

1P021

セバシン酸イミダゾリウム結晶におけるプロトン伝導性のヒステリシス
(金沢大学大学院, 自然科学研究科) ○山岸諒, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

Hysteresis of proton conductivity in imidazolium sebacate crystal
(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.)
○ 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セバシン酸分子とイミダゾール分子を3:2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、各種測定によりセバシン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導性と、分子運動や構造の変化との関係を考察することを目的とした。

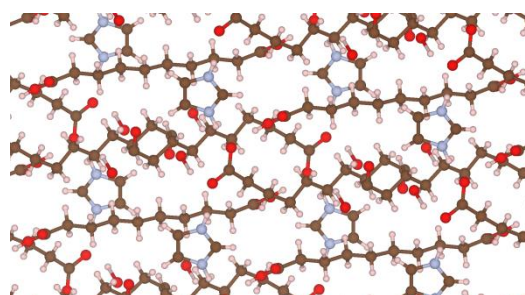


Fig.1 セバシン酸イミダゾリウム結晶の結晶構造²⁾

【実験】

セバシン酸イミダゾリウムはセバシン酸とイミダゾールを、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、セバシン酸分子とイミダゾール分子が3:2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。

DSC測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230、電気伝導率測定には Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システム、固体¹³C CP/MAS NMR測定には BRUKER AVANCE 200 分光器を用いて行った。

【結果・考察】

DSC測定

Fig.3 に昇温時の1:1試料のDSC測定結果を示す。326Kと348Kに熱異常が観測された。326K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348Kの熱異常は融解によるものである。

3:2試料では、融解による熱異常のみが観測された。

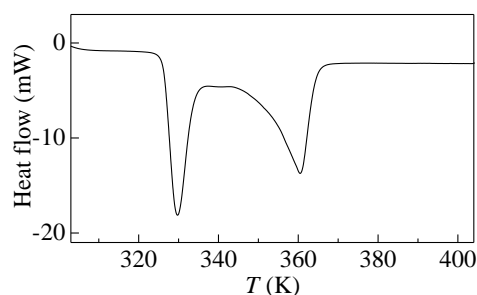


Fig.3 1:1試料のDSC測定結果

電気伝導率測定

Fig.4 に 1:1 試料の電気伝導率の温度依存性を示す。室温からの昇温過程では、DSC 測定において熱異常が観測された 326K 付近で電気伝導率が急激に増大し、高温相で 10^4 S/cm 以上の伝導率を示した。この電気伝導率の大幅な上昇は固相間相転移と関係していると考えられる。また、降温過程では電気伝導率が減少するも変化は小さく、室温に至っても約 10^4 S/cm の伝導率を維持していた。

3:2 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。

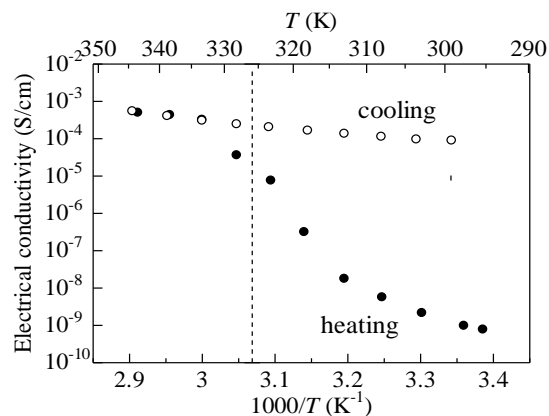


Fig.4 1:1 試料の電気伝導率の温度依存性

^{13}C NMR 測定

Fig.5 に 3:2 試料と 1:1 試料の ^{13}C CP/MAS NMR 測定の結果を示す。室温における 1:1 試料のスペクトル(b)は 3:2 試料のスペクトル(a)と比べて各ピークが細かく分裂した。よって 1:1 試料の分子構造は、原子が安定位置からずれた準安定構造が複数存在していると考えられる。また 1:1 試料を固相間相転移後の 339K で測定した結果(c)は、ピークの分裂が減少し室温における 3:2 試料の線形(a)に近くなった。したがって 1:1 試料の分子構造は、固相間相転移により複数の準安定構造から単一の安定構造へ変化するものと考えられる。イミダゾール分子によるピークのみ強度が低下したのは、温度上昇によりイミダゾールの分子運動が激しくなったことで、磁化の増強に用いた交差分極が十分に機能しなかったためであると考えられる。339K で測定後の 1:1 試料を室温で測定した結果(d)では、イミダゾールによるピークの強度が回復し、3:2 試料とほぼ同様の線形となった。したがって温度上昇によるこの分子構造の変化は不可逆的であり、電気伝導率測定において確認された電気伝導率の不可逆的な変化に関係していると考えられる。

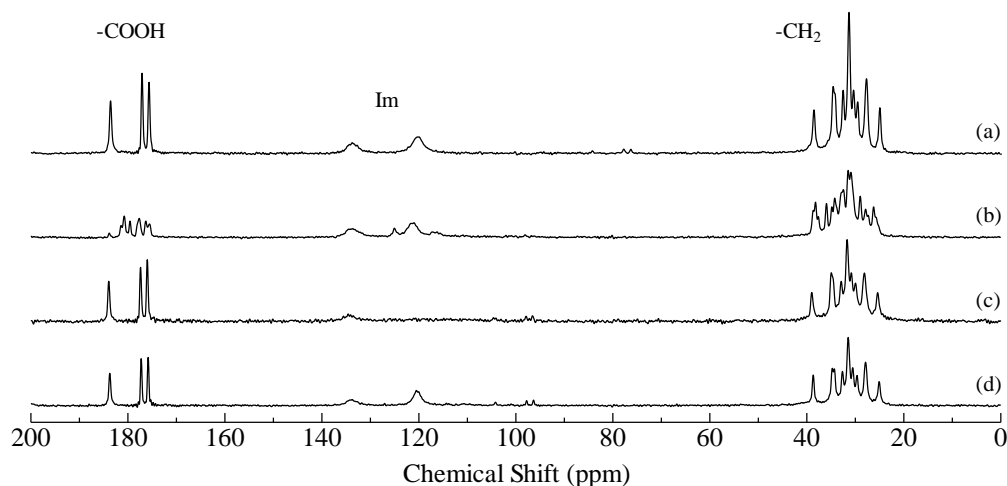


Fig.5 ^{13}C CP/MAS NMR 測定結果 (a)3:2 試料,室温 (b)1:1 試料,室温
(c)1:1 試料,339K (d)1:1 試料,加熱後,室温

【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.