

## $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ のプロトン伝導

著者	古川 一男
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	24
ページ	47-53
別言語のタイトル	Proton Conduction of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00007031">http://hdl.handle.net/10232/00007031</a>

# $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ のプロトン伝導

古 川 一 男  
(1991年9月10日受理)

## Proton Conduction of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Kazuo FURUKAWA

### Abstract

The AC electric conductivity of TAHSe is reported within the temperature range from  $-110^\circ\text{C}$  to  $100^\circ\text{C}$ , at 1, 10 and 100 kHz, along  $a^*$ ,  $b$  and  $c^*$ . Five phases are well characterized by the conductivity.

The DC conductivity shows the very slow relaxation due to proton motion. The dominant carrier in the phase II is discussed to be the proton of O-H-O bond.

### 1. 序 論

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  (略して TAHSe) は表 1. のごとく高温相から順に I ~ V の 5 つの相<sup>1-3)</sup> を逐次相転移する。低温の V 相は  $\text{Gesi}^{1-2)}$  により強誘電相であると報告されている。以来、強誘電性発現の機構について  $\text{NH}_4^+$  イオンの配向に関心を持たれているが、まだ研究例は少ない。空間群についても III 相が  $C2/c^{4,8)}$  と決定されただけである。

最近、古川<sup>4)</sup>により I, II 相は著しく交流電気伝導度が高く、超イオン伝導相であると報告された。これにより特に I, II 相では強誘電体というよりむしろ超イオン伝導体として関心を持たれることになった。表 1. には SI と略記してある。今回は  $-110^\circ\text{C}$  から  $100^\circ\text{C}$  迄の温度変化、方向依存性、周波数依存性、更に直流伝導度を測定し特徴的な事実が幾つか明かになったので中間報告する。

同族の硫酸塩結晶である  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (略して TAHS) の電気伝導度については A. D. Reddy et al.<sup>5)</sup> が報告している。その中で発生した水素ガスと電流の定量測定と比較より電気担体はプロトンであることが示された。この TAHS も含めて、比較の対象になる幾つかのイオン伝導

表 1. TAHSe の相転移. 転移温度は今回測定値で既報値とは異なる.

PHASE	V	IV	III	II	I
STATE	F			SI	SI
SYSTEM			monoclinic	trigonal	
SPACE G.			$C2/c$		
heating ( $^\circ\text{C}$ )	-84.0	4.9	34.4	58.8	
cooling	-84.3	1.5	32.2	58.1	

体の電気伝導度の温度依存性の概略を図1. に示す。TAHSe が比較的低い温度で高い伝導度を示すことが解る。Se 酸系の結晶には高伝導を示す物が多く  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  (略して AHSe) と  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$  (略して A4HSe) も図示しておいた。TAHSe は TAHS とほとんど同一の構造をしていることから、また直流測定の結果をみても、主な電気担体はプロトンであると考えられる。

## 2. 結 晶 作 成

市販の  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  を 3 : 1 のモル比で混合した飽和水溶液をつくり、電気冷蔵庫 (約  $6^\circ\text{C}$ ) 内で蒸発量を調整しながら数週間放置すると 1 cm 程度の大きさの単結晶が成長する。混合比は既報のおよそ 2 : 1 とは異なるが、データが示す通り目的の単結晶が成長した。形状は *b* 軸に延びた疑似六角形板状の物が多かったが、外形からだけでは結晶軸の決定が困難な物も見られた。出来た単結晶は潮解性が強く、かつ有毒のため、切り出し整形、保存には特別の注意が必要であった。厚さ約 1 mm 面積約  $50\text{ mm}^2$  の測定用試料は湿った糸を用いる自家製切断機で切り出したのち研磨紙にて整形し最後に湿った紙で電極面を仕上げた。

