

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655190

研究課題名（和文）核・電子密度分布からイオン伝導の活性化エネルギーは決められるか？

研究課題名（英文）Can we determine the activation energy for ionic conduction from the nuclear- and electron-density distributions?

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）：本課題では、2個の K_2NiF_4 型酸化物 $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ および $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ の結晶構造、核密度分布、電子構造および酸素透過率を調べた。高温下における $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ および $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ の核密度分布において、頂点酸素O2から格子間酸素O3を通して隣の単位胞の頂点酸素O2に至る酸化物イオンの拡散経路を可視化した。これは準格子間機構による拡散を示している。O2-O3経路上の最小核密度 $\rho_N(T)$ が、酸素拡散に対する有用な微視的パラメータであることがわかった。 $\rho_N(T)$ は拡散に対するボトルネックにおける酸素の確率密度であるとみなせる。酸素透過率 $\rho_p(T)$ は $\rho_N(T)$ と共に増加する。規格化した酸素透過率の対数（ $\log(\rho_p(T)/\delta)$ ）を T^{-1} （絶対温度の逆数）に対してプロットすることにより見積もった酸素拡散に対する活性化エネルギーは温度にあまり依存しない。これは $\log(\rho_N(T)/\delta)$ を T^{-1} に対してプロットして見積もった、ボトルネックにおける酸素の生成エネルギーが温度にあまり依存しないことと同様である。以上の結果は、格子間酸素量 δ が酸化物イオンの拡散に対するキャリア濃度に比例することを示している。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have investigated the crystal structure, nuclear-density distribution, electronic structure and oxygen permeation rate of two K_2NiF_4 -type oxides of $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ and $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$. Nuclear-density distributions of $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ and $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ at high temperatures have visualized the (apical oxygen O2)-(interstitial oxygen O3)-(apical oxygen O2)-diffusional pathway of oxide ions, which indicates an interstitialcy diffusion mechanism. It was found that the minimum nuclear density on the O2-O3 pathway $\rho_N(T)$ is a useful microscopic parameter for the oxygen diffusivity. The $\rho_N(T)$ is regarded as the oxygen probability density at the bottleneck for diffusion. The oxygen permeation rate $\rho_p(T)$ increases with an increase of $\rho_N(T)$. The activation energy for oxygen diffusion estimated by the plots of $\log(\text{the normalized oxygen permeation rate } \rho_p(T)/\delta)$ against T^{-1} (reciprocal of absolute temperature) is independent of temperature, as well as the formation energy of oxygen atoms at the bottleneck from the plots of $\log(\rho_N(T)/\delta)$ against T^{-1} . These results indicate that the amount of interstitial oxygen δ is proportional to the carrier concentration for the oxide-ion diffusion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：イオン交換体・伝導体

1. 研究開始当初の背景

| イオン伝導度が高いセラミックスは、燃料電

池, 酸素透過膜, センサー, 触媒などエネルギー環境材料として注目を集めている. イオン伝導機構は, (実測したイオン伝導度×絶対温度)あるいは実測したイオンの拡散係数のアレニウスプロットにより得られる見かけの活性化エネルギー, 見かけのキャリア濃度と移動度に基づいて議論することが通例となっている. しかし, 見かけの活性化エネルギーの大きさを, 原子レベルで考察するのは容易ではない. 本課題はバルクイオン伝導機構, 特に活性化エネルギーを原子レベルで明らかにすることを目的としている. そのために, 高温中性子・放射光回折データを最大エントロピー法(MEM)によって解析することにより, 可動イオンの確率密度の空間分布を正確に調べる. 申請者のグループは, MEM解析によりイオン伝導機構を様々なイオン伝導体について次々と明らかにしてきた. 特にイオン伝導度が高い高温でイオンの拡散経路を精密に求めて内外から高い評価を得ている.

2. 研究の目的

原子レベルでイオン伝導機構をしっかりと明らかにするためには, さらに踏み込んで, 確率密度分布から可動酸化物イオンの生成エネルギーを求める必要があると着想した. 本課題は高温構造物性分野を開拓して得られた技術を発展的に応用して, 確率密度分布から直接可動酸化物イオンの生成エネルギーを決定しようとするものである. 本課題の目的は, 酸化物イオンの拡散係数極めて高い 2 個の K_2NiF_4 型酸化物 $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ および $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ の結晶構造, 核密度分布, 電子構造および酸素透過率を調べ, 酸素透過率から得られる活性化エネルギーおよび拡散経路上の最小核密度分布からボトルネックにおける可動酸化物イオンの生成エネルギーを求めることである.

