

銅を中心に持つ配位高分子錯体の H₂、D₂ 吸蔵状態：

固体 NMR および中性子非弾性散乱による研究

(北大院・理¹, 横浜市大院国際総合科学², 東大・物性研³)

○柿崎 圭紀¹, 武内 大隼¹, 丸田 悟朗¹, 高見澤 聡², 武田 定¹, 山田 武³, 山室 修³

【序】

環境やエネルギー資源の問題から、新たなエネルギー源として水素が注目されており、その利用に関しては、水素を貯蔵する方法の研究が盛んに行われている。

これまで我々は圧力変化と温度変化により、水素を分子状態で吸脱着する一次元配位高分子錯体である $[M_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ ($M = \text{Rh}, \text{Cu}$, $\text{bza} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, $\text{pyz} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) について、¹H 核 NMR、重水素核 NMR、中性子非弾性散乱実験を通して、取り込まれた水素・重水素の吸蔵状態の研究をしてきた。

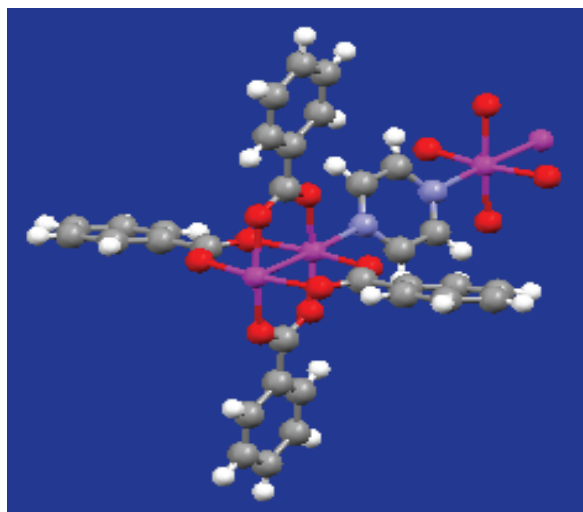


図 1. $[M_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ の結晶構造

以前行った Rh 錯体の中性子非弾性散乱測定の結果から、結晶内における水素分子は 2 つの吸着サイトで、異なる回転エネルギー準位の遷移を起こすことが、また Rh 錯体の重水素核 NMR の結果からは、吸蔵された D₂ が 2 つの吸着サイト間を flip flop 運動をしていることが見積られている。

今回は水素吸蔵状態のさらなる解析のため、Cu 錯体に関して中性子非弾性散乱実験と重水素核 NMR を行ったので、その結果について報告する。

【実験】

1. 中性子非弾性散乱測定による、 $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ の H₂ 吸蔵状態

原子力研究所の JRR-3 原子炉に設置された高分解能冷中性子分光器である AGNES を用いて、 $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ に吸蔵された水素への中性子非弾性散乱測定を行った。測定した温度は 25K と 80K の 2 点で、それぞれについて、1 気圧下で水素を吸蔵させた錯体から得られる非弾性散乱ピークから、真空吸引を行って水素を吸着していない錯体のピークを除算することにより、水素分子のみによる中性子非弾性散乱のピーク位置と強度を求めた。得られたスペクトルに対して Gaussian 関数を用いてフィッティングを行った。

2. 重水素核 NMR による、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ の D₂ 吸蔵状態

温度は 77K、重水素圧は 7~100hPa の条件で測定を行い、重水素分子の配向変化を伴う運動状態について調べた。

【結果と考察】

1. 中性子非弾性散乱測定による、 $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ への H_2 吸蔵状態

低温の 25K では、異なるエネルギー準位間の遷移が起こっていることを示す、はっきりとしたピークが得られた。このピークが Rh 錯体の場合と同様、水素分子の回転準位の遷移によるものかどうか等の詳細な解析については、散乱強度の Q 依存性(モーメントトランスファー依存性)の解析を含め、当日報告する。

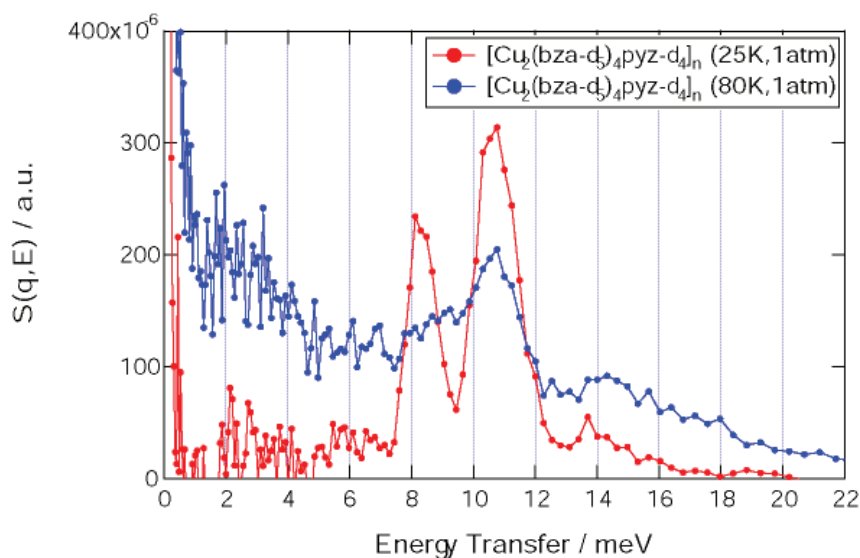


図 2. H_2 を吸蔵させた $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ の中性子非弾性散乱

2. 重水素核 NMR による、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ への D_2 吸蔵状態

Rh 錯体結晶と Cu 錯体結晶では空間群が同じであり、 Rh^{2+} と Cu^{2+} のイオン半径も近いいため、結晶構造に大きな差は見られない。ここで図 3. に重水素分子を吸蔵した $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ と $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ の重水素核 NMR の比較を示した。

2 つの結晶では共通して幅の狭い鋭いピークと幅の広いブロードなピークの 2 種類のシグナルを含むスペクトルが得られた。これまでの研究で、幅の狭いピークは $[\text{M}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ 錯体の粉末結晶間にある気体状態の D_2 で、幅の広いピークは錯体に吸蔵された D_2 であると帰属される。吸蔵された D_2 由来のブロードなピークを比較すると、Cu 錯体の方がより広範にピークが広がっていることが分かる。

これらの結果から、Cu 錯体は Rh 錯体より重水素の運動の束縛が強いことがわかった。NMR スペクトルの温度依存性を含めた詳細な結果は当日報告する。

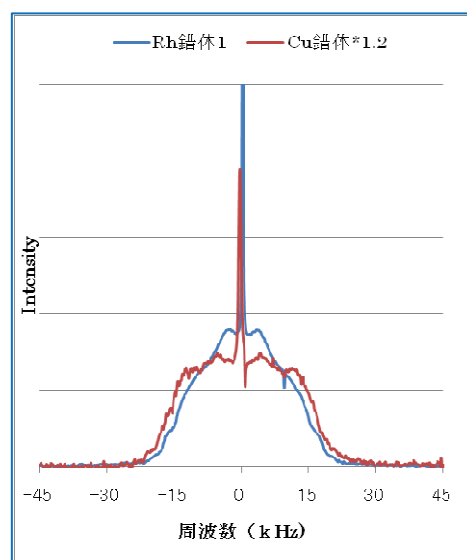


図 3. D_2 を吸蔵させた $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ と $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ の重水素核 NMR