

(産総研) ○水野 正城・林 繁信

【序】 $\text{MH}(\text{AO}_4)$ 、 $\text{MH}_3(\text{AO}_4)_2$ 、 $\text{MH}_4(\text{AO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$)の組成を持つ一群の無機固体酸は結晶中で四面体イオン AO_4^{2-} が水素結合ネットワークを形成している。これらの化合物は、高温相において高いプロトン伝導を示すことでよく知られている（スーパープロトニック状態）。四面体イオンの回転運動がプロトン伝導を助けていると考えられる。この高いプロトン伝導性によりこれらの化合物は燃料電池の電解質層の有力な材料として注目されている。我々は、固体NMRを用いて無機固体酸におけるプロトン伝導の機構および速さを調べている。この中で最も基本的な組成を持つ CsHSO_4 のII相におけるプロトン伝導機構については既に発表した¹⁾。今回は、混合組成を持ち比較的低温でも高いプロトン伝導を示すことが知られている $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ について調べた。

【方法】 等モル量の硫酸セシウム(CsSO_4)とリン酸(H_3PO_4)を水に溶かした後、温風にさらして蒸発濃縮した。その後、278 Kまで冷却して結晶化させ、無色の柱状結晶を得た。

粉末X線回折測定にはリガクMini Flex、示差走査熱量測定にはリガクDSC8230を用いた。 ^1H NMR測定にはブルカーASX200 (共鳴周波数 200 MHz) 及びブルカーmq20 (同 20 MHz)を用いた。

【結果】 粉末X線回折パターンは文献データ²⁾とよく一致した。結晶系は単斜晶系に属す。図1に、示差走査熱量測定の結果を示した。昇温中に3つの吸熱ピークが観測され、相転移の存在が示された。吸熱ピークの温度は、それぞれ、360 K ($\Delta E = -5.7 \text{ J/g}$)、380 K (-29.2 J/g)、412 K (-0.7 J/g)であった。これらの相転移を経て高温相になった試料は、温度を153 Kまで下げても相転移が観測されず、高温相が低温まで維持された。しかし、室温で24時間以上放置すると元の室温相にもどった。また、融解温度は505 Kであった。

^1H NMRスペクトルの温度変化の様子を図2に示した。測定にはソリッドエコー法を用いた。 ^1H スペクトルは温度の上昇とともに尖鋭化した。線幅は220 K以下では約13.5 kHzでほぼ一定の値を示し、230 Kから減少を始めた。300 Kのスペクトルでは線幅の狭い成分と広い成分が共存しており、運動の速さの異なる成分が混在していることを示した。運動の速い成分は300 Kですでに尖鋭

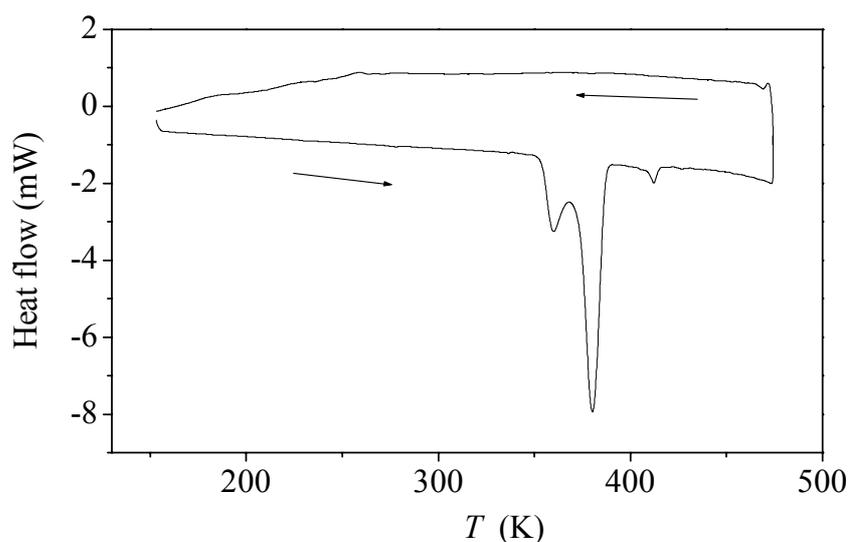


図1. 示差走査熱量測定 (153~473 K, 5 K/min)

化しているが、遅い成分はまだ双極子相互作用による線幅が残っている。370 Kでは線幅が約2 kHzであるが、380 K付近の相転移により線幅はさらに減少し、390 K以上では約0.9 kHzとなった。

