

## 固体NMRによる無機固体酸 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ における プロトンダイナミクスの研究

(産総研 計測フロンティア) ○鈴木浩一, 林繁信

【序】  $\text{CsHSO}_4$ に代表される無機固体酸は、次世代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]。無機固体酸では、無機アニオンがプロトンを伝達するため加湿が不要である。そのため  $100^\circ\text{C}$ 以上の温度領域で使用することができ、電極反応速度の向上、排熱の有効利用が可能、水分の制御が不要など、燃料電池の性能向上が期待される。我々は、これまでに固体NMRにより無機固体酸である  $\text{CsHSO}_4$  や  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  のプロトン伝導機構を微視的に明らかにしてきた[2-3]。

$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ は、一般式 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}, \text{NH}_4$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ )で表される化合物群に属し、水素結合のゼロ次元ネットワークにより特徴付けられる。その水素結合は、二つの $\text{XO}_4$ 四面体を結び付け、孤立した2量体 $[\text{XO}_4\text{-H}\dots\text{XO}_4]^{2-}$ を形成させる。そのため、これまでは低温相での秩序-無秩序相転移やプロトントンネリングに興味をもたれ、NMRでも多くの研究が行なわれている。しかし高温相におけるプロトンダイナミクスについては、これまであまり研究が行なわれていない。そこで本研究では、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ を取り上げ、プロトンダイナミクスを明らかにするために、示差走査熱量測定DSC、粉末X線回折および $^1\text{H}$  MAS およびstatic NMRスペクトルおよびスピン-格子緩和時間( $T_1$ )測定を行なった。

【実験】 試料は、硫酸ルビジウム( $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ )と硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を化学量論比で含む水溶液から結晶化させた。 $^1\text{H}$  NMR測定には、Bruker製ASX200 (共鳴周波数 200.13 MHz)、ASX400 (400.13 MHz)、MSL400 (400.13 MHz)およびMinispec mq20 分光器(19.65 MHz)を用いた。

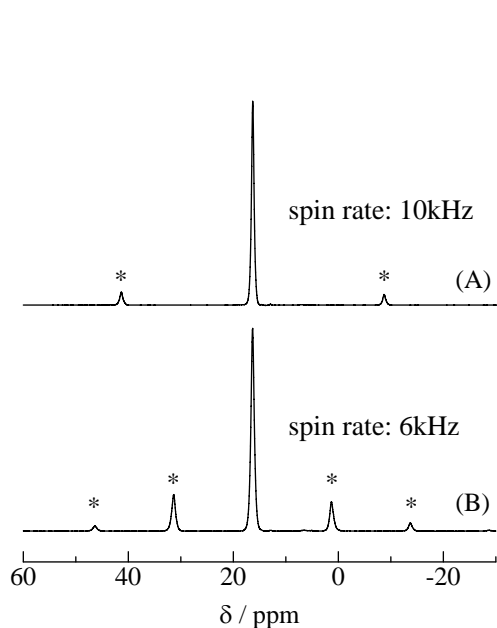


図 1.  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル

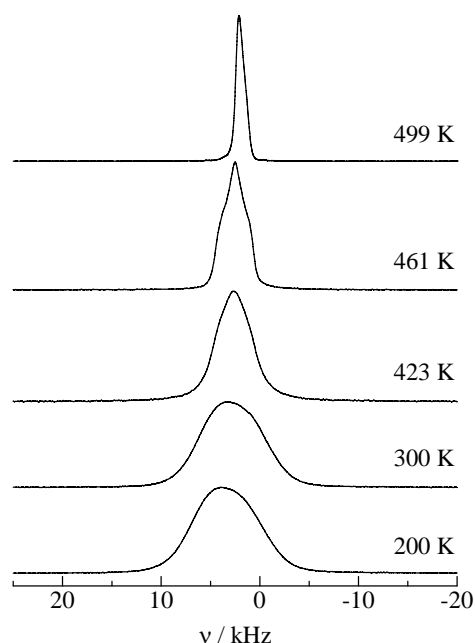


図 2.  $^1\text{H}$  static NMR スペクトル

【結果と考察】 室温で測定した粉末X線回折パターンは、文献の構造[4]と良く一致した。 昇温方向のDSC測定により、 $T_{sp} = 480$  Kで高温相（超プロトン伝導相）への相転移が観測された。この高温相は降温方向では435 Kまで過冷却を示した。