図1. 関連物質の電気伝導度の温度依存性。

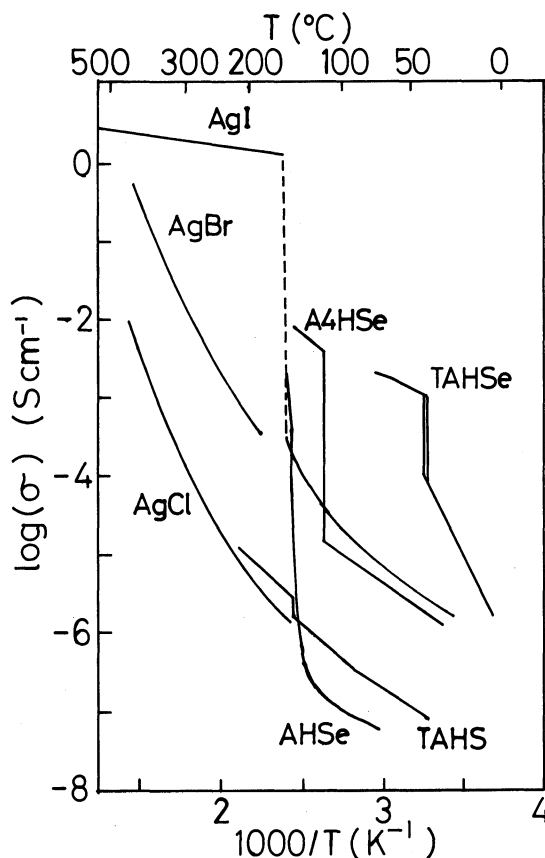


図1. 関連物質の電気伝導度の温度依存性。

## 3. 実 験 装 置

結晶の両面に銀ペーストを塗り電極としたが、ガードリング等の細かい配慮は省略した。従って精度は高くない。結晶部分はガラス製保護管に入れガスバッグを介して窒素ガスを充満して潮解および結露を防いだ。

電気伝導度は HIOKI 製 LCR ハイテスター 3530 を用いて GC モードで測定した。これを GPIB を介して NEC 製コンピューター PC9800 に繋ぎ自動測定した。従って誘電率も同時測定したが本報では伝導度のみを扱う。温度は横河電気製デジタル温度計 YEW 2572 で測りインターフェース IC 8255A を介して PC9800 にとりこんだ。電流は岩崎通信機のマルチメーター VOAC 7413 で測定した。温度変化率は約  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$  であった。

## 4. X線回折と結晶構造

X線による原子座標の決定にはまだ成功していないが、空間群と格子定数は求まった。0 層の Weissenberg 写真のクリアなスポットのみの写しを図2. に示す。消滅則は 1 層, 2 層の写真とも矛盾無く満足していた。求めた格子定数は表2. に示す。表には NONIUS CAD4 による結果

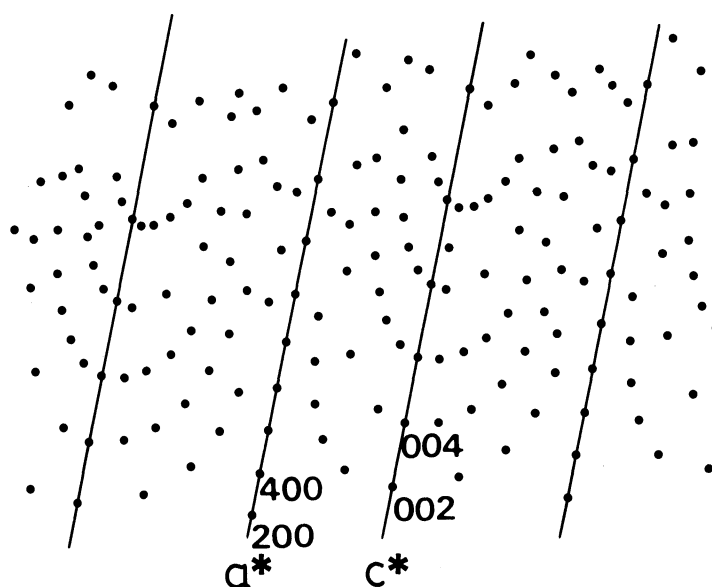


図2. TAHS の Weissenberg 写真.

