

令和元年6月4日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06784

研究課題名(和文)中性子回折による電池材料中のイオン拡散と局所乱れの相関の解明

研究課題名(英文) Study on local structural distortion affecting ion diffusion in fuel cell-battery materials by neutron diffraction

研究代表者

井川 直樹 (IGAWA, Naoki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：60354833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池材料用固体電解質・BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75}について、中性子回折/リートベルト法にて平均構造を、中性子原子対相関関数解析法にて局所構造を解析し、両者を比較することで局所的な構造乱れを検討した。原子間距離6 Å以上では、平均構造と同じ空間群・Pm-3mの立方晶であるが、6 Å以下の局所範囲では、空間群P4/mmmの正方晶構造に良い一致を示し、また、Baや酸素の理想結晶位置からの変位が見られた。正方晶化度やBa、酸素の変位量は、原子間距離の増加に伴って緩和され、約10 Åになると平均構造と一致することを明らかにするなど、本課題によって結晶乱れを解析することが可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中性子が有する軽元素探知能力を活かし、さらにリートベルト/MEM法と結晶原子対相関関数解析法を併用して、これまで解析が困難であった燃料電池材料中の局所的な結晶乱れを明らかにしたことは、燃料電池材料中のイオン伝導と結晶乱れの関係を解明する上での貴重な一歩と言える。本手法を通して、今後の燃料電池材料の性能向上を目指した材料設計に大きな貢献をもたらすものと期待できる。さらに、本電池材料に限らず水素やLiなどの軽元素が関与する多くの機能材料についても、それらのイオンに起因する機能発現現象を解明するための有効な解析手段となると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Proton conductor, BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75} as a solid-state electrolyte for fuel cell was analyzed by neutron diffraction / Rietveld method to obtain the average crystal structure, and analyzed by neutron atomic pair correlation function (PDF) analysis method to obtain the local structure. We estimated the local structural distortion by comparing those two structures. The PDF indicated that this material can be fitted well by the structural model with a tetragonal phase, P4/mmm from the original-cubic structure and displacements of Ba and oxygen from their ideal sites were observed below the maximum distance between a pair of atoms, r_{max} of 0.6 nm, and as r_{max} increases, those distortion are released and that structure changes to the original-cubic structure. As mentioned above, it became possible to analyze crystal distortion using the neutron diffraction through this subject.

研究分野：中性子回折

キーワード：燃料電池材料 局所乱れ 結晶構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

喫緊の課題となっている地球温暖化防止に関する対策として、また、東京電力福島第一原子力発電所の事故を契機とした脱原子力発電対策として、太陽電池を始めとしたクリーンエネルギー源の活用への期待が高まってきている。燃料電池やリチウムイオン二次電池は、クリーンエネルギー源と組合せて活用することで、クリーンエネルギー社会の構築に期待されている。家庭用燃料電池、燃料電池車やハイブリット車の開発などに見られるように、燃料電池やリチウムイオン二次電池はその利用が広まってきているが、これらをさらに普及させるためには、小型化、高出力化、高寿命化、高信頼性といった性能や利便性の向上が求められている。

2. 研究の目的

研究代表者らがこれまでに行ってきたリートベルト解析法/最大エントロピー(MEM)法併用による構造解析を進展させ、中性子が有する水素や酸素などの軽元素探知能力を活かし、さらにリートベルト/MEM法と結晶原子対相関関数(PDF)法を併用して、これまで解析が困難であった燃料電池材料中の結晶乱れと伝導経路の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

燃料電池用の固体電解質材料について、出発原料や合成温度/時間、雰囲気などの合成条件の最適化を行った。合成した試料について、X線回折実験、粉末中性子回折実験を行い、試料のキャラクタリゼーションを実施した。これらのデータについて、リートベルト/MEM法によって電解質材料の平均結晶構造を解析した。さらに中性子回折実験データに対して、PDF法を組み合わせることで解析することにより、電池材料中の局所的な結晶構造の乱れを調べた。

