

# ISCOM2019 Poster Prize を受賞して

凝縮系物性研究部門 森研究室 砂入 允哉

この度、“Anhydrous Proton Conductivity in Imidazolium Hydrogen Carboxylates: Effects of Hydrogen-Bond Manners and Molecular Motions” という題目にて、13<sup>th</sup> International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) の Poster Award を受賞する榮譽に浴しました。これは、ISCOM2019 にて発表された 75 件のポスター発表の中から、6 件の発表者に学会議長ならびに組織委員から授与されるものであります。

本研究で扱うプロトン(水素カチオン H<sup>+</sup>)伝導体は、燃料電池の電極・電解質として重要な役割を果たす物質であり、未来の水素エネルギー社会の構築に重要な物質です。その中でも無水有機プロトン伝導体は、「無水」固体であることから 100 °C 以上の中温度域で動作可能であり、かつ「有機」物質の豊富な物質多様性を活かした幅広い物質設計が可能な物質群です。さらに本物質群は、多くのプロトン伝導体に含まれる「水分子」を介さずにプロトンを伝導するため、基礎学術的にも興味深い物質群です。

森研究室では、有機固体中の無水プロトン伝導機構の解明、ならびに高プロトン伝導性固体の開発を目指して、有機酸-塩基型プロトン伝導体であるイミダゾール-ジカルボン酸塩(図 1) [1, 2] の類縁体を合成し、粉末試料を用いてプロトン伝導性と結晶構造の相関について研究を進めていました。その中で我々は、単結晶試料を用いたプロトン伝導性の調査と無水プロトン伝導に寄与する要素の探索が必要だと考えましたが、本塩の単結晶試料、特にプロトン伝導度測定に使用可能なほど大きなサイズの単結晶は作製が難しく、[2] これまで実現できていませんでした。

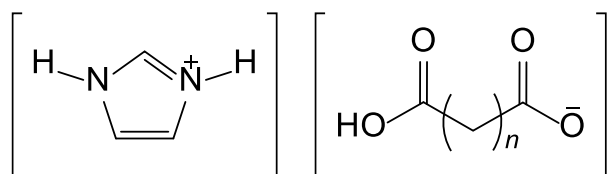


図 1. イミダゾール-ジカルボン酸塩の化学構造

本研究では、結晶育成時の温度制御を緻密に行うことで、本塩の大きく良質な単結晶の作製に初めて成功し、単結晶

試料を用いてプロトン伝導度の異方性の測定や高温 X 線構造解析を行うことで、本系の無水プロトン伝導を実現する種々の要素を見出してきました。[3, 4] プロトン伝導度の異方性の調査では、イミダゾール(塩基)とジカルボン酸(酸)が形成する水素結合ネットワーク構造、ならびに酸-塩基分子間水素結合の「静的な」構造要素が無水プロトン伝導に重要であることを明らかにしました(図 2 左)。

[3] 次の調査として我々は最近、水素結合サイト間のプロトン移動に寄与するような「動的な」(「ダイナミクス」)要素の調査を行っており、今回ポスター賞を頂いた発表では、高温 X 線構造解析によって明らかになった、分子ダイナミクスとその効果について議論しました。

私が単結晶を作製した類縁体の中でも 100 °C 以上の中温度域で比較的高い伝導度を示したイミダゾール-コハク酸塩(図 1:  $n = 2$ )について、構成分子のダイナミクスを調べるため、結晶構造の温度依存性を調査しました。その結果、80 °C 以上で構造転移を示し、イミダゾール分子の配向が無秩序化することを見出しました。この分子配向の無秩序化はイミダゾールの分子平面上で生じており、平面内回転運動の活性化が起こっていると考えられます(図 2 右)。

興味深いことに、プロトン伝導度測定の結果から、本物質のプロトン伝導度が 80 °C 以上から顕著に増大することが示されています。プロトン伝導度の増大と分子運動の活性化がともに 80 °C 以上で生じること、さらに、イミダゾール分子運動の回転方向は水素結合ネットワークと平行であり、面内のプロトン伝導を促進する方向と考えられることから、イミダゾール分子運動が本物質の無水プロトン伝導を促進していると考えられます。

