

燃料電池材料の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of the Fuel Cell Materials

藤井 孝太郎^a, 江崎 勇一^a, 日比野 圭佑^a, 山田 駿太郎^a, 八島 正知^a, 伊藤 孝憲^b
Kotaro Fujii^a, Yuichi Esaki^a, Keisuke Hibino^a, Shuntaro Yamada^a, Masatomo Yashima^a, Takanori Ito^b

^a東京工業大学, ^bAGC セイミケミカル(株)
^aTokyo Institute of Technology, ^bAGC Seimi Chemical Co. Ltd.

燃料電池材料となる新規イオン伝導体の開発を目的とし、新規構造型をもつ酸化物イオン伝導体 NdBaInO_4 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未知結晶構造解析法によって明らかにし、その構造がこれまでとは異なる特徴をもった新規ペロブスカイト関連構造であることを解明した。

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、未知結晶構造解析

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、 $A'A'BO_4$ の組成を有する K_2NiF_4 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。

$A'A'BO_4$ 組成の K_2NiF_4 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。そこで本研究では、 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_4 の開発に成功した。この元素の組合せは、 A_2BO_4 の構造マップ中で K_2NiF_4 型構造と Sr_2PbO_4 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。さらに電気化学測定によって、 NdBaInO_4 が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、革新的な燃料電池材料の開発につながる可能性を秘めた結果が得られた。

本課題では、新規構造型を有する NdBaInO_4 の結晶構造を放射光粉末 X 線回折測定から未知結晶構造解析法によって明らかにすることに成功した。

実験およびデータ解析：

NdBaInO_4 は、 BaCO_3 , Nd_2O_3 , In_2O_3 を出発原料とし、固相反応法により合成した(1400°C, 24 時間)。反応生成物は、これまでに報告されていない新規の構造を有していることがわかったため、放射光 X 線回折データから未知結晶構造解析を行った。放射光 X 線回折測定は、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測定した。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・Charge Flipping 法による構造決定・リートベルト法による構造精密化の手順で解析した。

結果および考察：

NdBaInO_4 の最終的なリートベルト解析で得られた信頼度因子は $R_{\text{wp}} = 0.0180$ および $R_{\text{B}} = 0.0131$

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)。NdBaInO₄は、A-希土構造と類似した原子配列をもつA-O(Nd-O)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'BO₃(Ba_{6/8}Nd_{2/8}InO₃)ユニットが交互に積層した結晶構造であった(図2)。期待した通り、BaとNdはそれぞれ異なるサイトを占有しており、AとA'サイトが規則化した新規ペロブスカイト関連構造の創成に成功した。陽イオンの配位数は、Baが11、Ndが7、Inが6となっていた。6つの酸素が配位したInは、InO₆八面体を形成し、その周囲に6つのBa、2つのNd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。K₂NiF₄型構造を有するAA'BO₄組成の物質は、AとA'が同じサイトを占有し、両者とも9配位となっている。これに対し、イオン半径の差が大きいNd(12配位の時1.11Å)とBa(12配位の時1.57Å)を組み合わせることで、小さいNdはより配位数が小さいサイト、大きいBaはより配位数が大きいサイトを占有して規則化構造になったと考えられる。

NdBaInO₄の結晶構造は、A'BO₃ユニットにおけるBO₆八面体の稜がA-Oユニットと接した構造となっている。これまでに知られているペロブスカイト関連構造の多くは、BO₆八面体の頂点がA-Oユニットと接する構造となっており、稜が接した構造はユニークな特徴である。たとえばK₂NiF₄型構造は、ペロブスカイトユニットと岩塩型の構造をもつA-Oユニットが接した構造を有しており、2つの構造間を酸化物イオンが流れやすいことが報告されている。NdBaInO₄も電気化学測定の結果、酸化物イオン伝導体であることが明らかになっており、構造の特徴から酸化物イオンはA-OユニットとA'BO₃の境界を流れる可能性がある。BO₆八面体の稜がA-Oユニットと接した構造的特徴は、これまでとは異なる伝導メカニズムを示唆しており、より良いイオン伝導体材料につながる可能性を秘めている。

