

新規酸化物イオン伝導体の放射光 X 線粉末回折データに基づく 結晶構造解析

Crystal Structure Analysis of Novel Oxide-Ion Conductor of Based on the Synchrotron X-ray Powder Diffraction

藤井 孝太郎^a, 白岩 大裕^a, 海野 航^b, 中村 圭吾^b, 八島 正知^a, 伊藤 孝憲^c
Kotaro Fujii^a, Masahiro Shiraiwa^a, Wataru Uno^b, Keigo Nakamura^b, Masatomo Yashima^a, Takanori Ito^c

^a東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻, ^b東京工業大学理学部化学科,
^cAGC セイミケミカル(株)

^aDepartment of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, ^bDepartment of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, ^cAGC Seimi Chemical Co., Ltd.

本課題では酸化物イオン伝導体であることを見出した新規物質 PrBa₂Ga₁₁O₂₀ について, デバイ-
シェラーカメラを用いて測定した放射光 X 線回折データに基づき, その結晶構造を明らかにした.
構造解析の結果, Pb₃GeAl₁₀O₂₀ 型構造に属する結晶構造であることを明らかにした.

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:

固体中で酸化物イオンを伝導する酸化物イオン伝導体は, その性質から酸素センサーや固体酸
化物形燃料電池の電極材料として応用が可能であるため, 広く研究が進められている. より高い
イオン伝導度を示す材料の開発が求められており, より良い材料開発が盛んに進められている.
酸化物イオン伝導度は結晶構造や, 結晶構造を構成する元素と関係があることが知られており,
より新しい酸化物イオン伝導体を開発するためには, 新しい構造を持つ材料の開発や, 新しい組
成(構成元素)の物質について研究をすすめる必要がある. 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 AB₂C₁₁O₂₀(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. 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り, そのためには実験室系の X 線回折では不十分である. 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 PrBa₂Ga₁₁O₂₀ 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:

PrBa₂Ga₁₁O₂₀ は高純度(99.9%以上)の Pr₆O₁₁, BaCO₃, Ga₂O₃ 出発原料として固相反応法により 1350
°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 の石英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. また, 高温で
の測定は窒素吹付け型高温装置により温度制御し, 実施した. 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:

PrBa₂Ga₁₁O₂₀ の室温および 600°C 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. 室温におけるデータについて得られた信頼度因子は $R_{wp} = 0.0343$ および $R_B = 0.0060$ となり, 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.