4. 研究成果

燃料電池用プロトン伝導性固体電解質材料の候補の一つである $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 酸化物について、固相反応法による合成実験を行い、出発原料や合成温度/時間、雰囲気などの合成条件を最適化した。また、合成して得られた試料中に H_2O 蒸気を接触させることで、材料中に水素を導入した。その結果の例として、水素導入前後の X 線回折パターンを示す(図 1)。図 1-a)から明らかなように、中性子線を用いた精密な MEM 解析や PDF 解析のために重要な、不純物のない高品質な単相粉末試料の合成に成功した。また、図 1-b)に示すように、回折線の高角度側へのシフトによって格子定数の増加が確認されたことから、材料中に水素が導入できたことが分かる。

図 2 には J-PARC センターの中性子回折装置・iMATERIA(茨城県材料構造解析装置)によって中性子散乱実験を行い、さらに PDF 解析することによって得た、 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の原子対相関関数・ $G(r)$ を示す。水素導入によって $G(r)$ プロファイルが、原子間距離 r に対して、高 r 側へシフトしていることから、水素導入によって格子が増大していることが確認できた。また、水素導入後に幾つかの原子対相関ピークのブロード化が見られるこ

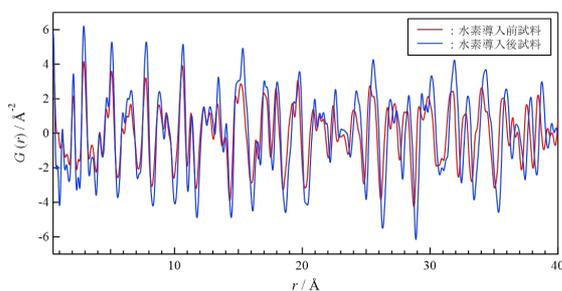


図 2 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の水素導入前後の中性子原子対相関関数・ $G(r)$ のパターン変化

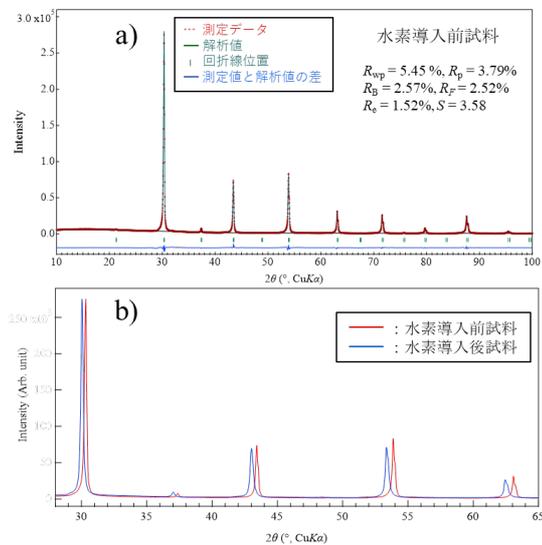


図 1 プロトン伝導性固体電解質・ $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の a) X 線回折パターンおよびリートベルト解析結果と b) 水素導入前後の X 線回折パターン変化

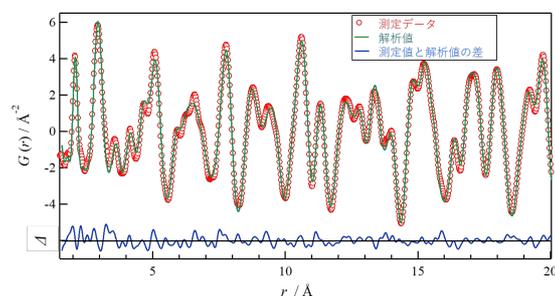


図 3 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の中性子結晶 PDF 解析結果

とから、局所構造の乱れが増大していることが示唆される。

これまでの研究によって、 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の平均結晶構造は、空間群 $Pm-3m$ の立方晶である。本材料の局所構造を調べるため、 $1.5 < r < 20$ の原子間距離範囲について、平均結晶構造 $Pm-3m$ を基に結晶 PDF 解析を行った結果を図3に示す。本解析での信頼度因子 R_w は $R_w = 0.129$ であり、測定データと解析値は比較的良い一致を示している。一方、解析における r の範囲を短距離側に狭めていくと、 R_w は一様に増加していくことが分かった(図4)。

