

M₃H(SO₄)₂ (M=K, Rb)の秩序-無秩序相転移とプロトン伝導性

日大生産工 ○山根 庸平 日大生産工 山田 康治

1 緒言

イオン伝導体は二次電池や燃料電池などのエネルギーデバイスにおいて重要な役割を果たしており、これを固体イオン伝導体で置き換えることができれば安全性や耐久性の向上など様々なメリットが生じる。

表題の化合物は一般式M_xH_y(BO₄)_zで表わされる水素結合型無機固体酸塩に属する。これらのいくつかは400~500 K付近で相転移を起こしプロトン伝導体になることが知られ、中温型燃料電池の電解質としての利用が期待されている。例えば、表題化合物類似のセレン酸塩Rb₃H(SeO₄)₂は室温相では図1(a)に示す様にSeO₄四面体2つが水素結合によって結ばれたアニオン部分構造を持つ。449 K以上の高温相(Fig.1 (b))ではSeO₄四面体はb軸に沿った3回軸で回転し、動的に無秩序な状態になり、平均として周辺の3つのSeO₄四面体と水素結合を形成している。プロトン伝導はSeO₄四面体の回転と水素結合内のプロトン移動の両方が起こることによって発現すると考えられ、この高温相では実際に水素結合の存在するac面方向でより高いプロトン伝導性を示す。

このような相転移はRb塩以外にK,CsおよびNH₄の同型セレン酸塩でも観測され、またCsHSO₄やCsH₂PO₄を代表とする別の水素結合型化合物でも見られる。これらの相転移で共通する特徴として、BO₄四面体の秩序-無秩序変化とプロトン伝導性のジャンプ、および結晶構造の対称性の向上などが挙げられる。

本報告ではまずRb₃H(SeO₄)₂を合成し、各種測定を追試して確認すると共に過去の報告と併せてこの化合物の相転移現象を紹介する。さらに、表題の硫酸塩M₃H(SO₄)₂についてセレン酸との類似点と相似点を示す。

硫酸塩の報告はそれほど多くなく、その相転移現象に関しても不明な点が多い。

2 実験

M₃H(SO₄)₂はM₂SO₄とH₂SO₄を原料とし、それぞれのモル比が3:2の水溶液中から、デシケーター内で徐々に脱水することで、単結晶として析出させた。Rb₃H(SeO₄)₂はRb₂CO₃とH₂SeO₄を原料とし上記と同様の方法で合成した。同定は粉末X線回折で行い、相転移における熱異常を示差熱分析(DTA)、電気伝導度を複素インピーダンス法で評価した。さらに固体¹H NMRスペクトルを測定しプロトンの運動状態を調べた。各種測定は室温から500 Kの温度範囲で行った。対象物質はすべて室温、空气中で安定であるが、高温では脱水分解することが考えられるため、密閉雰囲気中で測定を行った。

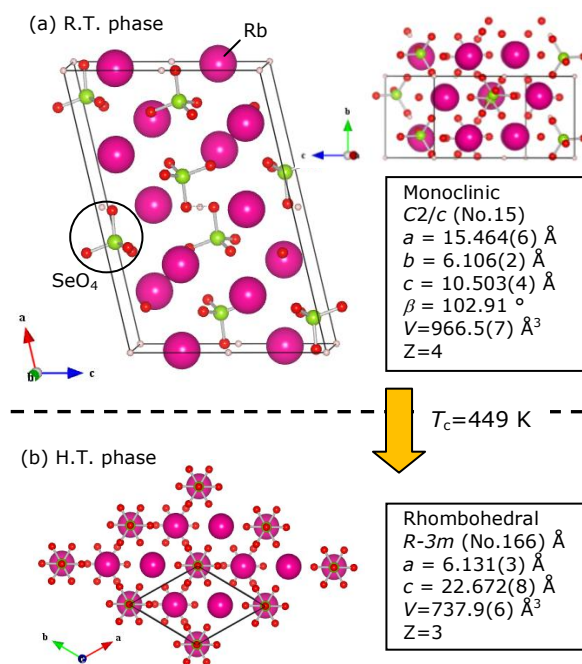


Fig.1. Crystal structure and lattice parameters of Rb₃H(SeO₄)₂ at (a) room temperature and (b) high temperature phases.

Order-disorder Phase Transition and Protonic Conductivity in M₃H(SO₄)₂ (M=K, Rb)

Yohei YAMANE and Koji YAMADA

3 結果および考察

$K_3H(SO_4)_3$ と $Rb_3H(SO_4)_3$ の各測定の結果は基本的に同じであったためここでは代表して $Rb_3H(SO_4)_3$ の結果を示す。Fig.2に $Rb_3H(SeO_4)_3$ と $Rb_3H(SO_4)_3$ のDTAの結果を示す。昇温過程のそれぞれ450, 487 K付近に吸熱ピークが、冷却過程でもそれらに対応した発熱ピークが観測でき、可逆的な相転移の存在が示唆される。硫酸塩では昇温と冷却過程で相転移温度が大きく異なり、30 K以上のヒステリシスが観測された。Fig.3に粉末XRDの結果を示す。セレン酸塩(a)の室温相(298 K)と高温相(470 K)のパターンは良く似ているが高温相ではよりシンプルになっており、シミュレーションとの比較からそれぞれFig.1の(a), (b)に示した既知の構造を取ることが確認できた。一方、Rb硫酸塩(Fig.3 (b))では室温相はセレン酸塩と同じパターンであるが、高温相は全く異なるパターンとなった。この構造はまだ明らかになっていないが冷却後室温相のパターンに戻ること、さらにK塩の高温相も同じパターンを取ることから、新たな高温相構造の存在が示唆される。このXRDパターンは、無秩序化の結果生じた高温相が複雑な構造を持つことを示唆しているが、他の水素結合型プロトン伝導体では見られない特徴であり大変興味深い。Fig.4に電気伝導度測定の結果を示す。セレン酸塩および硫酸塩共に相転移温度と一致して伝導度のジャンプが観測された。ここで伝導種は複素インピーダンス解析および 1H NMRからプロトンであることが示される。硫酸塩の高温相はセレン酸塩より1桁高い伝導度を示しており、この構造がプロトン伝導により適した構造を持っていると考えられる。

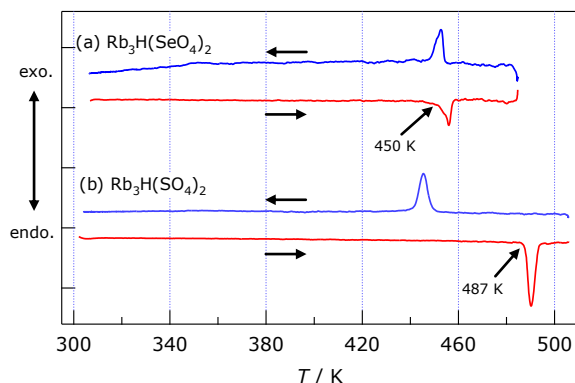


Fig.2. DTA curves of (a) $Rb_3H(SeO_4)_2$ and (b) $Rb_3H(SO_4)_2$.

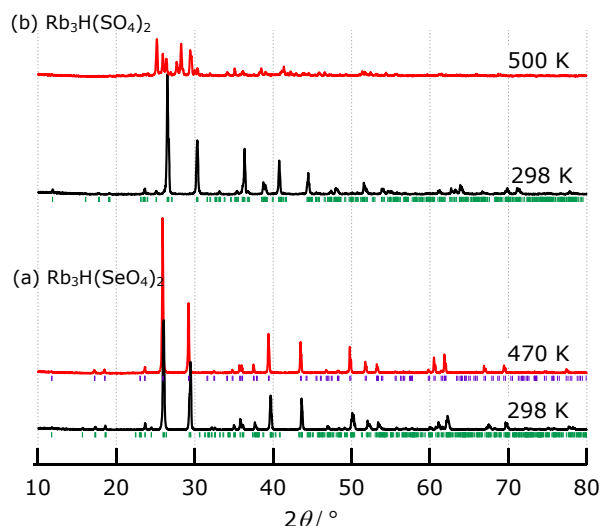


Fig.3. Powder XRD patterns of (a) $Rb_3H(SeO_4)_2$ and (b) $Rb_3H(SO_4)_2$ at R.T. and H.T. phases.

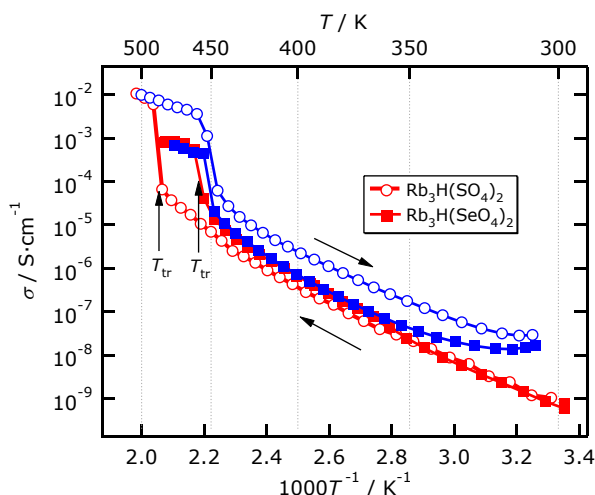


Fig.4. Temperature dependences of electric conductivity for $Rb_3H(SeO_4)_2$ and $Rb_3H(SO_4)_2$.

4 まとめ

セレン酸塩 $Rb_3H(SeO_4)_3$ と同様に硫酸塩 $M_3H(SO_4)_3$ ($M=K, Rb$)において490 K付近で秩序-無秩序に伴うプロトン伝導性相転移の存在が確認できた。しかしその高温相は予想とは異なり対称性の低い新たな構造を持つと考えられる。

【参考文献】

- 1) S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle, *Nature* 410 (2001) 910.
- 2) P.Pawłowski, Cz. Pawlaczyk, B. Hilczer, *Solid State Ionics* 44 (1999) 17.
- 3) C.R.I. Chisholm, S.M. Haile, *Solid State Ionics* 145 (2001) 179.
- 4) D. Swain, T.N.G. Row, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 4411.