表2. TAHS と TAHS の格子定数. 異なるユニットセルの既報値については C2/c に対応させた.

結 晶	TAHSe			TAHS
空間群	C2/c	C2/c	A2/a	C2/c
a	15.49	15.77	15.576	15.4353(18)
b	6.04	6.03	6.025(2)	5.8647(11)
c	10.44	10.46	10.337(2)	10.1696 (8)
$\beta$	102.5	102.4	102.125(2)	101.829 (8)
温度	285 K	293 K	296 K	293 K
方法	Weissenberg	Nonius	Weissenberg	Nonius
報告者	Furukawa	Furukawa	Kamoun	Leclaire

と M. Kamoun<sup>8)</sup> の測定値も、また参考の為に P. A. Leclaire<sup>6)</sup> による TAHS の結果も列挙した。ユニットセルは Se 塩のほうが S 塩より僅かに大きくなっているが殆ど同型である。TAHS については S. Suzuki<sup>7)</sup> の報告もあるがこれとはユニットセルの選び方が異なるので、P. A. Leclaire の結果に基づき図3. に結晶構造を描いた。NH<sub>4</sub> は special point に1個 general point に2個、それに2個の SeO<sub>4</sub> が H をはさみ水素結合で dimer を構成して単位胞内に4分子が配置している。dimer 内のプロトンはダブルミニマムになっており2つの位置を区別して描いた。従って多数のプロトンを含むことを特徴とする結晶である。

## 5. 直 流 伝 導 度

室温、即ちⅢ相に於て  $a^*$  方向に  $E=20\text{V/cm}$  の定電界を印加して電流を測ると、図4. に示すごとく可成り長時間かけて減衰する。これは電子伝導と異なってイオン伝導の場合は担体が回路を循環しないので、この場合担体プロトンが負電極側に詰まってしまって流れにくくなる事を示していると考えられる。プロトンをよく吸収する電極を用いれば事情は異なるかもしれない。

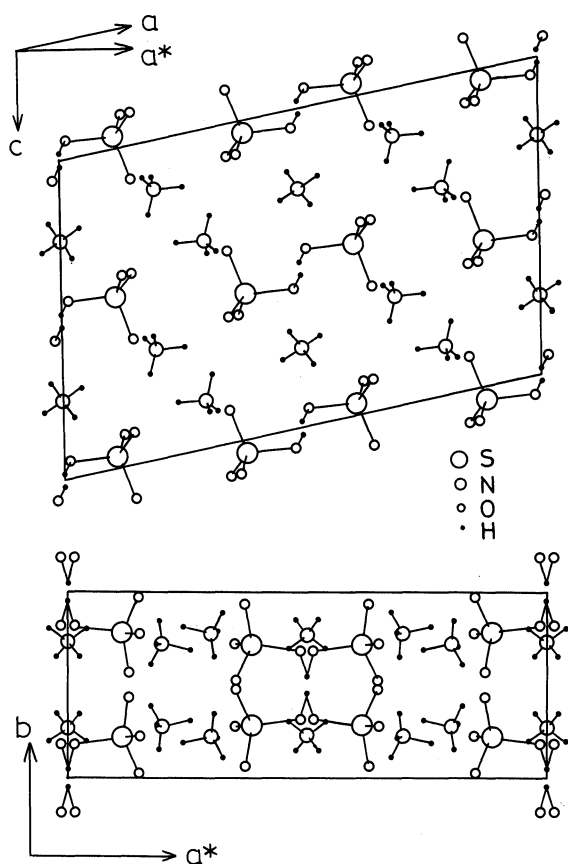


図3. TAHSの結晶構造.  $b, c$  軸から眺めた図.

