

## 放射光 X 線粉末回折法による新物質酸化物イオン伝導体の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Oxide-Ion Conductors of Novel Materials from Synchrotron X-ray Powder Diffraction

藤井 孝太郎<sup>a</sup>, 山田 駿太郎<sup>a</sup>, 日比野 圭佑<sup>a</sup>, 永峰 翔太<sup>a</sup>,  
森瀬 貴彦<sup>a</sup>, 八島 正知<sup>a</sup>, 伊藤 孝憲<sup>b</sup>

Kotaro Fujii<sup>a</sup>, Shuntaro Yamada<sup>a</sup>, Keisuke Hibino<sup>a</sup>, Shota Nagamine<sup>a</sup>,  
Takahiko Morise<sup>a</sup>, Masatomo Yashima<sup>a</sup>, Takanori Ito<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻, <sup>b</sup>AGC セイメケミカル(株)

<sup>a</sup>Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>AGC Seimi Chemical Co., Ltd.

本課題では新しい物質の酸化物イオン伝導体について、デバイ-シェラーカメラにて測定した放射光 X 線回折データに基づき結晶構造を明らかにした。構造解析の結果、目的どおりの構造型を有する結晶構造ができていることがわかった。本報告書では代表例として  $\text{LaBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$  の結晶構造解析について報告する。

**キーワード:** イオン伝導体、新物質、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。我々の研究グループでは、これまでイオン伝導性の報告がない物質に注目し、計算化学的なアプローチによりイオン伝導性を示す可能性がある新物質の探索を進めた。その中で、本課題で研究対象とした一般組成  $AB_2C_{11}O_{20}$  (ここで  $A, B$  は比較的大きい陽イオン、 $C$  は比較的小さい陽イオン) をもつ新物質の合成に成功し、酸化物イオン伝導性があることを見出すことができた。通常の構造解析では、原子位置などを明らかにすることができるが、実験室系の X 線回折計で比較的電子数が少なく散乱能の弱い酸素の位置を正確に決めることは難しい。特に酸化物イオン伝導性を議論する場合には、酸素の位置に関する情報が重要である。また、イオン伝導体は高温領域でイオン伝導性が発現するため、高温における結晶構造も評価することが重要である。そこで本課題では、酸素を含めた原子位置を正確に決め、高温における結晶構造も評価するために、分解能が高く、統計精度の高い測定が可能な放射光を用いた温度可変粉末 X 線回折測定を実施し、新物質イオン伝導体の結晶構造を明らかにすることを目的とした。本報告書では代表例として  $\text{LaBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$  の結晶構造解析について報告する。

### 実験およびデータ解析:

$\text{LaBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$  は高純度(99.9%以上)の  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  出発原料として固相反応法により  $1350^\circ\text{C}$  にて合成した。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  $0.4 \text{ \AA}$  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:

$\text{LaBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$  の室温において測定したデータの最終的なリートベルト解析の結果を図 1 に示す。信頼度因子は、 $R_{\text{wp}} = 0.0423$  および  $R_B = 0.0061$  なり、実測データを良く説明する結晶構造が得られたことがわかる。室温の他、窒素吹き付け型の高温装置を用いて  $200, 400, 600, 800^\circ\text{C}$  において

も回折測定も行い、構造解析を進めている。最終的な構造解析は完了していないが、相転移などは確認されず、室温と同型の結晶構造であることが明らかとなった。

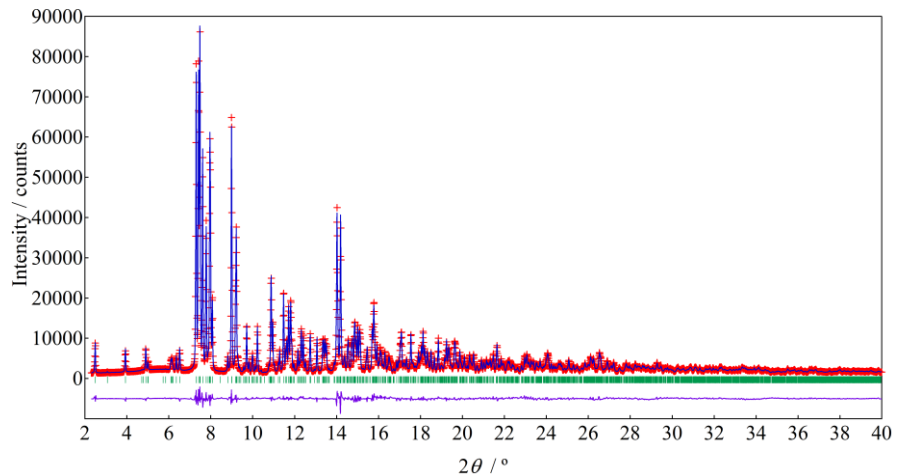


図 1.  $\text{LaBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$  のリートベルト法による構造解析の結果。赤：実測の回折パターン、青：計算回折パターン、緑：ブラッグ反射の位置、紫：残差パターン。

$\text{LaBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$  は、空間群  $I2/m$  に属し、 $\text{Ba-GaO}_6$  八面体ユニットと  $(\text{La, Ba})\text{-GaO}_4$  四面体ユニットが交互に積み重なった構造をとっている(図 2)。これは  $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$  型の構造であり、狙い通りの構造をつくることができた。この物質は、電気化学測定から、純酸化物イオン伝導体であることがわかった。結晶構造を精度よく明らかにできたため、現在、解析した結晶構造に基づき、計算化学的手法から酸化物イオン伝導がどのようなメカニズムで起きているかを調べている。

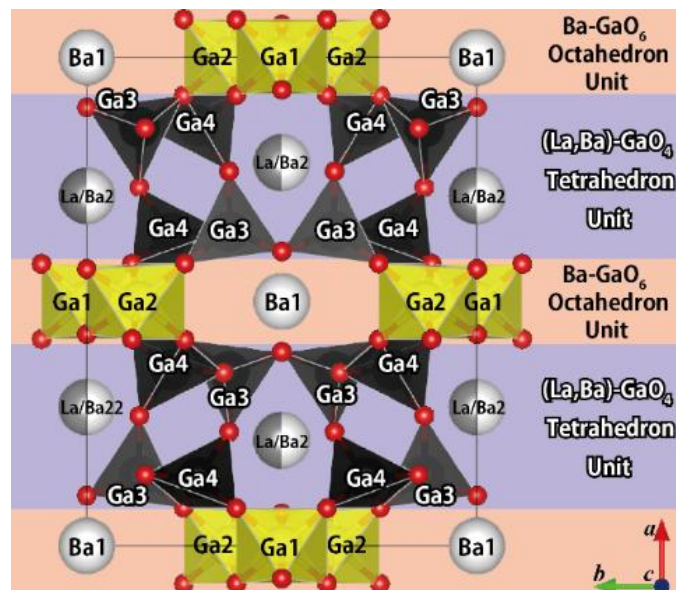


図 2.  $\text{LaBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$  の結晶構造