

プロトン伝導性配位高分子結晶の原子位置の精密決定

株式会社デンソー 鈴木寛

1. Introduction

配位高分子結晶の液体化、ガラス化は 2015 年に京大グループおよび英ケンブリッジ大学のグループによって同時に報告された。その後、国内外で急速に配位高分子ガラスの構造、物性の基礎研究が発展し、例えば、ケンブリッジ大 (Nat. Commun., 2015, 6, 8079.)、オールボー大 (Science 2020, 367, 1473) などの特筆すべき研究成果があがっている。当社においても、当初より配位高分子ガラスの特異なプロトン伝導特性を活用した燃料電池の開発に携わっており、近年、その産業的成果が萌芽しつつある (Chem. Sci. 2020, 11, 5175) が、その特性は実用には至らない。材料の改良には、材料の基礎物性の理解が必要不可欠だが、現在までに、放射光を利用した X 線回折、X 線全散乱測定、固体 NMR 等の手法によってその構造が解き明かされつつあるものの、主として軽元素 (H、C、N、O) で構成される非晶質な配位高分子ガラスの構造、動的特性を厳密に考察することは困難である。

そこで ZIF-62(Zn^{2+} , imidazolate, benzimidazolate) [1]および $[Zn(H_2PO_4)_2(HPO_4)] \cdot (H_2dmbim)_2$ [2]の融解挙動を中性子回折によって測定し、構造解析を行う。両者の組成の違いが両配位高分子ガラスの融解に至る動的挙動の違いにどう影響するかを解明する。[1]については PDF の結果から、結晶状態では $6\text{\AA} \sim 20\text{\AA}$ の範囲で秩序のあるピークが見られているが、ガラス状態(500°C 以上)ではそのピークが消失することがわかっている。結晶構造モデルは提唱されているが、そのガラス化の過程における動的挙動は未解明である。また、[2]については、当社を含むグループで開発したものであり、(J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 10404-10409)[1]同様に結晶状態のモデルは提唱されているが、ガラス化の挙動(200°C 以上)は依然として未解明である。両者の組成の違いに由来する融解挙動の違いを考察することで、所望の融解特性を有する配位高分子ガラスの設計指針を得る。本実験は前段階として、室温での結晶構造解析を実施する。

2. Experiment

■試料

$[Zn(H_2PO_4)_2(HPO_4)][(C_9H_{11}N_2)_2]$ (CP-2)および

imidazolate を重水素置換した $[Zn(C_3D_3N_2)_{1.75}(C_7H_5N_2)_{0.25}][(C_3H_8O)_{0.83}]$ (ZIF-62)

初期構造モデル

•CP-2: 空間群 P21/n, $a=14.1840\text{\AA}$, $b=9.8900\text{\AA}$, $c=22.4563\text{\AA}$, $\beta=121.4850^\circ$, $\alpha=\gamma=90^\circ$

•ZIF-62: 空間群 Pbcn, $a=15.6052\text{\AA}$, $b=15.8374\text{\AA}$, $c=18.7418\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

■実験方法

J-PARC iMATERIA BL20 にて中性子回折実験を実施した。試料を 6mm ϕ のバナジウムホルダーに 4cm ほど充填し、CP-2 は 7 時間、ZIF-62 は 3 時間測定した。得られた回折プロファイルは、文献に示された構造を初期モデルとして、格子定数の導出を Z-Rietveld Ver.1.1.3 を用いて行った。なお解析は低角バンク(LA35)と 90° バンク(SE)、背面バンク(BS)のデータを用いた。回折計ファイルは、茨城大学石垣先生ご提供のファイルを使用した。

3. Results

CP-2 の低角バンク(LA35)で測定したプロファイルとリートベルト解析の結果を図 1 に示す。測定プロファイル

を赤ドット、計算プロファイルを緑線、残差を青線で示している。本実験では、これまで XRD では観測できなかった軽元素由来の回折線(例 $d=8.8 \text{ \AA}$)を観測し、これらの回折線を含めた解析を行うことで格子定数の精密化ができた(表 1)。

