

酸化物イオン伝導体の新構造ファミリー $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の
高温 X 線粉末回折による結晶構造解析
Crystal structure analysis of a new structure family of oxide-ion conductor
 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ by the high-temperature X-ray powder diffraction

藤井孝太郎, 井上遼太, 丹羽栄貴, 八島正知*

東京工業大学 理学院 化学系 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kotaro Fujii, Ryota Inoue, Eiki Niwa, Masatomo Yashima*

Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-W4-17, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8551, Japan

はじめに

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池や触媒, 酸素分離膜等への応用が可能である重要な材料である。イオン伝導度は結晶構造と密接な関係があることが知られており, これまで蛍石型やペロブスカイト型構造など特定の結晶構造ファミリーに属する材料が高い酸化物イオン伝導度を示すことがわかっている¹。しかしながら, 多くの研究がこのような特定の構造ファミリーに集中していることが問題である。酸化物イオン伝導体のさらなる発展には, 酸化物イオン伝導体の新しい構造ファミリーを見出す必要がある。我々の研究グループでは, 種々のアプローチにより新しい酸化物イオン伝導体の探索を行っている²⁻⁶。その中で最近, Mg_3TeO_6 型構造に属する $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ が酸化物イオン伝導体であることを見出し, Mg_3TeO_6 型構造が新しい酸化物イオン伝導体の構造ファミリーであることを発見した⁷。 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ は, Sn を主要な構成イオンとして含む 119 種類の結晶構造, 147 種類の化合物について結合原子価法⁸⁻¹⁰による結晶構造内における酸化物イオンのエネルギー計算から酸化物イオン伝導体の候補となることを見出し, 実際に合成と電気伝導度の評価から酸化物イオン伝導体であることを確認した。本課題では, $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の室温と高温における結晶構造を明らかにし, 解析した結晶構造から熱膨張係数や, 酸化物イオンの伝導経路について調べた。

実験

$\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ を固相反応法により合成した。陽イオン比が $\text{Ca}:\text{Y}:\text{Sn} = 0.8:2.4:0.8 (= 1:3:1)$ となるように秤量した高純度の原料 CaCO_3 (99.9%), Y_2O_3 (99.99%), SnO_2 (99.9%) を混合・磨砕し, 1273 K で 10 時間の仮焼した。仮焼した試料を粉碎・混合した後圧粉し, 1773 K で 12 時間焼結することで $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ を合成した。実験室系の X 線粉末回折計を用いた測定から Mg_3TeO_6 型構造に属する $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ が生成したことを確認した。また, 誘導プラズマ発光分析により $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の陽イオンの比が名目上の比になっていることを確認した。

$\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の高角度分解能放射光 X 線粉末回折測定を高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B₂ 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。試料を平板型のホルダーに充填し, 反射法により回折データを測定した。自作の高温炉^{11,12}を用いて, 空気中で高温での回折測定を実施した。測定に用いた X 線の波長は 1.197698(7) Å であった。プログラム Z-code^[13,14]を用いてリートベルト解析を実施した。

結果と考察

300 K で測定した $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の放射光 X 線回折データのリートベルト解析の結果は, 信頼度因子 $R_{\text{wp}} = 7.29\%$, $R_B = 3.40\%$, $\text{GoF} = 1.261$ という良好なものとなった(図 1a)。すべての観測された反射を, 三方晶系空間群 $R\bar{3}$ の Mg_3TeO_6 型構造で指数付することができ, 不純物のない試料を合成できた。精密化された格子定数および格子体積は, $a = b = 9.511049(11)$ Å, $c = 11.00686(3)$ Å, $V = 862.285(3)$ Å³ であった。また, 精密化された格子定数と原子座標は, 文献値¹⁵と一致した。 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ は 3 つの独立な陽イオンサイト (Sn1, Ca1/Y1, Y2/Sn2) と 2 つの酸素サイト (O1, O2) を持ち, Ca1/Y1 と Y2/Sn2 サイトをそれぞれ Ca と Y が 4:15 および Y と Sn が 11:15 の比で不規則占有している。それぞれのサイトにおける結合原子価の総和は, Sn1 が 3.73, Ca1/Y1 が 2.67, Y2/Sn2 が 3.56, O1 が 1.95, O2 が 1.95 と計算され, 占有率を考慮した理想的な価数 (4, 2.73, 3.60, 2, 2) と一致した。これは解析した結晶構造が妥当であることを示している。

