

3A01

^1H NMR による無機固体酸塩 $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ の プロトンダイナミクス

(千葉工大¹・産総研 計測フロンティア²) ○尾身洋典¹, 林繁信²

【序】 CsHSO_4 などに代表される無機固体酸塩では、 AO_4 型の四面体イオン($\text{A} = \text{S}, \text{P}$)が水素結合のネットワークを形成しており、プロトンの移動がその水素結合ネットワークを介して行われる。また、一般に MHAO_4 や $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{A} = \text{S}, \text{Se}$) 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、高いイオン伝導性($10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)を示すことが知られている。これらの物質は、無加湿の状態で、かつ 100°C 以上の温度において高いプロトン伝導性を示すために中温作動型燃料電池の固体電解質の有力な候補として注目されている[1]。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。我々のグループでは、これまでに幾つかの硫酸塩や硫酸-リン酸混合塩について固体 NMR を用いた研究を行い、 SO_4 (PO_4)四面体の回転運動が、水素結合ネットワーク上のプロトン拡散における律速過程であることを報告した[2, 3]。さらに、無機固体酸塩 $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ において、隣接した二つの PO_4 四面体をつなぐ水素結合が、隣接した SO_4 四面体をつなぐ水素結合や、 PO_4 四面体と SO_4 四面体をつなぐ水素結合よりも強く、その結果、 SO_4 四面体の回転運動が、 PO_4 四面体の回転運動よりも起こりやすいことを報告した[4]。

今回、結晶中における S と P の組成比が、 $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ とは異なる $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ のプロトンダイナミクスを調べるために、 $x = 0.4$ の $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ を調製し、熱分析および ^1H NMR スペクトル、スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定を行った。

【実験】試料は、 Cs_2CO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 を $\text{Cs} : \text{S} : \text{P}$ のモル比が $1 : 0.8 : 0.2$ となるように混合し、その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。粉末 X 線回折測定には、Rigaku MiniFlex 回折計を用いた。熱分析には、Rigaku Thermo Flex TG 8120 および Thermo Plus DSC 8230 を用いた。 ^1H NMR スペクトル、およびスピン-格子緩和時間測定には、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 製 ASX200 (共鳴周波数 200.13 MHz) を用いた。

【結果と考察】得られた試料の粉末 X 線回折パターンは、結晶構造から予想されるパターンと良く一致しており、目的とする試料が出来ていることが確かめられた。

DSC 測定の結果、昇温過程では、 403 K に高温相への転移によるものと考えられる熱異常が観測された。これは、 $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の場合と比べて、約 5 K 低い温度であった。この転移は、降温過程では、約 20 K の過冷却を示した。

Fig. 1 に、昇温方向での測定における $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ ($x = 0.4$) の ^1H static NMR スペクトルを示す。室温付近において、非常にブロードな信号と、信号強度の小さいシャ-

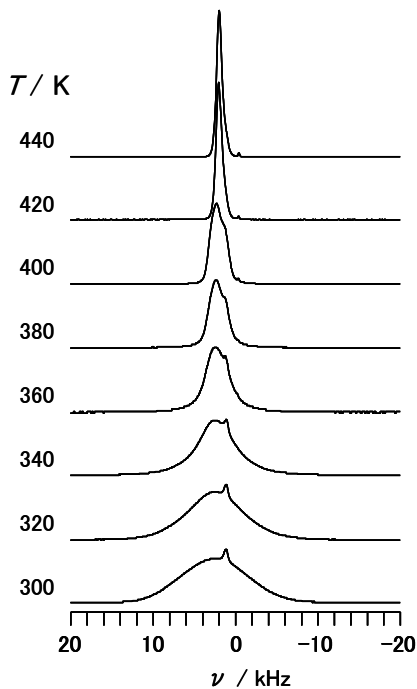


Fig. 1. ^1H static NMR spectra of $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_{2.4}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.6}$.

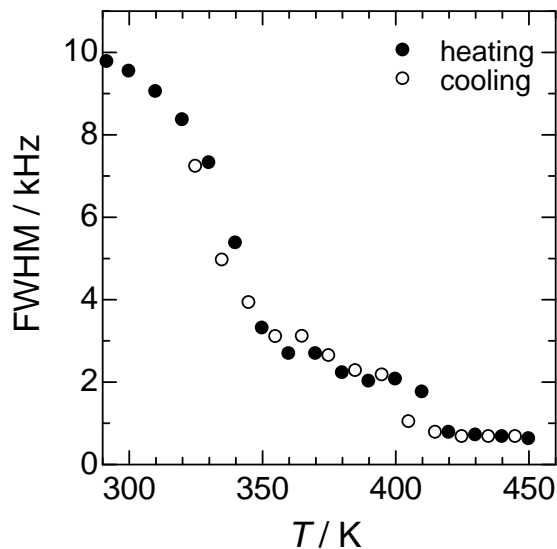


Fig. 2. Temperature dependence of the full width at half maximum (FWHM) in ^1H static NMR spectra of $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_{2.4}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.6}$.

ブな信号が重なって観測された。ブロードな信号は $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ の酸性プロトンによるものと考えられる。6 ppm (1.2 kHz) 付近のシャープな信号は、物理吸着した水によるものであり、この吸着水は 400 K 程度まで加熱しても、完全には脱離しないと考えられる。温度が上昇するにつれて、酸性プロトンのブロードな信号は、線形が徐々にシャープになった。さらに、410 K より高温では、線形が非常に鋭くなった。これは、超プロトン伝導相への転移によるものだと考えられる。

Fig. 2 に、 $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ ($x = 0.4$) における ^1H static NMR スペクトルの線幅の温度依存性を示す。室温付近では、10 kHz 程度の線幅を示した。温度の上昇とともに、線幅が徐々に小さくなり、320 K 付近から急激に減少している。また、400 K 付近では 2 kHz 程度の線幅を示した。この急激な線幅の減少は、温度上昇に伴い運動によるスペクトルの尖鋭化が起こったためと考えられる。さらに、410 K 付近では、超プロトン伝導相への転移による線幅の不連続な減少がみられた。高温相における線幅は、非常に小さく、0.7 kHz 程度となっており、このことから、高温相では、プロトンの並進拡散が起こっていると考えられる。線幅の温度依存性には、わずかにヒステリシスがあり、降温方向の測定では、昇温方向よりも 5 K 程度低い温度において、線幅の不連続な変化がみられた。

参考文献

- [1] S. M. Haile *et al.*, *Nature*, **410**, 910 (2001).
- [2] S. Hayashi and M. Mizuno, *Solid State Ionics*, **176**, 745 (2005).
- [3] K. Suzuki and S. Hayashi, *Solid State Ionics*, **177**, 2873 (2006).
- [4] H. Omi, K. Suzuki and S. Hayashi, *Solid State Ionics*, **178**, 1493 (2007).