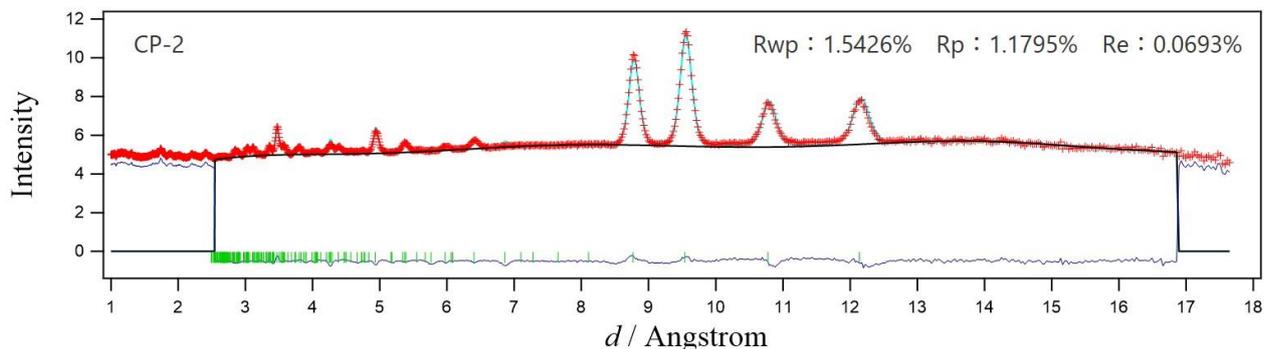


図 1 CP-2 の中性子回折の測定プロファイルとリートベルト解析より算出したプロファイル

表 1 CP-2 の精密化前後の格子定数

	a-axis	b-axis	c-axis	β
精密化前	14.1840 Å	9.8900 Å	22.4563 Å	121.4850°
精密化後	14.2917 Å	9.8594 Å	22.4710 Å	122.0534°

図 2 に ZIF-62 を LA35 低角バンクで測定したプロファイルとリートベルト解析の結果を示す。この材料ではフィット精度がまだ低い、その原因として有機結晶の場合、単位胞中の原子が一般等価位置にあり原子位置の自由度が高いことが考えられる。制約条件として、結合距離・角度を固定し、分子全体の並進、回転および回転可能な結合まわりのねじれのみ可動なものとするか、結合距離・角度を指定した偏差以内での変位を許容して、構造パラメータの精密化を試みている。

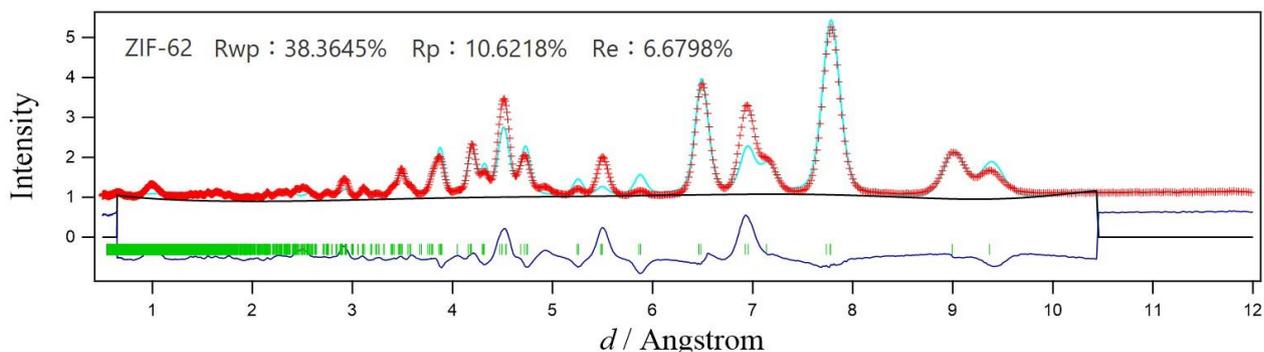


図 2 ZIF-62 の中性子回折の測定プロファイルとリートベルト解析より算出したプロファイル

4. Conclusion

- ・軽元素由来の回折線の情報が得られることを確認できたので、昇温をしながら in-situ 測定することでガラス化過程における配位高分子ガラス構造の挙動を観測できる見込みを得ることができた。
- ・一方で、配位高分子結晶の場合、構造内部に多くの空隙を有しており、室温ではベンゼン環などの原子位置が揺らいでいるため、ピークがブロードになり、精密な構造解析が難しいことも明らかになった。対称性の高い材料を選択することや低温で測定する対策を行い、ガラス化過程の動的解明を進めていきたい。