

層状ペロブスカイト型構造をもつ LaSrGaO_4 系酸化物イオン伝導体における 高温結晶構造と酸化物イオン伝導経路の組成依存

Composition Dependence of High Temperature Crystal Structure and
Oxide-Ion Conduction Path in LaSrGaO_4 with the Layered Perovskite Structure

井手本 康¹⁾、北村 尚斗¹⁾、内野 啓哲¹⁾、浜尾 尚樹¹⁾、小菅 智之¹⁾、井川 直樹²⁾

Yasushi IDEMOTO Naoto KITAMURA Keitetsu UCHINO Naoki HAMAO Tomoyuki KOSUGE Naoki IGAWA

¹⁾東京理科大学 理工学部

²⁾日本原子力研究開発機構

(概要)

ガレート系イオン伝導体は、燃料電池用電解質材料として実用化が期待されている。本研究では特に層状構造を有する一連の物質に着目し、Rietveld 法による結晶構造解析と MEM による原子核密度分布解析を行うことで、結晶構造とイオン伝導性の相関関係を明らかにすることを目的とした。中性子回折データを用いて構造解析を行った結果、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{4.8}$ では特定の酸素サイトが欠損しやすいことが明らかとなり、このような傾向は第一原理計算の結果と同様であった。また、酸素の原子核密度分布に顕著な異方性が見られたため、これらの系の導電特性は伝導方向に依存すると考えられる。

キーワード:

固体電解質、燃料電池、結晶構造、Rietveld・MEM 解析

1. 目的

近年、水素エネルギー社会の実現に向けて、燃料電池が注目されている。特に固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は燃料の利用効率が高く、高価な貴金属触媒を必要としないため実用化が望まれているが、その実現のためには電解質材料として高いイオン導電率を示す固体電解質の開発が必要不可欠である。このような物質として、異種元素置換により酸素空孔を導入したガレート系酸化物イオン伝導体が期待されており、 LaGaO_3 [1] を母体とする酸化物イオン伝導体が最も幅広く研究されている。しかし、近年、層状構造をもつ LaBaGaO_4 [2] や $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ [3] も優れたイオン伝導性を示すことが報告され、注目されている。また、これらの層状物質はしばしば LaGaO_3 電解質中に不純物相として生成することから、その特性に関して正確な知見を得ることは SOFC を開発するにあたり極めて重要である。しかしながら、これらの層状ガレート系イオン伝導体の結晶構造とイオン伝導経路の関係については不明な点が多い。そして、これらを明らかにするためには酸素空孔や格子間酸素等の欠陥が存在する位置を精緻に決定する必要があり、分解能の高い中性子回折データを用いた結晶構造解析・原子核密度分布解析の遂行が必要とされている。

このような背景から、本研究では層状構造をもつ LaSrGaO_4 および LaBaGaO_4 において Ga^{3+} サイトに Mg^{2+} を置換した試料に着目し、Rietveld・MEM 解析により結晶構造とイオン伝導性の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

層状構造をもつ $\text{LaSrGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4.8}$ および $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4.8}$ ($x=0\sim 0.1$; $y=0\sim 0.05$) は各単純酸化物あるいは炭酸塩を出発物質とした固相法により合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折測定により相の同定を行い、蛍光 X 線あるいは ICP により金属成分の組成を決定した。また、試料の導電特性は交流インピーダンス法により評価し、導電率の温度および水蒸気・酸素分圧依存性を測定することで、イオン伝導性を検討した。これらの試料の結晶構造を詳細に検討するため、高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD) により回折パターンを測定した。なお、測定は試料 (約 5 g) をバナジウム管に充填し、波長 1.8237 \AA 、 2θ 範囲 $2.5\sim 162.4^\circ$ (Step=0.05 $^\circ$) の条件で行った。得られた結果を用いて、Rietveld 解析 (Rietan-FP) および MEM 解析 (PRIMA) を行った。これらにより、各試料における結晶構造と原子核密度分布を明らかにし、構造と導電特性の関係を考察した。

3. 研究成果

得られた試料について粉末 X 線回折測定を行った結果、 $\text{LaSrGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ については Mg の固溶限は 3 mol% であり、それ以上の Mg 量では不純物相として $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ が生成することが明らかとなった。 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ については、Ba 置換量が 10 mol%、Mg 置換量が 5 mol% までは単一相であった。また格子定数の変化から、 Ba^{2+} と Mg^{2+} はそれぞれ La^{3+} と Ga^{3+} のサイトを占有していることが示唆された。Fig. 1 に導電率の温度依存性を示す。この結果から明らかのように、両物質系ともに Ga^{3+} を Mg^{2+} で部分置換することによって導電率が顕著に増加した。また、 $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ については La^{3+} を Ba^{2+} で置換すると更に導電特性が改善した。また、種々の酸素・水蒸気分圧下で導電率を測定した結果、いずれの試料も電子(ホール)伝導性はほとんど見られず、イオン伝導が支配的であることがわかった。

