

超プロトン伝導性の出現機構

— 0次元水素結合型超プロトン伝導体を例として —¹

Mechanism on appearance of superprotonic conductivity - In the case of zero-dimensional hydrogen-bonded superprotonic conductor -

松尾 康光² 摂南大学理工学部生命科学科

川端 隆 摂南大学理工学部生命科学科博士後期課程

MATSUO, Yasumitsu Department of Life Science,
Faculty of Science and Engineering, Setsunan University

KAWABATA, Takashi Department of Life Science,
Faculty of Science and Engineering, Setsunan University

Abstract

In the present paper, we report the mechanism of the appearance of superprotonic conductivity in hydrogen-bonded superprotonic conductors. The relation between the superprotonic phase transition temperature and the square of spontaneous strain in the low-conducting phase becomes a linear relation. This relation is a universal rule on the appearance of superprotonic conductivity in zero-dimensional hydrogen-bonded superprotonic conductors. By analyzing this universal rule using free energy, the superprotonic phase transition is caused by the competition between the release of lattice-strain energy and proton kinetic energy including the entropy term. These results indicate that the releases of strain in crystal and the increase of entropy are necessary to achieve high-proton conductivity in the medium temperature region around 200°C. In addition, the origin of precursor effect of proton conductivity in zero-dimensional hydrogen bonded materials has also been clarified from the viewpoint of localized proton hopping motions.

キーワード: 燃料電池, 水素結合, 強弾性, エントロピー, バイオプロトニクス

Keywords : fuel cell, hydrogen bond, ferroelasticity, entropy, bioprotonics

1. はじめに

近年, Liイオン電池のように, 電気を蓄える技術(蓄電技術)は飛躍的に向上している. しかしながら, 蓄電は未だ枯渇燃料を使用した電力(例えば火力発電による電力)を単に蓄えているにすぎず, 電気を自ら生むものではない. そのため, 蓄電だけでは環境低負荷エネルギーを実現できず, 新しいクリーン

¹【原稿受付】2019年9月17日, 【掲載決定】2019年12月25日

²【主著者連絡先】松尾 康光 摂南大学, 教授 e-mail: ymatsuo@lif.setsunan.ac.jp
〒572-8508 大阪府寝屋川市池田中町17-8, 摂南大学理工学部 生命科学科

な次世代エネルギーの研究・開発が必要不可欠である。よく知られているように、水素を利用するエネルギーは次世代のクリーンエネルギーとして注目されている。特に水素と酸素の化学反応から直接エネルギーを生成する燃料電池は分散型の発電が可能な災害に強い次世代エネルギーとして注目されている。図1は水素型燃料電池電解質として必要不可欠であるプロトン伝導を有する物質について、プロトン伝導度の温度依存性を示したものである⁽¹⁾。図1に示されるように、さまざまな固体のプロトン伝導体が存在し、高温領域ではセラミック型の超プロトン伝導体、低温領域では高分子型の超プロトン伝導体が存在する。高温領域のプロトン伝導は結晶内にある格子欠陥を利用したプロトン伝導であり、低温領域におけるプロトン伝導体では水和水を介したプロトン伝導が実現されている。一方、100°C~250°Cの中低温領域において、固体状態で 10^2 S/cm 程度の高いプロトン伝導度を有するものは非常に少なく、IIPAP

(imidazole intercalated sulfonated polyaromatic polymer)，または本論文で取り上げている水素結合型超プロトン電体 ($\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$, CsHXO_4 , CsH_2PO_4) くらいである⁽²⁻²¹⁾。高温での動作は高い触媒効率を引き出すことができるが、取り扱いが容易ではなく、腐食も大きい。低温で動作するプロトン伝導体は取り扱いが簡便であり、腐食も小さいが、触媒効率や廃熱利用といった観点では劣る。それゆえ、これらの間でバランスの取れた中低温領域における燃料電池の開発が強く求められている。この中低温領域に存在するプロトン伝導体の空白領域を充填することは燃料電池の市場への飛躍的導入に対してきわめて重要である。本論文では、この空白温度領域を充填できる水素結合型超プロトン伝導体について紹介し、そのプロトン伝導出現機構とその特性について示す。

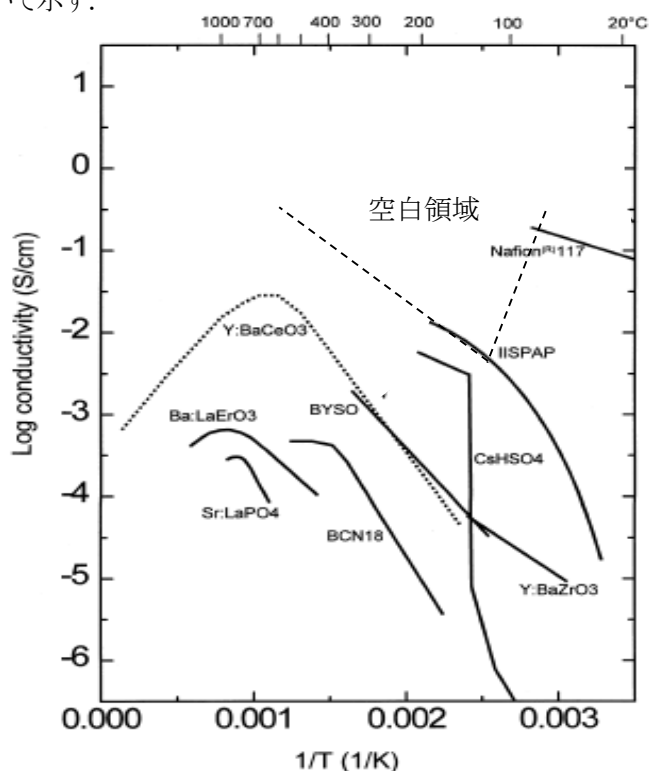


図1. よく知られている超プロトン伝導体のプロトン伝導

2. 0次元水素結合型超プロトン伝導体

100°Cから250°Cの中低温領域において超プロトン伝導性を示す物質は、水との結合を利用して100°C以下でプロトン伝導性を示す固体高分子型超プロトン伝導体や高温領域において水素の欠陥を有するセ

ラミック型超プロトン伝導体と異なる機構を有する。これらは物質内に水素結合を有し、水素結合内における水素イオン（プロトン）が伝導を担う。これら水素結合型超プロトン伝導体の一つとして、水素結合ネットワークがない「0次元水素結合型超プロトン伝導体」がある。これらは $M_3H(XO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$; $X = S, Se$) の化学式で書かれ、 $2H_2O$ の4つのHを3つのM原子と1つのH原子で置換し、2つのO原子を2つの XO_4 分子で置換したものである。これにより、 H_2O では、 $0^\circ C$ 以上で液体となり、 $100^\circ C$ 以上で気体となるが、 $M_3H(XO_4)_2$ では、 $200^\circ C$ 付近まで融解せず、水素結合を有する新規固体マテリアルとなる。

図2は0次元水素結合型超プロトン伝導体の一つである $Rb_3H(SeO_4)_2$ の室温および超プロトン伝導相における $a-b$ 面内の結晶構造を示している。図2(a)に示されるように、 $M_3H(XO_4)_2$ 型超プロトン伝導体では、超プロトン伝導相転移 T_c 以下における水素結合は2つの XO_4 四面体間で形成され、結晶内に存在する水素結合がネットワークを持たず、孤立している。温度が高くなり、超プロトン伝導相に入ると、図2(b)に示されるように、結晶対称性が増し、プロトンの等価位置が3倍になる。その結果、生じるプロトンのマイグレーションがプロトン伝導を担う。プロトンの等価位置の増加を実現するためには、水素結合の断絶と再配列を伴う必要があり、この水素結合の組み換えが超プロトン伝導実現に重要であると言われている。

