

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286002

研究課題名(和文) 局所構造解析に基づいた固体高プロトン伝導性材料開発

研究課題名(英文) Development of solid proton conducting materials based on local structure analysis

研究代表者

水野 元博 (Mizuno, Motohiro)

金沢大学・新学術創成研究機構・教授

研究者番号：70251915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではプロトン伝導性有機結晶や高分子複合体について、物質内部の局所構造解析を行い、プロトン伝導のメカニズムの解明を行った。得られた局所構造やプロトン伝導メカニズムの情報を物質設計に取り入れることで、更に高いプロトン伝導性を示す材料開発を目指した。イミダゾールを用いたプロトン伝導物質においては、イミダゾールの等方回転運動がプロトン伝導の重要な役割を果たすことが分かった。そこで、イミダゾールの等方回転運動を高精度で解析できる重水素NMRスペクトルのシミュレーション解析法を開発した。イミダゾールの運動性を向上させる試料調製により、試料のプロトン伝導性を向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In the present work, the detailed analysis of local structure and dynamics in the proton conducting organic crystals and polymer composites including imidazole were performed to elucidate the mechanism of proton conduction. We tried to develop high proton conducting materials using material design based on the information of local structure and proton conduction mechanism. The isotropic rotation of imidazole molecule was found to play an important role in proton conduction. So simulation method of deuterium NMR spectrum for detailed analysis of isotropic rotation of proton carrier molecules was developed. The high proton conduction materials were obtained by improving mobility of imidazole molecule.

研究分野：機能物性化学

キーワード：ナノ構造化学 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、高分子、アモルファス、結晶、多孔性物質など様々な材料を用いて固体プロトン伝導物質の開発が進められている。これらの物質のプロトン伝導では、キャリア分子間のプロトン移動による機構(グロース機構)が支配的で、キャリア分子の回転運動が重要な役割を果たしていると考えられている。これらの物質を実用化レベルまで導くためには、効率の良いプロトン伝導のメカニズムを解明し、その特徴を生かした材料設計を行うことやプロトン伝導の律速となっている箇所および原因を明らかにし、改善策を次の材料設計に取り入れることが必要である。その際、高分子や結晶の欠陥部分など通常的手法では解析が困難な部分プロトン伝導に大きく影響していることが多い。そこで、これらの局所構造を高精度で解析できる手法を開発し、プロトン伝導に関わる分子の回転運動などの動的側面と水素結合状態などの静的側面を正確に捉えたいうでの材料設計が強く望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、プロトンキャリアとなる分子の運動状態を詳細に解析できる固体重水素(2H) NMR のシミュレーション解析法を開発する。開発した手法をベースにした固体 NMR による局所構造解析法と X 線構造解析法により、高いプロトン伝導性を示す高分子複合体や有機結晶について、局所構造やダイナミクスを詳細に調べ、それぞれの物質におけるプロトン伝導のメカニズムを明らかにする。これらの情報を取り入れた物質設計により、プロトン伝導性の飛躍的な向上を図る。

3. 研究の方法

プロトン伝導性高分子複合体やプロトン伝導性有機結晶を調製し、プロトン伝導度の測定、物質内部の局所構造と分子運動の解析を行った。局所構造の解析には X 線回折(XRD)や ^{13}C , ^{31}P 固体高分解能 NMR スペクトルを用いた。分子運動の解析には 2H NMR スペクトルやスピン-格子緩和時間(T_1)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を解析できるようにした。

分子運動の解析を高精度で行うため、自作のスペクトルシミュレーションのプログラムを改良した。

4. 研究成果

(1) プロトン伝導性高分子複合体

ポリビニルホスホン酸(PVPA)とイミダゾール(Im)の複合体 PVPA/xIm (x は PVPA のホスホン酸基に対する Im のモル比)においては、これまでの研究から、Im の等方回転運動がプロトン伝導に大きく関与することを明らかにしてきた。本研究では、Im の等方回転運動の解析法の開発、Im の存在比 x の増大に伴う Im の状態変化とプロトン伝導性の関係解明を行った。