3. 研究の方法

$Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ (PNCG) および Ga を添加していない $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})O_{4+\delta}$ (PNC) を固相反応法によって合成した. PNCG および PNC における酸素量 $4+\delta$ の温度変化は熱重量測定(TGA)によって決定した. TGA には装置 Bruker axs, TG-DTA 2020SA-TK18 を用いた. TGA 測定手順は以下のとおりである. 空气中で 27-1015 °C まで昇温(加熱速度 10 °C/min)し, 30 分間 1020 °C で保持して重量変化がないことを確認した後, さらに N_2 95%/ H_2 5% 気流中において 1020 °C で 3 時間保持して還元した. 還元された試料は X 線回折装置(Rigaku, RINT2500)を用いて完全に Ni に還元されていることを確かめた. 空气中から He ガス中への酸素透過率 $\rho_p(T)$ を測定した. 乾燥空気と He ガスが 50 cc min^{-1} の流量で試料のそれぞれの側から供給した.

PNCG と PNC の中性子回折データを, 日本原子力開発機構(JAEA: Japan Atomic Energy Agency)の JRR-3M(Tokai, Japan) に設置されている高効率角度分散型中性子粉末回折計 HERMES を用いて測定した. 高温でのその場測定には八島研究室で開発した $MoSi_2$ ヒータが取り付けられている高温中性子回折測定用電気炉を使用し, 空气中 20-1011 °C で測定を行った. 中性子の波長は $1.8204(5) \text{ \AA}$ であった. 焼結した PNCG および PNC のペレット試料を HERMES 回折計のサンプルステージ台に積み上げて中性子回折データを測定した. 各ペレット試料の密度はそれぞれ PNCG: 6.0 g/cm^3 および PNC: 6.2 g/cm^3 であった. 回折データを, 2θ 範囲 $5-155^\circ$, ステップ幅 0.1° で Cd ブレードとスリットの付いた 150 本の 3He 検出器によって測定した. 測定データはプログラム RIETAN-FP と PRIMA を用いてリートベルト法と最大エントロピー法 (MEM) および MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) によって解析した. プロファイル関数には分割擬フォークト関数を使った. バックグラウンドは 12 個のパラメーターを用いたルジャンドル多項式を使って近似した. 格子定数, ゼロ点, バックグラウンド, プロファイル形状および構造パラメーターは同時に精密化した. リートベルト解析のために使った干渉性散乱長は Pr : 4.58 fm , Ni : 10.30 fm , Cu : 7.718 fm , Ga : 7.288 fm , O : 5.803 fm であった. 結晶構造および核密度分布をコンピュータプログラム VESTA により描いた.

4. 研究成果

高温下における $Pr_2(Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ および $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ の核密度分布において, 頂点酸素 O2 から格子間酸素 O3 を通って隣の単位胞の頂点酸素 O2 に至る酸化物イオンの拡散経路を可視化した(図 1). これは準格子間機構による拡散を示している.

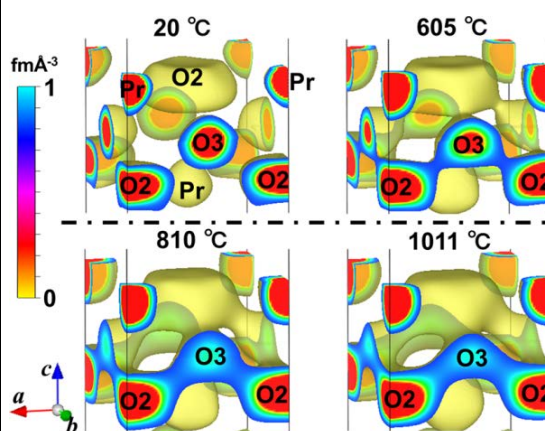


図 1 : PNCG における等核密度面 (0.05 fm^{-3}) および核密度分布図.

O2-O3拡散経路上の最小核密度 $\rho_N(T)$ が、酸素拡散に対する有用な微視的パラメーターであることがわかった。 $\rho_N(T)$ は拡散に対するボトルネックにおける酸素の確率密度であるとみなせる。酸素透過率 $\rho_p(T)$ は $\rho_N(T)$ と共に増加することを見出した(図2)。

