

2016年10月 25日

第6回SPring-8先端利用技術ワークショップ/AichiSRシンクロトン光利用者研究会

配位高分子の構造転移と イオン伝導特性



株式会社デンソー 基礎研究1部 板倉智也

DENSO

© DENSO CORPORATION All rights reserved.
This information is the exclusive property of DENSO CORPORATION. Without their consent, it may not be reproduced or given to third parties.

電気化学的エネルギー貯蔵・変換デバイス

燃料電池

二次電池

キャパシタ

✓ クリーン

✓ 高効率

課題: 低コスト、高耐久、高性能



電解質材料(イオン伝導体)がキー

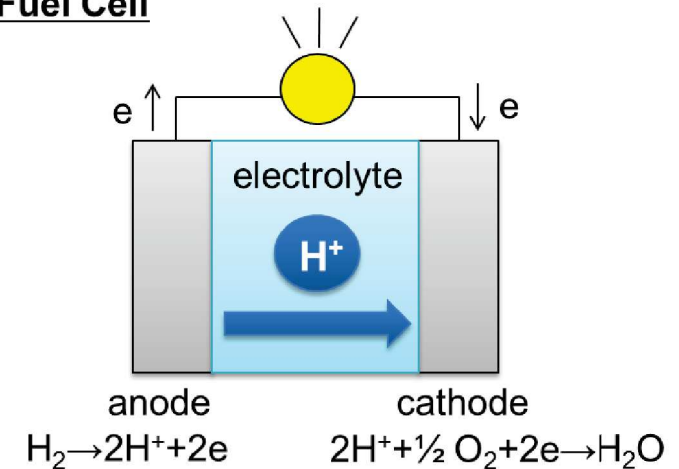
固体電解質

○ 安全性、簡素化、高イオン輸率(高出力密度)

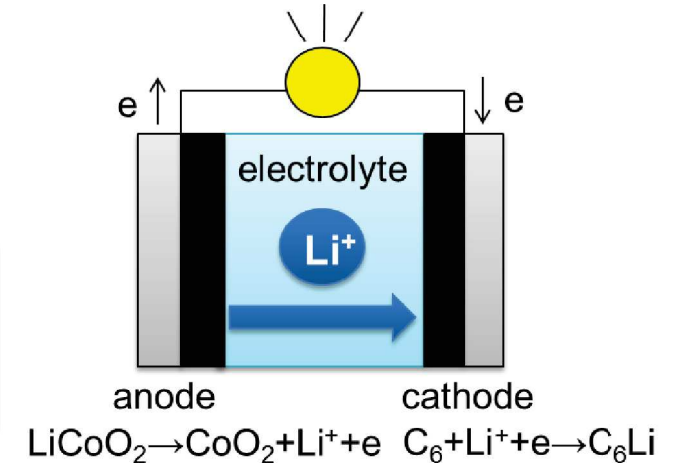
× 伝導率が低い

新規固体電解質開発によるデバイス革新

Fuel Cell

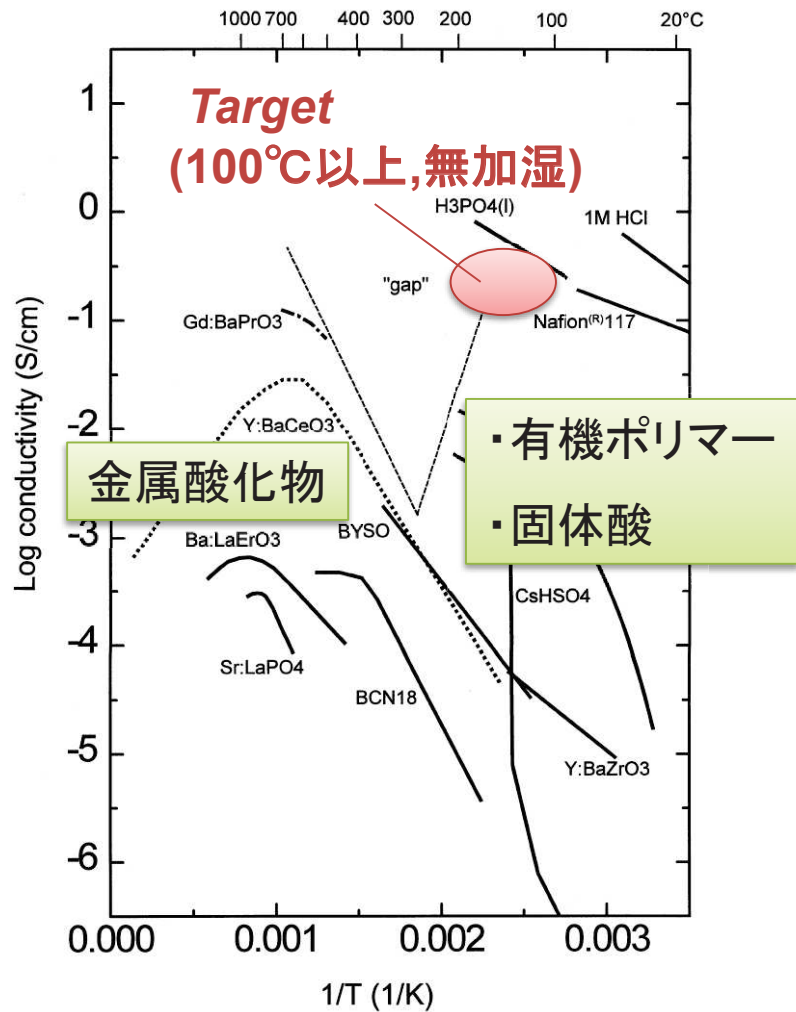


Lithium-ion Battery

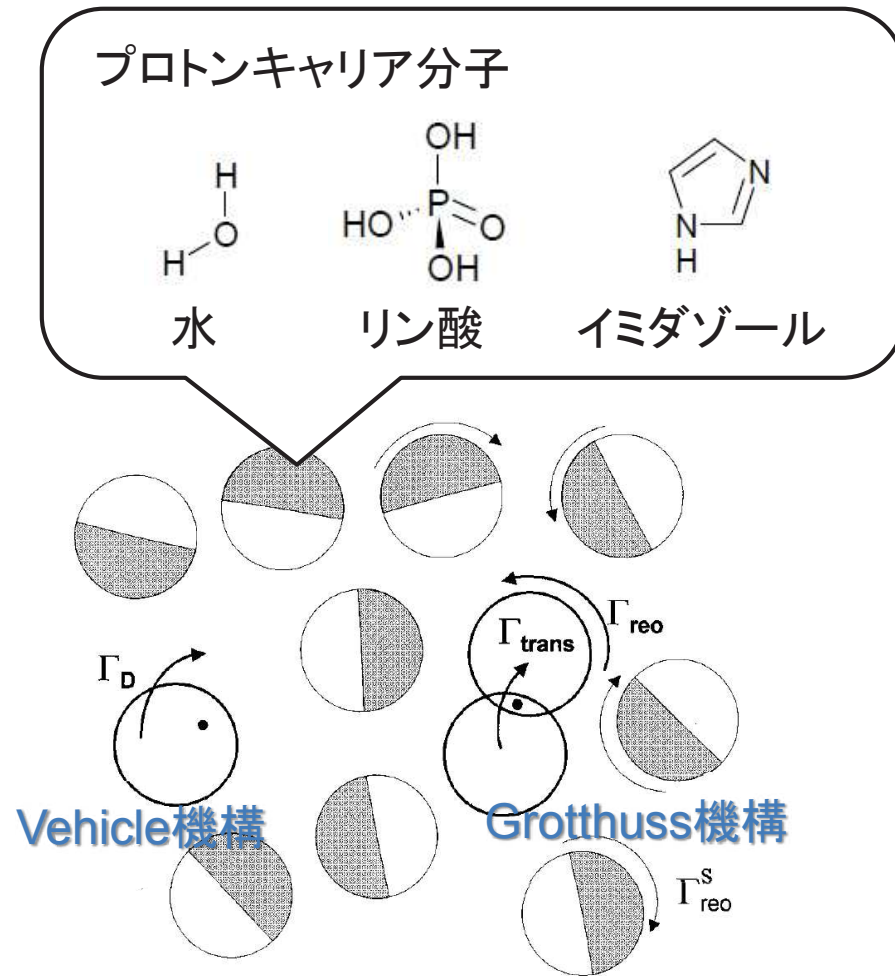


1. プロトン伝導体について
2. 配位高分子プロトン伝導体
3. メカニズム解析事例
 - ①結晶構造変化を示す配位高分子
 - ②秩序-無秩序変化を示す配位高分子
 - ③イオン伝導性配位高分子ガラス