この傾向を解明するため、本研究では本材料の局所的な結晶モデルとして、 c 軸方向へ歪んだ、空間群 $P4/mmm$ の正方晶モデルを提案した。本モデルと平均結晶モデルについて、特に $1.5 < r < 5.6$ の局所範囲で比較した結果を図5に示す。 $P4/mmm$ によって、特に $r=2.07$ 、 4.65 、 5.08 付近のピークのフィッティングに改善がみられている。図6には、本来の平均結晶構造から c 軸方向への歪みを評価した、格子定数 a および c 、正方晶化度 (= a/c) について、 r の範囲を $1.5 < r < r_{\max}$ において最大原子間距離 r_{\max} を変化させた時の変化について示す。格子定数 a は r_{\max} が増加するに従って増加し、 r_{\max} がおよそ 10 以上で平均構造の格子定数に漸近する。一方、格子定数 c は r_{\max} の増加によって減少し、 r_{\max} がおよそ 10 以上で平均構造の格子定数に漸近する。正方晶化度は r_{\max} の増加に従って増加し、 r_{\max} がおよそ 10 以上ではほぼ 1.0 となり、本来の平均構造へと漸近することが分かった。図7には、正方晶 $P4/mmm$ として解析した局所構造について、Ba と酸素の理想的結晶位置からの変位量を求めた結果を示す。Ba は r_{\max} の増加に従って、その変位が徐々に小さくなること、また、酸素は r_{\max} の増加に従ってその変位は拡大し、 r_{\max} がおよそ 10 以上では、その変位量は 0.03 でほぼ一定値を示すことが分かった。これらのことから、本材料の局所構造は原子間距離が短いほど乱れが大きいが、 r_{\max} の増加に従って徐々にそれらは緩和され、 r_{\max} が 10 以上では、平均結晶構造まで緩和されることが明らかとなった。

以上のように、本課題を通して得られた、中性子回折を用いた本手法によってイオン拡散を持つ電池材料の局所結晶乱れ(図8)を解析することが可能になった。

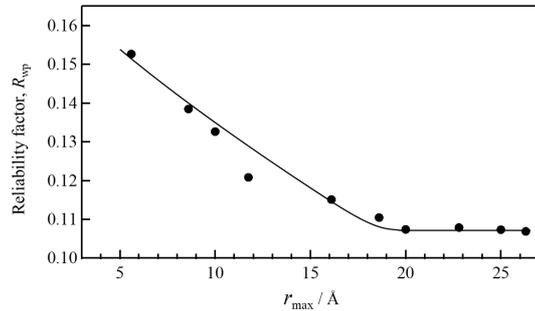


図4 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の中性子結晶 PDF 解析に係る R_w の原子間距離 r_{\max} 依存性

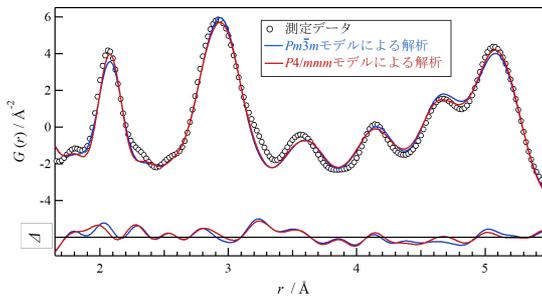


図5 空間群 $Pm-3m$ および $P4/mmm$ による $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の中性子結晶 PDF 解析結果