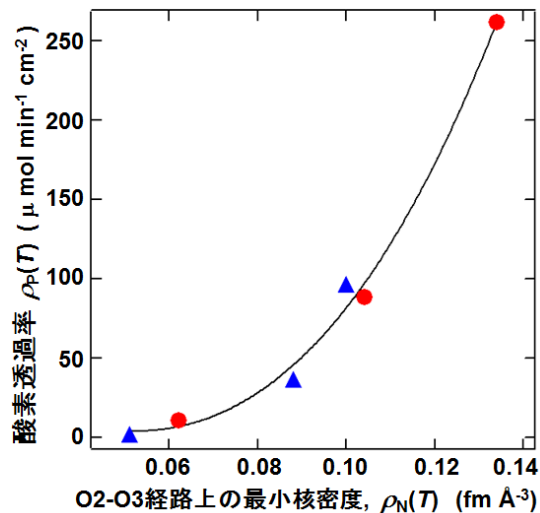


図2 : PNCG(赤丸)および PNC (青三角) の O2-O3 経路上の最小核密度と酸素透過率の関係。

PNCGおよびPNCの規格化した酸素透過率の対数 ($\log(\rho_p(T)/\delta)$) を T^{-1} (絶対温度の逆数) に対してプロットすることにより見積もった酸素拡散に対する活性化エネルギーは温度にあまり依存しない。これは $\log(\rho_N(T)/\delta)$ を T^{-1} に対してプロットして見積もった、ボトルネックにおける酸素の生成エネルギーが温度にあまり依存しないことと同様である。以上の結果は、格子間酸素量 δ が酸化物イオンの拡散に対するキャリア濃度に比例することを示している。

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4件)

1. M. Yashima, T. Sekikawa, D. Sato, H. Nakano and K. Omoto, "Crystal Structure and Oxide-Ion Diffusion of Nano-Crystalline, Compositionally Homogeneous Ceria- Zirconia $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ up to 1176 K", *Cryst. Growth Des.*, **13**, [2] 829-837 (2013) 査読あり。
2. Y.-C. Chen, M. Yashima, T. Ohta, K. Ohoyama, and S. Yamamoto, "Crystal

Structure, Oxygen Deficiency and Oxygen Diffusion Path of Perovskite-type Lanthanum Cobaltites $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ", *J. Phys. Chem. C*, **116**, [8] 5246-5254 (2012) 査読あり。

3. M. Yashima, H. Yamada, S. Nuansaeng and T. Ishihara, "Role of Ga^{3+} and Cu^{2+} in the High Interstitial Oxide-Ion Diffusivity of Pr_2NiO_4 -based Oxides: Design Concept of Interstitial Ion Conductors through the Higher-Valence d^{10} Dopant and Jahn-Teller Effect", *Chem. Mater.*, **24**, [21] 4100-4113 (2012) 査読あり。
4. M. Yashima, Y. Yonehara and H. Fujimori, "Experimental Visualization of Chemical Bonding and Structural Disorder in Hydroxyapatite through Charge and Nuclear-Density Analysis", *J. Phys. Chem. C*, **115**, [50] 25077-25087 (2011) 査読あり。

[学会発表] (計7件)

1. 八島正知・原武大樹・齋藤未央・藤井孝太郎・Yi-Ching hen・Sirikanda Nuansaeng・石原達己 「 K_2NiF_4 型 $\text{Pr}_{1.9}\text{NiO}_4$ における酸化物イオンの拡散機構」, 日本セラミックス協会年会, 東京工業大学(東京都), 2013年03月17日~2013年03月19日。
2. 八島正知・関川知宏・佐藤大祐・尾本和樹・中野裕美 「ナノセラージェルコニア $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ の結晶構造変化と酸素拡散」, 日本セラミックス協会年会, 東京工業大学(東京都), 2013年03月17日~2013年03月19日。
3. 八島正知, 「 Pr_2NiO_4 系酸化物の高い格子間酸化物イオン拡散におけるGaとCuの役割: 高い価数の d^{10} ドーパントとヤーンテラー効果による格子間イオン伝導体のデザインコンセプト」, 第51回セラミックス基礎科学討論会, (招待講演) 仙台国際センター(宮城県), 2013年01月09日~2013年01月10日。
4. 原武大樹・八島正知・齋藤未央・陳怡菁・Sirikanda Nuansaeng・石原達己, 「 K_2NiF_4 型混合伝導体 $\text{Pr}_{1.9}\text{NiO}_{4-\delta}$ の結晶構造変化」, 日本結晶学会平成24年度年会, 東北大学 片平キャンパス(宮城県), 2012年10月25日~2012年10月26日。
5. M. Yashima, "Visualization of the

Diffusional Pathway of Mobile Ions in Ionic Conducting Ceramics through Diffraction Experiments”, International Conference - School "Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry (MoIE)"(invited), Dubna, Russia, 2012年08月26日～2012年08月31日.

6. 八島正知, 「セラミックスの精密構造物性」, ソフトプロセス研究会(招待講演), 東京工業大学(東京都), 2012年07月28日.

7. M. Yashima, “Plenary Talk : Precise Structure Analysis of Inorganic Crystalline Materials through Neutron and Synchrotron Powder Diffraction up to 1830 K”, International Center for Diffraction Data (ICDD) Spring, (invited)Newtown Square, PA, USA, 20 March, 2012.

[図書] (計1件)

1. M. Yashima, *Catalysis by Ceria and Related Materials* 2nd Edition, ed. A. Trovarelli and P. Fornasiero, Catalytic Science Series, Vol. 12, 1-45(2013), Imperial College Press.

[産業財産権]

○出願状況 (計 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 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

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
()
研究者番号 :
()

(3) 連携研究者
()
研究者番