

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18215

研究課題名（和文）回折・全散乱実験と理論計算による層状酸化物系イオン伝導体の欠陥構造モデリング

研究課題名（英文）Defect-Structure Modeling of Layered Oxide-Based Ionic Conductors by Diffraction and Total Scattering Measurements and Theoretical Calculation

研究代表者

北村 尚斗 (KITAMURA, Naoto)

東京理科大学・理工学部工業化学科・講師

研究者番号：10453812

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、固体酸化物形燃料電池の電解質として層状構造を有する酸化物イオン伝導体に注目し、伝導を担う欠陥（格子間酸素など）の分布を明らかにするため、回折・全散乱測定により得られたブラッグ反射と2体分布関数を解析した。その結果、LaSrGa307系材料において、格子間酸素は特定の原子(La)の近傍に捕捉される傾向があることを明らかにした。また、第一原理計算の援用により、解析精度の向上に成功した。

研究成果の概要（英文）： This work focused on oxide-ion conductors with a layered structure as an electrolyte of the solid oxide fuel cell, and analyzed Bragg profiles and pair distribution functions obtained by diffraction and total scattering measurements in order to uncover distribution of charge carrier defects such as interstitial oxygen. The analytical results on LaSrGa307-based materials clarified that interstitial oxygens tended to be trapped by La. In addition, the analytical accuracy could be improved by the support of the first-principles calculation.

研究分野：固体化学

キーワード：酸化物イオン伝導体 欠陥 2体分布関数 逆モンテカルロ法 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現に向けて、燃料電池への期待が近年高まりつつある。特に固体酸化物形燃料電池(SOFC)は燃料の利用効率が高いため幅広い普及が望まれているが、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新規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、欠陥を介して酸化物イオン伝導性を発現する結晶性材料が注目されているが、より優れた導電特性を示す物質を創製するためには、酸化物イオンの伝導に適した母構造の選択に加えて、結晶中における欠陥の分布を従来法よりも正確に決定する必要がある。

まず母構造に注目してみると、SOFC用の固体電解質として良く知られている材料は、概ねペロブスカイト型あるいは蛍石型の結晶構造をもつ酸化物に分類される。しかし、SOFCの幅広い普及のためには、これらの既存の電解質を用いたSOFCよりも低い温度で作動できることが必要とされており、既報の物質群にとらわれない材料探索が求められている。このような背景のなか、近年、他の結晶構造を有する物質も精力的に研究されており、メリライト型の層状構造をもつ $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ が、異原子置換によって格子間に酸化物イオンを取り込み、優れた酸化物イオン伝導性を示すことが報告された<sup>1)</sup>。また、同じ結晶構造を有する $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ については、酸素空孔の導入により優れた酸化物イオン伝導性を示すことが示唆されている。しかし、これらのメリライト型構造の酸化物イオン伝導体も実用化を考えたときには十分なイオン導電率ではなく、その改善のためには以下の点を明らかにし、得られた知見を材料設計にフィードバックする必要がある：

(1) 格子間イオン・酸素空孔、置換元素といった欠陥の分布およびその周辺の局所環境(欠陥構造)

(2) 欠陥構造とイオン伝導機構の関係

欠陥構造は、基本的に周期性(並進対称性)をもたない構造であるため、ブラッグ反射だけを用いた一般的な結晶構造解析(リートベルト法・最大エントロピー法など)だけでは評価することが困難であり、新しい解析手法の確立が必要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究では、メリライト型の層状構造をもつ $\text{LnSrGa}_3\text{O}_7$ 系材料と $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 系材料に注目し、リートベルト法などに代表される平均構造の精密化に加えて、電荷担体となる格子間酸素・酸素空孔の分布およびその周辺の局所環境(欠陥構造)を解明することを目的とした。この目的を達成するため、中性子・放射光X線全散乱測定により得られた2体分布関数(Pair Distribution Function: PDF)の解析を行った。2体分布関数は既存の欠陥構造の評価方法である核磁気共鳴法やラマン分光法などよりも長距離の原子相関の情報を

含んでいるため、結晶中における欠陥の分布を解明するのに適している。また、欠陥の分布を効率的に解明するため、本研究では逆モンテカルロ法(Reverse Monte Carlo法:RMC法)を用いた。さらに、解析精度の向上と拡散挙動の検討のため、第一原理計算および第一原理分子動力学計算も併用した。

## 3. 研究の方法

SOFCの電解質への応用が期待されているメリライト型の層状構造を有する酸化物について、導電特性と原子配列の関係を明らかにし、新規材料の設計指針を得るため、以下の実験を行った。