図3は水素結合型超プロトン伝導体の相図を示している。図3に見られるように、0次元水素結合型超プロトン伝導体 $M_3H(XO_4)_2$ はMサイトおよびXサイトによらず、室温においてすべて強弾性という特徴を示すことがわかる。また、室温では単斜晶系に属するが、強弾性相転移（超プロトン伝導相転移）により対称性が増し、高温の常弾性相では、三方晶系（空間群 $R\bar{3}m$ ）へと変化することがわかる。さらに、この対称性の増加とともに、すべての物質において超プロトン伝導性が出現することもわかる。このように、超プロトン伝導相転移の実現において、対称性の増加と弾性の変化が重要な要素であると考えられる。本論文では、これらの関係について、実験結果を踏まえて、詳しく考察する。

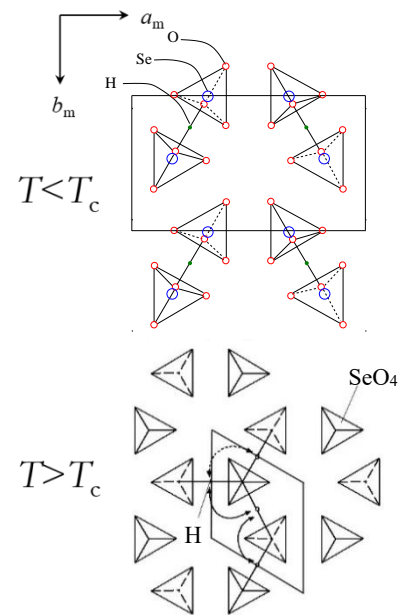


図2. $Rb_3H(SeO_4)_2$ の構造

$K_3H(SO_4)_2$	479 K 超プロトン伝導相 強弾性相 $A2/a$ 常弾性相 $R\bar{3}m$
$Rb_3H(SO_4)_2$	480 K 超プロトン伝導相 強弾性相 $A2/a$ 常弾性相 $R\bar{3}m$
$K_3H(SeO_4)_2$	~23 K 390 K 超プロトン伝導相 強弾性相 $A2/a$ 常弾性相 $R\bar{3}m$
$Rb_3H(SeO_4)_2$	449 K 超プロトン伝導相 強弾性相 $A2/a$ 常弾性相 $R\bar{3}m$
$Cs_3H(SeO_4)_2$	$T_{II-III} = 363 K$ $T_{I-II} = 456 K$ 超プロトン伝導相 C2/m 強弾性相 $A2/a$ 常弾性相 $R\bar{3}m$

図3. $M_3H(XO_4)_2$ の相図

図4は、 $M_3H(XO_4)_2$ 超プロトン伝導体の a 軸方向におけるプロトン伝導度 σ の温度依存性を示している。図4に示されるように、 M サイト、 X サイトに関わらず、すべての物質において、プロトン伝導度が転移温度で階段状に増加する超プロトン伝導相転移が観測され、超プロトン伝導が実現できることがわかる。このように $M_3H(XO_4)_2$ は超プロトン伝導相転移以上で 10^{-2} S/cm 程度の高いプロトン伝導性を示すことがわかる。さらに、プロトン伝導度が超プロトン伝導相転移以下の温度領域においても徐々に増加し、転移温度直前で 10^{-4} S/cm 程度まで達することも0次元水素結合型超プロトン伝導体の特徴である。本論文では、この超プロトン伝導相転移以下におけるプロトン伝導性の異常な増加の原因についても詳しく考察する。

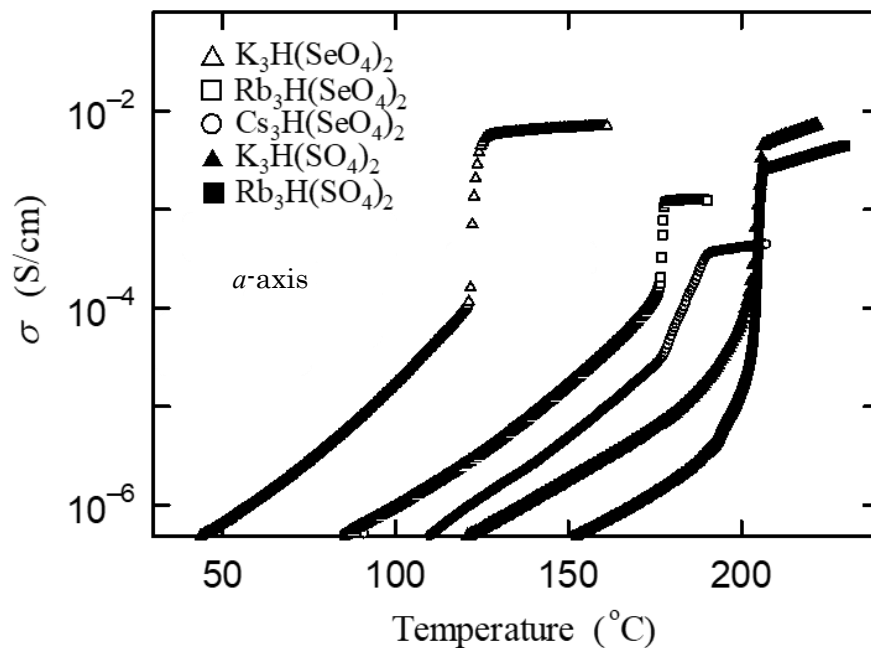


図4. $M_3H(XO_4)_2$ のプロトン伝導度の温度依存性

3. 水素結合型超プロトン伝導体の超プロトン伝導相転移出現機構 ～“Universal rule”～

図3で示されるように、 $M_3H(XO_4)_2$ の M サイトおよび X サイトを変えるだけで、超プロトン伝導相転移温度 T_c が大きく変わる。これは本物質系の特徴であるが、この原因はわかっていなかった。ここでは、 $M_3H(XO_4)_2$ 超プロトン伝導体における超プロトン伝導性の出現の“Universal rule”について調べた結果を示す。

M サイトの違いにより転移温度 T_c が大きく変化することを考慮すると、 M サイトのイオン半径と転移温度との間に何らかの関係がある可能性も考えられる。そこで、イオン半径と転移温度 T_c との間の関係を調べ、転移温度に対してプロットした結果を図5に示す。図5に示されるように、イオン半径と転移温度との間に主たる関係はないことがわかる。この結果は、超プロトン伝導相転移温度とイオン半径は直接的に関係がないことを示唆している。

次に、本物質系の「強弾性」と呼ばれる特性に着目し、この強弾性と超プロトン伝導相転移の関係について考えてみる。ここで、まずはこの強弾性について説明する。

本物質系では、歪と応力の間にヒステリシスが存在するといった強弾性の特性を示す（図 6(a)）。歪を 0 にしたときでも自発歪が残ること、この歪が応力反転により反転することが強弾性の条件である。図 6(b) は、室温において偏光顕微鏡下で観測される本物質系の双晶構造を示す。図 6(b) に示されるように、0 次元水素結合型超プロトン伝導体では 3 つのドメイン D_1, D_2, D_3 を持ち、これらは W, W' といったドメイン壁により隔てられている。ドメイン壁 W はお互いのドメインをミラーの対称性で関係づけ、 W' は 2 回軸で関係づける特性をもつ。また、隣り合うドメインにおける同じ結晶軸同士のなす角は約 60° または約 120° で関係づけられている。

