

平成 26 年 5 月 7 日

東京工業大学

茨城大学

オーストラリア原子力科学技術機構

高輝度光科学研究センター

高エネルギー加速器研究機構

J-PARC センター

新構造の酸化物イオン伝導体を発見

中性子と放射光で構造決定・イオンの流れを可視化

ー燃料電池やセンサー、電子材料などの高性能化に威力ー

【要点】

- 新しい結晶構造（原子配列）を持つ酸化物イオン伝導体グループ（新構造ファミリー） NdBaInO_4 （ネオジム・バリウム・インジウム酸化物）を発見
- 室温～1000℃まで① $(\text{Nd}, \text{Ba})\text{InO}_3$ ペロブスカイトユニットと②A-希土類酸化物 Nd-O ユニットから成る結晶構造であることを中性子と放射光で解明（図 1）
- Nd-O ユニット内を酸化物イオンが二次元的に移動することを見出す（図 1）

【概要】

東京工業大学理工学研究科物質科学専攻の八島正知教授、藤井孝太郎助教、茨城大学の石垣徹教授、星川晃範准教授、豪州原子力科学技術機構（ANSTO）のヘスタージェームス（James R. HESTER）博士らの研究グループは、酸化物イオン伝導体（用語 1）の新しい構造ファミリーであるネオジム・バリウム・インジウム酸化物「 NdBaInO_4 」（用語 2）を発見した。 NdBaInO_4 の結晶構造（用語 3）の決定および NdBaInO_4 における酸化物イオンの拡散経路の可視化にも成功した（図 1）。

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池や酸素濃縮器などに使われており、新材料発見はこれら機器の高効率化や新規酸化物イオン伝導体、電子材料の開発を促すと期待される。

NdBaInO_4 の結晶構造解析には J-PARC に設置された茨城県の中性子回折（用語 4）装置、豪州 ANSTO に設置された中性子回折装置、大型放射光施設 SPring-8 および高エネルギー加速器研究機構（KEK）放射光科学研究施設（PF）に設置された放射光 X 線回折（用語 5）計を用いた。

新規ペロブスカイト 関連構造

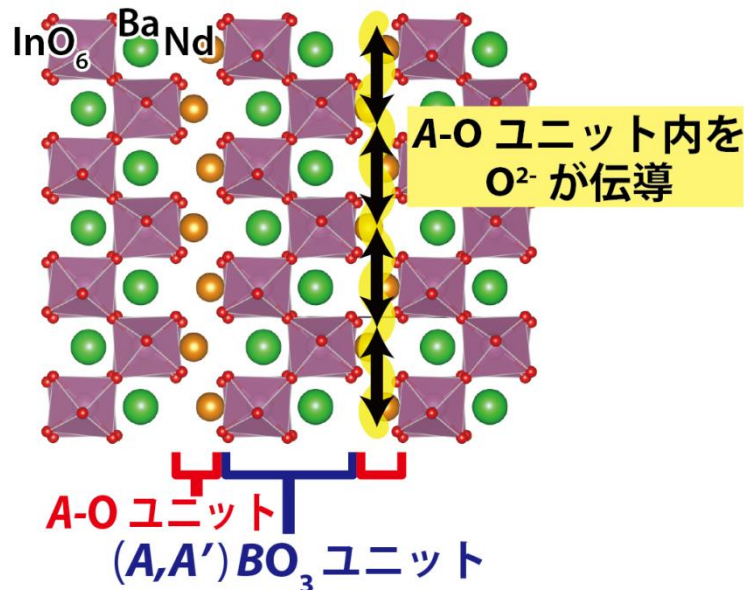


図 1 : $NdBaInO_4$ の精密化した結晶構造と酸化物イオン伝導経路。この構造は (i) A-O (Nd-O) ユニットおよび (ii) $(A, A')BO_3$ ($=Nd_{2/8}Ba_{6/8}InO_3$) ペロブスカイトユニットから成る。酸化物イオン (O^{2-}) 伝導は A-O (Nd-O) ユニットにおいて起こる (図の $\rightleftharpoons$)。

