3P055

セバシン酸イミダゾリウム結晶における分子運動とプロトン伝導性

（金沢大院・自然）　○山岸 諒，大橋 竜太郎，井田 朋智，水野 元博

Molecular Motion and Proton Conductivity in Imidazolium Sebacate Crystal

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

○Ryo Yamagishi, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

近年、燃料電池の電解質材料として固体の高プロトン伝導体が注目を集めており、イミダゾールを含む多様な固体高プロトン伝導物質についての研究が行われている。イミダゾール系の高プロトン伝導物質には水素結合を介したプロトン伝導により高い伝導性を示すものがあり、水素結合を形成しやすいジカルボン酸とイミダゾールから成るジカルボン酸イミダゾリウム塩も、有機結晶としては高いプロトン伝導性を示すことが知られている。このジカルボン酸イミダゾリウム塩結晶の 1 つ、セバシン酸イミダゾリウム塩はイミダゾール分子とセバシン酸分子を 2 : 3 の比率で含み、333K 付近で約 10^{-3} S/cm のプロトン伝導性を示すことが報告されているが[1]、その詳細なプロトン伝導機構はわかっていない。そこで、本研究では固体 NMR を用いてセバシン酸イミダゾリウム結晶中の分子運動を解析し、プロトン伝導性との関係を考察することを目的とした。

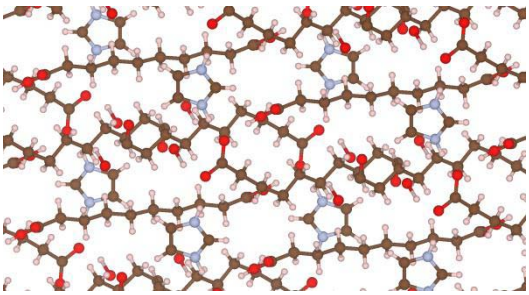

Fig.1　セバシン酸イミダゾリウム塩の結晶構造[2][3]

【実験】

セバシン酸イミダゾリウム試料はイミダゾールとセバシン酸を、それぞれ無水酢酸エチルに溶解させて混合することで得た。セバシン酸イミダゾリウムは調製の条件を変えることにより、イミダゾール分子とセバシン酸分子が 2 : 3 の比率で含まれる試料と 1 : 1 の比率で含まれる試料を得ることができた。^{2}H NMR 測定に使用した試料は、炭素と結合した水素のみを重水素に置換したイミダゾール(Fig.2)を用いて調製した。

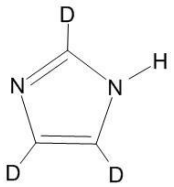

Fig.2 d_3-imidazole

DSC 測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230、電気伝導率測定は Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システム、固体 ^{2}H NMR 測定は JEOL ECA-300 を用いて共鳴周波数 45.282MHz で行った。

【結果・考察】

DSC 測定

Fig.3 に昇温時の 1 : 1 の結晶の DSC 測定結果を示す。323K と 355K に熱異常が観測された。323K の熱異常はこの温度に固相間の相転移が存在することを示唆している。また 355K の熱異常は融解によるものである。

2 : 3 の結晶は、融解による熱異常のみが観測された。

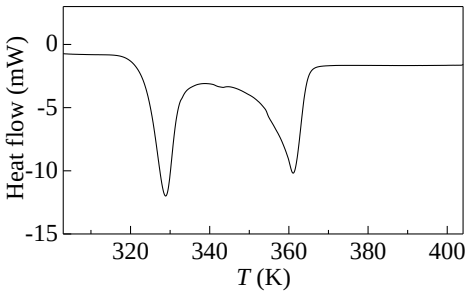

Fig.3　DSC の測定結果

電気伝導率測定

Fig.4 に 1:1 の試料の電気伝導率の温度依存性を示す。DSC 測定において熱異常が観測された 323K 付近で電気伝導率が急激に増大し、高温相では 10^{-4} S/cm 以上の伝導率を示した。

