

デシルジホスホン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導メカニズム解析

¹金沢大院・自然, ²金沢大・理工, ³金沢大・新学術
○畝亮太¹, 不破寛規², 雨森翔悟³, 井田朋智¹, 水野元博^{1,3}

Analysis of Proton Conducting mechanism in Imidazolium Decyldiphosphonate Crystal

○Ryota Une¹, Hiroki Fuwa², Shogo Amemori³, Tomonori Ida¹, Motohiro Mizuno^{1,3}

¹ Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Japan

² Science & Technology, Kanazawa University, Japan

³ Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 The development of solid proton-conductive materials using imidazole has attracted considerable attention. The imidazolium salts of dicarboxylic acids exhibit relatively high proton conductivity even though they are crystals [1]. Imidazole and dicarboxylic acid are connected by a hydrogen bond and form a two-dimensional network in the crystal of these salts. Proton conductivity is dominated by continuous proton transport in the hydrogen network between the imidazolium ion and the carboxyl group and the reorientational motion of the imidazolium ion is considered to play an important role in the proton conduction mechanism [2,3]. A similar mechanism leading to the enhancement of proton conductivity can be expected for imidazolium salts of diphosphonic acids. We found that the imidazolium salt of decyldiphosphonic acid (imidazolium decyldiphosphonate crystals; Im₂DDPA) also exhibits high proton conductivity. In the present work, the local structure and dynamics of imidazolium ions in the Im₂DDPA crystal were investigated using solid-state ²H NMR in order to elucidate the mechanism of proton conduction.

【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、イミダゾール及びその誘導体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。デシルジホスホン酸イミダゾリウム結晶において、イミダゾール (Im) とデシルジホスホン酸(DDPA)のモル比が 2 : 1 の結晶 (Im₂DDPA) は高温で高いプロトン伝導性 (10⁻⁴ Scm⁻¹) を示すが、モル比 1 : 1 の結晶 (ImDDPA) はこのような高プロトン伝導性を示さない。そこで、本研究ではデシルジホスホン酸イミダゾリウム結晶の 1 : 1 試料と 2 : 1 試料について、固体 NMR を用いて局所構造解析を行い、プロトン伝導メカニズムについて考察した。

【実験方法】 プロトン伝導率測定には Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システムを用いた。DSC 測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230 を用いた。²H NMR の測定には JEOL ECA300 を用い、共鳴周波数は 45.282 MHz、スペクトルは四極子エコー (QE)法によって得た。また、²H NMR 測定のため、炭素と結合した水素を重水素化したイミダゾールを用いて結晶を調製した(d₃ 試料)。

【結果・考察】

電気伝導率測定

Fig.1 にデシルジホスホン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導率(σ)の温度依存性を示す。実線は DSC で観測された固相間相転移の転移点(低温から T_{c1}, T_{c2}, T_{c3})を示す。 Im_2DDPA では T_{c3} 以上でプロトン伝導率が急激に増大し、393 K で最大値 $1.93 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ の高い伝導性を示した。これに対し ImDDPA では、 σ は 393 K で $7.20 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ となり、 Im_2DDPA より二桁以上低い値となった。

