

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とプロトン伝導性の解析

(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 and proton conductivity in PVPA – imidazole aggregate

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

○Ayano Iwasaki, Tsuyoshi Umiyama, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】

近年、イミダゾールを用いた固体高プロトン伝導物質が数多く開発されている。ポリビニルホスホン酸 (PVPA) とイミダゾール (Im) の複合体 PVPA x Im (ここで、 x は高分子の繰り返しユニットに対する Im のモル比を表す。) は Im の割合が増えるにつれてプロトン伝導性が増大し、 $x=2$ では、400 K で約 $5 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導性を示す^[1]。

PVPA x Im では、ホスホン酸 - Im 間および Im - Im 間の水素結合を介した Grotthuss 機構によってプロトンが伝導し、Im の分子運動は効率の良いプロトン伝導に強く関与していると考えられる。しかしながら、PVPA x Im 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 x Im 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。



Fig.1 PVPA x Im

【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 および窒素に結合した水素のみを重水素化した Im- d_1 を用い、 $x=2$ として PVPA 2 Im を調整した。なお、Im- d_1 の試料については PVPA も重水で再結晶し重水素化処理をしている。 ^2H NMR の測定には分光器 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 2 Im- d_3 および PVPA 2 Im- d_1 の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示す。反転回復法による部分緩和スペクトルの測定より、PVPA 2 Im- d_3 は単一成分のスペクトルであるが、PVPA 2 Im- d_1 のスペクトルは 0 kHz 付近のシャープな成分とブロードな成分の重ね合わせであることが分かった。さらに、スペクトルの線形解析により、PVPA 2 Im- d_1 のブロードな成分は、四極子結合定数 e^2qQ/h と非対称パラメータ η が 160 kHz、0.1 の成分と e^2qQ/h と η が 120 kHz、0 の成分からなっていることが分かった。Fig.3 にホスホン酸部分を重水素化した PVPA の 170 K での ^2H NMR スペクトルを示す。スペクトルはブロードな成分とシャープな成分からなり、ブロードな成分の e^2qQ/h と η は 160 kHz、0.07 であった。そこで、PVPA 2 Im- d_1 の 160 kHz、0.1 の成分は PVPA のホスホン酸部分、120 kHz、0 の成分は Im- d_1 部分と帰属される。PVPA 2 Im- d_3 の ^2H NMR スペクトルの温度変化は Im 分子の等方回転運動で支配されており、スペクトルの線形解析より各温度での Im 分子の等方回転運動の速さ k_{rot} を見積もることができた (Fig.2)。得られた k_{rot} から Im 分子の

等方回転運動の活性化エネルギー E_a を見積もると 64.2 kJ mol^{-1} となった。

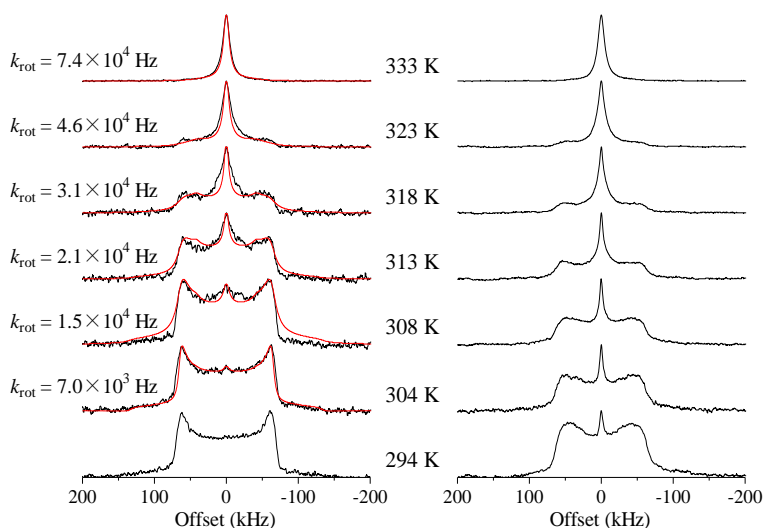


Fig.2 Experimental (—) and simulated (—) ^2H NMR spectra of PVPA 2 Im- d_3 (left) and Experimental spectra of PVPA 2 Im- d_1 (right)

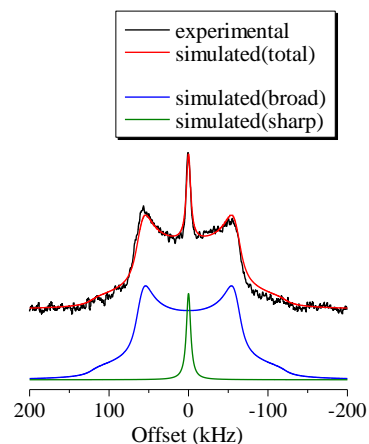


Fig.3 Experimental and simulated ^2H NMR spectra of PVPA at 170 K (broad) $e^2qQ/h = 160 \text{ kHz}$ $\eta = 0.07$

PVPA 2 Im- d_1 のスペクトルはシャープな成分(1)、PVPA のホスホン酸部分の成分(2)および Im- d_1 部分の成分(3)の足し合わせで解析を行った (Fig.4)。各温度のスペクトルの解析において、成分(3)には PVPA 2 Im- d_3 の ^2H NMR スペクトルの線形解析より得た k_{rot} を用いた。成分(2)は分子運動の存在しないリジッドな状態を仮定した。PVPA 2 Im- d_1 のスペクトルの解析により得られた、成分(1) (2) (3)の存在比の温度変化を Fig.5 に示す。温度上昇に伴い、成分(2)の存在比が減少しシャープな成分(1)の存在比が増大した。成分(1)はプロトン移動に直接関与している成分と考えられる。Im 分子の等方回転運動が速くなるにつれて、プロトン移動を起こす成分が増大していることが予想される。

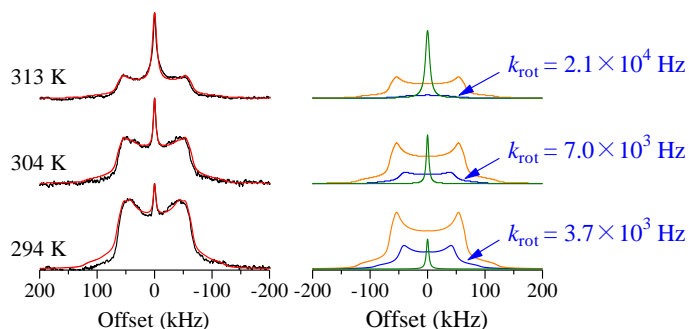


Fig.4 Experimental (—) and simulated (—) ^2H NMR spectra of PVPA 2 Im- d_1 . Components (1) (—), (2) (—) and (3) (—)

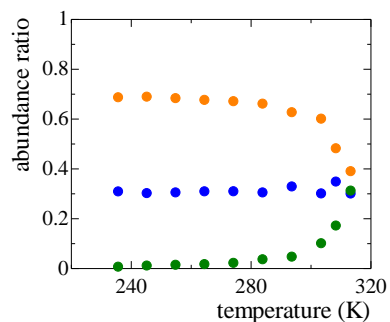


Fig.5 Temperature dependence of abundance ratio of spectral components (1) (●), (2) (●) and (3) (●)

【参考文献】

[1] F. Sevil, A. Bozkurt, J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1659.