

$^1\text{H}$  MAS NMR による無機固体酸塩 $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ における

## プロトン拡散

(千葉工大工<sup>1</sup>・産総研計測フロンティア<sup>2</sup>) ○尾身洋典<sup>1</sup>, 林繁信<sup>2</sup>

【序】 $\text{CsHSO}_4$ などに代表される無機固体酸塩は、無加湿の状態で、かつ $100^\circ\text{C}$ 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]。一般に $\text{MHAO}_4$ 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。無機固体酸塩では、 $\text{AO}_4$ 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。これまで、我々のグループでは、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、プロトン伝導機構を微視的に明らかにし、 $\text{SO}_4$  ( $\text{PO}_4$ )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]。また、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  $\text{PO}_4$  四面体をつなぐ水素結合が、隣接した  $\text{SO}_4$  四面体をつなぐ水素結合や、 $\text{PO}_4$  四面体と  $\text{SO}_4$  四面体とをつなぐ水素結合よりも強く、その結果、 $\text{SO}_4$  四面体の回転運動が、 $\text{PO}_4$  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]。

超プロトン伝導相への相転移は、 $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ とは結晶中における S と P の組成比が異なる  $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ においても起こることが報告されている。今回、この  $\beta$  塩における水素結合ネットワーク上のプロトン拡散を支配する水素結合について調べるために、 $x = 0.4$  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、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルの温度変化の測定を行った。

【実験】試料は、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ を Cs : S : 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。熱分析には、Rigaku Thermo Flex TG 8120 および Thermo Plus DSC 8230 を用いた。NMR 測定には、 $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$ の粉末試料を 350 K, 真空排気下で加熱乾燥させたものを用いた。 $^1\text{H}$  MAS NMR の測定は、Bruker ASX400 分光計 (共鳴周波数 400.13 MHz) を用い、190 – 340 K の温度範囲で行った。

【結果と考察】DSC 測定の結果、昇温過程では、408 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、 $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の場合とほぼ同じ温度であった。この転移は、降温過程では、約 25 K の過冷却を示した。

Fig. 1 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  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルの温度変化を示す。12 ppm 付近に酸性プロトンに対応するブロードな信号が観測された。低温では、酸性プロトンに対応する信号が、複雑な線形を示しており、複数の信号が重なり合っていると考えられる。温度が上昇するにつれて徐々にそれぞれの信号が区別できなくなる。280 K

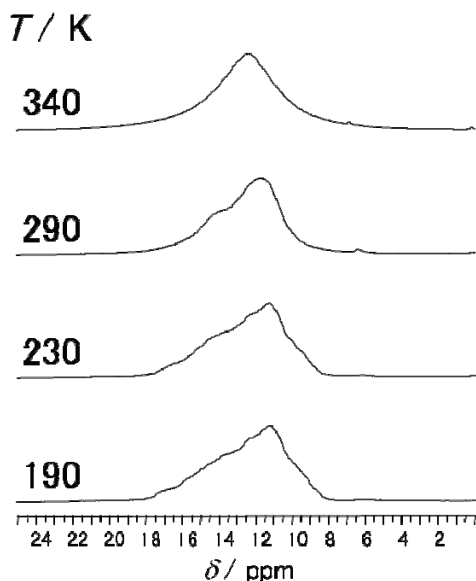


Fig. 1.  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra of  $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_{2.4}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.6}$ .

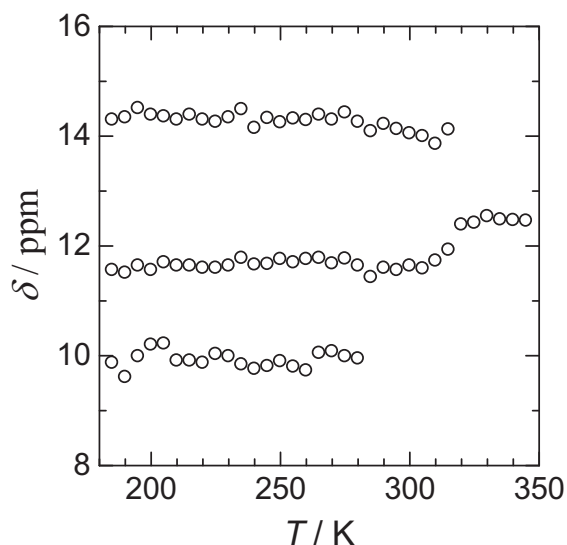


Fig. 2. Temperature dependence of  $^1\text{H}$  chemical shift of the acidic protons in  $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_{2.4}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.6}$ .

より低温では、約 10 ppm および 14 ppm に shoulder が観測される。高温にすると、高磁場側の shoulder が徐々に消失し、さらに温度を上げると低磁場側の shoulder も見えなくなり、320 K より高温では酸性プロトンに対応する信号を 1 つの成分として表すことができるようになる。

$\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$  の室温相において、酸性プロトンに対して 3 つの非等価なサイトが報告されている。温度変化に伴うスペクトルの線形の変化は、温度の上昇により、水素結合が切断され、この 3 つの非等価なサイトの酸性プロトン同士の交換が起こるためだと考えられる。そこで、スペクトルの線形の変化を化学交換によるものと仮定し、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルの Fitting を行った。

Fig. 2 に Fitting の結果得られた各成分の化学シフトの温度変化を示す。280 K より低温では、3 つの成分で表すことができるが、280 K より高温では、高磁場側の成分が、他の成分と区別できなくなった。320 K より高温では、低磁場側の成分も区別ができなくなり、1 つの成分で表すことができた。この温度変化から  $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2[\text{H}_{2-x}(\text{S}_x\text{P}_{1-x})\text{O}_4]$  において P-O-H-O-P 水素結合の方が、P-O-H-O-S や S-O-H-O-S 水素結合よりも切断されにくいと考えられる。

#### 【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).