Im の等方回転運動の解析法の開発

高分子に取込まれた Im の 2H NMR スペクトルは、温度が上昇するにつれて Im の等方回転運動が速くなるため、中心付近のシャープな成分が増大した。また、シャープな成分の線幅は、温度が高くなるにつれて徐々に減少した。低温でのシャープな成分の線幅の広がり、周囲からの束縛により Im の等方回転運動によるスペクトルの平均化が十分に起こっていないことを示している。そこで、シャープ成分の線形を詳細に解析することにより、プロトン伝導に関与する Im のダイナミクスや周囲の局所構造についての知見が得られると期待できる。ところが、分子の等方回転運動による固体 2H NMR スペクトルの線形変化のシミュレーションで簡便な方法として良く用いられる正四面体の4つの頂点間のジャンプモデルでは、シャープな成分の線幅の変化をシミュレーションできず、分子運動や周囲の環境についての詳細な考察が出来ない。本研究では、歪んだ四面体の4サイトジャンプを考え、歪みの角度を基にした異方性パラメーター(0 A 1)を導入してスペクトルの解析を行った(図1)。速い等方回転運動により核四極相互作用が平均化されてスペクトルが非常にシャープになっているとき $A=0$ となり、スペクトルが等方回転運動の影響を受けていないときは $A=1$ となる。

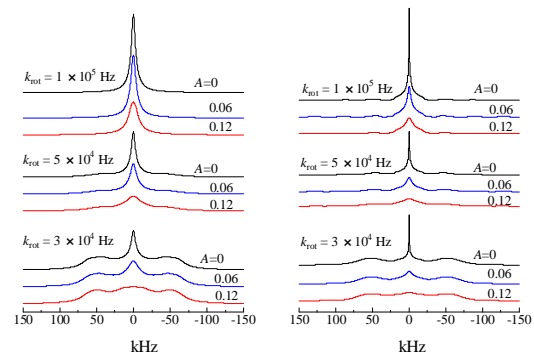


図1 分子の等方回転運動による 2H NMR 広幅スペクトルの線形変化のシミュレーション. A : 異方性パラメーター, k_{rot} : 等方回転運動の速さ

また、等方回転運動について正十二面体の20の頂点間のジャンプなど、サイト数を増や

したモデルを用いてシミュレーションを行い、等方回転運動が徐々に遅くなることによるシャープな成分の線幅増大を再現することに成功した(図2)。

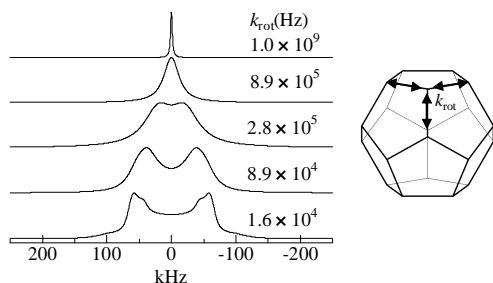


図2 分子の等方回転運動による²H NMR 広幅スペクトルの線形変化のシミュレーション(正十二面体サイト間ジャンプモデル)

高分子中の Im の環境には広い分布が存在する。このような場合、分子運動の速さに広い分布が生じる。本研究では Im の等方回転運動の速さに広い分布を取り入れることにより、実測スペクトルの解析に成功した。

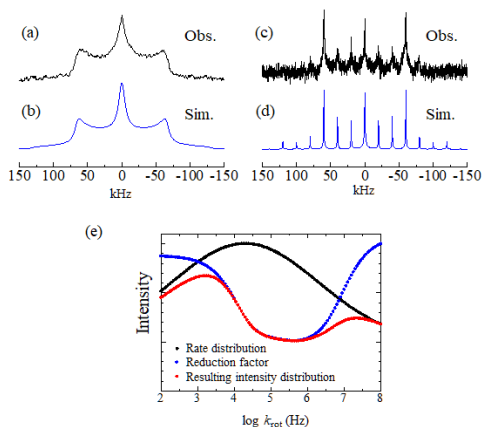


図3 Imの等方回転運動の速さの分布を取り入れた²H NMR スペクトルのシミュレーションと実測スペクトル。(a),(b)広幅スペクトル,(c),(d)QCPMG スペクトル,(e)等方回転運動の速さの分布

