

24pYJ-8

擬ペロブスカイト型酸素イオン導電体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ の赤外反射スペクトルと相関関係

岡山理大・院 南敦雄、若村国夫

Infrared spectra of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ and relationships among those parameters
Graduate School of Applied Science, Okayama Sci. Univ., A. Minami and K. Wakamura,

可動イオン型や欠陥型超イオン導電体及び不純物水素イオン導電体に対して、幾つかの相関関係からイオン伝導に対する振動モード振幅の重要性を指摘してきた[1]。特徴的現象の一つは大きな4次の非調和性である。しかし、擬ペロブスカイト型酸素欠陥導電体のこの現象はまだ報告されていない。今回、これをはっきりさせるため $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($x=y=0$, $x=0.05$ for $y=0$, $x=0$ for $y=0.05$) の赤外反射スペクトルを測定し、振動モードの情報を得た。

NdGaO_3 については単結晶の(001)面を、Ca, Mg を添加した試料については 1500°C , 24h の焼成によって作製したペレットを用いた。これらを光学研磨後、FT-IR(Digilab.FTS20)を用いて赤外反射率測定を行った。得られた赤外反射スペクトルを Fig.1 に示す。温度上昇と共に各バンドの減衰は大きくなるが、A バンドではそれが著しい。この変化を定量的に調べるため、Kramers-Kronig の関係式を用いて誘電率 ϵ の波数依存性を求め、 $\text{Im}[\epsilon]$ 及び $\text{Im}[1/\epsilon]$ の値から縦、横モードの振動数 ω_{ph} 、ダンピング定数 γ_{ph} 等を求めた。 γ_{ph} は次式により3次と4次の非調和性で表せるので、その係数 C, D からそれぞれの大きさを求めた。

$$\gamma_{ph} = C \{ \exp(\hbar\omega_{ph}/2nkT) - 1 \}^{-1} + 0.5 + D \{ \exp(\hbar\omega_{ph}/2nkT) - 1 \}^{-1} + 0.5 \}^{2/3} + (1/12)$$

結果の一部を他のイオン導電体と一緒に Table.1 に示す。 NdGaO_3 においても4次の非調和性が大きい事がわかる。この事はイオン伝導の基本的原因が伝導種に関わらず類似している事を暗示している。当日は Ca と Mg を添加した試料の結果も報告し、相関関係を併せてこれらと比較検討する。

謝辞：測定、解析の助けを頂いた岡山理大、山神拓郎氏及び、助成を頂いた WESCO 財団（岡山）に感謝致します。

[1] K. Wakamura, J. Phys. Chem. Solids. 66(2005) 133, 11-th Euro. Conf. on Sci. & Tech. of Ionics (2007) France.

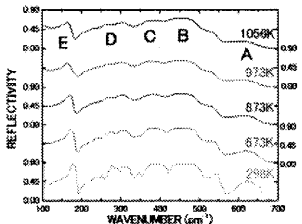


Fig.1. Temperature dependences of infrared reflectivity spectra of NdGaO_3 .

Compounds	KCl	GaAs	AgI	SrZrO_3	BaCeO_3	This work NdGaO_3
C / ω_{ph}	5	9	1.8	38	4.7	12
D / ω_{ph}	0	0	1.8	12	3.1	5.9
D / C	0	0	1	0.32	0.66	0.5

Table.1. Coefficients of third and fourth order anharmonic terms.

24pYJ-10

$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 薄膜の電気伝導度と NMR

東理大理、摂南大工^A 加藤貴昭、福田晃司、吉田幸彦、松尾康光^A、池畑誠一郎
Electric Conductivity and Nuclear Magnetic Resonance of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Film
T.Kato, K.Fukuda, Y.Yoshida and S.Ikehata
Faculty of Science, Tokyo University of Science
Y.Mastuo
Faculty of Engineering, Setsunan University^A

0次元水素結合型結晶 $\text{M}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (M:K,Cs,Rb;X:S,Se)は強弾性-常弾性相転移に伴い、超プロトン伝導性を示すことが知られている。この型に属する $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ は $\text{M}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ 型結晶の中では最も多くの研究がなされており、449K 以上で超プロトン伝導性を示し、そのプロトン伝導性は準2次元的であることが知られている。近年では燃料電池の電解質としての応用が期待されており、 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 型結晶は薄膜化により、燃料電池の小型化、大出力化が強く期待される。前回、スピコート法によって薄膜を作製し、c*軸に高配向した薄膜、その倍格子構造をとる薄膜が作製され、この方法を用いることで電解質作製プロセスの簡略化された。また、この薄膜の電気伝導度において、超プロトン相転移前において、単結晶より高い電気伝導度が得られた。

今回、前回と同様、スピコート法により薄膜を作製し、電気伝導度測定を行ったところ、超プロトン伝導相以下においても高い伝導度が得られた。これを解明するために NMR 測定を行い、その結果は当日発表する。

