

# 重水素置換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 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]。配位高分子ガラスは、既存のガラスと異なる内部構造をもち、その構造、配列を分子設計により容易にファインチューニングできることから、エネルギーデバイス、センサー、ガス分離膜など様々な産業用途への応用に注目が集まっている。

当社においても、配位高分子ガラスの得意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、実用には至らない[3]。改良には、材料の基礎物性の理解が必要不可欠だが、現在までに放射光や固体 NMR 等の分析により、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)で構成される配位高分子ガラスの構造を厳密に考察することは困難である。本課題では、プロトン伝導率の異なる 3 つの試料について室温・中性子結晶構造解析を試み、解析可能な測定時間を検討する。また本試験は、作動温度領域を含めた高温領域での中性子結晶構造解析の可能性に関する予備検討とする。

## 2. Experiment

### 2.1 試料

軽水素の非干渉性散乱によるバックグラウンドを低減するために、全水素を重水素に置換した  $[\text{Zn}(\text{D}_2\text{PO}_4)_2(\text{DTz})_2]$ ,  $\text{Tz}=\text{C}_2\text{D}_3\text{N}_3$ (Tz: トリアゾール)[4]、 $[\text{Zn}(\text{DO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{D}_2\text{Im}$ ,  $\text{Im}=\text{C}_3\text{D}_4\text{N}_2$ (Im: イミダゾール)[5] の粉末試料及びガラス状態の  $(\text{dema})_{0.35}[\text{Zn}(\text{D}_2\text{PO}_4)_{2.35}(\text{D}_3\text{PO}_4)_{0.65}]$ ,  $\text{dema}=\text{C}_5\text{D}_{13}\text{N}_1$ (dema: ジエチルメチルアミン)[3]の試料を準備し、外径 6mm $\Phi$  のバナジウム製容器に約 25mm の高さで充填した。

Tz : Pbcn,  $a=8.4676(18)\text{\AA}$ ,  $b=9.5490(20)\text{\AA}$ ,  $c=15.5700(30)\text{\AA}$

Im : P2<sub>1</sub>/a,  $a=9.0559(14)\text{\AA}$ ,  $b=21.5260(30)\text{\AA}$ ,  $c=9.1804(15)\text{\AA}$ ,  $\beta=114.203(2)^\circ$

dema : 非晶質構造

### 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。ビーム強度は 800kW で、測定時間は Tz=1h、Im=4h、dema=14h だった。Tz と Im について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。また dema については、NOVA(BL21)提供の解析プログラム(NvaSq)を用いて行う。

## 3. Results

Tz の背面バンクで測定したプロファイルとリートベルト解析の途中結果を図 1 に示す。測定プロファイルは、初期モデルと比較的合い、現状の信頼性因子は  $R_{wp}=5.36\%$ ,  $R_e=0.9757\%$ ,  $s=5.4936$  である。引き続き原子位置と原子変位パラメータを精密化していく。

同様に解析中の Im の結果を図 2 に示す。Im の場合、初期モデルとピーク位置はおおよそ合うが、強度比が合わなかった。格子定数を最適化後、原子位置を最適化すると信頼性因子は低下するが、原子位置が大きく動き分子構造が壊れた。そこで MEM 法によって、原子核密度をマッピングして、凡その原子位置を推測した結果を図 3 に示す。初期モデルと比較すると、イミダゾール及びリン酸の位置はほぼ一致しているが、亜鉛の位置が異なっていた。今後、リートベルト解析で亜鉛の位置を優先的に精密化するとともに、XRD 及び XAFS 測定を行い、亜鉛の位置を再決定する。

最後に 90° バンクで測定した dema の干渉性散乱強度 I(Q) を図 4 に示す。今後、NvaSq を用いて解析を進める。

【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] T. Ogawa, et al., Chem. Sci., 2020, **11**, 5175-5181. [4] S. Horike, et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 7612-7615. [5] M. Inukai, et al., J. Am. Chem. Soc., 2016, **138**, 8505-8511.