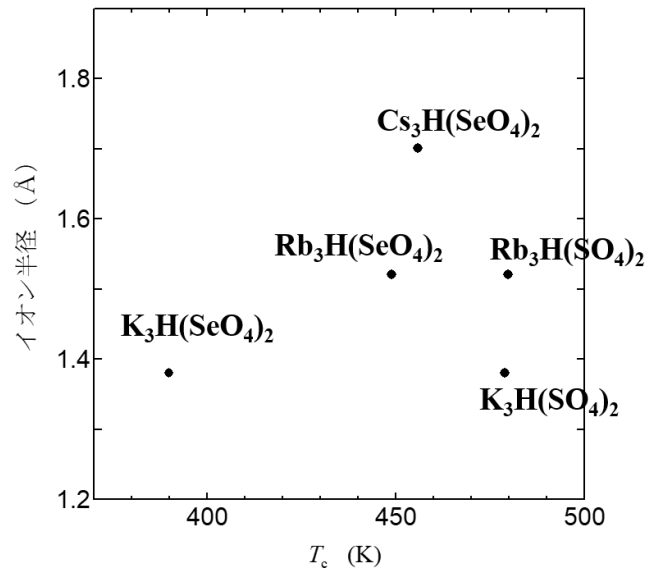
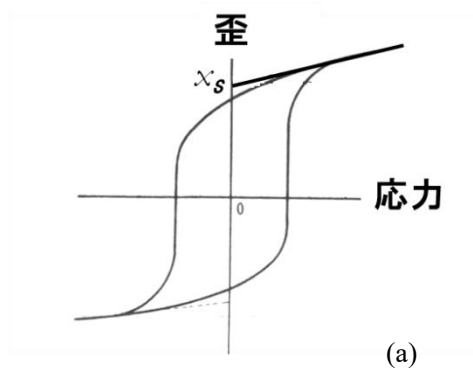
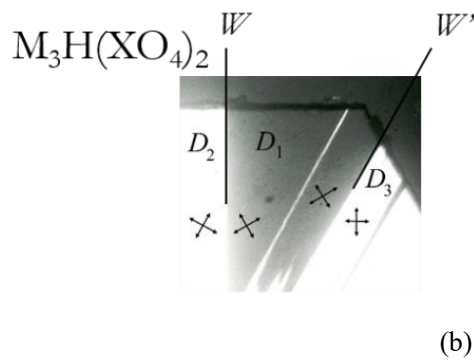


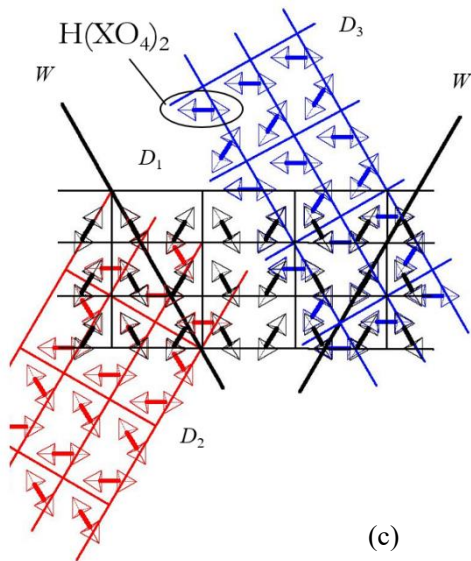
図 5. イオン半径と超プロトン伝導相転移温度



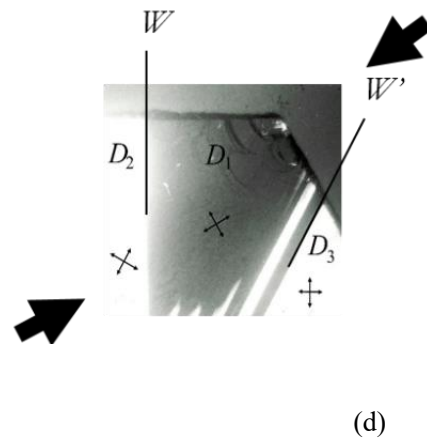
(a)



(b)



(c)



(d)

図 6. 強弾性ヒステリシスループと $M_3H(XO_4)_2$ における双晶構造および応力による変化

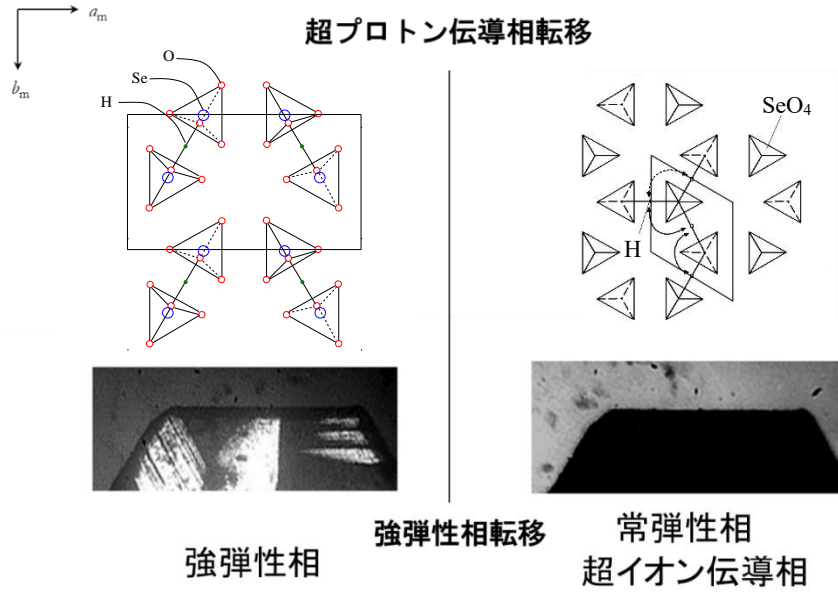


図7. $M_3H(XO_4)_2$ の超プロトン（イオン）伝導相転移における結晶構造と双晶構造の変化⁽⁹⁾

この双晶構造を結晶構造の観点から見た図を図6(c)に示す。図6(c)に示されるように、 W 壁により隔てられている隣り合うドメインの結晶構造は W 壁において鏡像となり、それぞれの結晶格子軸が約 120° の角度をなしていることがわかる。図6(d)はこの結晶に対して、矢印の方向に応力に加え、加えた応力を取り除いた結果を示している。図6(b)と図6(d)を比較するとわかるように、ドメイン壁が移動し、ドメイン D_1 の領域が増加していることがわかる。図6(d)の双晶構造は応力を取り除いても変化しないこと、すなわち応力を取り除いても歪が残ることを考慮すると、このドメインは強弾性ドメインであり、本物質系が強弾性といった性質を示すことを示唆している。この強弾性といった性質は本物質系では超プロトン伝導相転移とともに消える。図7はその測定結果を示している。図7に示されるように、室温において観測されていた双晶構造は超プロトン伝導相では消滅していることがわかる。この結果は $a-b$ 面内において結晶が一軸性になることを示しており、X線により観測されている点群 $\bar{3}m$ と一致する。この超プロトン伝導相の構造はすべてのドメインの結晶構造の時間・空間平均から容易に想像でき、図7に示されるように、隣接する水素結合が等距離となる。この構造はX線回折・中性子回折測定の結果と一致している。

