 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.)2015PM0009 実験課題名(Title of experiment) iMATERIA での PDF 解析の確立および検証と MEM を併用した イオン伝導性物質の結晶乱れの研究 実験責任者名(Name of principal investigator) 樹神 克明 所属(Affiliation) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA (BL 20) 実施日(Date of Experiment) Apr. 1-2, 2016

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>本研究課題では、燃料電池用の水素イオン導電性材料に対し、差最大エントロピー法(差 MEM)と PDF (原子対相関関数) 解析法を組み合わせ適用し、特に水素に着目した詳細な原子核密度分布と局所構造を同時に解析することで、水素による結晶の局所構造の乱れと水素の位置との関係を調べる。これにより燃料電池材料への水素の導入による局所構造乱れと水素伝導性や材料安定性との関連についての知見を得ることを目的とする。さらにこの研究により iMATERIA で得られる粉末回折データに対する上記解析手法の有用性を示す。</p>

2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<p>2.1 試料 (sample(s))</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7</math></li> <li>• 重水素導入-<math>\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7</math>、軽水素導入-<math>\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7</math>        重水素および軽水素の導入量：<math>\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7</math> 1 mol に対して各々 0.115 mol D (または H)</li> <li>• <math>\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{2.8}\text{O}_{7.4}</math></li> </ul> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>試料を直径 6 mm のバナジウム製試料キャピラリー中に密封し、室温にて中性子回折実験を行った。iMATERIA の背面バンク検出器、ダブルフレームモードによって得られた回折データについて、Z-Rietveld 解析コードを用いてリートベルト法による結晶構造解析を行い、Z-MEM 解析コードにて原子核密度分布解析を進めている。また、90 度バンク検出器、シングルフレームモードによって得られた回折データを用い、原子対相関関数(PDF)解析法によって局所結晶構造解析を進めている。</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.

各試料のリートベルト解析から、水素導入前の試料に対して H および D の導入試料の格子定数が約 0.2% 増加していること、さらに水素導入により各回折線の相対強度比はわずかながら変化していることが分かり、結晶格子中に H や D がうまく導入できていることが確認できた。

図 1 に水素を導入前の  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  および  $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{2.8}\text{O}_{7.4}$  の原子核密度分布 (等高面密度:  $20 \text{ fm } \text{\AA}^{-3}$ ) を示す。  $d = 0.52 \sim 3.20 \text{ \AA}$  の範囲の 53 本の回折線を用い、単位胞を  $128 \times 128 \times 128$  のピクセルに分割して MEM 解析を行っている。リートベルト解析と併せて構造を解析すると、Ce と La は格子中の (0,0,0) サイトをランダムに占有しており、オーダーリングは見られない。一方、酸素はその理想位置 (1/4, 1/4, 1/4) からデスオーダー化し、その理想位置から少しずれた位置に配位しており、その核密度分布は 4 面体を示すなど、結晶構造の乱れが観察された。この酸素の結晶位置の乱れは  $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{2.8}\text{O}_{7.4}$  では解消される傾向を示している。

図 2 に水素導入前の  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  と  $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{2.8}\text{O}_{7.4}$  で得られた PDF ( $G(r)$ ) プロファイルを、図 3 に H 導入前後の  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  の  $G(r)$  プロファイルを示す。図 2 において、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  の  $G(r)$  に観測されるピークが  $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{2.8}\text{O}_{7.4}$  と比べてブロードであることがわかる。一方、図 3 に示す H 導入前後の  $G(r)$  のプロファイル間では大きな違いは見られなかった、これについて水素の導入では結晶の乱れが発生しないのか、格子中の水素濃度が低く水素の影響が観察できなかったのか、今のところ判断できていない。

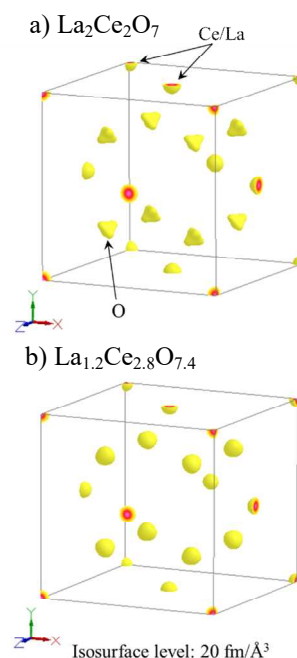


図 1 リートベルト / MEM 解析によって得られた  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  および  $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{2.8}\text{O}_{7.4}$  の原子核密度分布

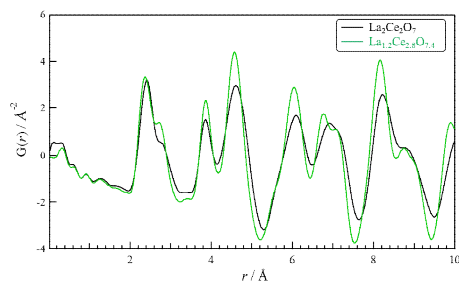


図 2  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (黒) と  $\text{La}_{1.2}\text{Ce}_{2.8}\text{O}_{7.4}$  (緑) の結晶 PDF 解析結果

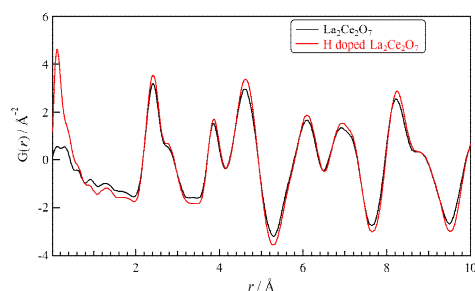


図 3  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (黒) および水素導入試料(赤)で得られた結晶 PDF 解析結果

### 4. 結論(Conclusions)

$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  のリートベルト / MEM で観測された酸素のデスオーダー化と PDF プロファイルで観測されたピーク幅の増大は対応しているように見え、La-Ce 置換量の違いにより局所的な構造乱れに変化があるように見える。一方で水素導入による局所構造の変化については PDF プロファイルだけでは判断できず、リートベルト解析 / 差 MEM 解析の結果を取り込んだ、より詳細な解析が必要である。