プロトン伝導体と動作温度^[1]



プロトン伝導メカニズム^[2]



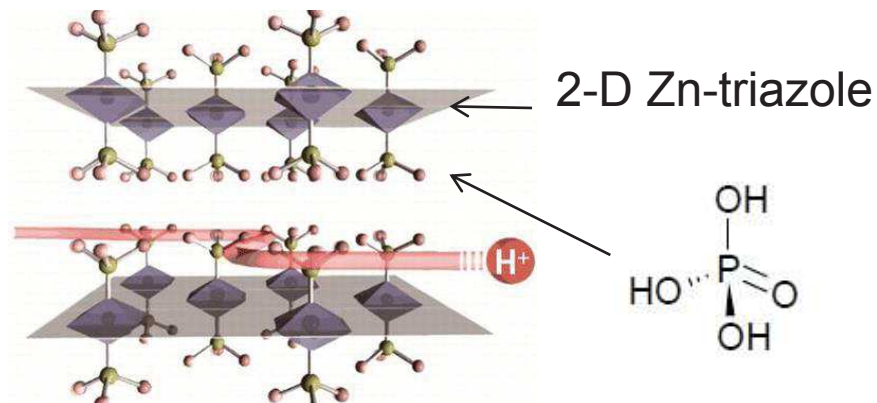
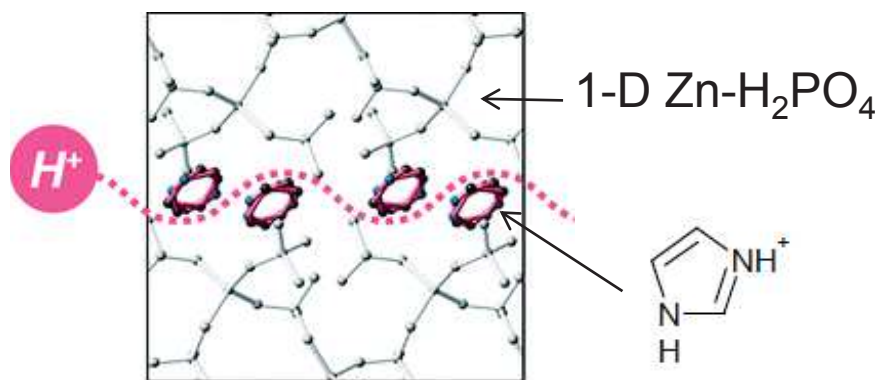
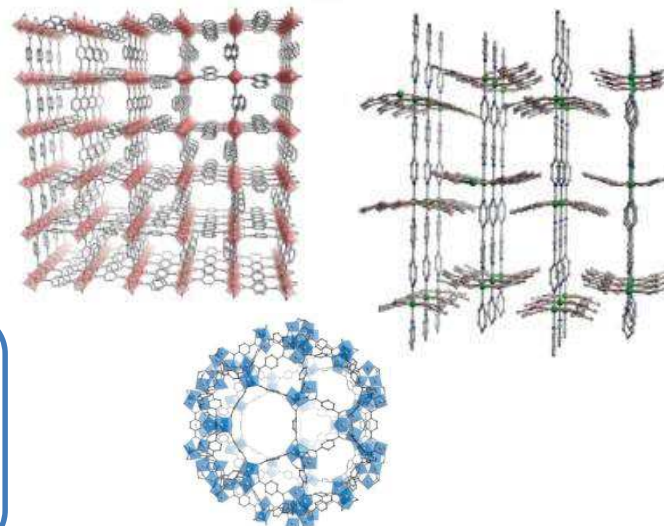
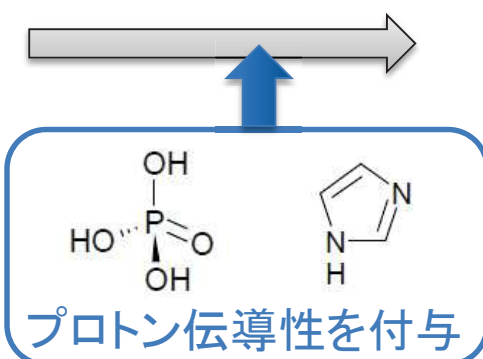
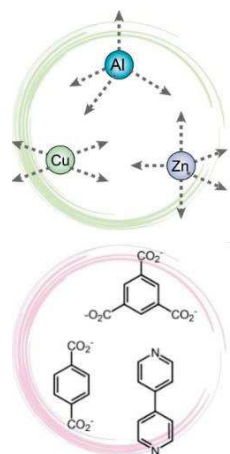
プロトン伝導体設計では、キャリアの空間配置、運動性(相互作用)がキー

主なプロトン伝導体のベンチマーク

Materials	Perfluorosulfonic adic polymer	Acid doped polymer	Solid acid	Metal oxide
Example Structure	<p>Nafion[®]</p> <p>$-(CF_2-CF_2)_m-CF_2-CF_2-$ $O-(CF_2-CF_2-O)_n-CF_2-CF_2-SO_3H$ CF_3</p>	<p>H_3PO_4 doped PBI</p> <p>$H^+ H_2PO_4 \cdot xH_3PO_4$</p> <p>PBI = polybenzimidazole</p>	<p>$CsHSO_4, CsH_2PO_4$</p> <p>SO₄ tetrahedron</p> <p>Cs</p>	<p>$SrCeO_3, BaCeO_3$</p>
Temperature (degree C)	<90	120-200	140-200	>400
Features Issues	Highly hydrated, Complex water management system	High-level acid doping, Evaporation of doped acid	Superprotonic phase transition, Water soluble, Mechanically weak	Formation of protonic defect

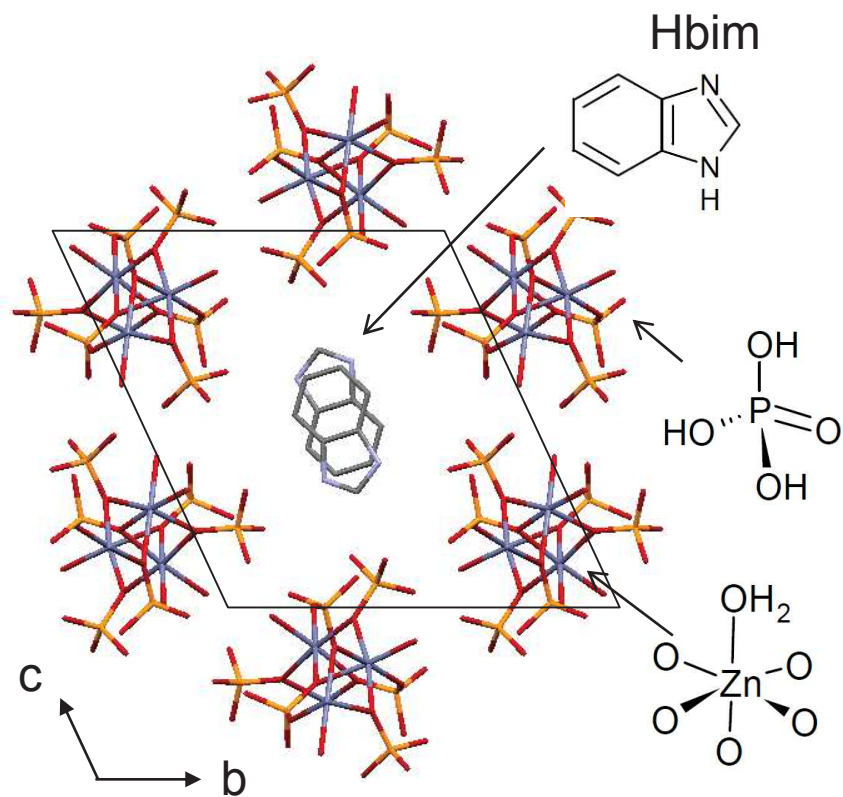
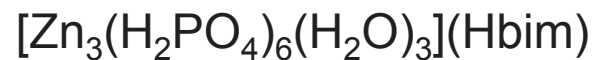
構造安定性とイオン伝導性の両立が材料開発のポイント

