

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360318

研究課題名（和文） プラセオジウムニッケル酸化物における巨大酸素透過能の発現機構

研究課題名（英文） Origin of the Large Oxygen Permeability in Praseodymium Nickel Oxides

研究代表者 八島 正知

(Yashima Masatomo)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00239740

研究成果の概要（和文）：ガリウム，ランタンと銅を適当量含むプラセオジウムニッケル酸化物 ( $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$ ) が高い酸素透過率と電子伝導度を有する構造的要因を原子・電子レベルで研究した。高温中性子回折法により、酸化物イオンは、格子間酸素を介して二次元的に移動することがわかった。格子間酸素を介した酸化物イオンの移動が高い酸素透過性の要因である。

研究成果の概要（英文）：Origin of the large oxygen permeability in the doped praseodymium nickel oxide ( $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$ ) has been investigated at atomic and electronic levels. Using the high-temperature neutron diffractometry, we found that the oxide ions in ( $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$ ) diffuse two dimensionally through the interstitial site, which is responsible for the high oxide-ion diffusivity.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2010 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：結晶構造解析、酸素透過能、混合伝導体、電子密度解析、中性子回折

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギーおよび環境分野において、イオン伝導体と混合伝導体の開発がキーになっている。優れた混合伝導体を開発するためには、酸素イオンと電子（またはホール）の両方の伝導度がなぜ高いのか？という構造的要因を解明することが不可欠である。研究代表者は、数多くのイオン伝導体および混合伝導体における可動イオンの拡散経路を、高温中性子・放射光粉末回折実験データの精密解析（最大エントロピー法(MEM)と MEM に基づいたパターンフィッティングによる核・電子密度解析）により、解明してきた。また、第一原理

密度汎関数理論計算によりセラミック材料における電子(ホール)伝導経路を評価してきた。本研究課題では、研究代表者が培ってきた技術を、複雑な結晶構造を有する  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型混合伝導体に対して発展的に応用する。一方、共同研究者の石原教授は、最近、新しい  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型混合伝導体を開発した。この新混合伝導体は従来のランタンガレート系材料より高い酸素透過能を示す。しかしながら、その構造的要因は解明されてはいなかった。

## 2. 研究の目的

本課題は近年、発展が著しい  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型、ドー

ブしたプラセオジウムニッケル酸化物の巨大酸素透過能の発現機構、特に構造的要因を解明することを目的としている。申請代表者が発展させてきた高温構造解析法を、分担者石原教授が開発してきた混合伝導体に応用し、酸素イオンの拡散経路とホールが伝導する経路を回折実験と理論計算を組み合わせで解明する。

### 3. 研究の方法

(Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub>の高温中性子回折プロファイルを測定した。また、PLNCGの対称性と化学結合を調べるために、角度分解能が高い放射光粉末回折実験も行った。得られた回折データをリートベルト法、最大エントロピー法(MEM)、MEMに基づいたパターンフィッティング(MPF)により解析した。PLNCGの酸素透過率および電気伝導度を測定し、熱重量測定を行った。また、電子状態を評価するために密度汎関数理論に基づいた計算を行った。

### 4. 研究成果

図 1a と図 1b に示すように、(Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub> (以下 PLNCG と略記) は十分なレベルの電子伝導度を有している。62 °C と 394 °C の間の温度領域において温度の上昇と共に全電気伝導度は増加しており、半導体的な振る舞いを示す。一方 490 °C より高い温度では温度上昇と共に電気伝導度は減少して金属的な挙動を示す。図 1b に示すように、全電気伝導度は酸素分圧の上昇と共に増加しており、電子ホールの生成を示している。

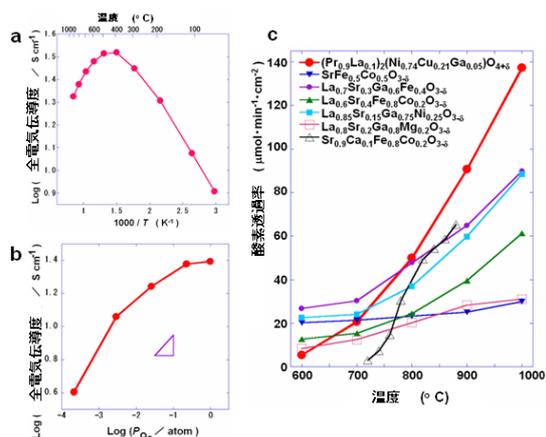


図 1 : PLNCG)の電気的性質および酸素透過率。a: 空気中での PLNCG の全電気伝導度の温度依存性。 b: PLNCG の全電気伝導度の酸素分圧依存性(800 °C)。三角形の角度から傾きが 1/4 となり、電子ホールの生成を示している。 c: PLNCG および種々の ABO<sub>3</sub> 型混合伝導体の酸素透過率の温度依存性

