

細孔内にアジピン酸を導入したシュウ酸架橋 配位高分子の構造とプロトン伝導性

(九大院理¹, JST-CREST²) 貞清 正彰¹, 山田 鉄兵¹, 大川 尚士¹, 北川 宏^{1,2}

【序論】配位高分子は構造の設計性と多様性を持ち、様々な物性の発現へのアプローチが可能であることから近年大きな研究領域を成している。室温領域で発現するプロトン伝導は、水分子によって媒介されるものが多い。しかし、Nafion®をはじめ、高いプロトン拡散能を示す多くの物質は結晶性でないため、構造とプロトン伝導との関連を詳細に評価するには適していない。我々は、高プロトン伝導性発現のために、固体中での水分子と酸性基の配列に着目し、配位高分子を用いて水分子と酸性基の配列を制御した、結晶性の新規プロトン伝導体の創製を目指している。これまでに、対象物質として二次元シート構造をもつこと知られている $A[M_2(ox)_3]$ (ox : oxalate) の組成を持つ配位高分子に着目し、水分子と酸性基の水素結合ネットワークを細孔内に導入したシュウ酸架橋二次元配位高分子 $\{(H_2dab)[M_2(ox)_3] \cdot 6H_2O\}$ (H_2dab^{2+} : 1,4-diammonium butane, $M^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}$) を報告した。本研究では、酸性基の置換によるプロトン伝導性の向上を目指して、酸性基としてさらに高い酸性度を有するカルボン酸であるアジピン酸 (Fig. 1) を細孔内に取り込んだ配位高分子を合成し、その構造およびプロトン伝導特性を評価することを目的とした。

【実験】 $\{(H_2dab)[M_2(ox)_3] \cdot 6H_2O\}$ の酸性基 H_2dab^{2+} を、アジピン酸 (adp) および NH_4^+ に置換した $\{(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O\}$ の組成を持つ配位高分子を、酸化亜鉛、シュウ酸およびアジポアミドを原料に用いて、水熱合成により合成した。得られた試料を用いて単結晶 X 線構造解析および各種測定を行った。

【結果と考察】得られた結晶は室温・大気中において結晶水の脱離が見られたため、母液から取り出した後、113 K に急冷して単結晶 X 線回折測定を行った。構造解析により得られた $\{(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O\}$ の結晶構造を Fig. 2 に示す。Zn は六配位八面体構造をとり、Zn と ox からなる八ニカムシート状フレームワークを形成していた。酸性分子である adp は八ニカム細孔の中心に位置し、シート平面に対してほぼ垂直に配置していた。層間には adp のカルボン酸末端と NH_4^+ および水分子が配列しており、 NH_4^+ および水分子は b 軸方向に一次元に配列してい

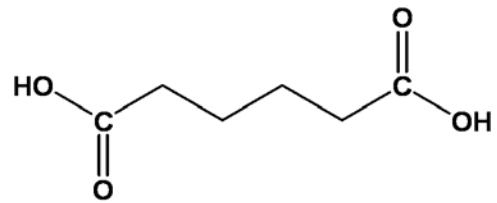


Fig. 1 アジピン酸 (adp)

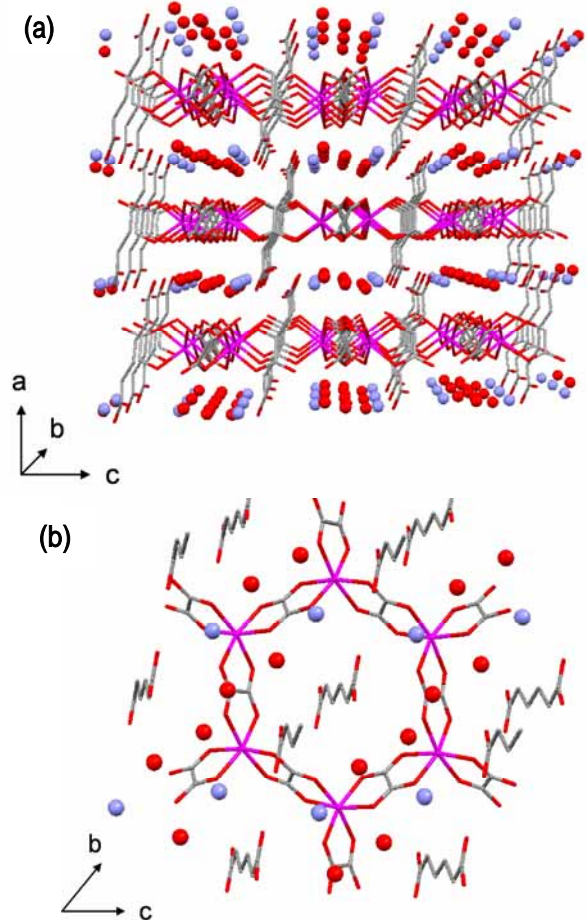


Fig. 2 $\{(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O\}$ の結晶構造

た。

結晶水の脱離を定量するために、大気下ですり潰した試料の熱重量分析を行った結果を Fig. 3 に示す。室温における 100ml/min の N₂ フローによる重量減少は観測されず、50 付近に重量減少が観測された。この重量減少は、{(NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·2H₂O}の組成からの 2H₂O の脱離に相当する重量減少の計算値とよく一致することから、測定開始前には、すでに二水和物になっていることが示唆された。

