

# 新酸化物イオン伝導性材料 Sr を添加した $\text{NdBaInO}_4$ の高分解能 X 線粉末回折データを用いた結晶構造解析

## Crystal structure analysis of a new oxide-ion conductor, Sr-doped $\text{NdBaInO}_4$ using the high-resolution X-ray powder diffraction data

藤井孝太郎<sup>1,\*</sup>, 白岩大裕<sup>1</sup>, 江崎勇一<sup>2</sup>, 八島正知<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

<sup>2</sup> 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

### 1 はじめに

エネルギー・環境問題を解決するためには、高効率、低予算で安全性の高い次世代のエネルギー源を開発する必要がある。特に固体酸化物形燃料電池は、その中核を担うと期待されている。固体酸化物形燃料電池を構成する材料の中でも、酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ : 酸素イオンと呼ぶこともある) が伝導する物質 (酸化物イオン伝導体および酸化物イオン-電子混合伝導体) は、発電効率に関係する重要な材料であり、より高い酸化物イオン伝導度をもつ材料の開発は、より良い固体酸化物形燃料電池、酸素センサー、酸素分離膜等の開発に欠かすことができない。酸化物イオンの伝導度は、その材料を構成する結晶構造と密接な関係がある。そのため、より革新的な酸化物イオン伝導体を開発するためには、全く新しい種類の結晶構造をもつ材料グループ (新構造ファミリー) の開発が必要不可欠である。

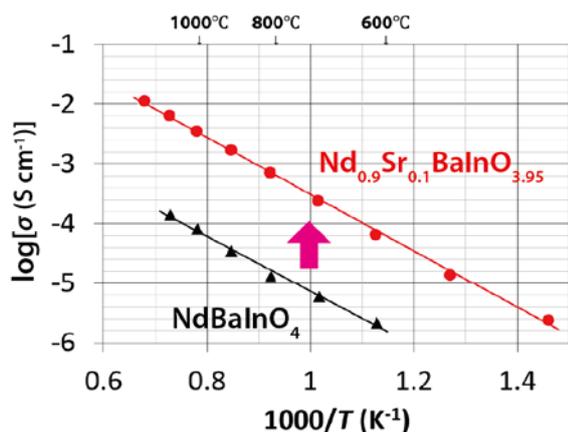


図 1 :  $\text{NdBaInO}_4$ (黒)と  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$ (赤)の酸化物イオン伝導度のアレニウスプロット

このような背景のもと、我々は新構造ファミリーに属する酸化物イオン伝導体  $\text{NdBaInO}_4$  の開発に成功した[1]。さらに最近、 $\text{NdBaInO}_4$  に対して Nd の一部を Sr に置換することで、イオン伝導度が約 20 倍高くなることを見出した (図 1) [2]。本課題では、Sr 置換によってイオン伝導度が向上した

$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  について、その結晶構造を高分解能粉末 X 線回折データから解析した。

### 2 実験

$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  は高純度の  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  を出発原料とし、固相反応法により合成した。高分解能 X 線粉末回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B<sub>2</sub> に設置されている検出器多連装型回折計を用いて行った。試料を平板ホルダーに充填し、反射法による測定を実施した。

### 3 結果と考察

$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  は、X 線回折測定により基本物質である  $\text{NdBaInO}_4$  と同型構造であることがわかった。構造解析は、 $\text{NdBaInO}_4$  の結晶構造を初期値として、リートベルト法によりプログラム RIETAN-FP を用いて進めた。添加した Sr 原子の位置や、形成が見込まれる酸素空孔について、得られたデータを、中性子の回折データと共に慎重に解析した。最終的な解析結果を図 2 に示す。

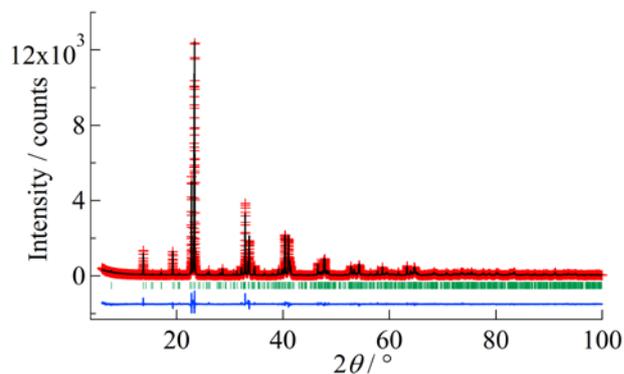


図 2 :  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  のリートベルト解析の結果。赤い十字は実測データ、黒線は計算データ、青線は残差を示す。緑のチェックマーク(細い縦線)は Bragg 反射の計算位置を示す。

最終的に得られた  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  の結晶構造を図 3 に示す。 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  の結晶構造は、(Nd,Sr)と酸素原子が並ぶ A 希土構造ユニットと、(Ba,Nd,Sr)と  $\text{InO}_6$  八面体から成るペロブスカイトユ

ニットが交互に積層した構造となっていた。有率の精密化から Sr は Nd サイトにのみ存在していることがわかり、酸素欠損の存在も確認された。

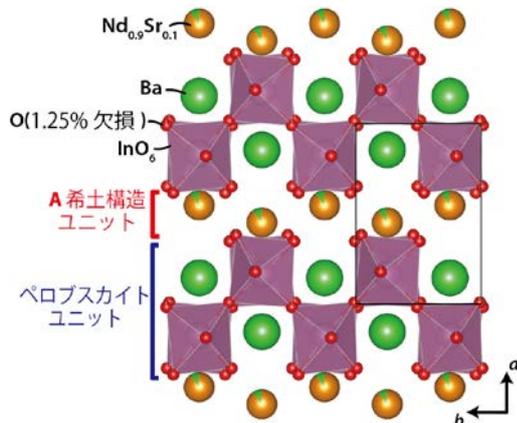


図 2 :  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  の結晶構造

$\text{NdBaInO}_4$  に比べて  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  は少し低いイオン伝導の活性化エネルギーと高いイオン伝導度をもっている。活性化エネルギーの低下は、イオンサイズから説明ができる。Sr は Nd に比べ、大きなイオンサイズを有しているため、Nd の一部が Sr になることで、陽イオンがつくるボトルネック（酸化物イオンの移動経路上の最も空間的に狭い点）の面積が大きくなると期待される。結合原子価法に基づき結晶格子内で酸化物イオンが安定に存在できる領域を計算したところ、酸化物イオンは Nd の周囲（A 希土構造ユニット）を移動しやすいことが示唆された。そのため Nd 席の一部をサイズがより大きな Sr で置換することにより活性化エネルギーが低下したと考えられる。イオン伝導向上の主な要因は、キャリア濃度の増加により説明ができる。基本物質である  $\text{NdBaInO}_4$  では、占有率の精密化により酸素の欠損を確認することはできなかった一方、Nd(三価)の一部を Sr(二価)にした  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  では酸素空孔が確認された。これはイオン伝導のキャリアとなる酸素空孔濃度が  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{BaInO}_{3.95}$  においてより  $\text{NdBaInO}_4$  高いことを示しており、イオン伝導度の向上につながったものと考えられる。

- [1] K. Fujii, Y. Esaki, K. Omoto, M. Yashima, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, J. R. Hester, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2488-2491.  
 [2] K. Fujii, M. Shiraiwa, Y. Esaki, M. Yashima, S. J. Kim, S. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 11985-11990.

\*kfujii@cms.titech.ac.jp