

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310063

研究課題名(和文) 固体電解質における分子ダイナミクスが関与した高プロトン伝導メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of high proton conduction mechanism associated with molecular dynamics in solid electrolyte

研究代表者

水野 元博 (Motohiro, Mizuno)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：70251915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円、(間接経費) 4,470,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では固体NMR法を用いてイミダゾールを含んだ結晶や高分子の高プロトン伝導性物質の局所的な構造やダイナミクスを詳細に解析することができた。重水素NMRの広幅スペクトルとQCPMGスペクトルのシミュレーション解析を併用することにより、広い温度範囲で分子運動の解析ができるとともに、一つの分子が振動や回転など複数の運動モードを有する場合や物質内部に運動性の異なる複数のドメインが存在する場合、これらの情報を分離し高精度の解析を行うことができた。本研究によりイミダゾールの再配向運動が関与した高効率なプロトン伝導メカニズム、プロトン伝導経路、プロトン伝導を妨げる要因に関する知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In the present work, the detailed local structure and dynamics in the proton conductive crystals and polymers including imidazole were investigated using solid-state NMR. The simulation analysis of deuterium NMR broad-line spectra and quadrupole Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG) spectra was effective method for analyses of molecular motion in wide temperature range, multimode molecular motion and molecular motions in several domains in the materials. We clarified the proton conduction mechanism associated with reorientational motion of imidazole, proton conduction path, and factors hindering effective proton conduction. These informations are useful for development of novel proton-conducting materials.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学 燃料電池 プロトン伝導体 固体NMR

1. 研究開始当初の背景

固体中でプロトン (H^+) が動くプロトン伝導体は、固体電解質として注目されており、特に燃料電池の実現に向けた材料として開発が早急に望まれている。近年、このような固体電解質材料として、イミダゾールを用いたプロトン伝導体が注目されている。スルホン酸やホスホン酸を有するフレキシブルな高分子とイミダゾールの複合体では 100 以上で高いプロトン伝導性を達成している。また、ジカルボン酸とイミダゾールの塩などイミダゾールを含んだ結晶においても高いプロトン伝導性を示すものが報告されている。このような状況から、これらのイミダゾールを用いた高プロトン伝導体におけるプロトン伝導メカニズム・伝導経路の解明は、基礎研究だけでなく材料開発の面からも強く望まれている。また、プロトン伝導の律速となっている構造・状態を解明し、これらを改善することにより固体プロトン伝導性材料開発の飛躍的な発展が期待できる。

2. 研究の目的

イミダゾールが関与したプロトン伝導においては、以前よりイミダゾールの分子運動が重要であることが指摘されてきた。特に固体プロトン伝導体においては、イミダゾールの再配向運動が関与したグロース機構が高効率なプロトン伝導を引き起こすと予想されている。しかしながら、プロトン伝導物質中のイミダゾール分子の運動を詳細に調べ、プロトン伝導の経路やメカニズムを明らかにした例は極めて少ない。本研究では、物質内部の局所構造や分子運動を詳細に調べるのに有効な固体 NMR 法を用いて、固体プロトン伝導性物質の水素結合状態、ホストゲスト間相互作用などの局所構造や分子運動を詳細に解析してプロトン伝導の経路やメカニズムを明らかにし、固体高プロトン伝導性物質の開発に役立つ情報を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

プロトン伝導物質内部の局所構造の解析には ^{13}C , ^{31}P 固体高分解能 NMR スペクトルを用い、分子運動の解析には 2H NMR を用いた。物質内部の様々なダイナミクスのうちイミダゾールの再配向運動を選択的に解析するため、 2H NMR の測定ではイミダゾールの炭素と結合した水素のみを重水素化した試料を用いた。 2H NMR スペクトルは、四極子エコー法を用いた広幅スペクトルと Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG) スペクトルを測定することにより、広いダイナミックレンジで分子運動が解析できるようにした。分子運動の解析には、自作のスペクトルシミュレーションのプログラムを用いた。