●研究の背景

純酸化物イオン伝導体および酸化物イオン-電子混合伝導体などの、酸化物イオン伝導性材料は、燃料電池、酸素分離膜およびガスセンサーなどに幅広く応用されている。酸化物イオン伝導度は結晶構造に強く依存するので、新しい構造ファミリーに属する新規酸化物イオン伝導体を発見すれば、酸化物イオン伝導体の応用の革新的発展へ向けた新しい扉を開けると期待されていた。

●研究の経緯と研究成果

1. 酸化物イオン伝導性材料の新構造ファミリー- $NdBaInO_4$ の発見

八島教授らの研究グループは、新しい層状ペロブスカイト関連構造（用語 6）をデザインするために、 $AA'BO_4$ の様々な化学組成を調べてきた。 $AA'BO_4$ の A と A' は大きな陽イオンであり、B は小さな陽イオンである。この研究で多くの化学組成を調べた後、酸化物イオン伝導性材料の新しい構造ファミリーである $NdBaInO_4$ を発見した。

陽イオンとして Nd, Ba, In を選択した理由は、①Nd と Ba のサイズが異なるため Ba/Nd の陽イオン規則化が期待される②Ba と In のイオンサイズからペロブスカイトユニットが形成されると考えられる—からである。 $NdBaInO_4$ は、 $BaCO_3$, In_2O_3 および Nd_2O_3 粉末を用いて、1400 °C における固相反応（用語 7）により合成した。図 2 に示すように

NdBaInO₄は酸化物イオン伝導を示す。後述するように、NdBaInO₄試料は、新しい結晶構造を持つ単斜単相である。つまり、この研究において酸化物イオン伝導体の新しい構造ファミリーを発見したことになる。

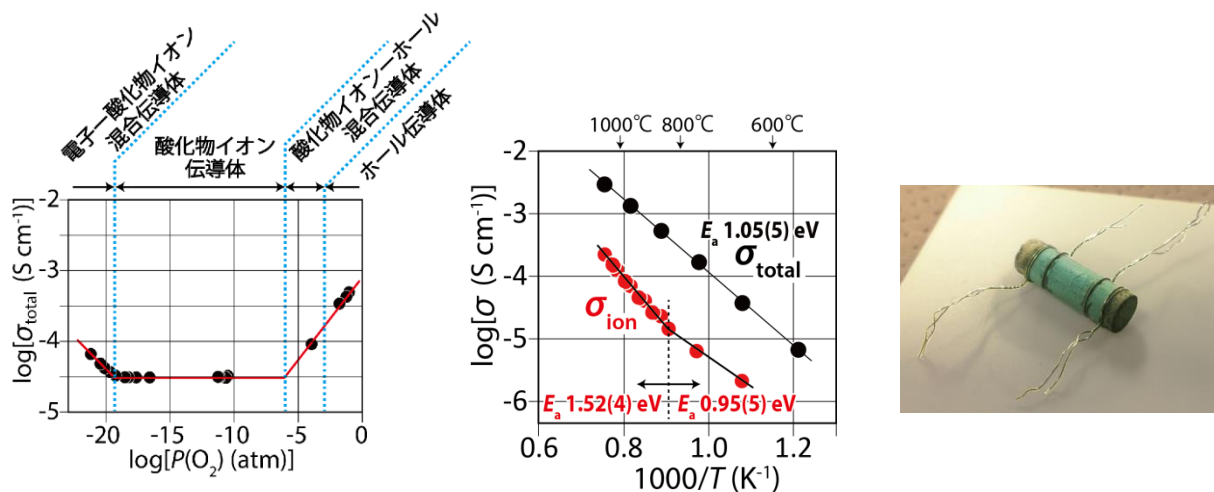


図 2： 左：NdBaInO₄の全電気伝導度の酸素分圧依存性。 中央：NdBaInO₄の空気中における全電気伝導度およびイオン伝導度のアレニウスプロット（用語 8）。 右：直流電気伝導度測定のために白金線をつけた NdBaInO₄ 試料。

