

## 粉末 X 線回折に基づく新規酸化物イオン伝導体の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of the New Oxide-Ion Conducting Materials based on the Powder X-ray Diffraction Data

藤井 孝太郎<sup>a</sup>, 日比野 圭佑<sup>a</sup>, 山田 駿太郎<sup>a</sup>, 白岩 大裕<sup>a</sup>,  
齋藤 千紘<sup>a</sup>, 八島 正知<sup>a</sup>, 伊藤 孝憲<sup>b</sup>  
Kotaro Fujii<sup>a</sup>, Keisuke Hibino<sup>a</sup>, Shuntaro Yamada<sup>a</sup>, Masahiro Shiraiwa<sup>a</sup>,  
Chihiro Saito<sup>a</sup>, Masatomo Yashima<sup>a</sup>, Takanori Ito<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>AGC セイミケミカル(株)  
<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>AGC Seimi Chemical Co. Ltd.

新規イオン伝導体の開発を目的とし、最近報告した新規構造型 NdBaInO<sub>4</sub> をもつ酸化物イオン伝導性材料 YBaInO<sub>4</sub> の開発に成功した。本課題では、その結晶構造を放射光 X 線粉末回折データから明らかにし、Nd を Y に置換した YBaInO<sub>4</sub> が NdBaInO<sub>4</sub> と同型構造をもっていることを明らかにした。

キーワード： イオン伝導体、ペロブスカイト関連構造、放射光 X 線粉末回折

### 背景と研究目的：

酸化物イオン伝導体や酸化物イオン-電子混合伝導体は、固体酸化物形燃料電池の電極材料や酸素透過膜としての応用が期待されている。イオン伝導度は結晶構造と強く関係し、イオンが流れやすい構造の構築が次世代材料の開発に必要なとなっている。特に、新しい構造型のイオン伝導体を設計・創成することは、革新的な材料の開発につながる可能性が期待できる。近年では、ペロブスカイト型およびその関連型構造を有する材料が高い酸化物イオン伝導度を示すことから注目されている。特に、AA'BO<sub>4</sub> の組成を有する K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型酸化物は、ペロブスカイトユニットと岩塩ユニットの境界に格子間酸素を介した酸化物イオンの伝導経路が形成されるため高いイオン伝導度を示すことが知られている。このような背景から、新規の構造型を有するペロブスカイト関連構造を構築し、高い酸化物イオン伝導体の開発を目指した。

AA'BO<sub>4</sub> 組成の K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造は、A/A' のイオン半径比が 1.2 以下の組合せが多く、A と A' が同じサイトを占有する不規則化した構造であることが多い。これまでの研究で、A と A' サイトの規則化を狙い A/A' のイオンサイズ比が 1.2 より大きい元素の組合せとして希土類と Ba、さらに Ba とペロブスカイト型構造の形成が見込まれる In を B サイトに選択することで、新規構造型を有する NdBaInO<sub>4</sub> の開発に成功した。この元素の組合せは、A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> の構造マップ中で K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造と Sr<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> 型構造の境界にある領域となっており、この観点でも新規構造が形成される可能性が高かった。さらに今回、Nd サイトを Y に置換した新物質 YBaInO<sub>4</sub> を開発することに成功した。電気化学測定によって、この YBaInO<sub>4</sub> は酸化物イオンと電子の混合伝導体であることが明らかとなり、燃料電池材料の開発につながる可能性を秘めた材料であることがわかった。本課題では、新物質 YBaInO<sub>4</sub> の結晶構造を放射光粉末 X 線回折測定から明らかにすることを目的とした。

### 実験およびデータ解析：

YBaInO<sub>4</sub> は、BaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を出発原料とし、固相反応法により合成した(1400°C, 24 時間)。詳細な構造情報を得るために、放射光 X 線回折測定を SPring-8 の BL19B2 に設置されているデバイ-シェラーカメラを用いて行った。内径 0.2 mm のボロシリケートガラスキャピラリーに粉末試料を充填し、吸収の効果が少ない波長 0.4 Å の入射光を使い測定を行った。イメージングプレートに露光した粉末回折写真から一次元の回折パターンに変換し、得られたデータに基づき、指数付けとリートベルト法による構造精密化を行った。

結果および考察：

YBaInO<sub>4</sub> の回折データに基づき指数付けをプログラム DICVOL06 で行ったところ、NdBaInO<sub>4</sub> と同型の格子定数が得られた。そこで NdBaInO<sub>4</sub> の原子座標を用い、Nd サイトを Y に置き換えた構造にてリートベルト法による結晶構造解析を進めた。