4. 研究成果

(1) ジカルボン酸イミダゾリウム結晶におけるプロトン伝導メカニズムの解明

図 1 にコハク酸イミダゾリウム結晶における 2H NMR の広幅スペクトルの温度変化を示

す。温度が高くなるにつれてスペクトルのピークの位置が内側にシフトしており、イミダゾリウムイオンの平面内で速い小角振動が起こっていることがわかる。スペクトルのシミュレーション解析により、各温度での小角振動の振幅を見積もった。温度上昇に伴い、小角振動の振幅は大きくなり、402 K では 19° の振幅で振動していることが分かった。

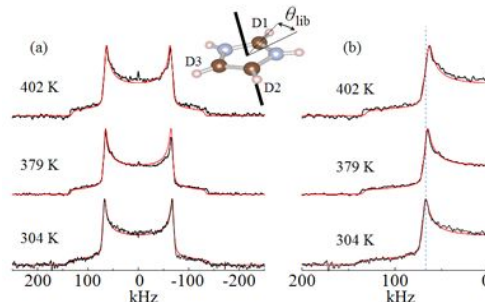


図 1 2H NMR の広幅スペクトルの温度変化
黒線：実測，赤線；小角振動を取り入れたシミュレーション

図 2 に 2H NMR の QCPMG スペクトルの温度変化を示す。温度上昇に伴い、スペクトルの個々のピークの裾野が広がった。このようなスペクトルの線形変化はイミダゾリウムイオンに 180° フリップ運動が起こっていることを示している。スペクトルのシミュレーション解析により、各温度での 180° フリップの速さを得ることができた。また、QCPMG スペクトルに小角振動の影響が出ていないことから、小角振動の速さは 10^7 Hz 以上であることがわかった。イミダゾリウムイオンの 2 つの運動のうち、 180° フリップはプロトン移動の速さに比べて遅く、プロトン伝導に直接関与していないと考えられる。これに対して、小角振動はプロトン伝導に関与するのに十分な速さであった。

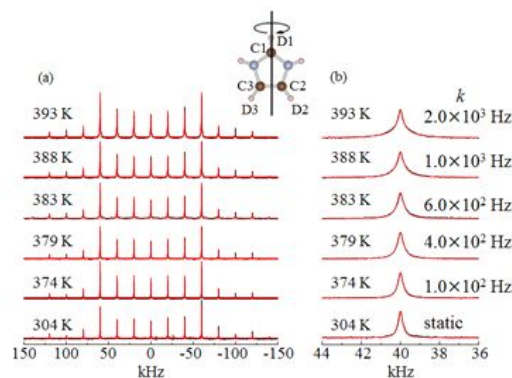


図 2 2H NMR QCPMG スペクトルの温度変化
黒線：実測，赤線； 180° フリップを取り入れたシミュレーション

これらの結果を基に、コハク酸イミダゾリウム結晶においては図 3 に示す結晶の $[100]$ 方向にプロトン伝導経路が存在し、イミダゾリウムイオンの小角振動が関与した高効率なプロトン伝導プロセスが存在することを

明らかにした。

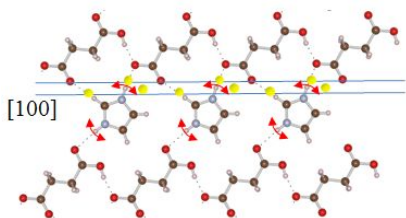


図 3 コハク酸イミダゾリウム結晶におけるプロトン伝導経路とイミダゾリウムイオンの小角振動が関与した伝導プロセス

(2) PVPA/xIm におけるプロトン伝導メカニズムの解明

ポリビニルホスホン酸とイミダゾールの複合体 PVPA/xIm (x は PVPA のホスホン酸基に対するイミダゾールのモル比) においては F. Sevil らによって電気伝導度と DSC の測定が行われており, x が 1 から 2 になるとプロトン伝導度が 2 ケタ以上急激に増大する。このプロトン伝導度の急激な増大は単にプロトンキャリア数の増大だけでは説明できず, イミダゾールの増大に伴い複合体の内部状態に変化が生じていると考えられる。