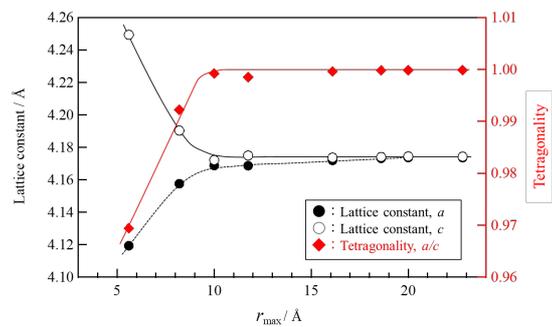


図6 空間群 $P4/mmm$ を用いて中性子結晶 PDF 解析した $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の格子定数および正方晶化度の r_{\max} 依存性

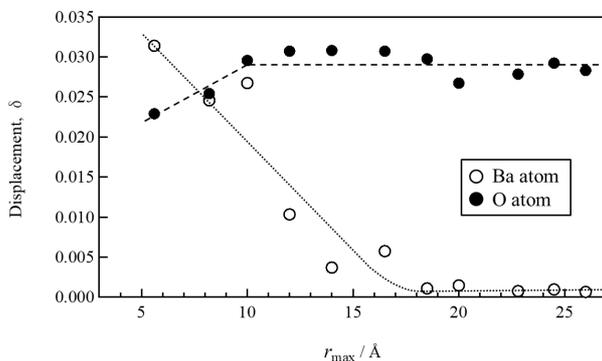


図7 空間群 $P4/mmm$ を用いて中性子結晶 PDF 解析した $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の原子の変位量の r_{\max} 依存性

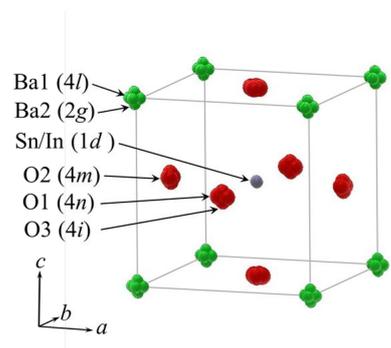


図8 中性子結晶 PDF 解析して得られた $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の局所構造 (空間群 $P4/mmm$)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

M. Saeki, D. Tatsumura, T. Yomogida, T. Taguchi, T. Tsuji, H. Saitoh, H. Ohba, In situ time-resolved XAFS studies on laser-induced particle formation of palladium metal in an aqueous/EtOH solution, J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. 123, 2019, pp. 817-824

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09532

N. Igawa, K. Kodama, T. Taguchi, Y. Yoshida, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, Local disorder in proton conductor $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ analyzed by neutron diffraction/ atomic pair distribution function, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, Vol. 43, 2018, pp. 329-332

<https://doi.org/10.14723/tmrsj.43.329>

M. Ishikado, S. Shamoto, K. Kodama, R. Kajimoto, M. Nakamura, T. Hong, H. Mutka, High-energy spin fluctuation in low- T_c iron-based superconductor $\text{LaFeO}_{0.9}$, Scientific Reports, 査読有, Vol. 8, 2018, 16343

<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-33878-x>

T. Taguchi, S. Yamamoto, H. Ohba, Ion irradiation-induced novel microstructural change in silicon carbide nanotubes, Acta Materialia, 査読有, 2018, pp. 154, 90-99

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.030>

秋田 貢一, 中谷 隼人, 荻原 慎二, 菖蒲 敬久, 城 鮎美, 井川 直樹, 下条 豊, 放射光 X 線回折による CFRP/Ti 積層板の Ti 層におけるひずみ測定, SPring-8 利用研究成果集, 査読有, Vol. 6, 2018, pp. 105-108

<http://doi.org/10.18957/rr.6.1.105>

Xianglian, W. Bao, T. Guo, P. Li, T. Sakuma, N. Igawa, Inter atomic force constants of $\beta\text{-PbF}_2$ from diffuse neutron scattering measurement, Inter. J. Innovation in Sci. and Math., 査読有, Vol. 5, 2017, pp. 65-167

