

平成 30 年 5 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05405

研究課題名(和文) 固体NMRによるプロトン伝導性無機固体酸塩における相転移のメカニズム

研究課題名(英文) Mechanism of phase transition in proton-conductive inorganic solid acid salts studied by solid-state NMR

研究代表者

林 繁信 (HAYASHI, Shigenobu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・招聘研究員

研究者番号：00344185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：無機固体酸塩Cs<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)では、高温で実現した超プロトン伝導相が温度を下げても室温相にもどらず、室温でも高いプロトン伝導を維持する。本研究では、固体NMRによりCs<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)における水素結合ネットワークについて調べた。31Pシグナルは単一でありPのサイトが1種類であることを示した。31Pシグナル強度を1Hによってディフェーシングさせる実験によりPO<sub>4</sub>四面体まわりの水素結合の数が4本であることがわかった。1H NMRスペクトルは水素結合ネットワークの不規則性を示した。水素結合の不規則性が特異的な相転移挙動と何らかの関係があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Inorganic solid acid salt Cs<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) showed high proton conductivity in the superprotonic phase above 370 K, and the phase was retained on cooling even at room temperature for a long period. These characteristic properties should correlate to the hydrogen bond network connecting the SO<sub>4</sub> and PO<sub>4</sub> groups. In the present work, the structures of the hydrogen bond network were studied by solid state NMR. We measured 31P, 1H and 133Cs magic-angle-spinning (MAS) NMR spectra, 31P static NMR spectra, 31P{1H} dipolar dephasing experiment, and 1H{31P} rotational-echo double resonance (REDOR). The 31P NMR spectra indicate that all the P sites are crystallographically equivalent. The 31P{1H} dipolar dephasing experiment strongly supports that the number of hydrogen bonds around the PO<sub>4</sub> tetrahedron is four. The 1H and 133Cs MAS NMR spectra show that a part of the hydrogen bond network is disordered. Based on those NMR results, we proposed a model structure of the hydrogen bond network.

研究分野：化学

キーワード：固体NMR プロトン伝導 無機固体酸塩 相転移 水素結合

1. 研究開始当初の背景

次世代のクリーンなエネルギー源の一つとして燃料電池に大きな期待が寄せられている。その中で固体高分子型燃料電池(PEFC)は自動車、携帯型機器、家庭など身近での利用が考えられている。PEFCでは電解質膜としてスルホ基(-SO<sub>3</sub>H)を持つ高分子膜が主に用いられている。この膜内ではプロトン(水素陽イオン)が水分子とともに移動するため水が無くなるとプロトンが移動しない。このため加湿システムが必須であり100°C以下でしか使えない。加湿不要で、かつ、100~300°Cで使用できる高速プロトン伝導材料があれば、加湿システムが不要であり、電極触媒の劣化も抑制できる。

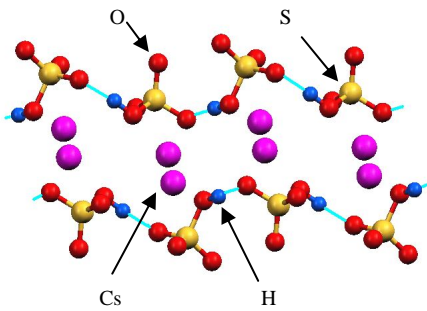


図1. CsHSO<sub>4</sub>のII相(室温相)の結晶構造

100~300°C、無加湿状態で高速プロトン伝導を示す物質として、AO<sub>4</sub>型四面体イオン(A=S, P)の水素結合ネットワークを持つ無機固体酸塩がある。代表的な例として、CsHSO<sub>4</sub>(図1参照)、(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>などがあげられる。これらの物質は、温度を上げると、高速プロトン伝導を示す超プロトン伝導相へと相転移する。超プロトン伝導相では結晶構造を保持しているが、さらに温度を上げると融解する。

