

**利用課題名** プロトン伝導体  $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}$  (BCN18)中のプロトンの挙動英文利用課題名 The behavior of proton in  $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}$ 川路 均<sup>1)</sup>, 下山 智隆<sup>1)</sup>, 阿竹 徹<sup>1)</sup>, 井川 直樹<sup>2)</sup>, 石井 廉信<sup>2)</sup>

Hitoshi KAWAJI, Tomotaka SHIMOYAMA, Tootu ATAKE, Naoki IGAWA, Yoshinobu ISHII

<sup>1)</sup>東京工業大学 応用セラミックス研究所     <sup>2)</sup>原子力機構

本研究では、プロトン伝導体  $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}$  に軽水および重水を吸収させた試料について、高分解能粉末中性子回折装置を用いて中性子回折測定を行った。その結果、水素は酸素サイトに近接する  $96j$  サイト存在していることが明らかとなった。さらにそのサイトを中心としたプロトンの伝導経路を考察した。

**キーワード** : プロトン伝導体, Rietveld 解析, 最大エントロピー法

**1. 目的**

近年、高いイオン伝導率を持つ酸化物固体プロトン伝導体の物性研究が盛んに行われており、伝導機構の解明には構造データが不可欠となっている。しかし酸化物プロトン伝導体においては、プロトンが結晶内に僅かしか存在しないため、その位置を決定するまでには至っていない。そこで本研究では多くのプロトンを含むことができる  $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}$  (BCN18)内のプロトンの位置を特定し、プロトン伝導の経路を推定し、構造および物性的知見からプロトンの挙動を明らかにすることを目的とした。

**2. 方法**

BCN18 に約 0.20 mol の水を吸収させた試料(BCN18-H)と約 0.20 mol の重水を吸収させた試料(BCN18-D)を調整し、測定を行った。測定には JRR-3M 内に設置してされている高分解能粉末中性子回折装置(HRPD)を用い、波長は  $\lambda = 1.8233 \text{ \AA}$  を使用した。中性子回折実験は室温と低温 (10 K) で行い、得た回折データを Rietveld 法および最大エントロピー法を利用して精密構造解析を行った。

**3. 研究成果**

BCN18-H と BCN18-D の室温における中性子回折測定の結果、以前測定した水を含まない BCN18 に比べてピークが低角側に移動しており、格子定数が増加していることが確認された。またピーク数に変化は無かったが、相対強度には明確な差が観測された。この差は、水や重水の吸収により酸素イオン空孔に酸素イオンが入ったこと、および水素や重水素が結晶内サイトに存在しているためであると考えられる。得られた回折パターンについて最大エントロピー法を用いた解析を行ったところ、BCN18 では酸素の散乱長密度は等方的に広がっているのに対し、BCN18-D では元の  $24e$  サイトから Ca/Nb の方向に散乱長密度が伸びているのが確認され、この方向に重水素が存在することが示唆された。この散乱長密度が伸びている Ca/Nb サイトは、2 倍の Ca と 5 倍の Nb が混合して存在しており、Nb 単独のサイトよりも平均電荷が低くなっている。重水素が低い平均電荷の方向に偏在する結果は、他のプロトン伝導体  $BaIn_xZr_{1-x}O_{3-x/2}$  での報告と一致している[1]。また散乱長密度分布が確認された  $96j$  サイトと酸素の  $24e$  サイトの距離は約  $1.0 \text{ \AA}$  であり、OD 基の O-D 距離とほぼ等しくなった。

**4. 結論・考察**

今回の測定で、BCN18-D は低電荷サイト側にプロトンが存在することが明らかとなった。今後は、他のプロトン伝導体( $BaSc_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.95}$ )についても測定し、伝導経路の比較検討を行う予定である。

**5. 引用(参照)文献等**

[1] M.Karlsson, et al. *Physical Review B* **72**, 094303(1-7) (2006).