 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2015PM0003 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 (BL No. 20) 実施日(Date of Experiment) 2016/4/29-30

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>中性子回折により水素を含む化合物の結晶構造を決定するためには、一般には重水素置換した試料を準備する必要があり、測定の容易さから重水素置換なしでの測定・解析が望まれる。特に産業利用の立場からは、通常の条件下で作成された試料で測定可能であることは重要である。このため、重水素置換をすることなく、プロトン位置を含む構造解析に限らず、プロトンが統計分布しているプロトン伝導体について良好にMEM解析が可能であるかを明らかにする。</p> <p>無機固体酸 CsHSO₄ は 141°C で正方晶の超プロトン伝導相に相転移する。重水素非置換試料におけるMEM解析の有効性を検証するとともにプロトン分布から伝導機構に関する知見を得ることを目指す。</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) CsHSO ₄
2.2 実験方法(Experimental procedure)
1. 粉末試料を大気中でホルダーに封入し、室温で安定なⅢ相、100°Cで安定なⅡ相、さらに 160°Cまで加熱して1相(超プロトン伝導相)の構造とプロトン分布を明らかにする。 3. Ⅲ相とⅡ相については単結晶X線構造解析による結果が報告されており、これとの比較も行う。 また、ガラス性結晶としての超プロトン相の特徴がCsHSO ₄ においても観測されるかを検討する。

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.

CsHSO は室温で monoclinic(Ⅲ相)、100°C付近で別の monoclinic(Ⅱ相)に相転移した後、141°Cで tetragonal の超プロトン伝導相(Ⅰ相)に相転移する。

図1はⅢ相(空間群 P21/n)の Z-Rietveld 解析結果である。Rwp=0.0111、S 値は 2.95 で収束した。Ⅲ相は重水素置換によりⅡ相が安定化することが知られており、中性子回折でⅢ相の測定解析が行われたのはこれが初めてである。格子定数ならびに水素結合に関する主要な核間距離の結果を XRD の報告を含め、表 1 に示す。

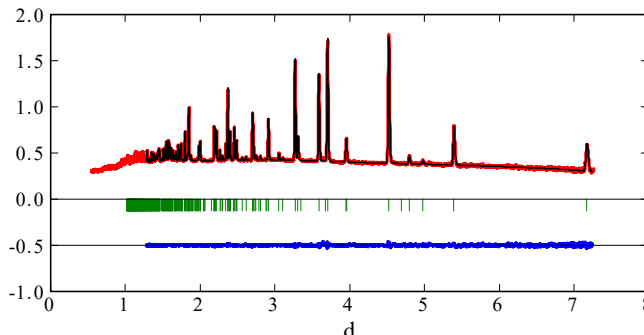


表 1

図 1

	a	b	c	β	O1-H	O2-H	O1-O2	<OHO
present ND	8.2341	5.8232	10.002	106.438	1.017	1.573	2.585	173
previous XRD ¹⁾	8.2325	5.8222	10.000	106.402	0.82	1.76	2.568	168

図 2 はⅡ相に加熱後の解析結果である。今回の実験では加熱炉の温度制御系が不調で測定温度が 380-400K 程度ということしか分からず、詳細な議論は不可能であるが、これまでⅡ相として報告されている空間群 P21/c で Rwp=0.00952、S 値は 2.64 まで収束し、測定データ自体は良好に解析ができたと考えられる。386K での XRD との比較を表 2 に示す。

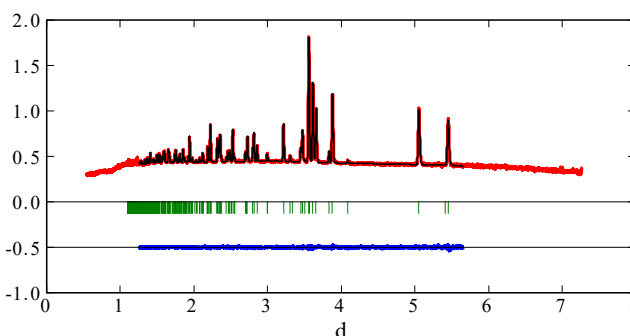


表 2

図 2

	a	b	c	β	O1-H	O2-H	O1-O2	<OHO
present ND	7.8420	8.1754	7.7489	111.141	0.956	1.775	2.707	164
previous XRD ¹⁾	7.7712	8.1398	7.7150	110.698	0.91	1.72	2.625	168

1) T. Fukami et al., Int. Res. J. Pure&Appl. Chem., 4 (2014) 621.

4. 結論(Conclusions)

中性子回折で初めてⅢ相の構造解析を行い、良好な結果を得た。
Ⅱ相についても同様な信頼性で解析結果が得られた。