我々は、無機固体酸塩に着目し、固体NMR(固体核磁気共鳴)を用いてプロトンの拡散挙動を調べてきた。固体NMRは、原子核の持つ性質を利用して原子の置かれている環境を観測する、原子レベルのミクロな

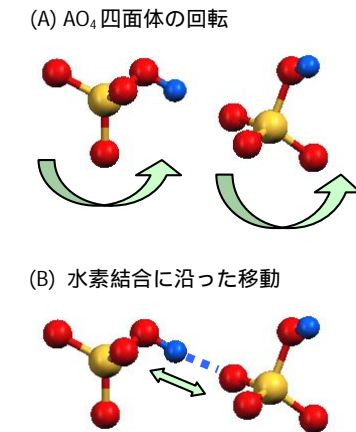


図2. 無機固体酸塩におけるプロトン伝導の素過程

測定手法である。NMRは「水素」を直接観測することのできる数少ない手法の一つで

あり、固体NMRは固体中におけるプロトンの運動を調べる最も有力な方法と言える。

無機固体酸塩ではAO<sub>4</sub>四面体の回転と水素結合に沿ったプロトン移動が合わさって初めてプロトン伝導が起きる(図2参照)。我々は、無機固体酸塩のプロトンの固体NMRスペクトルおよびスピン-格子緩和時間の温度・磁場依存性を測定・解析し、AO<sub>4</sub>四面体の回転運動がプロトン伝導の律速過程であることを明らかにした。また、AO<sub>4</sub>四面体の回転速度を決定し、この運動がマクロのプロトン伝導度を決めていることも明らかにした(Solid State Ionics 167 (2004) 317; Solid State Ionics 171 (2004) 289 他)。AO<sub>4</sub>四面体間の水素結合が強くなるほどAO<sub>4</sub>四面体の回転速度が遅くなるので(Solid State Ionics 178 (2007) 1493; Solid State Ionics 179 (2008) 599 他)、プロトン伝導も遅くなる。すなわち、水素結合をある程度弱くした方が高いプロトン伝導度が得られることがわかった。

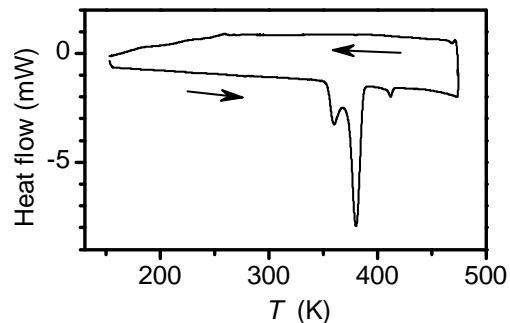


図3. Cs<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)の熱分析結果

CsHSO<sub>4</sub>とCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の混合系は、連続的な固溶相を形成しないで、いくつかの結晶相が存在する。いずれも超プロトン伝導現象を示す。その中で、Cs<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)は特異的な性質を示す。図3に示すように、Cs<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)は、室温相から超プロトン伝導相である高温相へ350 K付近で転移するが、降温時に相転移が起きず高温相がそのまま室温以下まで保持された(Solid State Ionics 176 (2005) 745; Solid State Ionics 177 (2006) 1275)。湿気のない状態で保存すると1週間たっても室温で高温相が維持された(特許第4803577号(2011))。すなわち、室温以下で超

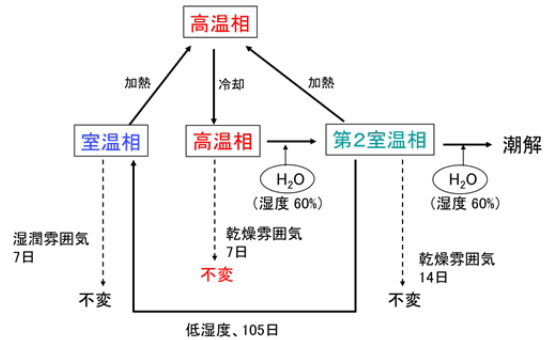


図4. Cs<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)の相関係図

プロトン伝導現象が起きている。相関係はさらに複雑であり、図4に図として示した。室温で保たれていた高温相は湿気があると別の室温相(第2室温相)に相転移し、元の室温相にもどるには湿度コントロール下で数か月かかった。

