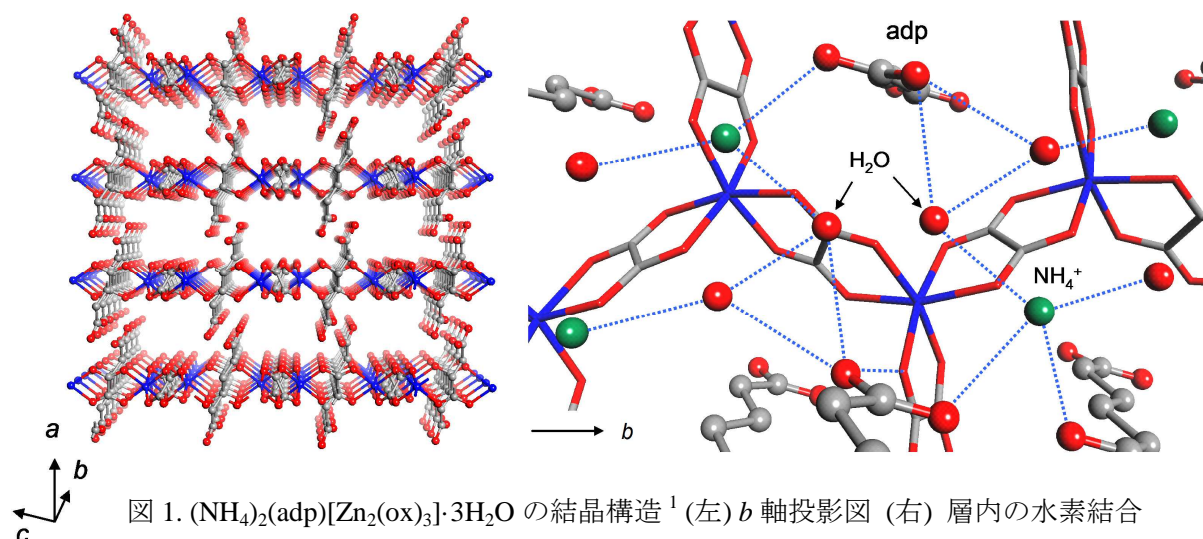


酸性基を導入したシュウ酸架橋配位高分子の プロトンダイナミクス

(京大院理¹, 東大物性研², JASRI/SPring-8³, JST-CREST⁴) ○貞清 正彰¹, 山田 鉄兵¹,
山田 武^{2,4}, 名越 篤史^{2,4}, 山室 修^{2,4}, 杉本 邦久^{3,4}, 藤原 明比古^{3,4}, 大川 尚士¹,
北川 宏^{1,4}

【序論】配位高分子は構造の設計性と多様性を持ち、多様な物性発現へのアプローチが可能であることから近年大きな研究領域を形成している。また、プロトン伝導体はエネルギー分野において重要な燃料電池電解質などのエネルギーデバイスへの応用をはじめ、そのダイナミクスについても盛んに研究されている重要な固体材料である。我々はこれまでに、設計性に優れた配位高分子に着目し、層状構造を持つアニオンフレームワーク $[M_2(ox)_3]^{n-}$ を用いて、細孔内に酸性分子としてアジピン酸を導入したシュウ酸架橋配位高分子 $(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O$ ($adp = \text{adipic acid}$; $ox = \text{oxalate}$) を合成し、この配位高分子が常温において $0.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の非常に高いプロトン伝導度を示すことを報告した¹。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、この配位高分子には図 1 に示すようにアジピン酸、アンモニウムイオン、および水分子からなる水素結合ネットワークが存在し、それらを介してプロトンが拡散していることが示唆され、そのプロトンダイナミクスに興味を持たれている。そこで、本研究では、 $(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O$ のプロトンダイナミクスを明らかにするために、中性子準弾性散乱測定、熱容量測定、及び低温での単結晶 X 線構造解析を行った。

【実験】測定試料には、水熱合成法により合成した $(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O$ を用いた¹。中性子準弾性散乱測定は東大物性研の AGNES において、10~300 K の温度範囲で行い、脱水を避けるため、グローブボックス内において約 98%RH 下で封入した試料を用いた。また、同様の処理を行った試料を用いて、転移の有無を確認するために熱容量測定を行った。低温における構造変化の有無を明らかにするために、SPring-8 BL02B1 において、50 K で単結晶 X 線結晶構造解析を行った。



