

[(NH₄)_{1-x}Rb_x]₃H(SO₄)₂における ¹H スピナー格子緩和とプロトン拡散

(産総研計測フロンティア) 尾身 洋典、鈴木 浩一、○林 繁信

【序】 CsHSO₄に代表される無機固体酸塩は中温作動形燃料電池用固体電解質の有力な候補として注目されている[1]。無機固体酸塩では、水素結合ネットワークが形成されており、プロトンの移動がこのネットワークを介して行われる。このため、無機固体酸塩を電解質として用いることにより、加湿システムが不要となり、無加湿の状態、かつ 100°C以上の温度領域で燃料電池を運転することが可能となる。一般に MHAO₄や M₃H(AO₄)₂ (M = Rb, Cs, NH₄; A = S, Se) 等の無機固体酸塩は「超プロトン伝導相」へ相転移することにより、高いプロトン伝導性 (10⁻³ ~ 10⁻² S cm⁻¹) を示すことが知られている。しかし、プロトンの拡散については、伝導度測定のようなマクロな物性の研究がほとんどであり、原子、分子レベルのミクロな研究はあまり行われておらず、プロトンの拡散メカニズムは明らかにされていない。これまで、我々のグループでは、いくつかの無機固体酸塩について固体 NMR を用いた研究を行い、プロトン伝導機構を微視的に明らかにし、無機固体酸塩のプロトン拡散を支配しているのは無機陰イオンの回転であることを報告してきた[2-3]。

化学式 M₃H(AO₄)₂ で表されるゼロ次元水素結合系無機固体酸塩では、室温相において2つの AO₄四面体が水素結合によって結び付けられ、孤立した 2 量体 [AO₄-H...AO₄]³⁻を形成している。この M₃H(AO₄)₂ 無機固体酸塩では、CsHSO₄に比べ AO₄ 当たりの水素結合数が少ないため、AO₄ 四面体の回転がより容易に起こると期待される。硫酸塩 (A = S) では、NH₄ 及び Rb 塩において超プロトン伝導相へ転移することが報告されている。この2つの化合物の室温相の構造は同形であり、[(NH₄)_{1-x}Rb_x]₃H(SO₄)₂ では x を 0 から 1 まで連続して変えることができる。このため、[(NH₄)_{1-x}Rb_x]₃H(SO₄)₂ は NH₄ イオンと Rb イオンの置換がプロトン伝導に及ぼす効果を調べるのに適した系である。

我々は、以前に、[(NH₄)_{1-x}Rb_x]₃H(SO₄)₂ における ¹H NMR スペクトルの温度変化について報告した[4]。今回、この系における ¹H スピナー格子緩和時間 (T₁) の温度依存性を測定・解析し、¹H の緩和機構やプロトン拡散メカニズムについて検討を行ったので報告する。

【実験】 試料は、(NH₄)₂SO₄、Rb₂SO₄、H₂SO₄ を含む水溶液から溶媒をゆっくり蒸発させることにより結晶化させた。¹H スピナー格子緩和時間 (T₁) 測定には、試料を真空乾燥後、He ガスとともにガラス試料管に封入したものを用いた。測定は、Bruker ASX200 (測定周波数 200.13 MHz)、および Minispec mq20 (19.65 MHz) を用いた。

【結果と考察】 図 1 に、[(NH₄)_{1-x}Rb_x]₃H(SO₄)₂ における ¹H スピナー格子緩和時間 (T₁) の温度依存性を示した。試料温度を上昇させながら、200.13 MHz で測定した値を示した。x = 0.00 ((NH₄)₃H(SO₄)₂) では、415 K 付近において室温相から超プロトン伝導相である高温相へ転移し、T₁ の値が不連続に変化した。x = 0.06 では 420K 付近で T₁ が不連続に変化した。x = 0.27 では不連続に変化することなく 435K 付近において温度依存性に変化が見られた。x = 0.54 及び x = 0.76 の試料では、T₁ の値がなめらかに変化し、温度依存性から相転

