

4P041

ジカルボン酸-イミダゾールからなる有機塩の単結晶におけるプロトン伝導挙動
(東大物性研) ○砂入 允哉、吉田 順哉、上田 顕、森 初果

Proton conductive behavior in single crystals of imidazole and dicarboxylic acid-based organic salts

(ISSP, The University of Tokyo) ○Yoshiya Sunairi, Junya Yoshida, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】 近年、燃料電池の電解質としてプロトン伝導性物質の期待が高まっており、幅広い物質開発や物性研究が行われている。研究対象として、高温域で高いプロトン伝導性を示す無機物や低温域におけるプロトン伝導が期待される Nafion などの有機高分子、ホスト-ゲスト相互作用を用いた金属有機構造体 (MOFs) などが挙げられる。さらに、無水の有機低分子系伝導体も設計性や環境調和性の優れ、液漏れなどの危険性のない無水固体プロトン伝導体として注目を集めている。中でもジカルボン酸-イミダゾール誘導体共結晶のプロトン伝導体が中温域において比較的高いプロトン伝導性を示すことが報告されている[1]。

これらの共結晶系におけるプロトン伝導挙動は、水素結合ネットワークを介した隣接分子間のプロトン移動とイミダゾールの再配向運動が連動した Grotthuss 機構であると考えられている。固体 NMR 測定によって、図 1 に示すような結晶中のイミダゾールの二回対称軸周りの flip flop 運動とイミダゾール平面内運動である rotation 回転運動が、プロトン伝導に重要な役割を果たしていることが示唆されている[2]。これまでに我々は、共結晶の構成成分であるイミダゾールにアルキル置換基を導入することによって、回転運動の制御と水素結合様式の変化がプロトン伝導性に与える影響について明らかにしてきた[3]。しかし、これらの共結晶のプロトン伝導測定は、粉末試料を成型したペレットを用いて行われており、結晶中のプロトン伝導挙動について本質的な振る舞いは明らかとなっていない。

本研究では、ペレットを用いた測定では確かめることのできない粒界の影響の無いプロトン伝導性と結晶構造の相関について調べることを目的として、ジカルボン酸-イミダゾールから成る有機物質の単結晶試料を作製し、結晶の外形と結晶軸の対応関係を調べ、各結晶軸方向に対して伝導度測定を行った。

【実験】 各測定に用いた試料は、原料を溶解させたメタノール溶媒を 35 °C の環境下で蒸発させることで、イミダゾール-コハク酸 **1**、イミダゾール-グルタル酸 **2** それぞれの共結晶を得た。4 軸型単結晶 X 線回折装置 AFC-7R (Mo-K α , $\lambda=0.71073$ Å、制御プログラム: WinAFC; Rigaku-7; Rigaku Co.) により、取得した単結晶の外形と軸の対応関係を調べた。交流インピーダンス測定においても取得した単結晶を用い、それぞれの軸に対応した方向に銀を電極として付け、Solartron Impedance Analyzer (SI 1260) で測定を行った。融点及び分解点は示差走査熱量測定装置 Netzsch

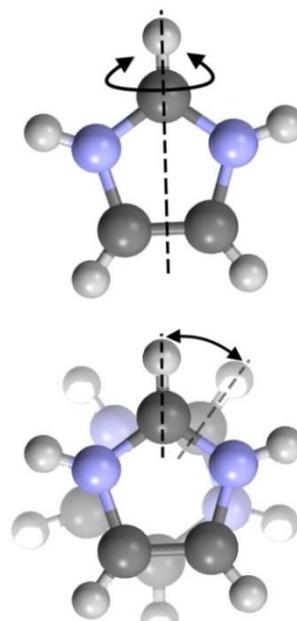


図 1. イミダゾリウムイオンの flip flop 運動 (上) と rotation 回転運動 (下)