4. Conclusion

燃料電池用新規プロトン伝導材料として高温動作が期待される配位高分子結晶について、室温・中性子結晶構造解析を試みた。Im は XRD 等の追加測定による複合解析が必要であるが、中性子回折データとして捉えた場合、完全重水素化により、いずれの試料も解析可能であると考えられる。今後、作動温度領域を含めた高温領域での中性子結晶構造解析も、数時間オーダーの測定時間で可能であることが分かった。

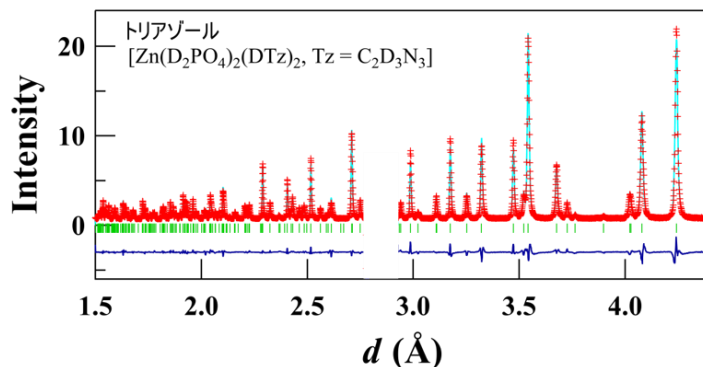


図 1 Tz のリートベルト解析結果

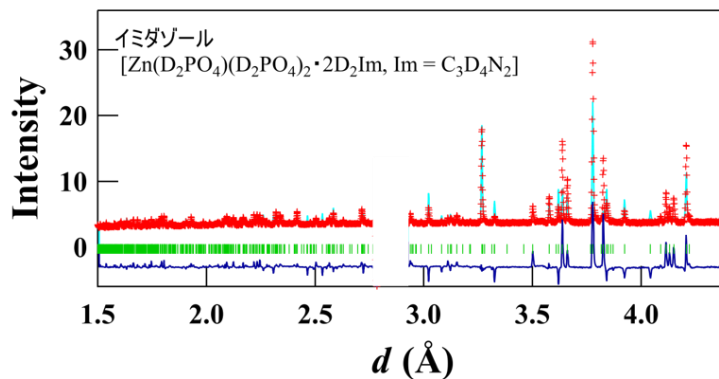


図 2 Im のリートベルト解析結果

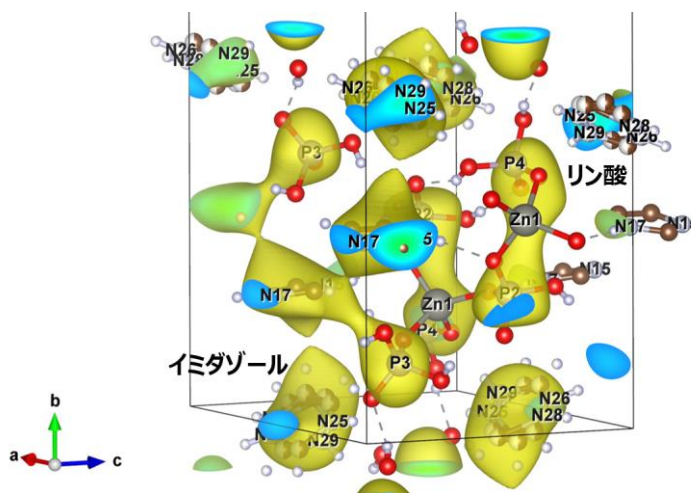


図 3 Im の MEM 解析結果

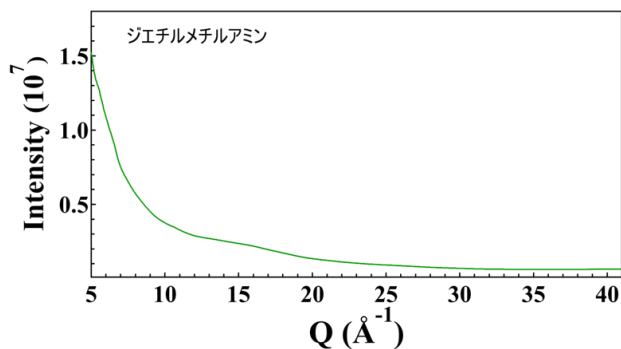


図 4 dema の干渉性散乱強度