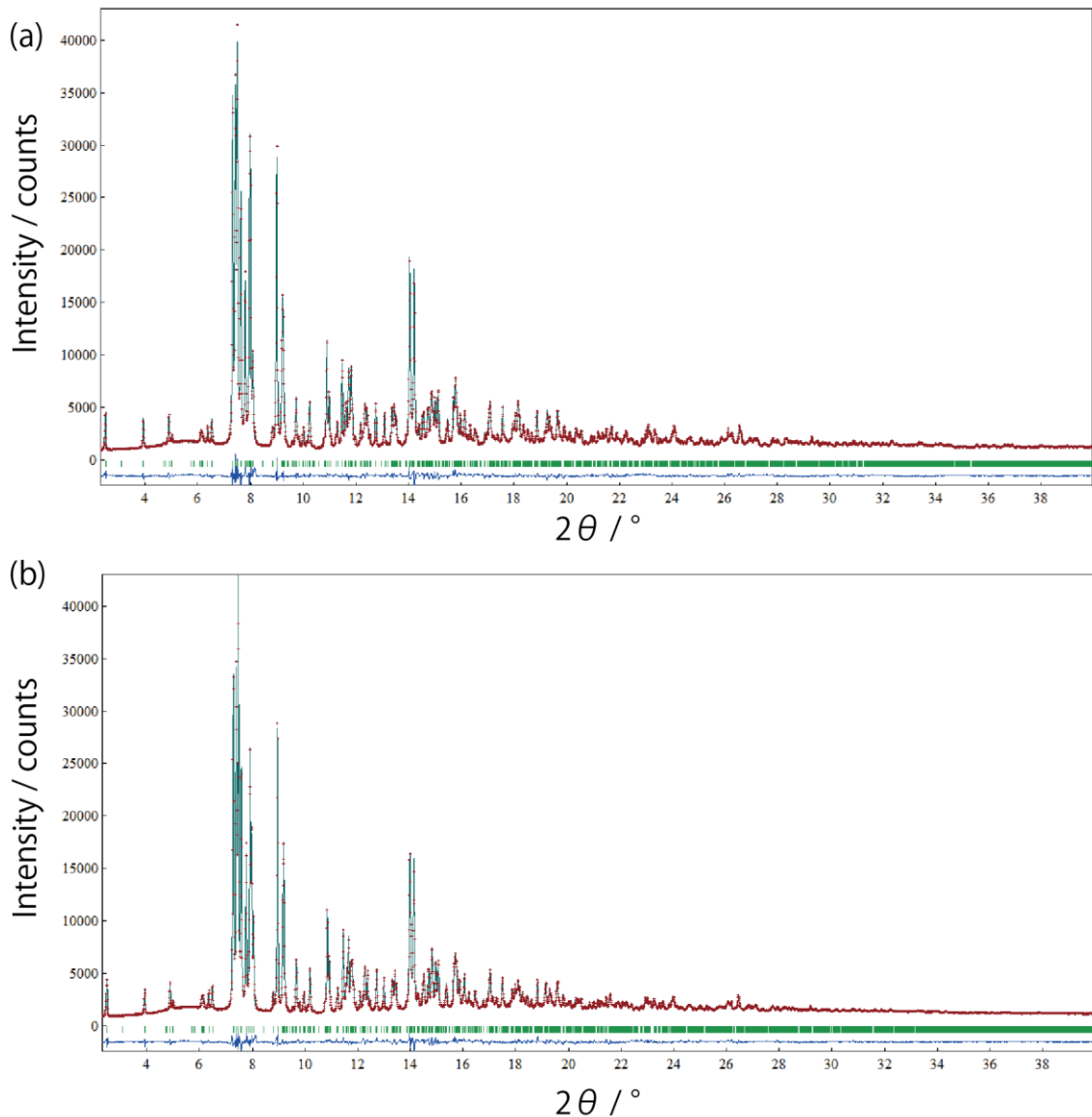


図 1. PrBa₂Ga₁₁O₂₀ のリートベルト法による構造解析の結果. (a)室温 27°C, (b) 600°C, 赤: 実測の回折パターン, 青: 計算回折パターン, 緑: ブラッグ反射の位置, 紫: 残差パターン

PrBa₂Ga₁₁O₂₀ は, 空間群 $I2/m$ に属し, Ba-GaO₆ 八面体ユニットと (Pr, Ba)-GaO₄ 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 Pb₃GeAl₁₀O₂₀ 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, 計算化学的な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.

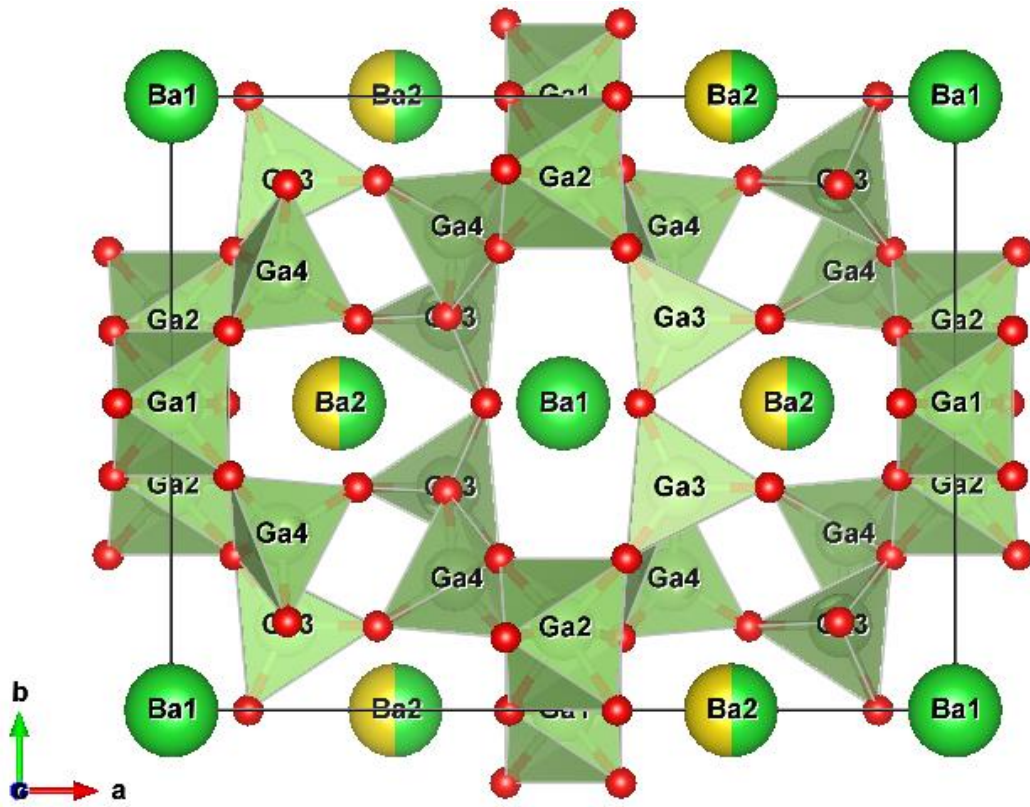


図 2. $\text{PrBa}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$ の結晶構造