

イオン伝導性を有する配位高分子結晶及びガラスの局所構造解析 Local Structure Analysis of Ion Conductive Coordination Polymer Crystals and Glasses

高橋 一輝^a, 田部 博康^b, 堀毛 悟史^b
Kazuki Takahashi^a, Hiroyasu Tabe^b, Satoshi Horike^b

^a 株式会社デンソー, ^b 京都大学
^a DENSO CORPORATION, ^b Kyoto University

有機配位子と金属イオン (Ce, Zr, Fe, Cu, Ni, Co, Ag) からなる配位高分子の金属周りの局所構造解析を目的とし、X線吸収微構造 (XAFS)測定を行った。実験の結果、ホスホン酸基を有する有機配位子に Ce, Fe, Zr イオンを添加したサンプルでは、1. 一部の測定サンプルは合成の過程で原料と比較して金属中心が還元されていること、2. 金属中心から第一、第二近接は同種金属のリン酸塩と類似の特徴を示すこと、がわかり、今後 Cu, Ni, Co, Ag を含む試料の結果や他の実験手法とあわせてプロトン伝導機構を解明する上で必須の知見を得た。

キーワード： 燃料電池、電解質、配位高分子、XAFS

背景と研究目的：

燃料電池車の普及のためには燃料電池セルのさらなる高効率化、低コスト化が望まれている。現在普及している燃料電池セル内のイオン伝導材料は耐熱性が低く、熱効率を高めるために作動温度を 100 °C以上上げることは困難である。これまでに申請者らは産官学連携の取り組みの中で、金属イオンと配位子からなる配位高分子が 100 °C以上かつ無加湿条件下で良好なイオン伝導性を示すことを見出している[1, 2]。これらの物質は、プロトン伝導性のオキソ酸やアミンが金属に配位した非晶質構造を示しており、これまでに燃料電池の作動温度向上のために検討されてきたリン酸ドーブポリマーや炭化水素型ポリマーでは解決し得ない課題を克服する可能性を有する全く新しい物質群である。しかし、その構造の複雑さから、適切な分子設計が困難であり、依然として産業応用可能な物性値に達していない。本研究においては、これまでに合成した種々の配位高分子の局所構造を解析することで、組成の違いによる構造の変化およびその構造が物性値に及ぼす影響を考察することを目的とした。

実験：

ホスホン酸基を有する有機分子として、これまでに良好なプロトン伝導率を得られたホスホン酸基を 5 つ有する Phytic acid (P5) とホスホン酸基を 6 つ有する Diethylenetriamine pentakis (methylphosphonic acid) (P6) を検討した。Ce のホスホン酸錯体は硝酸アンモニウムセリウム $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ を塩酸溶液中で P5 と混和することで合成した (Ce-P5)。Fe, Zr については同様の手法で、原料をそれぞれ塩化鉄(III)六水和物 $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ および塩化ジルコニウム八水和物 $(\text{ZrOCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ と P5 および P6 を塩酸溶液中で混和して合成した (それぞれ、Fe-P5, Fe-P6, Zr-P5, Zr-P6)。XAFS 測定は BL14B2 にて透過法で実施した。Ce-P5 に関しては窒化ホウ素と混合したペレット状試料を、Fe-P5, Fe-P6, Zr-P5, Zr-P6 については透過法による測定に適した厚みに調整したペレット状試料を用いた。測定は Ce については L_3 吸収端を、Fe, Zr については K 吸収端をターゲットとし、分光結晶は Ce および Fe では Si (111) を、Zr では Si (311) を用いた。また、それぞれサンプルの測定前に参照サンプルを用いてエネルギー調整を行った。以上のサンプルは非晶質構造を有するが、Cu, Ni, Co, Ag を含む配位高分子は単結晶構造解析などにより詳細な構造が明らかになっているが、XAFS 測定による金属周りの局所構造の詳細な化学状態は明らかになっていない。これらの試料も同様にペレット状にし、K 吸収端、Si (111) で金属周りの局所構造を測定し、さらに比較して考察するための情報として利用した。

結果および考察：

金属中心 Ce, Fe, Zr について XAFS 測定の結果得られた XANES スペクトルをそれぞれ Fig.1, Fig.2, Fig.3 に示す。ノーマライズ、バックグラウンド除去、フーリエ変換には Athena を、EXAFS 領域のフィッティングは Artemis および Feff6 を用いた[3]。Ce に関しては、原料の Ce の酸化数が 4 であった対し合成した Ce-P5 の酸化数は 3 であることが示唆され、合成過程で還元されていると推測された。また第一、第二近接はリン酸セリウム(CePO_4)と類似の特徴を示した。 CePO_4 はプロトン伝導率をほとんど示さないため、この相違は興味深い。また、先行文献[4]では、ホスホン酸錯体について、要因は明示されていないものの、酸化数が 4 のとき、酸化数が 3 のときよりもプロトン伝導率が高いことが示されている。そのため、今後、良好なプロトン伝導率が得られている Ce-P5 について、合成条件の調整による 4 価の生成可能性とそのプロトン伝導率を検討する。また、Fe-P5、Fe-P6 については、金属中心は混合原子価状態である可能性を示し、局所構造はリン酸鉄 (FePO_4) と類似であった。Zr-P5、Zr-P6 については K 吸収端付近のピークが ZrO_2 と比較して低エネルギー側にシフトしていたことから価数変動およびエネルギー変化と欠陥の生成が示唆され、また、11 eV 程度高エネルギー側に新たなピークが出現していることが確認された。他の分析を含めてさらなる解析が必要である。以上のサンプルは非晶質構造を有するが、Cu, Ni, Co, Ag を含む配位高分子は単結晶構造解析などにより詳細な構造が明らかになっている。今後、Cu, Ni, Co, Ag を含む配位高分子の価数、配位環境との比較、計算化学の利用を進め、プロトン伝導メカニズム解析を進める予定である。

