

放射光粉末 X 線回折による新規酸化物イオン伝導体の構造解析 Structure Analysis of New Oxide-ion Conducting Materials by Synchrotron X-ray Powder Diffraction

藤井 孝太郎, 藤本 絢香, 日比野 圭佑, 白岩 大裕, 八島 正知
Kotaro Fujii, Ayaka Fujimoto, 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は、固体酸化物形燃料電池や酸素センサーなどへの応用が可能であり、幅広く研究が進められている。本課題では最近発見した新物質 SrYbInO₄ について、放射光 X 線回折法による結晶構造解析を行った。この物質は、これまでに報告のない新物質であり、さらに大気下において純酸化物イオン伝導性を示すことが明らかとなった。イオン伝導性を結晶構造の観点から明らかにするために、本課題では放射光 X 線回折に基づき結晶構造解析を行った。

キーワード： イオン伝導体、放射光 X 線粉末回折

背景と研究目的：

化石燃料に頼らないクリーンなエネルギー源の確保は、現代社会の抱えるエネルギー問題と環境問題を解決するための重要な課題となっている。次世代のエネルギー源として注目を集めているものの一つとして、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができる燃料電池がある。特に固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、エネルギー変換効率が高く、使用できる燃料の幅が広いといった利点があるため、次世代のエネルギー源として期待されている。しかし、現在の SOFC は高温でのみ動作するという問題があり、より低温で効率の良い SOFC の開発が望まれている。それを実現するためには、低温で高い酸化物イオンの伝導度を有する電解質や電極の開発が鍵となる。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。これまで蛍石型やペロブスカイト型構造といったように、高いイオン伝導を示す特定の構造型に注目して多くの研究がなされてきた。しかし、さらに革新的なイオン伝導体を開発するためには、これまでに報告のない新しい物質や新しい構造型に属する新酸化物イオン伝導体の開発が必要不可欠である。筆者らは、新しい物質、新しい構造型に属する新酸化物イオン伝導体の開発を進めてきた。たとえば 2014 年にはイオンサイズに注目した構造設計により新規構造型に属する酸化物イオン伝導性材料 NdBaInO₄ の開発に成功している[1-4]。さらに最近、イオンサイズ等に注目することで、新物質 SrYbInO₄ の開発に成功し、純酸化物イオン伝導を広い温度範囲で示すことを明らかにした。新物質であるため、その結晶構造も報告がなく、イオン伝導のメカニズムも明らかにできていない。そこで本課題では、放射光 X 線回折データに基づく構造解析から、新物質 SrYbInO₄ 結晶構造を詳細に明らかにすることを目的とした。

実験およびデータ解析：

SrYbInO₄ は、SrCO₃(純度 99.9%, 高純度化学研究所), Yb₂O₃(純度 99.9%, 高純度化学研究所), In₂O₃(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, 12 時間)。合成された SrYbInO₄ の電気化学測定を行ったところ、0.2~2.7×10⁻⁵ atm の酸素分圧雰囲気下で、純酸化物イオン伝導を示すことが明らかとなった。そこで新物質の構造を明らかにする目的で、放射光 X 線粉末回折測定を実施することにした。放射光 X 線回折測定は SPring-8 の BL19B2 に設置されているデバイー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 0.3997119(17) 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：

SrYbInO₄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、CaFe₂O₄型構造と同型の格子定数が得られた。そこで CaFe₂O₄型構造の原子座標を用い、陽イオンの配置について複数のモデルについて検討し、解析を進めた。解析の結果を下図に示す。SrYbInO₄の最終的なリートベルト解析で得られた信頼度因子は $R_{wp} = 0.0228$ および $R_B = 0.0256$ なり、実測データを良く説明する結晶構造が得られた(図 1(a))。SrYbInO₄は、直方晶系 空間群 *Pnma* として解析した。独立な陽イオンサイトは3つあり、Srのみが占有するサイト(*a*-サイト)と Yb と In が不規則占有しているサイト(*b*-および *c*-サイト)がある。*b*-および *c*-サイトには、Yb/In 比に偏りが見られ、このような陽イオンの部分的規則化は、イオン伝導の観点でも興味深い。酸化物イオン伝導のメカニズムについては、*b*-、*c*-サイトの陽イオンと酸素が形成する八面体の稜に沿っていると推測されるが、さらに詳細を検討するため、現在理論計算なども進めている。

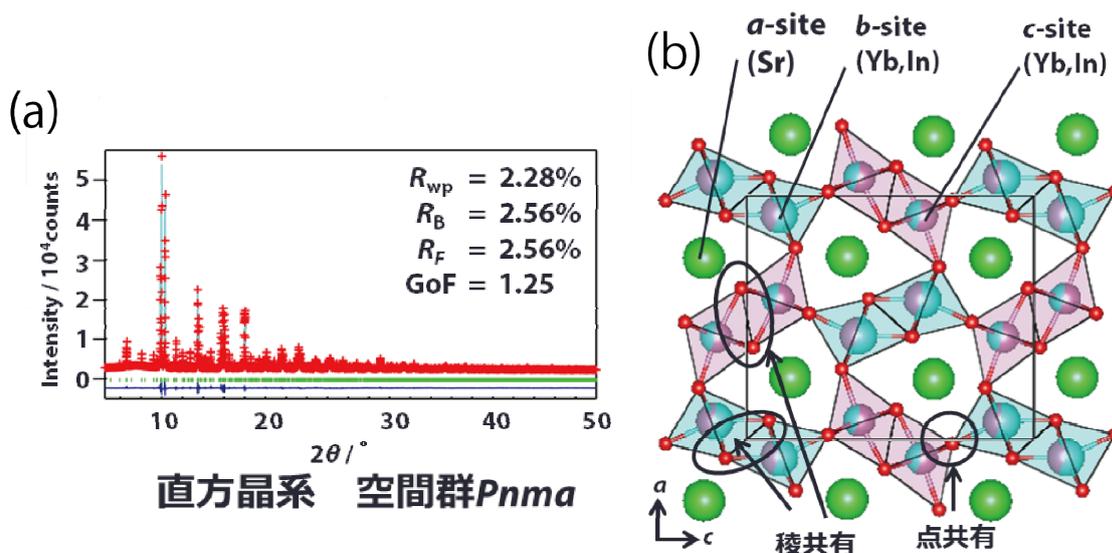


図 1. (a) SrYbInO₄のリートベルト法による構造解析の結果。赤：実測の回折パターン、青：計算回折パターン、緑：ブラッグ反射の位置、紫：残差パターン。(b) SrYbInO₄の結晶構造。

参考文献：

- [1] K. Fujii et al., *Chem. Mat.*, **26** (8), 2488-2491, 2014.
- [2] 藤井孝太郎、八島正知、*パリティ*, **29** (9), 35-39, 2014.
- [3] 八島正知、*日本結晶学会誌*, **57** (1), 13-19, 2015.
- [4] 八島正知、藤井孝太郎、*パリティ*, **30** (1), 19-21, 2015.