

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871142

研究課題名(和文) マルチプローブとシミュレーションによる固体アルカリ形電解質のアニオン伝導機構解明

研究課題名(英文) Elucidation of the Anion Conduction Mechanism in Solid Alkaline Electrolytes by Multi Probes and Simulations

研究代表者

加藤 健一 (Kato, Kenichi)

独立行政法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員

研究者番号：90344390

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)：2段階の簡単な化学処理で電子伝導体から超イオン伝導体に変化する層状酸化物について、放射光X線回折法とラマン分光法とを組み合わせることにより処理中の構造変化を初めて明らかにした。また、電気化学測定を放射光X線回折測定を交互に行うことで、伝導率を最大化する化学処理の条件を決定することに成功した。この結果を活かして、燃料電池の性能を大きく左右する固体電解質材料の設計指針を得ることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have elucidated the structural changes during a two-step chemical treatment by synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy in an electronic conductor layered oxide that is transformed into a superionic conductor by its treatment. Moreover, we have optimized the chemical condition to maximize ionic conductivity. Results will lead to design of solid electrolytes for high-performance fuel cells.

研究分野：放射光回折物理

キーワード：超イオン伝導 層状酸化物 放射光X線回折 ラマン分光 交流インピーダンス 化学処理 その場観察

1. 研究開始当初の背景

固体電解質を利用したアルカリ形燃料電池は、電極触媒に白金などの高価な貴金属を必要とせず、二酸化炭素等による性能劣化がないことなどから、実用化が期待されている。燃料電池の性能を左右するアルカリ形固体電解質のイオン伝導機構を理解することは、その実用化に向けた重要な手がかりを与えてくれる。アルカリ形固体電解質には高分子を代表とする有機系材料が一般的に使われているが、本研究では現象を単純化して理解するために、高い結晶性を有しアルカリ金属元素を含む層状酸化物 Na_xCoO_2 を対象として選んだ。

この物質は、電子伝導を担う CoO_2 層と絶縁性の Na 層が交互に積層した構造を持っている。 Na の量 ($0 < x < 1$) に応じて熱電効果など様々な物性を示すが、基本的には金属もしくは半導体の電子伝導体である。また、 Na の可逆的な挿入・脱離が容易であることから、 Na 電池の電極材料としても以前から研究がされている。一方、顕著なイオン伝導性に関する報告はなかったため、電解質材料として注目されることはなかった。ところが最近、 Na_xCoO_2 にある化学処理を行うとイオン伝導性が現れることがわかってきた。

2. 研究の目的

ある化学処理とは、高温での水素処理とそれに続く室温での水蒸気処理であり、二段階である。環状炉で上記の水素処理を行った直径約 20 mm、厚さ約 1 mm のペレットについて、恒温恒湿炉内で 4 端子法により交流インピーダンスの湿度依存性（水蒸気処理に相当する）を測定した。その結果、電子伝導性の抑制とイオン伝導性の発現を確認することができた。さらに、水素処理の温度を最適化することで、最終的に室温で 10^{-1} S/cm 近くのイオン伝導率を達成した（図 1）。これは、元々、電子伝導体である Na_xCoO_2 が超イオン伝導体へ相転移したことを示唆している。

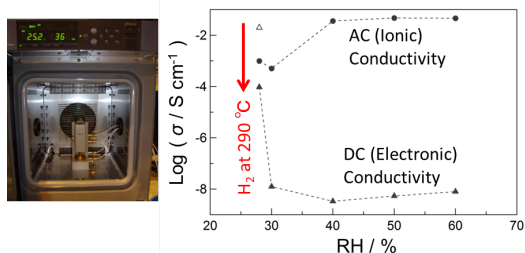


図 1 交流インピーダンス測定装置と伝導率の湿度依存性

本研究の目的は、この超イオン伝導性発現の起源を明らかにすることである。そのためにはまず、化学処理による構造変化の過程を明らかにする必要がある。その上で、イオン伝導を主に担うキャリアを特定し、その伝導経路について考察する。

