

BaSc_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.95} 中のプロトンの挙動

The behavior of proton in BaSc_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.95}

川路 均¹⁾, 下山 智隆¹⁾, 阿竹 徹¹⁾, 井川 直樹²⁾, 深澤 裕²⁾

Hitoshi KAWAJI¹⁾, Tomotaka SHIMOYAMA¹⁾, Tooru ATAKE¹⁾, Naoki IGAWA²⁾, Hiroshi FUKASAWA²⁾

¹⁾東京工業大学 応用セラミックス研究所, ²⁾原子力機構

本研究では、ペロブスカイト型プロトン伝導体 BaSc_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.95} について、水を含まない試料および重水を溶解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、重水素は酸素サイトに近接する 12h サイト付近に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、高いイオン伝導度を持つ酸化物プロトン伝導体が注目を集めており、その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、結晶内に存在するプロトンの量が少ないため、その位置を決定するのは困難である。そこで本研究では、化学的安定性の高いペロブスカイト型酸化物 BaSc_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.95} 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

BaSc_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.95} について真空処理して水を除去した試料と約 0.10 mol% の重水を溶解させた試料を調整し、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 $\lambda = 1.8229 \text{ \AA}$ 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

中性子回折測定の結果、重水を溶解させた試料では回折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、相対強度に明確な差が観測された。この差は、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、水を含まない試料では酸素周辺には球状の散乱長密度が観測されたが、重水を溶解させた試料では酸素周辺に非等方な散乱長密度が確認された。この散乱長密度が確認されたサイトは 12h サイト付近であり、他のペロブスカイト型プロトン伝導体である BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{3-y} [1] や BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75+α} [2] での重水素の位置と一致している。

4. 結論・考察

今回の測定で、BaSc_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.95} に約 0.10 mol の重水を吸蔵させた試料では 12h サイト付近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と比較し、伝導経路の検討を行う予定である。

5. 引用(参照)文献等

[1] I. Ahmed, *et al.*, J. Alloys Compd., in press

[2] T. Ito, *et al.*, Solid State Ionics, 178 (2007) 13.