1273 K で測定した $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の放射光 X 線回折データも Mg_3TeO_6 型構造で解析することができ, $R_{\text{wp}} = 9.91\%$, $R_B = 3.93\%$, $\text{GoF} = 0.95$ という良好な信頼度因子が得られた(図 1b)。精密化した結晶構造を図 2a に示す。精密化された格子定数および格子体積は $a = b = 9.60204(3)$ Å, $c = 11.08009(6)$ Å, $V = 862.285(3)$ Å³ であった。格子定数および格子体積は 1273 K の方が大きく, 昇温に伴う熱膨張によって増加していた。格子定数 a および b の温度範囲 300–1273 K に

おける平均熱膨張係数は、それぞれ $\alpha_a = 9.832(3) \times 10^{-6}$, $\alpha_c = 6.838(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と計算された。ここで α_a は下記のように定義している。

$$\alpha_a \equiv [a(1273) - a(300)] / a(300) / (1273 - 300)$$

$a(1273)$ は 1273 K における格子定数 a の値である。平均線熱膨張係数 $\bar{\alpha}$ は、300–1273 K の範囲で $2.6728(8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。ここで $\bar{\alpha}$ は下記のように定義した。

$$\bar{\alpha} \equiv [l(1273) - l(300)] / l(300) / (1273 - 300)$$

$l(1273)$ は 1273 K における格子体積 V の立方根である。

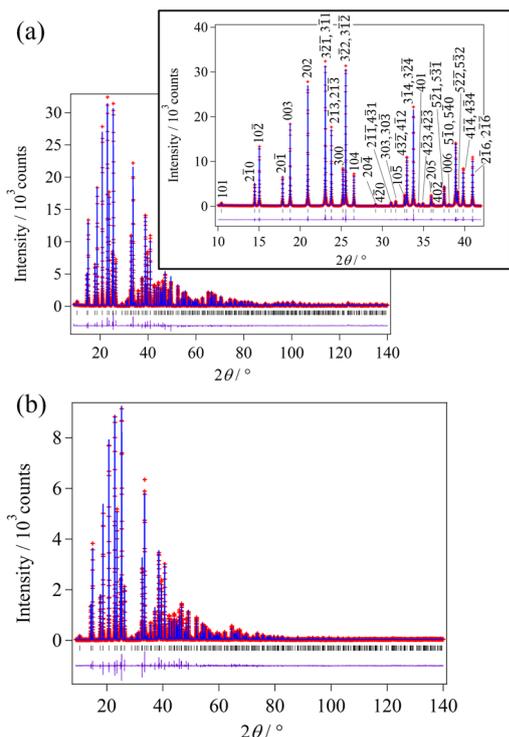


図 1 : (a) 300 K および (b) 1273 K における $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ のリートベルト解析の結果⁷。赤い十字は実測データ、青線は計算データ、紫線は残差を示す。ティックマーク(細い縦線)は Bragg 反射の計算位置を示す。(a)における右上の拡大図に示した数値は三方晶系空間群 $R\bar{3}$ の Mg_3TeO_6 型構造の反射指数である。 Copyright © 2018, Royal Society of Chemistry.

解析した 1273 K における $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の結晶構造について酸化物イオンの結合原子価に基づくエネルギー(BVE)を計算した結果を図 2b,c に示す。図 2b,c における黄色の等値面は、酸化物イオンの伝導経路を示唆する。 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の BVE 図から見積もったエネルギー障壁が 0.53 eV と最も低い酸化物イオンの移動経路は、図 2b の矢印に示す $a(=b)$ 軸に沿っていた。この経路は、 $\text{Y}_2/\text{Sn}_2(\text{O}_2)_6$, $\text{Ca}_1/\text{Y}_1(\text{O}_1)_3(\text{O}_2)_3$ および $\text{Sn}_1(\text{O}_1)_6$ 八面体の稜に沿っている。また、図 2c の矢印に示した c 軸方向の酸化物イオンの伝導経路も存在しており、その経路のエネルギー障壁は 0.63 eV であった。 $a(=b)$ 軸方向のエ

