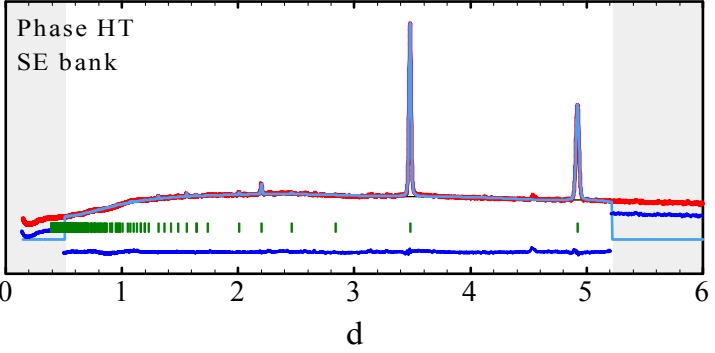


 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2014PM0011 実験課題名 Title of experiment 重水素化しないプロトン導電性層状リン酸塩の結晶構造解析とプロトン運動の解 実験責任者名 Name of principal investigator 高橋東之 所属 Affiliation 茨城大学	装置責任者 Name of responsible person 石垣徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL No. 20) 実施日 Date of Experiment 2014/12/17

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
$\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$

2. 実験方法及び結果 (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 method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>$\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$は約 100°Cで立方晶の超プロトン伝導相に相転移するが、低水蒸気分圧下では超プロトン相が室温まで準安定状態で保持される。このため、室温測定で超プロトン相の構造とプロトン分布の特徴を明らかにするために霜点-90°Cのアルゴン雰囲気中で試料を 160°Cまで加熱して超プロトン相に相転移させ、バナジウムセルに封入して回折測定に供した。</p>
<p>測定は室温で行い、各バンクで 120 分間回折データを収集した。図1に SE バンクでの回折パターンと XRD の構造モデルをもとに空間群を Pm-3m とした Z-Rietveld 解析結果を示す。重水素置換していないため、バックグラウンドレベルが上がっているが、Rwp は 1.55%まで収束した。表1は収束した構造パラメータである。また、図2には構造モデルを示す。XRD での結果と同様に Cs</p>
 <p style="text-align: center;">d</p> <p style="text-align: center;">図1</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

表1

Atom	Site	Symmetry	x	y	z	Lattice constant: 4.922 Å	
						$B_{eq}/\text{Å}^2$	Occupancy
Cs(1)	8g	$3m$	0.067	0.067	0.067	0.1	0.125
P/S(1)	1b	$m3m$	0.5	0.5	0.5	6.7	1.0
O(1)	24m	m	0.40	0.40	0.23	5.7	0.167
H(1)	48n	1	0.38	0.45	0.09	7.0	0.035

イオンは(0 0 0)から(0.067 0.067 0.067)に変位しており、 PO_4 四面体は6つの方位に分布しているという結果が再現された。一方、プロトンは48の等価位置に分布しており、OH距離は0.72 Åとやや短い値になっている。

Rietveld解析に引き続いてMEM解析を実行した。図3は核密度が負の領域を示しており、プロトンの分布を表している。通常、プロトンは隣り合う格子の PO_4 四面体同士の酸素間で水素結合していると考えられる。ここで2つの酸素の間でジャンプしている限りはプロトン伝導に寄与しない。MEMの結果はプロトンが隣のプロトン位置にもジャンプしてプロトン分布が結晶全体に広がり、その結果としてプロトン伝導経路が形成されていることを示していると考えられる。今回の測定から、重水素置換を行わない試料においてもプロトンを含む構造解析、ならびにMEM解析が可能であることが示された。

また、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ の超プロトン相は室温以下まで安定であり、220Kでガラス転移を示すことをすでに明らかにしている。今後、ガラス転移温度以下まで測定を行うことを予定しており、この測定からガラス転移温度以下でのプロトン運動の凍結が観測され、プロトン伝導度との相関を明らかにすることができると考えられる。

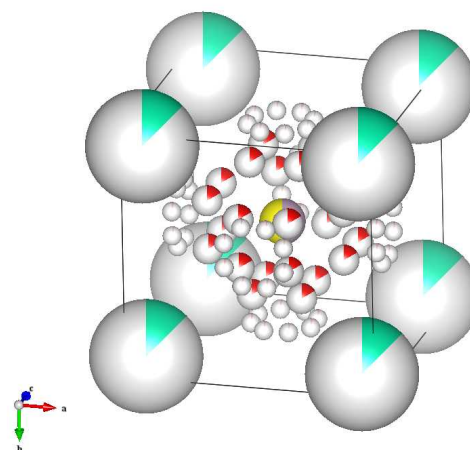


図2

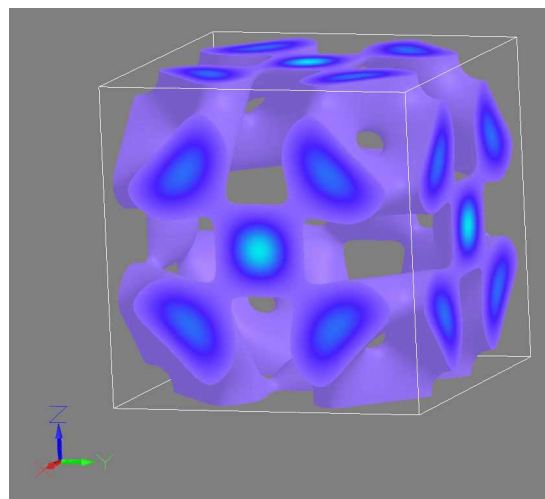


図3