

# 放射光 X 線と中性子回折による新しい 構造型の酸化物イオン伝導体 $\text{NdBaInO}_4$ の結晶構造解析



藤井 孝太郎

*Fujii Kotaro*

(東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻)



八島 正知

*Yashima Masatomo*

## 1 放射光 X 線回折と中性子回折を利用した結晶構造解析

放射光 X 線を利用すると、実験室の X 線に比べて高強度で分解能の高い回折データを得ることができる。そのため結晶構造が分からない物質の構造解析、すなわち未知結晶構造解析に適しており、結晶の対称性と格子の大きさ、及び電子密度を精度良く決めることができる。しかし X 線の散乱能は電子数の多い元素ほど大きく、Nd (ネオジウム) や Ba (バリウム) のような重金属を含む酸化物については、電子数が比較的少ない酸素の位置を正確に決めることが難しい。一方、中性子は原子核により散乱されるため、その散乱能は電子数とは無関係で、そのような金属酸化物においても酸素原子の位置を正確に決めることができる。筆者らは最近、新規の構造型を有する酸化物イオン伝導体 (酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ : 酸素イオンと呼ぶこともある) が伝導する物質)  $\text{NdBaInO}_4$  を発見した。本稿では  $\text{NdBaInO}_4$  を発見した経緯と、 $\text{NdBaInO}_4$  の結晶構造を放射光 X 線及び中性子粉末回折データから明らかにした研究例を紹介する。

## 2 新しい酸化物イオン伝導体の発見

純酸化物イオン伝導体及び酸化物イオン-電子混合伝導体は、固体酸化物形燃料電池の電解質や電極、酸素センサーなどへ応用が可能であり、次世代のエネルギー・環境問題を解決するための鍵となる材料である。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り、原子 (イオン) が規則的に並んだ結晶構造の中で移動しやすい経路を酸化物イオンは移動する。そのため、より革新的な酸化物イオン伝導体の開発には、これまでにない新しい構造を創製することが必要となる。筆者らは、まず、酸化物イオン伝導体として広く研究されている  $\text{AA}'\text{BO}_4$  の組成を持つ物質 (A 及び A' は比較的大きい陽イオン、B は比較的小さな陽イオン) に注目した。酸化物イオン伝導体として知られている  $\text{AA}'\text{BO}_4$  の組成を持つ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造では、A と A' の陽イオンが同程度の大きさを持っており、平均構造では同じ位置 (席) を占有している。そこで我々は、A と A' の陽イオンの大きさに差をつけることで A と A' が規則配列した新しい構造を発見できると考えた。最終的に A として Nd、A' に Ba、B に In (インジウム) を組み合わせた  $\text{AA}'\text{BO}_4$  組成の

新構造を持つ  $\text{NdBaInO}_4$  を発見した。 $\text{NdBaInO}_4$  は、金属酸化物を合成する最も標準的な方法である固相反応法により合成できた。具体的には原料粉末である  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  と  $\text{In}_2\text{O}_3$  を陽イオンの比が 1:1:1 になるよう秤量し、混合、仮焼後、粉碎・混合してから圧粉して、空气中 1,400°C で焼結した。合成した試料の電気伝導度の酸素分圧依存性を測定し、酸素分圧が  $3.2 \times 10^{-11} \sim 3.0 \times 10^{-19}$  気圧の範囲で電気伝導度は一定であり、純酸化物イオン伝導が確認された。このように期待した通り、A と A' が規則配列した新構造型に属する酸化物イオン伝導体を発見できた (4 章で詳述)。

### 3 放射光 X 線と中性子粉末回折測定及び構造解析

$\text{NdBaInO}_4$  は、これまでに知られていない結晶構造を有していることが分かったため、未知結晶構造解析を行った。放射光 X 線回折測定は、兵庫県にある SPring-8 のビームライン BL19B2 に設置されているデバイ-シェラカメラを用いて行い、中性子粉末回折測定は茨城県にある J-PARC の回折計 iMATERIA 及び豪州原子力科学技術機構 (ANSTO) の研究用原子炉 OPAL 内にある角度分散型回折計 Echidna を用いて行った。構造解析では、まず、放射光 X 線粉末回折データを用いて、指数付けを行い、格子定数を決定した。そして積分強度を抽出して空間群候補を選定するための Le Bail 法によるパターンフィッティングを行い、さらにチャージフリッピング法により原子位置を決定した。チャージフリッピング法により直接結晶格子内の大雑把な電子密度分布を得ることができ、本研究では電子密度のピーク位置から、金属原子 (Nd, Ba, In) の位置を決定することができた。続いてリートベルト法により結晶構造を精密化した。この際、酸素は陽イオンとの原子間距離がイオン半径から考えて妥当な場所に置いた。その結果、実測の放射光 X 線粉末回折データと精密化した結晶構造から計算される