2. 結晶構造解析と酸化物イオン拡散経路の可視化

中性子および放射光 X 線粉末回折法（写真 1 と 2、図 3 と 4）および第一原理電子状態計算（用語 9）で NdBaInO₄ の結晶構造を調べた。中性子回折では酸素原子の位置パラメーターを正確に決めることができる。また、X 線粉末回折データを用いて NdBaInO₄ の未知結晶構造解析（用語 10）を実行した。

その結果、NdBaInO₄ の空間群は単斜晶系の $P2_1/c$ （用語 11）であることが見いだされた。NdBaInO₄ の結晶構造（図 5）の妥当性を①SPRing-8 および②PF で測定した放射光 X 線粉末回折データのリートベルト精密化（用語 12）、③J-PARC および④ANSTO で測定した中性子回折データのリートベルト解析、⑤Nd, Ba および In イオンの結合原子価の総和（用語 13）、⑥密度汎関数理論に基づいた構造最適化—により確認した。

NdBaInO₄ の精密化した結晶構造は、A-希土類酸化物 A-O (Nd-O) ユニットと $(A, A')BO_3$ (Nd_{2/8}Ba_{6/8}InO₃) ペロブスカイトユニットからなっている（図 5）。このことは、新しい A/A' の陽イオンが規則化したペロブスカイト関連層状構造であることを示している。この新構造の際立った特徴は InO₆(BO₆) 八面体の稜が A-O (Nd-O) ユニットに面していることである（図 6）。NdBaInO₄ の酸化物イオンの拡散経路を結合原子価法（用語 13）により可視化した（図 7）。酸化物イオンは A-O (Nd-O) ユニット内を 2 次元に移動できる。

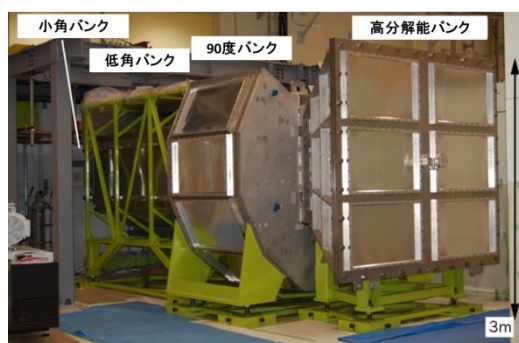


写真 1 : J-PARC における中性子回折計 iMATERIA(左)と ANSTO における中性子回折計 Echidna(右)の写真。



写真 2 : SPring-8 の BL-19B2 に設置されている放射光 X 線回折計の写真(左)および KEK の PF の BL-4B2 に設置されている放射光粉末回折計 (右)。

