

リン酸二水素セシウムの結晶構造とプロトン伝導性

(広島大院理) ○山根庸平・大木寛・山田康治・奥田勉

【序】

CsH_2PO_4 (CDP)は低温では H_2PO_4^- が 2 次的に水素結合で結ばれた構造をもち、154 K で強誘電—常誘電相転移を起こすことが知られ、種々な研究がなされてきた。一方、高温では 504 K で単斜晶系($P2_1/m$)から立方晶系($Pm\bar{3}m$)へ相転移し、同時に伝導度が 3 桁以上増加することが報告されている^{1), 2)}。本研究では、常誘電相から立方晶系への相転移変化を X 線回折、固体 NMR 等の手法で観測し、水素結合に関する情報やプロトン伝導機構について検討した。

【実験】

CDP は原料に Cs_2CO_3 , H_3PO_4 を用い、水溶液から徐々に水を蒸発させることにより単結晶として析出させた。X 線、DSC、伝導度、 ^1H , ^{31}P NMR スペクトルの各測定はよく乾燥した粉末試料用い、室温から 520 K の温度範囲で行なった。立方晶プロトン伝導相は開放雰囲気下で脱水分解するため、各測定は密閉系で行なった。また、単結晶試料を用いた ^{31}P NMR スペクトル測定では、磁場に対する角度依存性(回転パターン)と温度依存性を測定した。

【結果と考察】

粉末 X 線回折測定の結果、CDP は報告通り CsCl 型構造をもつ立方晶に転移することが分かった。Fig.2 と Fig.3 に ^1H と ^{31}P NMR スペクトルの温度変化(昇温と降温過程)をそれぞれ示す。スペクトルは共に 504K の相転移を境に急激に尖鋭化した。

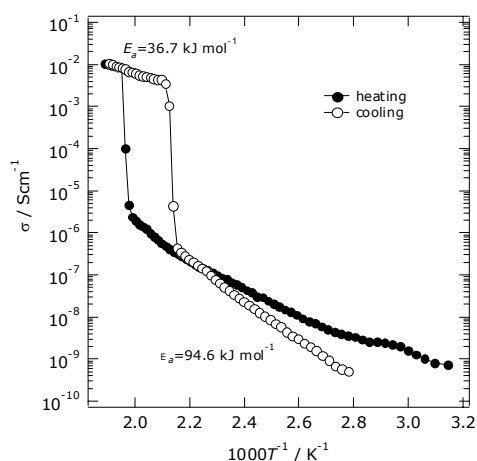
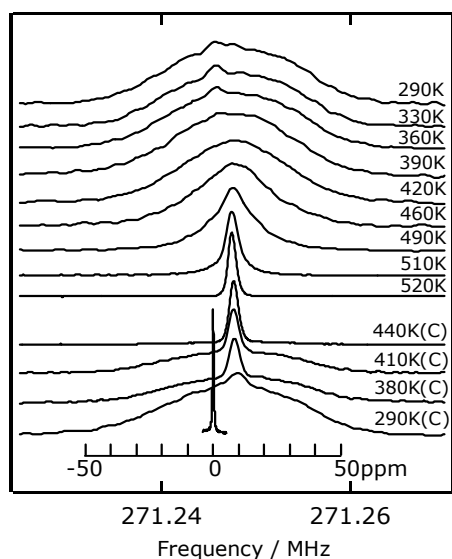
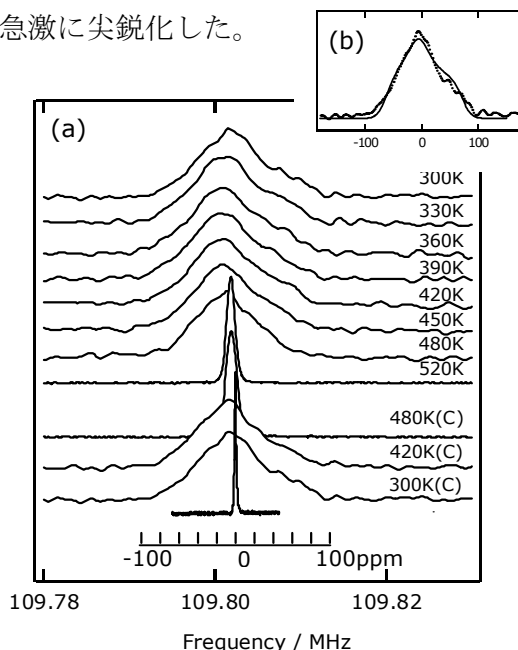


Fig.1. Temperature dependence of ionic conductivity in CDP.