図 1c に示すように、K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造を有する PLNCG の酸素透過率は温度上昇と共に増加した。従来の ABO<sub>3-δ</sub>ペロブスカイト型混合伝導体に比べてかなり高い酸素透過率(1000 °C で 137 μmol cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>)を有することは注目に値する。以上の結果、PLNCG は酸素透過膜あるいは固体酸化物形燃料電池(SOFCs)の空気極のための材料として利用することができる。

空气中、25 °C から 1015.6 °C の温度範囲において、中性子および放射光粉末回折パターンおよびそのリートベルト解析の結果は PLNCG が正方晶系(空間群 I4/mmm)の K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造を有することを示した。角度分解能が高い放射光粉末回折プロファイルにより、PLNCG は斜方晶系ではなく正方晶系であることが確認された。PLNCG の結晶構造は、(Ni,Cu,Ga)O<sub>6</sub> 八面体と(Pr,La)-O 層から成る。(Pr,La)-O 層内のワイクフ位置で 16n 席、((x, 0, z); 27 °C では x=0.586(6) および z=0.233(3)) には、格子間酸素原子 O3 が存在することがわかった。そのため (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub>において過剰酸素が δ 存在する(27 °C では δ = 0.21(3))。この過剰酸素量は水素気流中で行った熱重量分析(TG)の結果とも矛盾しない。精密化した酸素原子の占有率から計算した過剰酸素量および TG の両方の結果が、温度上昇と共に過剰酸素量が減少することを示した。また、格子定数は温度上昇と共に増加する。

PLNCG における格子間酸素、酸素原子の不規則性、酸化物イオンの拡散経路および化学結合を調べるために最大エントロピー法(MEM)および MEM に基づいたパターンフィッティング(MPF)を中性子および放射光回折データに対し適用して核・電子密度分布を見積もった。観測されていないデータや重なった反射を、MEM によって合理的に推定して正確な核・電子密度分布を見積もる。MEM ではリートベルト解析のような構造モデルを立てる必要性が低く、よりモデルフリーな方法である。また、対称性さえ満たせばどんなに複雑な分布でも許される。そのため、通常結晶構造モデルでは表現が難しい酸化物イオンの拡散経路および化学結合を研究するのに MEM は威力を発揮する。

中性子回折データから得られた核密度分布(図 2a と図 3)および放射光回折データから導いた電子密度分布(図 2b)において格子間酸素 O3 が確認された。また、5×2×1 スーパーセルを用いて密度汎関数理論(DFT)によりエネルギーを最小化させた結晶構造(図 2d)においても格子間酸素原子 O3 が確認された。DFT 計算により得られた価電子密度分布(図 2c)は、実験により決めた電子密度分布(図 2b)と核密度分布(図 2a)と合致する。理論価電子密度分布(図 2c)においても格子間酸素原子

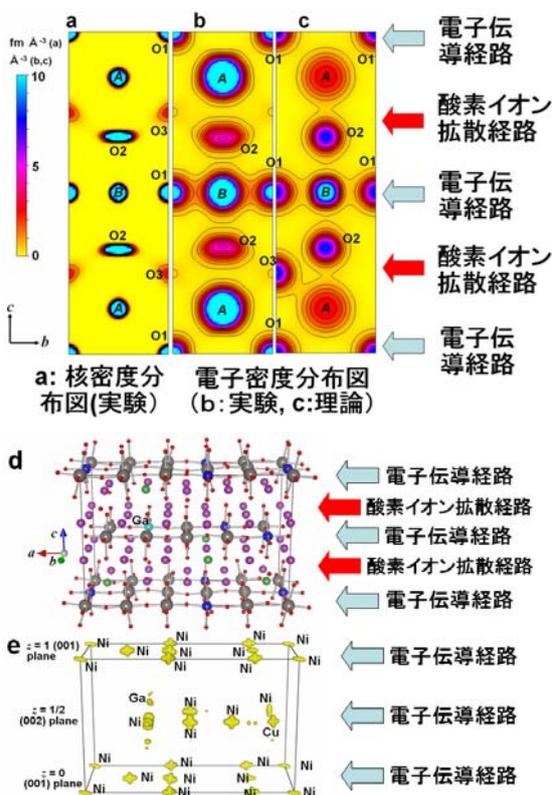


図2：PLNCGの室温における(a)MEM核密度分布および(b)MEM電子密度分布。PLNCGの近似的なスーパーセル  $\text{Pr}_{36}\text{La}_4\text{Ni}_{15}\text{Cu}_4\text{GaO}_{84}$  の(c)DFT価電子密度分布、(d)最適化した構造、および(e)最高被占軌道の等密度面。

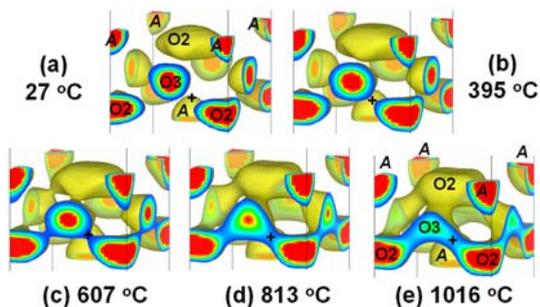


図3：本研課題により明らかにした、PLNCGの核密度分布の温度依存性。

O3が確認された。O3席における核密度は温度の上昇と共に減少した(図3)。これはO3席の占有率と過剰酸素量 $\delta$ が温度と共に減少することに対応している。