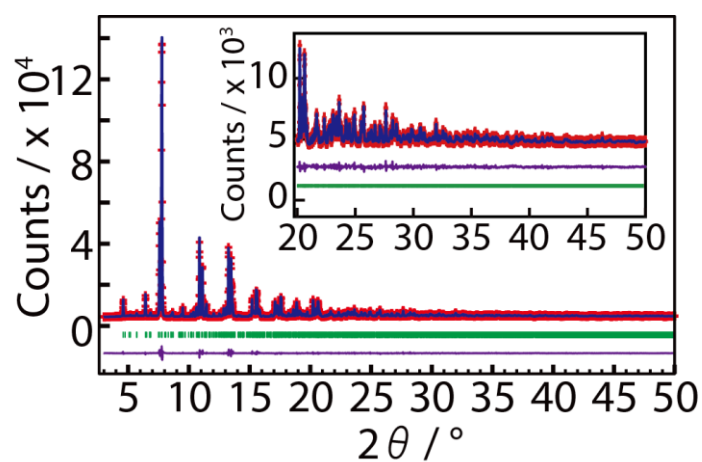


図 3 : NdBaInO_4 の放射光 X 線粉末回折データのリートベルトパターン (27 °C)。

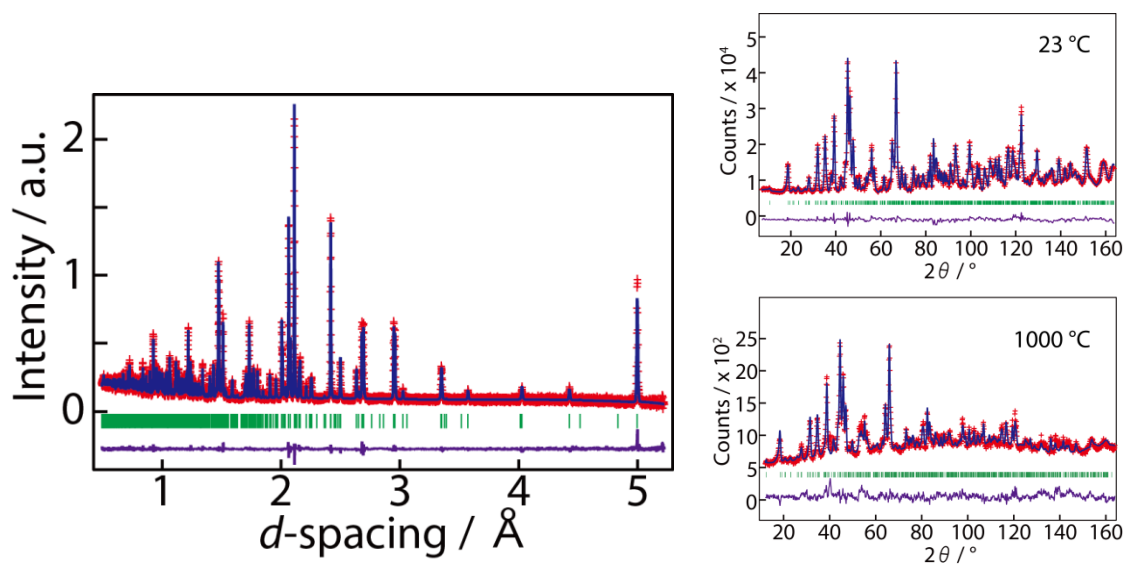


図 4 : NdBaInO_4 の中性子粉末回折データのリートベルトパターン (左: 24 °C, iMATERIA@J-PARC; 右: 23 °C と 1000 °C, Echidna@ANSTO).

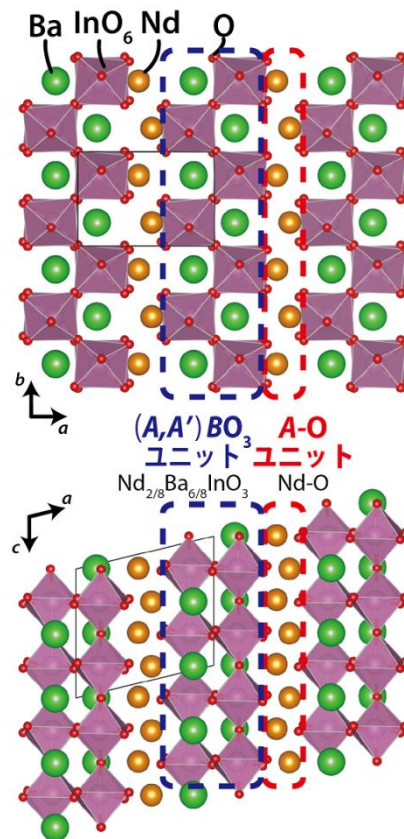


図 5 : 本研究において決定した NdBaInO_4 の結晶構造 (24 °C).

