

酸化還元活性な配位高分子の合成とその性質

(東北大院理) 高石慎也

近年、多孔性配位高分子(Metal-Organic Frameworks: MOFs)は優れた吸着、分離、触媒能を有するため注目されているが、電子機能については最近までほとんど注目されていなかった。我々は、金属錯体が有する金属イオンおよび有機配位子の持つ酸化還元特性を利用して MOFs に様々な電子機能を付与することを目指している。本発表では、①電気伝導性を有する多孔性配位高分子の合成と Br 蒸気による連続的キャリアドーピング、②キノン系配位子からなる配位高分子の合成と正極材料への応用について発表する。

①電気伝導性を有する多孔性配位高分子の合成と Br 蒸気による連続的キャリアドーピング

これまでに知られている MOFs はほとんどが絶縁体であるが、電子伝導性を付与することができれば、リチウムイオン電池やスーパーキャパシタの電極として利用することが可能であり、MOF に新たな可能性を拓くことができると考え、電気伝導性 MOF の開発を行った。利用した配位子は[Cu(pdt)₂] (pdt=2,3-pyrazinedithiol)という錯体配位子であり、この錯体配位子は酸化還元特性を有する上、

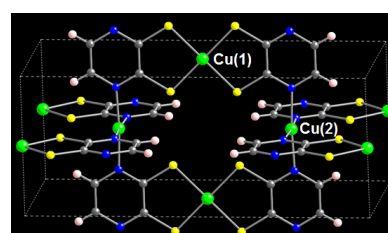


図 2 Cu[Cu(pdt)₂]の結晶構造

pyrazine の N 原子が金属イオンに配位することができるため MOF のビルディングユニットとして適していると考えた。この錯体配位子を Cu⁺と反応させることで、Cu[Cu(pdt)₂]という新規 MOF を合成した。この MOF は、Cu^I[Cu^{III}(pdt)₂] ⇌ Cu^{II}[Cu^{II}(pdt)₂]の電荷双安定性を有するために、室温で 5×10⁻⁴ Scm⁻¹という比較的高い電気伝導性を示すことが明らかとなった。この錯体の熱起電力を測定し伝導キャリアの種類を調べたところ、本錯体は p 型半導体であることが分かった。この錯体を Br 蒸気に曝すことで、Cu^{II}[Cu^{2+x}(pdt)₂]Br_xを合成することに成功し、また、Br 蒸気の量に応じてこの錯体が p 型半導体から n 型半導体に連続的に変化することが明らかとなった。

②キノン系配位子からなる配位高分子の合成と正極材料への応用

近年、リチウムイオン電池(LIB)の更なる性能向上を目指した研究が盛んに行われている。LIB の大容量化を目指す上で、現状ではカソード材料の低い容量がボトルネックとなっており、カソード材料の大容量化が急務である。現在市販の LIB のカソードには LiCoO₂(実効容量：約 150mAhg⁻¹)や LiFePO₄(実効容量：約 150mAhg⁻¹)等が用いられているが、これらを大きく上回る材料が得られていないのが現状である。そのような背景で、我々は酸化還元活性なキノン系配位子からなる配位高分子に着目した。M と L の酸化還元特性を両方用いることができれば、従来のカソード材料を大きく上回る容量が期待されると考え MOFs の開発を行った。得られた MOFs の構造や電気化学特性等については当日発表する予定である。