

令和元年6月10日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14815

研究課題名(和文) 原子間ポテンシャルを用いた全散乱解析による機能性酸化物の欠陥構造の可視化

研究課題名(英文) Visualization of defect structure in functional oxide by total scattering analysis using interatomic potential

研究代表者

北村 尚斗 (Kitamura, Naoto)

東京理科大学・理工学部先端化学科・講師

研究者番号：10453812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)： 固体酸化物型燃料電池への応用が期待されている電解質に着目し、その原子配列と酸化物イオン伝導性の関係を解明するため、原子間ポテンシャルを用いた逆モンテカルロモデリングにより全散乱測定データを解析した。その結果、ランタンシリケートをはじめとする酸化物イオン伝導体について、結晶中に存在する欠陥(空孔や置換種)の分布とその周辺の局所構造の解明に成功し、導電特性に及ぼす影響が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物型燃料電池は低環境負荷の発電システムとして注目されているが、その幅広い普及のためには、既存の物質よりも優れた酸化物イオン伝導性を示す物質の創製が必要である。本研究では新しい原子配列の解析手法を確立し、酸化物イオン伝導性を向上させるための方針を検討した。近年の燃料電池に対する需要を考慮すると、本研究で得られた成果は学術的・社会的に重要である。

研究成果の概要(英文)： To reveal relationship between atomic configurations and oxide-ion conduction properties in solid electrolytes for a solid oxide fuel cell, total scattering data of the electrolytes were analyzed by a reverse Monte Carlo modeling using interatomic potentials. As a result, this study could obtain detailed information on distributions of defects (vacancy and substituent elements) and local structures around the defects in oxide-ion conductors such as lanthanum silicates, and then clarify effects of the defect structures on the ionic conduction properties.

研究分野：固体化学

キーワード：2体分布関数 格子欠陥 酸化物イオン伝導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

無機酸化物の結晶は、結晶中に欠陥を導入することによって優れた機能を発現する場合があります。例えば電気化学分野では、異原子置換等により酸素空孔、格子間酸化物イオン・プロトンを導入した無機結晶が、固体酸化物型燃料電池（SOFC）に応用されている。したがって、結晶中における欠陥（置換種や伝導イオン）の分布とその周辺の局所構造を明らかにすることは、SOFCをはじめとする電気化学デバイスの高機能化には必要不可欠である。

このような背景から、イオン伝導性を示す結晶の原子配列に注目した研究は国内外を問わず極めて多く、特にX線回折図形に現れるBragg反射を用いた結晶構造の精密化が精力的に行われている。しかし、機能と密接に関係している欠陥構造には周期性（並進対称性）が無い場合、結晶構造の周期性のみを反映するBragg反射を用いた解析では、材料開発をするにあたって十分な知見が得られない場合が多い。

このような問題を解決するため、我々は中性子・放射光X線全散乱測定により得られる2体分布関数 $g(r)$ （Pair Distribution Function: PDF）に注目してきた。PDFは「任意の原子を原点として、距離 r だけ離れた位置に他の原子が存在する確率」を表しており、その解析によって欠陥構造のように周期性のない構造に関する知見を得ることが可能である。しかし、PDFのみの情報から、実際の3次元原子配列を決定することは一般的に困難である。そこで、我々はPDFとBragg反射を同時に用いた逆モンテカルロ（Reverse Monte Carlo: RMC）モデリングに取り組んできた。RMCモデリングとは、原子位置をランダムに移動あるいは交換することにより、種々の実験データを再現する3次元原子配列を得る手法である。これにより、いくつかの物質について、結晶中における欠陥の3次元分布とその周辺の局所構造の解明に成功してきた。しかし、この手法を様々な物質に適用するにあたって問題点が残されている。それは、RMCモデリングではランダムに原子位置を移動・交換するため、意味のない3次元原子配列が得られる可能性があることである。

2. 研究の目的

本研究では、RMCモデリングにおける上記の問題を解決することを目的として、RMCモデリングに新たに原子間ポテンシャルを導入した。原子間ポテンシャルを第一原理計算により構築し、RMC法と第一原理計算を併用した新規解析法の確立とその有効性の実証を目指した。これにより、従来評価することが困難であった欠陥構造を解明できれば、原子配列と機能の関係がより明確になる。

研究対象とする物質は、近年の社会的需要を考慮し、主にSOFCの電解質材料として用いられるアパタイト型構造の $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+8}$ 系酸化物イオン伝導体とした。さらに、本解析手法の有効性を多くの物質について検証するため、他の酸化物イオン伝導性を示す酸化物にも展開した。これにより、従来の結晶構造解析では明確にできなかった欠陥構造と酸化物イオン伝導性の相関関係を明らかにし、SOFCの新規電解質材料を創製するための設計指針の確立を試みた。

