

2P-050

プロトン伝導性 PVPA-イミダゾール複合体におけるイミダゾールのダイナミクスの解析

(金沢大院・自然) 岩崎 彩乃, 海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

Analysis of Dynamics of Imidazole in Proton Conductive PVPA-Imidazole Aggregate

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

Ayano Iwasaki, Tsuyoshi Umiyama, Ryutarō Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】

近年、従来の電池の電解液（有機溶媒）に替わる固体電解質として、イミダゾール（Im）を有する様々な高プロトン伝導物質の開発・研究が進められている^[1]。これらの1つとしてポリビニルホスホン酸（PVPA）中にImを取り込んだ物質であるPVPA_xIm（Fig.1）が挙げられる（ここで x は高分子の繰り返しユニットに対するImのモル比を表している）。PVPA_xImでは、 x が大きくなるにつれ電気伝導度が上昇し、 $x=2$ では、400 Kで約 $5 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導度を示すことが報告されている^[2]。

PVPA_xImのプロトン伝導メカニズムとして、Imが関与した水素結合を介してプロトン移動が起こり、続いてImの分子運動により水素結合の再配列が起こるといふGrotthuss機構が考えられている。しかしながら、PVPA_xIm中におけるIm分子のどのような運動がプロトン伝導に関与しているかは解明されていない。

そこで本研究では、固体²H NMRを用いてPVPA_xIm中のImの分子運動のモードや速さを解析し、Imの分子運動とプロトン伝導の関係性を考察した。

【実験】

試料は、炭素に結合した水素のみを重水素化したIm-*d*₃を用い、 $x=1, 2$ としてPVPA 1 ImおよびPVPA 2 Imを調整した。²H NMRの測定は分光器JEOL ECA-300を用いて共鳴周波数45.282 MHzで行った。²H NMRスペクトルの測定には四極子エコー法（QE）を用いた。

【結果・考察】

Fig.2にPVPA 1 ImおよびPVPA 2 Imの²H NMRスペクトルの温度変化を示す。スペクトルはいずれも温度上昇に伴いブロードな線形からシャープな線形に変化した。スペクトルの線形変化から、Im分子の等方回転運動が温度上昇に伴って徐々に速くなっていくことがわかった。また、PVPA 2 ImはPVPA 1 Imより低温で線形変化することから、PVPA 2 Imの方がPVPA 1 ImよりIm分子の運動性が高いことがわかる。

次にPVPA 1 ImおよびPVPA 2 Imの²H NMRスペクトルの面積強度の温度変化を見積もった。なお、Fig.3に示した値はいずれも170 Kのスペクトルの面積強度を1として規格化した値となっている。いずれの試料も170 Kから温度上昇に伴って強度の減少が見られるが、PVPA 1 Imでは

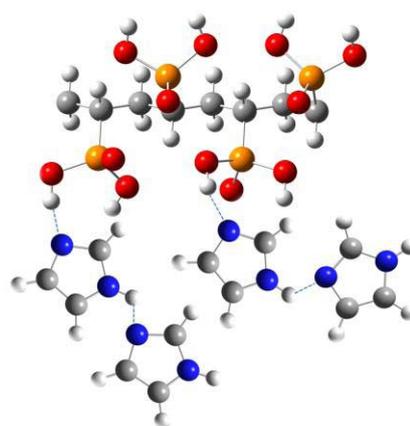


Fig.1 PVPA_xIm

280 K 付近、PVPA 2 Im では 250 K 付近で温度変化の傾きが急激に変化した。この変化は分子運動によるものと考えられる。また、DSC 測定からガラス転移温度 T_g は PVPA 1 Im、PVPA 2 Im でそれぞれ 278 K、237 K と報告されている^[2]。これより、ガラス転移に伴い PVPA x Im 中の Im の分子運動が活発になっていることが分かった。

次に、各温度のスペクトルに対して等方回転運動を仮定したシミュレーション解析を行い、運動の速さ k_{rot} を算出したところ Fig.2 の各スペクトルの右上に示した値を得た。四極子結合定数 e^2qQ/h および非対称パラメータ η は Fig.2 に示した値を用いてシミュレーションを行った。