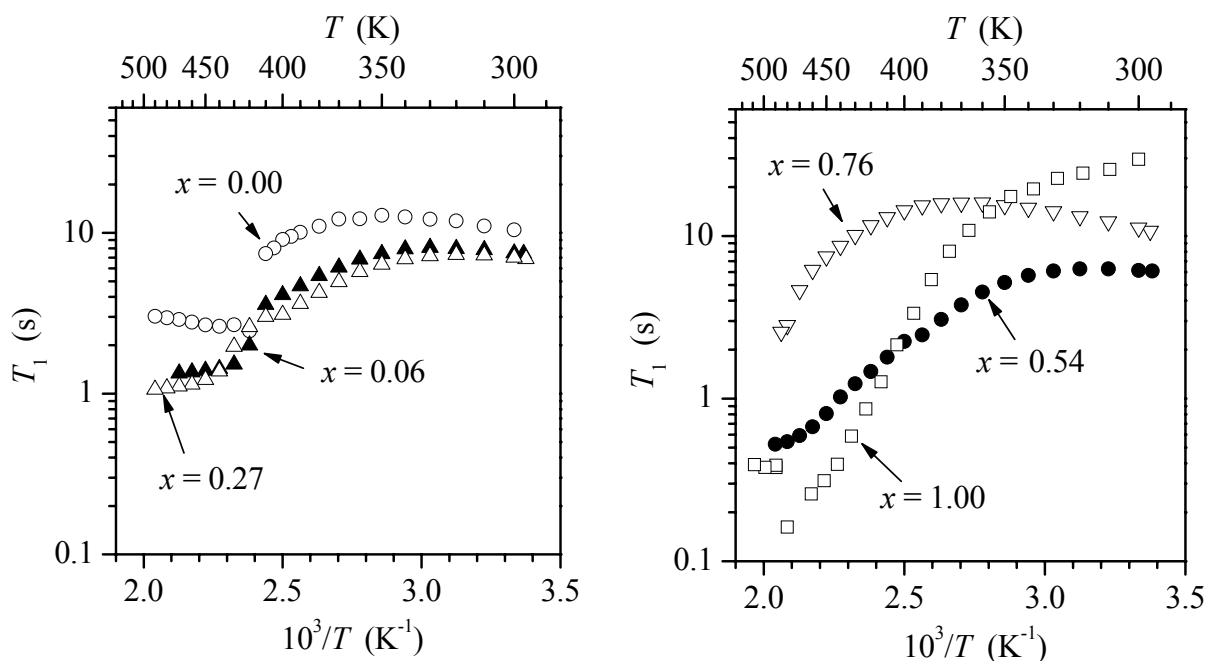


図 1. $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ における ^1H T_1 の温度依存性。測定周波数 200.13 MHz、昇温方向で測定。

移を判別することは困難であった。一方、 $x = 1.00$ ($\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) では、490K で T_1 が不連続に変化し、相転移を示した。

室温相における T_1 は、 $x = 0.57$ 以下では x の増加に伴って短くなる傾向にあったが、 $x = 0.76$ で長くなった。350 K 以下の低温領域では、 $x = 1.00$ が最も長い T_1 を示した。低温領域では、 NH_4 イオンの回転運動が緩和の原因になっていると考えられる。相転移温度が近くなると、温度の上昇に伴い T_1 が短くなった。酸性プロトンのスペクトル線形から酸性プロトンが局所的かつ異方的な運動をしていることが示されており[4]、この運動が緩和の原因になっていると考えられる。

高温相における T_1 が確実に観測されたのは、 $x = 0.00 \sim 0.27$ 及び 1.00 の試料であるが、 x の増加とともに T_1 が短くなる傾向がみられた。高温相では、酸性プロトンの並進拡散運動が起きており[4]、この運動が緩和の原因になっていると考えられる。

本系において、 ^1H は、主に $^1\text{H}-^1\text{H}$ 間および $^1\text{H}-\text{Rb}$ 間の双極子相互作用によって緩和する。当日は、高温相（超プロトン伝導相）における緩和時間を解析して得た酸性プロトンの平均滞在時間、さらに、それから見積もったマクロなプロトン伝導度の値についても報告する。

【参考文献】

- [1] S. M. Haile *et al.*, *Nature*, **410**, 910 (2001).
- [2] S. Hayashi and M. Mizuno, *Solid State Ionics*, **171**, 289 (2004).
- [3] K. Suzuki and S. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **73**, 24305 (2006).
- [4] 尾身洋典、林 繁信、第 32 回固体イオニクス討論会 (2006).