図 4 に PVPA/xIm における低温での ^2H NMR QCPMG スペクトルの温度変化を示す。 $x=1, 2$ はそれぞれ 254, 243 K にガラス転移が存在する。ガラス転移点以上で QCPMG スペクトルの個々のピークの線幅が広がり, 温度上昇に伴い ± 50 kHz 以内のピーク強度が著しく減衰した。温度上昇に伴うスペクトルの線形変化は, イミダゾールの小角振動によるものである。スペクトルのシミュレーションにより, 各温度での小角振動の速さを見積もることができた。得られた結果はガラス転移に伴う構造緩和により, イミダゾールの小角振動が起こることを示唆している。 $x=1$ ではイミダゾールとホスホン酸基とのイオン性相互作用や水素結合によりセグメントの運動性が抑えられているが, $x=2$ ではホスホン酸との強い相互作用が無い過剰なイミダゾールの存在によりセグメントの運動性が向上し, 低温からイミダゾールの運動が起こることが分かった。

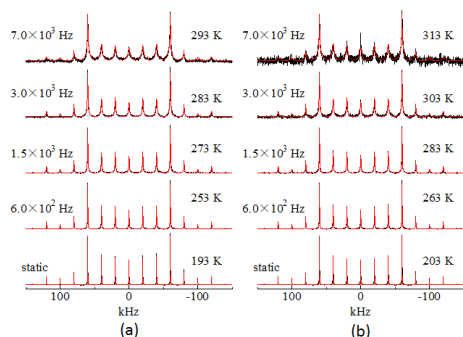


図 4 PVPA/xIm における ^2H NMR QCPMG スペクトルの温度変化。(a) $x=2$, (b) $x=1$, 黒線: 実測, 赤線; イミダゾールの小角振動を取り入れたシミュレーション

図 5 に 308 K での $x=2$ の ^2H NMR 広幅スペクトルと QCPMG スペクトルを示す。 ^2H NMR スペクトルより複合体中に 3 つの異なる運動性 (速い等方回転運動, わずかに異方性を残した擬等方回転運動, 小角振動) を有するイミダゾールが存在することが明らかになった。広幅スペクトルと QCPMG スペクトルを同時に再現できる各成分の存在比と擬等方回転運動成分の速さを見積もった。さらに, 異方性パラメータを用いたスペクトルの解析により, 分子運動の束縛の大きさを考察した。図 5 の下から順に (i) 小角振動成分のシミュレーション, (ii) 擬等方回転運動成分のシミュレーション, (iii) 速い等方回転運動成分のシミュレーション, (iv) これらを足し合わせたシミュレーション, (v) 実測スペクトルを表す。

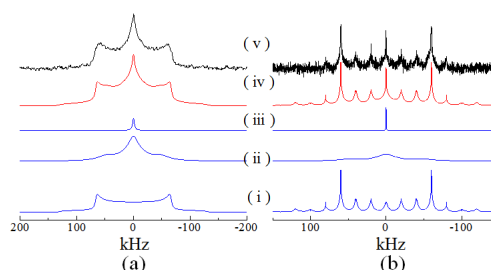


図 5 PVPA/2Im における ^2H NMR 広幅スペクトル(a)と QCPMG スペクトル(b). 308 K

^2H NMR スペクトルのシミュレーション解析により, $x=2$ では 300 K 以上で擬等方回転運動成分が 9 割以上を占めることがわかった。小角振動成分は PVPA との強い相互作用により運動が束縛されている成分, 速い等方回転運動成分は PVPA 末端部分のスペースに存在するイミダゾール, 擬等方回転運動成分は PVPA に取り込まれているが PVPA とは強い相互作用でつながっておらず比較的動き易いイミダゾールであると考えられる。

小角振動成分と速い等方回転運動成分は温度上昇に伴い減少し, 約 330 K 以上では擬等方回転運動成分のみとなった。また, 約 330 K 以上では温度上昇に伴い NMR スペクトルの線幅が減少し, イミダゾールの運動が擬等方回転運動から等方回転運動に近づいていくことが分かった。

