

異常分散効果を利用した回折測定による燃料電池の電解質として用いる プロトン伝導セラミックスの結晶構造解析

Structural Analysis of Proton Conductive Ceramics for Application as Electrolyte in Fuel Cells by XRD Analysis with Anomalous Dispersion Effect

韓 東麟^a, 宇田 哲也^a, 植野 雄大^a, 畑田 直行^a, 真嶋 正利^b
Donglin Han^a, Tetsuya Uda^a, Katsuhiko Ueno^a, Naoyuki Hatada^a, Masatoshi Majima^b

^a 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, ^b 住友電気工業株式会社

^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

^b Sumitomo Electric Industries, Ltd.

Y-K 吸収端近傍のエネルギー領域における Y 原子散乱因子の異常分散効果を利用し、新規プロトン伝導体である $\text{La}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ 系複合酸化物の結晶構造解析を行った。その結果、 $\text{La}:\text{Nb}:\text{Y} = 50:17.5:32.5 \text{ at\%}$ ($\text{La}_2(\text{Nb}_{0.35}\text{Y}_{0.65})_2\text{O}_{7-\delta}$) の組成を持つ試料は rhombohedral のパイロクロア型結晶構造を有することが分かった。また、サイトによって、Nb と Y の占有率が異なることが解明された。一方、 $\text{La}:\text{Nb}:\text{Y} = 50:15:35 \text{ at\%}$ の組成を持つ試料は、陽イオンはランダムに配列する蛍石型結晶構造を有することが確認された。

キーワード: プロトン伝導体、蛍石型結晶構造、パイロクロア型結晶構造、サイト分配性、異常分散効果

背景と研究目的:

プロトン(H^+)を電荷担体とするセラミックス型電解質を用いた燃料電池 (Protonic Ceramic Fuel Cell, PCFC) は、400–700 度の中温域で動作する。従って、高価な白金触媒の使用は不要、さらに、ステンレスなどの安価な構造材料の使用も可能であるため、燃料電池の製造コストを一層低下することが期待される。よって、PCFC は次世代のエネルギー供給装置として大きく注目されている。そこで、当研究グループは最近の研究で、新規プロトン伝導型セラミックスである $\text{La}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ (LNY) を発見した[1]。しかし、現時点での LNY の伝導度について、700 度においても 10^{-3} S/cm のオーダーであり、PCFC の電解質として必要な伝導度 (10^{-2} S/cm) より一桁程度低い。一方、LNY の伝導度をさらに向上することには、結晶構造の情報が不可欠であるが、現時点で、不明なところが数多く存在している。その一つは、陽イオンのサイト分配性である。実験室レベルの XRD (Cu $K\alpha$) 測定を実施した結果、Y 濃度は 30 at% ($x = 0.6$) と 32.5 at% ($x = 0.65$) の場合、LNY の結晶構造はパイロクロア型の特徴を有するが、Y 濃度が 35 at% ($x = 0.7$) に増大すると、蛍石型構造になる。蛍石型構造の場合、陽イオンの配列は無秩序であるが、パイロクロア型構造になると、陽イオンの配列は秩序化になる。しかし、Y と Nb は元素周期律において近く、図 1(a) に示すように、Y と Nb 陽イオンの散乱因子は非常に近いため、Cu $K\alpha$ などの実験室レベルの X 線回折装置を用いた XRD パターンの測定・解析により、Y と Nb のサイト分配性を精度よく決めることができない。一方、図 1(b) に示すように、Y-K の吸収端近傍のエネルギーを有する X 線が利用できれば、異常分散効果により、Y と Nb の散乱因子の差を広げることで、Y と Nb のサイト分配性が精度よく評価できる。そこで、今回、SPring-8 の BL19B2 ビームラインにおいて、Y-K 端近傍のエネルギーを有する X 線を利用し、粉末 XRD 測定実験を実施した。