3. 研究の方法

本研究で対象とする $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+8}$ をはじめとする酸化物イオン伝導体を、通常の固相法あるいは水熱法で合成した。得られた試料の金属成分の組成をICP発光分光分析により確認した。また、焼結性をアルキメデス法による密度測定と電子顕微鏡観察により評価した。焼結体のイオン伝導性を検討するため、で交流2端子法により導電率を測定した。さらに、RMCモデリングによる欠陥構造の解析に先立ち、酸化物イオン伝導体の母構造（いわゆる結晶構造）を決定するため、Bragg反射を用いたRietveld解析を行った。本研究では酸化物イオン伝導体に注目しているため、軽元素である酸素の位置の検出に有効な中性子源あるいは高輝度の放射光X線源を用いて回折図形を測定し、これらを用いて解析を行った。

RMCモデリングに用いる実験データを得るため、中性子・放射光X線全散乱測定を実施し、全散乱データをFaber-Ziman型の構造因子 $S(Q)$ と簡約2体分布関数 $G(r)$ に変換した。これらのデータとBragg反射を併用してRMCモデリングを行い(RMCProfile)、周期性のある母構造と周期性のない欠陥構造（伝導イオンや置換種の分布）を同時に決定した。既述のとおり、RMCモデリングでは意味のない原子配列が得られることがあるため、第一原理計算により原子間ポテンシャルを構築し、RMCモデリングに適用した。例えば $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の場合、Si-Oの原子間ポテンシャルを作成するため、石英の結晶について格子定数を変えながらエネルギー計算を行い、その結合のエネルギーを見積もった。他の原子対に対しても同様の手法で原子間ポテンシャルを算出した。さらに、得られた構造を用いた第一原理計算(CP2K)により、状態密度、電子密度分布から見積もられる各イオンの実効的な価数と化学結合の評価を行った。これにより、原子配列と電子構造、酸化物イオン伝導性の関係について、より深い知見の取得を試みた。

以上のような欠陥構造の可視化とそれに基づく理論解析に基づき、 $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+8}$ 系酸化物イオン伝導体における原子配列・電子構造・イオン伝導性の相関関係を検討した。また、同様の手法を、酸化物イオン伝導性を有する $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系材料などにも適用し、欠陥構造の観点から酸化物イオン伝導機構の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 原子間ポテンシャルを適用したランタンシリケート $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の原子配列モデリング

粉末 X 線回折測定より、水熱法により合成した $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ は La 空孔が存在するアパタイト型構造の単一相であることを確認した。また、ICP 発光分光分析により La:Si 比が制御されていることがわかった。得られた試料について導電特性の評価を行い、酸化物イオン伝導性を示すことを確認した。

酸化物イオン伝導性と欠陥構造 (La 空孔の分布と周辺の局所構造) の関係を明らかにするため、原子配列を詳細に検討した。最初に、 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ について Bragg 反射を用いたリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した (空間群 $P6_3/m$)。得られた単位格子を $3 \times 3 \times 4$ に拡張して 1512 原子からなるスーパーセルを作成し、中性子・放射光 X 線全散乱測定により得られた $S(Q)$ 、 $G(r)$ と Bragg 反射を用いた RMC モデリングを実施した。このとき、Si-O 間については第一原理計算により求めた原子間ポテンシャルを適用し、結晶中における La 空孔の分布は、散乱能を持たない仮想原子と La の位置を交換することにより最適化した。その結果、図 1 に示すようにすべての実験データを再現する原子配列の取得に成功した。つまり、図 1(e) に示す原子配列が周期性を持たない欠陥構造に関する情報を含んでいる。まず、本物質における酸化物イオンの挙動を明らかにするため、複数の原子配列からその伝導経路を検討した。得られた結果を図 2 に示す。既報のとおり c 軸方向に酸化物イオンの伝導経路が存在することが RMC モデリングによっても示された。また、本物質に存在する La 空孔周辺の体積は La 周辺よりも増大しており、このような変化により酸化物イオンの伝導経路が局所的に狭くなっていることが明らかになった。過去の研究において La 空孔の減少により酸化物イオン伝導性の改善が報告されているが、このような La 空孔周辺の局所構造 (欠陥構造) が伝導性を低下させた一因と考えられる。

(2) ランタンシリケートの原子配列と電子構造に及ぼす部分置換の影響

ランタンシリケートにおける原子配列と酸化物イオン伝導性の関係に部分置換が及ぼす影響を明らかにするため、 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26-\delta}$ (M : Al, Mg) を水熱法により合成した。粉末 X 線回折測定によって相の同定を行った結果、置換量を制御することにより単一相が得られることがわかった。これらの試料について導電率を測定した結果、Si を部分置換することにより、酸化物イオン伝導性が向上することが確認できた。