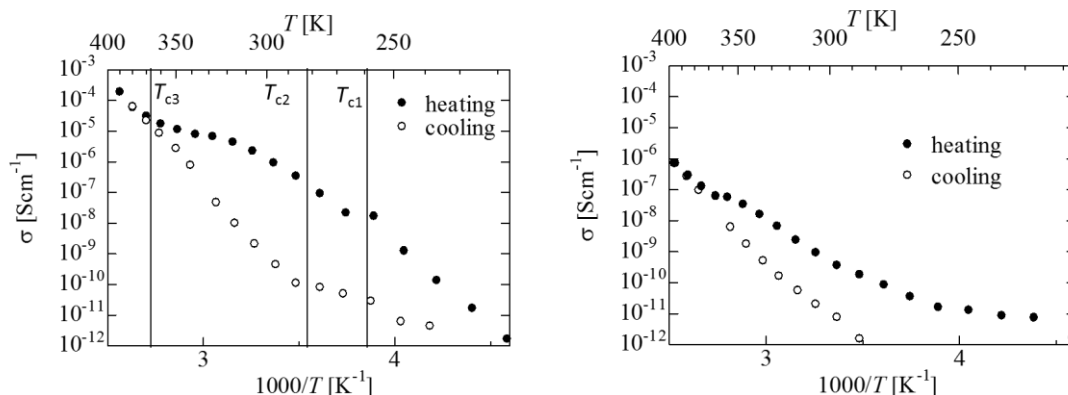


Fig.1. Temperature dependence of proton conductivity. Im_2DDPA (left), ImDDPA (right)

NMR 測定

Fig.2 に Im_2DDPA と ImDDPA の d_3 試料の ^2H NMR スペクトルを示す。どちらの試料も低温から温度を上げていくと、0 kHz 付近に Im の等方回転によるシャープなピークが現れ、その強度は温度上昇に伴い増大した。スペクトルのシミュレーションにより、 Im の分子運動を解析した。 Im_2DDPA においては、高温で等方回転成分以外の Im も運動が起こっており、その運動モードは各固相間相転移で変化することが分かった(Fig.3)。一方、 ImDDPA においては、 Im_2DDPA と異なり、高温でも静止状態の Im が存在することが分かった。 ImDDPA のプロトン伝導においては、この静止成分が律速となり、 Im_2DDPA に比べ伝導率が著しく低下したのではないかと考えられる。

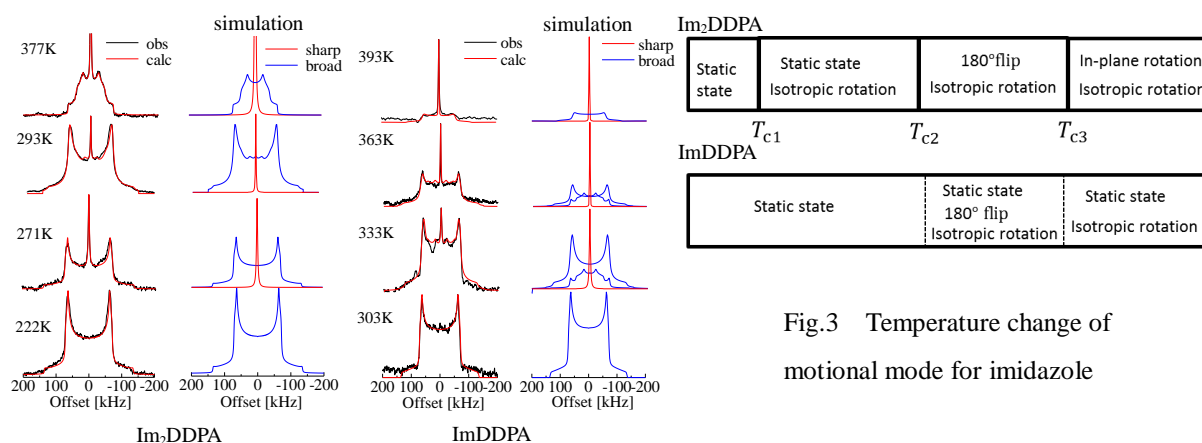


Fig.3 Temperature change of motional mode for imidazole

Fig.2. Temperature change of ^2H NMR spectrum for Im_2DDPA ,

ImDDPA

【参考文献】

- [1] K. Pogorzalec-Glaser, J. Garbarczyk, C. Pawlaczyk, E. Markiewicz, J. Pow. Sou., 173, 800-805 (2007).
- [2] T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, M. Mizuno., Chem. Lett., 42, 1323-1325 (2013).
- [3] M. Mizuno, M. Chizuwa, T. Umiyama, Y. Kumagai, T. Miyatou, R. Ohashi, T. Ida, M. Tansho, T. Shimizu, Hyperfine Interact., 230, 95-100 (2015).