実験：

試料は固相反応法により作製した。La₂O₃、Nb₂O₅ と Y₂O₃ を出発原料として混合し、24 時間の

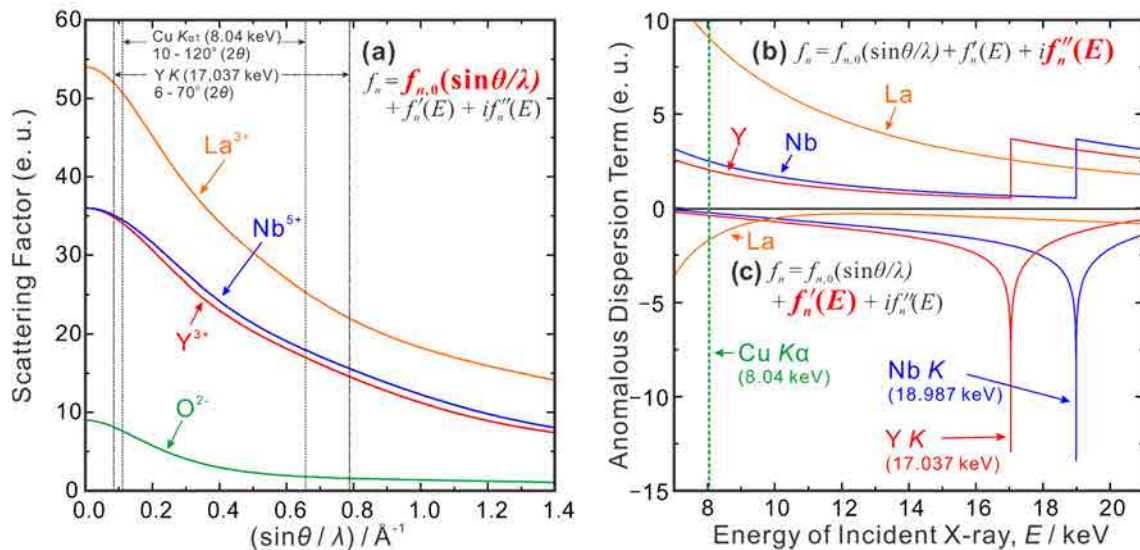


図 1 (a) La, Nb, Y 陽イオン及び酸化物イオンの散乱因子 ($f_0(\sin\theta/\lambda)$), 及び(b) La, Nb, Y の原子散乱因子の異常分散項の実数部 ($f'(E)$)及び虚数部 ($f''(E)$)。

ボールミルを行った後、1000°C で 10 時間の熱処理を行った。その後、さらに 10 時間のボールミルと 1300°C で 10 時間の熱処理を行った上で試料をペレット状に成形し、4°C/min の昇温速度で焼結温度の 1600°C まで昇温し、24 時間保持した後、室温まで炉冷した。それにより得られた試料をボールミルで粉末まで粉砕した後、内径 0.3 mm のボロシリケートガラス製キャピラリーに充填し、BL19B2 のビームラインに設置されたデバイ-シェラーカメラを利用し、室温で粉末 X 線回折を行った。試料ごとの露光時間を 60 秒に設定した。X 線のエネルギーについて、Y-K 吸収端 (17.037 keV) エネルギーより 20 eV, 150 eV 低い 17.017 keV, 16.887 keV と設定した。これらの X 線エネルギーは NIST 標準 CeO₂ を用いてそれぞれ 17.027 keV と 16.898 keV と校正された。

結果および考察：

17.027 keV のエネルギーを有する X 線で測定した各試料の XRD パターンを図 2 に示す。La : Nb : Y = 50 : 15 : 35 at% の XRD パターン(図 2(c))において、螢石型結晶構造 ($Fd\bar{3}m$) に由来するピークだけが現れた。La : Nb : Y = 50 : 15 : 35 at% の XRD パターン(図 2(b))において、12.7 及び 16.7 度付近に、小さいピークが現れた。それはパイロクロア結晶構造の特徴である。また、図 2(b)に示すように、回折面によって、ピークが分離していることが観察された。しかし、立方晶のパイロクロア型結晶構造 ($Fm\bar{3}m$) の場合、ピークの分離が起こらないため、その試料の結晶構造は立方晶ではないことが判明された。一方、図 2(a)に示すように、La : Nb : Y = 50 : 20 : 30 at% の試料(図 2(a))の各回折ピークは明らかに非対称であり、複数のサブピークから構成することが分かった。その試料について、単相ではない可能性があるため、今後、組成分析などの追加調査を行う予定である。

次に、単相と判定した La : Nb : Y = 50 : 15 : 35 及び 50 : 17.5 : 32.5 at% の組成を持つ試料の XRD パターンを GSAS-II [2]を用いてリートベルト法で解析した。ここで、17.027 keV で測定した XRD パターンの解析結果を例として説明する。図 3(a)に示すように、Y 濃度は 35 at% の試料の XRD パターンを立方晶の螢石型構造 ($Fd\bar{3}m$) を用いて解析した結果、 R_{wp} は 7.81% であるため、信用性の高いフィッティング結果が得られた。従って、その試料は、陽イオンがランダムに配列する螢石型構造を有することが分かった。一方、Y 濃度は 32.5 at% の試料の XRD パターンを複数の結晶構造のモデルで試みた結果、rhombohedral のパイロクロア結晶構造 ($R\bar{3}c$) を用いることで、最も信用性の高いフィッティング結果が得られた ($R_{wp} = 15.64\%$)。また、表 1 に示すように、サイトによって、Nb と Y の占有率が異なることが解明された。