強弾性相において観測される3つのドメイン D_1, D_2, D_3 と歪の関係について考える。これらのドメインを生成する歪は結晶の対称性に依存し、本物質型における強弾性相の点群が $2/m$ であることを考慮すると、ドメイン D_1 の歪テンソルは次の式で表される^(22, 23)。

$$e(D_1) = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & e_{13} \\ 0 & e_{22} & 0 \\ e_{13} & 0 & e_{33} \end{pmatrix} \quad (1)$$

ドメイン D_2, D_3 はドメイン壁の対称性を考慮すると、式(2), (3)のように、式(1)を $a-b$ 面内に $\pm 120^\circ$ 回転した歪テンソルとして得られる。

$$e(D_2) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(e_{11} + 3e_{22}) & -\frac{\sqrt{3}}{4}(e_{11} - e_{22}) & -\frac{1}{2}e_{13} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}(e_{11} - e_{22}) & \frac{1}{4}(3e_{11} + e_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{2}e_{13} \\ -\frac{1}{2}e_{13} & \frac{\sqrt{3}}{2}e_{13} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$e(D_3) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(e_{11} + 3e_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{4}(e_{11} - e_{22}) & -\frac{1}{2}e_{13} \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(e_{11} - e_{22}) & \frac{1}{4}(3e_{11} + e_{22}) & -\frac{\sqrt{3}}{2}e_{13} \\ -\frac{1}{2}e_{13} & -\frac{\sqrt{3}}{2}e_{13} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで、自発歪は歪の整合条件

$$e_s(D_i) = e(D_i) - \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 e(D_j) \quad (4)$$

から得られ、ドメイン D_1, D_2, D_3 の自発歪テンソルは、

$$e_s(D_1) = \begin{pmatrix} -a & 0 & c \\ 0 & a & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$e_s(D_2) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}\sqrt{3}a & -\frac{1}{2}c \\ 0 & -\frac{1}{2}a & \frac{1}{2}\sqrt{3}c \\ -\frac{1}{2}c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$e_s(D_3) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}\sqrt{3}a & -\frac{1}{2}c \\ 0 & -\frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}\sqrt{3}c \\ -\frac{1}{2}c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

と記述される。ここで、自発歪テンソルの成分 a, c はそれぞれ

$$a = \frac{1}{2}(e_{22} - e_{11}) = \frac{b_m - a_m/\sqrt{3}}{2b_m} \quad (8)$$

$$c = e_{13} = \frac{a_m + 3c_m \cos \beta}{6c_m \sin \beta} \quad (9)$$

と記述され、室温では有限の値を示すが、超プロトン伝導相では a, c ともに 0 となる。歪テンソル成分 a の式から容易にわかるように室温における a 軸の長さ a_m が、 b 軸の長さのちょうど $\sqrt{3}$ 倍になると、自発歪が 0 になることを示しており、この物質系では超プロトン伝導相転移以下での自発歪が、結晶対称性の低下に伴い生じることを示唆している。このように、超プロトン伝導相転移では、自発歪の消失が伴われていることがわかる。これは超プロトン伝導相転移が強弾性相転移と同時に起こることに起因している。それゆえ、歪が超プロトン伝導性の出現に重要な役割を担っていると考えられる。そこで、 $M_3H(XO_4)_2$ の M サイト、 X サイトを変えた各試料において、相転移温度より温度が十分低く自発歪テンソル成分 a が一定となる値 a_0 を X 線回折測定から求め、自発歪テンソル成分 a_0 の二乗と超プロトン伝導相転移温度 T_c の関係をプロットした結果を図 8 に示す。図 8 に示されるように、 a_0^2 と T_c は直線関係になることがわかる。

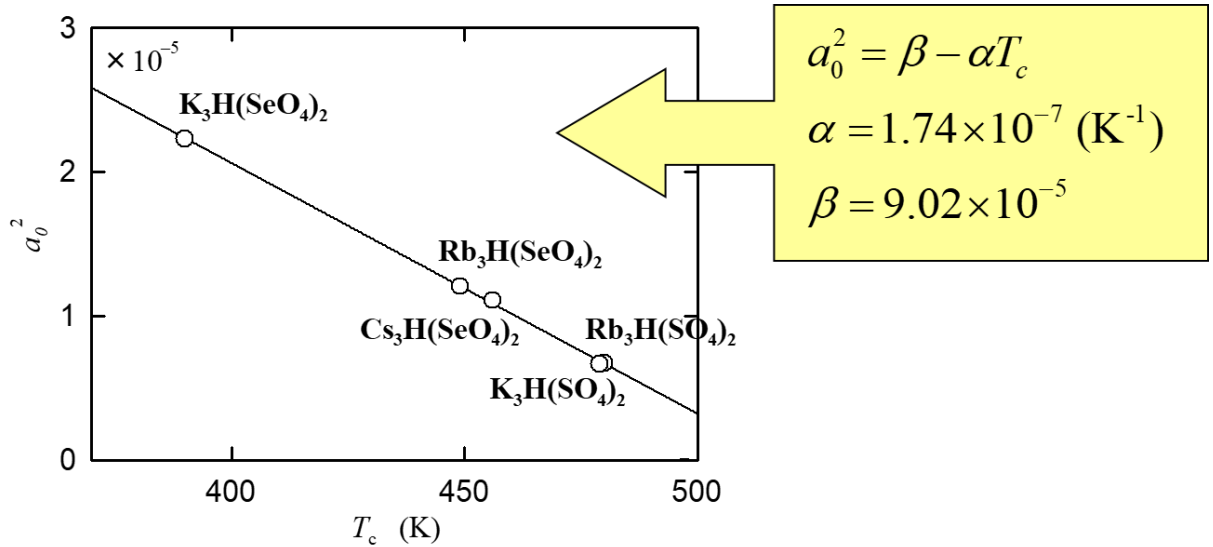


図 8. $M_3H(XO_4)_2$ の超プロトン伝導相転移温度 T_c と歪テンソル成分 a_0^2 の関係⁽¹¹⁾

図 8 の結果から明らかなように、歪テンソル成分 a_0 は超プロトン伝導相転移温度を決定する重要な要因であることがわかる。この直線関係は図中の式にも記載されているように

$$a_0^2 = \beta - \alpha T_c \quad (10)$$

となる。ここで、 $\alpha = 1.74 \times 10^{-7} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 、 $\beta = 9.02 \times 10^{-5}$ であり、この関係は $M_3H(XO_4)_2$ の超プロトン伝導相転移出現に対する”Universal rule”を与える。それでは次に、この”Universal rule”の物理的意味を考える。

超プロトン伝導相である I 相、超プロトン伝導性を示さない相である II 相のヘルムホルツの自由エネルギーをそれぞれ F_I, F_{II} とし、それぞれの相における自由エネルギーを記述すると、次式で記述できる。

$$F_I = K_I - TS_I + U_0 \quad (11)$$

$$F_{II} = \frac{1}{2}k_{II}a_0^2 + K_{II} - TS_{II} + U_0 \quad (12)$$

ここで、 K , U_0 , S はそれぞれ「系の運動エネルギー」, 「歪を除いた系のポテンシャルエネルギー」および「系のエントロピー」を示しており、添え字の I, II はそれぞれ I 相, II 相を示している. よく知られているように、超プロトン伝導相転移温度 $T = T_c$ においては、 I 相と II 相のヘルムホルツの自由エネルギーは等しくなる、すなわち、

$$F_I = F_{II} \quad (13)$$

であることを用いると、次式が得られる.

