

1P059

2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン誘導体を用いた 配位高分子のプロトン伝導性

(九大院理¹, 京大院理², JST-CREST³)
○森川翔太¹, 山田鉄兵¹, 北川 宏^{1,2,3}

【序論】

Nafion[®]等の固体高分子膜は非常に高いプロトン伝導性を示す材料として知られている。その伝導性は取り込まれた多量の水分子を介して発現すると考えられているが、伝導機構の詳細は明確ではない。そこで我々は、配位高分子によるプロトン伝導体の構築に着目した。配位高分子は、多様な物性を発現する非常に魅力的な物質として知られている。配位子と金属イオンの選択により、配位高分子は構造の次元性やナノスケールの空間の制御が可能である。特に、水分子の配列及びその環境の制御が可能な配位高分子の構築は、プロトン伝導のメカニズム解明及び制御に有効と考えられる。我々は水和水を有した一次元配位高分子を形成するH₂DHBQ(2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン(Fig.1))に注目した。MDHBQ·2H₂Oは金属イオンと配位子が交互に結合することにより一次元鎖を形成し、金属イオンの軸位に水分子が2つずつ配位している(Fig.2(a))。この水分子は、一次元に配列し隣接するフレームワークと水素結合を形成している(Fig.2(b))。この配位水を介してのプロトン伝導性の発現が期待される。本研究ではMDHBQ·2H₂Oの構造とプロトン伝導性の評価を行った。

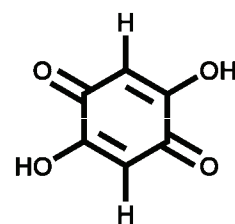


Fig.1 H₂DHBQの分子構造

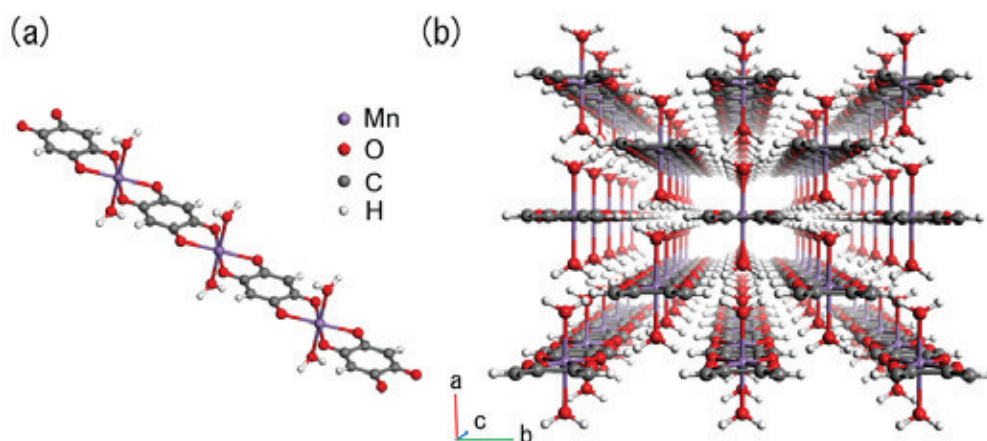


Fig.2 MnDHBQ·2H₂Oの結晶構造の (a) 一次元鎖の構造
(b) c軸方向からの構造

【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, Mg)を得た。合成した配位高分子の構造はそれぞれ粉末X線回折(XRPD)測定を行うことで同定を行った。またCo, Ni, Zn及びMgの化合物は、得られたXRPDパターンからRietveld解析による結

晶構造の特定を試みた。湿度依存及び温度依存の交流インピーダンス測定を行うことにより、DHBQ 配位高分子のプロトン伝導性の評価を行った。加えてそれぞれの配位高分子の水分子の吸着挙動とそれともなう構造変化を調べるために、水吸着組成等温線測定と吸脱着時の XRPD 測定を行った。