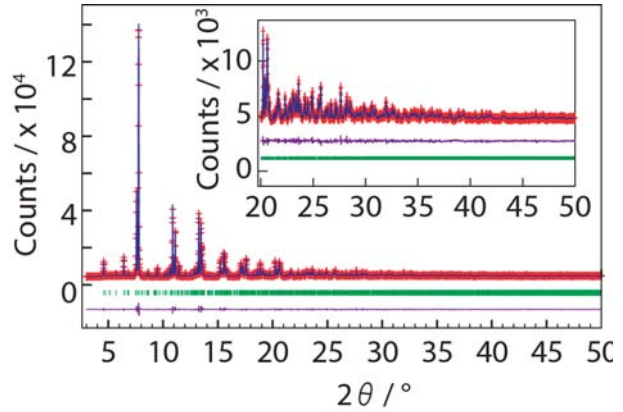


図1. NdBaInO₄のリートベルト法による構造解析の結果。赤：実測の回折パターン、青：計算回折パターン、緑：ブラッグ反射の位置、紫：残差パターン。

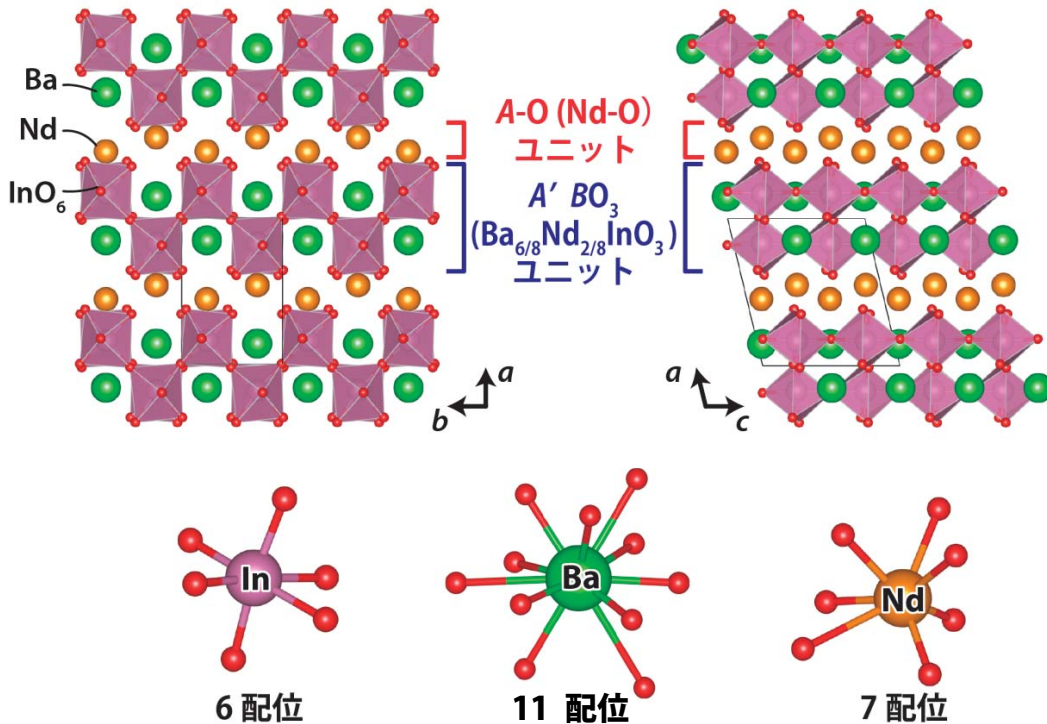


図2. NdBaInO₄の結晶構造(上)と各陽イオン周りの配位環境(下)