$$(\Delta K - T_c \Delta S) - \frac{1}{2}k_{II}a_0^2 = 0 \quad (14)$$

ここで、 $\Delta K = K_I - K_{II}$, $\Delta S = S_I - S_{II}$ であり、それぞれ相転移に伴う“系の運動エネルギーの変化量”と“エントロピーの変化量”である. この物質における超プロトン伝導相転移による系の運動エネルギーの変化は、主としてプロトンの運動変化に起因する. また、超プロトン伝導相転移におけるエントロピーの変化量 ΔS も、超プロトン伝導相転移により状態数が3倍に増加するため、気体定数 R を用いて $\Delta S = R \log 3$ となる. 式 (14) の第3項の $1/2 k_{II}a_0^2$ はまさに a_0^2 の自発歪による弾性エネルギーを示しており、式 (14) がエネルギー保存の関係を示していることがわかる. この関係式を用いると、次式のように、歪テンソル成分 a_0^2 と T_c との関係を直接見ることができる.

$$a_0^2 = \frac{2\Delta K}{k_{II}} - \frac{2\Delta S}{k_{II}}T_c \quad (15)$$

ここで、式 (10) と式 (15) を比較するとわかるように、測定結果から得られた歪テンソル成分 a_0^2 と T_c の関係式 (10) は超プロトン伝導相転移に伴う自由エネルギーの変化から算出した a_0^2 と T_c の間の関係 (式 (15)) と同じ関係であることがわかる. そこで、この2つの関係が同じ意味を示すかどうか調べるために、式 (10) の α , β と式 (15) の物理量 ΔS および弾性定数 k_{II} の関係について、整合性を調べた.

よく知られているように、本物質型における超プロトン伝導相転移における転移エントロピー ΔS は

$$\Delta S = R \log 3 = 9.13 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (16)$$

である. この値を式 (10) へ代入し、係数 α より弾性定数 k_{II} を求めると、 $k_{II} = 10 \times 10^7 \text{ J/mol}$ となる. この値は、すでに超音波の測定⁽²⁴⁾ から得られている $k_{II} = 3 \times 10^7 \text{ J/mol}$ と、別の測定方法にもかかわらず、極めてよく一致していることがわかる. この結果は、式 (15) が、測定から得られた式 (10) を直接説明する関係であり、式 (17) が $M_3H(XO_4)_2$ 超プロトン伝導体における超プロトン伝導性出現における “Universal rule” の物理的意味を示していると考えられる.

$$(\Delta K - T_c \Delta S) = \frac{1}{2} k_B a_0^2 \quad (17)$$

式 (17) は、超プロトン伝導相転移（強弾性相転移）において、歪エネルギーの解放と相転移によるプロトンの等価位置の増加に際するエントロピーの増加が、プロトンの運動エネルギーを増加し、超プロトン伝導性を導くことを示している。このことを考慮すると、測定から得られた超プロトン伝導相転移出現に関する "Universal rule" は超プロトン伝導相転移において、エントロピーの増大により系のエネルギーを下げるとともに歪エネルギーを解放し、このエネルギーがプロトンの運動エネルギーへと転化することにより生じるという物理的意味をもっているとし唆される。

4. 超プロトン伝導の前駆現象

$M_3H(XO_4)_2$ 超プロトン伝導体は、非常に興味深いもう一つの特徴をもつ。図 9 は $M_3H(XO_4)_2$ 物質の一つである $Rb_3H(SeO_4)_2$ の b 軸方向のプロトン伝導度の温度依存性を示している。図 9 に示されるように、プロトン伝導度は室温から温度の増加とともに増加し、338K 付近で傾きを変えて、超プロトン伝導相転移まで急速に増加する。さらに超プロトン伝導相転移で 2 桁近く上昇し、超プロトン伝導が実現していることがわかる。前節では T_c における超プロトン伝導性実現の "Universal rule" とその物理的意味について示したが、ここでは、超プロトン伝導の前駆現象である超プロトン伝導相転移以下におけるプロトン伝導出現機構について、実験結果より解説する。

図 9 に見られるように、超プロトン相転移以下でさえプロトン伝導が出現し、338K 付近からこのプロトン伝導が活性化することがわかる。ここでは、比熱、歪、核磁気共鳴の測定結果を示し、これらの結果を踏まえて、338K 以上におけるプロトン伝導の出現機構について調べる。

図 10 は $Rb_3H(SeO_4)_2$ において、比熱の測定から得られたエントロピーの温度変化 $\Delta S/\Delta T$ を温度に対してプロットした結果である。図 10 に示されるように、 $\Delta S/\Delta T$ は超プロトン伝導相転移温度 T_c において潜熱を伴う大きな異常を示していることがわかる。この結果は、超プロトン伝導相転移は一次転移であり、大きなエントロピー変化を伴うことがわかる。さらに、 $\Delta S/\Delta T$ の傾きが、プロトン伝導度が傾きを変えて増加し始める温度 338K で、明らかに変化してい

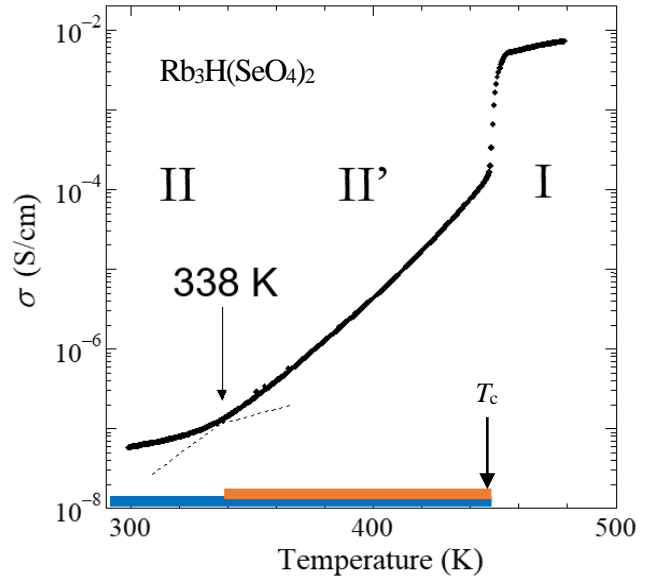


図 9. $Rb_3H(SeO_4)_2$ のプロトン伝導度の温度依存性⁽¹²⁾

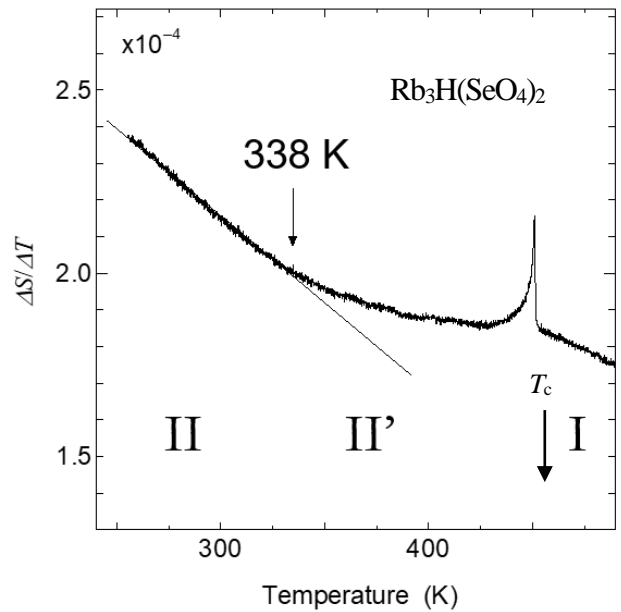


図 10. $Rb_3H(SeO_4)_2$ における $\Delta S/\Delta T$ の温度依存性

る。この結果は、 $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ が 338K 付近においてエントロピーの変化を伴う熱異常を起こすことを示唆している。

