

2A12 無機固体酸塩 CsHSO₄ の II 相における ¹H 緩和とプロトンダイナミクス

(産総研計測フロンティア) ○ 林 繁信, 水野正城

【序】 CsHSO₄ を初めとする無機固体酸塩では、AO₄ 型の四面体イオンが水素結合のネットワークを形成している。これらの物質は、水分を含まず、かつ 100°C 以上の高温で高いプロトン伝導を示すことから、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。無機固体酸塩では、AO₄ 四面体イオンの回転運動と水素結合上で 2 つの AO₄ 四面体イオン間でプロトンを受け渡しする運動の 2 つが起きることによってプロトンが拡散すると考えられる。我々は以前に、CsHSO₄ の II 相および I 相におけるプロトンの拡散運動を ¹H NMR を用いて調べ報告した¹⁻³⁾。いずれの相においても SO₄ イオンの回転運動がプロトン拡散の律速過程であることが示された。さらに、II 相においては ¹H スピン - 格子時間 (T_1) の測定結果から SO₄ イオンの回転運動より速い運動が起きていることが示唆された。ところが、緩和機構が解明できず解析することができなかった。そこで、本報告では、II 相における ¹H スピン - 格子緩和時間の磁場依存性を測定し、 T_1 の温度および磁場依存性から緩和機構について検討を加えた。さらに、 T_1 の解析から II 相におけるプロトンのダイナミクスについて考察した。

【実験】 試料は、等モル量の硫酸セシウム (Cs₂SO₄) と硫酸 (H₂SO₄) から合成したものをを用いた。¹H スピン - 格子時間の測定は、ブルカー社 Minispec mq20 (共鳴周波数: 19.65 MHz) をを用いた。

【結果および考察】 Fig. 1 に、II 相における ¹H スピン - 格子緩和時間を示した。緩和曲線は 19.65 MHz (●) では指数関数的減衰を示し単一の緩和時間を与えたが、200.13 MHz (○) では非指数関数的減衰を示し緩和時間に分布があった。200.13 MHz の T_1 値は stretched exponential 関数を用いて決めた値であり¹⁾、19.65 MHz の値より誤差が多い。 T_1 は温度上昇とともに減少傾向を示し、何らかの運動が関与していると考えられる。 T_1 は磁場に依存しているが、磁場の 1/2 乗程度の依存性しかない。

CsHSO₄ における緩和機構として最も大きな寄与を示すのは、¹H-¹H および ¹H-¹³³Cs 間の双極子相互作用であると考えられる。緩和時間は BPP 式を用いて

$$(T_{1d})^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_{HH} \left[\frac{0.5\tau_H}{1 + (0.5\omega_H\tau_H)^2} + \frac{2\tau_H}{1 + (\omega_H\tau_H)^2} \right] + \Delta M_{HCS} \left[\frac{0.5\tau_H}{1 + \{(\omega_H - \omega_{Cs})\tau_H\}^2} + \frac{1.5\tau_H}{1 + (\omega_H\tau_H)^2} + \frac{3\tau_H}{1 + \{(\omega_H + \omega_{Cs})\tau_H\}^2} \right] \quad (1)$$

と表される。ここで、 ΔM_{HH} および ΔM_{HCS} は緩和に寄与する ¹H-¹H および ¹H-¹³³Cs 間の双極子相互作用に起因する二次モーメントである。(1)式では低温側 ($\omega_H\tau_H \gg 1$) において T_1 が磁場の 2 乗 (ω_H^2) に比例するため、全く実験値を説明することができない。

II 相においては、SO₄ 四面体の回転運動 ($E_a = 29$ kJ/mol、 $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-9}$ s) が起きているが¹⁾、この運動に対して(1)式が予想する T_1 は実測値に比べて桁違いに長い。これは運動の速度が非常に遅いためであり、もっと速い別の運動モードが緩和に寄与していると考えられる。

ここで、化学シフトの異方性の緩和への寄与を検討した。実際、結晶構造から予想される ¹H-¹H および ¹H-¹³³Cs 間の双極子相互作用から生じる二次モーメントが 9.2 kHz² であるのに対し、低温における ¹H スペクトルの二次モーメントの実測値が 14.5 kHz² と大きいのは、化学シフトの異方性のためと考えられる¹⁾。運動によって化学シフトの異方性がゆらぐと、緩和時間は

$$\frac{1}{T_{1c}} = \frac{3}{10} \omega_H^2 \delta_{\text{anis}}^2 \left(1 + \frac{\eta_c^2}{3} \right) \frac{\tau_H}{1 + \omega_H^2 \tau_H^2} \quad (2)$$

となる。ここで、 δ_{anis} は化学シフトの異方性の大きさを表す。(2)式から、低温側 ($\omega_H\tau_H \gg 1$)