回折強度は良く一致した。しかしながら、この構造では中性子回折データをうまく説明することができなかった。詳細に調べたところ、わずかな酸素位置の変位による対称性 (空間群) の違いが、放射光 X 線回折データでは判別できなかったためであることが明らかとなった。最終的に中性子回折データから正しい格子定数と空間群を決定し、放射光及び中性子ともに実測の回折データを良く説明する正しい結晶構造を得ることができた。未知の結晶構造を決定するには放射光 X 線回折法が有力であるが、相補的に中性子粉末回折法を用いることで、初めて正しい構造を導くことができた例である。

### 4 $\text{NdBaInO}_4$ の結晶構造と酸化物イオンの拡散経路

解明された  $\text{NdBaInO}_4$  の結晶構造は、Nd と酸素が並ぶ A-希土構造  $\text{A}_2\text{O}_3$  ユニット (A=Nd) と、(Ba, Nd) と  $\text{InO}_6$  八面体から成るペロブスカイト (A, A')  $\text{BO}_3$  ユニット ((Ba, Nd)  $\text{InO}_3$  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持っていることが分かった (図 1)。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

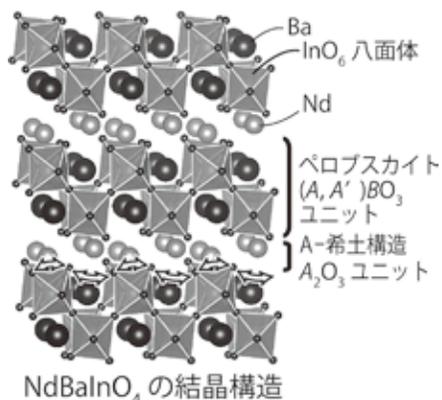


図 1 今回発見した新構造型に属する  $\text{NdBaInO}_4$  の結晶構造  
 黒色の大きい球が Ba, 灰色の球が Nd, 黒色の小さい球が O を表している。矢印は結合原子価法により推定された酸化物イオンの拡散経路の一例を示す

れまでにない新しい構造型に属する。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が、これまでに知られているペロブスカイト関連構造とは異なる特徴である。この構造における陽イオン周りの酸素の配位数は、Nd が 7, Ba が 11 となっていた。前述の同じ  $AA'BO_4$  組成を持つ  $K_2NiF_4$  型構造では、(A, A') の配位数が 9 である。Nd と Ba は 9 配位のイオン半径がそれぞれ 1.164 Å と 1.47 Å であり、小さい Nd は配位数の少ない席に、大きい Ba は配位数の多い席に入ることによってこの構造が形成したと考えられる。さらに、この構造における酸化物イオンの拡散経路を調べるため、酸化物イオンが流れやすい高温 (1,000°C) における結晶構造に対して、結晶格子内で酸化物イオンが安定に存在し得る領域を結合原子価法により計算した。その結果、酸化物イオンの主な拡散経路は、A-希土構造  $A_2O_3$  ユニット付近にあり、酸化物イオンの拡散経路の二次元の

ネットワークが存在していることが示唆された (図 1)。

今回、筆者らはイオンの大きさに注目した材料設計によって、新構造型に属する酸化物イオン伝導体を発見した。放射光 X 線及び中性子粉末回折法を相補的に利用することで正しい結晶構造を決定し、更には酸化物イオンの伝導経路を調べることができた。新材料の結晶構造解析において、放射光 X 線や中性子回折法は有力かつ必要不可欠なものであり、それらを利用することで更に材料開発が促進されることを期待している。

本研究は東工大（修了生）の江崎勇一氏、尾本和樹博士、茨城大学の石垣徹教授、星川明範准教授、豪州原子力科学技術機構のヘスタージェームス博士との共同研究である。本研究成果は *Chemistry of Materials*, **26**, 2488–2491 (2014) に速報で掲載された。