

[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>]<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の室温相における  
<sup>1</sup>H 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\*、千葉工大\*\*) ○林 繁信\*、尾身 洋典\*\*

【序】 CsHSO<sub>4</sub> 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。一般に MHAO<sub>4</sub> や M<sub>3</sub>H(AO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; 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<sup>-3</sup> ~ 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>) を示すことが知られている。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 M<sub>3</sub>H(AO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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 AO<sub>4</sub> 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 [AO<sub>4</sub>-H...AO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> を形成している。硫酸塩 (A = S) では、NH<sub>4</sub> 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、[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>]<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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、[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>]<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は、NH<sub>4</sub> と Rb 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、[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>]<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> における <sup>1</sup>H NMR スペクトルの温度変化について報告した[4]。高温相では、酸性プロトンも NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンも並進拡散運動をしていることが示された。一方、室温相では、<sup>1</sup>H NMR スペクトルの線形は、酸性プロトンが非常に速い異方的かつ局所的な運動をしており、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが遅い並進拡散運動をし始めていることを示した。しかし、スペクトルからは酸性プロトンの並進拡散について知見が得られなかった。ところが、回転座標系における <sup>1</sup>H スピナー格子緩和時間 ( $T_{1\rho}$ ) の測定を行ったところ、酸性プロトンの並進拡散が起きていることを観測できた[5]。

今回、[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>]<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) の <sup>1</sup>H  $T_{1\rho}$  の  $x$  依存性を測定し、室温相におけるプロトンの運動を調べた。酸性プロトンの並進拡散運動のみならず、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの並進拡散運動も  $T_{1\rho}$  に影響していることがわかった。

【実験】 試料は、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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。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 NMR 測定に用いた。回転座標系における <sup>1</sup>H スピナー格子緩和時間 ( $T_{1\rho}$ ) 測定には、Bruker ASX200 (測定周波数 200.13 MHz) を用いた。スピロックパルスの強度は 51 kHz であった。

【結果と考察】 <sup>1</sup>H NMR スペクトルには、酸性プロトンと NH<sub>4</sub><sup>+</sup>プロトンが別個に観測され、両者の間のプロトン交換が非常に遅いことが示された。酸性プロトンと NH<sub>4</sub><sup>+</sup>プロトン、それぞれについて緩和曲線を測定し、各  $T_{1\rho}$  値を求めた。それぞれ指数関数的減衰を示し、単一成

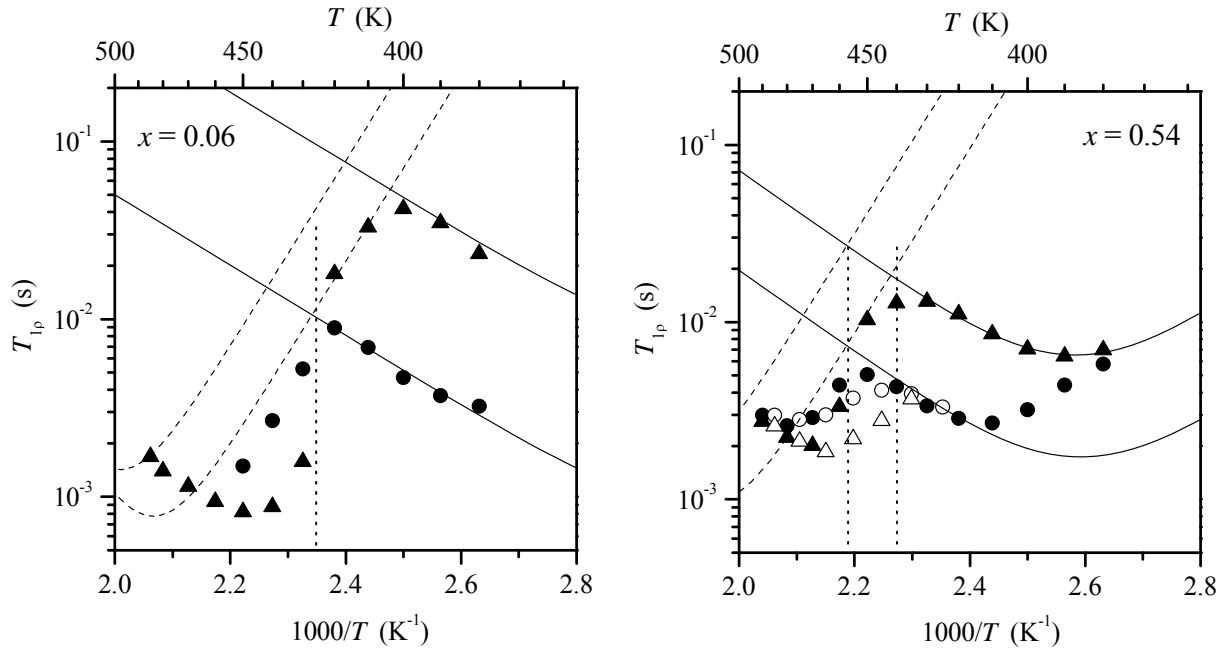


Fig. 1.  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  ( $x = 0.06, 0.54$ )における  $^1\text{H}$   $T_{1p}$ と室温相における計算結果。▲, △:  $\text{NH}_4^+$ プロトン、●, ○: 酸性プロトン。▲, ●は昇温過程、△, ○は降温過程で測定。垂直の点線は相転移点を示す。2本ある場合は、高温側が昇温過程、低温側が降温過程に対応している。実線は酸性プロトンの並進拡散による緩和、破線は  $\text{NH}_4^+$ イオンの並進拡散による緩和の計算値を示す。

分であった。酸性プロトンと  $\text{NH}_4^+$ プロトンは異なる  $T_{1p}$ 値を示し、温度依存性も異なっていた。Fig. 1に、 $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  ( $x = 0.06, 0.54$ ) の  $T_{1p}$ の温度依存性を示した。 $x = 0.54, 0.76$ では、 $T_{1p}$ が室温相領域で極小を示した。一方、 $x = 0.00 \sim 0.27$ では、温度上昇とともに  $T_{1p}$ が増加する傾向が見られた。これらの領域では、酸性プロトンの並進拡散によって緩和していると考えられる。室温相から高温相への転移点近傍になると、 $\text{NH}_4^+$ プロトンの  $T_{1p}$ が温度上昇とともに減少する傾向が見られた。酸性プロトンにはその傾向は見られなかった。これらの傾向は、 $\text{NH}_4^+$ イオンの並進拡散によって生じたものと考えられる。図中に示した線は理論式でフィッティングした結果である。解析結果から、酸性プロトンおよび  $\text{NH}_4^+$ イオンの平均滞在時間を得、さらに、それからマクロな電気伝導度への寄与を見積もった。

#### 【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] H. Omi, K. Suzuki, and S. Hayashi, *Solid State Ionics*, **179**, 599 (2008.07).
- [5] 林 繁信、尾身 洋典、日本化学会第 88 春季年会 (2007).