において T_1 は磁場 (ω_H) に依存せず、高温側 ($\omega_H \tau_H \ll 1$) において T_1 は磁場の2乗 (ω_H^2) に反比例することがわかる。このように、(1)式とは全く異なった磁場依存性を示す。

(1)式 of 双極子相互作用も(2)式 of 化学シフトの異方性も磁場の方向に依存した相互作用である。測定に用いた試料が粉末であるため、 T_1 が結晶の向きに依存して分布を示す。通常の試料では ^1H - ^1H 間の双極子相互作用によって T_1 が平均化されるが、 CsHSO_4 では ^1H - ^1H 間の双極子相互作用が弱いので T_1 に分布が生じる。ところが、 ^1H - ^1H および ^1H - ^{133}Cs 間の双極子相互作用の場合は、 ^1H の周囲に存在するいくつかの ^1H および ^{133}Cs との間に働く多体間の相互作用であるためほとんど異方性がないと考えられる。すなわち、双極子相互作用では T_1 に分布がない。一方、化学シフトの異方性では T_1 に分布があり、(2)式で表すのはその平均値にすぎない。

以上のことを考慮して、(1)式および(2)式を合わせた式

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1d}} + \frac{1}{T_{1c}} \quad (3)$$

で実測値のシミュレーションを行った。その結果を Fig. 1 の線 a1 と線 a2 に示した。運動のパラメータとして、 $E_a = 25 \text{ kJ/mol}$ 、 $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-12} \text{ s}$ が得られた。この運動では結晶構造から計算された二次モーメントの0.45%しか緩和に寄与していないため ^1H スペクトルの線形には全く変化を与えていないと考えられる。線 a1 では双極子相互作用の寄与の方が大きいため T_1 に分布がないことと符合し、線 a2 の方は化学シフトの異方性の寄与がほとんどであるため実測の T_1 に分布があることと一致する。緩和機構から考えて、水素結合上で2つの SO_4 四面体イオン間でプロトンを受け渡しする運動が妥当と考えられる。

19.65 MHz の 340 K 以上の T_1 データがシミュレートされずに残っている。 T_1 に分布がなく、双極子相互作用による緩和と考えられる。これ以上の ^1H の運動モードは考えにくいので、 Cs^+ イオンの局所的な運動と考えられる。(1)式における ^1H - ^{133}Cs 間の双極子相互作用の部分のみを用いてシミュレーションを行った。活性化エネルギー (E_a) は 46 kJ/mol と見積もられた。 T_1 の極小値が得られていないので、 τ_0 には任意性があるが $1.7 \times 10^{-13} \text{ s} \sim 0.5 \times 10^{-13} \text{ s}$ の範囲内である。200.13 MHz の実測 T_1 に対するこの運動の寄与は無視しうるほど小さい。

以上、 CsHSO_4 の II 相におけるプロトンおよび Cs^+ イオンの運動を ^1H スピン - 格子緩和時間の解析から明らかにした。

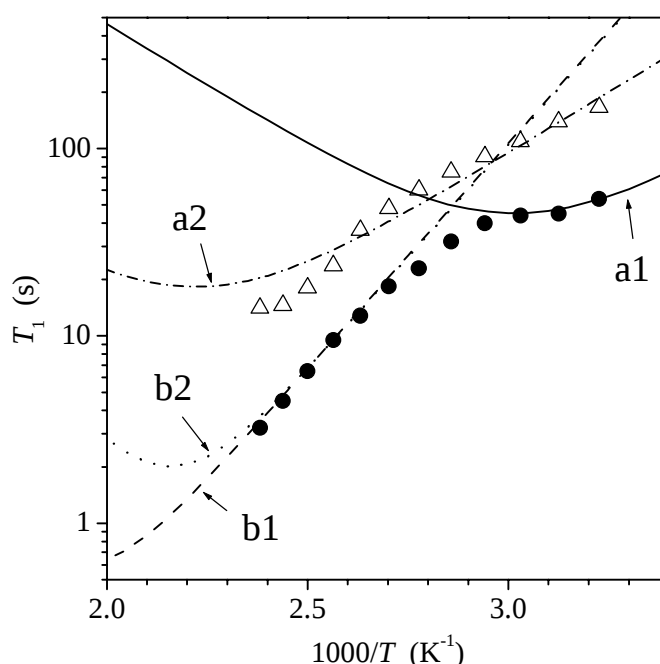


Fig. 1. ^1H spin-lattice relaxation times and their simulated results. Solid circles and open triangles are the observed values at 19.65 and 200.13 MHz, respectively. Line a1 simulates the results at 19.65 MHz below 340 K, while line a2 simulates those at 200.13 MHz. Lines b1 and b2 simulate the data at 19.65 MHz above 360 K.

1) M. Mizuno, S. Hayashi: Solid State Ionics 167 (2004) 317.

2) 林、水野: 日本化学会第 84 春季年会 (2004).

3) S. Hayashi, M. Mizuno: Solid State Ionics, in press (2004).