配位高分子

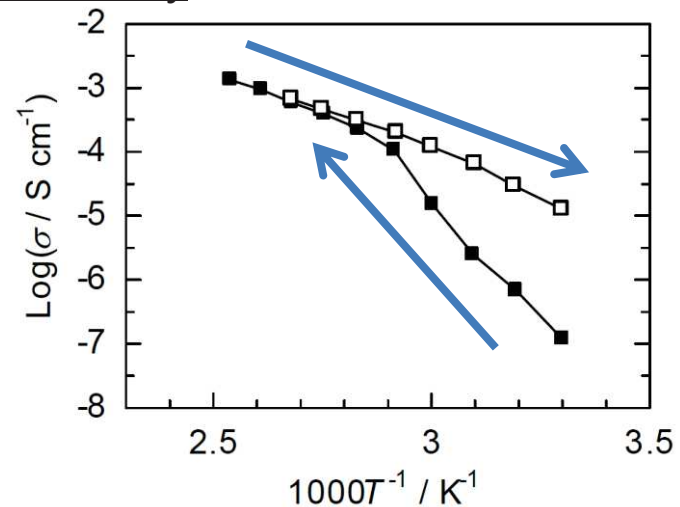


配位ネットワーク→構造安定性／効果的なキャリア配置→高伝導性

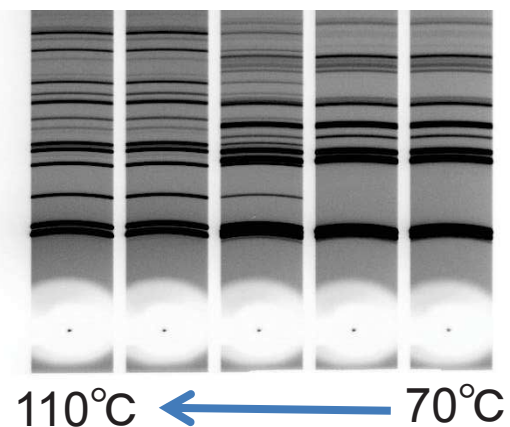
①結晶構造変化を示す配位高分子



Conductivity



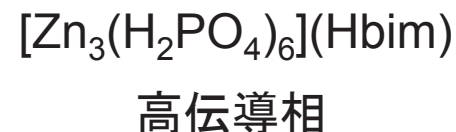
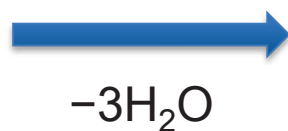
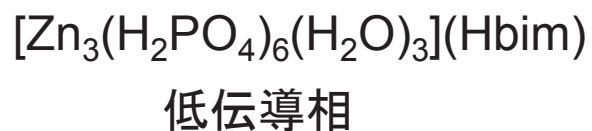
XRD@AichiSR BL5S2



結晶構造転移により伝導率が大幅に向上

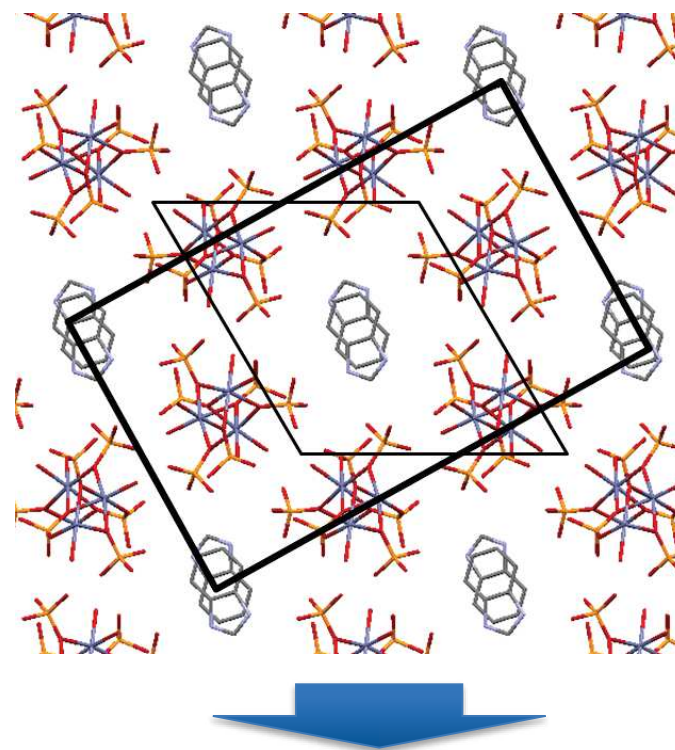
高伝導相の構造推定

7 / 19



	低伝導相	高伝導相*	変換後
lattice	Triclinic P1	Monoclinic P2 ₁ /c	
a	7.48	7.70	7.48
b	14.38	15.33	15.15
c	15.15	24.13	26.02
α	115.8	90	96
β	99.4	98.5	106
γ	99.6	90	81
V / Å ³	1393.3	2817.9	2814.4