昇温時には温度変化のみで相転移が起きるのに対し、降温時には何らかのトリガーが必要となった。 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ においては相転移に水が深く関与しており、水が相転移のトリガーになっていると推測される。

## 2. 研究の目的

本研究では、 $\text{AO}_4$ 型四面体イオンの水素結合ネットワークを持つ無機固体酸塩における、相転移のメカニズムを微視的に明らかにすることを目的とする。無機固体酸塩として、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ を中心に上げる。上述したように、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ は超プロトン伝導を示す高温相を室温でも1週間以上保持することができるという特異な性質を持つ。

手法として、固体NMRを中心に用いる。今回の対象物質では、プロトン( $^1\text{H}$ )のみならず、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ も容易に観測することができる。従来は、プロトンの拡散現象をターゲットにしていたため、静止試料に対し、主にプロトン( $^1\text{H}$ )の一次元NMRスペクトルとスピン-格子緩和時間の測定とその解析を行ってきた。本研究では、固体高分解能NMRの技術を駆使して、サイトの違いを「化学シフト」の違いとしてスペクトル上で分離して観測し、各サイトにおける原子の挙動を区別して調べる。さらに、核スピン間の距離を反映した「双極子相互作用」、化学結合を反映した「間接スピン-スピン相互作用」などの核スピン間の相互作用を利用して、核スピン間の距離や結合状態に関する情報を観測する。相転移によってこれらの相互作用がどのように変化するかを観測し、相転移挙動を微視的に解明する。

## 3. 研究の方法

$\text{AO}_4$ 型四面体イオン( $\text{A}=\text{S}, \text{P}$ )の水素結合ネットワークを持つ無機固体酸塩として、特異な相転移挙動を示す $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ を中心に上げる。相転移に伴う $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ などの固体高分解能NMRスペクトルの変化を観測する。一次元固体高分解能NMRスペクトルの測定、同種核間および異種核間二次元固体高分解能NMRスペクトルの測定を行って、同種核間の相互作用(homonuclear interaction)および異種核間の相互作用(heteronuclear interaction)を観測する。以上から、各原子の挙動と相転移との関連を調べ、相転移のメカニズムを微視的に解明する。

[平成27年度]

$\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ について固体高分解能NMRスペクトルの測定を行う。

$\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ において、NMRで比較的容易に観測可能な核種は、 $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ である。 $^{33}\text{S}$ 、 $^{17}\text{O}$ も核スピンを持っており原理的には観測が可能であるが、四極核であること、天然存在比が小さいことから、実際の測定は困難である。

平成27年度は、プロトン拡散のパスに存在する $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ の一次元固体高分解能NMRスペクトルの測定を行う。スペクトルの温度依存性を観測し、相転移に伴うスペクトルの変化を観測する。また、相転移が可逆的に起きない系であるため、試料の熱履歴および雰囲気制御には十分留意して測定を進める。

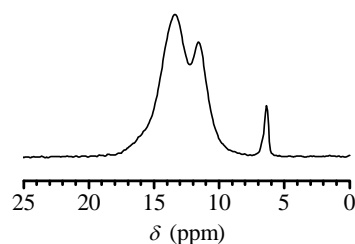


図5.  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の $^1\text{H}$  MAS NMRスペクトル(400 MHz、室温)

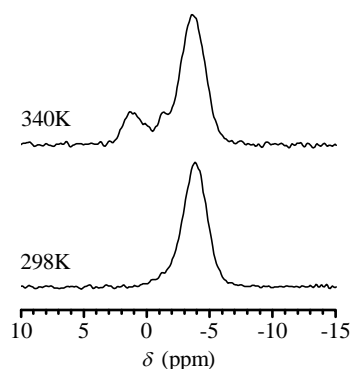


図6.  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の $^{31}\text{P}$  MAS NMRスペクトル(162 MHz)

