

## YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>系材料の高温における結晶構造解析 Crystal structure analysis of YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-based materials at high temperatures

原武大樹<sup>1</sup>, チンイジン<sup>1</sup>, 尾本和樹<sup>1</sup>, 藤井孝太郎<sup>2</sup>, 八島正知<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理学専攻

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

<sup>2</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-W4-17

### 1. 概要

電子-酸素イオン混合伝導性セラミックスは燃料電池の空気極や酸素透過膜への応用が期待されている。混合伝導セラミックスは高温状態で動作するため、高温における結晶構造を明らかにすることは、次世代の材料開発に向けた重要な知見になる。本研究では、混合伝導性セラミックスとして有望な YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> および Co 席を Zn で置換した YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> の 800°C における結晶構造を高分解能 X 線粉末回折データより明らかにした。

### 2. 実験

YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> および YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> 試料を、1100°C で 24 時間焼成する固相反応法により合成した。高分解能 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B<sub>2</sub> において行った。測定は空气中 800°C で行った。得られた X 線回折データについてリートベルト法による構造解析を行い、結晶構造を精密化した。

### 3. 結果および考察

800°C における YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> および YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> の結晶構造を、空間群  $P6_3mc$  に基づいて精密化した(図 1)。最終的なリートベルト解析の信頼度因子  $R_{wp}$  はそれぞれ 17.71% (YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)、および 11.35% (YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub>) であった。両物質は室温から 800°C へ温度変化させても原子位置の大きな変化はなく、対称性  $P6_3mc$  を保った。また、格子定数は温度に対してほぼ直線的に増加した。800°C における格子定数と格子体積はそれぞれ YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> について  $a = b = 6.33749(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.33480(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 359.474(3) \text{ \AA}^3$ 、YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> について  $a = b = 6.35225(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.34950(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 361.6641(12) \text{ \AA}^3$  となり、YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> のほうが大きい格子となっていた。これは Zn<sup>2+</sup> のイオン半径(0.74 Å)が Co<sup>3+</sup>(0.63 Å) より大きいことが原因であると考えられる。

YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> 両物質の結晶構造において、Co, Zn は二つの異なる結晶学席に存在し、O は三つの異なる席に存在している(図 2)。結晶構造には  $c$  軸に垂直な二種類の酸素層が存在し、 $6c$  席の O1 と  $2a$  席

の O2 から成る層と  $6c$  席の O3 のみから成る層が存在しているとみなせる。Co1, Zn1 は O2 一つ、O3 三つと配位しており、Co2, Zn2 は O1 二つ、O2 一つ、O3 一つと配位している。Co1, Zn1 の存在する層では 6 配位の Y と 4 配位の Co1, Zn1 が頂点を共有して層を作っており、Co2, Zn2 のみから成る層では 4 配位の Co2, Zn2 がそれぞれ頂点を共有して層を作っているとみなせる。Ba は O1, O3 とそれぞれ六つと配位している。電子密度解析を行えば、構造と電子-イオン伝導性の関係について更に理解が進むと期待される。

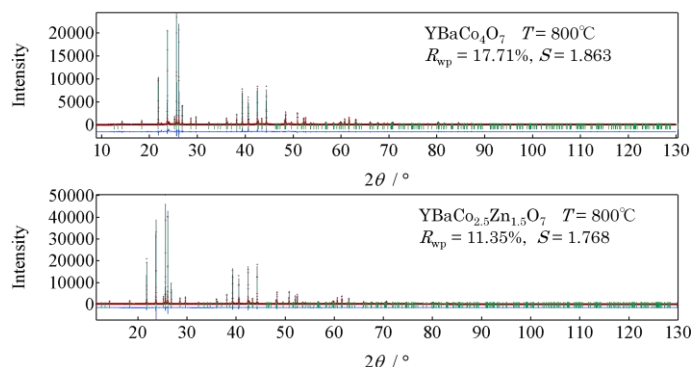


図 1. 800°C で測定した YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> および YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> の放射光 X 線回折データのリートベルト解析図形

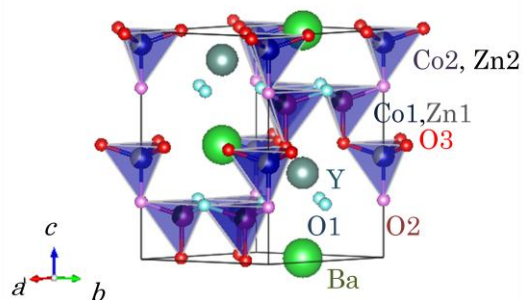


図 2. YBaCo<sub>2.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> の精密化した結晶構造(800°C)

\* [yashima@cms.titech.ac.jp](mailto:yashima@cms.titech.ac.jp)