スペクトルの二次モーメントは、200 K以下で27 kHz²であった。結晶構造から計算した2次モーメントは19 kHz²で、実測と比べると小さいが、SO₄やPO₄の回転運動やプロトンの並進拡散運動が起きていないことを示している。一方、高温相における2次モーメントは0.23 kHz²であり、SO₄やPO₄の回転運動だけでなく、プロトンの並進拡散運動が起きていることを示している。

¹Hのスピン-格子緩和時間T₁の温度変化を図3に示した。白丸は200 MHzでのT₁値であるが、270 K付近で温度依存性が変化し、その温度付近で緩和機構が変わっていると考えられる。20 MHzで測定したT₁は380 K付近で最小値を示し、相変化に伴う不連続性は観測されなかった。

290 K以上で測定した200 MHzと20 MHzのT₁値をBPP式で解析しようと試みたが、磁場依存性が共鳴周波数の2乗より小さかった。このため、相関時間にlog-normalの分布を入れて解析を行い、 $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ s、 $E_a = 36$ kJ/molの値を得た。¹Hスペクトルでも2成分以上の存在が示されており、単一成分の運動ではないと考えられる。

- 1) 水野、林：日本化学会第83春季年会(2003).
- 2) C. R. I. Chisholm and S. M. Haile, *Acta Cryst. B* 55 (1999) 937.

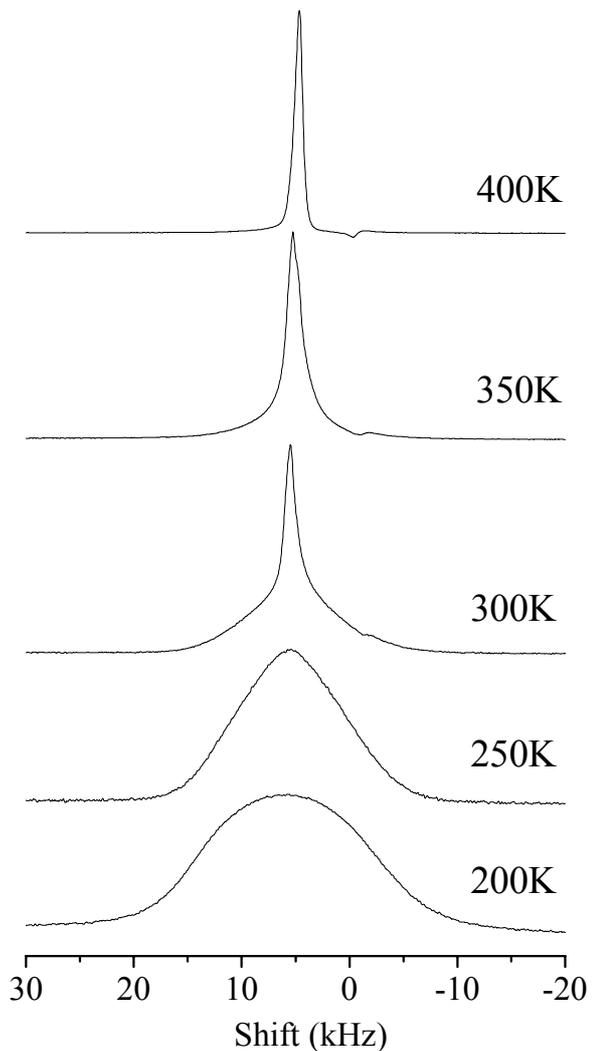


図2. ¹H NMR スペクトルの温度変化

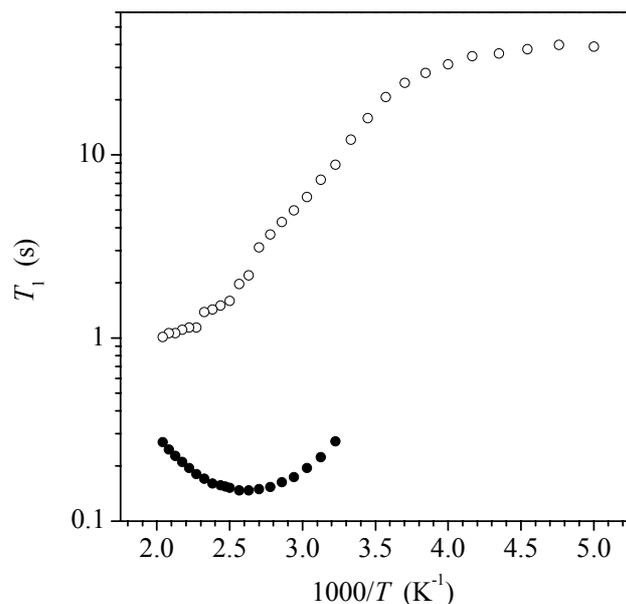


図3. ¹H の T₁ の温度変化 (○ : 200 MHz、● : 20 MHz)