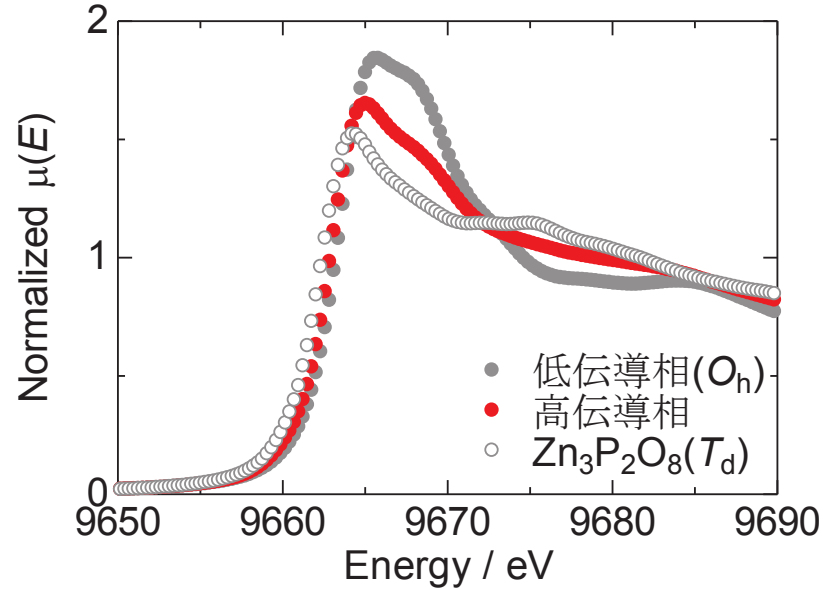
*回折ピークの指数付け、消滅測から推測



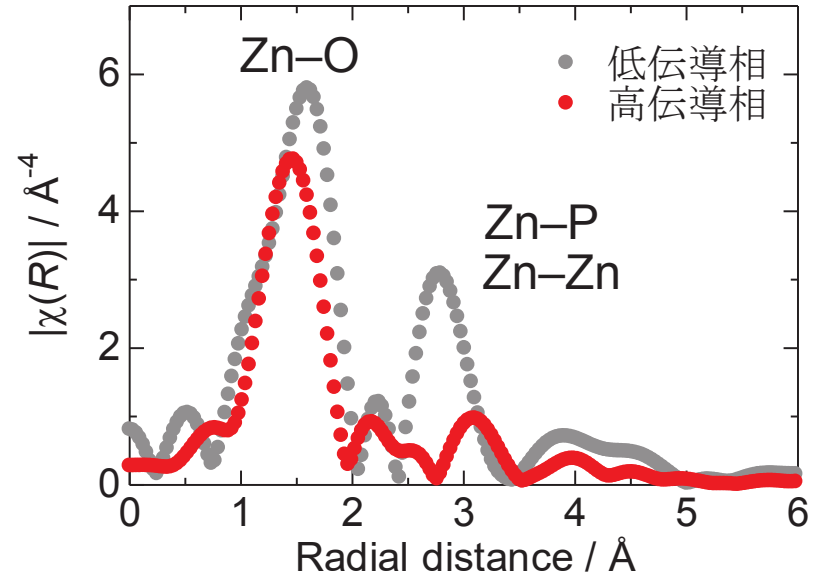
DFTによる構造緩和

セル変換と理論計算により高伝導相の構造を推定

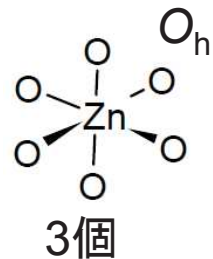
Zn K-edge XANES@AichiSR BL5S1



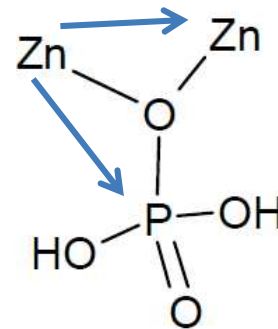
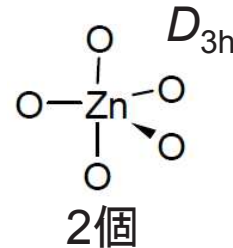
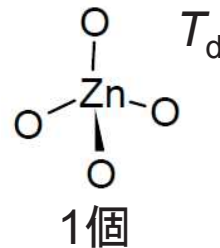
FT-EXAFS



低伝導相



高伝導相
(構造緩和後)

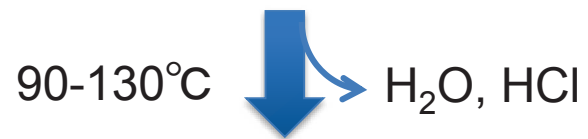
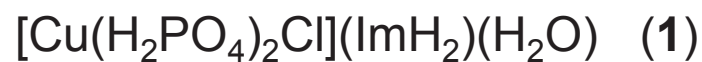
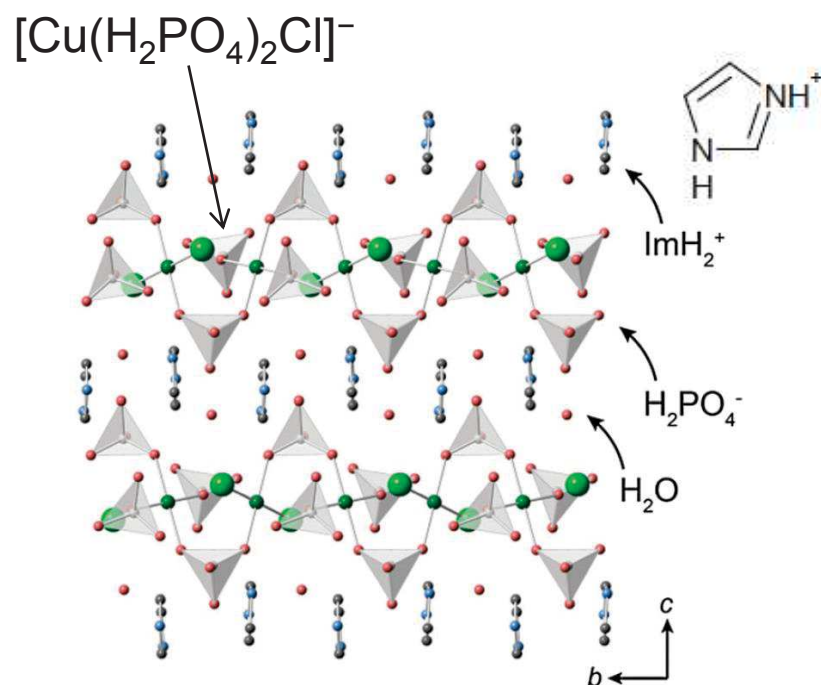