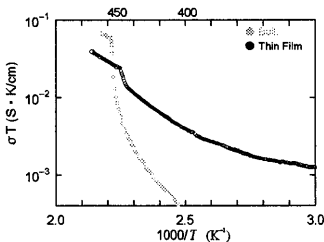


図1 単結晶と薄膜の電気伝導度

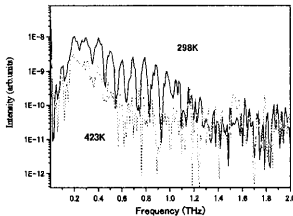
24pYJ-9

超プロトン伝導体 CsHSeO_4 のテラヘルツ時間領域分光測定

東理大理、村田製作所^A、摂南大工^B、東大生研^C
吉田幸彦、近藤孝志^A、松尾康光^B、平川一彦^C、池畑誠一郎
Terahertz Time Domain Spectroscopy on Superprotonic Conductor CsHSeO_4
Yukihiko Yoshida and Seichiro Ikehata (Faculty of Science, Tokyo University of Science)
Takashi Kondo (Murata Manufacturing Company, Ltd)
Yasumitsu Matsuo (Faculty of Engineering, Setsunan University)
Kazuhiko Hirakawa (Institute of Industrial Science, University of Tokyo)

プロトン伝導体 CsHSeO_4 は、 $T_g=401\text{K}$ 以上の温度領域で、 SeO_4 四面体の再配向運動に伴う三次元的なプロトンバスの実現する超プロトン伝導性を示す。また最近、 T_g 以下の温度領域から、局所的な領域での水素結合の断絶、再結合によって引き起こされている一次元的なプロトン輸送が観測されており、 T_g 以下のプロトン輸送現象も大変興味深い。このことから超プロトン伝導相および T_g 以下の温度領域からの、プロトン輸送に関係している SeO_4 四面体の動的振る舞いを理解する事が非常に重要である。しかしながら、プロトン輸送に関係している SeO_4 四面体の詳細な動的振る舞いを直接観測した実験結果は、 ^{77}Se -NMR の結果以外に観測されていない[1]。また分子動力学シミュレーションなどによりテラヘルツ領域に SeO_4 四面体の動的振る舞いが存在している事が示唆されていることから、今回 CsHSeO_4 のテラヘルツ時間領域分光測定を行った。

下図は、テラヘルツ領域における CsHSeO_4 の光の透過強度を示している。0.1~1.5THz の領域に、超プロトン伝導相を特徴付ける吸収が観測された。また 0.1THz 付近に超プロトン伝導相以下から透過強度の顕著な線形の変化が観測された。この変化が観測される温度領域は、プロトンが活性化する温度領域とよく一致しており、 SeO_4 四面体の動的振る舞いの変化が観測された可能性を示している。



図：THz 領域における透過強度の周波数依存性

[1] Y. Yoshida, Y. Matsuo and S. Ikehata : Solid State Ionics vol.176, 2457-2460 (2005)

24pYJ-11

AgI 系超イオン電導ガラスの中距離秩序

茨城大理工、原子力機構^A
高橋東之、佐久間隆、石井慶信^A
Medium Range Order in AgI-doped Superionic Conducting Glasses
Institute of Applied Beam Science, Ibaraki University
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)^A
H. Takahashi, T. Sakuma and Y. Ishii^A

AgI 系イオン伝導ガラスは AgI 濃度の増加とともにイオン伝導度が増大し、添加した AgI が輸送特性を支配していることはよく知られている。AgI 高濃度領域で AgI マイクロドメインが形成されていることを示唆する結果が比熱やイオン伝導度の測定から得られているが、構造測定の見地から、これまでに AgI に起因すると考えられる FSDP は測定されていない。AgI-Ag₂O-V₂O₅ 系ガラスではバナジウムの中性子散乱長が小さいことから VO ネットワークによる FSDP が X 線回折のみから得られているが、図 1 に示すように、弾性中性子散乱測定から 50mol% 以上の AgI 濃度で FSDP が観測された。これは添加された AgI の中距離秩序に由来するものと理解される。FSDP 位置は AgI 濃度とともに低波数側に移行し、ガラス化限界で一定となっている。

この FSDP は S(Q) 測定では明確には認められず、弾性散乱でのエネルギー分解能の向上とともに明瞭になっている。これらの結果から、低エネルギーの非弾性散乱成分が FSDP 測定の妨げになっていると考えられ、イオン伝導ガラスやガラス転移温度近傍でのガラスなど、拡散的な運動や遅い緩和モードが重要となる系での中距離秩序を明らかにする上で、弾性散乱成分のみを測定することは重要であると考えられる。

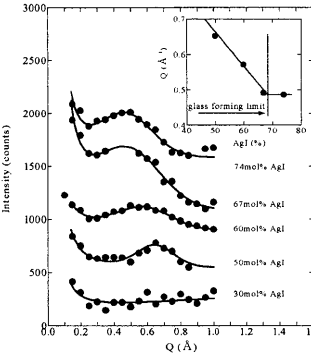


図1 AgI-Ag₂O-V₂O₅ 系ガラスの低波数での弾性中性子散乱