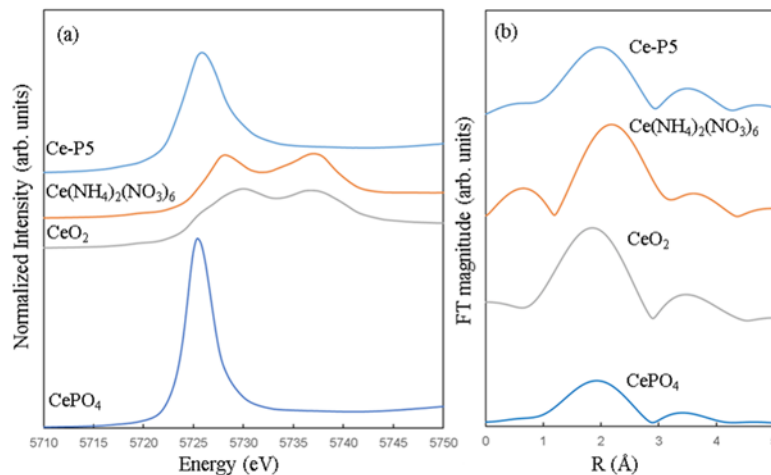


Fig.1 (a) The normalized XANES spectra of Ce L3 edge for each samples. (b) Fourier transformed magnitudes of EXAFS (k-weight = 3).

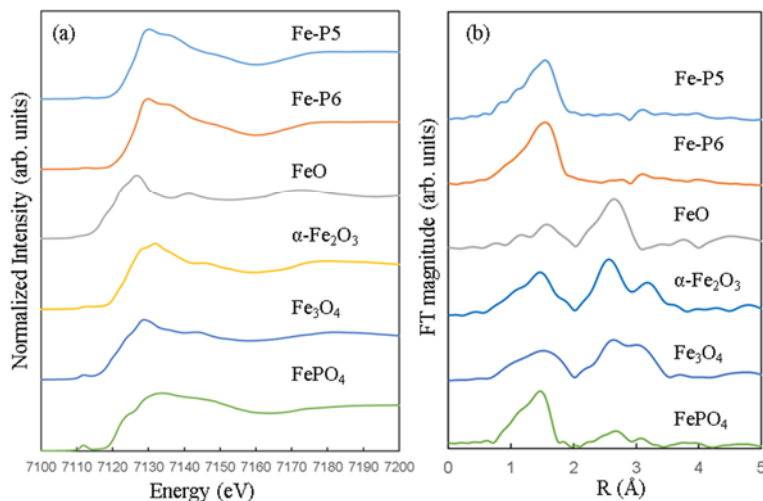


Fig.2 (a) The normalized XANES spectra of Fe K edge for each samples. (b) Fourier transformed magnitudes of EXAFS (k-weight = 3).

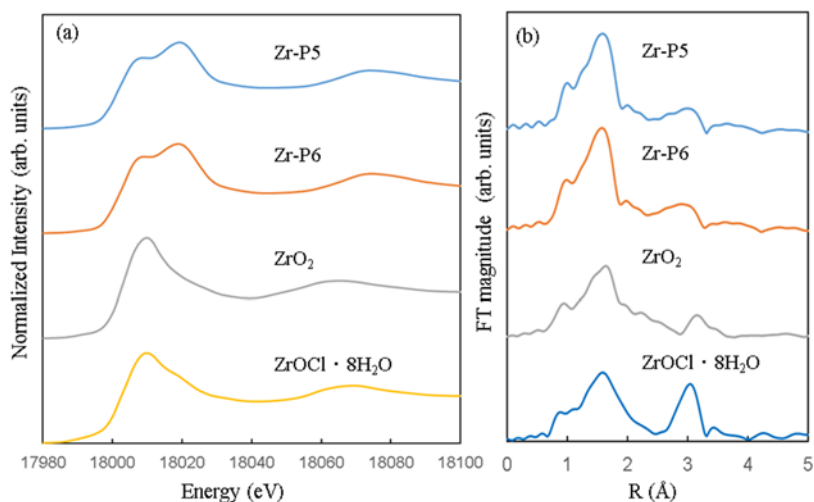


Fig.3 (a) The normalized XANES spectra of Zr K edge for each samples. (b) Fourier transformed magnitudes of EXAFS (k-weight = 3).

今後の課題：

Cu, Ni, Co, Ag を含むサンプルについては昇温によって非晶質化したサンプルの XAFS 測定をし、非晶質構造の解析を進める。また、今回得られた構造情報と、他の実験手法を組み合わせることで構造とイオン伝導率等の物性との相関を検討する。

参考文献：

- [1] T. Ogawa *et al.*, *Chem. Sci.*, **11**, 6815-6823 (2020).
- [2] T. Ogawa *et al.*, *Chem. Mater.*, **34**, 13, 5832–5841 (2022).
- [3] B. Ravela, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537-541 (2005).
- [4] H. Guo *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, **168**, 024510 (2021).