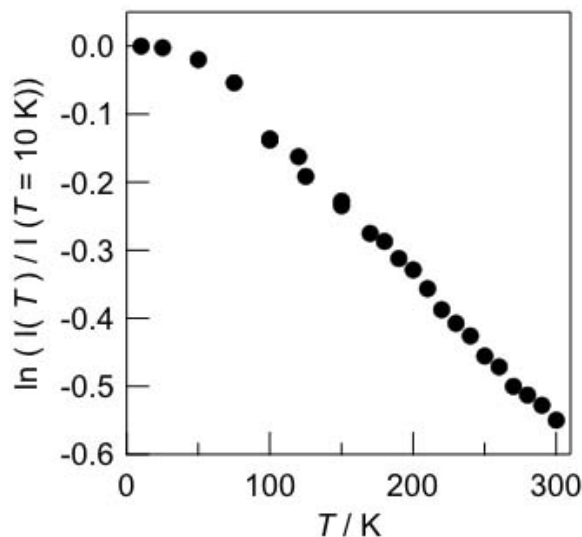


図 2. 中性子弾性散乱強度の温度依存性

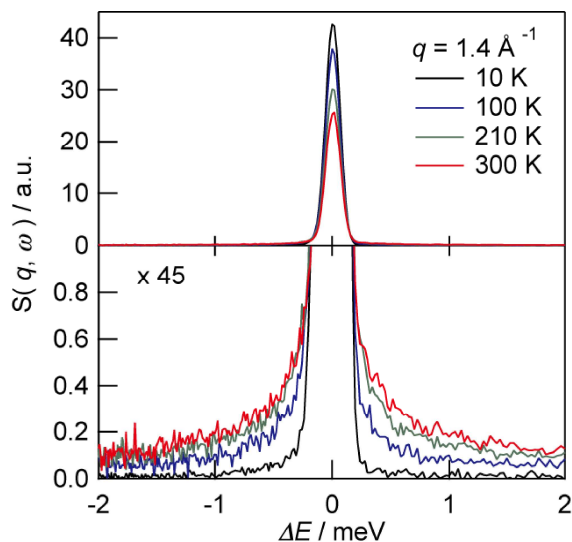


図 3. 中性子散乱スペクトル

【結果と考察】中性子散乱測定によって得られた、中性子弾性散乱強度の温度依存性を図 2 に示す。弾性散乱の強度は通常、デバイ-ワラー因子の変化に従い、温度上昇に対して緩やかに減少するが、 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ では 80 K 付近から弾性散乱強度の異常な減少が観測された。また、80 K 以上における中性子散乱スペクトル(図 3)のフィッティングの結果からも、プロトンの緩和運動に由来する準弾性散乱成分が存在することが確認された。中性子散乱測定の結果から、80 K 付近において、プロトンの運動に起因する転移の存在が示唆されたため、同様に処理したサンプルを用いて熱容量測定を行った結果、85 K において鋭いピークが観測され、85 K において何らかの転移が存在することが確認された。

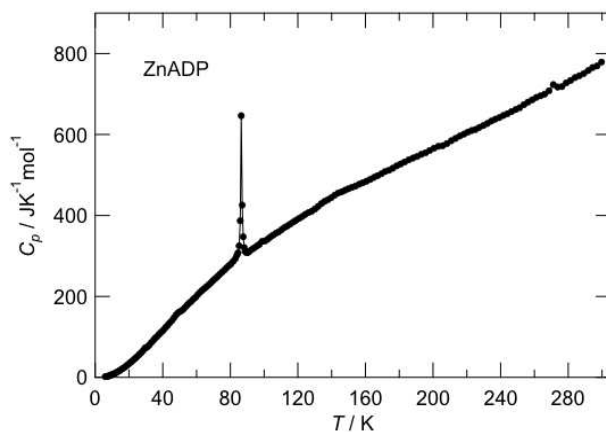


図 4. $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱容量

そこで、転移点である 85 K の前後において構造変化の有無を確認するために、50 K および 100 K において単結晶 X 線構造解析を行った結果を表 1 に示す。測定の結果、転移点以下である 50 K においても 100 K とほぼ同一の単位格子が得られ、単位格子や空間群に変化がないことが明らかとなった。また、解析の結果から得られた結晶構造についても、50 K と 100 K の結晶構造の間には、分子配向や原子位置に顕著な違いが見られなかった。これらのことから、85 K における転移は、プロトンの秩序-無秩序転移であることが示唆された。当日は、詳細な解析結果について報告する。

表 1. $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の単結晶 X 線構造解析の結果

| Temperature | Spacegroup | $a / \text{\AA}$ | $b / \text{\AA}$ | $c / \text{\AA}$ | α / deg | β / deg | γ / deg | R_1 |
|-------------|-------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------|
| 100 K | <i>P</i> -1 | 7.9708(9) | 9.1406(11) | 9.4494(11) | 62.0490(10) | 82.4730(10) | 72.9840(10) | 0.0256 |
| 50 K | <i>P</i> -1 | 7.9917(17) | 9.1506(19) | 9.431(2) | 61.920(4) | 81.925(6) | 72.378(5) | 0.0367 |

(1) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9906.