水素ガスになって結晶外部に放出されるものもあるだろうが、微量であるので無視する。結果はプロトン移動が置換型であれ侵入型であれ、飽和して流れにくくなることを示している。電界印加開始直後には単調に電流は減少するが、印加電界を反転するとその絶対値は一度極値をとってから減少する。これは、一度片方にプロトンが詰まった状態で逆電界で加速してもすぐに動けるのはプロトン密度の低い所のプロトンだけで、先行のプロトンが移動してはじめて後続のプロトンが大量に動けるようになり、従って電流値が極値をとるものと考えられる。またプロトン分布が一樣である最初の電界印加の場合には加速されたプロトンは一様に動きだし徐々に負陰極側に詰まって来るだけであるため単調に減少するのである。なお、電流のピーク値に対応する伝導度は、1 kHz の場合の値に非常に近かった。

この直流伝導度について電界の強度及び結晶方向依存性、温度依存性の結果はまだ充分

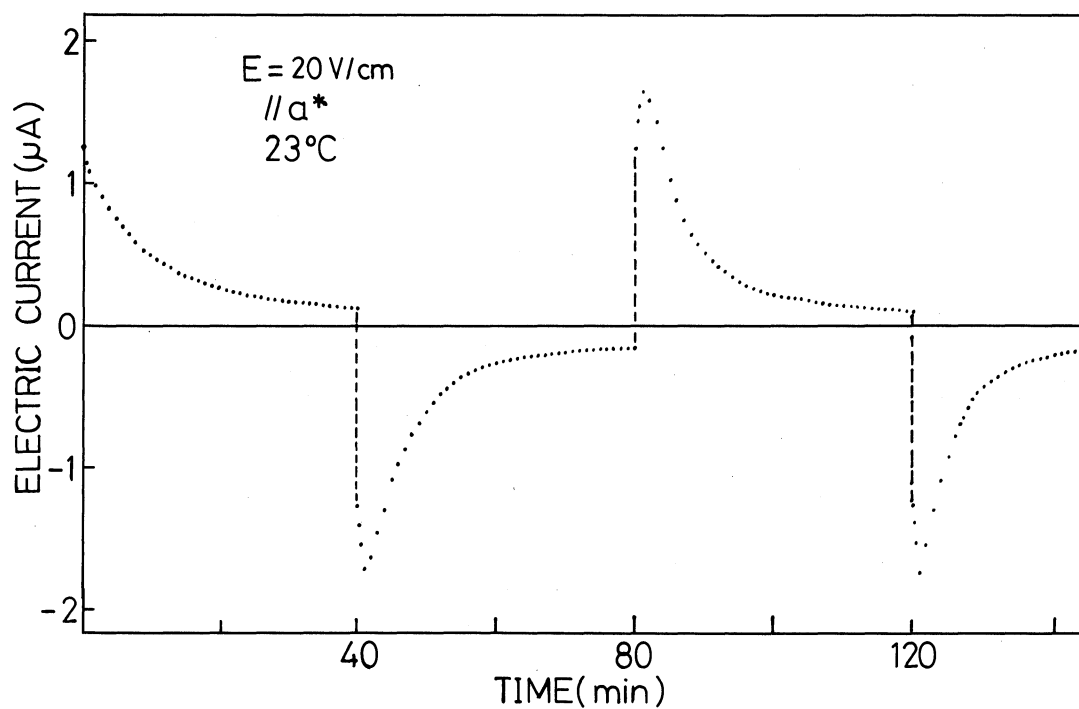


図4. 直流電流の時間依存性.