図 11 は歪テンソル成分 a, c から求めた歪量 x_s^2 の温度依存性を示している。ここで $x_s^2 = a^2 + c^2$ の関係から得られている。図 11 に示されるように、歪量 x_s^2 は室温付近ではほぼ一定値であるが、温度の増加とともに 338K 付近で階段状に変化し、超プロトン伝導相転移温度 T_c 付近で 0 になることがわかる。前節ではこの超プロトン伝導相転移温度 T_c における歪エネルギーの解放が超プロトン伝導性実現に関して必要不可欠であることを示し

たが、 T_c 以下の温度領域における歪の変化に着目すると、図 9、図 10 で示されるプロトン伝導度とエントロピーの時間変化が変化する 338K において、歪も明らかに変化していることがわかる。これら結果は T_c 以下でさえ、プロトン伝導が歪の解放・エントロピーの増大と密接に関係あることを示唆している。

次に、プロトンの運動に関する情報を得るため、プロトン NMR（核磁気共鳴）の測定を行った結果を示す。図 12 はプロトン NMR 吸収線の温度変化を示している。図 12 に示されるように、340K 付近までは、NMR 吸収線はブロードな吸収線を示すが、温度の増加とともに NMR 吸収線はシャープになり、先鋭化することがわかる。この結果は 340K 付近以上でプロトンの挙動が大きく変化していることを示唆している。図 13 は NMR 吸収線の二次モーメント（吸収線の半値半幅の二乗に相当）の温度依存性を示している。図 13 に示されるように、二次モーメント M_2 は 338K 付近まで一定であるが、338K 付近から温度の増

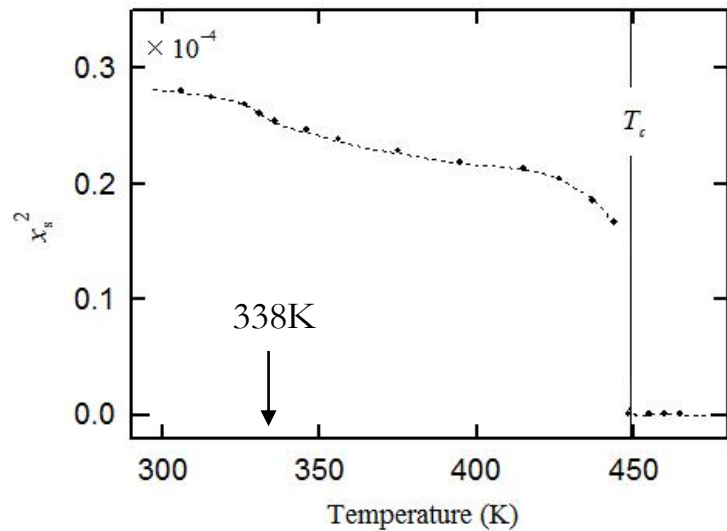


図 11. $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における x_s^2 の温度依存性⁽¹²⁾

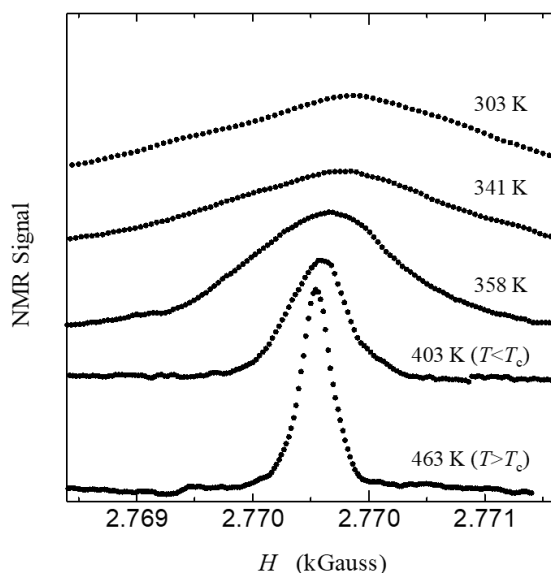


図 12. $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ におけるプロトン NMR 吸収線の温度変化

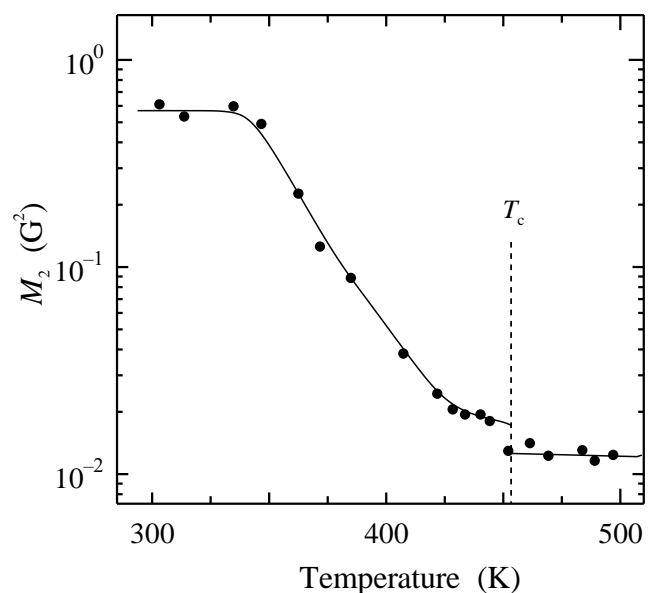


図 13. $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ におけるプロトン NMR 吸収線の二次モーメント M_2 の温度依存性⁽¹³⁾

加とともに急速に減少し、超プロトン伝導相転移においてさらに階段状に変化することがわかる。本物質系のように伝導電子を含まない物質においてNMR吸収線の二次モーメントを決める要因はプロトンとRb核による磁気双極子相互作用に由来するものであり、NMR吸収線の先鋭化は双極子相互作用におけるスピン-スピン緩和において、位相の記憶が失われるモーションナルナローイング（運動による先鋭化）に由来するものである。したがって、この結果は本物質が338K以上において、プロトンの運動が活性化し、局所的なプロトンのマイグレーション（運動）が実現されていることを示唆している。

次に、この超プロトン伝導相転移温度以下におけるプロトンの挙動を詳しく調べるため、プロトンの核格子緩和レートの測定を行った。図14はプロトンの核格子緩和レート T_1^{-1} の温度依存性を示している。ここで、測定結果は黒丸で示されている。図14に示されるように、測定した T_1^{-1} は温度の増加とともに増加し、350K付近でピークをとり、400K付近まで急速に減少した後、さらに緩やかに減少することがわかる。この T_1^{-1} のピークは、プロトンとRb核間における核スピンの双極子緩和により生じ、プロトンが水素結合内における2つの安定な位置間を揺動していることに起因する。そこで、この水素結合内におけるプロトンの揺動による核格子緩和レート T_1^{-1} の温度依存性を原子配置の観点から調べてみる。