と図6に $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の $^1\text{H}$ と $^{31}\text{P}$  MAS NMRスペクトルの予備測定結果をそれぞれ示した。MASは**マジック角回転法**(Magic Angle Spinning)を示す。 $^1\text{H}$ スペクトルでは、13.4と11.6 ppmに水素結合している酸性プロトンが観測された。他に、6.4 ppmに外表面に吸着した $\text{H}_2\text{O}$ が観測された。一方、 $^{31}\text{P}$ スペクトルは、室温(298 K)では-3.9 ppmに単一のシグナルが観測されたが、340 Kでは1.2、-1.0、-3.6 ppmの3種類のシグナルが観測された。298 Kと340 Kは同一相であるが、異なるスペクトルを示した。相転移の前駆現象が観測されている可能性がある。以上のような測定を詳細に行い、「化学シフト」の違いを利用してスペクトル上でサイトを分離し、各サイトにおける原子の挙動を調べる。

[平成28年度]

平成27年度に行った $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ の一次元固体高分解能NMRスペクトルの測定を二次元固体高分解能NMRスペクトルの測定に拡張し、核スピン間の相互作用を観測する。核スピン間の相互作用としては、「双極子相互作用」および「間接スピン-スピン相互作用」を考えている。前者は核スピン間の距離を反映しており、後者は核スピンを持つ原子間の化学結合を反映している。

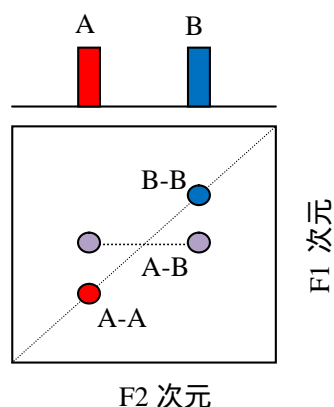


図7. 同種核間二次元NMRスペクトルの概念図

図7に、同種核間の相互作用 (homonuclear interaction) を観測する、概念図を示した。2種類のシグナルA、Bがあるとす。図7に示したようなシグナルが観測された場合、A-A、A-B、B-B間の相互作用があることになる。すなわち、相互作用が観測された場合、核スピン同士が近くに存在する、もしくは化学結合していることになる。

また、異種核間二次元固体高分解能NMRスペクトルの測定を行い、異種核間の相互作用 (heteronuclear interaction) を観測する。すなわち、 $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ 間の相互作用の測定を行う。図8にスペクトルの概念図を示した。 $^1\text{H}$ スペクトルのシグナル $A_1$ 、 $B_1$ と $^{31}\text{P}$ スペクトルのシグナル $A_2$ 、 $B_2$ 間に相互作用(双極子相互作用、間接スピン-スピン相互作用など)があれば、二次元スペクトル上にシグナルが観測される。一方、相互作用がなければ、 $A_1$ - $B_2$ 間のようにシグナルが観測されない。異種核間二次元固体高分解能NMRスペクトルの測定により、図5および図6に示したスペクトルのシグナルを明確に帰属することができる。

一次元NMRスペクトルの測定の時と同様、スペクトルの温度依存性を観測し、相転移に伴うスペクトルの変化を観測する。また、試料の熱履歴および雰囲気制御には十分注意する。

以上の相転移に伴う二次元NMRスペクトルの変化から、核スピン間の距離および化学結合が相転移によりどのように変化するかを明らかにする。

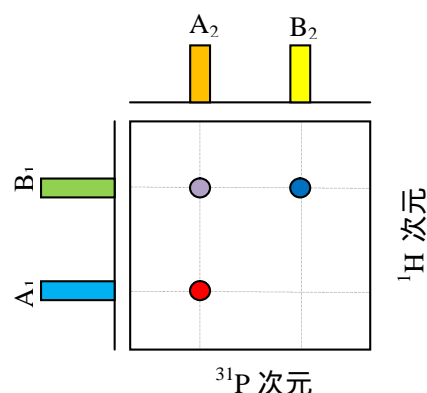


図8. 異種核間二次元NMRスペクトル ( $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ ) の概念図

