

固体 NMR による無機固体酸塩 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ のプロトンダイナミクス

(産総研) 尾身洋典, 鈴木浩一, 林繁信

【序】 CsHSO_4 に代表される無機固体酸塩は中温作動形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]。無機固体酸塩は、プロトンの移動が水素結合ネットワークを介して行われると考えられるため、加湿システムが不要であり、無加湿の状態、かつ 100 以上の温度領域で高いイオン伝導性を示す電解質材料として期待されている。一般に 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。しかし、プロトンの拡散については、伝導度測定のようなマクロな研究がほとんどであり、原子、分子レベルのミクロな研究はあまり行われておらず、プロトンの拡散メカニズムは明らかにされていない。これまで、我々のグループでは、いくつかの無機固体酸塩について固体 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、無機固体酸塩の超プロトン伝導相におけるプロトン拡散を支配しているのは、無機陰イオンの回転であることをすでに報告した[2-3]。

化学式 $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4; \text{A} = \text{S}, \text{Se}$) で表されるゼロ次元水素結合系無機固体酸塩では、二つの AO_4 四面体が水素結合により結び付けられ、孤立した 2 量体 $[\text{AO}_4 - \text{H} \dots \text{AO}_4]^{3-}$ を形成している。この $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ 無機固体酸塩では、 CsHSO_4 に比べ、 AO_4 当たりの水素結合数が少ないため、 AO_4 四面体の回転が容易に起こると期待される。今回、ゼロ次元水素結合系無機固体酸塩である

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ における ^1H NMR スピン - 格子緩和時間(T_1)の温度依存性について詳細に検討し、無機固体酸塩 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ の超プロトン伝導相におけるプロトンの緩和機構や拡散メカニズムについて明らかにする。

【実験】 試料は、化学量論比の硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と硫酸(H_2SO_4)を含む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。 ^1H NMR スピン - 格子緩和時間(T_1)測定には、試料を真空乾燥後、He ガスとともにガラス試料管に封管したものをを用いた。測定は、Bruker 製 ASX200 (共鳴周波数 200.13 MHz) および Minispec mq20 分光器(19.65 MHz)を用いた。

【結果と考察】 図 1 に無機固体酸塩 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ における ^1H NMR スピン - 格

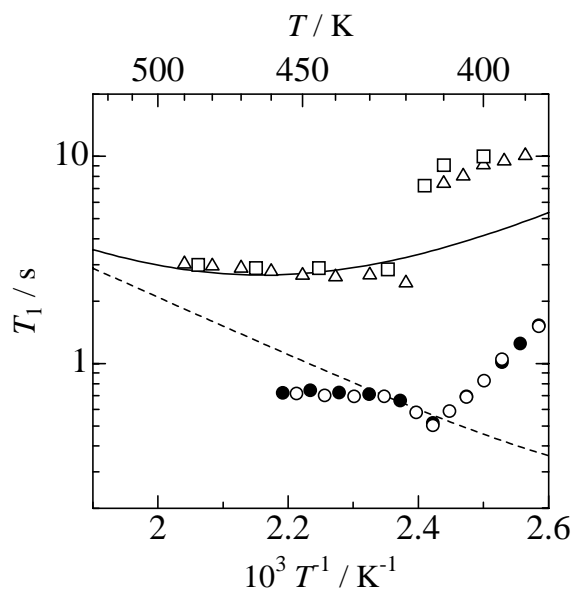


図 1 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ における ^1H T_1 の温度依存性：共鳴周波数 200.13 MHz 昇温(), 降温(), 共鳴周波数 19.65 MHz 昇温(), 降温()

子緩和時間(T_1)の温度依存性を示す。415 K 付近において、超プロトン伝導相への転移に伴い、 T_1 の値が不連続になっている。超プロトン伝導相においては、 T_1 の値の温度依存性が非常に小さい。これは、この温度領域で T_1 が極小を示しているためと考えられる。図2に、超プロトン伝導相における ^1H の緩和に寄与する

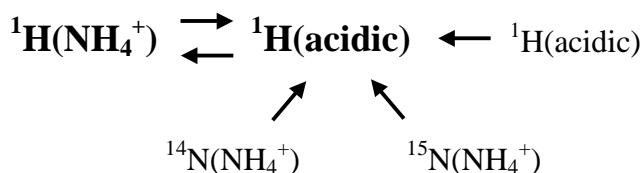


図2 超プロトン伝導相において ^1H の緩和に寄与する双極子 - 双極子相互作用。

る双極子 - 双極子相互作用の概念図を示す。超プロトン伝導相において、アンモニウムイオンは十分速い等方回転をしているため、イオン内の双極子 - 双極子相互作用は平均化されてゼロになっていると考えられる。さらに、アンモニウムイオンの並進拡散は酸性プロトンに比べて非常に遅いため、隣接するアンモニウムイオン間の双極子 - 双極子相互作用の T_1 への寄与も小さいと考えられる。つまり、超プロトン伝導相における ^1H の緩和を支配する運動モードは酸性プロトンの並進拡散であると考えられる。さらに、酸性プロトンの並進拡散運動が非常に速いため、酸性プロトンとアンモニウムイオン中のプロトンとの間のスピン拡散は起こりにくいと考えられる。 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 中のプロトンの大部分はアンモニウムイオンからのものであり、酸性プロトンからのシグナルが無視しうるとすると、スピン - 格子緩和時間への双極子 - 双極子相互作用の寄与を表すBPPの理論式は式(1)のようになる。

$$T_{\text{ld}}^{-1} = \frac{8}{3} {}^2\Delta M_{\text{H}_b\text{H}_a} \left[\frac{\tau_{\text{H}}}{1 + (\omega_{\text{H}}\tau_{\text{H}})^2} + \frac{4\tau_{\text{H}}}{1 + 4(\omega_{\text{H}}\tau_{\text{H}})^2} \right] \quad (1)$$

$$\tau_{\text{H}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 ω_{H} は ^1H の共鳴周波数、 $M_{\text{H}_b\text{H}_a}$ は、緩和に寄与する NH_4^+ のプロトンと酸性プロトンとの間の双極子 - 双極子相互作用による二次モーメント、 τ_{H} はプロトンのある一つのサイトでの平均滞在時間、 τ_0 は温度無限大における平均滞在時間、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数である。式(1)を用いて、超プロトン伝導相における ^1H NMR T_1 の温度依存性および周波数依存性をFittingすると、結晶構造から求めた二次モーメントの値を用いることで、実測をほぼ再現することができた(図1)。得られた活性化エネルギーは、 27 kJ mol^{-1} 、 τ_0 は $4.4 \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。活性化エネルギーの値が、 CsHSO_4 の場合($E_a = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$)に比べて、小さくなっている。これは、 SO_4 四面体が回転する際に、切断する必要のある水素結合の数が、 CsHSO_4 に比べて少ないためであると考えられる。これらの値を用いて、超プロトン伝導相におけるプロトン伝導度を見積もると、交流インピーダンス測定の結果と同程度の値が得られた。

参考文献

- [1] S. M. Haile *et al.*, *Nature*, **410**, 910 (2001).
- [2] S. Hayashi and M. Mizuno, *Solid State Ionics*, **171**, 289 (2004).
- [3] K. Suzuki and S. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **73**, 24305 (2006).