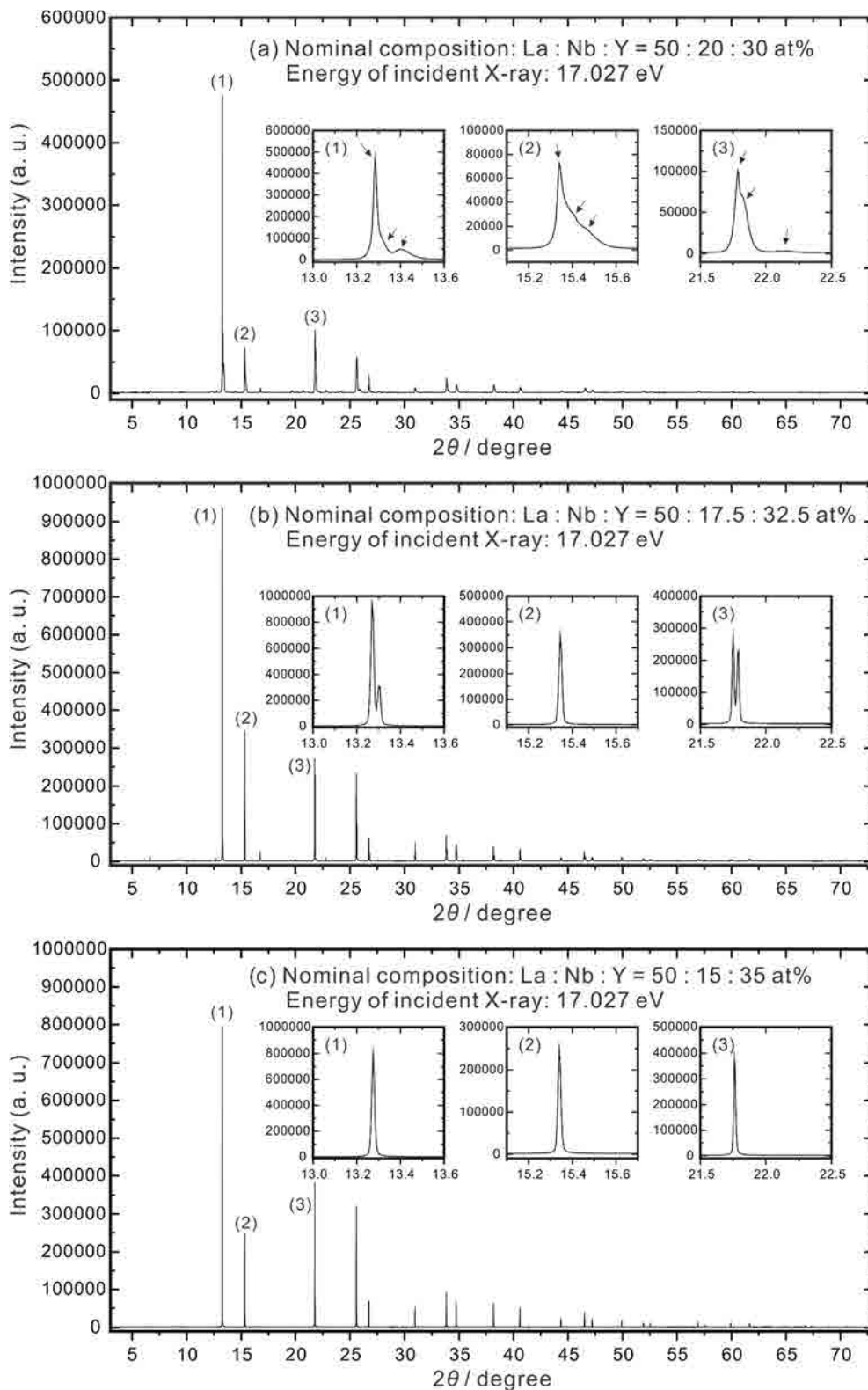


図2 17.027 keV のエネルギーを有する X 線で測定した (a) La : Nb : Y = 50 : 20 : 30 at%, (b) La : Nb : Y = 50 : 17.5 : 32.5 at%, 及び (c) La : Nb : Y = 50 : 15 : 35 at% の組成を持つ試料の XRD パターン。