DSC 200 F3-T21 Maia を利用し調べた。

【結果】 **1** の単結晶の外形と結晶構造の軸の関係について調べた結果を図 2 に示す。結晶中では、コハク酸同士の O-H…O 結合、イミダゾールとコハク酸間の N-H…O 結合による 2 次元水素結合ネットワークが形成されている。イミダゾールの分子運動から想定される 2 つのプロトン伝導経路[4]は、結晶外形に見られる菱形平面の垂直方向 (パス A) と同平面内の対角線方向 (パス B) に対応していることが分かった。DSC 測定から、**1** の融点に対応するピークは 415 K であることが分かり、示差熱の変化が表れるより低温側の 370-395 K の温度領域において、a 軸方向 (パス A) に交流インピーダンス測定を行った。得られたコールコールプロットと交流伝導度の温度依存性を図 3 に示す。粒界の影響の無い単結晶を測定したことによって、広い温度領域で半円に近いコールコールプロットを得ることができた。活性化エネルギーは温度と共に増加し 2.8 eV から 4.9 eV まで変化した。また、391.6 K における伝導度は約 $6.1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ である。現在、他の軸におけるプロトン伝導性についても検討中であり、本発表では **2** のプロトン伝導度測定の結果も併せて、プロトン伝導性と結晶構造の相関について議論する。

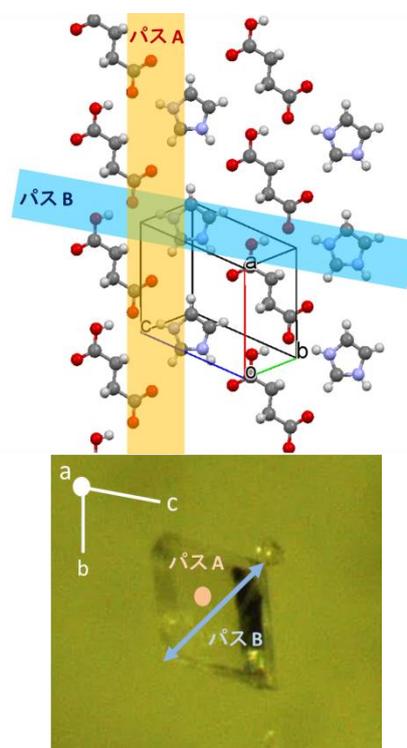


図 2. イミダゾール・コハク酸共結晶の結晶構造 (上) と単結晶の外形 (下)

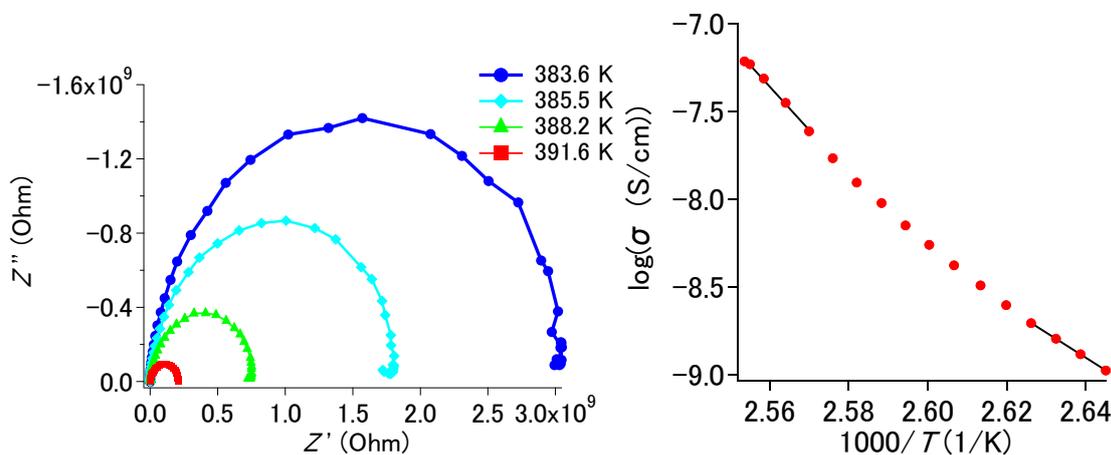


図 3. イミダゾール・コハク酸のコールコールプロットの温度依存性 (左) とプロトン伝導度についてのアレニウスプロット (右)

【参考文献】

- [1] K. Pogorzelec-glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mater. Sci-Pol.*, **2006**, 24, 245.
- [2] T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, M. Mizuna, *Chem. Lett.*, **2013**, 42,1323.
- [3] 鈴木啓介, 吉田順哉, 上田顕, 森初果, 分子科学討論会, **2014**, 2P062.
- [4] K. Pogorzelec-glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, *J. Power. Sources.*, **2007**, 173, 800.