に整理してないが、電界強度が強くなるほど、緩和時間が短くなることだけは確かめた。まとめればプロトン伝導の機構解明に重要なデータを提供してくれそうだ。

## 6. 交流伝導度

理由は解らないが温度変化による再現性が悪い。それに結晶ごとに転移温度も多少異なり品質依存性も無視できなかった。表1. の転移温度は外観の良い結晶のうち転移温度の高いものを記した。室温から出発して、再び室温に戻る時に特に著しい。即ち測定開始時には目だたないが、長時間測定するほど目だってくるようだ。再現性の悪さにも意味があるように思えるが、以下確かな部分だけを取り出して  $a^*$ ,  $b$ ,  $c^*$  各軸方向の 100 kHz に於ける温度依存性を図5. に示す。I、II相の  $a^*$ ,  $c^*$  については昇温時と降温時の違いの一例を描いた。まず、4つの相転移は、明瞭に確認される。また  $-84^\circ\text{C}$  近傍における伝導度の大きな増大と  $33^\circ\text{C}$  近傍に於ける大きなジャンプが大きな特徴である。一部温度領域を除いて  $b > c^* > a^*$  の順に伝導度が高い。TAHS の場合の  $a^* > b > c$  の順とは異なるが、方向依存性が大きいことが解った。 $-84^\circ\text{C}$  近傍のピークについても  $b$  軸が特に鋭く、特別な方向であることが解る。次に 1, 10, 100 kHz の場合,  $a^*$  軸についてのみ図6. に示す。この周波数領域では I、II 相での分散は小さいが III、IV、V 相では分散が大きい。全体像を知るには、もっと広い帯域で、かつ低い伝導度まで測定する必要がある。

## 7. 議 論

TAHSe の電流担体がプロトンだということは間違いないだろうが、どのプロトンがどの向きに、どんな機構で伝導するのかということが問題になる。まず  $b$  軸方向に最も伝導度が高いことについては TAHS とは異なり意外であった。また II—III 相の転移については劇的であるので TAHS の構造を借用して少し考察する。

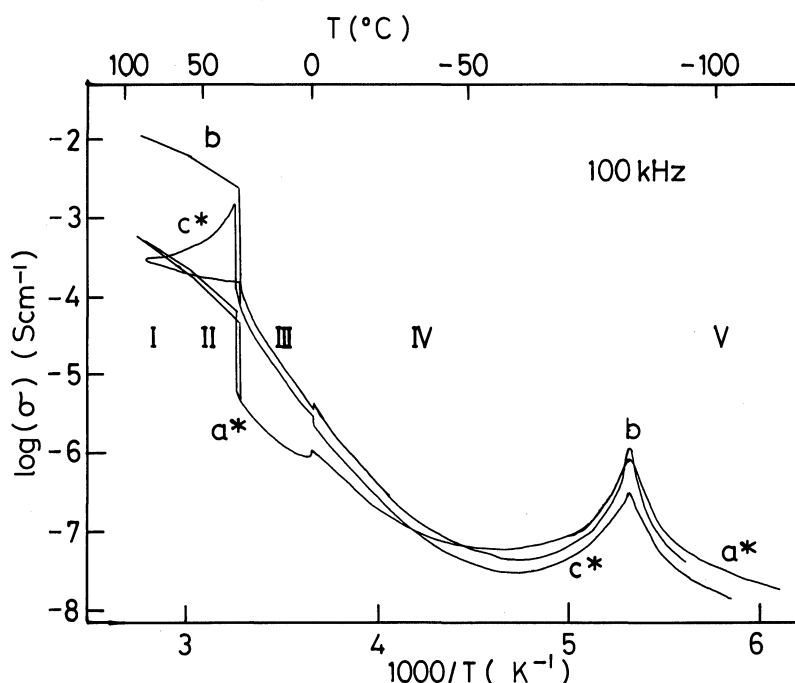


図5. 交流伝導率の温度依存性.