MEM電子密度分布(図2b)およびDFT価電子密度分布(図2c)はPLNCGにおける化学結合の情報を含んでいる。(Ni,Cu,Ga)とO1原子の間の共有結合が $z=0$ と $z=1/2$ の $ab$ 面上に観察される(図2bと2cのB-O1)のに対し、(Pr,La)原子はよりイオン的である(図2bと2cのA)。(Ni,Cu,Ga)-O1共有結合はNi 3d, Cu 3dおよびO1 2p軌道の重なりにより形成される。

B-O1共有結合は $z=0$ と $z=1/2$ の $ab$ 面上において二次元のネットワークを形成する。図2eはDFT計算により得られたPLNCGの最高被占軌道(HOMO)の等密度面を示している。図1bで示したように、電子伝導は電子のホールによって起こる。したがって、HOMO密度図がPLNCGにおける電子の伝導経路を示すが、それも $z=0$ と $z=1/2$ の $ab$ 面上において二次元のネットワークを形成する(図2e)。

酸素原子の異方性原子変位パラメーターから描いた熱楕円体の形状により熱振動の異方性がわかる。O2席( $4e; (0, 0, z); 1015.6^\circ\text{C}$ で $z=0.1752(4)$ )の酸素原子の原子変位パラメーターは大きな異方性を示す( $U_{11}=U_{22}=0.115(3)\text{\AA}^2$ および $U_{33}=0.021(3)\text{\AA}^2$ )。これは最近接のO3位置への酸化物イオンの移動を示唆する。同様の異方性は原子核密度分布だけではなく、実験MEM電子密度にも見られる。

特筆すべき結果は、PLNCGにおいて、異方的なO2および格子間O3を通る酸素の拡散経路が可視化されたことである(図3)。この拡散経路は二次元のネットワークを形成する。図3に示すように、格子間O3原子とO2の異方的な分布が酸素の拡散プロセスにとって本質的な役割を果たしている。したがって、 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta=0.02-0.09$ )に比べてPLNCGは過剰な酸素量が多い( $\delta=0.21$ )ので、酸素透過率が高いと考えられる。そのため $\text{Ni}^{2+}$ 席により価数が高い $\text{Ga}^{3+}$ を添加すると、過剰酸素量が増えて酸素透過率が向上するのである。PLNCGの酸化物イオンの拡散経路は高温ほどはっきりと可視化された。そしてPLNCGの酸素の拡散経路上における最小核密度は温度の上昇と共に増加した(図3)。これは温度上昇と共に酸素の透過率が増加すること(図1c)と合致する。格子間酸素O3の量が温度と共に減少するのに、ボトルネックにおける最小核密度が増加するのは興味深い。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計27件)

M. Yashima, N. Sirikanda and T. Ishihara, "Crystal Structure, Diffusion Path and Oxygen Permeability of a  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ -Based Mixed Conductor ( $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}$ ) $_2$ - $(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, [7] 2385-2392 (2010).

M. Yashima, The 63th CerSJ Awards for Academic Achievement in Ceramic Science and Technology: Review, "Diffusion Pathway of Mobile Ions and Crystal Structure of Ionic and Mixed Conductors - A Brief Review", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**,

[10] 1055-1059 (2009).

〔学会発表〕(計 27 件)

八島正知, 「招待講演 (平成 20 年度学術賞 受賞講演) 高温における無機物質の結晶構造および電子・核密度分布の研究」, 日本セラミックス協会年会、2J33A、p.142, 東京農工大学、2010.3.23.

M. Yashima, (Invited Talk) "Precise Structure Analysis of Ceramic Materials up to 1830 K", Joint Conference of the Asian Crystallographic Association and Chinese Crystallographic Society, October 22nd -25th, 2009, Beijing, China (pp.64-65 in Abstract Book, Presentation number: MS12-1).

〔図書〕(計 2 件)

M. Yashima, "Chapter 6: Structural Disorder, Diffusion Pathway of Mobile Oxide Ions, and Crystal Structure in Perovskite-Type Oxides and Related Materials", pp.117-145 in *Perovskite Oxide in Solid Oxide Fuel Cells, Series: Fuel Cells and Hydrogen Energy*, Edited by T. Ishihara, ISBN: 978-0-387-77707-8, Springer-Verlag Press, (2009).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.titech.ac.jp/file/100125\\_2-yashima.pdf](http://www.titech.ac.jp/file/100125_2-yashima.pdf)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

八島正知 (YASHIMA Masatomo)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号 : 00239740

(2) 研究分担者

石原達己 (ISHIHARA Tatsumi)  
九州大学・工学研究院・教授  
研究者番号 : 80184555

(3) 連携研究者

( )

研究者番号 :