

高分解能 X 線粉末回折データに基づくイオン伝導性金属酸化物の高温における結晶構造解析

Crystal structure analysis of ion conducting metal oxides at high temperatures using the high-resolution X-ray powder diffraction data

上田孝志朗¹, Yi-Ching Chen², 尾本和樹², 藤井孝太郎¹, Juan Peña-Martínez³, John A. Kilner³, 八島正知^{1,2*}

¹ 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

² 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

³ Department of Materials, Imperial College, London SW7 2AZ, UK

1. 緒言: 酸化物イオン伝導性セラミックスは燃料電池の空気極や電解質、酸素透過膜への応用が期待されている。酸化物イオン伝導性は結晶構造と密接に関係しているため、イオン伝導のメカニズムを解明するために結晶構造の情報が重要であり、次世代の材料開発に欠かすことができない。また、イオン伝導性は高い温度領域で顕著になるため、高温での結晶構造を明らかにすることが特に重要である。本研究では、酸素イオン伝導性セラミックスとして有望視している La-Sr-Ga 系と Pr-Ba-Co 系金属酸化物の高温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: 各金属酸化物を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-4B₂ に設置されている検出器多連装型回折計と独自開発した電気炉^[1]を用いて行った。試料を空气中で加熱し、最大 1200°C において測定した。得られた X 線回折データに基づき、リートベルト法により結晶構造を解析した。

3. 結果および考察: ある La-Sr-Ga 系物質の 1200°C における構造解析の結果を図 1, 図 2 に示す。最終的なリートベルト解析の信頼度因子 $R_{wp} = 17.71\%$ であった。構造は室温から 1200°C まで単斜晶系の同じ空間群を保っており、相転移は観測されなかった。また、格子定数は温度に対してほぼ直線的に増加した。Pr-Ba-Co 系酸化物の一つである $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ については、1000°C における結晶構造を X 線と中性子構造解析を組み合わせることで、ペロブスカイト型構造における陽イオンと酸素欠損の規則化によって高速な酸化物イオンの伝導経路を形成していることが明らかとなった^[2]。

[1] M. Yashima *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, **2005**, *38*, 854-855; *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*, 1395-1399.

[2] Y.-C. Chen, M. Yashima, J. Peña-Martínez, J. A. Kilner, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2638-2641.

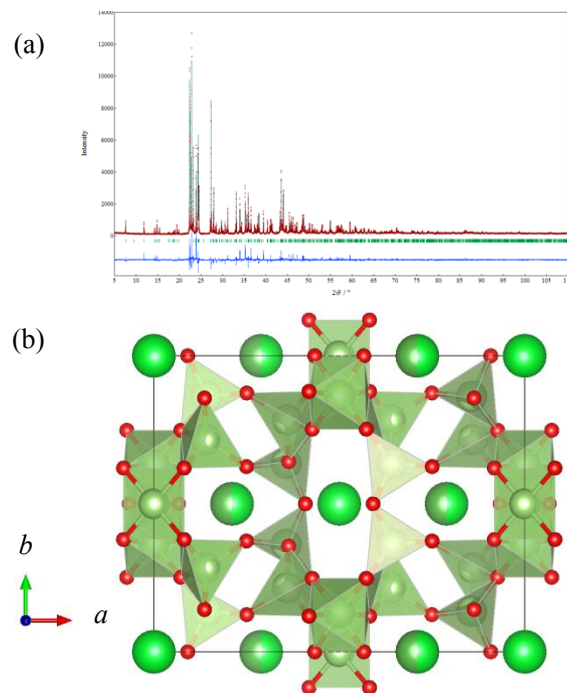


図 1: La-Sr-Ga 系金属酸化物の 1200°C における (a) リートベルト解析の結果と (b) 結晶構造

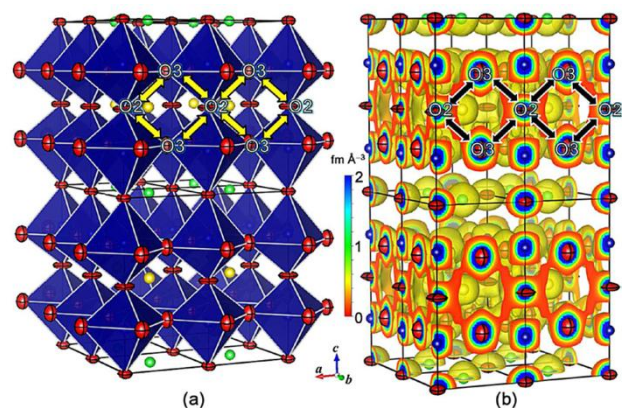


図 2: $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の 1000°C における (a) 結晶構造と (b) 中性子解析で得られた核密度分布。矢印は拡散経路。

yashima@cms.titech.ac.jp