Fig.4 に示した k_{rot} のアレニウスプロットより、等方回転運動の活性化エネルギー E_a は PVPA 2 Im で 68.4 kJ mol^{-1} と求められた。また、報告されている電気伝導度の温度変化より PVPA 2 Im の活性化エネルギー E_a を見積ると 74.3 kJ mol^{-1} となり、Im 分子の等方回転運動の活性化エネルギー E_a に近い値となった^[2]。従って、PVPA 2 Im におけるプロトン伝導には Im 分子の等方回転運動が関与していると考えられる。また、 x の増加に伴い PVPA x Im における Im 分子の等方回転運動は速くなる。この Im 分子の運動性の向上が PVPA x Im の電気伝導度の上昇に結びついていると考えられる。

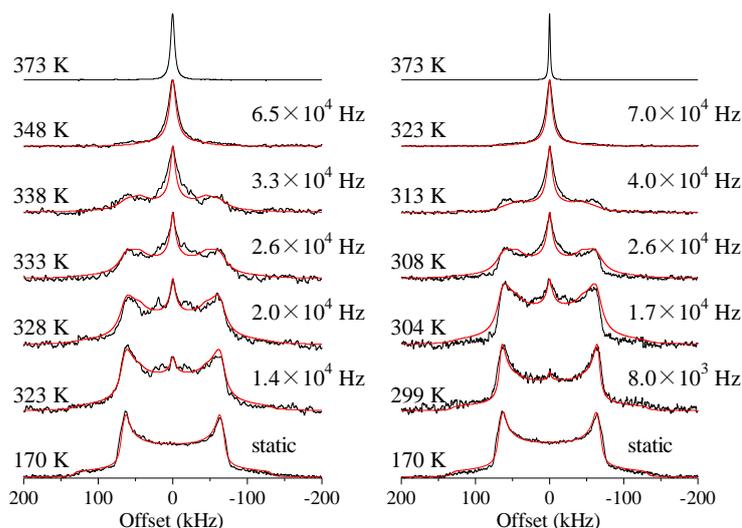


Fig.2 Experimental (—) and simulated (—) ^2H NMR spectra of PVPA 1 Im (left) and PVPA 2 Im (right) $e^2qQ/h = 176 \text{ kHz}$ (all) and $\eta = 0.05$ (170 K) or $= 0$ ($> 170 \text{ K}$)

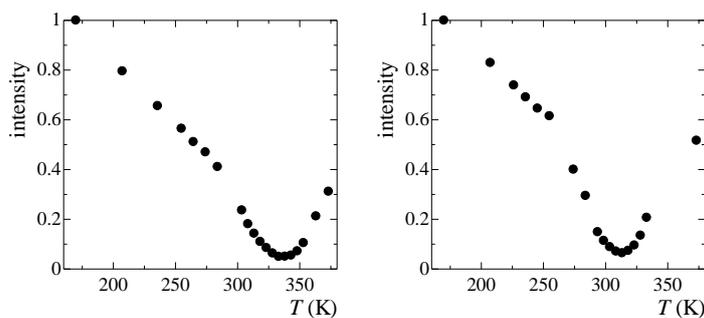


Fig.3 Temperature dependence of ^2H NMR spectral intensity of PVPA 1 Im (left) and PVPA 2 Im (right)

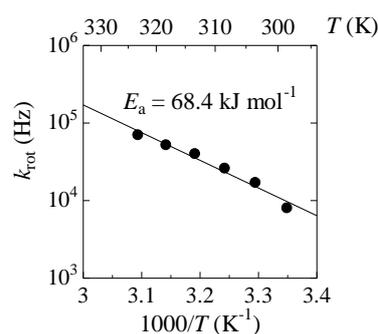


Fig.4 Arrhenius plot of k_{rot} of PVPA 2 Im

【参考文献】

- [1] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, Nature Mater. **8** (2009) 831.
 [2] F. Sevil, A. Bozkurt, J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1659.