以上のシミュレーション解析法を用いて、高分子複合体中のプロトンキャリアであるイミダゾール分子の等方回転運動を詳細に解析することができた。

Im の存在比 x の増大に伴う Im の状態変化とプロトン伝導性の関係解明

PVPA/xIm においては、x = 3 で Im の集合体が XRD より観測された。これらの集合体は 60~70 あたりで融解する。融解前の集合体の Im は、PVPA 内に分散した Im に比べ運動性が著しく低くなっていることがわかった。x = 3 と 4 で比較すると、x = 4 の集合体のほうが大きく Im の運動性は低いことが分かった。x = 3 では、x の増加に伴い

プロトン伝導性は向上する。しかしながら、Im の集合体の融点以下では、x = 4 のプロトン伝導率は x = 2, 3 よりも低く、運動性の低い Im の集合体が、プロトン伝導の律速を作り出していることを明らかにした。これらの結果は、プロトンキャリアを導入したプロトン伝導性高分子材料の開発に重要な知見を与えるものである。

(2) プロトン伝導性有機結晶

Im とジカルボン酸からなる有機結晶は結晶でありながら比較的高いプロトン伝導性を示すことが知られてる。

マロン酸イミダゾリウム結晶については、結晶中の Im の運動を詳細に解析し、プロトン伝導性との関係を明らかにした。

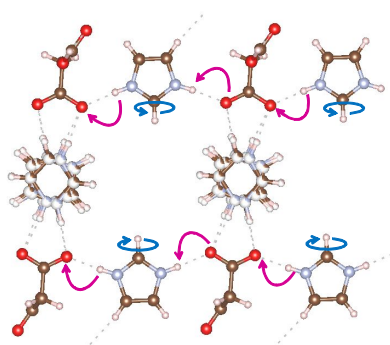


図4 マロン酸イミダゾリウム結晶における Im の回転運動とプロトン伝導

セバシン酸イミダゾリウム結晶については、新たに調製法を開発し、高いプロトン伝導性を示す結晶を得ることに成功した。本研究で得られたセバシン酸イミダゾリウム結晶は Im とセバシン酸の比率が 1:1 で、従来の結晶(2:3)に比べ Im の割合が高い。従来の結晶では高温でも Im に大きな運動は観測されなかったが、本研究で開発された結晶では高温で Im の等方回転運動が観測された。この結晶内での Im の等方回転運動が、高いプロトン伝導性を引き起こしていると考えられる。

本研究では Im とジホスホン酸からなる高いプロトン伝導性(10⁻⁴ S/cm)を示す有機結晶の調製に成功した。結晶内には、等方回転運動を起こす Im と分子軸周りの回転運動を起こす Im が共存することを明らかにした。

以上のように、プロトン伝導性有機結晶の開発においては、Im の運動状態を詳細に調べ、Im の回転運動を向上させる結晶の調製法を検討することで、高いプロトン伝導性を示す物質開発に成功した。

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 9 件)

T. Miyatou, R. Ohashi, T. Ida, S. Kittaka,

and **M. Mizuno**, An NMR Study on the Mechanisms of Freezing and Melting of Water Confined in Spherically Mesoporous Silicas SBA-16, (2016), 査読有, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 18555–18562, DOI:10.1039/C6CP03111K

T. Miyatou, T. Araya, R. Ohashi, T. Ida, and **M. Mizuno**, Hydration Water Dynamics in Bovine Serum Albumin at Low Temperatures as Studied by Deuterium Solid-State NMR, *J. Mol. Struct.*, **1121**, 80-85, (2016), 査読有, DOI:10.1016/j.molstruc.2016.05.039