$\text{LnSrGa}_3\text{O}_7$ あるいは $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ を母体とする一連の材料を固相法により合成した。得られた試料について、X線回折測定による相の同定とICP発光分光法による組成分析を行った。また、導電特性を評価するため、交流2端子法による導電率測定と、濃淡電池の起電力測定を行った。なお、導電率測定は酸素分圧を制御した雰囲気下において実施した。

得られた試料の原子配列を決定するため、J-PARCあるいはSPring-8において中性子・放射光X線を用いた回折・全散乱測定を行った。得られたブラッグ反射のデータを用いてリートベルト法・最大エントロピー法により平均構造(周期性のある構造)を明らかにした。さらに、ブラッグ反射に加えて全散乱データから得られる構造因子 $S(Q)$ とPDFを併用したRMC法<sup>2)</sup>により、欠陥構造(伝導イオンの分布やその周辺の局所環境)を検討した。なお、RMC法による原子配列シミュレーションには、ソフトウェアとしてRMCProfileを用いた。第一原理計算(CP2K)による構造緩和・電子構造解析と、第一原子分子動力学計算(CP2K)による酸化物イオンの拡散挙動の検討も行った。

## 4. 研究成果

(1)メリライト型構造を有する $\text{LnSrGa}_3\text{O}_7$ 系材料と $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 系材料の合成および導電特性の評価

固相法により合成した $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ についてX線回折測定による相の同定を行った。その結果、希土類としてLaを用いた $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ においては、 $x=0.5$ まではメリライト型構造の単一相が得られた。また、組成分析を行った結果、La: Sr: Gaの組成比は仕込組成と概ね一致していることが確認された。これらの試料の導電特性を評価するため、交流2端子法により導電率の温度依存性と酸素分圧依存性を測定した。その結果、 $x=0.5$ までは $\text{La}^{3+}$ の置換量 $x$ が増加するにつれて導電率が向上することが確認された。また、測定を実施した酸素分圧範囲内において、イオン伝導性(酸化物イオン伝導性)が支配的であることが確認された。さらに、Gaの一部をAlで置換した $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7+x/2}$ も合成し、導電特性を評価したが、Al置換により

導電率の低下が見られた。

同じメリライト型構造を有する  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  系材料にも着目し、Sr をアルカリ金属 (Na あるいは Li) により置換した  $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$ ) を固相法により合成した。このとき焼成温度・時間を変化させることにより、単一相となる組成範囲を検討した。その結果、Na 置換体の方が単一相を合成しやすく、Na の固溶限は  $x=0.35$  付近であることが示唆された。これらの試料について、置換するアルカリ金属の種類および置換量が導電率に及ぼす影響を検討した結果、Na 置換体の導電率が最も高く、単一相となる組成範囲においては置換量が増加するにつれて導電率が高くなることがわかった。また、比較的良好な導電特性を示した Na 置換体について、導電率の酸素・水蒸気分圧依存性と酸素濃淡電池の起電力測定を行った結果、酸化物イオン伝導性を示すことが示唆された。

これらの  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  系材料と  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  系材料について結晶構造に関する詳細な知見を得るため、中性子および放射光 X 線回折測定を行い、ブラッグ反射を用いた結晶構造の精密化 (リートベルト解析) と最大エントロピー法による原子核・電子密度分布の可視化を行った。その結果、 $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$  については、電荷担体となる格子間酸素は  $\text{GaO}_4$  四面体が形成する層の隙間に存在していることが確認され、その平均位置を決定することに成功した。さらに、第一原理分子動力学計算を行った結果、 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  系材料においては、組成によらず酸化物イオンが  $\text{GaO}_4$  四面体層を伝導することが示唆された。

一方、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{7-x/2}$  については実験的手法のみでは酸素空孔の位置を決定することが困難であったが、第一原理計算の援用により酸素空孔の位置とその周辺の構造変化に関する知見が得られた。

## (2) $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 系材料の欠陥構造解析

本研究では、最も優れた酸化物イオン伝導性を示した  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_3\text{O}_{7.25}$  に特に着目し、電荷担体となる格子間酸素の分布とその周辺の局所環境 (欠陥構造) を明らかにするため、2 体分布関数 (PDF) の解析による周期性のない構造 (欠陥構造) の検討を行った。また、Ga の一部を異元素で置換した物質についても、同様の検討を行った。

