

| | |
|---|--|
|  MLF Experimental Report | 提出日 Date of Report |
| 課題番号 Project No. 2013PM0012 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 2013/5/9 |

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. |
| $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |

| |
|---|
| 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> $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末試料を直径 6mm のバナジウムセルに大気中で封入し、回折測定に供した。測定は iMATERIA において行い、測定時間による解析精度の変化を明らかにするために、300kW 出力に対して 30 分から最大 150 分まで時間を増しながら積算データを出力した。図1は 150 分の測定時間に対する SE バンクデータの Z-Rietveld 解析結果である。以前に測定した $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ と格子中の水素の数はあまり変わらないが、中性子ビーム出力の増加により同一の測定時間でも格段にバックグラウンドの S/N が向上している。一方では LA バンクは d の小さな領域での再現に困難があることから、BS バンクと SE バンクで解析を行い、SE バンクでの解析がもっとも良好な結果が得られ、Rwp は 2.35%まで収束した。 </p> |

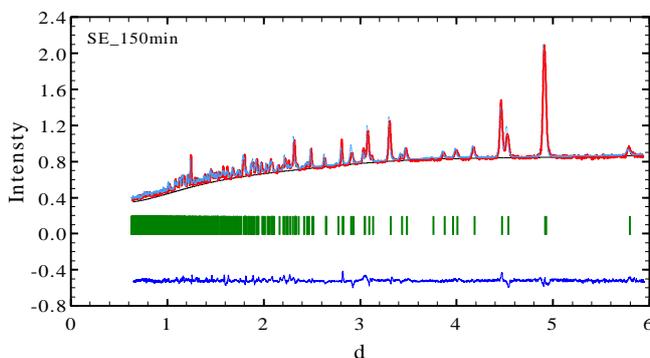


図1 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Z-Rietveld 解析

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

図2に $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を示す。大きな青丸が Al、棒で連結されている紫と赤の丸がそれぞれ P、O を表している。また赤と連結されている小さな丸が H である。空間群は $P2/c$ 、格子定数 a 、 b 、 c はそれぞれ 7.9521、4.9270、11.6501 Å であり、 β は 95.707 であった。図3は R_{wp} の測定時間依存性である。測定時間の増加とともに R_{wp} は低下し、90 分以降ではほぼ一定の値に収束した。これに対して、構造パラメータは 30 分の測定からほぼ一定の値を示している。このことから、 R_{wp} の変化は測定時間によるバックグラウンドの S/N の違いを反映しているだけとも考えられるが、測定の信頼性という観点からは 90 分程度の測定が望ましい。

これまでに測定した $\text{Pb}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$ および $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結果から、構造中に構成元素としてプロトンを含む無機化合物は、水素が構成原子の半数を超えるようなものでなければ、重水素で置換することなしに 90 分程度の測定時間で良好に構造解析することが可能であることが明らかとなった。さらにビーム出力が今後、倍増する予定であることを考えると、1 時間以下のビームタイムでもきわめて良好な結果が得られ、重水素置換は水素、重水素交換などを観測する新たな手段として適用可能になることが期待される。また、今後公開予定の Z-Rietveld では、核間距離や結合角に対する拘束条件のもとで構造解析することが可能となるため、これにより、さらに短時間の測定で非重水素化合物について精度良く構造決定が可能であると考えられる。

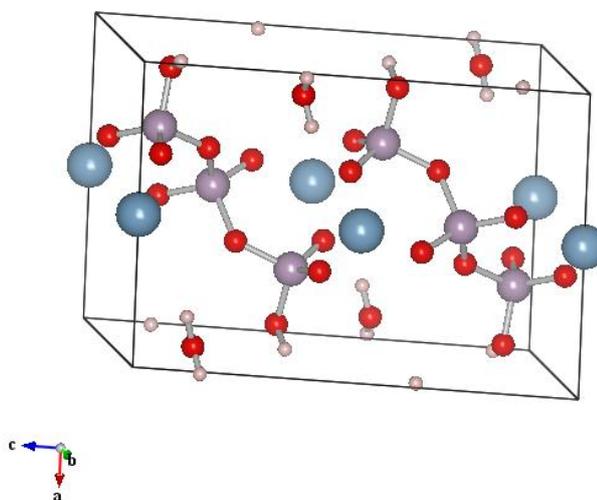


図2 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

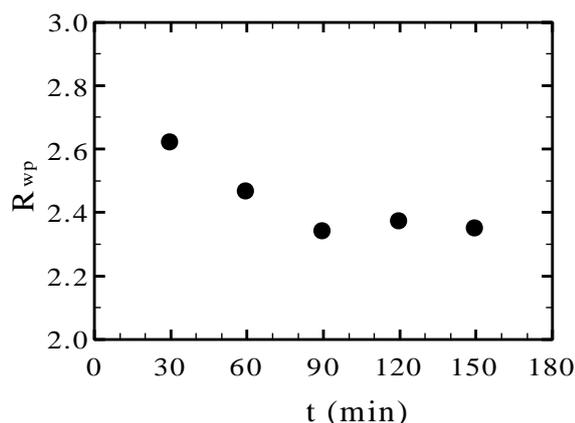


図3 測定時間による R_{wp} 変化