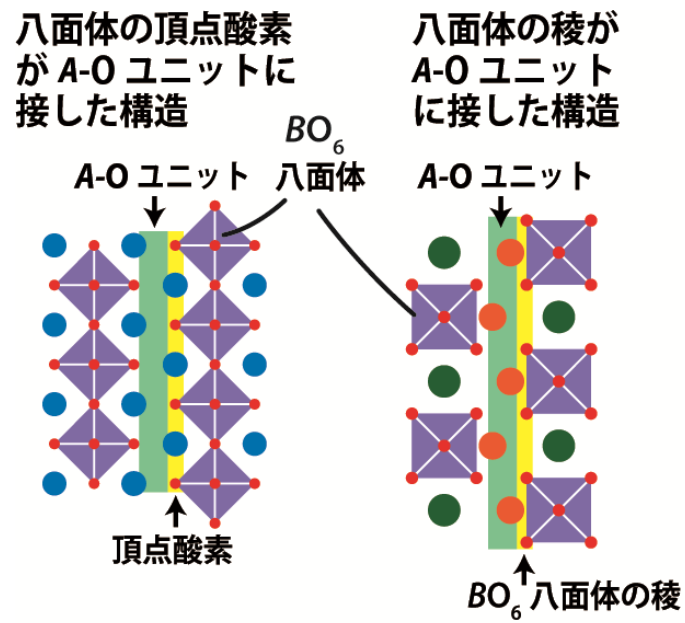


図6：従来のペロブスカイト関連構造における、頂点酸素がA-Oユニットに面しているという特徴（左、例：K₂NiF₄型酸化物）。新構造ファミリーにおける、稜がA-Oユニットに面しているというユニークな特徴（右NdBaInO₄）。

