

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2015AM0021 実験課題名(Title of experiment) 酸素イオン伝導体 Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> の高温結晶構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 野崎洋 所属(Affiliation) (株)豊田中央研究所	装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA; BL20 実施日(Date of Experiment) 2015/11/17-18

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>マイエナイトは Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> (12CaO 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C12A7)で表される無機化合物である。C12A7 は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 四面体が三次元的なネットワークを構成し、結晶内に直径約 0.4nm の空間(ケージ)を有する(図 1)。そのケージ内に存在する酸素イオンが結晶内を伝導することで酸素イオン伝導体として機能する。しかし、酸素イオン伝導体として、結晶構造内におけるイオン拡散機構については解明されておらず、キャリアとなる酸素イオン状態も不明な点がある。これまでに X 線回折(XRD)で格子定数と原子間距離を調べたが、原子間距離の温度依存性が不明確だった。そこで我々は、結晶構造の温度依存性を詳細に解析するために高温における中性子回折を実施した。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<p>2.1 試料 (sample(s))          原料として CaCO<sub>3</sub> (和光化学)とγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (高純度化学)を用い、大気雰囲気下の電気炉で 1600°C × 1h 加熱(昇温:400°C/h、降温:400°C/h)を 2 回繰り返して合成した Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> 粉末試料。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)          合成した粉末試料をバナジウム製の試料セルに封入し、BL20 (iMATERIA)においてバナジウム炉に導入した。室温から 900°Cの範囲で真空雰囲気下で中性子回折パターンを測定した。各温度での測定時間は約 30 分だった。          結晶構造解析ソフト;Z-Rietveld(ver. 0.9.44.2)を用いて、各温度での結晶構造を解析した。</p>

### 3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図 2 に、室温から 900°Cでの格子定数と Al-O 間距離の温度依存性を示す。格子定数は、温度に対してほぼ直線的に増大した。直線の傾きから、熱膨張係数は  $6.7 \times 10^{-5}$  (1/K)と求めた。

Al-O 間距離は、Al1-O1 と Al2-O1 は温度によらずほぼ一定で、それぞれ 1.79-1.80 Å と 1.73-1.74 Å だった。一方、Al1-O2 は複雑に変化した。室温から 500°C 付近までは減少し、500°C ~ 700°C では増大、700°C 以上で再び減少に転じた。

900°Cにおける Al1-O2 間距離は室温と比較して 0.03 Å (約 2%) も短くなった。これは有意な差であり、明らかに  $Al^{3+}$ 、 $O^{2-}$  のイオン半径 0.48 Å と 1.38 Å から計算される Al-O 距離; 1.86 Å より短い。これは、Al または O のイオン半径が小さくなったことを示唆する。ここで  $Al^{3+}$  は全ての価電子がはぎ取られた状態なので、酸素イオンのイオン半径が小さくなったと解釈される。つまり、 $O^{2-}$  から電子を減じた O に近いと考えられる。

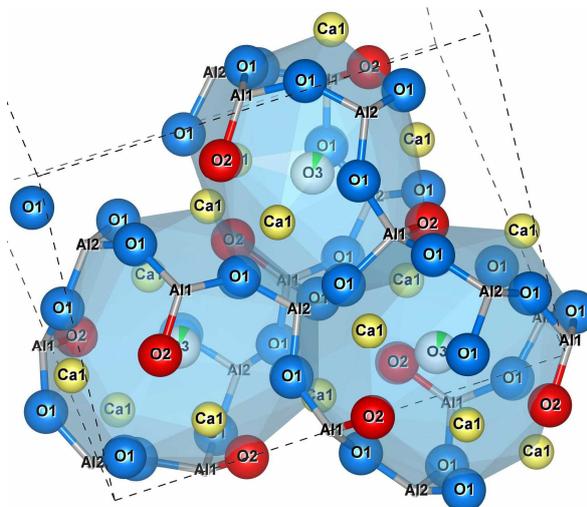


図 1 マイエナイトの結晶構造

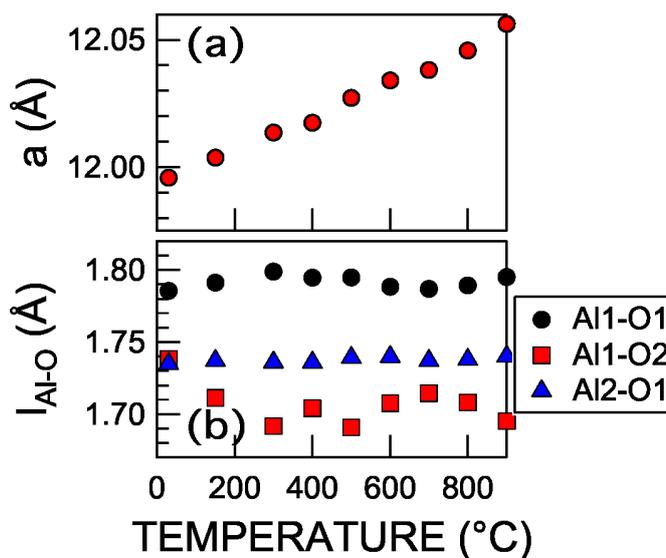


図 2 格子定数と Al-O 間距離の温度依存性。

### 4. 結論(Conclusions)

以上より、C12A7 は高温になるに従って、特定のアルミ-酸素間距離が短くなることが明らかになり、我々の高温 XRD 測定結果と矛盾しなかった。今後、酸素イオンサイトの占有率を精密化し、酸素イオン伝導メカニズムとの関連を調べる。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

C12A7 の酸素イオン伝導メカニズムは、他の酸素イオン伝導体と異なるので、これを明らかにすることは学術的に価値が高い。また、C12A7 は様々な元素置換により、酸素イオン伝導体としてだけでなく、触媒などの機能性材料としても利用可能と考えられ、本研究をもとに様々な用途に展開されることが期待される。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 <sup>(*1)</sup> Publication style <sup>(*1)</sup>	b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup> Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup> (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup> Date of paper submission or presentation <sup>(*3)</sup>
原著論文	Chemistry of Materials	2 年以内

【記入要領】(Instructions)

(\*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(\*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(\*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)