湿度に対する結晶水の状態を検討するために水吸着組成等温線測定を行った結果を Fig. 4 に示す。測定の結果、低圧部では無水物から二水和物へと変化し、凝縮圧とほぼ同じ圧力において三水和物へと変化することが明らかになった。また、三水和物は高い蒸気圧で容易に水分子を失うことがわかり、その脱着過程ではヒステリシスが観測されたが、二水和物から無水物への脱着過程ではヒステリシスは観測されなかった。さらに、再測定の結果からこれらの吸着挙動は可逆的であることが明らかとなった。

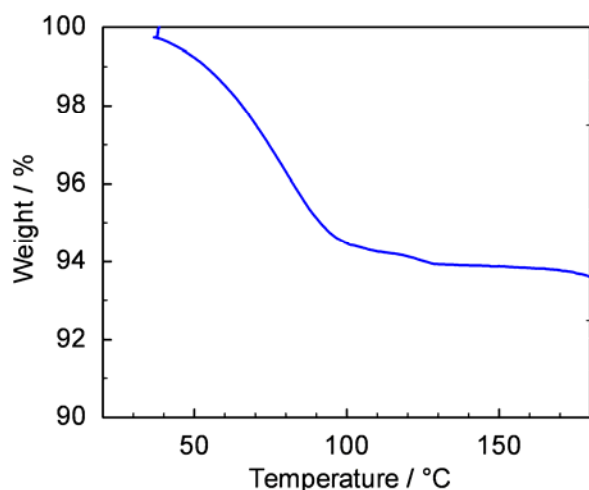


Fig. 3 {(NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·3H₂O}の熱重量分析

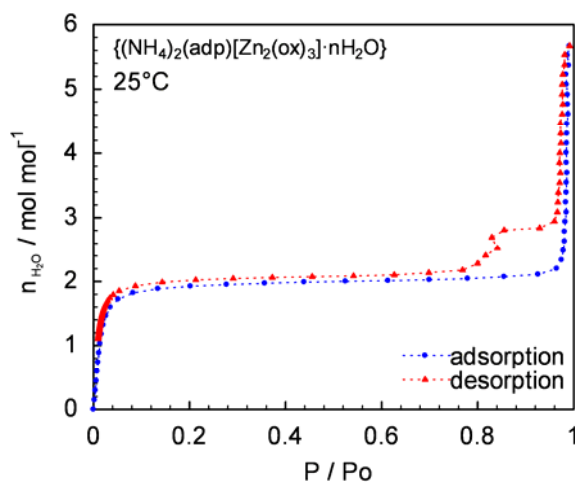


Fig. 4 {(NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·nH₂O}の
水吸着組成等温線

水吸着測定の結果を踏まえ、前処理として室温大気にさらした結晶の単結晶 X 線構造解析を行った結果、Fig. 5 に示すような {(NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·2H₂O}の組成を持つ結晶構造が得られた。その結果、フレームワークの変化は見られなかったが、水の脱離に伴い二水和物では adp 分子のフリップが見られた。さらに、同様の前処理を行った結晶に 40 の N₂ を長時間吹き付けた後に X 線構造解析を行うことにより、二水和物と同様の結晶構造をもつ無水物{(NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]の結晶構造が得られた。この結果から、二水和物から無水物への変化の際には構造の変化がないことが明らかとなった。当日は詳細な構造とプロトン伝導性との関連について報告を行う。

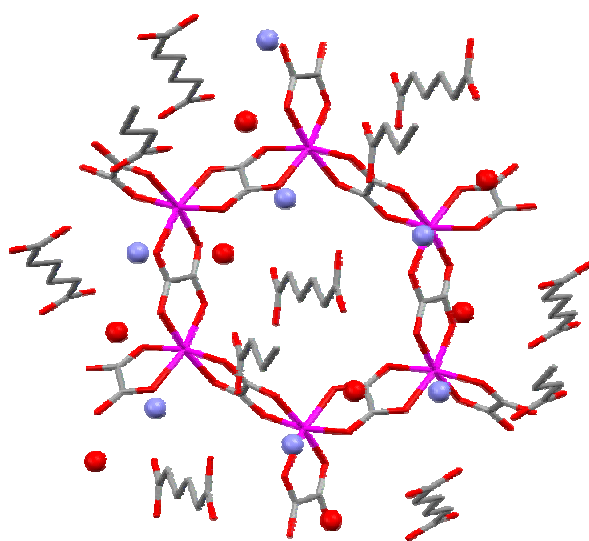


Fig. 5 {(NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·2H₂O}の結晶構造