擬等方回転運動の活性化エネルギーを見積もると 59 kJ/mol となり電気伝導度の 330 K 以上での活性化エネルギーとよく一致した。また, イミダゾールの擬等方回転運動の速さからプロトン伝導度を見積もると 400 K で 10^{-3} S/cm のオーダーとなり, 電気伝導度の実験結果と良い一致を示した。この結果はイミダゾールの擬等方回転運動が PVPA/xIm の高プロトン伝導に密接に関係していることを示している。330 K 以下で電気伝導度から活性化エネルギーを見積もるとより 90 kJ/mol 程度の大きな値となる。この温度領域では PVPA との強い相互作用によって運動が束縛

されたイミダゾールが存在し、これらが長距離のプロトン伝導を妨げていると考えられる。

$x=2$ と同様の測定・解析を $x=1$ についても行った。擬等方回転運動の速さは同じ温度では $x=2$ の方が $x=1$ よりも速い。イミダゾールの擬等方回転運動の活性化エネルギーは 64 kJ/mol となり $x=2$ よりも高い。また、擬等方回転運動の異方性は $x=1$ の方が $x=2$ よりも大きいことが分かった。これらの結果は $x=2$ に比べ $x=1$ ではイミダゾールの回転運動が強く束縛されていることを示しており、このイミダゾールの回転運動の束縛が $x=1$ のプロトン伝導性を抑える要因の一つになっていると考えられる。

さらに、同じ温度では $x=1$ の方が $x=2$ よりも小角振動成分の割合が高いことが分かった。 $x=1$ について電気伝導度から活性化エネルギーを見積もると 110 kJ/mol となり、擬等方回転運動の活性化エネルギーよりかなり大きい。この結果は、 $x=1$ では運動性の低いイミダゾールの小角振動成分の妨げにより、イミダゾールの擬等方回転運動による効率の良いプロトン移動が長距離のプロトン伝導に繋がらないことを示している。

本研究により、以下のことが明らかになった。(1) PVPAに取り込まれたイミダゾールには擬等方回転運動をしているイミダゾールとPVPAとの強い相互作用により運動性が抑えられ小角振動のみを起こすイミダゾールが存在する。(2) イミダゾールの擬等方回転運動が関与した効率的なプロトン移動プロセスが存在する(図6)。(3) 運動性が抑えられたイミダゾールが存在する領域は、長距離のプロトン伝導の妨げとなる。(4) PVPA/ $x\text{Im}$ において $x=2$ では $x=1$ よりもイミダゾールの擬等方回転運動が起こり易い。また、小角振動成分の割合が低い。このようなPVPA内のイミダゾールの運動性の向上がプロトン伝導度の急激な上昇につながっている。

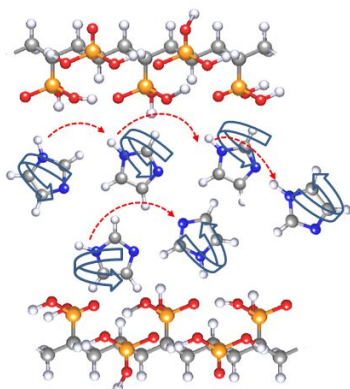


図6 イミダゾールの擬等方回転運動が関与したプロトン伝導

以上のように本研究では固体NMR法を用いて結晶や高分子のプロトン伝導性物質の局所的な構造やダイナミクスを詳細に解析することができた。特に、 ^2H NMRの広幅スペク

トルとQCPMGスペクトルのシミュレーション解析の併用は、広い温度範囲で分子運動を解析できると共に、一つの分子が振動や回転など複数の運動モードを有する場合や物質内部に複数の領域が存在しそれぞれの領域で分子の運動性が異なる場合、これらの情報を分離し高精度で解析できることが分かった。本研究によりイミダゾール分子運動が関与した高効率なプロトン伝導メカニズム、プロトン伝導経路、プロトン伝導を妨げる構造に関する知見を得ることができた。これらの情報をプロトン伝導性材料の設計に取り入れることにより、高機能なプロトン伝導材料の開発を行うことができると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida,

M. Mizuno, Analysis of Molecular Motion of Proton-Conductive Imidazolium Hydrogen Succinate Crystal using Solid-State NMR, *Chem. Lett.*, **42**, 1323-1325 (2013). 査読有