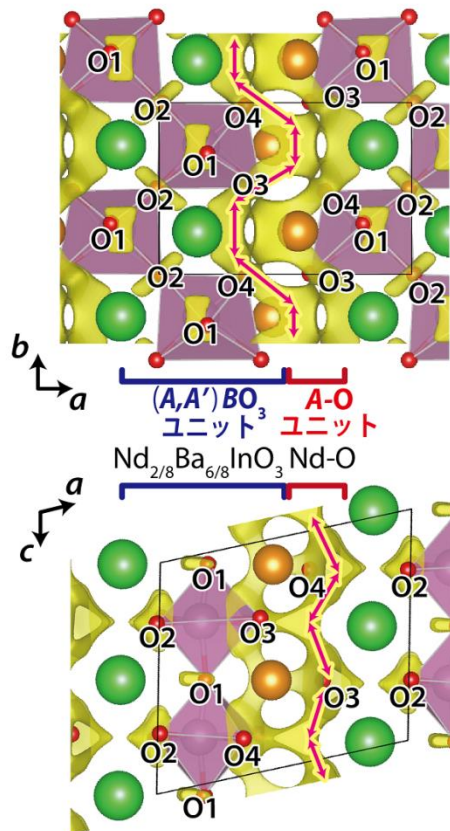


図7：1000 °C、NdBaInO₄における酸化物イオンの拡散経路（図の⇔）。

【用語説明】

- 1) 酸化物イオン伝導体（酸化物イオン伝導性材料）：外部電場を印加したとき酸化物イオンが伝導できる材料。酸化物イオン伝導性材料は①純酸化物イオン伝導体および②酸化物イオン-電子混合伝導体に分類できる。
- 2) NdBaInO_4 ：Nd, Ba および In 陽イオンと酸化物イオンから成る酸化物。
- 3) 結晶構造：原子配列が正確な周期性を持つ物質が結晶である。結晶構造は結晶の原子配列である。結晶構造は空間群（原子配列の対称性）、単位胞パラメーター（単位胞の大きさと形）、原子座標（単位胞における原子の位置）などによって規定される。
- 4) 中性子回折：自由な中性子が結晶（厳密には結晶の原子核とスピン）によって散乱されるとき、中性子は波のように振る舞い、結晶により回折する。この現象を中性子回折と呼ぶ。中性子回折により結晶構造を決定できる。軽元素と重元素から成る化合物における酸素のような軽元素の原子位置を、中性子回折は正確に決定できる。本研究では、日本原子力研究開発機構／KEK の J-PARC に設置されている茨城県の回折計 iMATERIA（装置担当責任者：茨城大学石垣徹教授）および豪州の ANSTO に設置されている回折計 Echidna（装置担当者：ANSTO M. Avdeev 博士、ANSTO J. Hester 博士）を用いた。
- 5) 放射光 X 線回折：放射光は極端に明るい X 線源である。放射光 X 線が結晶（厳密には結晶の電子）によって散乱されるとき、放射光 X 線は波のように振る舞い、結晶により回折する。この現象を放射光 X 線回折と呼ぶ。放射光 X 線回折により結晶構造を決定できる。本研究では、SPring-8 のビームライン BL-19B2 に設置されている粉末回折装置と KEK の放射光科学研究施設のビームライン BL-4B2 に設置されている多連装粉末回折装置（装置担当者：PF 中尾裕則准教授、名古屋工業大学 井田隆教授）を用いた。BL-19B2 での測定では高輝度光科学研究センター大坂恵一博士の協力を得た。
- 6) ペロブスカイト関連構造、ペロブスカイト型構造、ペロブスカイトユニット：理想的な立方 ABO_3 ペロブスカイト型構造では、例えば、A 陽イオンが立方の単位胞の角にあり、B 陽イオンが単位胞の中心にあり、酸素陰イオンが単位胞の面心にある（図 8）。ペロブスカイト型構造は化学組成（A と B 陽イオンの組み合わせと酸素濃度）、温度、圧力および酸素分圧に依存して歪むことができる。つまり構成原子が理想的な位置からシフトすることができる。ある結晶構造において、その結晶構造の一部の原子配列が理想的、または歪んだペロブスカイト型構造であると見なせるならば、この部分をペロブスカイトユニットと呼ぶ。ペロブスカイトユニットを含む結晶構造をペロブスカイト関連構造と呼ぶ。

