

新イオン伝導体の放射光 X 線粉末回折データを用いた結晶構造解析 Crystal structure analysis using the synchrotron X-ray powder diffraction data of new ionic conductors

藤井 孝太郎^a, 安井 雄太^a, 作田 祐一^a, 神田橋 治恵^a, 八島 正知^a, 柴田 稔也^b
Kotaro Fujii^a, Yuta Yasui^a, Yuichi Sakuda^a, Harue Kandabashi^a, Masatomo Yashima^a, Toshiya Shibata^b

^a 東京工業大学理学院化学系, ^b (株)高純度化学研究所

^aTokyo Institute of Technology, ^bKojundo Chemical Laboratory, Co. Ltd.

本課題では酸化物イオン伝導体であることを見出した Dion-Jacobson 型構造をもつ新規イオン伝導体について、デバイ-シェラーカメラを用いて放射光 X 線回折データを測定し、その結晶構造を解析している。測定の結果、我々が以前に報告した Dion-Jacobson 型構造をもつイオン伝導体と異なり、昇温に伴う相転移が観測されなかった。

キーワード： イオン伝導体、新物質、放射光 X 線粉末回折

背景と研究目的：

固体中で酸化物イオンを伝導する酸化物イオン伝導体は、その性質から酸素センサーや固体酸化燃料電池の電極材料として応用が可能であるため、広く研究が進められている。より高いイオン伝導度を示す材料の開発が求められており、より良い材料開発が盛んに進められている。酸化物イオン伝導度は結晶構造や、結晶構造を構成する元素と関係があることが知られており、より新しい酸化物イオン伝導体を開発するためには、新しい構造を持つ材料の開発や、新しい組成（構成元素）の物質について研究をすすめる必要がある。我々の研究グループでは、これまでイオン伝導性の報告がない物質に注目し、計算化学的なアプローチによりイオン伝導性を示す可能性がある新物質の探索を進めた。最近、我々の研究グループは酸化物イオン伝導体の実用材料であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を越えるイオン伝導度を示す Dion-Jacobson 型構造をもつ CsBi₂Ti₂NbO_{10-δ} や [1]、六方ペロブスカイト関連構造をもつ Ba₇Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05} などを新しい酸化物イオン伝導体として発見した [2]。本課題では、これらの材料の一部の元素を異種元素で置換した材料を合成し得られた新しいイオン伝導体について、放射光 X 線回折測定と、得られたデータに基づく構造解析を実施した。イオン伝導と構造の関係を議論する場合には、酸素の位置に関する情報が重要であり、そのためには実験室系の X 線回法では不十分である。また、イオン伝導体は高温領域でイオン伝導性が発現するため、高温における結晶構造も評価することが重要である。そこで本課題では、酸素を含めた原子位置を正確に決め、高温における結晶構造も評価するために、分解能が高く、統計精度の高い測定が可能な放射光を用いた温度可変粉末 X 線回折測定を実施し、新物質イオン伝導体の結晶構造を明らかにすることを目的とした。

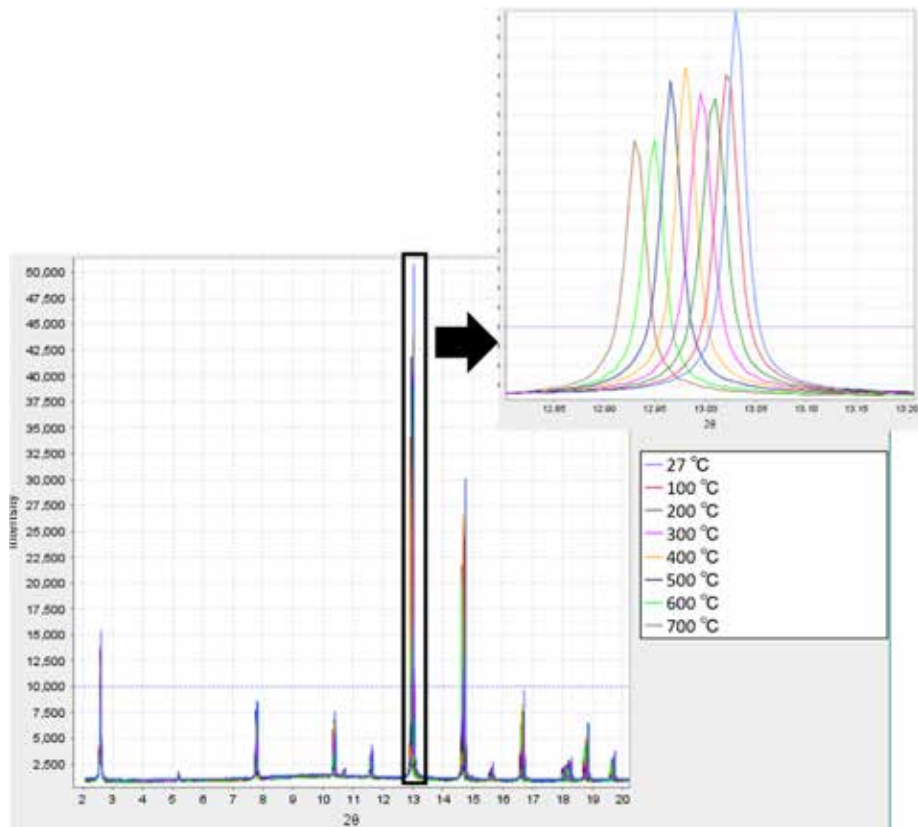
実験：

二結晶モノクロメーターにより単色化した波長 0.4 および 0.7 Å の X 線を用い、デバイシェラー光学系にて粉末回折測定を行った (BL19B2)。試料は内径 0.1–0.3mm のガラスキャピラリーに封入し、ゴニオメーターにマウントした。測定中は ω 軸を回転させた。試料は、新規イオン伝導体材料やその関連材料である。一部の試料については、窒素吹き付け型の装置を用いて高温での回折測定も行った。

結果：

今回測定した新規イオン伝導体の一つについて、高温で測定した回折パターンを図に示す。温度の上昇に伴い熱膨張の影響による反射の低角側への変位が観測された。相転移などは観測されず、27 °C から 800 °C まで同じ結晶構造を保っていることが明らかとなった。この材料は、Dion-Jacobson 型構造をもつ酸化物イオン伝導体で、すでに報告している CsBi₂Ti₂NbO_{10-δ} はおよそ

520 °Cで相転移を起こすのに対し、本材料では室温から 700 °Cの範囲で相転移がないことが確認された。これはイオン伝導体として使用する際の利点である。現在、構造の詳細を構造解析で調べており、イオン伝導度と構造の関係を明らかにしていく予定である。



図：本課題で測定した新規イオン伝導体の昇温に伴う放射光 X 線回折パターンの変化

【参考文献】

- [1] W. Zhang, et al. *Nat. Commun.* **11**, 1224 (2020).
- [2] M. Yashima, et al., *Nat. Commun.* **12**, 556 (2021).