

(様式第5号)

配位高分子の非晶質相における高イオン伝導特性の解明 Elucidation of High Ion Conductivity of Amorphous State of Coordination Polymer Crystals

堀毛悟史、荻原直希
Satoshi Horike, Naoki Ogiwara

京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of
Engineering, Kyoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

We prepared the glassy state α -CdTz from a two-dimensional (2-D) Cd²⁺ coordination polymer crystal CdTz (CdTz = [Cd(1,2,4-triazole)₂(H₂PO₄)₂]) via a solvent-free mechanical milling process. The coordination geometry of Cd²⁺ at the nearest neighbors remains octahedral after the vitrification, as characterized from the X-ray absorption spectrum (XAS) of the Cd²⁺ for both the α -CdTz and CdTz at SAGA Light Source.

2. 背景と目的

There are very few reports on the glassy state coordination polymers, for its difficulties in the fabrication and characterization. It is important for us to understand the structure of the glassy state, thus we could take the advantage of high designability and functionality to open a new glass material field. We measured the X-ray absorption spectrum (XAS) to understand the local structural arrangement around Cd²⁺ centers in the glassy state α -CdTz (CdTz = [Cd(1,2,4-triazole)₂(H₂PO₄)₂]).

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

結晶性のCdTz、非晶質の α -CdTz、参照試料のCdOをそれぞれ窒化ホウ素と乳鉢を用いて固相混合し、適切な濃度に希釈した。希釈した試料をペレット成型し、フィルム封入したものを測定試料に用いた。図1に示すように、X線光源上流から、イオンチェンバー(I0用)、測定試料、もう

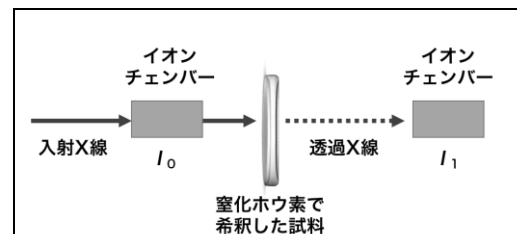


Figure 1. Abstract of measurements.

一台のイオンチェンバー(I1用)と配置して、測定系を組んだ。透過法を用い、CdのK端のX線吸収測定を行い、XAFSスペクトルを得た。XANES領域の解析はAthenaを用いて行い、EXAFS領域の解析はAthena及びArtemisを用いて行った。EXAFS解析のカーブフィッティングのモデル構造にはCdTzの単結晶構造解析から得られた結晶構造を用いた。

4. 実験結果と考察

We measured the X-ray absorption spectrum (XAS) for *a*-CdTz to understand the local structural arrangement around Cd²⁺ centers. The X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of CdTz and *a*-CdTz shown in Figure 2 (inset) are identical, and the coordination geometry of Cd²⁺ at the nearest neighbors remains octahedral after the vitrification. EXAFS spectrum of *a*-CdTz-240 was fitted in *r* range from 1.2 to 2.4 Å, the RDF of *a*-CdTz was fitted by a model in which the cadmium ions are surrounded by six oxygen atoms. Fourier-transformed Cd K-edge EXAFS spectra of CdTz and *a*-CdTz with

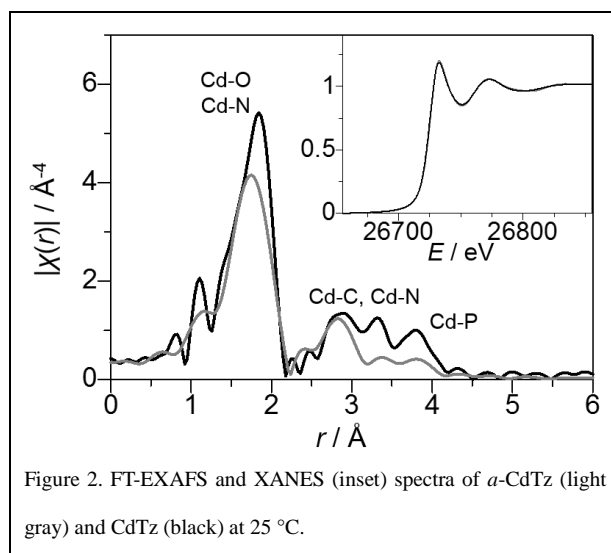


Figure 2. FT-EXAFS and XANES (inset) spectra of *a*-CdTz (light gray) and CdTz (black) at 25 °C.

peak assignments are shown in Figure 2. In the spectra, some peaks corresponding to *a*-CdTz are less intense than those of CdTz, especially at 1.7 and 3.3 Å, which is due to ligand disorder in the glassy state. Thus we consider that the Cd²⁺ ions in *a*-CdTz are coordinated with adjacent ligand of H₂PO₄⁻ and 1,2,4-triazole in a distorted octahedral arrangement. *a*-CdTz still maintain “coordination memory” from the CdTz.

5. 今後の課題

With understanding the structure of the glassy state coordination polymer, we could elucidate the mechanism for ion hopping pathway, magnetic property, etc., We could open up a new area of multi-functional glass materials with coordination polymers not only fundamentally but also for industrial applications.

6. 参考文献

- [1]. G. N. Greaves, S. Sen, Adv. Phys., 2007, 56, 1.
- [2]. D. Umeyama, S. Horike, S. Kitagawa, et al., J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 864.
- [3]. T. D. Bennett, G. N. Greaves, et al., Nat. Commun., 2015, 6, 8079.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

Publication:

- [1] Mechanical Preparation of Glassy State of 2-D Coordination Polymer Crystal: Enhanced Proton Conductivity and Material Flexibility.

W. Chen, S. Horike, D. Umeyama, N. Ogiwara, T. Itakura, C. Tassel, Y. Goto, H. Kageyama, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 5195.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

Coordination polymer, Amorphous material, Ion conductivity

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|-------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： 年 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |