



燃料電池電解質の機能と固体NMRによる その分子運動解明

—固体酸塩とホスホシリケートゲルの応用—

高山 俊夫*

Function of the Fuel-cell Electrolyte and Elucidation of the Molecular motion by Solid state NMR

(Application to Solid-acid salt and Phosphosilicate gel)

Toshio TAKAYAMA

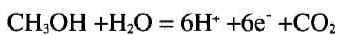
1. はじめに

地球温暖化防止対策における二酸化炭素排出規制や石油エネルギー代替としての水素エネルギーの利用などは今世紀初頭科学技術の重要課題の一つである。特に水素エネルギーを有効に利用した燃料電池はここ2,3年のうちに水素自動車や事業所や家庭などに利用される勢いである。燃料電池は水素ガスを燃料にして酸素と反応させることによって化学エネルギーを電気エネルギーに効率よく変換するシステムである。近年、環境問題・エネルギー問題の観点から燃料電池に対する関心が高まっている。

2. 燃料電池

燃料電池の作動原理と単セル構成をFig.1a,bに示す。プロトン導電性電解質剤の両側に付した多孔質アノードおよびカソードに燃料(メタノールなどの改質で得た水素)、酸化剤(空気中の酸素)を供給すると、それぞれに担持された触媒上で図中に示した起電反応が起こる。アノードで生成した H^+ は、電解質中をカソードに移動し、外部回路を通ってきた電子とともにカソードで酸素と反応して、水を生成する。

一方、メタノールを水素に変換することなく燃料に用いた電池が、直接型メタノール燃料電池(DMFC)である。そのアノード反応は次式で表され、いずれにしても H^+ が移動する。生成 CO_2 はアノードから排出される。



近年ではメタノールの他の改質燃料としてエタノールやジ

メチルエーテル等が研究されている。

アノードおよびカソード多孔質触媒層は白金(Pt)またはその合金触媒を高分散担持したカーボンブラックのネットワークと、この触媒表面を被覆した電解質ネットワーク、それにこれらの隙間にできるガスネットワークからなる。厚さ $10\sim 20\mu m$ の両触媒層の外側に、多孔質支持層(カーボンペーパーなど)を集電剤として付す。一般的には、電解質(プロトン伝導剤)、触媒層(Ptブラック)、集電剤(カーボンブラック)はホットプレス(約490MPa)により一体化(MEAと呼び、厚さ0.8mm程度)され、反応ガス(燃料、空気)通路を付したセパレータによって挟持される。反応ガスはカーボンペーパーを通して、触媒層のガスネットワークに供給され、生成水はこの逆の経路で排出される。単セル電圧は0.6~0.8Vであるから、これを200セル以上積層して使用し適した出力電圧のスタックとし、これを並列につなぐことにより必要な容量を得る。

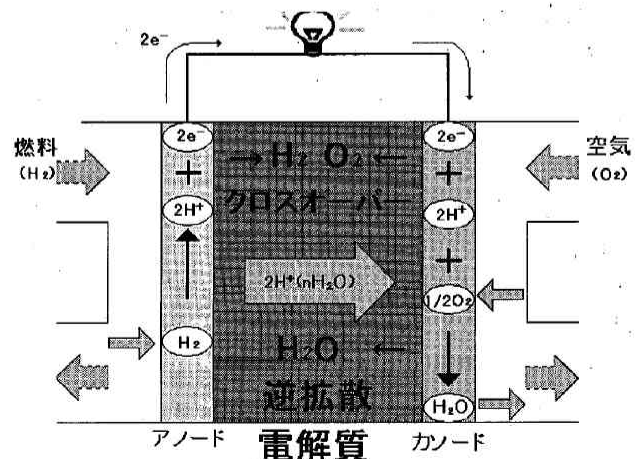


Fig.1a Operating principle of fuel cell

*専任講師、応用化学科
Lecturer, Applied Chemistry

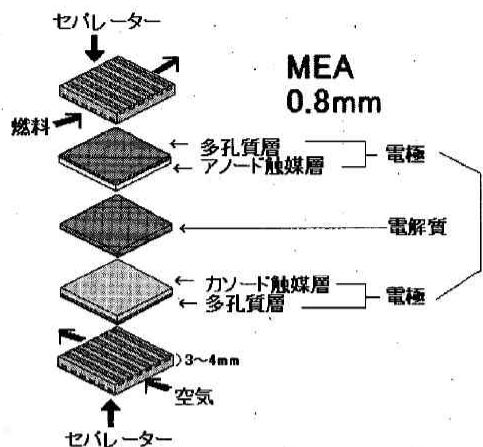


Fig.1b Single cell configuration of fuel cell

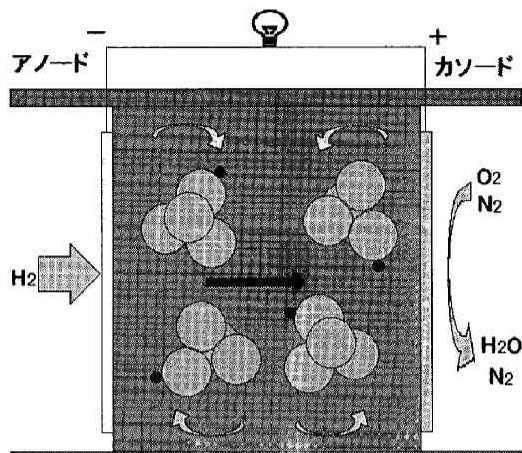


Fig.2 Mechanism of proton conduction for HSO₄⁻

2.1 プロトン伝導材

燃料電池の運転温度は電解質のイオン伝導特性に大きく依存しており、低温領域では室温～1000℃以下での固体高分子形 (PEFC)、200℃付近でのリン酸形 (PAFC)、また高温領域では650℃付近での熔融炭酸塩形 (MCFC)、800～1000℃における固体酸化物形 (SOFC) に大きく分類される。それぞれの最適作動温度は使用目的によって選択されてきているのだが100～200℃付近での温度領域において高いH⁺イオン伝導性を示す適当な物質が見つければセル材にプラスチックのような安価な材料も利用でき、かつ燃料電池が生成する廃熱を利用でき総合エネルギー効率の向上を図ることが可能である。

現在最も可能性があり実際実用化されている電解質のイオン伝導剤として固体高分子形 (PEFC) のうちナフィオン (Nafion) 系膜があげられる。この膜の応用は現在までの燃料電池の実用化に大いに貢献しているのであるが、架橋結合がなく、また膜中にかなり大きなイオンチャンネル (クラスター径、数ナノメートル) を形成している。このため、100℃以上の運転温度では長時間の利用ができない。また特に直接型メタノール燃料電池 (DMFC) における高濃度メタノールのクロスオーバー (燃料の逆戻り) も著しい。Nafion系MEAのさらなるEW (MEA重量 (g) / SO₃Hモル数) 値の低減や膜のコストダウン限界などを考慮すると、さらなる新しい電解質の開発が待たれる。

そこで本研究 I. (Cs⁺, Rb⁺ の (HSO₄)₂(H₂PO₄)₂ 塩) では100～200℃程度で高いプロトン伝導性を示す全く新しい概念の電解質に着目した。それはPO₄³⁻, SO₄²⁻ 塩からなる固体酸電解質である。ここ四半世紀、固体酸と呼ばれているいくつかの酸塩は優れたプロトン伝導剤として応用されるだろうということは知られていた。CsHSO₄ と Cs₂HPO₄ のような固体酸は化学的にはH₂SO₄, H₃PO₄ のような通常の酸とCs₂SO₄, Cs₃(PO₄)₂ のような通常の塩との中間的な性質を保持

していることが予想される。このSO₄²⁻, PO₄³⁻ 塩は互いに水素結合によって強く結合している。Nafion系はプロトン移動に際して湿気が必要であるが、固体酸電解質では必要としない。固体酸電解質は優れたプロトン伝導を示すだけでなく、面倒な仕様がないうことなどのほか、何にもましてそれらの構造の単純さが燃料電池界の注目を浴びていると思われる。しかし、この固体酸は水溶性なので長期の使用に耐えないという欠点がある。

そこで固体酸をドーブしたシリカゲルを電解質剤として用いることによって、プロトン伝導剤として利用できるか着目した。固体酸のなかでもリン酸はシリカマトリックスと化学結合をすることが期待される。このことは電極剤を腐食から守ることになり、作用温度や湿度などに関しても厳しい仕様なしでよい結果が得られ、ホスホシリケートゲルの期待が高まると考えられる²⁾。

このゲルのプロトン伝導性はゲル中のリン原子量とその構造に支配されている。ホスホシリケートゲルの構造とその前駆体との関係についてSzu³⁾によって議論され、さらにNMRに基づいたホスホシリケートゲルやガラスの構造に関する詳しい研究がFernandez-Lorenzo⁴⁾やWang⁵⁾によって行われた。

しかしながら、このホスホシリケートゲルのプロトン伝導についての議論はされないうできていた。即ち、シリカマトリックス中リン原子の周りのマイクロ構造とプロトン伝導との関係については十分に報告されているとはいえなかった。

そこで、本研究 II. (ホスホシリケートゲル) ではホスホシリケートゲルをテトラエトキシシラン (TEOS) とリン酸からゾル-ゲル法で前駆体を合成し、いろいろな温度での熱処理をすることによってゲル化し、その構造を固体²⁹Si, ³¹P-NMRにて明らかにして、プロトンが実際どのような分子運動を経てプロトン伝導性を示すのかを¹H, ²H-NMRを用いて明らかにする。そして、プロトン伝導に欠かせないH₂Oすなわち湿

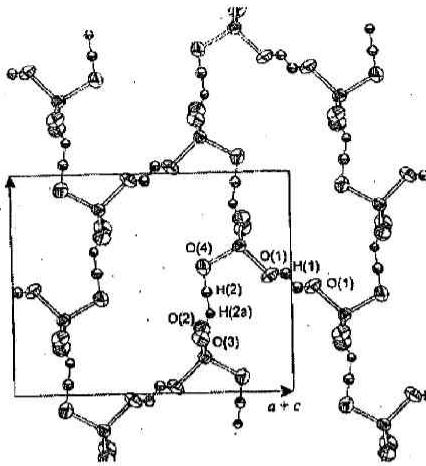


Fig. 3 Crystal structure of $\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

度における影響も議論する。

2.2 プロトン伝導のメカニズム⁶⁾

高い温度でいわゆる超イオン相をとる SO_4^{2-} , PO_4^{3-} イオンの構造は SO_4^{2-} , PO_4^{3-} が激しく分子回転することによって緩和され、このことによって酸素イオンと結合しているプロトンは隣の酸素イオンからまた別の酸素イオンへと飛び移る(ホッピング)。これがプロトン移動を促進する駆動力である。そのために SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 上のプロトンの位置は全て等価になる。転移温度は一般的に $50\sim 150^\circ\text{C}$ である。その活性化エネルギーは 0.3 から 0.45eV であるという (Fig. 2)。

2.3 ^1H , $^2\text{H}(\text{D})$ 核の同位体効果

Norby⁷⁾ らの報告によると CsHSO_4 と Cs_2DSO_4 の高温相でのプロトン伝導の測定から同位体交換比は $^1\text{H}/^2\text{H}=2.3$ であった。これは古典的な拡散の同位体交換比 ($2^{1/2}$) より大きくプロトンのトンネリング効果と考えられる。 ^2H -伝導の活性化エネルギーが ^1H -伝導のそれより 0.02eV 高いことによって、しかし、低温相の場合は大きな同位体効果を示さなかったため、プロトンのトンネリング効果はないといえる。

本研究での試料も上記と同様とみなされるので、 $^1\text{H}^+$ のスペクトル変化を眺めることによって、 $^1\text{H}^+$ の運動を考察することが出来ると思われる。よって ^2H 核の測定は有用と思われる。

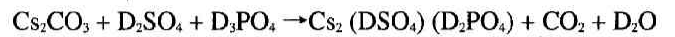
3. 電解質材料

3.1.1. DSO_4 , D_2PO_4 塩の合成と物性

3.1.1 $\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

合成: Cs_2CO_3 3.26g (0.01mol) を 10ml の脱イオン水に溶解し、それにそれぞれ脱イオン水に溶かした濃 D_2SO_4 1.00g (0.01mol) と濃 D_3PO_4 1.01g (0.01mol) をかき混ぜながら十分時間をかけて滴下した。その後かき混ぜながら水を徐々に飛ばし、溶液を濃度濃くした。そのまま冷蔵庫 (約 5°C) 中に静置し結晶が析出するのを待った。大きな結晶

が析出したらろ過し、真空ポンプにて室温で乾燥して本試料を得た。収量は約 50% であった。



Chisholm⁸⁾ らによると $\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ は 340K (67°C) あたりで大きな吸熱ピークを伴った相転移を示すがそのピークは再現性がなく熱的ヒステリシスを示し、また 80°C でのプロトン伝導度 $\log[\sigma T]$ は約 -5 から $0 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$ へと大きく変化し、その変化も熱的ヒステリシスを示していると報告している。結晶構造を Fig. 3 に示す。水素結合の存在が明らかに見られる。

3.1.2 $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

合成: Cs_2CO_3 9.78g (0.03mol) を 20ml の脱イオン水に溶解し、それにそれぞれ脱イオン水に溶かした濃 H_2SO_4 3.92g (0.04mol) と濃 H_3PO_4 1.96g (0.02mol) をかき混ぜながら十分時間をかけて滴下した。その後かき混ぜながら水を徐々に飛ばし、溶液を濃度濃くした。そのまま冷蔵庫 (約 5°C) 中に静置し結晶が析出するのを待った。大きな結晶が析出したらろ過し、真空ポンプにて室温で乾燥して本試料を得た。収量は約 40% であった。



Haile⁹⁾ らによると $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ の DSC 測定から 140°C あたりで大きな吸熱ピークを示し、そのピークは再現性があるという。その結晶構造を Fig. 4 に示す。

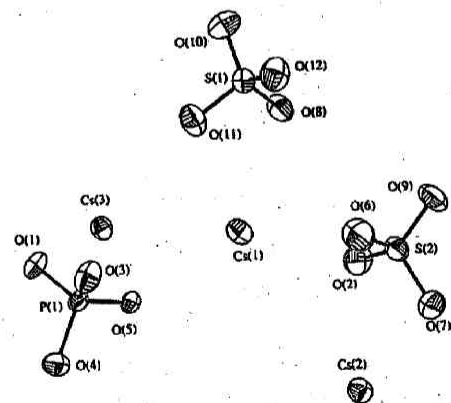


Fig. 4 Crystal structure of $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

3.1.3 $\text{Rb}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$

Ce^+ イオンと周期表同系列の Rb^+ イオンで同じような化合物を合成した。Shannon¹⁰⁾ の有効イオン半径の表が重要である。それによると Cs^+ , Rb^+ イオンが 6 配位として有効イオン半径を比較すると Cs^+ は 0.167nm , Rb^+ は 0.152nm である。 Cs^+ より有効イオン半径が小さい Rb^+ イオンを用いた場合どのようになるのか興味のあるところである。

合成: Rb_2CO_3 2.31g(0.01モル)を10mlの脱イオン水に溶解し、それにそれぞれ脱イオン水に溶かした濃 D_2SO_4 1.00g(0.01モル)と濃 D_3PO_4 1.01g(0.01モル)をかき混ぜながら十分時間をかけて滴下した。その後かき混ぜながら水を徐々に飛ばし、溶液を濃度濃くした。そのまま冷蔵庫(約5°C)中に静置し結晶が析出するのを待った。大きな結晶が析出したらろ過し、真空ポンプにて室温で乾燥して本試料を得た。収量は約65%であった。



3.1.4 $\text{Rb}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

合成: Rb_2CO_3 6.93g(0.03モル)を20mlの脱イオン水に溶解し、それにそれぞれ脱イオン水に溶かした濃 D_2SO_4 3.92g(0.04モル)と濃 D_3PO_4 1.96g(0.02モル)をかき混ぜながら十分時間をかけて滴下した。その後かき混ぜながら水を徐々に飛ばし、溶液を濃度濃くした。そのまま冷蔵庫(約5°C)中に静置し結晶が析出するのを待った。大きな結晶が析出したらろ過し、真空ポンプにて室温で乾燥して本試料を得た。収量は約60%であった。



3.2 II. ホスホシリケートゲルの合成と物性

Matsuda¹¹⁾らはホスホシリケートゲルの構造とプロトン伝導度との関係を議論した。そのホスホシリケートゲルはテトラエトキシシランとリン酸とからゾルゲル法にて合成し、かつ各種温度で加熱したものである。そのゲルのプロトン伝導の変化について測定雰囲気相対湿度との関係も研究された。

テトラエトキシシランはエタノールで希釈し塩酸を含んだ H_2O で室温、10分かき混ぜることによって加水分解した。その後、少量のリン酸をその加水分解溶液に加えた。そして3時間室温をかき混ぜた。そのモル比は $\text{TEOS}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{リン酸} = 1/8/4/0.01/0.5$ である。得られたゾルは濡れたホスホシリケートゲルを得るために密閉容器中で50°Cに保った。そのウエットゲルは50°Cでさらに1週間開放容器で乾燥した。乾燥ゲルは粉末化して150-600°Cの範囲で5時間加熱処理した。

彼らはリン酸を用いた試料の伝導度は加熱処理温度で大きく異なり、いずれの試料も相対湿度が大きくなるに伴って増大すると報告した¹¹⁾。その伝導度の大きさは相対湿度20%で150°C(約 $3 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$) > 300°C(約 $1 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$) > 450°C(約 $2 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$) > 600°C(約 $1 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$)の順であり、相対湿度80%での伝導度の大きさは150°C(約 $3 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$) > 300°C(約 $8 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$) > 450°C(約 $3 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$) > 600°C(約 $7 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$)の順であった。以上から相対湿度が大きく、かつ加熱処理温度が低いほどプロトン伝導度が大きくなるのが分かる。この傾向をはっきり

させるためにはホスホシリケートゲルの構造を ^{29}Si 、 ^{31}P -NMRから、またプロトン伝導を直接見るために ^1H 、 ^2H -NMRで観測することは非常に有用と思われる。

4. 固体NMR測定¹²⁾

4.1 ^1H -NMR:

^1H で合成した上記化合物のなかには数%の ^1H -化合物が存在する。これは微量のプロトンなので双極子-双極子相互作用が小さくなり、 ^1H NMR測定には好都合となる。

装置はBruker MSL400を用いた。 ^1H MAS NMR測定は、観測周波数400.13 MHz、回転数8 kHz、繰返時間5s、シフト基準TMSで行った。また、反転回復法でスピン-格子緩和時間(T_1)の測定も行った。

4.2 ^2H -NMR:

装置はBruker MSL400を用いた。観測周波数61.42 MHz、四極子エコー法、90°パルス幅 $3 \mu\text{s}$ 、パルス間隔 $15 \mu\text{s}$ 、繰返時間5s、シフト基準 D_2O 、温度313~355Kで行った。

4.3 ^{29}Si ¹³⁾、 ^{31}P -NMR

測定パルスは通常の方法でJEOL EX270WB装置を用いて行った。

^1H 、 ^2H -NMR共鳴周波数と相対感度(磁場:6.3テスラ)を以下に示す。

	核スピン	自然存在比(%)	相対感度(13C=1.0)	共鳴周波数(MHz)
^1H	1/2	99.985	5.7×10^3	270.166
^2H	1	1.5×10^{-2}	8.2×10^{-3}	41.472

^1H は相対感度が大きく双極子-双極子相互作用を断ち切ることを考慮すれば測定は容易であるが、 ^2H はそれに比べてはるかに困難な核であることが分かる。そこで ^2H に関して特別にラベルした化合物を合成する必要がある。

4.4 ^2H 核スペクトルのシミュレーション

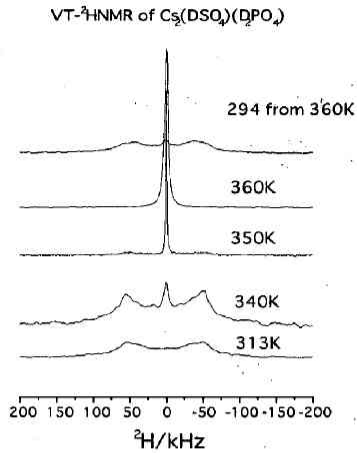
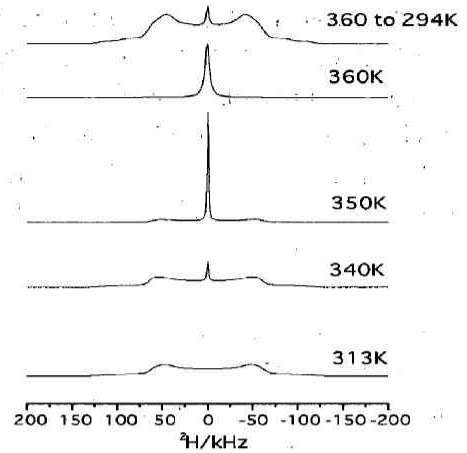
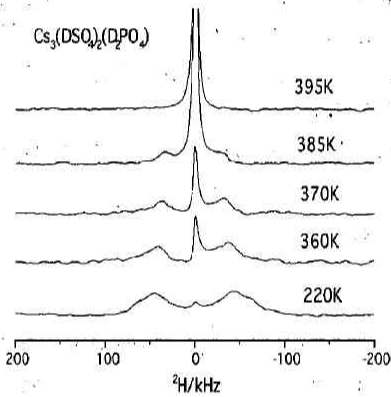
自作の ^2H 線型解析コンピュータプログラム「NMR39」をパソコン上で作動して実測のスペクトルと酷似するまで試行錯誤法にて解析スペクトルを得た。

5. 固体酸のNMR

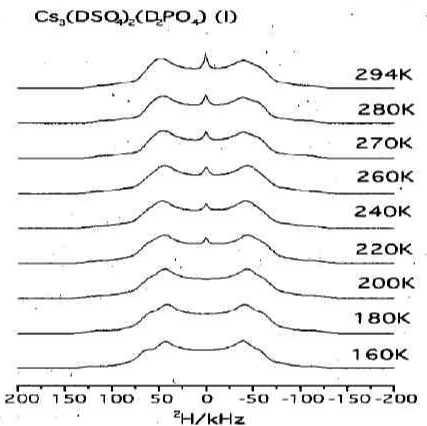
5.1 ^2H -NMRの実測および線型解析スペクトル

5.1.1 $\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$

$\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$ の温度可変 ^2H -NMRスペクトルの一覧をFig5に示す。室温から360 Kまでの測定結果である。またFig6にはそのスペクトルの線型解析スペクトルの一覧を示す。 ^2H スペクトルと水素結合の強さに関する一般的な傾向はすでに分かっている。すなわち、水素結合に関与する $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ では水素結合距離により核四極結合定数が大きく変化する。 $\text{OH} \cdots \text{O}$ 型、 $\text{NH} \cdots \text{O}$ 型、 $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型等では

Fig.5 Variable temperature ^2H -NMR spectrum of $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ Fig.6 Calculated ^2H -NMR spectrum of $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ Fig.7 Variable temperature ^2H -NMR spectrum of $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

重原子間距離と核四極結合定数との間にはきれいな相関がある。O \cdots H \cdots O型ではO \cdots O距離が0.25nmと短いとき100kHz未満、水素結合がないとき250kHz近くとなる¹⁴⁾。Fig.6によると、室温から313 Kまでは2成分のペークダブレットであった。線形解析の結果、核四極結合定数QCC = 130 kHz (39%)、160 kHz (61%)で非対称定数 $\eta = 0$ であった。さらに、加熱すると、340 Kでセンターピークが出現し、350 Kでは両端のピークが極端に小さくなりセンターピークが非常に大きくなった。そして、360 Kで両端のピークは完全に消失し、全ての重水素が等方的な運動を示した。360 Kから294 Kまで下げて10日間放置して測定した ^2H NMRスペクトルはセンターピークと2成分のペークダブレットであった。線形解析した結果、スペクトル強度は、センターピークが3%、一つのペークダブレット(QCC = 125 kHz、 $\eta = 0$)が45%、もう一つ(QCC = 160 kHz、 $\eta = 0$)が52%であった。10日間放置してもセンターピークが完全には消失しなかったことは本化合物に熱的ヒステリシスがあることを示している。重水素ペークダブレットが二成分存在するということは、 SO_4 のそばに存在する ^2H なのか PO_4 のそばに存在する ^2H な

Fig.8-1 Calculated ^2H -NMR spectrum(I) of $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

のかでその運動性が異なっていることを意味する。すなわち各々の重水素結合の強さが異なっていることを示している。本化合物の極端なプロトン伝導性は SO_4^{2-} と PO_4^{3-} の四面体構造の熱回転運動のミスマッチが多いに貢献している。

5.1.2 $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

$\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ の温度可変実測 ^2H -NMRスペクトルの一覧をFig.7に示す。

またFig.8-1 (160~294K)とFig.8-2 (365~395K)にはその線形解析スペクトルの一覧を示す。

160K(-113 $^{\circ}\text{C}$)ではO \cdots H \cdots O重水素結合が固定化された時に見られるほぼ等量の二つのペークダブレット(QCC=170, 120kHz)が見られた。

温度の上昇に伴い220K(-53 $^{\circ}\text{C}$)でのペークダブレット幅はQCC=170, 125kHzで大きな変化はなかったがピーク強度はそれぞれ65, 34%であった。そして、等方的に運動しているO \cdots H \cdots O結合のDに由来するセンターピーク(1%)が出現した。これに伴い重水素イオン伝導性がでてくるようになると思われる。294K(21 $^{\circ}\text{C}$)になってセンターピーク強度(2.6%)が少し大きくなったがペークダブレット幅に大き

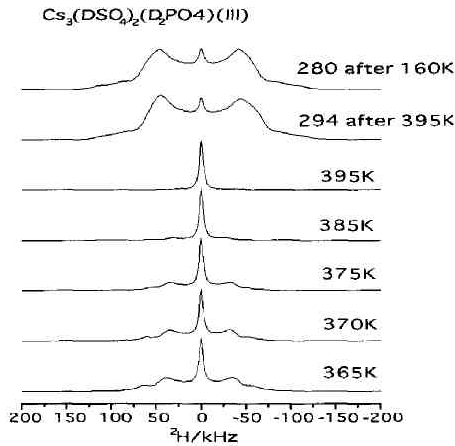


Fig.8-2 Calculated ^2H -NMR spectrum(II) of $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

な変化はなかった。そして、340K(67℃)ではセンターピーク強度(5.5%)がさらに大きくなり、375K(102℃)ではセンターピーク(36%)のさらなる増大とペークダブレット幅が少し減少した(QCC=それぞれ150, 100kHz)。385K(112℃)ではセンターピーク(70%)のさらなる増大とペークダブレット幅がやや減少し(QCC=それぞれ150, 90kHz)、強度(それぞれ8, 22%)は極端に小さくなった。395K(122℃)でペークダブレットはなくなりセンターピークのみになった。395K(122℃)から294K(21℃)まで戻して12時間放置後のスペクトルは294K(21℃)のピークとほぼ同じになり本化合物は熱履歴のヒステリシスがないことが分かった。

以上のことから、375K(102℃)でペークダブレットの周波数幅が狭くなったのは $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 重水素結合の強度が異なったことを意味している。すなわち、重水素結合強度の減少によって結晶構造が変化したことを示している。この ^2H -NMRスペクトルから本化合物のイオン伝導を類推すると、センターピークが出現した温度220K(-53℃)あたりから重水素伝導性を示すのであるが、395K(122℃)で急激に高い伝導性を示すことが予想される。

$\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$ と $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ とのプロトン伝導性を比較すると $\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$ は $\text{Cs}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ と比べて伝導性を高める温度が低く構造上の熱履歴が顕著である。

5.1.3 $\text{Rb}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$

有効イオン半径が Cs^+ より小さい Rb^+ の化合物ではどのような現象が見られるか興味のあるところである。 $\text{Rb}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$ の温度可変実測 ^2H -NMRスペクトルの一覧をFig.9に示す。またFig.10にはそのスペクトルの線型解析スペクトルの一覧を示す。

試料は室温、真空ポンプにて乾燥したものを使用した。294K(21℃)で $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合に相当するペークダブレット(QCC=158kHz, 90%)が見られた。センターピーク(10%)も存

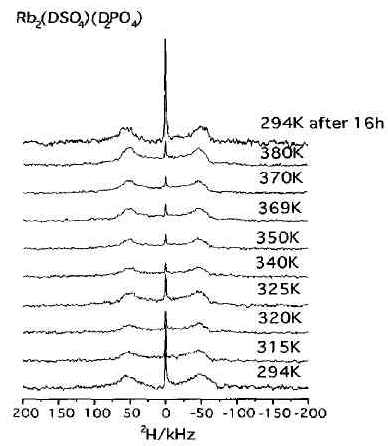


Fig.9 ^2H -NMR spectrum of $\text{Rb}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$

在する。温度の上昇に伴い380K(107℃)でセンターピーク強度(2%)は徐々に小さくなり、ペークダブレット(QCC=146kHz, 98%)強度は相対的に大きくなった。380Kから294Kに降温して16時間放置したところ、ペークダブレット(QCC=160kHz, 86%)強度は小さくなりそれと比較してセンターピーク強度(14%)は大きくなった。これはほぼ昇温前の294K(21℃)と同じであった(可逆的)。本化合物は結晶中に結晶重水を内包しているが温度の上昇に伴って $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合部分の結合力はほとんど変わらなく、この温度範囲では ^2H イオンは等方運動を示さなかった。もっと高い温度にすると示すようになるかもしれない。従って、この温度範囲では伝導性がないということになる。加熱するとセンターピークが徐々に小さくなったのは結晶重水が温度の上昇に伴って飛散しているためである。

5.1.4 $\text{Rb}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

$\text{Rb}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$ の温度可変 ^2H -NMRスペクトルの一覧をFig.11に示す。またFig.12にはそのスペクトルの線型解析スペクトルの一覧を示す。

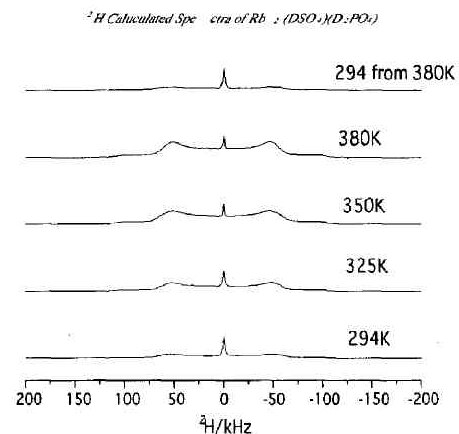
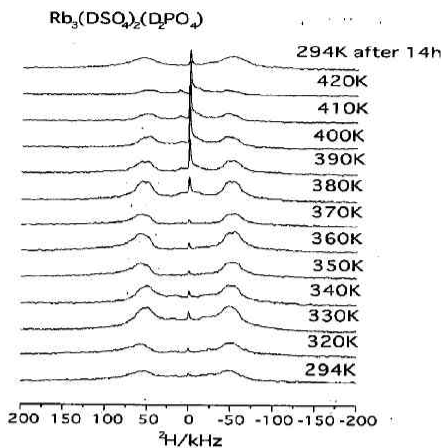


Fig.10 Calculated ^2H -NMR spectrum of $\text{Rb}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$

Fig.11 ^1H -NMR spectrum of $\text{Rb}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

294K (21°C)で $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合に相当するペークダブレット(QCC=160kHz, 99%)が見られた。センターピーク(1%)も少量存在する。温度の上昇に伴い370K(97°C)でセンターピーク強度(1%)及びペークダブレット(QCC=160kHz, 99%)とも変化がなかった。380K(107°C)からペークダブレット強度(97%)はわずかに小さくなり、400K(127°C)ではQCC=140kHz、強度89%、420K(147°C)になってもほとんど変わらなかった。センターピーク強度(11%)は徐々に大きくなったが、この温度範囲ではからイオン伝導性を示す兆候はなかった。

420Kから294Kに降温して14時間放置したところ、ペークダブレット(QCC=162kHz)強度(97%)は大きくなりセンターピーク強度(3%)は比較的小さくなったが昇温前の294Kと同じになるにはさらに放置時間が必要であることが分かった(非可逆的)。本化合物は結晶中に結晶重水を内包しているが温度の上昇に伴って $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合部分の結合力は380Kまでほとんど変わらなく、380Kから等方運動をする D イオンの存在量(3%)は増加したが極端に大きな量ではなかった。もっと高い温度にすると増大するようになると思われる。この温度範囲では伝導性がそう大きいとは思われない。

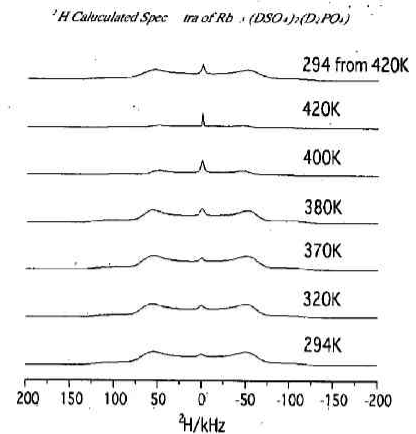
5.2 ^1H -NMRの実測および解析スペクトル

一般的に ^1H -NMRスペクトルでは線幅の大きい成分は運動が凍結されており、固定されていると考えられ、緩和時間(T_1)は大きな値になる。一方、線幅の小さい成分はMotional Narrowingしており、表面上を動きまわっていると考えられ、 T_1 は小さな値になる。

5.2.1 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$

温度可変 ^1H -NMRスペクトルをFig.13に示す。

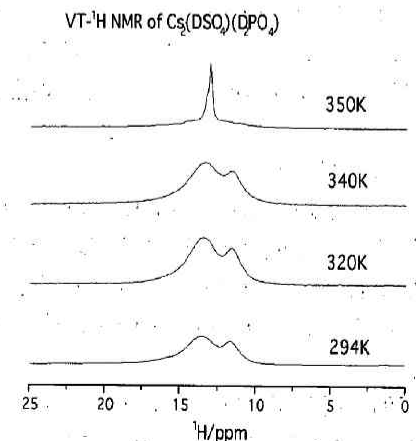
294 (21°C)から340K (67°C)間では二本のピーク($\delta=11.8$ (強度約1)、 $\delta=13.5$ (強度約2))が見られた。これはプロトン酸 H^+ のスペクトルでありその帰属はそれぞれ

Fig.12 Calculated ^1H -NMR spectrum of $\text{Rb}_3(\text{DSO}_4)_2(\text{D}_2\text{PO}_4)$

$\text{HSO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4$ に相当する。350K (77°C)では $\delta=13.0$ の鋭いピークが中心となった。これはNMRタイムスケール内の速い運動性を反映しているプロトン酸の平均ピークと思われる。

次に緩和時間 T_1 について記す。

294K (21°C)での緩和時間 T_1 はそれぞれ $\delta=11.8$ (強度約1:55s)、 $\delta=13.5$ (強度約2):56sであった。320K (47°C)での T_1 値はそれぞれのピークで($\delta=11.8$ (強度約1):25s)、 $\delta=13.5$ (強度約2):24sであった。次いで、340K (67°C)での T_1 値はそれぞれ同じ値で二本のピークで20sであった。(反転回復法の待ち時間 $\tau=20\text{s}$, 16s でのスペクトルでは二つのピークの区別がなくなり幅広いピークになった。無限大の値を任意に大きくして求めた、Null point法から求めた値は29s(320k)、20s(340K)であった。350K(77°C)で $\delta=13.0$ の鋭いピークが中心とり、1sですでにピーク反転している(1s以下)ほど T_1 が小さい。これはNMRタイムスケール内の速い運動性を反映しているプロトン酸の T_1 値と思われる。

Fig.13 Variable temperature ^1H -NMR spectrum of $\text{Cs}_2(\text{DSO}_4)(\text{D}_2\text{PO}_4)$

5.2.2 Cs₂(HSO₄)₂(H₂PO₄)

294Kでの¹H-NMRスペクトルから三つのピーク($\delta=11.1$ (強度約1)、 $\delta=13.9$ (強度約2)、 $\delta=15.8$ (強度約1))が見られた。これはプロトン酸H⁺のスペクトルでありその帰属はそれぞれHSO₄(1)、H₂PO₄、HSO₄(2)に相当する(スペクトルは示さないが)。そのピークの室温での緩和時間T₁はそれぞれ111sであった。ほぼ同じ値であったのはプロトンのスピン拡散のためと思われる。Cs₂(HSO₄)₂(H₂PO₄)の室温での緩和時間T₁(約55s)よりはるかに大きな値であったのは本化合物の結晶構造がより剛直であることを意味している。

5.3 1.の結論

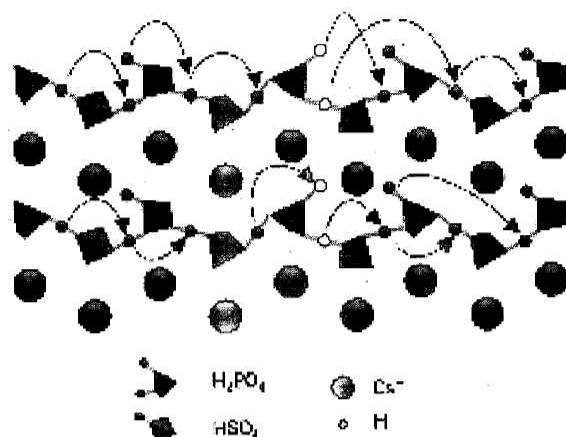
燃料電池の電解質がプロトンを伝導する機構を明らかにするために¹H-NMRの情報から得ること、またプロトンと同じように振る舞う重水素(²H)イオンに着目し¹H-NMR測定を行うことによって固体酸中の¹Hイオンの伝導機構から併せてプロトン伝導評価を行った。

新しい電解質Cs₂(HSO₄)₂(H₂PO₄)と類似の化合物、Cs₂(DSO₄)₂(D₂PO₄)を合成し¹H-NMR測定を可能にした。

¹H-NMR: 294 Kで二つのピーク($\delta=11.8$ (強度比約1)、 $\delta=13.5$ (約2))が見られた。これはプロトン酸(HSO₄、H₂PO₄)の¹Hスペクトルである。二つに分れているのは結晶中のHSO₄、H₂PO₄成分によって形成されたO—H⁺⋯Oの水素結合の強度差による。350 Kでは $\delta=13.0$ の鋭いピークのみとなった。これは温度が高くなり両プロトン酸のH⁺の運動性が増大し、¹H NMRのタイムスケール内での両ピークの平均的化学シフトを見ていることによる。294 KにおけるT₁は、 $\delta=11.8$ 、13.5のピークに対しそれぞれ55 s、56 sであった。ほぼ同じ値であったのはプロトン間のスピン拡散のために平均化されたものと思われる。320 Kでの2つのピークのT₁値は24 s、340 Kでは20 sであった。そして350 KでのピークのT₁値は1 s以下と極端に小さくなった。これはプロトン酸のH⁺が激しく運動(ホッピング)していることを示している。

²H-NMR: 室温から313 Kまでは2成分のペークダブレットであった。線形解析の結果、核四極結合定数QCC = 130 kHz (39%)、160 kHz (61%)で非対称定数 $\eta = 0$ であった。さらに、加熱すると、340 Kでセンターピークが出現し、350 Kでは両端のピークが極端に小さくなりセンターピークが非常に大きくなった。

そして、360 Kで両端のピークは完全に消失し、全ての重水素が等方的な運動を示した。360 Kから294 Kまで下げて10日間放置して測定した²H NMRスペクトルはセンターピークと成分のペークダブレットであった。スペクトル強度は、センターピークが3%、一つのペークダブレット(QCC = 125 kHz、 $\eta = 0$)が45%、もう一つ(QCC = 160 kHz、 $\eta = 0$)が52%



Scheme 1 Conceptual scheme of proton conduction for Cs₂(HSO₄)₂(H₂PO₄)

であった。10日間放置してもセンターピークが完全には消失しなかったことより本化合物は熱的ヒステリシスがあることを示している。

Rb⁺での類似化合物はCs⁺で示された温度範囲ではその現象を認めることが出来なかった。これはRb⁺とCs⁺の有効イオン半径の相違からきていると思われる。Cs⁺の方が⁺がプロトン伝導材として優れていることを意味している。

以上のことから、本研究の総括は次のように達した。重水素伝導から求めた機構はプロトン伝導機構と同位体効果を考慮しても同じであると考えられる。よって本化合物のプロトン伝導は種類の異なるプロトン酸、HSO₄とH₂PO₄のミスマッチが水素結合の強さの異なる結晶型を形成し、その不均衡な構造の歪みにより温度の上昇により容易に水素結合が切断され、それにより発生した等方的プロトンの激しい運動によりプロトンをホッピングさせることによって重水素伝導が飛躍的に増大するという機構によって起こるとされる(Scheme 1)。熱履歴のヒステリシスも上記のミスマッチによるとと思われる。

このことから新規のプロトン酸電解質の分子設計としてミスマッチの組み合わせを考慮することによってイオン伝導を示す温度や大きさを制御できるとと思われる。

6. ホスホシリケートゲルのNMRスペクトル

6.1 加熱処理したホスホシリケートゲル(H系)の¹H NMRスペクトル

ゾル-ゲル法で得た上記化合物の25, 150, 300, 450, 600℃での加熱処理後における高速回転¹H NMRスペクトルをFig.14に示す。化学シフト $\delta=4$ の高磁場ピークは遊離のH₂Oと架橋OH(より高磁場側)による。一方 $\delta=8$ より低磁場側シフトのピークはH⁺によると思われる。300℃でのピーク幅が一番狭いのは興味がある。450℃での高磁場のピークは保存中に混入した水によるのか現在のところ不明であ

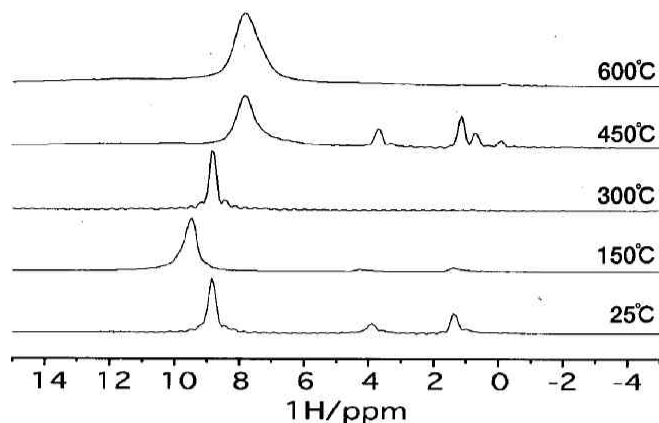


Fig.14 ^1H -NMR spectrum of phosphosilicate gel after heat treatment at 25, 150, 300, 450, 600°C

る。600°Cでの H^+ の線幅が極端に大きくなったのは H^+ の運動性が落ちたことによる。600°Cでの熱処理はプロトン伝導性に関しては不利と思われる。いずれにしても本化合物中の H^+ の存在状態は加熱することによって微妙に異なっていることが分かる。150°Cでの調製が一番プロトン伝導性が高いという報告があることからプロトン伝導性が大きい小さいかは H^+ の酸性度の強さによると思われる。

6.2 加熱処理したホスホシリケート (H系) の ^{31}P -NMRスペクトル

上記化合物の25, 150, 300, 450, 600°Cでの加熱処理後における ^{31}P -NMRスペクトルをFig.15に示す。

いずれの温度とも化学シフト $\delta = 0, -11$ にピークが見られた⁹⁾。 $\delta = 0\text{ppm}$ (Q^0 ユニット)のピークは H_3PO_4 による。600°Cでも見られることから H_3PO_4 はシリケート空間にインターカレートされているものと思われる。このスペクトルのすそのウイグル(位相の乱れ)は ^{31}P -FIDが長いことによる。これはこの H_3PO_4 分子の運動性がよいことを示している。 $\delta = -11$ ピーク(Q^1 ユニット:1つの酸素基との架橋縮合リン酸)が全加熱温度で見られていることからリン酸分子は直線的につながっている部分があることを示している。450, 600°Cでは $\delta = -45\text{ppm}$ (Q^2 ユニット:全て架橋した縮合リン酸)ピークが出現した。これは酸素基との架橋縮合が全領域に広まり3次元ネット網を形成していることを示す。この状態ではリン酸プロトンの存在は少なくなっていて、このことがプロトン伝導度の低下になったと思われる。

このようにして、150°Cでの熱処理が一番プロトン伝導性が良いといわれているのはリン酸ネット網に Q^1 ユニットが存在しなく適当に1次元結合をしていて構造を安定化し、かつプロトンの運動性も維持しているからであるといえる。

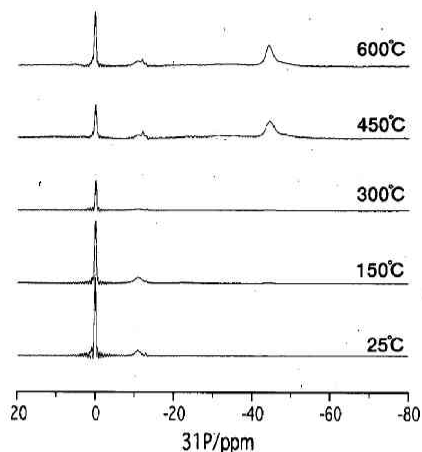


Fig.15 ^{31}P -NMR spectrum of phosphosilicate gel after heat treatment at 25, 150, 300, 450, 600°C

6.3 加熱処理したホスホシリケート(H系)の ^{29}Si -NMRスペクトル

上記化合物の25, 150, 300, 450, 600°Cでの加熱処理後における ^{29}Si -NMRスペクトルをFig.16に示す。

いずれのスペクトルも2つの大きなピークが見られた。低磁場側は Q_3 ($(\equiv\text{SiO})_3\text{SiOH}$ 系)、高磁場側は Q_4 ($(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$ 系)型である。 Q_3 系は通常 $\delta = -100$ 辺りを示し($\equiv\text{SiO})_3\text{SiOH}$ のHのかわりに異種基(例えばP原子など)がつくと -100 を中心にして若干のシフトが見られる¹²⁾。 Q_4 系は $\delta = -110$ 辺りを示し通常シフト変化はない。

25°Cのスペクトルから Q_3 は $\delta = -101$ で Q_4 は $\delta = -110$ であった。加熱温度が上昇すると伴に Q_3 系のピークは徐々に低磁場シフトし600°Cでは $\delta = -98$ となった。これは

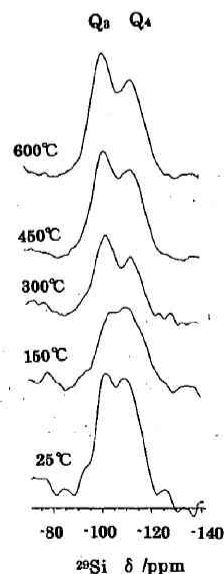


Fig.16 ^{29}Si -NMR spectrum of phosphosilicate gel after heat treatment at 25, 150, 300, 450, 600°C

加熱温度の上昇と伴に($\equiv\text{SiO})_3\text{SiOH}$ のHのかわりにP基が結合していることを意味している。 Q_4 は $\delta = -111$ (600°C)で誤差範囲で変化がなかった。また Q_3 と Q_4 の強度比を比べると25°Cではほぼ1対1であったのが温度の上昇に伴って600°Cでは Q_3 の方が Q_4 より大きくなった。すなわち、25°Cでは($\equiv\text{SiO})_3\text{SiOH}$ と($\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$ がほぼ等しい割合であったのが、温度の上昇に伴って($\equiv\text{SiO})_3\text{SiOP} \equiv$ の方が($\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$ より多くなっていることを示し

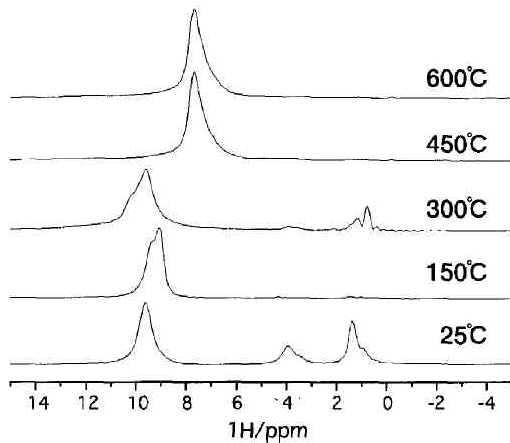


Fig.17 ^1H -NMR spectrum of deuterated phosphosilicate gel after heat treatment at 25, 150, 300, 450, 600°C

ている。このことはリン酸はシリカゲルと結合して、リン酸プロトンの存在は少なくなっている、このことが600°Cでのプロトン伝導度の低下になったと思われる。

このようにして、150°Cでの熱処理が一番プロトン伝導性に良いといわれているのはリン酸がシリカゲルネットワークに適当にインタカレートされていて、リン酸プロトンの運動性も維持しているからであるといえる。

6.4 加熱処理したホスホシリケートゲル(D系)の ^1H NMRスペクトル

D化したホスホシリケートゲルの25, 150, 300, 450, 600°Cでの加熱処理後における微量残存するプロトンの ^1H スペクトルをFig.17に示す。このスペクトルは6.1のH系とほぼ同じであった。化学シフト $\delta = 4$ からの高磁場ピークは遊離の H_2O と架橋OH(より高磁場側)による。一方 $\delta = 8$ より低磁場シフトのピークは H^- によると思われる。

150, 300°Cでのピークが2種類あるのは興味がある。恐らく異なる状況にあるプロトン酸(H^+)が存在するのであろう。300°Cでのより高磁場のピークは保存中に混入した水によるのか今のところ不明である。600°Cでの H^+ の線幅が極端に大きくなったのは H^+ の運動性が落ちたことによる。600°Cでの熱処理はプロトン伝導性に関しては不利と思われる。いずれにしても本化合物中の H^+ の存在状態は加熱することによって微妙に異なっていることが分かる。

固体 ^1H -NMRの教えからはHは双極子—双極子相互作用が強くて通常の測定方法では線幅がブロードになって測定には適していないといわれるが、希少量のH含量と思われる本試料と6.1のH系の ^1H NMRスペクトルとそう大きな違いがなかったのは、このプロトン酸のHはいずれも運動性がよいことを示している。この事実は本試料がプロトン伝導電解質として優れていることを意味している。

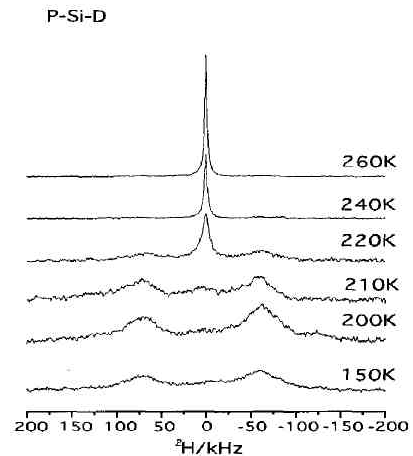


Fig.18 ^1H -NMR spectrum of deuterated phosphosilicate gel after heat treatment at 150°C

6.5 150°Cに加熱したホスホシリケートゲル(D系)の ^2H -NMRスペクトル

^1H 核の運動性を分子運動モードとして見るためにすでに多くの解析が行われているH核に着目した。空气中5時間150°Cで加熱処理した試料を供試料としたすなわちH核の代わりにH核に置換した化合物の ^1H -NMRスペクトルを測定した。そのスペクトルをFig.18に示す。あわせて線型解析したスペクトルもFig.19に示した。

150K (-123°C)では一成分のペークダブレット(QCC=200kHz)成分であった。これは $\text{Si-O-}^2\text{H}\cdots\text{O}$ あるいは $\text{P-O-}^2\text{H}\cdots\text{O}$ の重水素結合からのQCCである。200K (-73°C)でもペークダブレット(QCC=200kHz)成分に変化がなかった。210K (-63°C)では線幅の広いセンターピークが出現してきた(3.3%)、ペークダブレット(QCC=200kHz)成分は96.7%である。220K (-53°C)になると線幅の広いセンターピークが突然大きくなり(28.1%)、ペークダブレット(QCC=200kHz)成分は小さくなった(71.9%)。240K (-33°C)になると鋭いセンターピークは74.6%となった。ペー

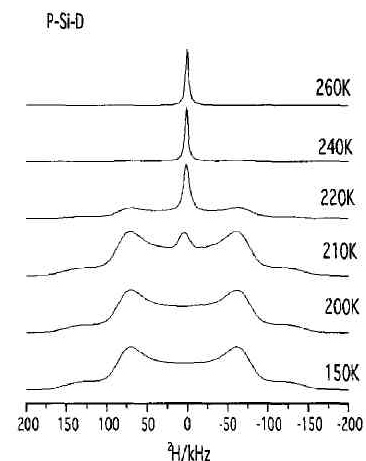


Fig.19 Calculated ^1H -NMR spectrum of deuterated phosphosilicate gel after heat treatment at 150°C

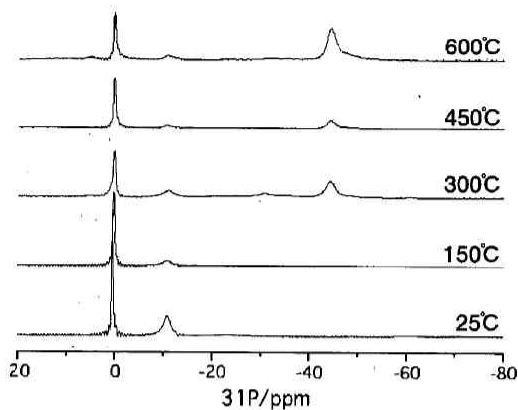


Fig. 20 ^{31}P -NMR spectrum of deuterated phosphosilicate gel after heat treatment at 25, 150, 300, 450, 600°C

クダブレット(QCC=200kHz)成分はかなり小さくなった(25.4%)。260K (-13°C)ではさらに鋭くなったセンターピークのみとなり(100%)、ペークダブレット成分は消滅した。

このスペクトルの変化からリン酸重プロトンは低温ではSi-O⁻H⁺…OあるいはP-O⁻H⁺…Oの重水素結合を形成してほとんど分子運動をしていない固定された状態であることが分かった。すなわち温度の上昇に伴って重プロトンは全く運動のない状態からいきなり等方運動へとホッピングし始めゲル内を自由に飛び回っていることを示していた。

よって、本化合物は220K (-53°C)あたりから重水素イオン伝導を示すようになると思われる。

6.6 加熱処理したホスホシリケート(D系)の ^{31}P -NMRスペクトル

上記化合物の25, 150, 300, 450, 600°Cでの加熱処理後における ^{31}P -NMRスペクトルをFig. 20に示す。スペクトルは6.2のH系と同じであった。 ^{31}P NMR測定ではH核が微量でも無関係であった。すなわち、いずれの温度とも化学シフト $\delta = 0, -11$ にピークが見られた⁹⁾。

$\delta = 0\text{ppm}$ (Q⁺ユニット)のピークはH₃PO₄による。600°Cでも見られることからH₃PO₄はシリケート空間にインカレートされているものと思われる。このスペクトルのすそのウイグル(位相の乱れ)は ^{31}P -FIDが長いことによる。これはこのH₃PO₄分子の運動性がよいことを示している。 $\delta = -11$ ピーク(Q⁻ユニット:1つの酸素基との架橋縮合リン酸)が全加熱温度で見られていることからリン酸分子は直線的につながっている部分があることを示している。450, 600°Cでは $\delta = -45\text{ppm}$ (Q⁻ユニット:全て架橋した縮合リン酸)ピークが出現した。これは酸素基との架橋縮合が全領域に広まり3次元ネット網を形成していることを示す。この状態ではリン酸プロトンの存在は少なくなっていて、このことがプロトン伝導度の低下になったと思われる。

このようにして、150°Cでの熱処理が一番プロトン伝導性

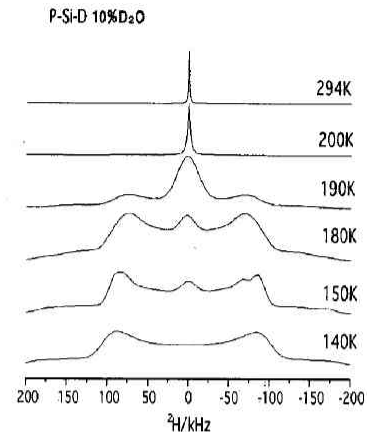


Fig. 21 ^1H -NMR spectrum of 10% D₂O-moistened deuterated phosphosilicate gel after heat treatment at 150°C

が良いといわれているのはリン酸ネット網にQ⁺ユニットが存在しないで適当に1次元結合をしていて構造を安定化し、かつプロトンの運動性も維持しているからであるといえる。

6.7 150°Cに加熱したホスホシリケートゲル(D系; 10%D₂Oを含む)の ^1H -NMRスペクトル

空气中5時間150°Cで加熱処理した試料にD₂O湿気を重量10%含ませた化合物を測定試料とした。150°Cに加熱したホスホシリケートゲル(D系)に10%D₂Oを湿らせて ^1H -NMRスペクトルを測定した。そのスペクトルをFig. 21に示す。