【結果と考察】

XRPD 測定及びその Rietveld 解析から、Co, Ni, Zn 及び Mg の化合物の結晶構造は MnDHBQ·2H₂O の結晶構造(Fig.2(b))と類似していることが明らかとなった。Fig.3 は MDHBQ·2H₂O (M = Mn, Zn, Co, Ni, Mg) の水吸着組成等温線である。この結果から MDHBQ は真空化で加熱を行うことで配位水を失い、その後加湿により多段階に水分子を吸着することが分かった。その吸着量は金属により異なり、Mn は金属に対して 2 分子であるが、その他の金属イオンでは 2 分子以上の吸着が確認された。

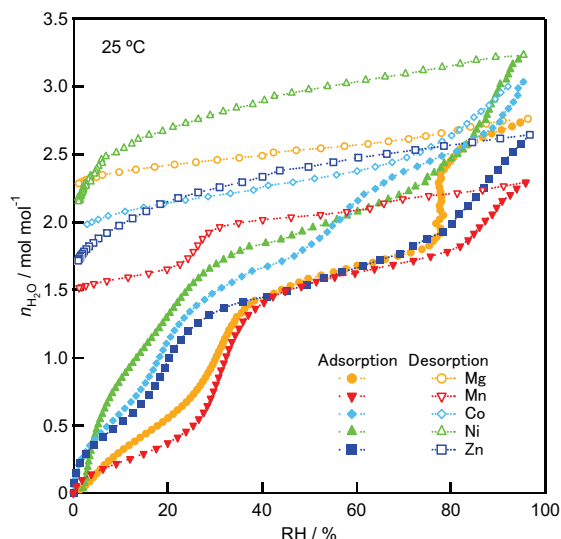


Fig.3 MDHBQ 配位高分子の水吸着組成等温線 (M = Mn, Zn, Co, Ni, Mg)

Fig.4(a)は MnDHBQ·2H₂O の湿度 98%下における伝導度の温度変化を示したアレニウスプロットである。このグラフの傾きから、活性化エネルギー(E_a)は 0.26 eV と算出された。既に報告されている MnDHBQ·2H₂O と類似した構造を有するシュウ酸一次元配位高分子の Fe(ox)·2H₂O の E_a および構造を比較することによりプロトンの伝導方向が一次元鎖に垂直であることが示唆された。水吸着前後の XRPD パターン(Fig.4(b))と伝導度測定から、MnDHBQ·2H₂O は真空下で加熱することにより水分子を失うことで構造変化が起き、プロトン伝導の絶縁体となり、その後加湿することにより構造および伝導性を回復することが明らかとなった。当日はその他の金属イオンの伝導度の詳細もあわせて報告する。

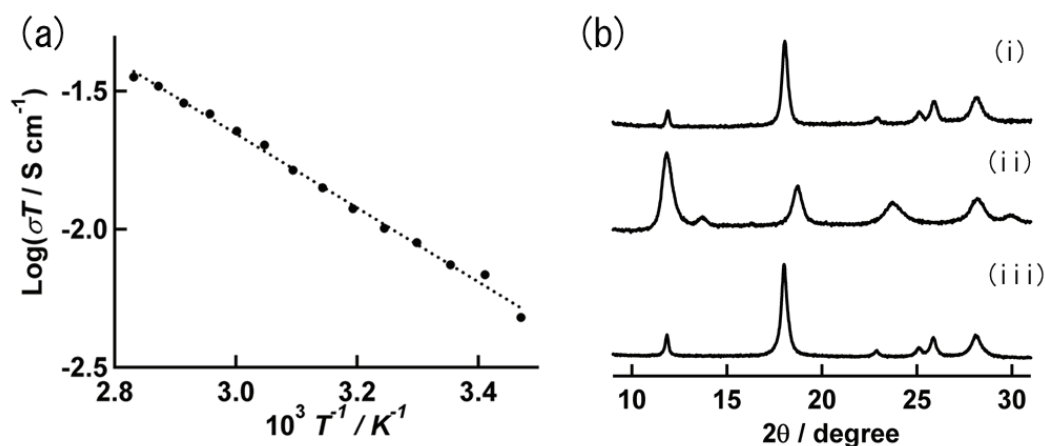


Fig.4 (a) 湿度 98%下での MnDHBQ·2H₂O のアレニウスプロット
(b) MnDHBQ の XRPD パターン (i) 合成直後 (ii) 無水物 (iii) 25°C、湿度 98%での加湿後