 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2016PM0011 実験課題名(Title of experiment) 重水素化しないプロトン導電性リン酸塩の結晶構造解析とプロトン運動の解明 実験責任者名(Name of principal investigator) 高橋東之 所属(Affiliation) 茨城大学	装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA BL20 実施日(Date of Experiment) 2016/11/4

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>SnP₂O₇ は高いプロトン伝導性を示すことから燃料電池の固体電解質としての応用が期待されているが、合成条件によって伝導度が大きく異なる。高いプロトン伝導性を持つ 500℃2 時間で合成した試料とプロトン伝導度の低い 800℃2 時間の試料について中性子回折を行い、プロトン伝導度が構造とどのように関係するかを明らかにする</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) SnP ₂ O ₇ 2.2 実験方法(Experimental procedure) 30 交換機で測定

3. 実験結果及び考察 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図1に800°C2時間と500°C2時間で合成したSnP₂O₇の中性子回折プロファイルを示す。参考のため、図中に800°C2時間合成試料のXRD測定の結果も示す。XRDではきわめて弱いピークも中性子回折では明確に観測されている。これまで、SnP₂O₇は比較的単純な立方晶であると考えられてきたが、最近、単結晶構造解析から従来のものよりはるかに複雑な構造であることが報告された。本測定結果もそれを支持している。しかしながら、Z-Rietveldで原子位置の個数に上限があり、現在のところ構造解析が進んでいない。

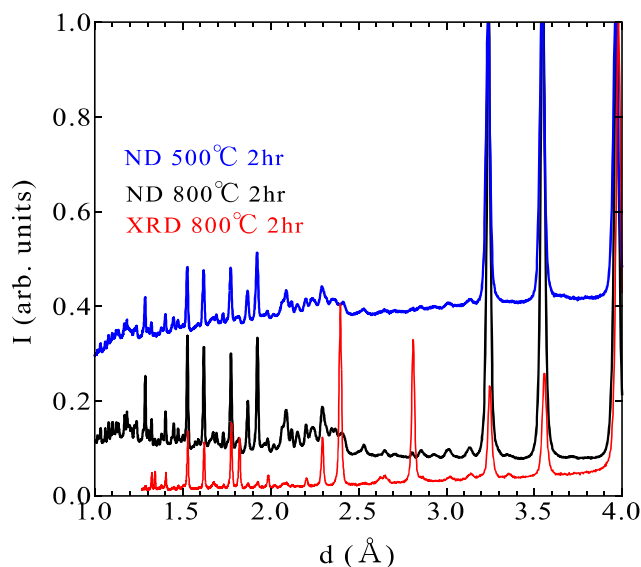


図1

定性的な評価から、プロトン伝導度の大きく

異なる2つの試料において結晶構造の違いは認められない。大きな違いは高いプロトン伝導性を示す500°Cで合成した試料は大きなバックグラウンドをもつことである。これはプロトンの非干渉性散乱に由来する。多くのプロトンが水分子あるいはヒドロニウムイオンとして結晶子の周辺に存在し、これがプロトン伝導のパスを形成している可能性がある。さらに500°Cで合成した試料からのバックグラウンドはdとともに徐々に低下している。これはプロトンの反跳による効果と思われ、結合が強いプロトンは反跳が小さくなると考えられる。定性的には結合が強いプロトンは有効質量が大きくなり、反跳の影響は弱まることが期待される。TOF法では様々なエネルギーの中性子が混在するので単純ではないが、dの低下とともに非干渉性散乱が減少している500°C試料では結合の弱い可動プロトンを多く含んでいることを示唆している。

4. 結論(Conclusions)

プロトン伝導度の大きなSnP₂O₇の中性子回折ではプロトン伝導度の小さなSnP₂O₇と結晶構造に変化がないが、非干渉性散乱が大きく多くのプロトンを含むことが示され、dの増大とともに非干渉性散乱が減少することが分かった。