2：3 の試料は融点付近の 366K まで昇温して測定したが、電気伝導率は 10^{-6} S/cm 程度であった。

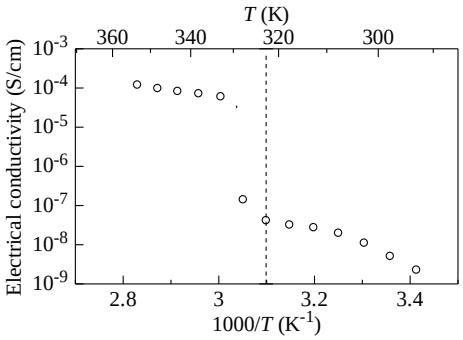

Fig.4 電気伝導率の温度変化

^{2}H NMR 測定

Fig.5 に 1：1 の試料の固体 ^{2}H NMR スペクトルの温度変化を示す。低温相ではブロードな線形のみが観測された。相転移点付近でシャープな成分が現れ、高温相ではシャープな成分が支配的であった。ブロードな線形は結晶中の静止状態のイミダゾール分子、シャープな成分は速い等方回転運動をするイミダゾール分子に対応する。Fig.6(a)と(b)はそれぞれイミダゾールの静止状態と速い等方回転を起こしたときのシミュレーションスペクトルである。この 2 つの成分の足し合わせで各温度の実測スペクトルをフィッティングし、Fig.5 中に示した(赤線)。

フィッティングで得られたシャープな成分の存在比を Fig.7 に示す。315K 以上では温度上昇に伴って速い等方回転運動をするイミダゾール分子が急増することがわかる。

以上の測定結果から、セバシン酸イミダゾリウム結晶中では低温相から高温相への相転移に伴い、等方回転運動をするイミダゾール分子が増加することで、高いプロトン伝導性を示すようになると考えられる。

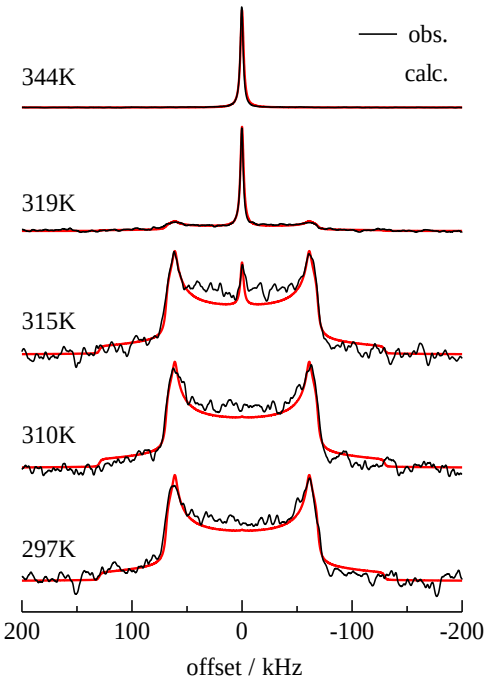

Fig.5 ^{2}H QE スペクトルの温度変化

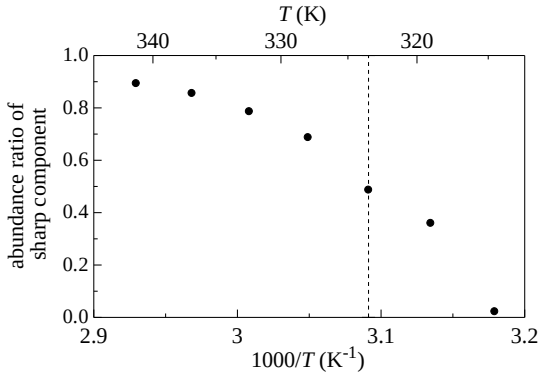

Fig.7 シャープな成分の存在比の温度変化

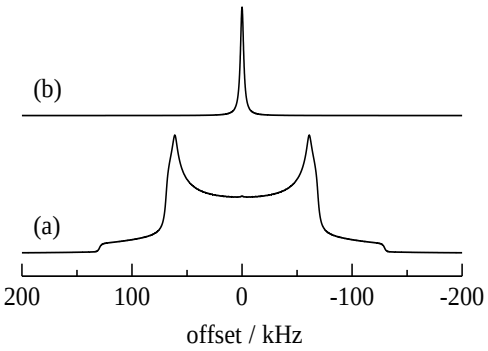

Fig.6 シミュレーションスペクトル
(a) e^2Qq/h=173kHz , η=0.06 , k_{rot}=0Hz
(b) k_{rot}=10^8Hz　　k_{rot}:等方回転の速さ

【参考文献】

[1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk and E. Markiewicz, *Mat. Sci. Pol.*, **24** (2006) 245-252.

[2] J. Garbarczyk and K. Pogorzelec-Glaser, *Z. Kristallogr. NCS*, **218** (2003) 567-568.

[3] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011) 1272-1276.