長距離秩序はあるが、
Zn周りの局所構造は
大きく乱れている

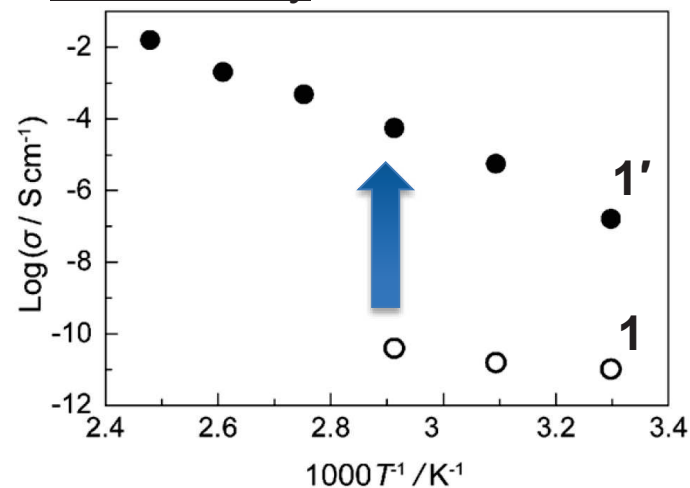
配位構造不均化、リン酸のディスオーダー増によりイオン伝導性が向上

②秩序-無秩序変化を示す配位高分子

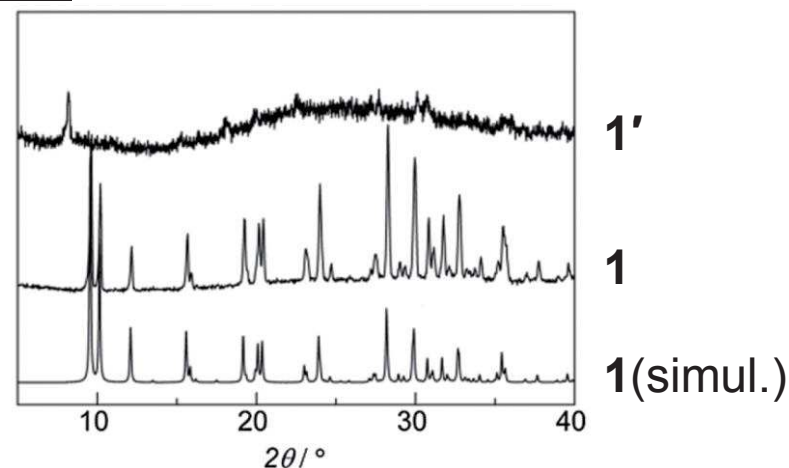
9 / 19



Conductivity

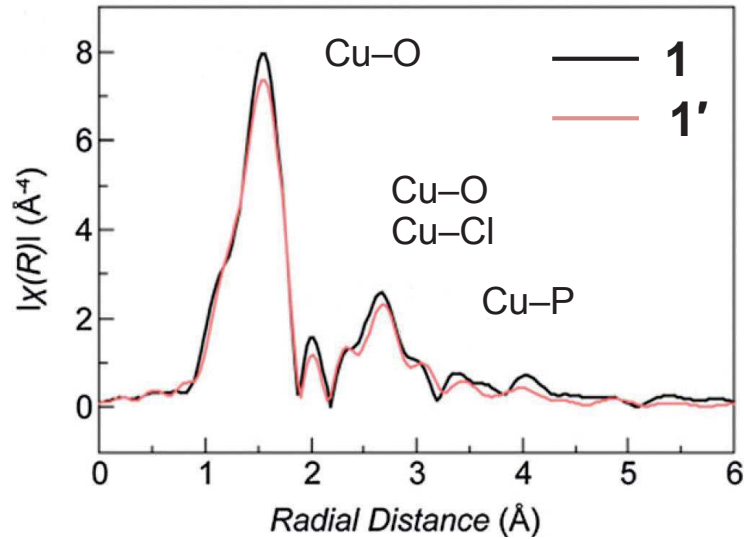


XRD

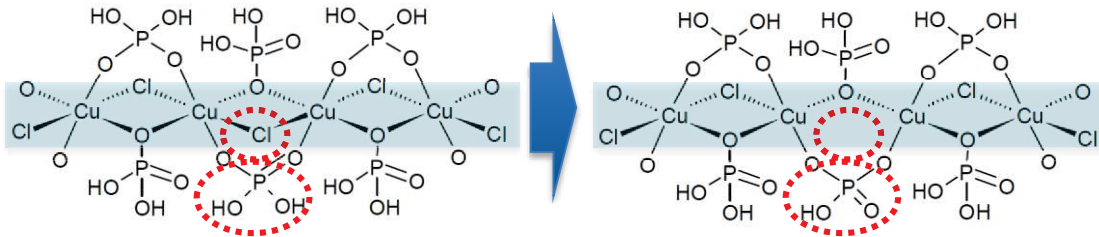
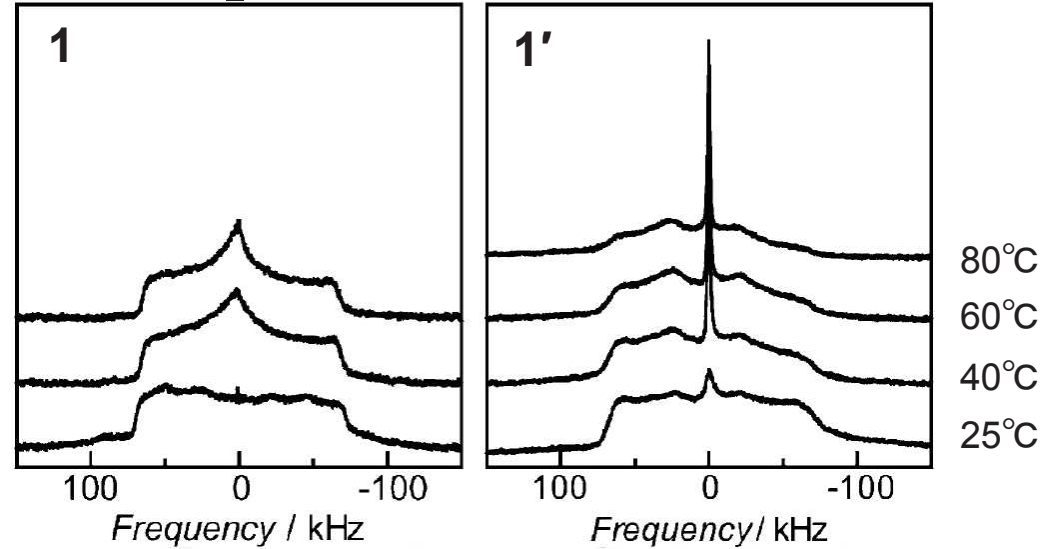


結晶性が低下し、イオン伝導率が大幅に向上

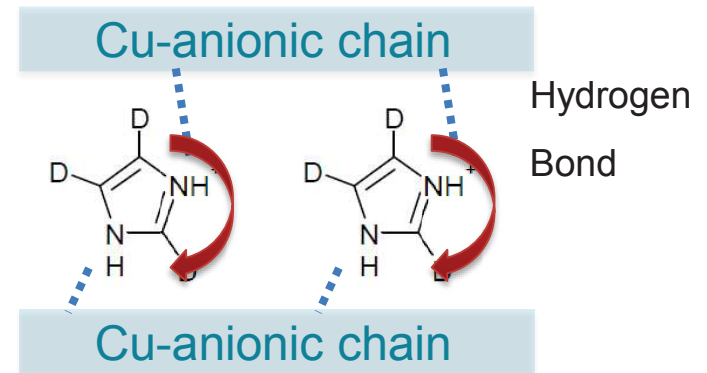
Cu FT-EXAFS@AichiSR BL5S1



^2H -NMR (d_4 -imidazole)



Cu周囲の環境は大きく変わっていない
→1-D配位ネットワークを保持



イミダゾールの運動性向上によりプロトン伝導性が向上

③イオン伝導性配位高分子ガラス

非晶質、ガラスのイオン伝導体



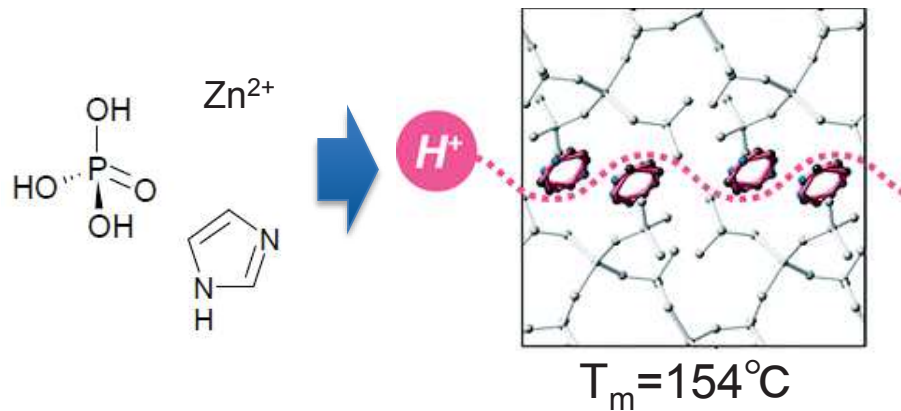
- ✓ イオン伝導の等方性
- ✓ 成形加工性

配位高分子ガラス

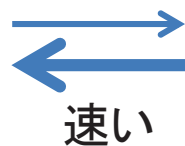
「伝導特性」、「熱特性」、「機械特性」

→基礎的な知見を得る必要あり

(1) 1-D配位高分子

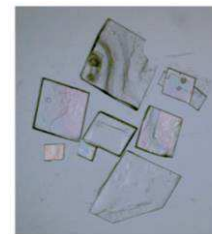
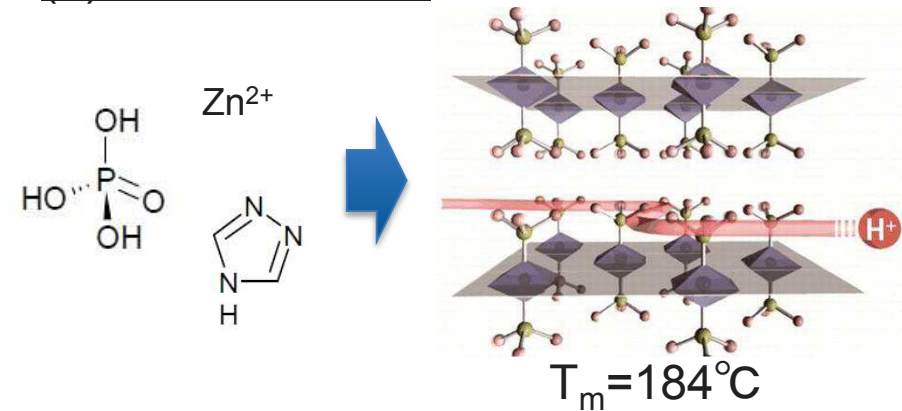


