

シュウ酸架橋配位高分子を用いたゲスト置換による イオン伝導性の制御

(京大院理¹, 九大院理², JST-CREST³)

○貞清 正彰¹, 山田 鉄兵², 大川 尚士^{2,3}, 北川 宏^{1,2,3}

【序論】配位高分子は構造の設計性と多様性を持ち、合目的な物性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形成している。また、イオン伝導体は電解質やガスセンサーなどの電子デバイスをはじめ、エネルギー分野でも盛んに研究されている重要な固体材料である。我々は設計性に優れた配位高分子に着目し、配位高分子を用いたプロトン伝導体として、これまでにアジピン酸、アンモニウムイオン、および水分子を細孔内に取り込んだシュウ酸架橋二次元配位高分子 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (adp: adipic acid, ox: oxalate)を報告した(図 1a)¹。本研究では、この物質を基盤として、細孔内のカチオンや伝導媒体を置換することによるイオン伝導性の制御を目指し、ゲスト置換体の作製を行い、それらの構造およびイオン伝導性を評価した。

【実験】カチオン A の置換体を合成するために、 $\text{A}_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A = NH_4)と同様の組成比の原料を用いて A = K, Na, Li について水熱合成法により合成を試みた。得られた試料を用いて粉末 X 線回折測定、単結晶 X 線構造解析、熱重量分析、水吸着組成等温線測定、および交流インピーダンス測定を行った。

【結果と考察】A = Na, Li については粉末 X 線回折測定の結果から、同様の結晶構造を持つ化合物の生成は確認されなかったが、A = K については生成が確認された。得られた $\text{K}_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の単結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った結果を図 1b に示す。得られた配位高分子は A = NH_4 の化合物と同様に、亜鉛イオンとシュウ酸イオンからなるハニカムシート状フレームワークを有し、adp 分子の配置および配向も同様であった。K⁺は A = NH_4 の化合物における NH_4^+ のサイトに存在しており、水分子の配置も変化していなかった。

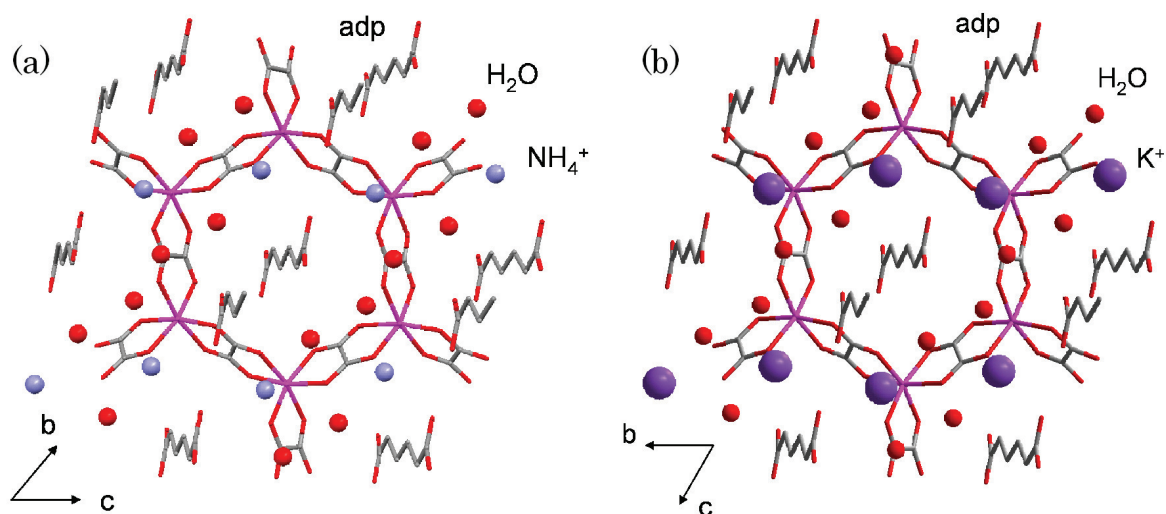


図 1 (a) $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および (b) $\text{K}_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

A = NH₄の化合物では水分子にディスオーダーがあり、占有率が 50%である水分子が存在していたが、A = Kの化合物においても、同一のサイトに存在する水分子について占有率を 50%とすることで良い解析結果が得られた。