T. Uemura, R. Nakanishi, S. Mochizuki, S. Kitagawa, and **M. Mizuno**, Radical Polymerization of Vinyl Monomers in Porous Organic Cages, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 6443-6447 (2016), 査読有, DOI: 10.1002/anie.201601587

M. W. A. MacLean, T. Kitao, T. Suga, **M. Mizuno**, S. Seki, T. Uemura, and S. Kitagawa, Unraveling Inter-and Intra-chain Electronics in Polythiophene Assemblies Mediated by Coordination Nanospaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 708-713 (2016), 査読有, DOI: 10.1002/anie.201510084

K. Gotoh, H. Maruyama, T. Miyatou, **M. Mizuno**, K. Urita, and H. Ishida, Structure and Dynamic Behavior of Na-Diglyme Complex in the Graphite Anode of Sodium Ion Battery by ^2H NMR, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 28152–28156, (2016), 査読有, DOI:10.1021/acs.jpcc.6b10962

K. Gotoh, C. Sugimoto, R. Morita, T. Miyatou, **M. Mizuno**, W. Sirisaksoontorn, M. Lerner, and H. Ishida, Arrangement and Dynamics of Diamine, Etheric, and Tetraalkylammonium Intercalates within Graphene or Graphite Oxide Galleries by ^2H NMR, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11763-11770 (2015), 査読有, DOI:10.1021/acs.jpcc.5b03016

Y. Kumagai, R. Ohashi, T. Ida, and **M. Mizuno**, ^2H and ^{13}C NMR studies of orientational order and actual amount of *n*-heptane molecule in liquid crystal phases of the 7CB-*n*-heptane system, *Chem. Phys. Lett.*, **639**, 114-119 (2015), 査読有, DOI:10.1016/j.cplett.2015.08.073

M. Mizuno, M. Chizuwa, T. Umiyama, Y. Kumagai, T. Miyatou, R. Ohashi, T. Ida, M. Tansho, and T. Shimizu, Local Structure and Molecular Motions in Imidazolium Hydrogen Malonate Crystal as Studied by ^2H and ^{13}C NMR, *Hyperfine Interact.*, **230**, 95–100 (2015), 査読有, DOI:10.1007/s10751-014-1081-0

M. Mizuno, A. Iwasaki, T. Umiyama, R. Ohashi, and T. Ida, Local Structure and Dynamics of Imidazole Molecules

in Proton-Conducting Poly(vinylphosphonic acid)-Imidazole Composite Material, *Macromolecules*, **47**, 7469–7476 (2014), 査読有, DOI:10.1021/ma5013418

〔学会発表〕(計 20 件)

畝 亮太、水野 元博 他、固体 NMR によるプロトン伝導性ジホスホン酸イミダゾリウム結晶の局所構造解析、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日～3 月 19 日、慶応塾大学日吉キャンパス (横浜)

成田 貴光、水野 元博 他、プロトン伝導体 PVPA/xIm($x \geq 2$)におけるイミダゾールの運動性および局所構造、第 55 回 NMR 討論会、2016 年 11 月 16 日～11 月 18 日、広島国際会議場 (広島)

畝 亮太、水野 元博 他、固体 NMR によるプロトン伝導性ジホスホン酸イミダゾリウム結晶の構造解析、第 55 回 NMR 討論会、2016 年 11 月 16 日～11 月 18 日、広島国際会議場 (広島)

T. Narita, M. Mizuno et al., Mobility and local structure of imidazole in proton conductor, PVPA / xIm ($x \geq 2$), 2nd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Ishikawa Prefectural bunkyo hall (Kanazawa), October 26, 2016

R. Une, M. Mizuno et al., Molecular Motion and Proton Conductivity of Imidazolium Diphosphonate Crystals, 2nd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Ishikawa Prefectural bunkyo hall (Kanazawa), October 26, 2016