$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ において、2つの SeO_4 四面体の酸素間と水素結合しているプロトンとRb核（M核）の間の配置は図15のようになっている。四面体間で水素結合しているプロトンは熱的に活性化しており、水素結合内の2つの安定な位置間を揺動している。ここで、プロトンの2つの安定位置をそれぞれ1, $\bar{1}$ 、それぞれの位置でのプロトンの存在確率を P_1 , $P_{\bar{1}}$ とし、Rb核と2つのプロトンの間の距離をそれぞれ $d_1, d_{\bar{1}}$ とすると、このプロトンの運動におけるレート方程式は

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= -k_1 P_1 + k_{\bar{1}} P_{\bar{1}} \\ \frac{dP_{\bar{1}}}{dt} &= -k_{\bar{1}} P_{\bar{1}} + k_1 P_1 \end{aligned} \quad (18)$$

となる。これを解くと、プロトンの揺動に関する次の時間相関関数が得られる。

$$\begin{aligned} G^{(q)}(t) &= \frac{k_{\bar{1}} k_1}{(k_{\bar{1}} + k_1)^2} (f_1^q f_1^{q*} - f_1^q f_{\bar{1}}^{q*} - f_{\bar{1}}^q f_1^{q*} + f_{\bar{1}}^q f_{\bar{1}}^{q*}) \exp(-(k_1 + k_{\bar{1}})t) \\ &\equiv F^{(q)} \exp(-(k_1 + k_{\bar{1}})t) \end{aligned} \quad (19)$$

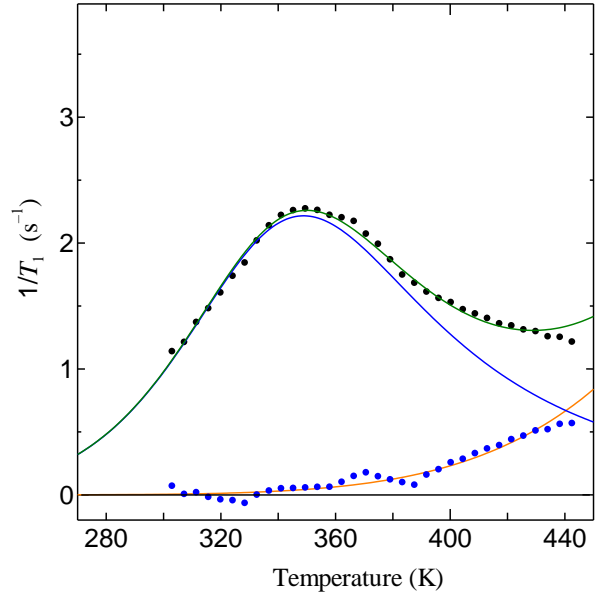


図14. $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における核格子緩和レートの温度依存性⁽¹⁰⁾

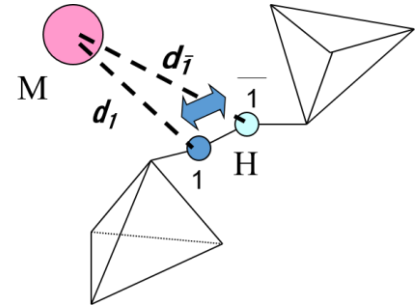


図15. $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における SeO_4 四面体間で形成される水素結合内におけるプロトンの揺動

この得られた相関関数をフーリエ変換し、スペクトル密度を求めると、

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (20)$$

$$J^{(q)}(\omega) = \left(f_{11}^{(q)} - f_{1\bar{1}}^{(q)} - f_{\bar{1}1}^{(q)} + f_{\bar{1}\bar{1}}^{(q)} \right) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

となる。ここで $f^{(q)}$ は結晶構造に起因するパラメータであり、次式で記述できる。

$$f^{(0)} = \frac{1 - 3\cos^2 \theta}{r^3}, \quad f^{(1)} = \frac{\sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}}{r^3}, \quad f^{(2)} = \frac{\sin^2 \theta e^{-2i\varphi}}{r^3} \quad (21)$$

また、同種核間の双極子緩和レート $1/T_1^H$ および異種核の双極子緩和レート $1/T_1^S$ はそれぞれ

$$\frac{1}{T_1^H} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{12} J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \right\} \quad (22)$$

$$\frac{1}{T_1^S} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \left\{ -\frac{1}{12} J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \right\}$$

で記述できることが知られており⁽²⁵⁾、式 (21) と式 (22) を合わせると

$$\frac{1}{T_1^H} = \sum_n \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{12} F^{(0)} \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} + \frac{3}{2} F^{(1)} \frac{\tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2} + \frac{3}{4} F^{(2)} \frac{\tau}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2} \right\}$$

$$\frac{1}{T_1^S} = \sum_n \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \left\{ -\frac{1}{12} F^{(0)} \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} + \frac{3}{4} F^{(2)} \frac{\tau}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2} \right\} \quad (23)$$

となり、観測される核格子緩和レート $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \sum_n \left(\frac{1}{T_1^H} + \frac{1}{T_1^S} \right)_n \quad (24)$$

となる。ここで、 n は単位格子内に含まれるプロトン数である。この結果において、プロトン運動がアレニウス型の温度依存性

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / kT) \quad (25)$$

に従うとすると、測定した T_1^{-1} は式 (19) ～式 (25) を使って求めることができる。

式 (19) ～式 (25) を用いて計算した T_1^{-1} の温度依存性を、図 14 の青線 ($\tau_0 = 2 \times 10^{-12} \text{sec}$, $\Delta E = 0.075 \text{ eV}$) で示す。図 14 からわかるように、330K より低温部分は測定結果である黒丸とよく一致していることがわかる。この結果は 330K より低温の温度領域では水素結合内におけるプロトンの揺動のみが直接 T_1^{-1} に現れていることを示唆している。しかしながら、図 14 に見られるように、330K 付近以上における測定した T_1^{-1} (黒丸) は、水素結合内におけるプロトンの揺動運動 (青線) からずれており、330K 付近の温度領域の T_1^{-1} は単なる水素結合内でのプロトンの揺動では説明できない。すなわち、別のプロトンの運動状態が存在することを示唆している。そこで、測定値 (黒丸) から青線の値を差し引き、水素結合内のプロトンの揺動以外の運動に起因する T_1^{-1} の温度依存性を求めると図 14 の青丸となる。この青丸の T_1^{-1} は 338K 付近から温度の増加とともに単調に増加していることがわかる。この結果は 338K 以上において、新しいプロトンの運動が出現していることを意味している。そこで、このプロトンの運動について考える。青丸は温度増加により増加していることから、高温側でピークを有する運動であると推測できる。高温でピークを有する運動は、高い活性化エネルギーを有することを意味しており、小さな揺動運動ではなく、プロトンのより大きな揺動が生じていると考えられる。水素結合にあるプロトンがより大きな揺動を示すためには、水素結合の断絶を伴うプロトンの運動が必要となる。この場合、図 16 に示すように、水素結合が断絶し、別の四面体と水素結合を再形成するプロトンの運動が必要となる。この場合も T_1^{-1} は式 (19) ～式 (25) を使って求めることができ、図 11 の橙線 ($\tau_0 = 1 \times 10^{-10} \text{ sec}$, $\Delta E = 0.3 \text{ eV}$) となる。この橙線は 338K 付近から生じるプロトンの新しい運動を示唆する青丸とよく一致している。これらの結果は 338K 以上において、水素結合の断絶と再配列が局所的に起こっていることを示唆している。