Crystal



Glass

(2) 2-D配位高分子



Crystal

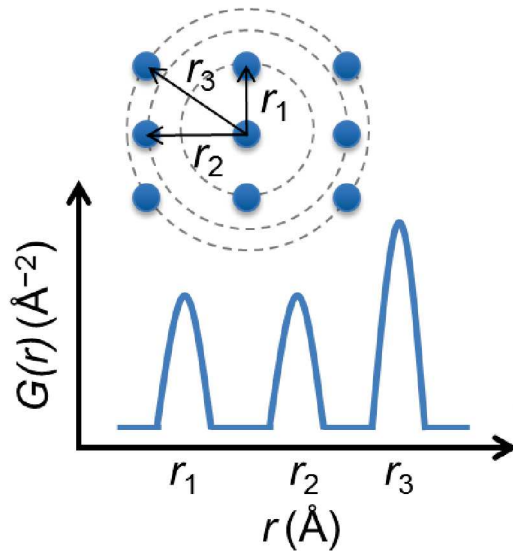


Glass

再結晶化挙動の違いをガラスの構造から考察する

Atomic Pair Distribution Function

距離rに見出す原子の数



- ✓ Nanopowders
- ✓ Glasses
- ✓ Pharmaceuticals
- ✓ Liquids

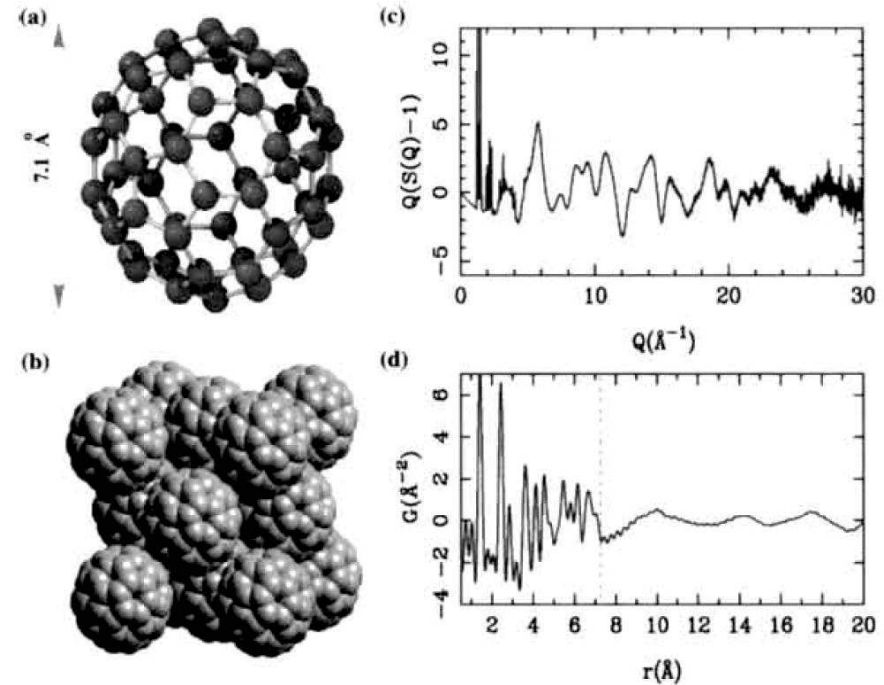
PDFの導出

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin Qr dQ ; Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{フーリエ変換}$$

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2} \quad \text{原子散乱因子で規格化}$$

$$I_{obs}(Q) = PA \left[N \left(I_{coh}(Q) + I_{comp}(Q) \right) \right] + I_b(Q) \quad \text{偏光、吸収、バックグラウンド等による影響を補正}$$

C60のPDF



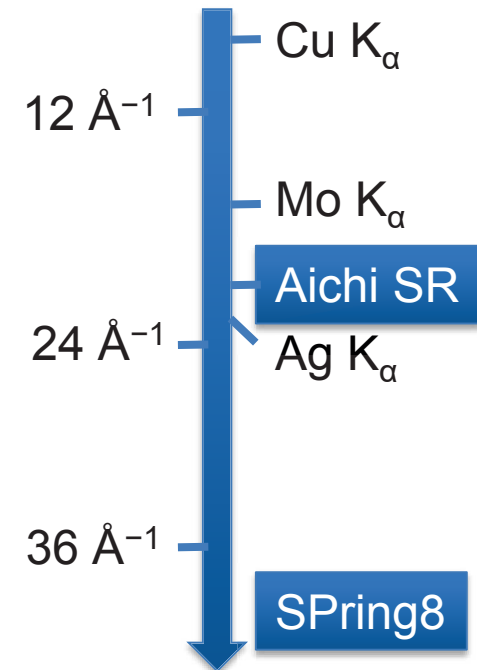
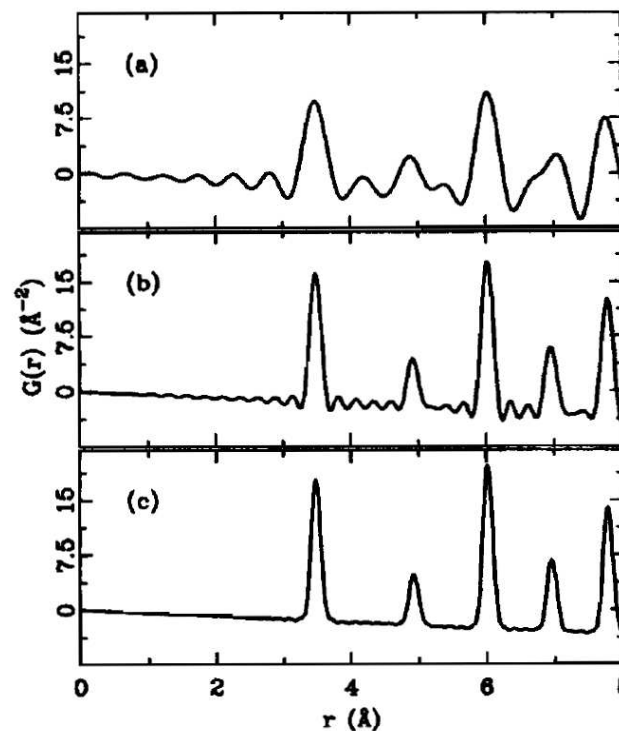
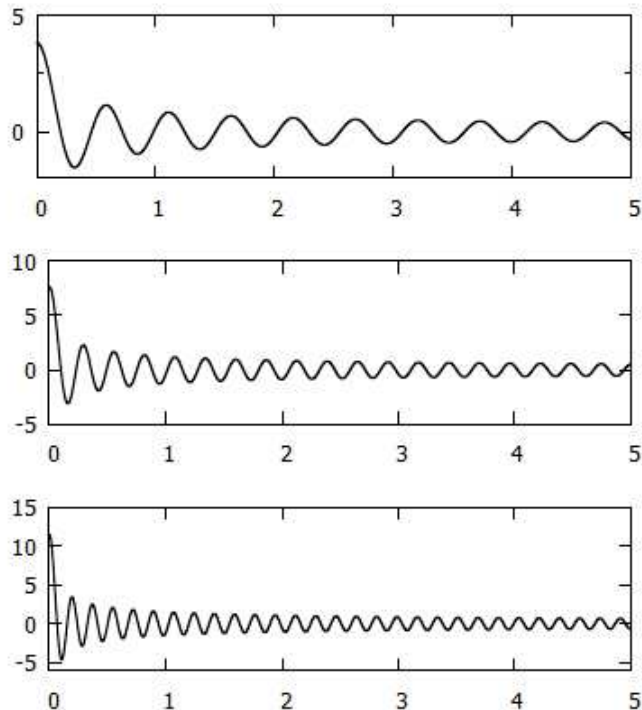
理想的な $G(r)$: $G(r) = \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1]\sin QrdQ$

