

## 1. Introduction

青色 LED およびネオジム磁石に代表されるように、技術のパラダイムシフトには、新規材料の探索・開発が必須である。しかしながら、現状では経験・カンおよび幸運に頼っている状況である。我々は現在、マテリアルズインフォマティクス (MI) を利用した高速材料開発技術を研究しており、そのターゲットとして、新規酸化物イオン伝導体の探索を行っている [1-3]。酸化物イオン伝導体は、高効率固体型燃料電池のキー材料のためである。MI による材料探索の結果、ガーネット構造の  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  系が見いだされた。その酸化物イオン伝導度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  @  $700^\circ\text{C}$  で、輸率は 10% であった。ガーネット構造系の酸化物イオン伝導体は初めてであり、その伝導機構は不明である。そこで、この材料の酸化物イオンの伝導機構を理解するため、J-PARC で中性子線回折を測定し、リートベルト解析により酸化物イオンの位置や占有率の解析を行った。

## 2. Experiment

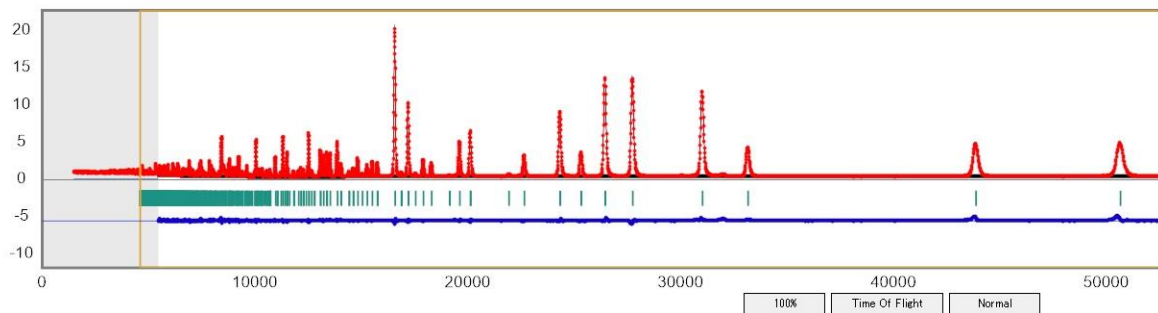
試料：原料を  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  とした固相法で合成した。仮焼条件は、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $10\text{h} \times 3$  回、焼結条件は、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1\text{h}$ 、酸素中とした。組成は  $\text{Ca}_{2.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12+\delta}$  であった。

中性子線回折測定方法：J-PARC、MLF、BL-20、iMATERIA にて測定、Time of Flight (TOF) 法、600 kW。

リートベルト解析：Z-rietveld を使用して解析

## 3. Results

図1に、得られた回折パターンのリートベルト解析結果を示す。 $R_{\text{wp}} = 4.41\%$  と良いフィッティングができています。この材料の酸化物イオンの伝導機構としては、第一原理計算により侵入型酸化物イオンの存在が推測されている [4]。第一原理計算から推測される侵入型酸化物イオンの位置を仮定してリートベルト解析を行った結果、 $96\text{h}'$  サイトに侵入型酸化物イオンの存在の可能性が見いだされた。ただし、侵入型酸化物イオンの存在量自体が少量であるため (占有率: 1% 程度)、今回のリートベルト解析だけの結果では決定的とは言えない。今後は、他の解析結果も合わせて、この材料系の酸化物イオン伝導機構を明らかにする予定である。



Space group		Lattice constant					
230_1		a	b	c	alpha	beta	gamma
		12.33683	12.33683	12.33683	90	90	90
Atom	Symbol	Occupancy	x	y	z	B Iso	
Ca	Ca <sup>2+</sup>	0.95	0.25	0.125	0	0.551	
Ca	La <sup>3+</sup>	0.05	0.25	0.125	0	0.551	
Fe	Fe <sup>3+</sup>	1	0	0	0	0.312	
Ge	Ge <sup>4+</sup>	1	0.5	0.25	0.125	0.238	
O	O <sup>2-</sup>	1	0.2843	0.0981	0.1991	0.447	
O48g	O <sup>2-</sup>	0	0.875	0.2802	0.4697	1	
O96h'	O <sup>2-</sup>	0.013	0.3066	0.3555	1.021	1	

図 1 Ca<sub>2.85</sub>La<sub>0.15</sub>Fe<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12+δ</sub> 粉末の中性子回折のリートベルト解析結果と得られた結晶構造パラメータ (Rwp: 4.41%、Rp: 3.72%、Re: 1.77%、 $\chi^2$ : 6.23)

#### 4. Conclusion

今後は他の分析結果も併用して、Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 系の酸化物イオンの伝導機構を明らかにし、さらに高い酸化物イオン伝導度を有する材料系を探索する。

#### 参考文献

- [1] S. Kajita et al., NPG Asia Materials (2020) 12:31  
<https://doi.org/10.1038/s41427-020-0211-1>
- [2] S. Tajima et al., J. Euro Ceram. Soc. 41 (2021) 1352  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.028>
- [3] S. Tajima et al., J. Euro Ceram. Soc. 41 (2021) 4516  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.039>
- [4] J. Lee et al., Sci. Rep. (2019) 9:2593  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-39288-x>