無水有機プロトン伝導体の結晶構造中で分子運動の効果を含めた伝導機構の理解は未だなされておらず、今回の成果は無水プロトン伝導の実現に構成分子の「静的な」配列構造と「動的な」運動性の両方が重要な役割を果たすことを示した非常に興味深い結果です。[4] 今後、理論研究者との共同研究によるプロトン移動ポテンシャルの計算や、中性子準弾性散乱実験による分子運動とプロトン伝導の相関のさらなる調査を行う予定です。

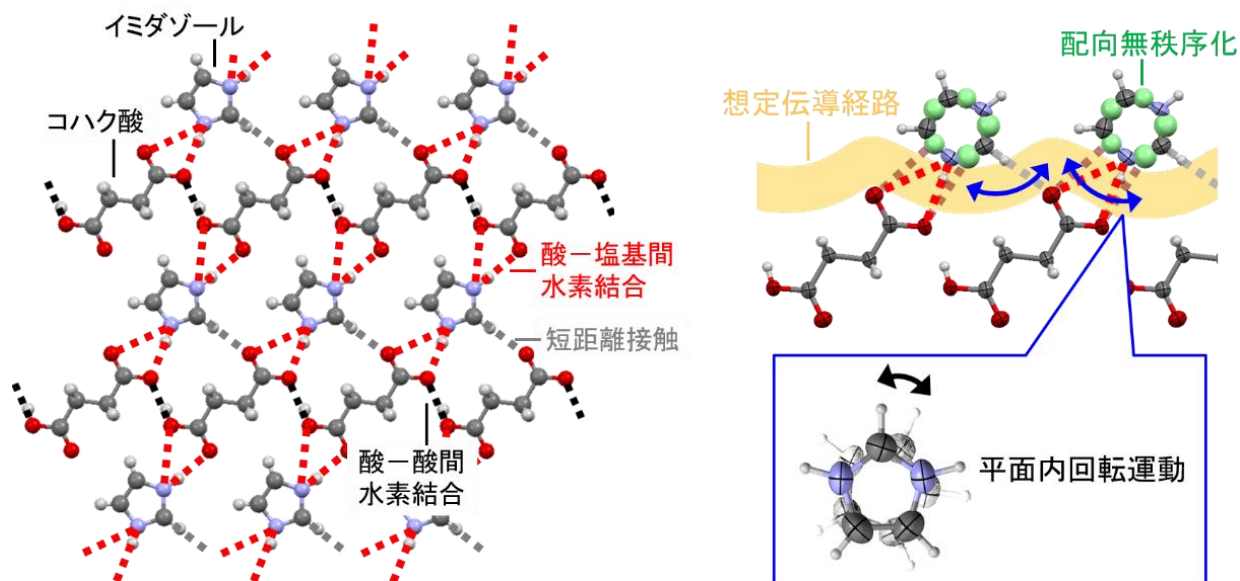


図2. イミダゾール-コハク酸塩の(左) 室温における結晶構造中の水素結合ネットワークと(右) 高温(> 80 °C)におけるイミダゾール分子の配向無秩序化と平面内回転運動

最後に、研究遂行にあたり、数多くの貴重なご助言とご指導をいただきました森初果 教授に深く御礼申し上げます。また、物性研究所の出倉駿 特任助教、上田顕 元助教(現 熊本大学 准教授)、藤野智子 助教、金沢大学の水野元博 教授、井田朋智 准教授、分子科学研究所・機器センターの方々にも大変お世話になりました。この場をお借りして感謝申し上げます。

- [1] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, and M. M. Pilley, *Cryst. Growth Des.*, **1**, 29 (2001).
- [2] K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, and E. Markiewicz, *J. Power Sources*, **173**, 800 (2007).
- [3] Y. Sunairi, A. Ueda, J. Yoshida, K. Suzuki, and H. Mori, *J. Phys. Chem C*, **122**, 11623 (2018).
- [4] Y. Sunairi, S. Dekura, A. Ueda, T. Ida, M. Mizuno, and H. Mori, *submitted*.