

マテリアルズインフォマティクスから見出された RE₃GaO₆ (RE:希土類) 酸化物イオン伝導体の合成と評価

Synthesis and characteristics of RE₃GaO₆ (RE: rare earth) oxide ion conductors found by materials informatics

豊田中研¹, ○田島伸¹, 大庭伸子¹, 鈴木彰敏¹, 梶田晴司¹, イ ジュフイ¹, 旭良司¹
Toyota Central R&D Labs., Inc.¹, ○Shin Tajima¹, Nobuko Ohba¹, Akitoshi Suzumura¹, Seiji Kajita¹,
Joohwi Lee¹, and Ryoji Asahi¹
E-mail: e0954@mosk.tytlabs.co.jp

マテリアルズインフォマティクス (MI) による高速材料探索技術の構築を目的とし、今回、酸化物イオン伝導体の探索を検討した。組成や構造の特微量を記述子として用い、29 種類の既知の材料データに対して機械学習モデルを構築した。そのモデルにより無機結晶構造データベース (ICSD) に登録された約 13,000 件の酸化物の酸化物イオン伝導度 ($\sigma_{O^{2-}}$) を予測することで、バーチャルスクリーニングを行った。その結果、Dy₃GaO₆ や Er₃GaO₆ が見出された。さらに、その伝導機構を解明するために、第一原理計算も行った[1]。これらの計算結果に基づき RE₃GaO₆ 系 (RE: 希土類) を合成・評価して、MI 予測の有効性とその予測の定量性などを実験的に検証した。

合成実験は、通常の固相法で行った。具体的な組成は、RE_{3-x}Ca_xGaO₆ (RE: 希土類) である。所定比で原料粉末を混合し酸素中で焼結して、焼結体を得た。得られた焼結体の、組成 (XRF)、結晶相 (XRD)、微細構造 (SEM) および伝導度 (AC インピーダンス法) について評価した。一部の試料では酸化物イオンの正確な輸率を評価するため酸素濃淡電池での起電力測定を行った。

RE_{2.9}Ca_{0.1}GaO₆ 系焼結体は、目的相の XRD ピークを示し、密度や微細構造から $\sigma_{O^{2-}}$ が評価可能な試料が得られたと判断した。それらの 700℃ の MI 予測および実験による実測 $\sigma_{O^{2-}}$ を表 1 に示す。今回の化合物は、電子・酸化物イオンの混合伝導体であることを初めて実験的に検証できた (酸素中での O²⁻ の輸率: 約 20%)。その $\sigma_{O^{2-}}$ は、MI 予測値に近い値であった。計算結果から、軽希土類ほど $\sigma_{O^{2-}}$ が向上することが示唆されていたが、今回の結果から、 $\sigma_{O^{2-}}$ は、Nd→Gd→Dy→Er の順に低下することが実験的に検証できた (Gd 系は文献値[2]と比較)。なお、La 系で高 $\sigma_{O^{2-}}$ が予測されたが、一方で La 添加による相不安定性も計算予測された。実験の結果、副相 (Nd₄Ga₂O₉) が生成し、La₃GaO₆ 系単相は合成できなかった。

参考文献 [1] J. Lee et al., STAM, **20** (2019) 144-159, [2] A. Iakovleva et al., Int. J. Hydrogen Energy **41** (2016) 14941

表 1 今回合成した試料の作製条件とその特性、MI 予測による $\sigma_{O^{2-}}$

仕込み組成	焼結 Temp. °C	焼結 Time h	密度 Mg/m ³	不純物相 XRD	$\sigma_{O^{2-}}$ S/cm @700°C	MI予測値 $\sigma_{O^{2-}}$ S/cm @700°C
Nd _{2.9} Ca _{0.1} GaO ₆	1350	4	6.70	なし	6.5x10 ⁻⁴	4.3x10 ⁻⁴
Dy _{2.9} Ca _{0.1} GaO ₆	1400	4	7.84	なし	2.0x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻⁴
Er _{2.9} Ca _{0.1} GaO ₆	1400	4	8.17	なし	5.3x10 ⁻⁵	1.2x10 ⁻⁴
La _{0.9} Nd ₂ Ca _{0.1} GaO ₆	1400	4	6.00	Nd ₄ Ga ₂ O ₉	1.3x10 ⁻⁴	—