格子間酸素の分布とその周辺の環境を詳細に調べるため、中性子全散乱測定により得られたデータを規格化し、構造因子  $S(Q)$  を取得した。また、PDF に相当する実空間データを得るため、 $S(Q)$  の逆フーリエ変換により還元 2 体分布関数  $G(r)$  を導出し、欠陥構造の解析に用いた。なお、欠陥構造の情報を含む 3 次元原子配列を得るため、リートベルト法により精密化した単位格子を拡張したスーパーセルを作成し、 $S_{\text{box}}(Q)$ 、 $G(r)$ 、ブラッグ反射を同時に満たす原子配列を RMC 法によりシミュレートした。なお、 $S_{\text{box}}(Q)$  は実験により

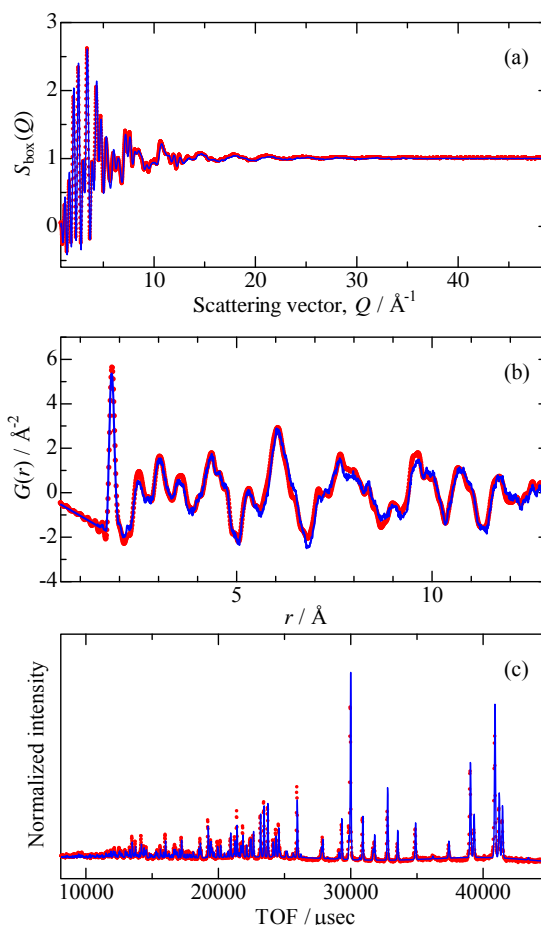


図 1 RMC 法によるシミュレーションの結果。赤い点は中性子回折・全散乱測定により得られた実験値、青線はシミュレーション結果を示す: (a)  $S_{\text{box}}(Q)$ , (b)  $G(r)$ , (c) ブラッグ反射。

得られた  $S(Q)$  をセルサイズを考慮して変換したものである。図 1 に RMC 法により得られた各データの計算結果を、図 2 に得られた原子配列を示す。なお、格子間酸素の分布は、中性子の干渉性散乱長が零の仮想原子と位置交換することにより最適化した。これらの図からわかるように、RMC 法を適用することによって各実験データを再現する原子配列モデルの構築に成功した。得られた原子配列から格子間酸素を抽出し、その周辺の局所環境を検討した結果、格子間酸素は結晶中にランダムに分布しているのではなく、図 2(b) に示すように  $\text{Sr}^{2+}$  よりも  $\text{La}^{3+}$  の近傍に存在しやすいことが示唆された。このような傾向は、実効的に負の電荷をもつ格子間酸素が実効的な正電荷をもつ La に補足されやすいことを意味している。なお、 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_3\text{O}_{7.25}$  において  $\text{La}^{3+}$  と  $\text{Sr}^{2+}$  は結晶学的に同じ席を占有するため、このような情報は通常のブラッグ反射のみを用いた解析では明確にならない。したがって、PDF を用いた RMC 解析が、欠陥構造の解明に極めて有効であることが実証された。

