

金属水素化物の In-situ NMR 解析 ～Motional narrowing から分かる水素拡散機構～

○安東真理子

東北大学 工学研究科・工学部

1. はじめに

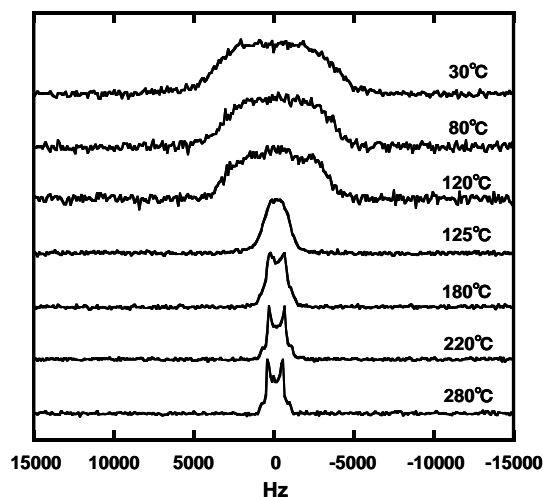
固体 NMR は固体中の水素を非破壊で観測できる数少ない手法の 1 つとして知られている。金属水素化物は金属と水素ガスが反応して水素化物を作るもので、組成に応じてさまざまな物性が生じる。これらの物質は水素貯蔵材料やイオン伝導体として注目されており、中には実用化されているものもある。NMR の測定対象としても大変興味深く、中でも高温 NMR は原子レベルでのイオンの動きをその場解析することが可能である。本発表では、金属水素化物の水素拡散挙動を高温 NMR を用いて解析した結果をまとめたので報告する。

2. 試料作製と測定条件

Ar 雰囲気グローブボックス内で LiBD_4 (富士フィルム和光純薬製 $^2\text{D} \geq 98.1\text{at}\%$) を乳鉢を使って 10 分程混合した。試料をアルミナ製のつぼに入れた後、真空にも対応可能なシールド構造のサンプルホルダーにセットした。測定は、日本電子製 ECZ-300 を用いて行った。測定周波数は H-1 NMR が 300.28 MHz、D-2 NMR が 46.09 MHz、温度は室温～280°C に変化させ、各温度における H-1NMR および D-2NMR を測定した。

3. 測定結果

図に Ar 雰囲気、昇温時における LiBD_4 の D-2 NMR スペクトルを示す。125°C でピーク幅の急激な先鋭化が見られた。これは構造相転移による影響であると考えられる。また昇温に伴って線幅の減少がおり、四極子相互作用に起因するスペクトルが顕著になった。このことは、 BD_4^- 陰イオンの並進運動による Motional Narrowing によると考えられた。また、9 気圧までの水素加圧化での NMR スペクトル変化を観測し、雰囲気中水素との交換反応に関する情報を得た。詳細な測定結果は発表にて報告する。



図： LiBD_4 の D-2 NMR

4. 参考文献

- ・「チャートで見る材料の固体 NMR」 P2～P7