

新規酸化物イオン伝導体の粉末 X 線結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of New Oxide-ion Conducting Materials Based on the Synchrotron X-ray Powder Diffraction Data

藤井 孝太郎, 日比野 圭佑, 白岩 大裕, 八島 正知
Kotaro Fujii, Keisuke Hibino, Masahiro Shiraiwa, Masatomo Yashima

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology

酸化物イオン伝導体や電子-酸化物イオン混合伝導体は、固体酸化物形燃料電池の電極材料や酸素透過膜としての応用が期待されている。イオン伝導度は結晶構造と強く関係し、イオンが流れやすい構造の構築が次世代材料の開発に必要となっている。特に新しい構造型のイオン伝導体を設計・創成することは、革新的な材料の開発につながる可能性が期待できる。最近、我々はイオンサイズに注目した構造設計によって新しい構造型をもつ $AA'BO_4$ 組成の酸化物イオン伝導性材料 $NdBaInO_4$ を開発することに成功した[1](ここで A, A', B は異なる元素の陽イオン)。本研究では、 $NdBaInO_4$ の Nd を Sr 置換した化合物がより高い酸化物イオン伝導度を示すことを見出したので、その結晶構造について放射光 X 線回折に基づく構造解析により調べた。

キーワード： イオン伝導体、ペロブスカイト関連構造、放射光 X 線粉末回折

背景と研究目的：

酸化物イオン伝導体や酸化物イオン-電子混合伝導体は、固体酸化物形燃料電池の電極材料や酸素透過膜としての応用が期待されている。イオン伝導度は結晶構造と強く関係し、イオンが流れやすい構造の構築が次世代材料の開発に必要となっている。特に、新しい構造型のイオン伝導体を設計・創成することは、革新的な材料の開発につながる可能性が期待できる。近年では、ペロブスカイト型およびその関連型構造を有する材料が高い酸化物イオン伝導度を示すことから注目されている。特に、 $AA'BO_4$ の組成を有する K_2NiF_4 型酸化物は、ペロブスカイトユニットと岩塩ユニットの境界に格子間酸素を介した酸化物イオンの伝導経路が形成されるため高いイオン伝導度を示すことが知られている[2]。このような背景から、新規の構造型を有するペロブスカイト関連構造を構築し、高い酸化物イオン伝導体の開発を目指した。

$AA'BO_4$ 組成の K_2NiF_4 型構造は、 A/A' のイオン半径比が 1.2 以下の組合せが多く、 A と A' が同じサイトを占有する不規則化した構造であることが多い。これまでの研究で、 A と A' サイトの規則化を狙い A/A' のイオンサイズ比が 1.2 より大きい元素の組合せとして希土類と Ba 、さらに Ba とペロブスカイト型構造の形成が見込まれる In を B サイトに選択することで、新規構造型を有する $NdBaInO_4$ の開発に成功した[1]。この元素の組合せは、 A_2BO_4 の構造マップ中で K_2NiF_4 型構造と Sr_2PbO_4 型構造の境界にある領域となっており、この観点でも新規構造が形成される可能性が高かった。さらに今回、 Nd サイトの一部を Sr に置換した新物質 $Nd_{1-x}Sr_xBaInO_{4-x/2}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) を開発することに成功した。電気伝導度を測定したところ、 $x = 0.1$ ($Nd_{0.9}Sr_{0.1}BaInO_{3.95}$) が最も高い伝導度を示した。燃料電池材料の開発につながる可能性を秘めた材料であることがわかった。本課題では、 $Nd_{0.9}Sr_{0.1}BaInO_{3.95}$ の結晶構造を放射光粉末 X 線回折測定から明らかにした[3]。

実験およびデータ解析：

$Nd_{0.9}Sr_{0.1}BaInO_{3.95}$ は、 Nd_2O_3 (純度 99.95%, 関東化学)、 $SrCO_3$ (純度 99.9%, 高純度化学研究所)、 $BaCO_3$ (純度 99.9%, 関東化学)、 In_2O_3 (純度 99.9%, 高純度化学研究所) を出発原料とし、固相反応法により合成した (1400°C, 24 時間)。詳細な構造情報を得るために、放射光 X 線回折測定を SPring-8 の BL19B2 に設置されているデバイ-シェラーカメラを用いて行った。内径 0.2 mm のボロシリケートガラスキャピラリーに粉末試料を充填し、吸収の効果が少ない波長 0.399662(2) Å の入射光を

使い測定を行った。イメージングプレートに露光した粉末回折写真から一次元の回折パターンに変換し、得られたデータに基づき、指数付けとリートベルト法による構造精密化を行った。

結果および考察：

$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$ の回折データに基づき指数付けをプログラム DICVOL06 で行ったところ、 NdBaInO_4 と同型の格子定数が得られた。そこで NdBaInO_4 の原子座標を用い、Nd サイトを 10% Sr に置き換えた構造にてリートベルト法による結晶構造解析を進めた。

