

## 1P042

### ジホスホン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導 (金沢大学, 物質化学)

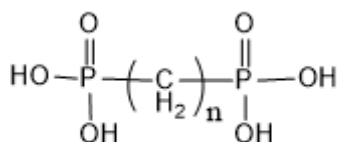
○ 畝 亮太, 不破 寛規, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

### Proton Conductivity in Imidazolium Diphosphonate Crystal (Material chemistry of Kanazawa University)

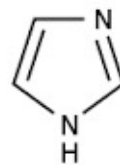
○ Ryota Une, Hiroki Fuwa, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

#### 【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。イミダゾールとジカルボン酸から成るジカルボン酸イミダゾリウム結晶は、比較的高いプロトン伝導性を示すことが知られている [1,2]。これらの結晶のプロトン伝導には、イミダゾールとジカルボン酸との水素結合が重要な役割を果たしていると考えられる。このような高プロトン伝導性は、ジホスホン酸とイミダゾールから成る結晶においても期待できる。そこで本研究では、ジホスホン酸イミダゾリウム結晶を調製し、プロトン伝導性と内部構造を調べた。



ジホスホン酸



イミダゾール

#### 【実験】

試料はジホスホン酸(DPA)とイミダゾール(Im)をモル比 1:2 で混合したものを加熱融解させ、白色粉末を得た。DSC 測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230、電気伝導率測定には Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システムを用いた。また、イミダゾールの炭素と結合した水素を重水素化した試料を用いて <sup>2</sup>H NMR の測定を行った。<sup>2</sup>H NMR の測定には JEOL ECA300 を用い、共鳴周波数は 45.282MHz でスペクトルは四極子エコー(QE)法によって得た。

#### 【結果・考察】

##### DSC 測定

Fig.1 に炭素数 8 のジホスホン酸イミダゾリウム結晶試料の昇温時の試料の DSC 測定結果を示す。357K と 408K に熱異常が観測された。357K 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 408K の熱異常は融解によるものである。

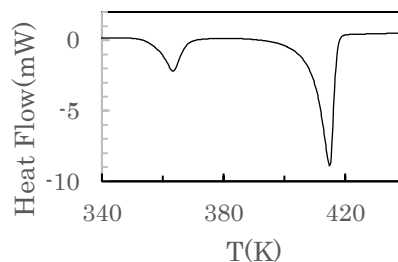


Fig.1 n=8 試料の DSC 測定結果

Fig.2 に炭素数 10 のジホスホン酸イミダゾリウム結晶の昇温時の試料の DSC 測定結果を示す。258K,282K,362K,396K で熱異常が観測され、396K の熱異常は融解によるもので他の 3 つの熱異常は固相間相転移によるものである。

他の炭素数の異なる試料について DSC 測定を行ったところ、どの試料も融解の熱異常の前に固相間の相転移の熱異常が 1 つ以上みられた。

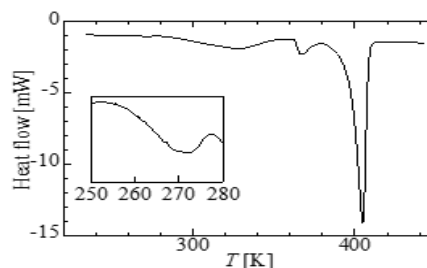


Fig.2 n=10 試料の DSC 測定結果

### 電気伝導率測定

Fig.3 に炭素数 8 の試料の電気伝導率( $\sigma$ )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 357K 付近で電気伝導率が急激に増大し、383K で最大値  $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の高い伝導性を示した。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。これは、別の炭素数の試料でもこの傾向がみられた。伝導度は、高温側でどの試料も  $10^{-4} \text{ S/cm}$  前後の高い伝導性を示した。

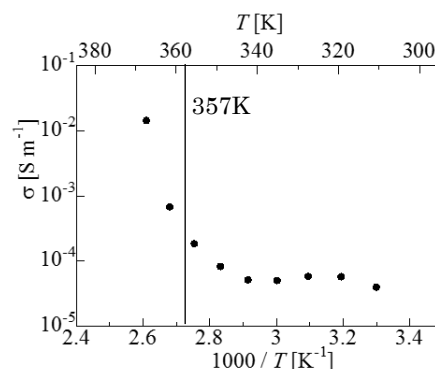


Fig.3 n=8 試料の電気伝導率の温度依存性

### NMR 測定

炭素数 10 の試料の電気伝導度の温度変化を Fig.4 に示す。電気伝導度は  $T_{c3}$  付近で温度変化の傾きが増加し、393 K で最大値  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  を示した。 $^{13}\text{C}$  NMR 測定および  $^{31}\text{P}$  NMR 測定からは、ホスホン酸基と Im 間で相互作用(水素結合)をしていることが確認された。Fig.5 に炭素数 10 の試料の  $\text{d}_3$  試料の  $^2\text{H}$  NMR 測定結果を示す。各固相間相転移が起こることで、イミダゾールの運動モードが変化することが分かった(Fig.6)。イミダゾール分子の  $180^\circ$  フリップ運動および面内回転運動がプロトン伝導性に大きく寄与していると考えられる。

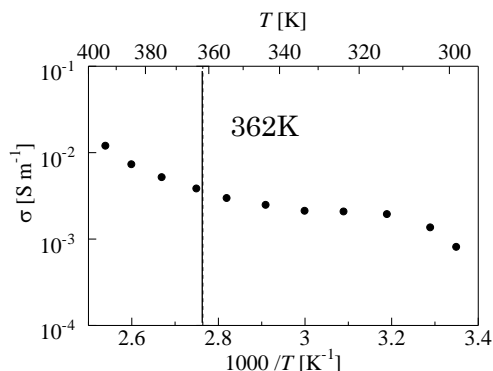


Fig.4 n=10 試料の電気伝導度の温度変化

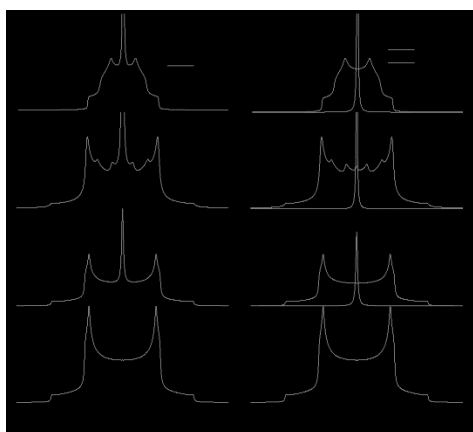


Fig.5 n=10 の  $\text{d}_3$  試料の  $^2\text{H}$  NMR

スペクトルの温度変化

|    |                      |                              |                      |
|----|----------------------|------------------------------|----------------------|
| 静止 | 静止<br>等方回転運動         | $180^\circ$ フリップ運動<br>等方回転運動 | 面内回転運動<br>等方回転運動     |
|    | $\Rightarrow T_{c1}$ | $\Rightarrow T_{c2}$         | $\Rightarrow T_{c3}$ |

Fig.6 Im の運動モードの変化

### 【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.