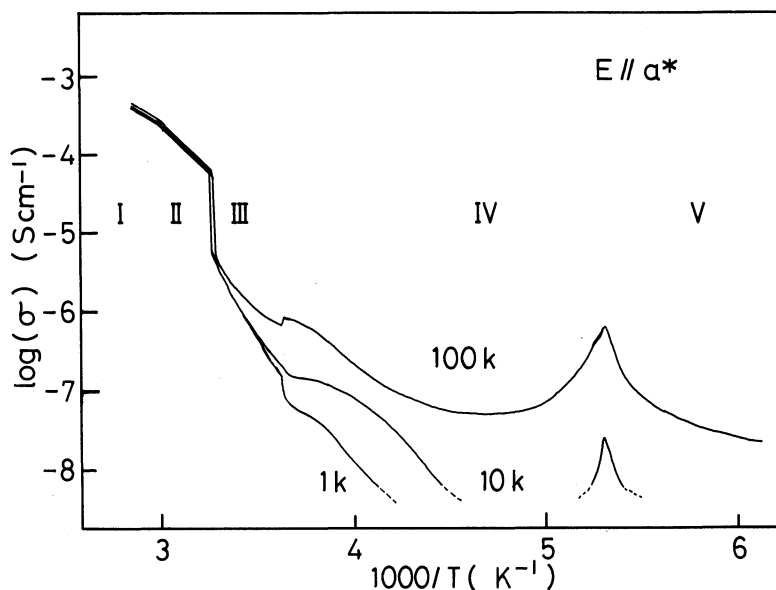


図 6. 交流伝導率の周波数依存性.

ESR<sup>9)</sup>の結果によると  $\text{SeO}_4$  三角錐状四面体の主軸は図 3. に示す様にⅢ相では  $a^*$  と数度傾いているが、Ⅱ相では  $a^*$  軸と平行になる事が解っている。四面体の形状と中心 S の位置を保存して単に回転だけによる変化とすると O-H-O 水素結合間距離がⅢ相の  $2.5\text{\AA}$  からⅡ相では  $3\text{\AA}$  以上に開くと考えられる。その結果このプロトンが結合からはずれ易くなって、電気担体の候補となる。他の 2 種類の  $\text{NH}_4$  のプロトンについては N に  $1\text{\AA}$  弱の距離で結合しており、この転移では dimer 間プロトンのほうがはるかに劇的変化を受け易い。従ってⅡ相では dimer 間のプロトンが高い伝導の担い手であると考えられる。

またデータを見ればいわゆる超イオン伝導相で高伝導になると共に活性化エネルギーが小さくなるのが一目瞭然である。このことも上のモデルと矛盾しない。活性化エネルギーは例えば  $a^*$  方向で  $1\text{ kHz}$  の場合Ⅱ相に於て  $0.49\text{ eV}$  であったが既報値<sup>4)</sup> よりかなり大きく、むしろ  $b$  軸の値が既報値に近かった。再現性にも問題があるので今回は敢えて値を整理して示さなかった。

## 8. 謝 辞

電気伝導度の実験は永井和嘉君、牛浜康博君に手伝って貰いました。また NONIUS CAD 4 システムによる X 線回折測定については九州大学中央分析センターの坂下寛文助教授及び他のスタッフに大変お世話になりました。Weissenberg 写真については福岡大学の永田潔文博士に指導して頂きました。ここに感謝の意を表します。

## References

- 1) K. Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 1785
- 2) K. Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 1949
- 3) T. Osaka, Y. Makita and K. Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 577
- 4) K. Furukawa, S. Akahoshi, T. Fukami and K. Hukuda: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 4560
- 5) A. D. Reddy, S. G. Sathyanarayan and G. S. Sastry: Solid State Commun. **43** (1982) 937

- 6) P. A. Leclaire, M. Ledésert and J. C. Monier: Acta Crystallogr. B **41** (1985) 209
- 7) S. Suzuki and Y. Makita: Acta Crystallogr. B **34** (1978) 732
- 8) M. Kamoun, M. Halouani and A. Daoud: Phase Transition **9** (1987) 327
- 9) K. Furukawa: 45th Annual meeting of the Phys. Soc. Jpn., Osaka, March, 1990, 31P-L-5 (Advance abstracts Vol. 2, p. 93)