Q_{max} で打ち切った $G(r)$: $G'(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1]\sin QrdQ = G(r) * \frac{Q_{max}}{\pi} j_0(Q_{max}r)$

δ 関数 0次球ベッセル関数

畳み込み

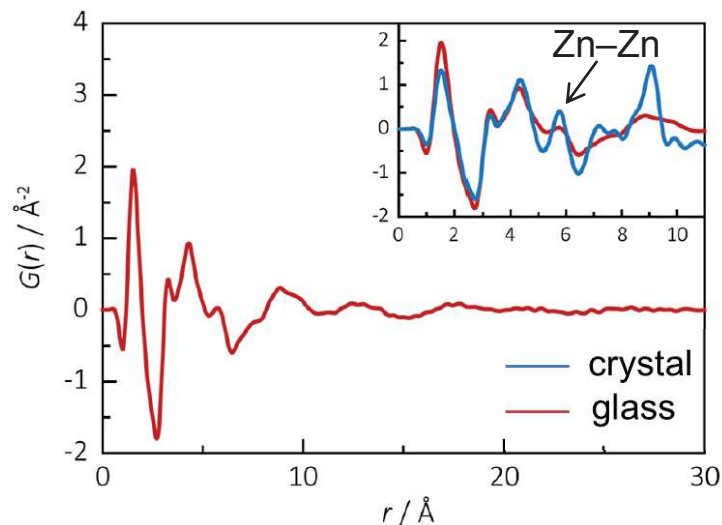
→ブロード化、リップル



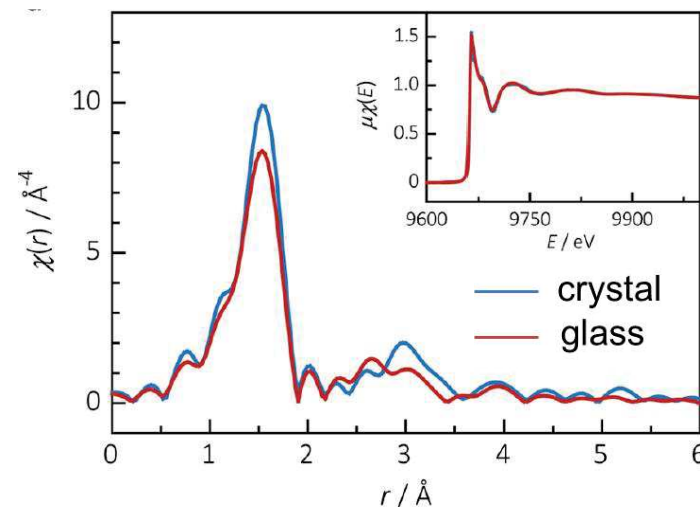
高い実空間分解能でPDF解析するには、大きな Q_{max} 測定が必要

(1) 1-D配位高分子ガラスの構造

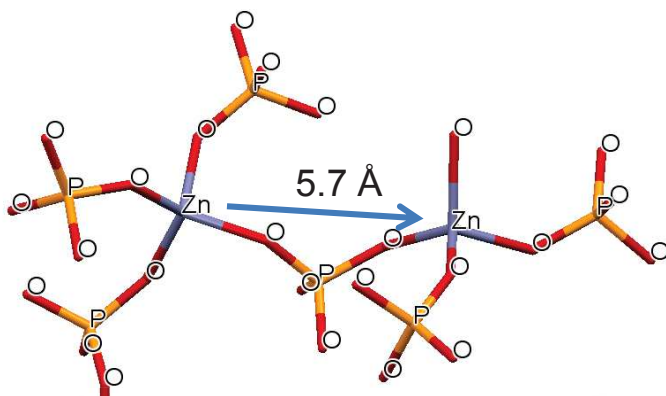
XRD@AichiSR BL5S2



Zn FT-XAFS@AichiSR BL5S1

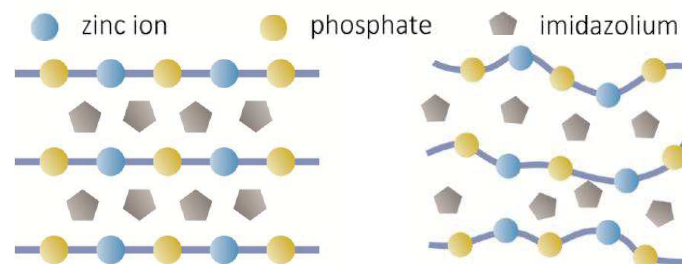


Shell	N	r / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	E_0 / eV	R-factor
Zn-O	4.02	1.94	0.0059	3.97	0.0011



ネットワーク構造を保持

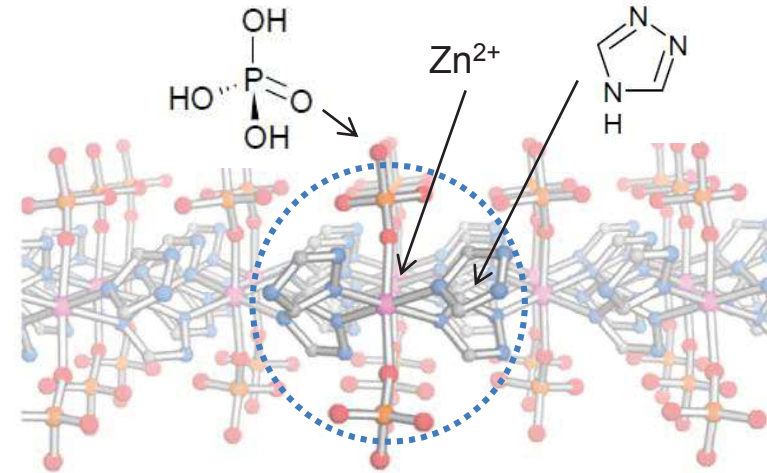
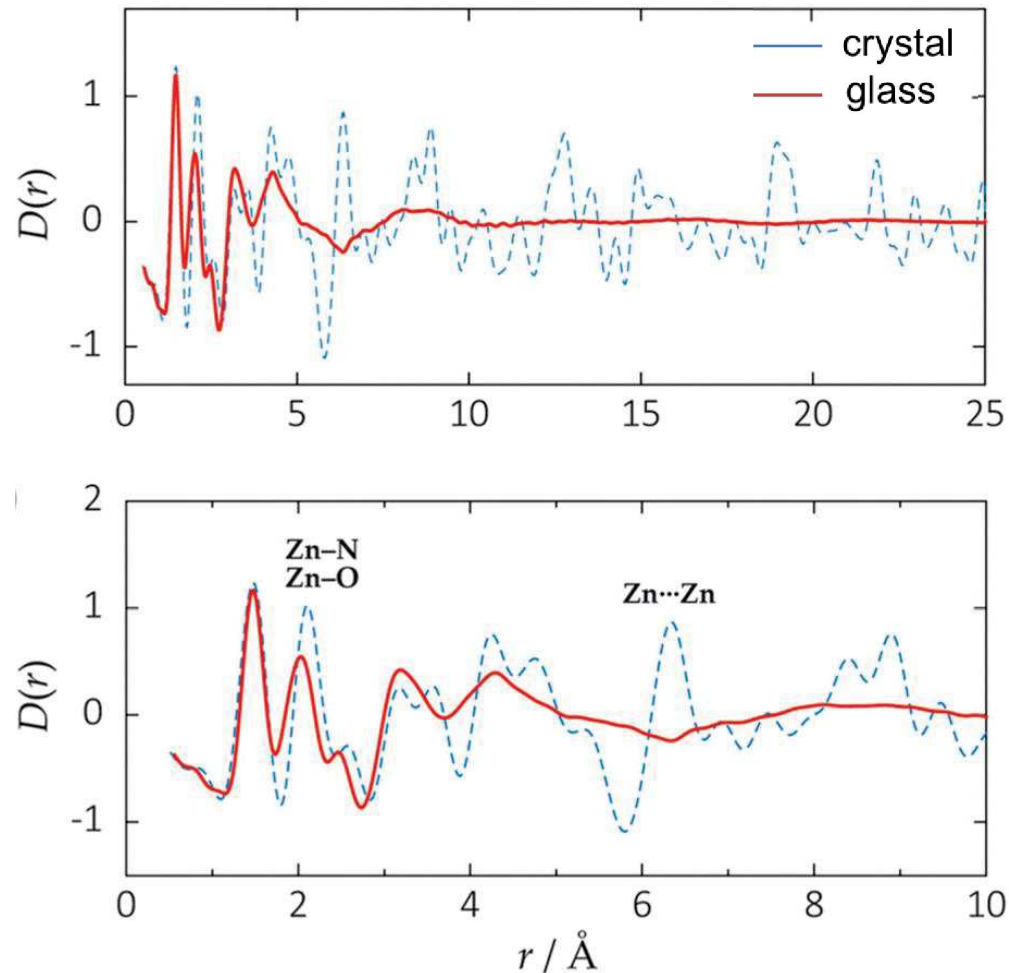
Zn配位構造に変化なし