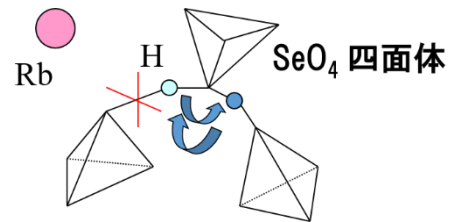


図 16. $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ における SeO_4 四面体間で形成された水素結合の断絶と別の四面体との再結合に伴うプロトンの移動

このように、プロトン伝導度が傾きを変えて増加する 338K では、①エントロピーの温度変化量が増加し、②歪が減少し、③局所的な水素結合の断絶と再配列が生じている。これらの事実から、 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 超プロトン伝導体において観測される超プロトン伝導の前駆現象は、物質内に蓄えられている弾性エネルギーを解放するとともにエントロピーを増大させ、水素結合の断絶と再配列を促し、プロトンが低確率ではあるが結晶内を移動することにより生じると示唆される。この結果は超プロトン伝導相転移における“Universal rule”の出現機構と非常に似ており、 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ プロトンの運動を活性化するためには、物質内部の弾性エネルギーを解放し、エントロピーを増加させるとともに、このエネルギーをプロトンの運動するエネルギーに転化できることが必要不可欠であることを示している。

5. まとめ

これまで、超プロトン伝導体におけるプロトン伝導の出現機構はプロトンが電子より約 1800 倍重いため、その motive force は何か不明な点が多かったが、本論文において、0 次元水素結合型超プロトン伝導体である $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ における超プロトン伝導性の出現機構を強弾性の観点から調べたところ、0 次元水素結合型超プロトン伝導体における超プロトン伝導相転移温度には“Universal rule”があることがわかり、超プロトン伝導性の実現には、「弾性エネルギーの解放によるプロトンの運動エネルギーの増加」と「超プロトン伝導相転移におけるエントロピー増大による系のエネルギーの減少」が重要な要素であることがわか

った。さらに、水素結合型超プロトン伝導体に見られる超プロトン伝導性の前駆効果を、プロトン NMR と歪測定から調べ、超プロトン伝導相転移前からプロトン伝導度が増加するといった前駆現象が、歪の解放に伴う局所的な水素結合の断絶と再配列により生じることを示唆した。これらの結果には、高いプロトン伝導性の実現、すなわち多くのプロトンを速く移動させる方法の探索に対する極めて明瞭な解答が含まれていると考えられる。歪エネルギーの解放によりプロトンの運動エネルギーが増し、プロトンの等価位置の増加によりエントロピーが増大するといった考え方は、バイオ系のプロトン伝導体においても適用できると考えられる。バイオ系プロトン伝導体は水和により、高いプロトン伝導性を示すが、水和状態にあるバイオポリマーは強弾性（強誘電性）を示し、水和に伴い弾性率は減少する。また水和はプロトンの等価位置を増加させ、プロトンの配置によるエントロピーの増大を導く。これらのことを考慮すると、水和により、バイオポリマー内のプロトンは歪の減少とエントロピーの増大により物質内に解放されたエネルギーを運動に転化し、プロトン伝導を実現していると推測できる。この様相は水素結合型超プロトン伝導体の場合と極めてよく似ている。以上のように、超プロトン伝導体において、歪エネルギーと運動エネルギーとのバランス、エントロピーの増大に伴う系のエネルギーの減少といった側面からイオンの伝導の出現機構を調べると、様々な分野において新たな知見が得られるだろう。

参考文献

- (1) Norby, Solid State Ionics, 125(1999), pp. 1.
- (2) Gesi, K., *J. Phys. Soc. Jpn*, 50 (1981), pp. 3185.
- (3) Matsuo, Y., Takahashi, K., Ikehata, S., *Solid State Commun*, 120 (2001), pp. 85.
- (4) Endo, M., Kaneko, T., Osaka, T., Makita, Y., *J. Phys. Soc. Jpn*, 52 (1983), pp.3829.
- (5) Ichikawa, M., Gustafsson, T., Olovsson, I., *Solid State Commun*, 78 (1991), pp.547.
- (6) Moritomo, Y., Tokura, Y., Nagaosa, N., Suzuki, T., Kumagai, K., *J. Low Temp. Phys*, 99 (1995), pp.55.
- (7) Baranov, A. I., *Crystallography Reports*, 48 (2003), pp. 1012.
- (8) Ichikawa, M., *J. Phys. Soc. Jpn*, 47 (1979), pp. 681.
- (9) Matsuo, Y., Hatori, J., Nakashima, Y., Ikehata, S., *Solid State Commun*, 130 (2004), pp.269.
- (10) Matsuo, Y., Hatori, J., Ikehata, S., *Solid State Ionics*, 178 (2007), pp.671.
- (11) Hatori, J., Matsuo, Y., Ikehata, S., *Solid State Commun*, 140 (2006), pp. 452.
- (12) Matsuo, Y., Hatori, J., Yoshida, Y., Saito .K, Ikehata, S., *Solid State Ionics* 176 (2005), pp. 2461.
- (13) Matsuo, Y., Takahashi, K., Hisada, K., Ikehata, S., *Ferroelectrics* 239(2000), pp. 367.
- (14) Pawlowski, A., Pawlaczyk, Cz., Hilczer, B., *Solid State Ionics*, 44 (1991), pp. 17.
- (15) Baranov, A. I., Tregubchenko, A. V., Shuvalov, L. A., Shchagina, N. M., *Sov. Phys. Solid State*, 29 (1987), pp. 1448.
- (16) Merinov, B. V., Baranov, A. I., Shuvalov, L. A., *Sov. Phys. – Crystallogr*, 35 (1990), pp. 200.
- (17) Merinov, B. V., Bolotina, N. B., Baranov, A. I., Shuvalov, L. A., *Sov. Phys. Crystallogr*, 36 (1991), pp. 639.
- (18) Komukae, M., Sakata, K., Osaka, T., Makita, Y., *J. Phys. Soc. Jpn*, 63 (1994), pp. 1009.
- (19) Matsuo, Y., Takahashi, K., Ikehata, S., *J. Phys. Soc. Jpn*, 70 (2001), pp. 2934.
- (20) Kamimura, H., Matsuo, Y., Ikehata, S., Ito, T., Komukae, M., Osaka, T., *Physica Status Solidi*, (b)241

- (2004), pp. 61.
- (21) Kamimura, H., Watanabe, S., *Philos. Mag*, B 81 (2001), pp. 1011.
- (22) Aizu, K., Kumada, A., Yumoto, H., Ashiida, S., *J. Phys. Soc. Jpn*, 27 (1969), pp. 511.
- (23) Sapriel, J., *Phys. Rev*, B 12 (1975), pp. 5128.
- (24) Shchepetil'nikov, B. V., Baranov, A. I. Shuvalov, L. A., Shchagina, N. M., *Sov. Phys. Solid State*, 32 (1990), pp. 1676.
- (25) Abragam, A., "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon, Oxford, (1961). chapter IV.