M. Naruse, M. Mizuno et al., Structural Change and Proton Conductivity of Imidazolium Sebacate Crystal, 2nd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Ishikawa Prefectural bunkyo hall (Kanazawa), October 26, 2016

畝 亮太、水野 元博 他、ジホスホン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導、第 10 回分子科学討論会、2016 年 9 月 13 日～9 月 15 日、神戸ファッションマート (神戸)

M. Mizuno et al., Phase Transition Behavior of Hydrogen bonded Liquid Crystal (6BA) $_2$ -(BP) $_x$ as Studied by ^2H NMR, International Conference on HYPERFINE Interactions and their Applications (HYPERFINE 2016), Leuven, Belgium July 3-8, 2016

T. Narita, M. Mizuno et al., Relationship Between Local Structure of Imidazole and Proton Conductivity of Poly(vinyl phosphonic acid)-Imidazole Complex, 1st

International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Shiinoki Cultural Complex (Kanazawa), March 10, 2016
成田 貴光、水野 元博 他、固体 NMR によるプロトン伝導性 poly(vinylphosphonic acid) - イミダゾール複合体中のイミダゾールの状態解析、第 54 回 NMR 討論会、2015 年 11 月 6 日～11 月 8 日、千葉工業大学(千葉)
山岸 諒、水野 元博 他、第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16 日～2015 年 9 月 19 日、東京工業大学(東京)
近井 琢磨、水野 元博 他、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、第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16 日～2015 年 9 月 19 日、東京工業大学(東京)
水野 元博、固体プロトン伝導性物質の局所構造とダイナミクスの解析、2015 年 5 月 21 日～2015 年 5 月 22 日、理化学研究所横浜キャンパス(横浜)(招待講演)
水野 元博、固体 NMR による機能性物質の局所構造と分子運動の解析、岡山大学異分野融合研究育成支援事業シンポジウム、2015 年 2 月 6 日、岡山大学(岡山)(招待講演)
山岸 諒、水野 元博 他、セバシン酸イミダゾリウム結晶の分子運動とプロトン伝導性、日本化学会第 96 春季年会、2015 年 3 月 26 日～2015 年 3 月 29 日、日大船橋キャンパス(舟橋)
近井 琢磨、水野 元博 他、アルギン酸 - イミダゾール複合体の局所構造とプロトン伝導性、第 53 回 NMR 討論会、2014 年 11 月 4 日～2014 年 11 月 6 日、阪大コンベンションセンター(大阪)
近井 琢磨、水野 元博 他、高分子-イミダゾール複合体におけるイミダゾールの分子運動の解析、第 56 回 固体 NMR・材料フォーラム、2014 年 10 月 24 日、兵庫県民会館 パルテホール(神戸)
M. Mizuno et al., Local Structure and Molecular Motions in Imidazolium Hydrogen Malonate Crystal as Studied by ^2H and ^{13}C NMR, The 5th Joint International Conference on Hyperfine Interactions and Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions (HFI/NQI 2014), September 21-September 26, Canberra, (Australia)
近井 琢磨、水野 元博 他、アルギン酸 - イミダゾール複合体の分子ダイナミクスとプロトン伝導性、第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 21 日～2014 年 9 月 24 日、広島大学東広島キャンパス(広島)
山岸 諒、水野 元博 他、セバシン酸イミダゾリウム結晶における分子運動とプロトン伝導性、第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 21 日～2014 年 9 月 24 日、

広島大学東広島キャンパス(広島)

〔図書〕(計 2 件)

水野 元博 他、日本結晶成長学会誌、固体 ^2H NMR によるタンパク質の水和水のダイナミクス解析、2016、pp 268-273

水野 元博 他、シーエムシー出版、産業応用を目指した無機・有機新材料創製のための構造解析技術、2015、pp 251-261

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 元博(MIZUNO, Motohiro)

金沢大学・新学術創成研究機構・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

大橋 竜太郎(OHASHI, Ryutaro)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号: 50533577

(3) 連携研究者

なし