DOI:10.1246/cl.130535

〔学会発表〕(計15件)

水野 元博, 固体NMRによるプロトン伝導性物質の状態解析, NIMS 微細構造解析プラットフォーム 2013年度第3回地域セミナー(招待講演) 2014年2月4日, 物質・材料研究機構(つくば)

千頭和 瑞貴, 海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, 丹所 正孝, 清水 禎, マロン酸イミダゾリウム結晶の局所構造と分子運動, 第52回NMR討論会, 2013年11月12日~11月14日, 石川県立音楽堂(金沢)

岩崎 彩乃, 海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, 固体NMRによるPVPA-イミダゾール複合体のイミダゾールのダイナミクスとプロトン伝導性の解析, 第52回NMR討論会, 2013年11月12日~11月14日, 石川県立音楽堂(金沢)

岩崎 彩乃, 海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, PVPA-イミダゾール複合体のイミダゾールのダイナミクスとプロトン伝導性の解析, 第7回分子科学討論会, 2013年9月24日~9月27日, 京都テルサ(京都)

千頭和 瑞貴, 海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, 丹所 正孝, 清水 禎, マロン酸イミダゾリウム結晶の局所構造と分子運動, 第7回分子科学討論会, 2013年9月24日~9月27日, 京都テルサ(京都)

堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博, イミダゾール分子間のプロトン移動における透熱ポテンシャル, 第7回分子科学討論会, 2013年9月24日~9月27日, 京都テルサ(京都)

堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博, 分子二量体間のプロトン移動における透熱ポテンシャル, 第 16 回理論化学討論会, 2013 年 5 月 15 日~5 月 17 日, 福岡あいれふ(福岡)

海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, 固体 NMR によるコハク酸イミダゾリウム結晶の分子運動とプロトン伝導性の解析, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日~3 月 25 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津)

海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, 固体 NMR によるコハク酸水素イミダゾリウムのプロトン伝導メカニズムの研究, 第 51 回 NMR 討論会, 2012 年 11 月 8 日~11 月 10 日, ウィンクあいち(名古屋)

岩崎 彩乃, 海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, プロトン伝導性 PVPA-イミダゾール複合体におけるイミダゾールのダイナミクスの解析, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 18 日~9 月 21 日, 東京大学本郷キャンパス(東京)

堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博, 量子波束ダイナミクスによるイミダゾール間のプロトン移動シミュレーション, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 18 日~9 月 21 日, 東京大学本郷キャンパス(東京)

堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博, イミダゾールのプロトン移動におけるポテンシャル曲面, 第 15 回理論化学討論会, 2012 年 5 月 24 日~5 月 26 日, 仙台市福祉プラザ(仙台)

海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, Solid-State NMR Study of Molecular Dynamics of Imidazole Related to Proton Conductivity, ISNMR2011, 2011 年 11 月 16 日, 横浜大さん橋ホール(横浜)

水野 元博, 固体 ^2H NMR によるプロトン伝導に関与したイミダゾールの分子運動の解析, 第 50 回 固体 NMR・材料フォーラム(招待講演), 2011 年 10 月 25 日, 京都平安ホテル(京都)

海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博, 固体 NMR によるイミダゾール分子のダイナミクスとプロトン伝導性の研究, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 20 日~9 月 23 日, 札幌コンベンションセンター(札幌)

〔図書〕(計 1 件)

水野 元博, 固体 NMR 法による材料の機能と結び付いた分子運動の研究, ケミカルエンジニアリング, 化学工業社, **56**, 583-589 (2013)

〔その他〕

研究紹介ホームページ

<http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/theo/research.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

水野 元博 (Mizuno, Motohiro)
金沢大学・物質化学系・教授
研究者番号: 70251915

(2)研究分担者

井田 朋智 (Ida, Tomonori)
金沢大学・物質化学系・准教授
研究者番号: 30345607

(3)連携研究者

大橋 竜太郎 (OHASHI, Ryutaro)
金沢大学・物質化学系・助教
研究者番号: 50533577