Si サイトへの部分置換が欠陥構造に及ぼす影響を明らかにするため、 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{5.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_{26-\delta}$ についても通常の Bragg 反射を用いた結晶構造解析を行った後、RMC モデリングによる原子配列の検討を行った。なお、Al 置換体については第一原理計算により Al-O 間の原子間ポテンシャルも作成し、解析に適用した。Si と Al の分布については原子位置の交換により最適化した。得られた原子配列における部分 2 体分布関数を図 3 に示す。この図から明らかのように、

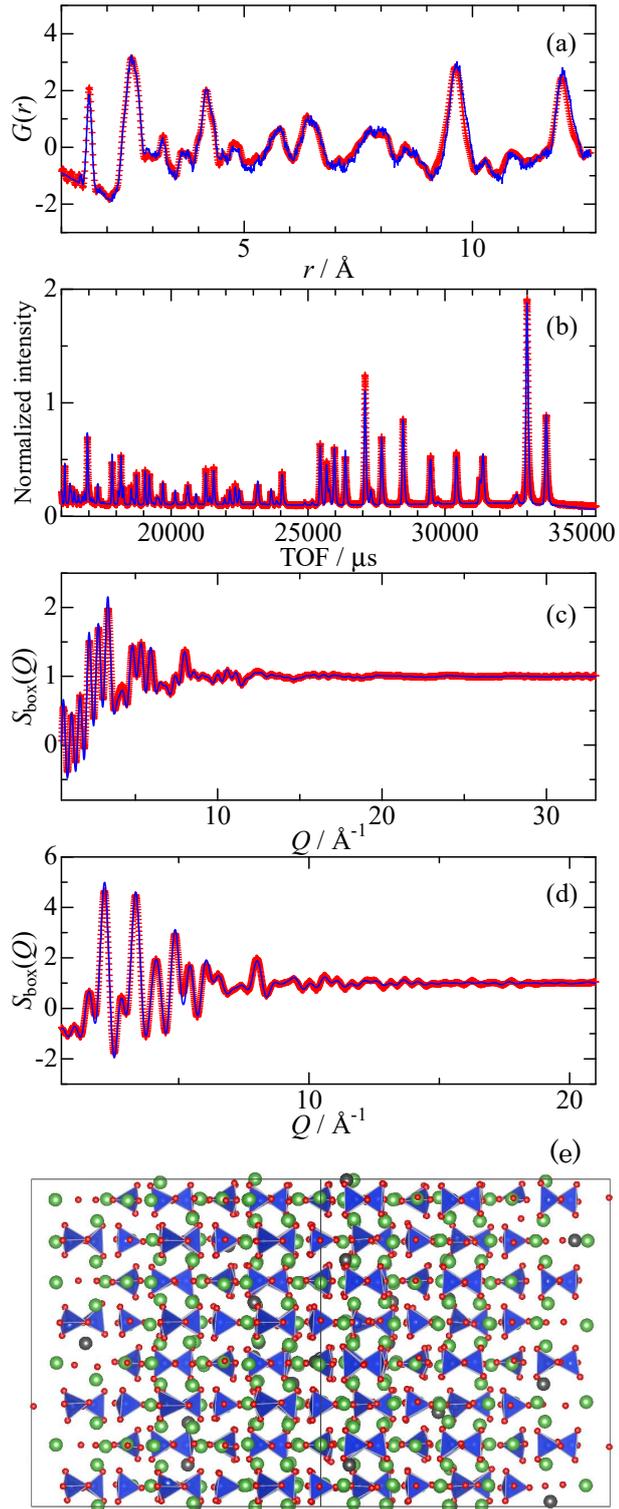


図 1 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の (a) 中性子 $G(r)$ 、(b) 中性子 Bragg 反射、(c) 中性子 $S_{\text{box}}(Q)$ 、(d) X 線 $S_{\text{box}}(Q)$ 。赤いマークと青線はそれぞれ実験値と RMC のデータ。(e) 得られた原子配列。

これらの試料について導電率を測定した結果、Si を部分置換することにより、酸化物イオン伝導性が向上することが確認できた。

結晶構造において同じサイトを占有する Si と Al 周辺の局所構造（周期性のない構造）を区別することに成功した。したがって、原子間ポテンシャルを用いた RMC モデリングが、部分置換の効果を議論する際に有効であることが実証された。さらに、Al 周辺の酸化イオンの分布を詳細に検討した結果、Al 周辺では酸化イオンが伝導しやすくなっていることが示唆された。また、RMC モデリングにより得られた原子配列を用いて第一原理計算を行った結果、Al-O 結合は Si-O 結合に比べて弱く、このような電子構造の変化が酸化イオンの挙動に影響を及ぼしていることが明らかになった。