ネルギー障壁との差が小さいことから、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の結晶構造中で酸化物イオンは三次元の伝導を示すことが示唆された。 c 軸方向に沿った酸化物イオンの伝導経路は、 $\text{Ca}_1/\text{Y}_1(\text{O}_1)_3(\text{O}_2)_3$ および $\text{Sn}_1(\text{O}_1)_6$ 八面体の稜に沿っていると考えられる。

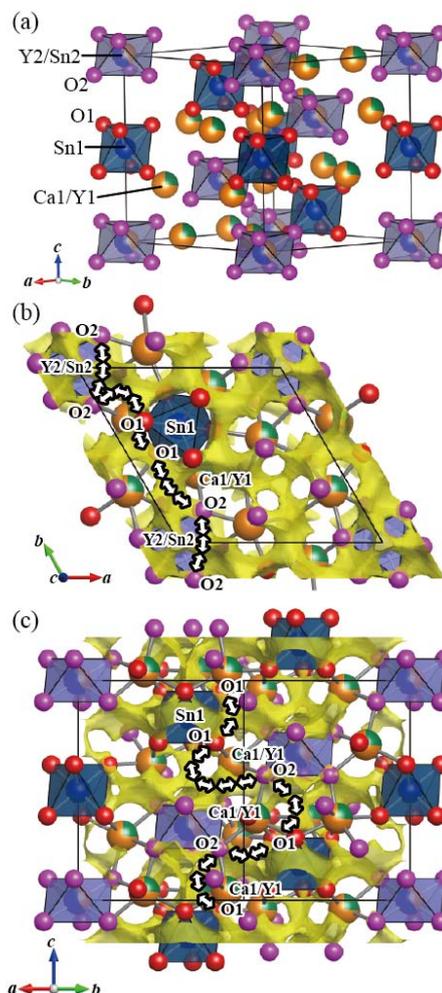


図 2 : (a) 精密化した 1273 K における $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の結晶構造⁷。(b, c) 1273 K における $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{2.4}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_6$ の酸化物イオンの結合原子価に基づくエネルギーの 0.6 eV における等値面⁷。 Copyright © 2018, Royal Society of Chemistry.

参考文献

- 1 M. Yashima, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2009, **117**, 1055–1059.
- 2 K. Fujii, Y. Esaki, K. Omoto, M. Yashima, A. Hoshikawa, T. Ishigaki and J. R. Hester, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 2488–2491.
- 3 K. Fujii, M. Shiraiwa, Y. Esaki, M. Yashima, S. J. Kim and S. Lee, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 11985–11990.
- 4 A. Fujimoto, M. Yashima, K. Fujii and J. R. Hester, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 21272–21280.

- 5 M. Shiraiwa, K. Fujii, Y. Esaki, S. J. Kim, S. Lee and M. Yashima, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, F1392–F1399.
- 6 K. Nakamura, K. Fujii, E. Niwa and M. Yashima, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2018, **126**, 292–299.
- 7 R. Inoue, K. Fujii, M. Shiraiwa, E. Niwa and M. Yashima, *Dalt. Trans.*, 2018, 7515–7521.
- 8 S. Adams, *Solid State Ionics*, 2000, **136–137**, 1351–1361.
- 9 M. Sale and M. Avdeev, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 1054–1056.
- 10 M. Yashima, *Catal. Today*, 2015, **253**, 3–19.
- 11 M. Yashima, M. Tanaka, K. Oh-uchi and T. Ida, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 854–855.
- 12 M. Yashima, K. Oh-uchi, M. Tanaka and T. Ida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 1395–1399.
- 13 R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2009, **600**, 94–96.
- 14 R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura and T. Morishima, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 299–308.
- 15 Y. Kaminaga, H. Yamane and T. Yamada, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 2006, **62**, 57–58.

* yashima@cms.titech.ac.jp