

層状ペロブスカイト型構造をもつLaSrGaO<sub>4</sub>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<sub>4</sub> with the Layered Perovskite Structure利用者 井手本 康<sup>1)</sup>、北村 尚斗<sup>1)</sup>、内野 啓哲<sup>1)</sup>、浜尾 尚樹<sup>1)</sup>、小菅 智之<sup>1)</sup>、井川 直樹<sup>2)</sup>

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

所属 <sup>1)</sup>東京理科大学 理工学部、<sup>2)</sup>日本原子力研究開発機構

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

深刻化する環境問題への対応および新エネルギー源の確立という観点から、燃料電池が精力的に研究されている。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欠陥を導入した一連のガリウム酸化物系イオン伝導体が着目されている。最も良く知られているのはLaGaO<sub>3</sub><sup>1)</sup>を母体とする酸化物イオン伝導体であるが、近年、層状構造をもつLaBaGaO<sub>4</sub><sup>2)</sup>やLaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>3)</sup>も優れたイオン伝導性を示すことが報告されており、これらの物質についての研究も増えつつある。しかしながら、いずれのイオン伝導体に関しても、結晶構造と酸化物イオン伝導経路の関係については不明な点が多く、新規材料の設計指針は確立されていない。

そこで本研究では、層状構造をもつLaSrGaO<sub>4</sub>およびLaBaGaO<sub>4</sub>においてGa<sup>3+</sup>サイトにMg<sup>2+</sup>を置換した試料、LaM(Ga,Mg)O<sub>4-δ</sub>に着目し、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

各単純酸化物を出発物質とした固相法によりLaSrGa<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-δ</sub>およびLa<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-δ</sub> (x=0~0.1; y=0~0.05)を合成した。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線により金属成分の組成を決定した。これらの試料をバナジウム管に充填し、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。得られた結果を用いて、RIETAN-FPによるRietveld解析およびPRIMAによるMEM解析を行った。これにより、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検討した。

## 3. 実験結果

粉末X線回折測定より、LaSrGa<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-δ</sub>についてはMg量が3mol%以下の場合には単一相であるが、それ以上になると第2相としてLaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>が生成することが明らかとなった。一方、La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-δ</sub>では、合成した全ての試料で単一相であった。また格子定数の変化から、過剰のBa<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>がそれぞれLa<sup>3+</sup>とGa<sup>3+</sup>を置換していることが示唆された。これらの試料について導電率を測定した結果を図1に示す。この図から明らかのように、両物質系ともにGa<sup>3+</sup>サイトにMg<sup>2+</sup>を置換すると導電率が増加した。また、La<sub>1+x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-δ</sub>についてはLa<sup>3+</sup>をBa<sup>2+</sup>で置換すると更に導電特性が改善した。導電率の酸素・水蒸気分圧依存性を測定した結果、いずれの試料もイオン伝導が支配的であることが明らかとなった。

これらの試料の結晶構造を詳細に検討するため、粉末中性子回折パターンを測定し、Rietveld法に基づく結晶構造解析を行った。図2には一例として、最も良い導電特性を示したLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>1.1</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>4-δ</sub>のフィッティングパターンを示す。その結果、同物質については斜方晶(S.G.: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>)の層状構造で実測の回折パターンと計算値が良い一致を示した。また、その占有率からO4サイトの酸素が欠損しやすい傾向が見られた。同様な傾向は第一原理計算による理論解析からも示唆されている。次に、上記の解析結果を元にMEM解析を行い、原子核密度分布を検討した。図3にLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>1.1</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>4-δ</sub>の原子核密度分布を示す。この結果から、酸素の原子変位パラメータに顕著な異方性が見られ、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明らかとなった。

## 4. まとめ

層状構造をもつLaSrGa<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-δ</sub>およびLa<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-δ</sub>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、また酸素の移動に大きな異方性があることが示唆された。

## 5. 引用(参照)文献等

- 1) T. Ishihara, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- 2) F. Schönberger, et al., *Solid State Ionics*, **176**, 2951 (2005).
- 3) X. Kuang, et al., *Nature Materials*, **7**, 498 (2008).

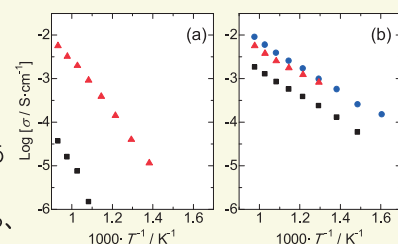


図1 層状ガリウム酸化物の導電特性。  
( $P_{O_2}=100$  kPa,  $P_{H_2O}=4.2$  kPa)  
(a) ■ LaSrGaO<sub>4</sub>, ▲ LaSrGa<sub>0.97</sub>Mg<sub>0.03</sub>O<sub>4-δ</sub>  
(b) ■ LaBaGaO<sub>4</sub>, ▲ LaBaGa<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>4-δ</sub>  
● La<sub>0.9</sub>Ba<sub>1.1</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>4-δ</sub>

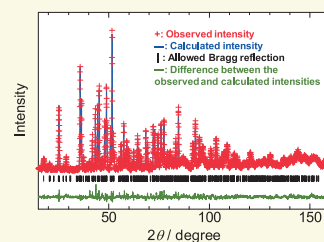


図2 Rietveld解析結果  
(La<sub>0.9</sub>Ba<sub>1.1</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>4-δ</sub>) .  
 $R_{wp} = 6.80\%$ ,  $R_p = 4.97\%$

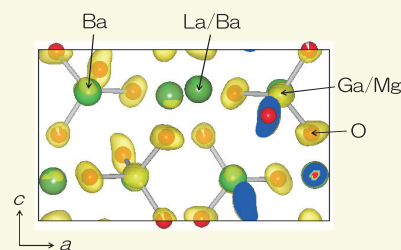


図3 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>1.1</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>4-δ</sub>の原子核密度分布 (1.0 fm<sup>-3</sup>Å<sup>-3</sup>) .