

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report) 2021/11/11
課題番号(Project No.) 2021PM2002 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折による新規イオン伝導体の結晶構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 藤井孝太郎 所属(Affiliation) 東京工業大学	装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 iMATERIA 実施日(Date of Experiment) 2022/2/10 – 2/11, 3/11 – 3/13

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>酸化物イオン伝導体は、固体酸化物形燃料電池などに応用が可能な次世代エネルギーの基幹材料である。イオン伝導度は結晶構造と密接な関係があり、特定の構造型でイオン伝導度が高いことが知られている。より良いイオン伝導体が無数にある材料の中には存在すると期待されるが、有望なものを見つけることは容易ではない。我々は最近、新しい酸化物イオン伝導体を発見した。本課題では、これらの新しい酸化物イオン伝導体について、中性子回折を利用した構造解析からイオン伝導と構造の関係を明らかにし、次の材料設計指針を立て、革新的な酸化物イオン伝導体の開発を目指した研究をすすめる。</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) 金属酸塩化物 (M-O-Cl) バリウム希土類酸化物 (Ba-R-O:R は希土類) カルシウムリン酸塩 (Ca-P-O-H) 2.2 実験方法(Experimental procedure) <p>合成した材料は、バナジウム製のサンプルホルダーに充填し測定に用いた。大気中で不安定な化合物については、グローブボックス中にて試料を取り扱った。測定は、MLF BL20 iMATERIAにてダブルフレームモードで実施した。予備測定から各試料の回折強度を調べ、必要な計数時間を見積もったのち、本測定を実施した。試料は、リボルバー式の自動試料交換機を利用して自動的に交換した。また、一部の材料については、真空加熱炉を用いた高温測定も実施した。得られたデータについては、Z-codeによりリートベルト解析を行い進める予定である。</p>

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に室温から高温にかけて測定したイオン伝導体の回折パターンを示す。酸化物イオン伝導体は高温で用いられることが多く、特に高温においてイオン伝導度が高くなるため、高温における結晶構造を明らかにすることが重要である。この化合物は、室温から600°Cまで、大きな回折パターンの変化はなく、この温度領域において相転移などの変化がないことがわかった。昇温に伴い、ピーク位置が高d側（TOFの大きい方）にシフトしていく様子が確認され、加熱に伴い熱膨張を起こしていることが確認された。また、詳細に見ると反射強度のわずかな変化も確認され、原子位置や原子変位パラメーターなどに変化があることを示唆する結果となっていた。現在、細かい構造解析を進めており、具体的な結晶パラメーターの変化と、イオン伝導度の温度依存性との比較を行い、この化合物におけるイオン伝導メカニズムの考察などを進めていく予定である。

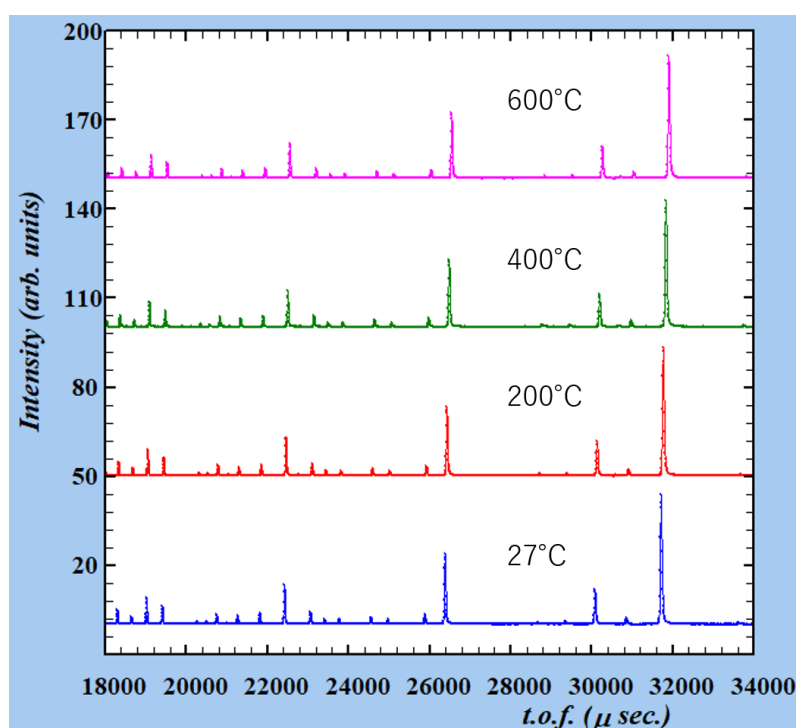


図1：あるイオン伝導体の室温から高温にかけて測定した回折パターン。

4. 結論(Conclusions)

発見した新しい酸化物イオン伝導体について、iMATERIAにおいて室温から高温にかけての回折測定を実施した。高温で測定した材料については、相転移などの挙動は確認されず、温度情報に伴う格子定数の増加や、わずかな強度変動を確認することができた。構造解析をすすめるには十分なデータ測定ができたと考えられるので、引き続き構造解析を進め、新規イオン伝導体における高イオン伝導の構造的要因の解明を行い、さらに次の材料設計の指針につなげたい。