

高分解能 X 線粉末回折データに基づく新規酸化物イオン伝導性金属酸化物の結晶構造解析

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

藤井孝太郎^{1,*}, 江崎勇一², 尾本和樹³, 八島正知¹, 星川晃範⁴, 石垣徹⁴, James R. Hester⁵

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

² 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

³ 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

⁴ 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター, 〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1

⁵ The Bragg Institute, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Lucas Heights, NSW 2234, Australia.

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 (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。本課題では、新規構造型を有する酸化物イオン伝導性材料 $NdBaInO_4$ を発見し、その結晶構造を利用した高分解能粉末放射 X 線回折データから明らかにした。

2 実験

$NdBaInO_4$ は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結晶構造を解析した。

3 結果と考察

得られた物質は、これまでに報告のない新構造であることが X 線回折データより明らかとなった。そこで、その結晶構造を未知結晶構造解析法により明らかにした。指数付けはプログラム DICVOL06 により行い、得られた格子定数に基づき LeBail 法による

積分回折強度の抽出をプログラム FullProf によって行った。続いて積分回折強度から Charge Flipping 法による構造決定を行い、最終的に結晶構造の精密化をリートベルト法によりプログラム RIETAN-FP を用いて進めた。

$NdBaInO_4$ の結晶構造を図に示す。解明された $NdBaInO_4$ の結晶構造は、Nd と酸素が並ぶ A 希土構造 A_2O_3 ユニット ($A = Nd$) と、(Ba,Nd) と InO_6 八面体から成るペロブスカイト (A,A') BO_3 ユニット ((Ba,Nd) InO_3 ユニット) が交互に積層し、 $A = Nd$ と $A' = Ba$ が規則的に並んだ構造をもっていた。このようなペロブスカイトユニットと A 希土構造ユニットから成る構造は、これまででない新しい構造ファミリーである。特に BO_6 八面体の稜 (縁) が A 希土構造 A_2O_3 ユニットと接していることは、これまででない特徴である。電気伝導度の測定を行ったところ、 $NdBaInO_4$ は酸化物イオン伝導を示すことが確認され、新構造ファミリーに属する酸化物イオン伝導体を発見できたことがわかった^[2]。

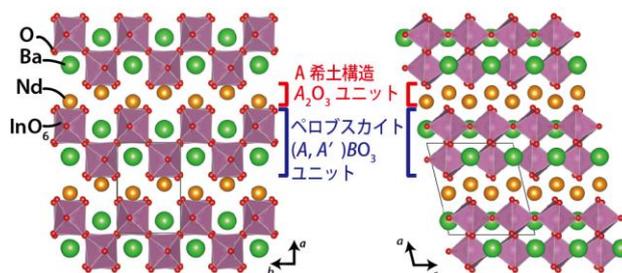


図: $NdBaInO_4$ の結晶構造

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

[2] K. Fujii, Y. Esaki, K. Omoto, M. Yashima, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, J. R. Hester, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2488-2491.