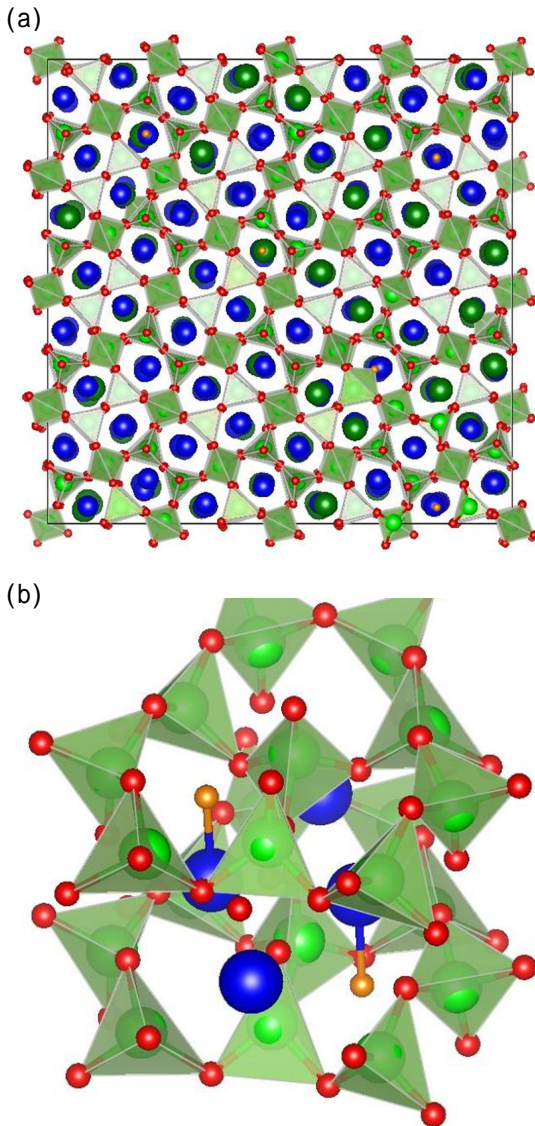


図2 RMC法により得られた(a)  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_3\text{O}_{7.25}$  の原子配列と(b)格子間酸素周辺の局所環境。青, La; 濃緑, Sr; 黄緑, Ga; 赤, O; 橙, 格子間に欠陥として導入された酸素。

以上に示した実験的手法による欠陥構造の解析は、国内外問わず研究例が極めて少なく、無機材料の分野において学術的に高く評価されている。また、多くの機能性酸化物では部分置換等により欠陥が導入されているため、今回適用した解析手法は極めて汎用性が高い。現在は、新たな物質の欠陥構造解析にも着手している。

さらに、本研究では解析精度の向上のため、RMC法と第一原理計算による構造緩和の併用も実施した。その結果、Gaの一部をAlで置換した  $\text{LaSr}(\text{Ga}, \text{Al})_3\text{O}_7$  についてGaとAl周辺の局所環境を区別することに成功した。本研究により  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$  の酸化物イオン伝導性は、Al置換により低下することが明らかになっているが、その原因の解明と材料設計へのフィードバックについては、現在検討を進めている。

#### <引用文献>

- 1) X. Kuang, et al., *Nature Materials*, **7**, 498 (2008).
- 2) N. Kitamura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **123**, 637-642 (2015).

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計7件)

北村 尚斗、量子ビームを用いたイオン伝導性結晶における非周期・欠陥構造の可視化、第385回電池技術委員会、2017年2月7日、千里ライフサイエンスセンター(大阪府豊中市)

北村 尚斗、政家 弘樹、石田 直哉、井手本 康、 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 系酸化物イオン伝導体の欠陥分布シミュレーション、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、2016年9月7日、広島大学(広島県東広島市)

北村 尚斗、井手本 康、中性子・放射光X線全散乱測定による結晶性酸化物の欠陥分布シミュレーション、粉体粉末冶金協会平成28年度春季大会、2016年5月25日、京都工芸繊維大学(京都府京都市)

Naoto Kitamura, Defect-Structure Analysis of Lanthanum-Containing Oxides with Oxide-Ion Conduction by Reverse Monte Carlo Simulation, Rare Earths 2016, 2016年6月7日、北海道大学(北海道札幌市)

宇野 弘樹、北村 尚斗、石田 直哉、井手本 康、理論計算と全散乱測定によるメリライト型酸化物イオン伝導体の構造解析、日本セラミックス協会2016年年会、2016年3月14日、早稲田大学(東京都新宿区)

宇野 弘樹、北村 尚斗、石田 直哉、井手本 康、理論計算と中性子・放射光X線を用いた  $(\text{Sr}, \text{Na})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  系イオン伝導体の平均・局所構造解析、第41回固体イオニクス討論会、2015年11月27日、北海道大学(北海道札幌市)

宇野 弘樹、北村 尚斗、石田 直哉、井手本 康、理論計算と回折実験による  $(\text{Sr}, \text{Na})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  の酸化物イオン伝導機構の検討、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、2015年9月16日、富山大学(富山県富山市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rs.noda.tus.ac.jp/idemoto/member/kitamura/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

北村 尚斗 (KITAMURA, Naoto)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号：10453812