ガラス状態の構造は結晶構造と似ている

(2) 2-D配位高分子ガラスの構造

XRD(Ag)



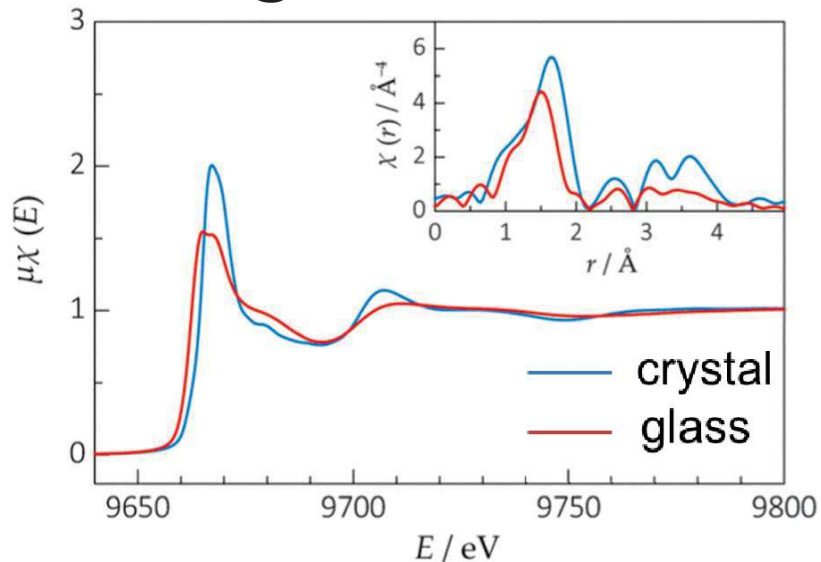
短距離秩序範囲: ~5 Å
(Zn + PO₄/Triazole)

Zn-Znの相関が消失

ガラス状態では、2-D配位ネットワークがなくなっている

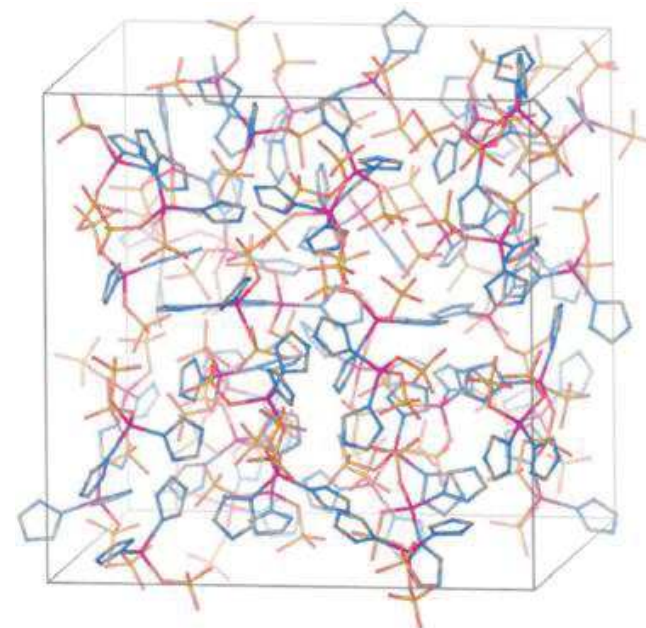
Zn配位構造とガラス構造モデリング

Zn FT-XAFS@AichiSR BL5S1



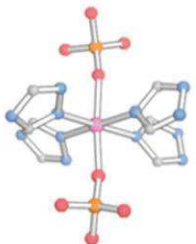
RMC* modeling

*逆モンテカルロ



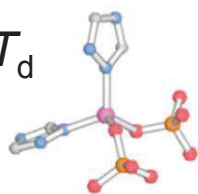
crystal

O_h



glass

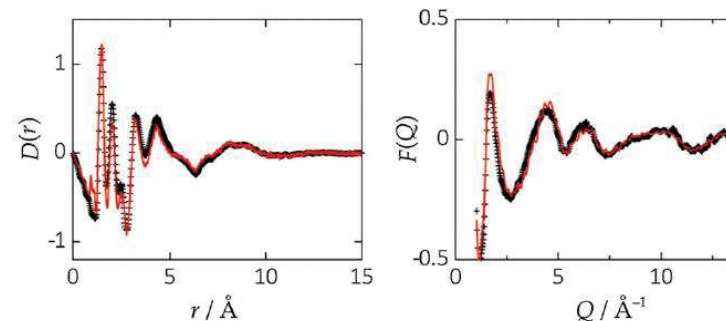
T_d



$-2616 \text{ kJ mol}^{-1}$

$-2562 \text{ kJ mol}^{-1}$

(DFTによるクラスター生成G@298 K)



ガラスが結晶化するには、配位構造の変化、ネットワーク形成が必要

目的: 材料スクリーニング、メカニズム解析→高イオン伝導性の設計指針を得る

①結晶構造変化を示す配位高分子

高伝導相の構造をXAFS、XRDで解析した。

Zn配位構造変化により、 PO_4 ディスオーダーが増加し、伝導率が向上。

②秩序-無秩序変化を示す配位高分子

高伝導化のメカニズムをXAFS、固体NMRで解析した。

非晶質化後もネットワークは保持、イミダゾールの運動性が向上し
ネットワーク間のプロトン伝導が促進。

③イオン伝導性配位高分子ガラス

2種類の配位高分子ガラスの構造をXAFS、PDF解析により調べた。

金属配位構造、ネットワーク構造の違いが結晶化挙動に影響を及ぼす。

<配位高分子材料>

京都大学 北川 進 教授

堀毛 悟史 助教

徳島大学 犬飼 宗弘 講師

<XRD>

名古屋工業大学 井田 隆 教授

<XAFS>

京都大学 朝倉 博行 助教

<Aichi SR>

砥綿 真一 様、野崎 彰子 様

森本 浩行 様、廣友 稔樹 様

佐久間靖博 様、立木 翔治 様

本研究の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の
研究成果最適化支援プログラム(A-STEP)の支援によって行われました。

DENSO