

## プロトン伝導体 CsHSO<sub>4</sub> のラマン分光から見た転移機構

Transition mechanism of a proton conductor CsHSO<sub>4</sub> in Raman spectroscopy.

近畿大 大学院 総理工, °松本 芳幸, 寺西 亮太郎

Kindai Univ., °Yoshiyuki Matsumoto, Ryotaro Teranishi

E-mail: matsu@ele.kindai.ac.jp

MXYO<sub>4</sub>(M=NH<sub>4</sub>,K,Rb,Cs;X=H,D;Y=S,Se)型の物質は水素結合を有する誘電体で、その多くが室温以上でプロトン伝導体に転移することが知られている。この性質は燃料電池の電解質としての応用が期待される分野でもある。一方、室温以下でこれら物質の一部は(反)強誘電体に転移する。これら物質の低温及び高温における現象はいずれも水素結合上のプロトンの挙動に起因する。また、MXYO<sub>4</sub>型物質はM原子(Cation)の違いによる相転移(水素結合の崩壊も含め)の有無が顕著に現れる物質でもあることから、Cationのイオン半径と水素結合の構造、そして相転移に関する情報は新しい水素貯蔵物質を設計する上で重要な知見を与えてくれると考える。

今回我々はMXYO<sub>4</sub>型の物質の1つで逐次転移を生じるCsHSO<sub>4</sub>(CHS)に注目する。この物質は室温相で空間群P2<sub>1</sub>/cに属し、高温側のT<sub>II</sub>=333Kで一度、空間群がP2<sub>1</sub>/cのまま相転移した後、T<sub>I</sub>=416KでI4<sub>1</sub>/amdとなりプロトン伝導相に転移することが報告されている。<sup>1)</sup> Figure 1は我々が得たCHSのDSC実験結果であり、昇温過程において、331.7Kと416.7Kに吸熱反応を確認した。これらは報告された転移温度とほぼ一致しておりPhase IIが330K-417Kであることを確認できた。ラマン散乱実験の結果はFig.2に示す。Figure 2に見られるように468cm<sup>-1</sup>, 1159cm<sup>-1</sup>, 1202cm<sup>-1</sup>の不明なモードがPhase IIへの相転移で消失している。また、プロトン伝導相であるPhase Iへの相転移で847cm<sup>-1</sup>に観測されるν<sub>3</sub>モード、981cm<sup>-1</sup>に観測される不明なモードの線幅に広がりが増えることが確認できる。今回の講演では同じMXYO<sub>4</sub>型の物質であるRbHSO<sub>4</sub>とKHSO<sub>4</sub>のラマン散乱結果と比較しながら新たなモードの起源とプロトン伝導メカニズムについて明らかにしたい。

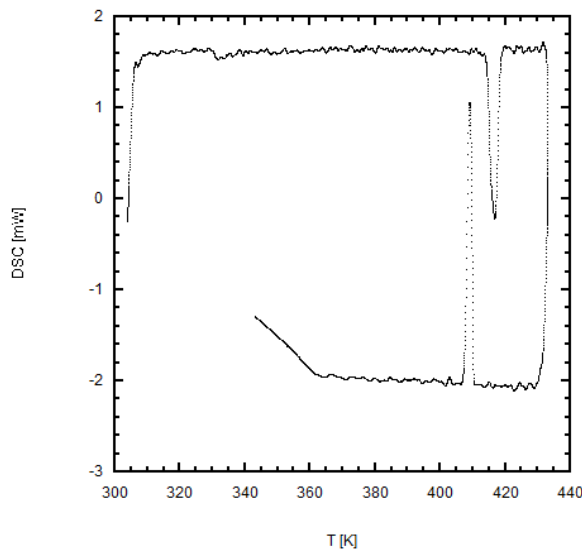


Fig.1 DSC curve of CHS

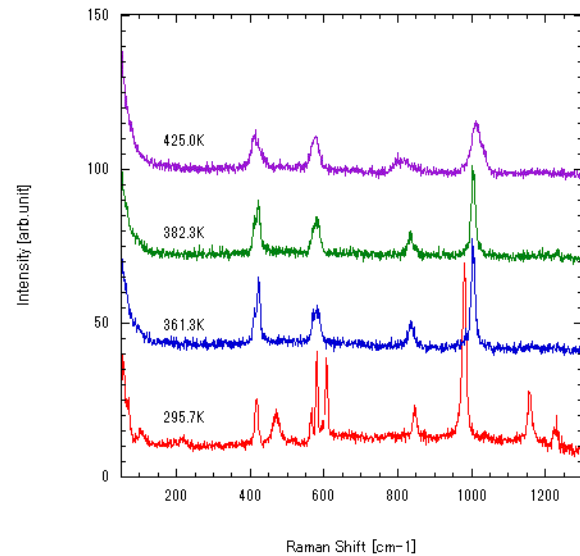


Fig.2 Raman spectra of CHS

- 1) A.V.Belushkin, I.Natkaniec, N.M.Pakida, L.A.Shuvalov, and J.Wasicki, J.Phys. C **20**, 671 (1987).