YBaInO<sub>4</sub> の最終的なリートベルト解析で得られた信頼度因子は  $R_{wp} = 0.0148$  および  $R_B = 0.0208$  となり、実測データを良く説明する結晶構造が得られた(図 1)。YBaInO<sub>4</sub> は、A-希土構造と類似した原子配列をもつ A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ユニットと、ペロブスカイト型構造と類似した原子配列をもつ(A,A')BO<sub>3</sub> ユニットが交互に積層した結晶構造となっていた(図 2)。陽イオンの配位数は、Ba が 11、Y が 7、In が 6 となっていた。6 つの酸素が配位した In は、InO<sub>6</sub> 八面体を形成し、その周囲に 6 つの Ba、2 つの Y が配置することでペロブスカイト型の原子配列になっている。この構造は NdBaInO<sub>4</sub> と同型構造であり、新規ペロブスカイト関連構造である NdBaInO<sub>4</sub> 型構造の物質としては 2 つ目の例となる。

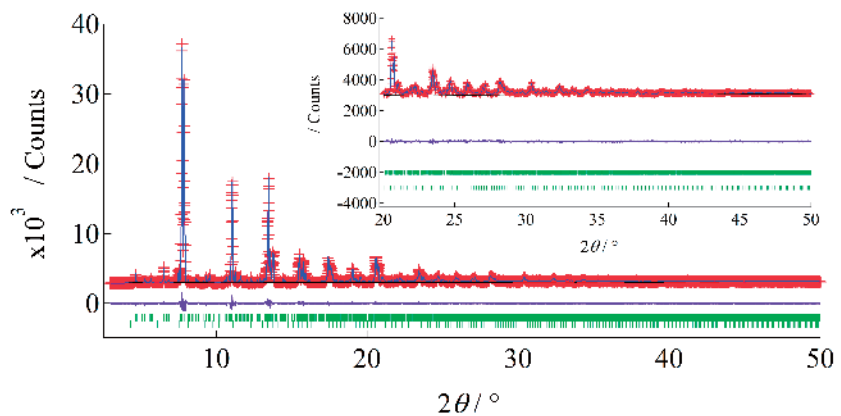


図 1. YBaInO<sub>4</sub> のリートベルト法による構造解析の結果。赤：実測の回折パターン、青：計算回折パターン、緑：ブラッグ反射の位置、紫：残差パターン。

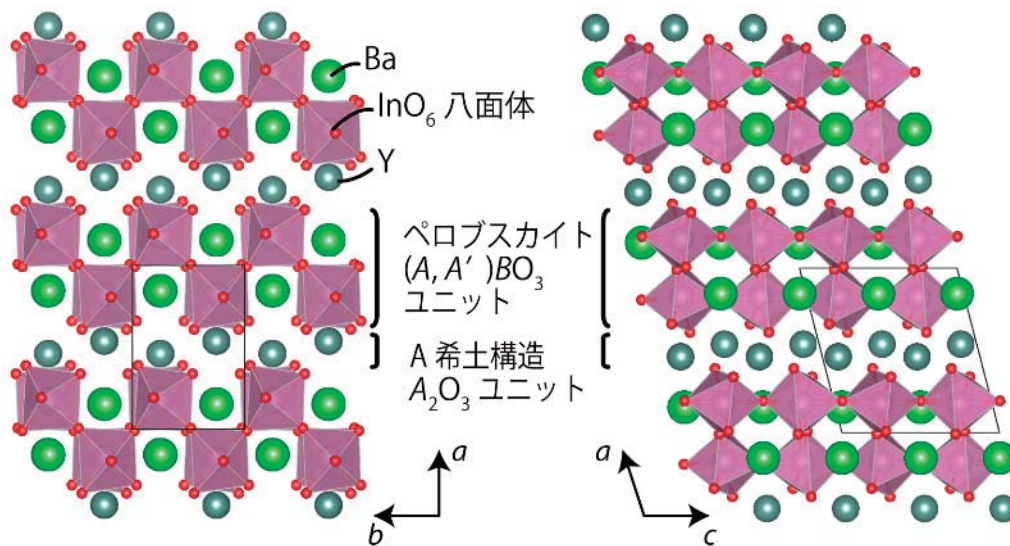


図 2. YBaInO<sub>4</sub> の結晶構造