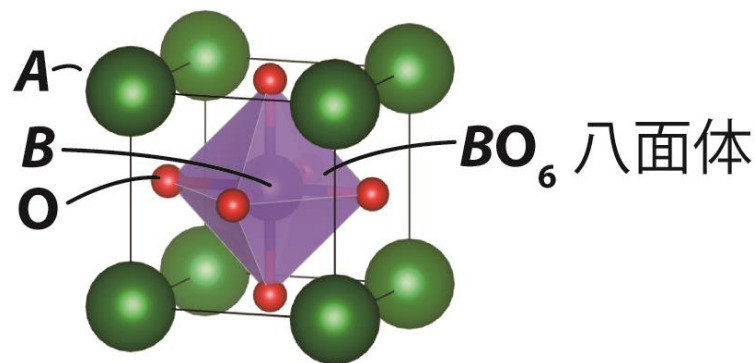


図 8：理想的な立方 ABO_3 ペロブスカイト型構造。

- 7) 固相反応：二つの固相間の反応、または 3 個以上の固相間の反応。
- 8) アレニウスプロット：絶対温度の逆数に対する、イオン伝導度などの物理量の対数プロット。限られた温度範囲においてイオン伝導度のアレニウスプロットは直線になり、その傾きからイオンが移動する際のエネルギー障壁である活性化エネルギーが求まる。
- 9) 第一原理電子状態計算：経験パラメーターを用いずに量子力学・量子化学に基づいて物質における電子状態を計算すること。本研究では、密度汎関数理論に基づいた第一原理の電子状態計算により $NdBaInO_4$ の結晶構造を最適化した。
- 10) 未知結晶構造解析：粉末回折データに基づいた未知結晶構造解析とは、関連化合物からの初期構造モデル無しに、粉末回折データから結晶構造を解析すること、結晶構造を解くことである。通常最初のステップとして指数付けが必要である。
- 11) $P2_1/c$ ：3 次元の結晶は、その対称性により 230 種類の群（空間群）に分類される。 $P2_1/c$ は 230 種類の空間群のうち 14 番目のものである。
- 12) リートベルト精密化、リートベルト解析：粉末回折データから、結晶構造を精密化すること。初期構造モデルを用いて、観測強度と計算強度の一致具合が改善するように、格子定数や位置パラメーターのような結晶学パラメーターを変化（精密化）する。
- 13) 結合原子価の総和 (Bond Valence Sum: BVS)、結合原子価法 (Bond Valence Method: BVM)：BVS は原子間距離と経験的な結合原子価パラメーター (bond valence parameters) から計算される。BVS に基づいた BVM は酸化数を見積もる手法である。BVS が酸化数と一致すれば、結晶構造が正しいと判断できる。単位胞における BVS マップ (BVS の空間分布図) に基づいた BVM により イオンの拡散経路を調べることができる。

本研究成果の発表論文：

雑誌名：**Chemistry of Materials** (IF = 8.238, 米国化学会)の 2014 年、26 巻の 8 号の 2488-2491 頁に速報 **Communications** として出版された。

題目：New perovskite-related structure family of oxide-ion conducting materials $NdBaInO_4$

著者：Kotaro Fujii (藤井孝太郎 助教、東工大), Yuichi Esaki (江崎勇一 大学院生 M2、東工大), Kazuki Omoto (尾本和樹 大学院生 D3、東工大), Masatomo Yashima* (八島正知 教授、東工大), Akinori Hoshikawa (星川晃範 准教授、茨城大), Toru Ishigaki (石垣徹 教授、茨城大), James R. Hester (ヘスター ジェームス 博士 装置科学者、ANSTO) *は論文の問合せ先

【お問い合わせ】

研究全般について

- 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 教授 八島正知(やしま・まさとも)
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17
Email: yashima@cms.titech.ac.jp TEL: 03-5734-2225, FAX: 03-5734-2225

研究内容、特に結晶構造解析について

- 同 助教 藤井孝太郎(ふじい・こうたろう)
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17
Email: kfujii@cms.titech.ac.jp TEL: 03-5734-2331, FAX: 03-5734-2225

J-PARC の中性子回折装置 iMATERIA について

- 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 教授 石垣徹(いしがき・とおる)
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1
Email: toru.ishigaki@j-parc.jp TEL: 029-352-3231, FAX: 029-287-7872
- 同 准教授 星川晃範(ほしかわ・あきのり)
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1
Email: hoshi@mx.ibaraki.ac.jp TEL: 029-352-3232, FAX: 029-287-7872

ANSTO の中性子回折装置 Echidna について

- オーストラリア原子力科学技術機構ブラッグ研究所 博士・装置サイエンティスト
HESTER James R. (ヘスター・ジェームス・アール)
オーストラリア NSW 2234 ルーカスハイツ
Email: jxh@ansto.gov.au TEL: +61-2-9717-9907 FAX: +61-2-9717-3145

SPring-8 について

- (公財) 高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及啓発課
E-mail: kouhou@spring8.or.jp TEL: 0791-58-2785 FAX: 0791-58-2786

高エネルギー加速器研究機構 KEK について

- 高エネルギー加速器研究機構広報室 報道グループリーダー 岡田小枝子（おかださえこ）

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

E-mail: press@kek.jp TEL: 029-879-6046 FAX: 029-879-6049

J-PARC について

- J-PARC センター 広報セクション 福田浩（ふくだひろし）

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

E-mail: fukudahi@mail.kek.jp TEL: 029-284-3587 FAX: 029-282-5996