

重水素置換プロトン伝導性配位高分子結晶の融解過程の原子位置の精密決定

株式会社デンソー 久野敬司

1. Introduction

配位高分子結晶の液体化、ガラス化は 2012 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、物性の基礎研究が進展し、研究成果があがっている [1,2]。プロトン伝導性配位高分子である $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{Im}(\text{Im}=\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$ [3]、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HTz})_2](\text{Tz}=\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3)$ [4]、及び $(\text{dema})_{0.35}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2.35}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.65}]$ ($\text{dema}=\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$) [5] は融点における結晶から非晶質への相転移によってプロトン伝導率が著しく向上することがわかっている。当社においても、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いるが、実用には至っておらず、改良には材料の基礎物性の理解が必要不可欠である。そこで課題番号 2022AM0007 の実験において、3 つの試料について室温・中性子回折測定を実施し、構造解析可能であること及び測定に必要な時間を確認した。本実験では、融解過程における結晶構造変化を解析し、プロトン伝導率との相関について検討する。将来的には、本課題による構造解析結果を用いて、中性子準弾性散乱実験によりプロトンの動的挙動を明らかにすることを目指す。

2. Experiment

2.1 試料

バックグラウンド低減のため、全水素を重水素置換したイミダゾール系試料 $[\text{Zn}(\text{DPO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)] \cdot 2\text{D}_2\text{Im}(\text{Im}=\text{C}_3\text{D}_4\text{N}_2)$ 及びトリアゾール系試料 $[\text{Zn}(\text{D}_2\text{PO}_4)_2(\text{DTz})_2](\text{Tz}=\text{C}_3\text{D}_3\text{N}_3)$ を準備した。イミダゾール系試料は昇温用試料、トリアゾール系は、昇温前試料と試料を昇温・急冷して作製した非晶質試料を準備し、バナジウムホルダーに封入した。尚、イミダゾール系試料は実際に昇温する温度まで昇温し、試料容器との反応はなく、試料の分解がないことを TG-DTA 及び TPD-MS で確認している。

イミダゾール系試料: $P2_1/a$, $a=9.0559(14)$ Å, $b=21.5260(30)$ Å, $c=9.1804(15)$ Å, $\beta=114.203(2)^\circ$

トリアゾール系試料: $Pbcn$, $a=8.4676(18)$ Å, $b=9.5490(20)$ Å, $c=15.5700(30)$ Å

2.2 実験方法

iMATERIA(BL20)において中性子回折パターンを測定した。イミダゾール系試料は、クライオファーンネスを用いて室温(300K)から 493K まで昇温・保持を繰り返し合計 7 温度で測定した。トリアゾール系試料は室温で測定した。ビーム強度は 800kW で、測定時間はイミダゾール系の結晶性試料は 2 時間、トリアゾール系の結晶性試料は 0.5 時間で、各非晶質試料は 6 時間で行った。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、Z-Rietveld(ver3.5.7, windows 版)を用いて解析を行った。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。非晶質化後のデータは、NOVA(BL21)提供の解析プログラム(NvaSq)を用いて行う予定である。

3. Results

昇温過程及び室温まで降温後のイミダゾール系試料を背面バンクで測定したプロファイルを図 1 に示す。室温(300K)から 473K の温度領域では、結晶相に由来するブラッグ回折ピークを観測し、493K まで昇温すると回折ピークが消失し非晶質相へ相転移したことを観測した。非晶質相は室温まで降温後もその状態を維持していた。回折ピークは、昇温に伴い格子が大きくなる方向にシフトし、強度が減少した。図 2 に格子定数を最適化する部分まで解析した結果を示す。いずれの軸も比較的直線的に変化し、

a 軸と b 軸は増加、c 軸は減少方向への変化だった。格子全体として体積 V は増加方向への変化だった。バックグラウンドに着目すると、昇温に伴い増加していた(図 3)。引き続き結晶相については、リートベルト解析及び MEM 解析を駆使して原子位置と原子変位パラメータを精密化していき、非晶質化後の 493K 及び降温後のプロファイルは、NvaSq を用いて解析を進める。トリアゾール系試料についても同様に解析を進めていく。