あわせて線型解析したスペクトルもFig. 22に示した。

140K (-133°C)ではペークダブレット2成分1(D₂Oによる): QCC=260kHz; 88.0%, 2 (Si-O⁻H⁺.O or P-O⁻H⁺.Oによる): QCC=200kHz; 12.0%であった。150K (-124°C)では線幅の広いセンターピークが少量出現してきて(3.4%)、ペークダブレット2成分1(D₂O): QCC=245kHz; 78.8%, 2 (Si-O⁻H⁺.O or P-O⁻H⁺.O): QCC=200kHz; 17.8%となった。180K (-93°C)では線幅の広いセンターピークが前温度より多く存在し(3.9%)、前温度と同じペークダブレット2成分

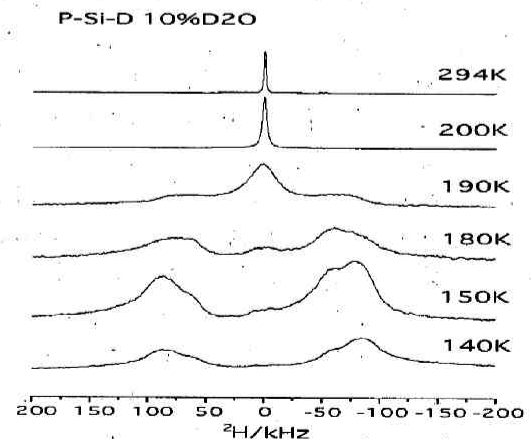


Fig. 22 Calculated ^1H -NMR spectrum of 10% D₂O-moistened deuterated phosphosilicate gel after heat treatment at 150°C

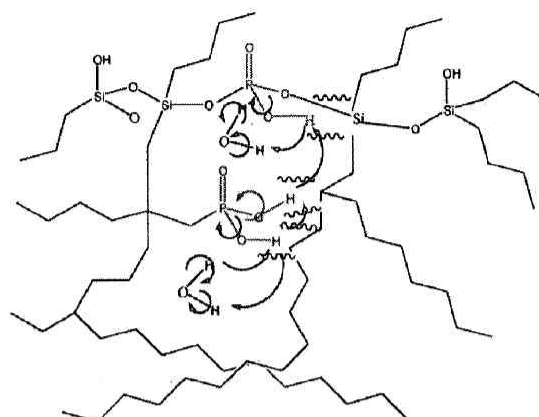
(1(D₂O) : QCC=245kHz ; 51.1%, 2 (Si-O-²H..O or P-O-²H..O) : QCC=200kHz ; 45.1%であった。D₂O成分の割合が小さくなった。190K (-83℃)になると線幅の広いセンターピークが突然大きくなり(38.2%)、ペークダブレットは1成分 QCC=220kHz ; 61.8%となった。このペークダブレット幅の変化は両²H核の運動が同じようになりその平均値を取るようになったものと考えられる。200K (-73℃)になると鋭いセンターピークがほとんど主体的となり(79.3%)、ペークダブレット(QCC=200kHz)成分はかすかに存在する程度になった(20.7%)。294K (21℃)では鋭いセンターピークのみとなった(100%)。

6.8 II. の結論

プロトン伝導機構評価をプロトンと同じように振る舞う重水素イオンに着目し、²H-NMR測定を行うことによってホスホシリケートゲル中のDイオンの伝導機構からプロトン伝導評価を行った。

プロトン伝導機構をプロトンの運動、ダイナミズムで理解するためにHをD核に交換した化合物を合成した。これは重水素伝導を見ていることになるのであるが、その結果は全てプロトン伝導に適用・適用できると考えられる。固体H(基準:TMS), ³¹P(基準:H₃PO₄), ²⁹Si(基準:TMS) それぞれ²H-NMRを測定した。

その結果、150K (-123℃)では線幅の広いセンターピークが少量存在したが、主としてペークダブレット(QCC=200kHz)成分であった。これはSi-O-H··OあるいはP-O-H··Oの重水素結合からのQCCである。200K (-73℃)でもペークダブレット(QCC=200kHz)成分に変化がなかった。210K (-63℃)では線幅の広いセンターピークが出現してきた(3.3%)、ペークダブレット(QCC=200kHz)成分は96.7%である。220K (-53℃)になると線幅の広いセンターピークが突然大きくなり(28.1%)、ペークダブレット(QCC=200kHz)成分は小さくなった(71.9%)。240K (-33℃)になると鋭いセンターピークは74.6%となった。ペークダブレット(QCC=200kHz)成分はかなり小さくなった(25.4%)。260K (-13℃)ではさらに鋭くなったセンターピークのみとなり(100%)。ペークダブレット成分は消滅した。このスペクトルから本化合物は220K (-53℃)あたりから重水素イオン伝導を示すようになると思われる。重水素イオンとプロトンとのダイナミズムの相違は同位体効果(約D/H=1.4)を考慮しても同様に評価できると思われる。¹H-NMRからはδ=9.4のピークがありH⁺の存在を示していた。また³¹P-NMRからはH₃PO₄(主)と少量の縮合リン酸(Q₁)がみられ、H⁺源としてH₃PO₄が関与していることを示していた。²⁹Si-NMRからはQ₃(δ=-102):Q₄(δ=-109)=1:1(強度)であり、本ホスホシリケートゲルの骨格はシリケートがなっていて、その分子構造はメソポーラス体であった。



Scheme 2. Conceptual scheme of proton conduction for 10% H₂O-moistened phosphosilicate gel after heat treatment

本試料はD₂Oを含むことによってリン酸プロトンは低温ではSi-O-²H(H)··OあるいはP-O-²H(H)··Oの(重)水素結合の他に-O··²H··O—水素結合をも形成して複雑な結合状態を形成していると思われる。低温ではほとんど分子運動をしていない固定された状態であるが、温度の上昇に伴って固定化されたプロトンは徐々に固体状態での運動を始め徐々に動き始めやがていきなり等方運動へとホッピングし始めゲル内を自由に飛び回っていることを示していた(Scheme 2)。

乾燥した化合物は220K (-53℃)あたりから重水素イオン伝導を示すようになると思われたが、この含D₂O化合物は190K (-83℃)あたりから重水素イオン伝導を示すようになると思われる。D₂Oの湿気がさらに低い温度でも重水素イオン伝導を活発にしていることを示している¹³⁾。

引用文献

- 1) 渡辺 政廣, "燃料電池と高分子", 高分子 48巻12月号p.918-921 (1999).
- 2) A.Matsuda, H.Honjo, M.Tatsumisago and T.Minami, *Chem.Lett.*, 1189 (1998).
- 3) S.-P.Szu, L.C.Klein and M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 21 (1992).
- 4) C.Fernandez-Lorenzo, L.Esquivias, P.Barboux, J. Maquet and F.Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*, 176, 189 (1994).
- 5) L.Wang, W.D.Samuels, G.J.Exarhos, B.I.Lee and Z.Cao, *J.Mater.Chem.*, 8, 165 (1998).
- 6) S.M.Haile, D.A.Boysen, C.R.I.Chisholm and R.B.Merle, *Nature*, 410, 910-913 (2001).
- 7) T.Norby, M.Friesel and B.E.Mellander, *Solid State Ionics*, 77, 105-110 (1995).
- 8) C.R.I.Chisholm, and S.M.Haile, *Solid State Ionics* 136-137, 229-241 (2000).
- 9) S.M.Haile, K.D.Kreuer and J.Maier, *Solid State Ionics*, 77, 128-134 (1995).
- 10) R.D.Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976).
- 11) A.Masuda, T.Kanzaki, Y.Kotani, M.Tatsumisago and T.Minami, *Solid State Ionics*, 139, 113 (2001).
- 12) 高山俊夫: 固体NMR、日本分析化学会誌、ぶんせき、2, p.104 (1997); 林繁信・中田真一 編, "材料の固体NMR"、講談社サイエンティフィック (1993).
- 13) Y. Takeuchi and T. Takayama, ²⁹Si NMR spectroscopy of organosilicon compounds, p.267 (1998) John Wiley & Sons; G.E.Maciel, "Solid NMR characterization of functionalized polysiloxanes" p.923 (1998) Elsevier Science.
- 14) Y.Hiyama, C.H.Niu, J.V.Silverton, A.Bavoso and D.A.Torchia, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 2378 (1988).
- 15) 高山俊夫, 第51回高分子学会年次大会要旨集(横浜) (2002, 5月).