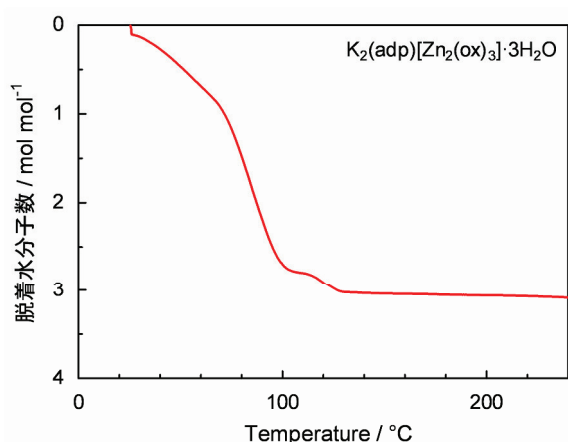


図 2 K₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·3H₂O の熱重量分析

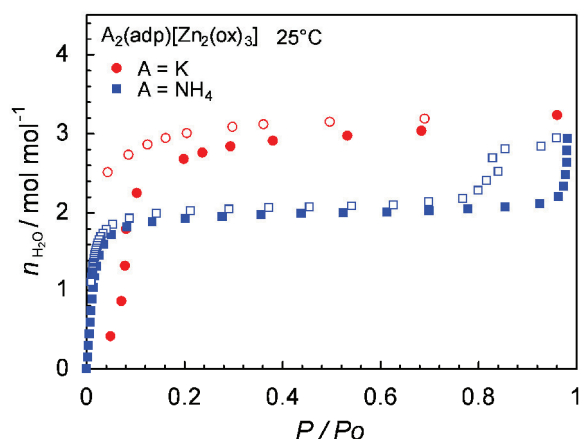


図 3 (NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]および K₂(adp)[Zn₂(ox)₃]の水吸着組成等温線

熱重量分析の結果を図 2 に示す。測定の結果、室温から 120°C 付近まで、水分子の脱離に帰属される重量減少が観測された。減少量は組成式あたり 3 分子分に相当し、単結晶 X 線構造解析から求められた組成 K₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·3H₂O と良い一致を示した。

湿度に対する結晶水の吸着量を評価するために、水吸着組成等温線測定を行った結果を図 3 に示す。A = NH₄の化合物では、水蒸気圧力に応じて 3 水和物、2 水和物、無水物の 3 つの相が存在することを前回報告した。これに対し A = K の化合物では、A = NH₄の化合物とは異なり、3 水和物と無水物の 2 相の状態のみが存在することが明らかとなった。

カチオン A 置換体のイオン伝導性を評価するために交流インピーダンス測定を行った。結果を図 4 に示す。測定の結果、A = K の化合物は A = NH₄の化合物と比較して、各湿度において 2 桁程度低い伝導度を示した。これは水素結合ネットワークに関与しない K⁺イオンの導入により、プロトン伝導性が低下したためであると考えられる。また、A = NH₄化合物では RH = 98%において 3 水和物への転移に伴う伝導度の不連続な上昇が観測されたが、A = K では同様の挙動は観測されなかった。

当日は詳細な構造とイオン伝導特性について報告する。

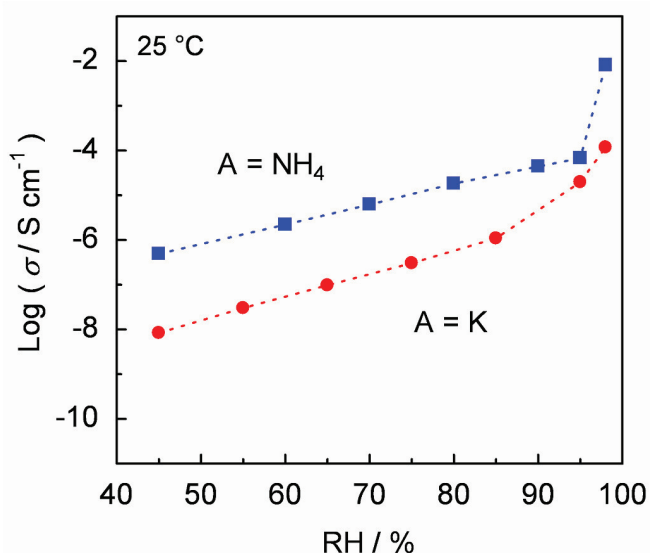


図 4 (NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·nH₂O および K₂(adp)[Zn₂(ox)₃]·nH₂O のイオン伝導度