

新規酸化物イオン伝導体の放射光 X 線粉末回折データに基づく 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^a, 白岩 大裕^a, 日比野 圭佑^a, 齋藤 圭汰^a,
藤本 絢香^a, 八島 正知^a, 伊藤 孝憲^b
Kotaro Fujii^a, Masahiro Shiraiwa^a, Keisuke Hibino^a, Keita Saito^a,
Ayaka Fujimoto^a, Masatomo Yashima^a, Takanori Ito^b

^a東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻, ^bAGC セイミケミカル(株)

^aDepartment of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo
Institute of Technology, ^bAGC Seimi Chemical Co. Ltd.

本課題では新しい酸化物イオン伝導体 $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ の結晶構造を放射光 X 線回折データから明らかにした。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ は、基本物質である NdBaInO_4 と同型構造であり、過剰な Ba は狙い通り Nd サイトを占有していることが明らかとなった。

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：

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可能な酸化物イオン伝導体は、幅広く研究されており、より高いイオン伝導度をもつ材料の開発が求められている。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である。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、我々の研究グループは、イオンサイズに注目した構造設計により、新しい構造ファミリーに属する酸化物イオン伝導体 NdBaInO_4 を開発することに成功した[1]。酸化物イオン伝導度は元素の置換などによって、伝導に寄与するキャリア(酸素空孔や過剰酸素など)の増加、伝導経路上のボトルネックサイズ増加が可能であり、より高い伝導度を達成できる可能性がある。そこで最近、Nd サイトの一部を Sr に置換した新物質 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BaInO}_{4-x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) を開発し、イオン伝導度を向上させることに成功した。電気伝導度は、 $x = 0.1$ ($\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$) が最も高い伝導度を示し、その構造的な要因について SPring-8 を用いた放射光 X 線構造解析と中性子構造解析から明らかにしている[2]。さらに今回、Nd サイトの一部を Ba に置換した新物質 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{InO}_{4-x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) を開発し、酸化物イオン伝導度が NdBaInO_4 と比較して約 10 倍高くなることを見出した。Sr 置換体と同様、酸化物イオン伝導の活性化エネルギーも低くなっていることがわかった。そこで本課題では、不純物があられなかった $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ について、結晶構造を放射光 X 線粉末回折測定から明らかにした。高温での回折実験も実施予定であったが、実験当日加熱昇温装置の故障のため、高温での測定を実施することができなかったため、室温での構造解析のみとなっている。

実験およびデータ解析：

$\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ は、 Nd_2O_3 (純度 99.95%, 関東化学), 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：

$\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ の回折データに基づき指数付けを実施したところ、 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% Ba 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。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ の最終的なリートベルト解析で得られた信頼度因子は $R_{\text{wp}} = 0.0209$ および $R_{\text{B}} = 0.0331$ になり、実測データを良く説明する結晶構造が得られた(図 1a)。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ は、A-希土構造と類似した原子配列をもつ A_2O_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 $(\text{A},\text{A}')\text{BO}_3$ 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, Ba) 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, Ba) 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。Nd サイトの Ba 置換が確認されたことで、イオン伝導のキャリアとなる酸素空孔の増加、また、ボトルネックサイズが拡大した可能性があり、これがイオン伝導向上の要因となっていると考えられる。

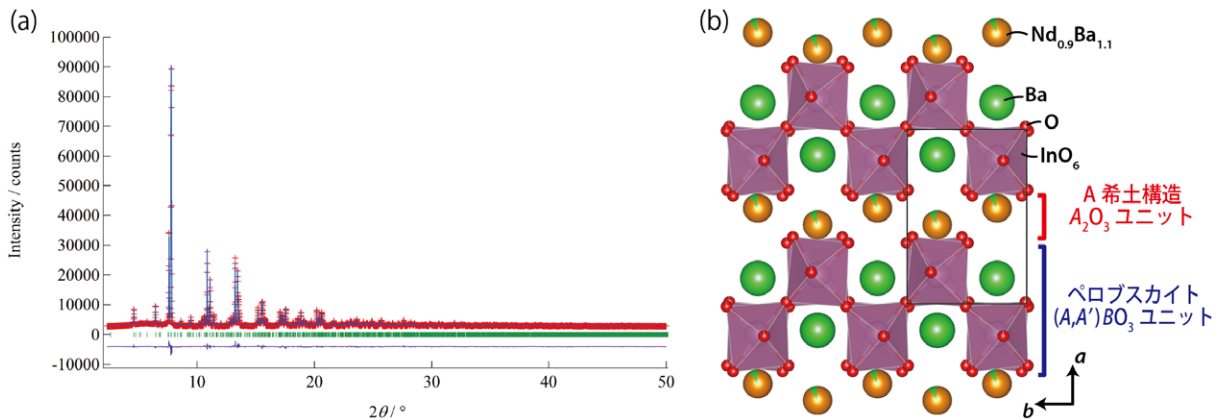


図 1. (a) $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ のリートベルト法による構造解析の結果。赤：実測の回折パターン、青：計算回折パターン、緑：ブラッグ反射の位置、紫：残差パターン。(b) $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{InO}_{3.95}$ の結晶構造。

参考文献：

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