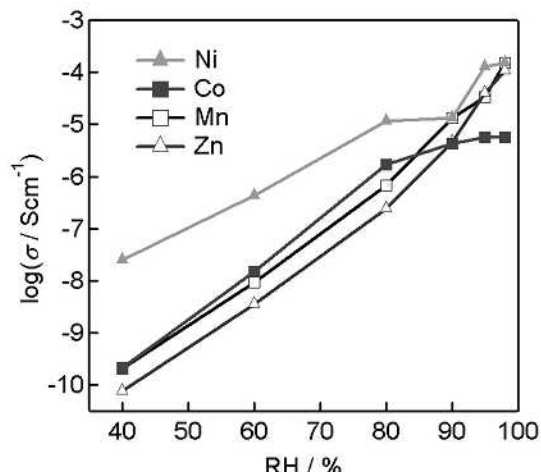


Fig.5 DHBQポリマーの加湿による伝導度

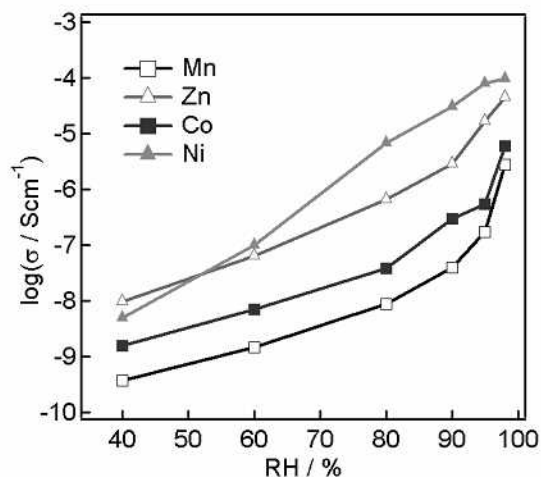


Fig.6 CAポリマーの加湿による伝導度