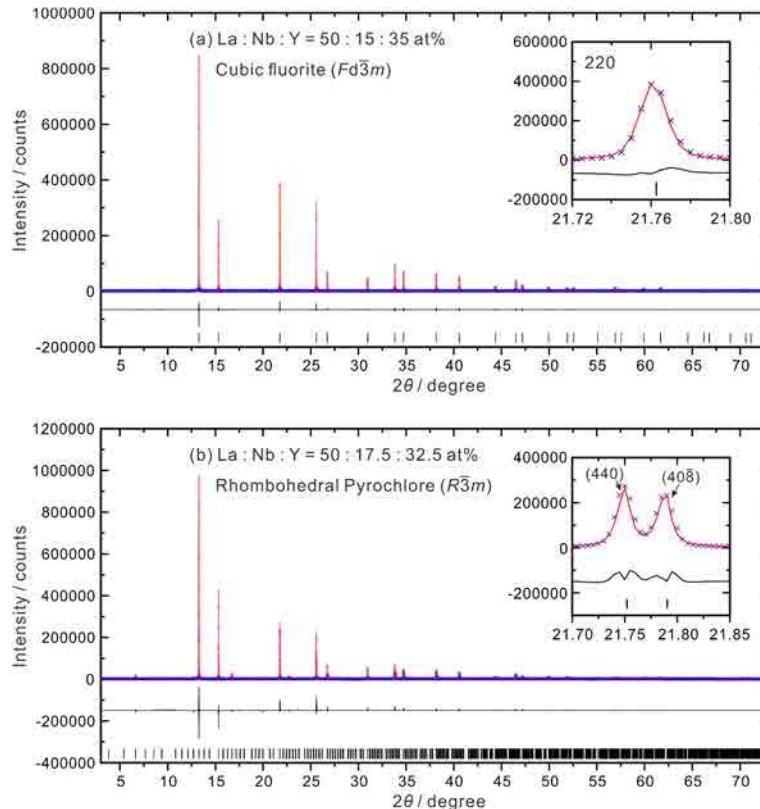


図3 17.027 keV のエネルギーを有する X 線で測定した (a) La : Nb : Y = 50 : 15 : 35 at%, 及び (b) La : Nb : Y = 50 : 17.5 : 32.5 at% の組成を持つ試料の XRD パターンのリートベルト解析結果。

表1 $\text{La}_2(\text{Nb}_{0.35}\text{Y}_{0.65})_2\text{O}_{7-\delta}$ 及び $\text{La}_2(\text{Nb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{O}_{7-\delta}$ のリートベルト解析結果。

Nominal composition	Crystal structure	Fitting criteria	Cation site	Coordinate	Occupancy	Uiso / \AA^2
La : Nb : Y = 50 : 17.5 : 32.5 at% ($\text{La}_2(\text{Nb}_{0.35}\text{Y}_{0.65})_2\text{O}_{7-\delta}$)	Rhombohedral Pyrochlore ($R\bar{3}m$) $a = b = 15.4383 \text{ \AA}$ $c = 18.8587 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$R_{wp} =$ 15.64 % $\chi^2 = 8.45$	9e	(0.50, 0.00, 0.00)	La : 1.000	0.083
			18h	(0.58, 0.42, 0.17)	La : 1.000	0.024
			18g	(0.25, 0.00, 0.50)	La : 1.000	0.031
			3a	(0.00, 0.00, 0.00)	La : 1.000	0.063
			3b	(0.00, 0.00, 0.50)	Nb : 0.968 Y : 0.032	0.012
			9d	(0.50, 0.00, 0.50)	Y : 1.000	0.013
			18f	(0.25, 0.00, 0.00)	Y : 1.000	0.025
			18h	(0.75, 0.25, 0.00)	Nb : 0.778 Y : 0.222	0.017
La : Nb : Y = 50 : 15 : 35 at% ($\text{La}_2(\text{Nb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{O}_{7-\delta}$)	Cubic Fluorite ($Fd\bar{3}m$) $a = b = c$ = 5.4559 \AA $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$R_{wp} = 7.81 \%$ $\chi^2 = 3.97$	4a	(0, 0, 0)	La : 0.513 Nb : 0.148 Y : 0.339	0.019

参考文献 :

- [1] D. Han, K. Kato, T. Uda, *Chem. Comm.* **29**, 3763 (2017).
 [2] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 544 (2013).