[平成29年度]

平成29年度は、Csイオンの挙動に着目し、 $^{133}\text{Cs}$ の固体NMR測定を行う。 $\text{AO}_4$ 型四面体イオン(A=S, P)の水素結合ネットワークを通してプロトンが拡散していくが、 $\text{AO}_4$ 型四面体イオンの回転がプロトン拡散の律速過程となっている。 $\text{AO}_4$ 型四面体イオンの回転に陽イオンであるCsイオンが何らかの貢献をしているのではないかと期待される。 $^{133}\text{Cs}$ は核スピン $I=7/2$ の四極核であり、そのNMRスペクトルは核四極相互作用を通してCsイオン周囲の電子分布に大きく影響される。この性質を利用してCsイオンの状態を観測する。 $^{133}\text{Cs}$ の一次元固体高分解能NMRスペクトルの測定を行うとともに、 $^1\text{H}$ - $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{31}\text{P}$ - $^{133}\text{Cs}$ 間の異種核間相互作用についても検討を行う。以上の結果から、相転移挙動に及ぼすCsイオンの役割について検討する。

以上により、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ における相転移のメカニズムを微視的に明らかにする。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ における水素結合

無機固体酸塩  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  は 370 K 以上の超プロトン伝導相において高いプロトン伝導を示し、超プロトン伝導相は転移点以下の室温にしても長い間保持される。この特異的な性質は  $\text{SO}_4$  および  $\text{PO}_4$  四面体をつなぐ水素結合に関係していると考えられる。本研究では、固体NMRを用いて水素結合ネットワーク構造について調べた。 $^{31}\text{P}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ マジック角回転(MAS)NMRスペクトル、化学シフトの異方性を求めるための静止試料の $^{31}\text{P}$ NMRスペクトル、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 双極子ディフェーシング実験、 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ 回転エコー二重共鳴(REDDOR)の測定を行った。 $^{31}\text{P}$ NMRスペクトルは、すべてのPサイトが結晶学的に等価であり、負の化学シフトの異方性は $\text{PO}_4$ 四面体が4個の水素結合を形成していることを示した。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 双極子ディフェーシング実験の結果は $\text{PO}_4$ 四面体の水素結合が4個である強く示した。 $^1\text{H}$ および $^{133}\text{Cs}$ MAS NMRスペクトルは水素結合の一部が不規則であ

ること、その不規則構造が時間とともに緩和していくことを示した。これらの NMR の結果に基づいて、図 9 に示す水素結合ネットワークの構造モデルを提案した。

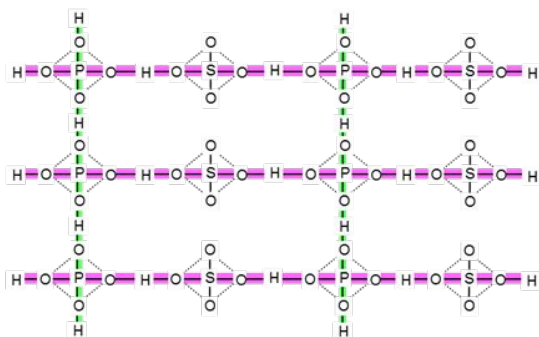


図 9.  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  における水素結合ネットワークの構造モデル

### (2) $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ へのアンモニウムイオンの導入

無機固体酸塩  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  は、超プロトン伝導相が転移点以下の温度にしても長い間保持されるという特異的な性質を示す。本研究では、Cs イオンの一部をアンモニウムイオンに置換することを試みた。全カチオンの 2.3% までアンモニウムイオンを導入することに成功した。粉末 X 線回折を用いた結晶構造解析、熱分析による相転移、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR による P の状態分析により、アンモニウムイオンの導入を確認できた。さらに、 $^1\text{H}$  および  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR スペクトル、 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  回転エコー二重共鳴 (REDOR) の測定を行った。 $^1\text{H}$  および  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR スペクトルは、アンモニウムイオンの導入により構造の不規則性が増加することを示した。図 10 に示したように、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルはアンモニウムイオンの存在を観測できるだけでなく、シグナル強度からアンモニウムイオンの定量もできる。