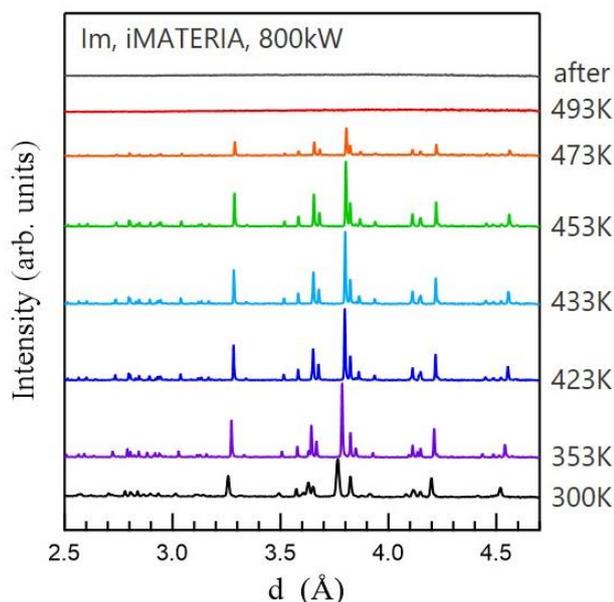


図 1 回折プロファイルの温度依存

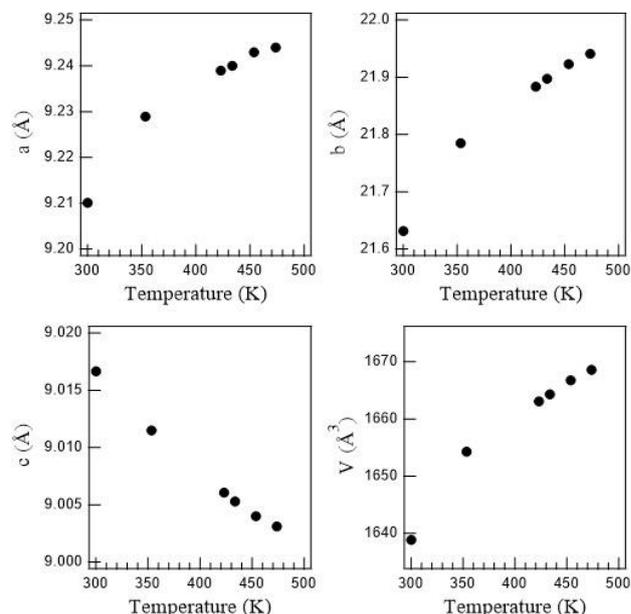


図 2 格子定数の温度依存

4. Conclusion

新奇燃料電池用プロトン伝導材料として 100℃から 200℃の温度領域での作動が期待される配位高分子結晶について、融解過程の中性子結晶構造解析を試みた。現在までに行った解析より、昇温に伴い a、b 軸は増加、c 軸は減少方向へ比較的直線的に変化することが分かった。また全体としての格子体積は増加することが分かった。以上より、試料を完全重水素化することで、493K までの高温領域において数時間のオーダーで解析可能なデータ取得が可能であることが分かった。また昇温に伴うバックグラウンドの増加は、準弾性成分の増加を示唆すると考えているので、今後、中性子準弾性散乱実験によりプロトンの動的挙動を明らかにすることを目指す。

Acknowledgement

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPN P20003)の結果得られたものです。

参考文献

- [1] T. B. Bennett, et al., Nat. Commun., 2015, **6**, 8079. [2] Rasmus S. K. Madsen, et al., Sci., 2020, **367**, 1473-1476. [3] M. Inukai, et al., J. Am. Chem. Soc., 2016, **138**, 8505-8511. [4] S. Horike, et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 7612-7615. [5] T. Ogawa, et al., Chem. Sci., 2020, **11**, 5175-5181.

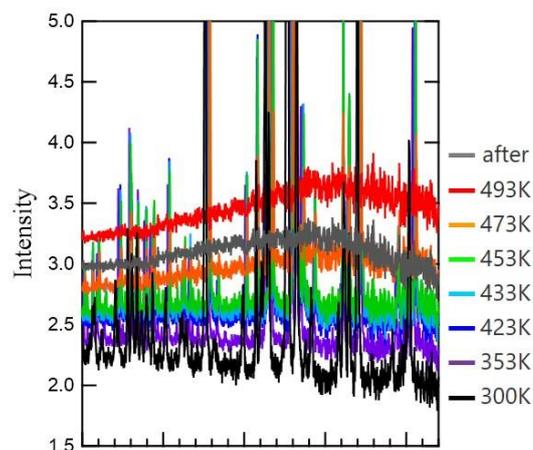


図 3 回折プロファイルの温度依存性 (低強度側)