これらの試料の粉末中性子回折パターンを HRPD により測定し、Rietveld 解析を行った。一例として、最も導電率が高く、優れた特性を示した $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$ のフィッティングパターンを Fig. 2 に示す。これより、 $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ では斜方晶 (S. G.: $P2_12_12_1$) の層状構造を仮定することで最も良いフィッティングが得られることが明らかになった。また、精密化した占有率から、酸素空孔は O4 サイトに存在しやすいことが示唆され、このことは第一原理計算による理論解析の結果と一致していた。さらに、得られた結果をもとに MEM 解析を行い、結晶中の原子核密度分布を検討した。Fig. 3 に c 軸方向から見た $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$ の原子核密度分布を示す。いずれの酸素もその原子核密度に異方的な広がりが見られ、同物質中において酸素は Ga-O 結合に対して垂直な方向に移動しやすいことが示唆された。

4. 結論・考察

層状構造をもつ $\text{LaSrGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ および $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ 系イオン伝導体について中性子回折パターンを測定し、Rietveld・MEM 解析を行った。その結果、酸素空孔が特定のサイトに優先的に生成することが明らかとなり、また酸素の原子核密度分布に大きな異方性があることが示唆された。これらの物質では、酸素空孔を経由してイオン伝導性を発現すると考えられるので、このような特異な酸素の挙動が導電特性に大きく影響していると考えられる。

5. 引用(参照)文献等

- [1] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- [2] F. Schönberger, E. Kendrick, M.S. Islam, P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **176**, 2951 (2005).
- [3] X. Kuang, M.A. Green, H. Niu, P. Zajdel, C. Dickinson, J.B. Claridge, L. Jantsky, M.J. Rosseinsky, *Nature Materials*, **7**, 498 (2008).

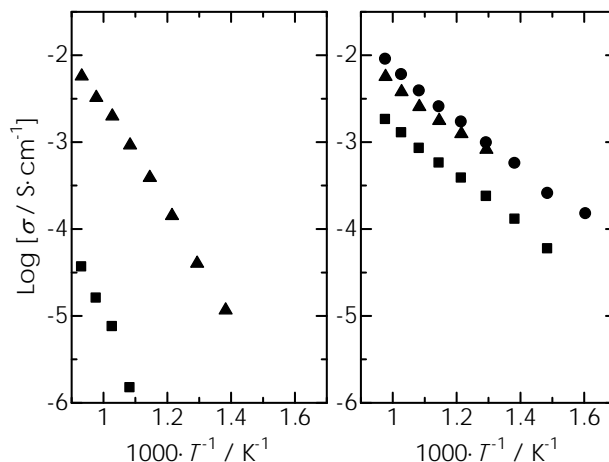


Fig. 1 Electrical conduction properties of gallate-based oxides with layered structures.

(P_{O_2} =100 kPa, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ =4.2 kPa)

- (a) ■ LaSrGaO_4 , ▲ $\text{LaSrGa}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{4-\delta}$,
- (b) ■ LaBaGaO_4 , ▲ $\text{LaBaGa}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$, ● $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$

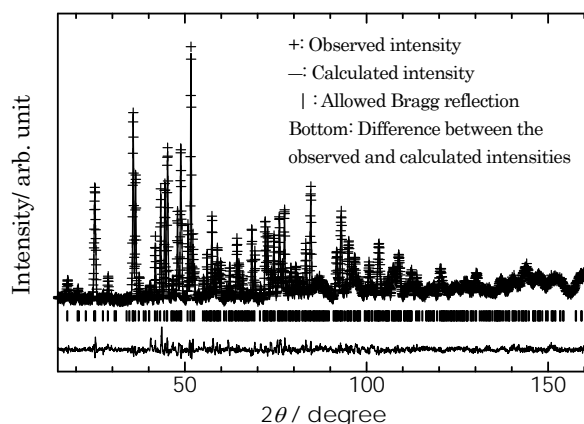


Fig. 2 Rietveld refinement pattern of $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$.

$R_{\text{wp}} = 6.80\%$, $R_p = 4.97\%$, $R_e = 4.00\%$

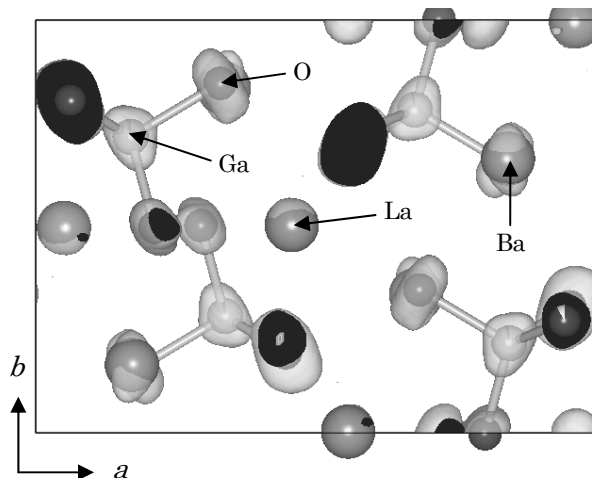


Fig. 3 Nuclear density distribution ($0.8 \text{ fm} \cdot \text{\AA}^{-3}$) in $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$ ($wR_F = 3.33\%$).