K. Kodama, K. Ikeda, M. Isobe, H. Takeda, M. Ito, Y. Ueda, S. Shamoto, T. Otomo, Local structural analysis of half-metallic ferromagnet CrO_2 , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 85, 2016, 094709

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.094709>

〔学会発表〕(計12件)

N. Igawa, K. Kodama, T. Taguchi, T. Tsuji, D. Matsumura, K. Yoshii, Local structure of $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ as electrolyte for solid oxide fuel cell analyzed by EXAFS and neutron powder diffraction, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 2018

樹神 克明, 本田 孝志, 池田 一貴, 社本 真一, 大友 李哉, J-PARC 高強度全散乱装置 NOVA を用いた磁気 PDF 解析法の開発, 日本中性子科学会第 18 回年会, 2018

田口 富嗣, 山本 春也, 大場 弘則, Ion irradiation-induced novel microstructural change in SiC nanotubes, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 2018

田口 富嗣, 山本 春也, 大場 弘則, イオン照射 TEM その場観察法による SiC ナノチューブの微細組織変化, 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会, 2018

N. Igawa, K. Kodama, T. Taguchi, Y. Yoshida, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, Local disorder in proton conductor $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ analyzed by neutron diffraction/ atomic pair distribution function, 15th Inter. Conf. on Advanced Materials, 2017

T. Taguchi, S. Yamamoto, H. Ohba, Synthesis of new-structured carbon nanomaterials inside silicon carbide nanotubes by ion irradiation-induced changes, 15th Inter. Conf. on Advanced Materials, 2017

K. Kodama, M. Ishigaki, K. Ikeda, S. Shamoto, T. Otomo, Local structural analysis on the parent compound of iron-based superconductor PrFeAsO by atomic distribution function, 15th Inter. Conf. on Advanced Materials, 2017

A. Horie, Y. Yasui, T. Igarashi, T. D. Yamamoto, K. Misawa, I. Terasaki, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, N. Igawa, Magnetic and crystal structure of $\text{Ba}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_9$, 62nd Annual Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, 2017

Y. Yasui, T. Miyamoto, S. Kore, I. Terasaki, M. Akaki, M. Hagowara, T. Matsukawa, Y. Yoshida, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, N. Igawa, Magnetic properties of $R\text{CrTiO}_5$ (R =Rare Earth Elements), Inter. Conf. on Strongly Correlated Electron Systems, 2017

井川 直樹, 樹神 克明, 田口 富嗣, 吉田 幸彦, 松川 健, 星川 晃範, 石垣 徹, 中性子回折法を用いた燃料電池用固体電解質 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の平均および局所構造解析, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 2016

猿渡 康治, 長崎 正雅, 樹神 克明, 井川 直樹, 石垣 徹, 結晶 PDF 解析及び MEM 解析を用いたプロトン伝導性酸化物 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ の構造解析, 日本中性子科学会第 16 回年会, 2016

安井 幸夫, 藤村 明央, 大森 喜由, 井川 直樹, 松川 健, 吉田 幸彦, 星川 晃範, 石垣 徹, フラストレートした一次元量子スピン系 $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の磁気構造, 日本中性子科学会第 16 回年会, 2016

〔その他〕
ホームページ等
<http://msrc.jaea.go.jp>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：樹神 克明
ローマ字氏名：KODAMA, Katsuaki
所属研究機関名：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
部局名：原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター
職名：研究主幹
研究者番号(8桁)：10313115

研究分担者氏名：田口 富嗣
ローマ字氏名：TAGUCHI, Tomitsugu
所属研究機関名：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
部局名：高崎量子応用研究所 東海量子ビーム応用研究センター
職名：上席研究員(定常)
研究者番号(8桁)：50354832

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。