

中性子回折による配位高分子錯体の水素吸蔵状態について

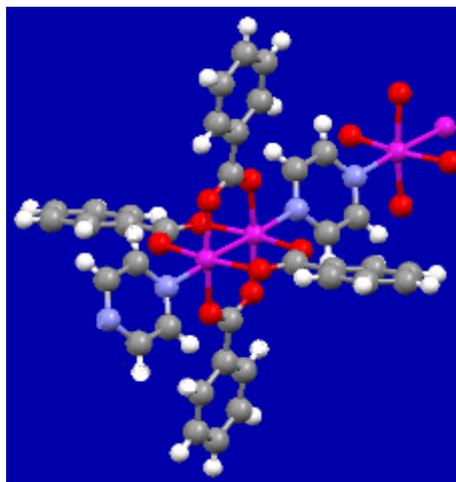
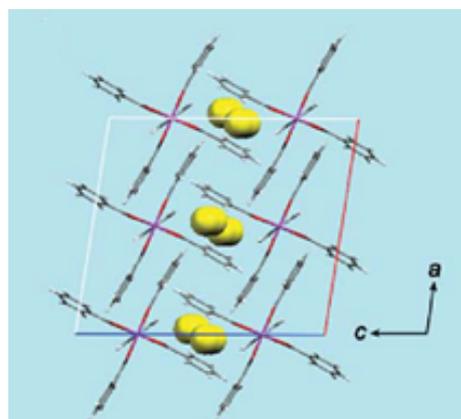
(北大院・理¹, 横浜市大院国際総合科学², 東大・物性研³)○柿崎 圭紀¹, 武内 大隼¹, 丸田 悟朗¹, 高見澤 聡², 武田 定¹, 山田 武³, 山室 修³

【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 $[M_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ ¹⁾ ($M = \text{Rh}, \text{Cu}$, $\text{bza} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, $\text{pyz} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) 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・重水素の吸蔵状態と運動状態の研究をしてきた。

以前行った重水素核 NMR 実験の結果から、取り込まれた重水素が異なる 2 つの吸着サイト間を flip-flop 運動をしているとモデル化した時に、実験データによく一致することがわかっている。さらに、錯体内に吸蔵されている水素・重水素の回転エネルギー遷移のスペクトルを得るため中性子非弾性散乱実験を行い、4 種類の回転エネルギー遷移を見出した。我々はこれらの結果から、2 つの吸着サイトに吸蔵されている水素分子について、それぞれ 2 種類の遷移を観測したと考えている。

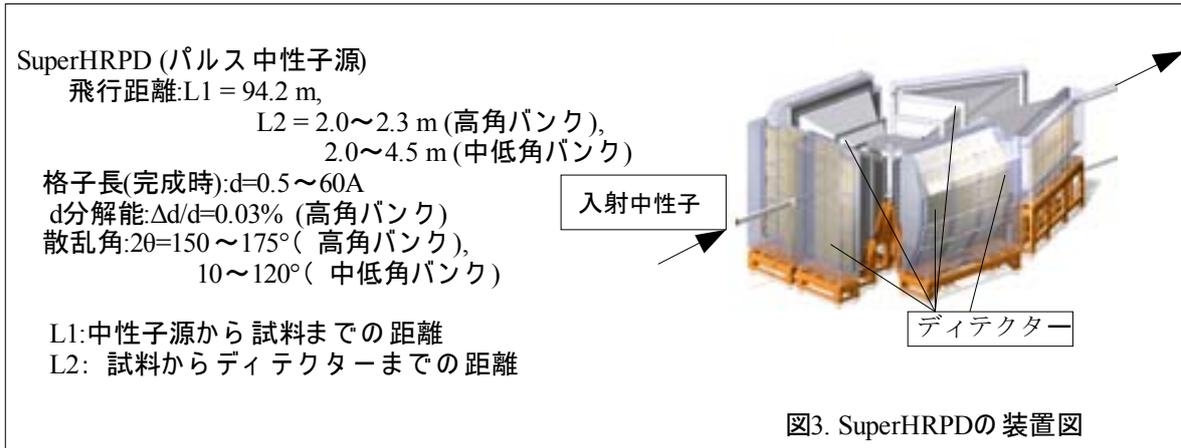
これら非弾性中性子散乱および固体重水素核 NMR の測定結果を総合的に詳しく解析するためには X 線結晶構造解析では得られない水素分子の詳細な位置を含む構造解析がぜひとも必要である。このため、最近立ち上がった J-PARC の粉末結晶用超高分解能中性子回折装置 SuperHRPD を用いて中性子回折測定を行った。

図 1. $[M_2(\text{bza})_4\text{pyz}]$ の結晶構造図 2. X 線結晶構造解析による $[M_2(\text{bza})_4\text{pyz}]$ に吸蔵されている水素¹⁾S.Takamizawa, E.Nakata *CrystEngComm*, 2005, 7, 476-479

【実験】

- ・ $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ と $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4](3\text{D}_2)$ の中性子回折実験

J-PARC に設置された高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の SuperHRPD を用いて測定を行った。完全に重水素化した 2.63g の $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ を用いて測定した。重水素の吸蔵は自作の中性子回折用プローブを用いて行った。測定温度は 80K と 30K の 2 点で、重水素を吸蔵させたものと錯体のみとで、計 4 種類の測定を行った。



【結果】

右の図 4, 図 5 には中性子回折の測定結果を示した。80K と 30K の温度で、共に重水素を吸蔵させた錯体と錯体のみとでは回折パターンに明確な違いが見られるため、重水素分子の詳細な位置を決定できると期待される。現在、解析中であるが詳細を報告する。

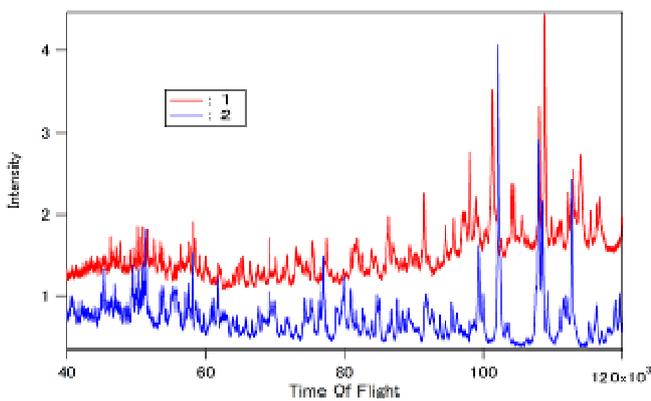


図 4. $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ (1)
 $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4](3\text{D}_2)$ (2)
の中性子回折図(80K)

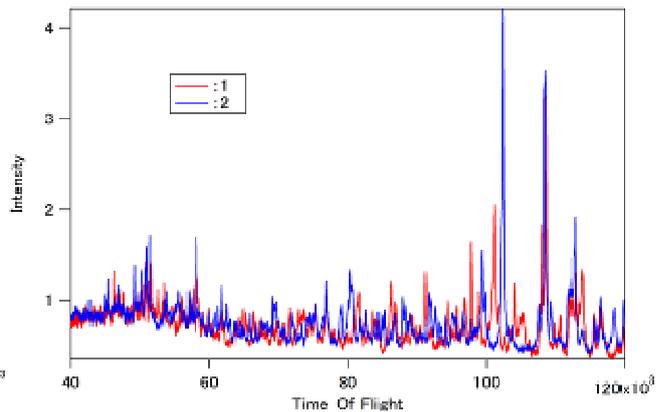


図 5. $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ (1)
 $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4](3\text{D}_2)$ (2)
の中性子回折図(30K)