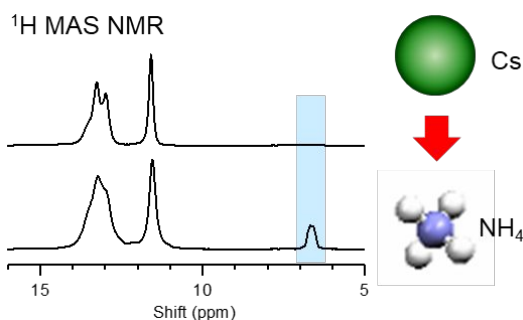


図 10.  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル

### (3) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ における $^1\text{H}$ スピン - 格子緩和のメカニズム

マジック角回転が緩和に及ぼす効果を利用して、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  における  $^1\text{H}$  スピン - 格子

緩和のメカニズムを詳細に調べた。10 kHz より速い回転にすると酸性プロトンとアンモニウムプロトンは異なる緩和時間を示した。2 種類のプロトン間のスピン拡散が抑制されたためである。スピン拡散によらない固有の緩和時間とスピン拡散による緩和時間を区別して求めた。図 11 に示す 2 つの緩和経路が酸性プロトンの緩和では同程度の寄与をしていた。スピン拡散による緩和メカニズムの寄与は 30 kHz 以上の回転によって誤差以下となって観測不能となった。

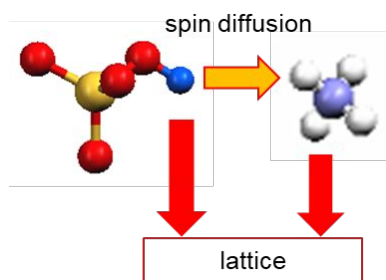


図 11.  $^1\text{H}$  スピン - 格子緩和の経路

### (4) 微量のアンモニウムイオンを含む $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ におけるスピン拡散と $^1\text{H}$ スピン - 格子緩和

水素結合ネットワークをもつ無機固体酸塩は  $^1\text{H}$  であってもしばしば非常に長いスピン - 格子緩和時間を示す。水素結合が運動を抑制するためである。本研究では、マジック角回転が緩和に及ぼす効果を利用して、微量のアンモニウムイオンを含む  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  における  $^1\text{H}$  スピン - 格子緩和を詳細に調べた。酸性プロトンの  $^1\text{H}$  スピン - 格子緩和時間はアンモニウムイオンの量の増加とともに短くなった。図 12 に示すように、アンモニウムイオンの再配向運動が双極子 - 双極子相互作用の揺らぎを生じさせ、アンモニウムプロトンのみならず、酸性プロトンも緩和させる。8 kHz の回転では酸性プロトンがアンモニウムプロトンより若干長い緩和時間を示した。回転数を 50 kHz にすると、酸性プロトンの緩和時間は長く、アンモニウムプロトンの緩和時間は短くなった。8 kHz の回転では、酸性プロトンとアンモニウムプロトン間のスピン拡散が働き、2 種類のプロトンの緩和が部分的に平均化される。50 kHz の回転では、2 種類のプロトン間のスピン拡散が完全に抑制される。一方、酸性プロトン間のスピン拡散は 50 kHz の回転でも抑制されず、酸性プロトンは単一の緩和時間を示す。酸性プロトン、アンモニウムプロトン双方について、スピン拡散によらない固有の緩和時間を定量的に評価した。これらの値はアンモニウムイオンの濃度に依らない。酸性プロトンとアンモニウムプロトン間のスピン拡散の緩和への寄与を定量的に評価した。ここで得られたパラメータを用いることにより、アンモニウムイオンが

