

4P037

アルギン酸-イミダゾール複合体における分子の動的挙動とプロトン伝導
(金沢大院・自然) ○近井琢磨, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

Dynamic Behavior of Molecules and Proton Conduction in Alginate-Imidazole Composite

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.)

○Takuma Chikai, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

近年、固体高分子形燃料電池 (PEFC) はエネルギー問題や環境問題の観点から注目されている。PEFC は、電気自動車や携帯電話などに応用できる魅力的なエネルギー変換システムである。PEFC の電解質材料として、高いプロトン伝導性をもつ固体高分子膜の研究・開発が進められている。本研究では、生体高分子のアルギン酸 (AA) とイミダゾール (Im) 分子から成る複合体材料に注目した。Im 分子は分子間に水素結合を形成し、且つ Im 分子の再配向運動がプロトン輸送に重要な役割を果たしていると考えられており、Im 分子は、膜内で高いプロトン伝導能をもつ溶剤として期待されている。また、AA は安価で無害なポリマーであり、環境にやさしい材料である。

AA-Im 複合体 (AA- x Im) のうち、AA の有する一つのカルボキシ基と Im 分子のモル比が 1 : 2 となる複合体 ($x=2$; Fig.1) では、400 K 付近で 10^{-3} S/cm の高いプロトン伝導性を示すことが報告されている^[1]。AA-Im 複合体におけるプロトン伝導機構は、水素結合を通してプロトンが分子から隣接する分子に移っていく Grotthuss 機構が支配的であると考えられている。しかし、AA-Im 複合体のプロトン伝導における、Im 分子の運動に関する詳細な情報は得られていない。

そこで、本研究では固体 ^2H NMR を用いて、AA-2Im における Im 分子の運動性を調べ、AA-2Im の分子の運動性とプロトン伝導の関係性を明らかにすることを目的とした。

【実験】

AA- x Im において $x=2$ となるように Im の炭素部分に結合した水素を重水素化した $\text{Im}d_3$ と AA を混合した試料 (AA-2 $\text{Im}d_3$) について、固体 ^2H NMR の測定を行った。 ^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。スペクトルは四極子エコー (QE) 法及び Quadrupolar Carr-Purcell Meiboom-Gill (QCPMG) 法で測定した。スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定は反転回復法を用いた。また、AA-2Im の試料について、電気伝導度を測定した。測定は、交流インピーダンス法を用いて、窒素雰囲気下で行った。

【結果と考察】

AA-2 $\text{Im}d_3$ の ^2H NMR 測定から得られたスペクトルの温度変化より、252 K 以上で 0 kHz 付近に

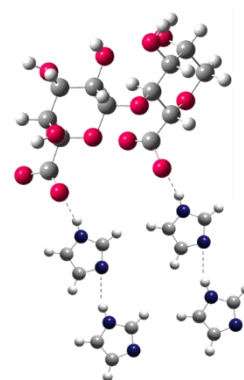


Fig.1 Proposed molecular structure of AA-2Im.

シャープな成分が観測された。シャープな成分の強度は、温度上昇に伴って増大し、276K でシャープな成分のみの線形となった。このようなスペクトルの線形変化は、Im 分子の等方回転運動によるものと考えられる。得られたスペクトルに対してシミュレーション解析を行い、等方回転運動の速さ (k_{rot}) を見積もった。その速さより見積もった Im 分子の等方回転運動に対する活性化エネルギーは、43 kJ/mol となった (Fig.2)。

Fig.3 に AA-2Imd₃ における T_1 の温度変化を示す。370 K 以上の T_1 の温度変化について活性化エネルギーを見積もったところ、44 kJ/mol となった。この値は QE スペクトルのシミュレーションより見積もった Im 分子の等方回転運動の活性化エネルギーとよく一致していることから、 T_1 測定では Im 分子の等方回転運動による緩和過程を観測していると考えられる。測定した T_1 の温度変化に対してフィッティングを行い、分子運動に関する相関時間を求めた。得られた相関時間を用い、次式より AA-2Im における電気伝導度を見積もった。

$$\sigma = \frac{nq^2\lambda^2}{2\tau k_B T}$$

ただし、 $n, q, \lambda, \tau, k_B, T$ はそれぞれ数密度、電荷、移動距離、相関時間、ボルツマン定数、温度を表す^[2]。

Fig.4 に AA-2Im における T_1 から見積もった電気伝導度と実測値の温度変化を示す。実測値では、電気伝導度は温度上昇に伴って増加し、およそ 410 K で 1.6×10^{-3} S/cm の高い値を示した。実測の電気伝導度の温度変化から活性化エネルギーを見積もると、320 K 以上において 53 kJ/mol であった。それに対し、 T_1 から見積もった電気伝導度の温度変化における活性化エネルギーは、370 K 以上で 44 kJ/mol と比較的近い値になった。従って、Im 分子の等方回転運動が AA-2Im の高プロトン伝導に関与していると予想される。

T_1 から見積もった活性化エネルギーが、実測値より得られた活性化エネルギーよりも低い値を示しているのは、電気伝導度測定では長距離な範囲の運動を観測しているのに対し、NMR 測定では Im 分子の局所的な運動を観測しているためと考えられる。また、 T_1 から見積もった電気伝導度よりも実測値が低い値を示していることから、長距離な範囲では、プロトン伝導に関与する Im 分子の運動を阻害するような束縛条件があると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Yamada, I. Honma, *Polymer* **45**, 8349 (2004).
- [2] B. S. Hickman, M. Mascal, J. J. Titman, I. G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11486, (1999).

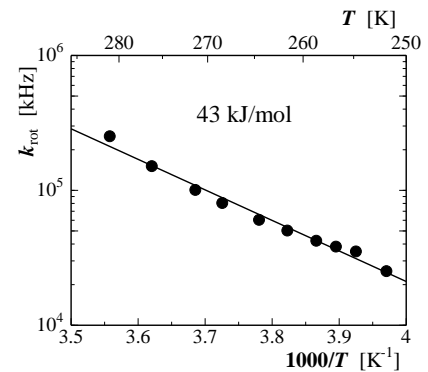


Fig.2 Temperature dependence of jumping rate for isotropic rotation of Im obtained from ²H QE NMR spectra of AA-2Imd₃.

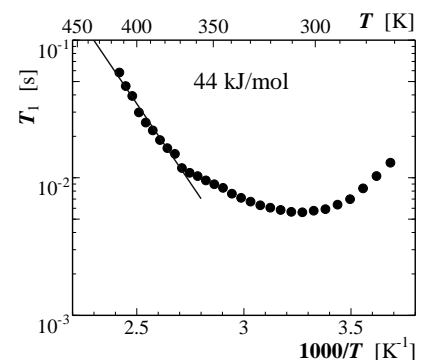


Fig.3 Temperature dependence of ²H NMR T_1 of AA-2Imd₃.

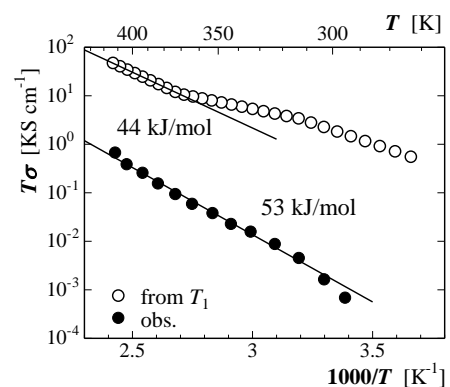


Fig.4 Eyring plot of the electric conductivity of AA-2Im.