これまでの解析は室温で測定した全散乱データを用いていたが、本物質は高温で顕著な酸化イオン伝導性を示すため、600°C で放射光 X 線全散乱測定を実施した。室温と 600°C の動径分布関数を比較した結果、温度が高くなると Si および Al の第 1 配位圏の構造に特に顕著な変化が見られた。このような変化は、上記で議論した Al 周辺の局所構造が酸化イオン伝導性に重要な役割を担っていることを指示している。

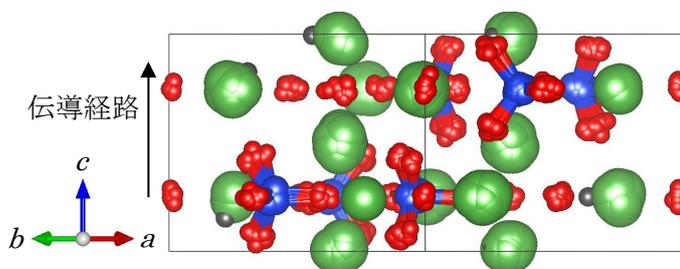


図 2 RMC モデリングにより検討した酸化イオンの伝導経路 (La, 緑; La 空孔, 灰色; Si, 青; O, 赤)。

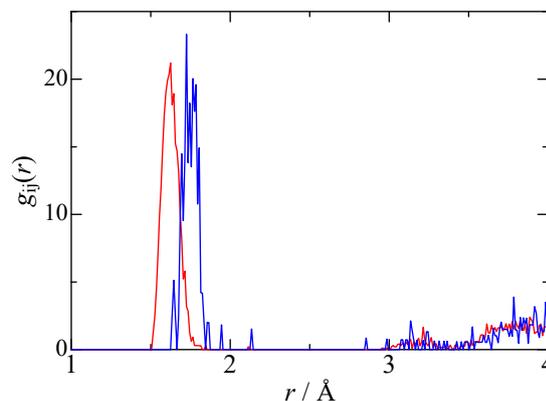


図 3 Si-O (赤) と Al-O (青) の部分 2 体分布関数。

(3) 他の酸化イオン伝導体への展開

RMC モデリングによる欠陥構造解析の有効性を他の酸化イオン伝導体でも実証するため、ペロブスカイト型構造の $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系酸化イオン伝導体についても同様の解析を行った。なお、本系ではカチオンの欠損を導入することにより酸素空孔が生成し、その空孔を介して酸化イオン伝導性を示すことが報告されているため、本研究では母体となる $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ と、この物質の Bi 欠損体 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.45}\text{TiO}_{2.925}$ を対象とした。Bi 欠損体の酸化イオン伝導性は導電率測定により評価した。

ペロブスカイト型構造では Na と Bi は同じサイトを占有するため、通常の Bragg 反射を用いた結晶構造解析ではその周辺の構造は区別できない。そこで、全散乱データを用いた RMC モデリングによる原子配列の検討を行った。その結果、RMC モデリングにより得られた Na-O と Bi-O の部分 2 体分布関数において明確な相違が見られ、Bi の位置は結晶構造解析から得られる平均位置よりも大きく変位し、その周辺が歪んでいることが示唆された。得られた原子配列を $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ と比較した結果、カチオン空孔周辺では歪みがさらに大きく、その周辺の体積が Na および Bi 周辺よりも増大していることが明らかになった。このようなカチオン空孔周辺の局所構造の変化は酸化イオン伝導に悪影響を及ぼすと考えられる。そこで、カチオン空孔が存在しない $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$ 系酸化イオン伝導体を合成した結果、酸化イオン伝導性の向上に成功した。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 8 件)

- ①上原 卓也, 北村 尚斗, 石田 直哉, 井手本 康, ランタンシリケート系酸化イオン伝導体の Si サイト置換と平均・局所構造解析, 日本セラミックス協会 2019 年年会, 2019.
- ②Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto, Local Structures of Crystalline Ionic Conductors Used for Electrochemical Devices, THERMEC' 2018, 2018. (Keynote)
- ③Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto, High-throughput modelling of defect structures of oxide-ion conductors, 10th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology, 2018.
- ④ Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto, Local Structure Analysis on $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Materials with Perovskite Structure, RMC Conference 7, 2018.
- ⑤北村 尚斗, 上原 卓也, 石田 直哉, 井手本 康, $\text{La}_{9.33}(\text{Si}, \text{M})_6\text{O}_{26}$ 系酸化イオン伝導体の平均・局所構造解析, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018.
- ⑥Naoto Kitamura, Defect Structure Modeling of Crystalline Oxide-Ion Conductors by the Pair Distribution Function Analysis, IUMRS-ICA2017, 2017. (招待講演)

[その他]
ホームページ等

<https://www.rs.noda.tus.ac.jp/idemoto1/member/kitamura/index.html>

※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。