$^1\text{H}$  スピン - 格子緩和に及ぼす効果を予想することが可能である。 $^1\text{H}$  スピン - 格子緩和は固体中におけるアンモニウムイオンの分布を調べる高感度な手法となり得る。

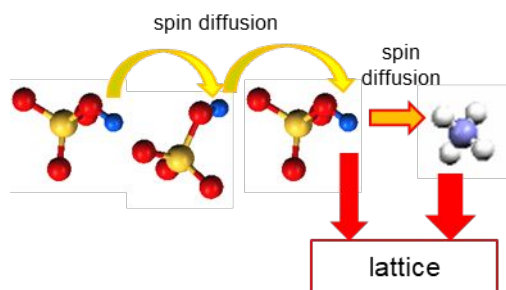


図 12.  $^1\text{H}$  スピン - 格子緩和におけるアンモニウムイオンの寄与

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

林 繁信、治村 圭子、Hydrogen bond networks in  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  as studied by solid state NMR, J. Phys. Chem. C, 査読有、Vol.121, No.23, 2017, pp.12643–12651

林 繁信、治村 圭子、Detailed mechanisms of  $^1\text{H}$  spin-lattice relaxation in ammonium dihydrogen phosphate confirmed by magic angle spinning, Solid State Nucl. Magn. Reson., 査読有、Vol.87, 2017, pp.24-28

林 繁信、治村 圭子、Incorporation of ammonium ions in  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  confirmed by solid state NMR, Solid State Ionics, 査読有、Vol.311, 2017, pp.83-89

林 繁信、治村 圭子、Spin diffusion and  $^1\text{H}$  spin-lattice relaxation in  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  containing a small amount of ammonium ions, Solid State Nucl. Magn. Reson., 査読有、Vol.88, 2017, pp.15-21

[学会発表](計11件)

林 繁信、治村 圭子、アンモニウムイオンで部分置換した  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  におけるスピン拡散とスピン - 格子緩和、2017 年度計量標準総合センター成果発表会、2018 年

林 繁信、治村 圭子、超プロトン伝導体  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  へのアンモニウムイオンの導入、第 43 回固体イオニクス討論会、2017 年

林 繁信、治村 圭子、アンモニウムイオンで部分置換した  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  におけるスピン拡散とスピン - 格子緩和、第 56 回 NMR 討論会、2017 年

林 繁信、治村 圭子、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  のスピン - 格子緩和に対するマジック角回転の効果、日本化学会第 97 回春季年会、2017 年

林 繁信、治村 圭子、プロトン伝導性無

機固体酸塩における NMR スピン - 格子緩和とカチオン置換、2016 年度計量標準総合センター成果発表会、2017 年

林 繁信、治村 圭子、固体 NMR による、無機固体酸塩  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  の室温相における水素結合ネットワーク、第 42 回固体イオニクス討論会、2016 年

林 繁信、治村 圭子、無機固体酸塩  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  におけるアンモニウムイオン置換とスピン - 格子緩和、第 55 回 NMR 討論会、2016 年

林 繁信、治村 圭子、水素結合系無機固体酸塩結晶の NMR シグナルにおけるアンモニウムイオンの緩和促進効果、日本化学会第 96 回春季年会、2016 年

林 繁信、治村 圭子、固体 NMR によるプロトン伝導性無機固体酸塩の水素結合ネットワークの解析、2015 年度計量標準総合センター成果発表会、2016 年

林 繁信、治村 圭子、無機固体酸塩  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  の室温相における水素結合とプロトンダイナミクス、第 41 回固体イオニクス討論会、2015 年

林 繁信、治村 圭子、プロトン伝導性無機固体酸塩  $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  の室温相における水素結合、第 54 回 NMR 討論会、2015 年

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

林 繁信 (HAYASHI, Shigenobu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・招聘研究員

研究者番号：00344185

(2)研究分担者

(なし)

(3)連携研究者

(なし)

(4)研究協力者

治村 圭子 (JIMURA, Keiko)