Fig.2. Temperature dependence of ^1H NMR spectra in CDP. H_2O was used as a chemical shift standard.Fig.3. Temperature dependence of ^{31}P NMR spectra in CDP. H_3PO_4 was used as a chemical shift standard.

^1H NMR スペクトルの高いケミカルシフトは立方晶のイオン伝導相においても強い水素結合を形成していることを示している。常誘電相での ^{31}P NMR はシミュレーションの結果 H_2PO_4^- に相当する非対称定数の大きな化学シフトの異方性を示した。立方晶では化学シフトの異方性は消失し、NMR のタイムスケールより速い速度で PO_4 が再配向する動的な無秩序状態であることを示している。リードベルト解析や最大エントロピー法(MEM)によると、 CsH_2PO_4 は CsCl 型構造で PO_4 がその体心の位置に存在している。考えられる PO_4 グループの配向モデルの一つを Fig.4 に示す。

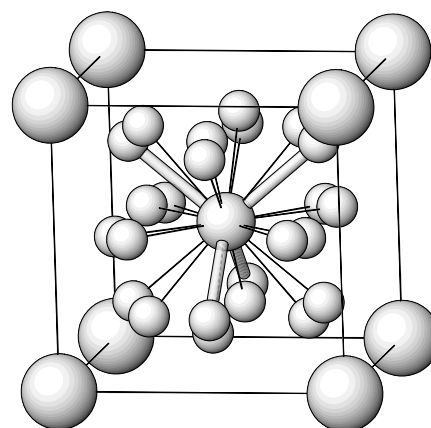


Fig.4. Crystal structure of CDP cubic phase.

酸素は空間群 $Pm\bar{3}m$ の $24I(m)$ の 24 個のサイトに占有数 1/6 で分布しており、 PO_4 には 6 種類の配向が存在する。 PO_4 はこれらの状態間を再配向し、付随する H は αAgI の Ag ケージと同様なサイトを占有していると考えられる。

一方、単結晶試料を用いた ^{31}P NMR スペクトルでは化学シフトの異方性による回転パターンが観測できた(Fig.5)。角度によっては重なり合っているが、強度の等しい 2 本のピークがあり、2 つの異なった化学シフトテンソルの存在を示した。X 線を用いた単結晶構造解析によると、P 原子は単斜晶系で空間群($P2_1/m$)の鏡面上に存在することから、1 種類の化学シフトテンソルのみが期待される。また、分裂したピークは 480 K 付近から一本のピークへと融合していくことが観測できた。水素結合 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ の水素の位置に局所的な乱れがあり、 ^{31}P NMR の化学シフトに反映されていると考えられる。報告のある重水素化物の常誘電相で ^{31}P NMR にはこのような分裂や融合はなく、 $\text{O}-\text{H(D)}\cdots\text{O}$ の水素結合の形態が水素化物と重水素化物で大きく異なることが予想される。

当日は、重水素化物についても各種測定結果を報告する予定である。

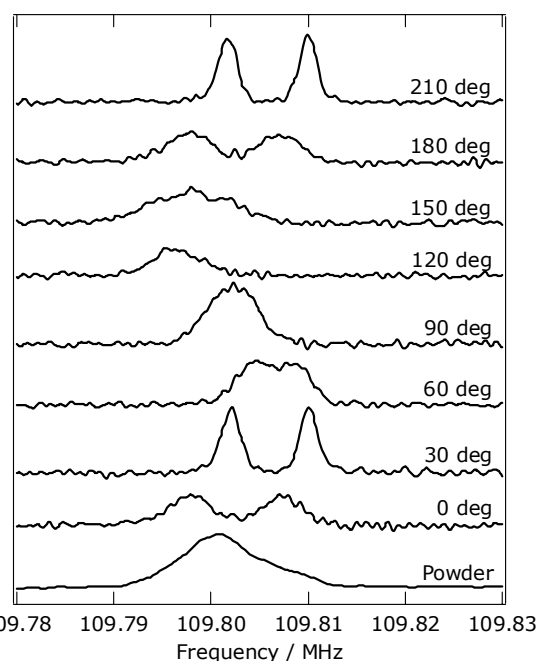


Fig.5. Angular dependence of the ^{31}P NMR spectra in CDP single crystal at room temperature.

◎参考文献

- 1) A. I. Baranov, V.P. Khiznochenko and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics*, 100, 135, (1989)
- 2) W. Bronowska, *J. Chem. Phys.* 114, 611, (2001)
- 3) R. Blinc, B. Zeks, A. Levstik, C. Filipic, J. Slak, M. Burgas and I. Zupancic, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 231, (1979)