室温における $^1\text{H}$  MAS NMRスペクトルは、化学シフト値 16.3 ppmを示した(図1)。この値は、 $\text{CsHSO}_4$  や  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  の値より大きく、水素結合がより強いことが分かった。

$^1\text{H}$  static NMRスペクトルは、温度の上昇に伴う先鋭化を示した(図2)。NMRスペクトルの線形から、室温相ではプロトンの局所的な運動が起きていると考えられた。また高温相では、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルの二次モーメントが  $0.4 \text{ kHz}^2$  以下の小さな値となっており、プロトンの並進拡散が起きていることが示された。

$^1\text{H}$   $T_1$ の温度および周波数変化を図3に示す。 $T_{sp}$ 直下の室温相では、極小の低温側であるにもかかわらず、 $T_1$ は周波数依存性を示さなかった。これはプロトンの運動がすでに測定周波数に対して十分早いと考えられる。

高温相では、 $T_1$ のfittingにより $E_a$ および $\tau_0$ の値を求めることができた。得られた相関時間（平均滞在時間）を用いて見積もった高温相のプロトン伝導度は、電気伝導度測定の文献値[5]と良く一致した(図4)。

#### 参考文献

- [1] S. M. Haile *et al.*, *Nature*, **410** (2001) 910.
- [2] S. Hayashi and M. Mizuno, *Solid State Commun.*, **132** (2004) 443.
- [3] S. Hayashi and M. Mizuno, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 745.
- [4] S. Fortier *et al.*, *Acta Crystallogr.*, **C41** (1985) 1139.
- [5] V. V. Sinitsyn *et al.*, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 167.

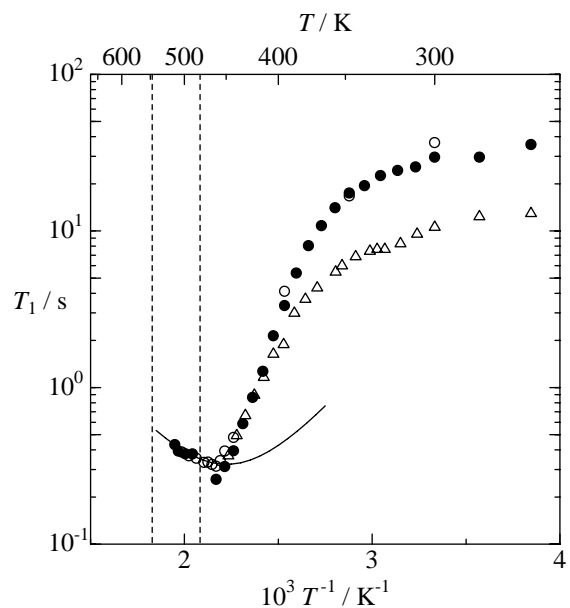


図3.  $^1\text{H}$   $T_1$ の温度および周波数変化  
●: 200.13MHz, 昇温, ○: 降温,  
△: 19.65 MHz, 昇温

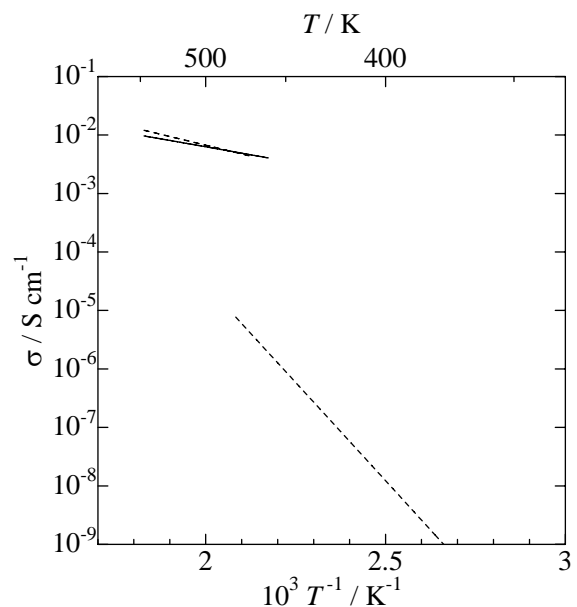


図4. NMR 結果から見積もったプロトン伝導度 (実線)と伝導度の文献値(破線)[5]