$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$ の最終的なリートベルト解析で得られた信頼度因子は $R_{\text{wp}} = 0.0230$ および $R_{\text{B}} = 0.0139$ となり、実測データを良く説明する結晶構造が得られた(図 1a)。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$ は、A-希土構造と類似した原子配列をもつ $A_2\text{O}_3$ ユニットと、ペロブスカイト型構造と類似した原子配列をもつ $(A,A')\text{BO}_3$ ユニットが交互に積層した結晶構造となっていた(図 1b)。また、結晶構造は、中性子回折データに基づく解析結果とも一致し、構造の妥当性が確認された。陽イオンの配位数は、Ba が 11、(Nd, Sr) が 7、In が 6 となっていた。6 つの酸素が配位した In は、 InO_6 八面体を形成し、その周囲に 6 つの Ba、2 つの (Nd, Sr) が配置することでペロブスカイト型の原子配列になっている。

酸化物イオンの伝導メカニズムについては、結合原子価法に基づくエネルギー計算によって評価した。結合原子価法に基づくエネルギー計算は、結晶格子内の任意の点における酸化物イオンに対する結合原子価の総和を計算し、理想的な酸化物イオンの価数 2 との差をエネルギーに変換することで行う。今回、この計算によって得られたエネルギーが 1.6 eV の等値面(最安定な酸素の位置から計算した相対的なエネルギーが 1.6 eV の等値面で、その内側は比較的酸化物イオンが安定に存在できる領域を意味する)を描いたものが図 1b の右側である。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$ の酸化物イオンが安定に存在できる領域は、Nd から成る A-希土構造 $A_2\text{O}_3$ ユニットの周囲に確認することができ、bc 面内の二次元的なイオン伝導経路が存在していることを示唆する結果となった。この結果は、文献[3]に報告している。

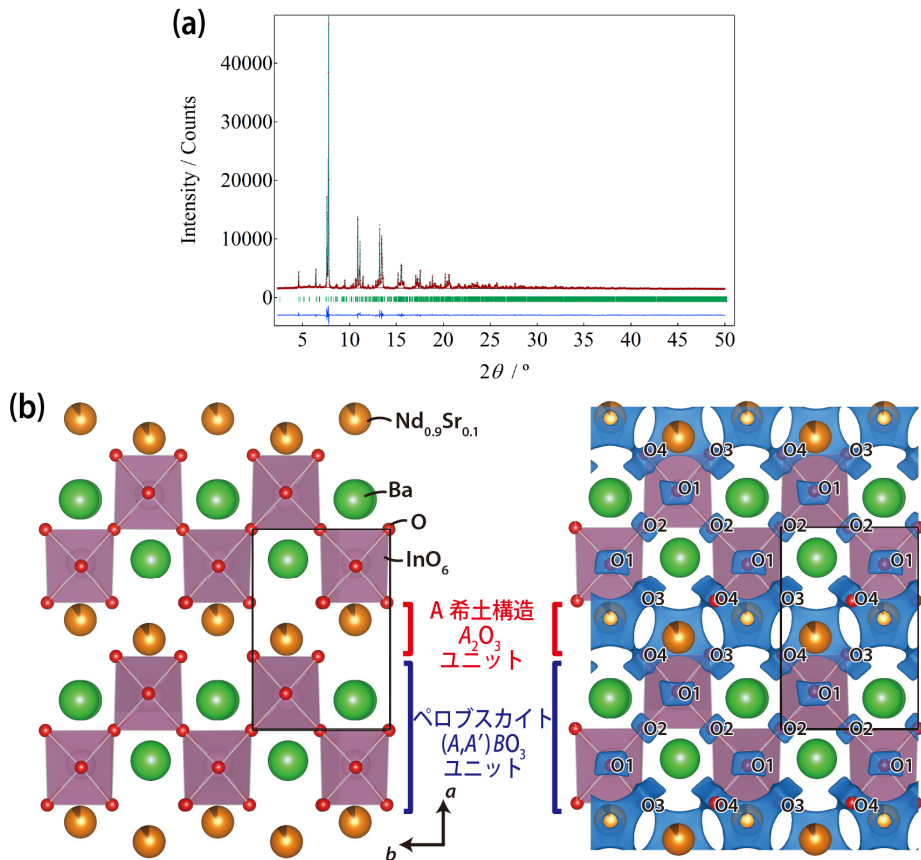


図 1. (a) $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$ のリートベルト法による構造解析の結果。赤：実測の回折パターン、青：計算回折パターン、緑：ブラッグ反射の位置、紫：残差パターン。(b) $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$ の結晶構造(右側は結合原子価法に基づく計算で得られたエネルギーが 1.6 eV の等値面(比較的酸化物イオンが安定に存在できる領域を意味する))。

参考文献：

- [1] K. Fujii et al., *Chem. Mat.*, **26** (8), 2488-2491, 2014.
- [2] M. Yashima et al., *Chem. Mat.*, **24** (21), 4100-4113, 2012.
- [3] K. Fujii et al., *J. Mater. Chem. A*, **3** (22), 11985-11990, 2015.