3. 研究の方法

当初、あらかじめ化学処理されたペレットの X 線回折データを放射光施設 SPring-8 で測定してみたが、回折パターンが処理前と比較して大きく変化していたため、どのような構造変化が起きているかを決定することは困難であった。そのため、処理と同時に X 線回折データが得られるよう、温湿度制御用キャピラリーセルを作り、理研物質科学ビームライン BL44B2 の大型デバイセラーカメラに組み込んだ（図 2）。温度と湿度が制御された水素ガスもしくは不活性ガスがヒーター付き配管を通して内径 0.6 mm のガラスキャピラリー内を流れるようになっている。細いキャピラリーにある粉末試料を目的の湿度に保つために、末端を開放したキャピラリーの近傍に排気ダクトを設置している。試料を回転させながら測定することができるよう、排気ダクトとキャピラリーとを直接連結させなくても排気できるように工夫をしている。また、キャピラリーの末端部分には、グラスウールを詰めることにより、粉末試料の移動を防ぎつつ、スムーズなガスの流れを実現している。

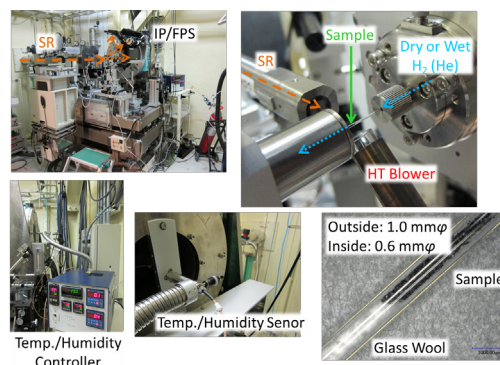


図 2 *In Situ* 温湿度制御キャピラリーセル

この装置を使って、10 ml/m の乾燥水素ガスを流しながら、試料の温度を窒素ガス吹き付け装置で 260°C に約 30 分間、維持した。その後、室温に戻し、相対湿度 20% の雰囲気下で 10 時間、放置した。上記の処理中、一定の間隔で X 線回折データを測定した。0.5 Å の波長を利用して 20~80° まで測定した。その回折パターンの一部を示したのが図 3 である。二段階処理により、5° 付近にある Na_xCoO_2 の 002 ピークが 2 本に分裂し、再び 1 本に戻っていることがわかる。また、10° から 15° の範囲ではさらに複雑な変化が観測された。これらの時系列データを詳細に検討した結果、 Na_xCoO_2 の相分離や格子定数変化に加えて、高温での水素処理とほぼ同時に CoO 相が析出していることと、それが水蒸気処理によって Co(OH)_2 へ変化していることがわかった。この現象は、 Na_xCoO_2 に一部含まれる 4 価の Co が水素で 2 電子還元され、2 価の Co からなる CoO として析出したと、解釈される。さらにこれらのデータをもとに Rietveld 法により Na_xCoO_2 相の組成を精密

化したところ、以下のことが明らかになった。処理前の組成は $\text{Na}_{0.69(1)}\text{CoO}_2$ であった。この結果は、化学分析による結果と一致している。水素処理により、それが $\text{Na}_{1.04(1)}\text{Co}_{0.875(3)}\text{O}_2$ になっていた。この Co 欠陥は、CoO の析出によるものである。水素処理後は、Na の量が徐々に減少し、最終的な組成は $\text{Na}_{0.79(2)}\text{Co}_{0.927(5)}\text{O}_2$ であった。

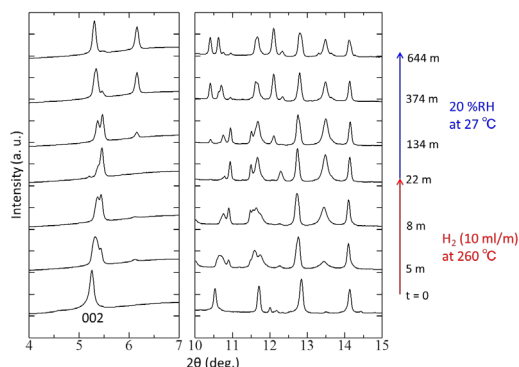


図3 化学処理中の X 線回折パターン

4. 研究成果

以上の実験結果から、超イオン伝導状態では主に Na_xCoO_2 と CoO 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の3つの相が混在していることになるが、その中でも Na_xCoO_2 が、イオン伝導性の発現に主要な役割を果たしていると言える。なぜなら、 Na_xCoO_2 の質量比が常に全体の半分以上を占めており、またその比がイオン伝導性の向上とともに増加しているからである。次に、伝導キャリア種を検討するために、化学処理を行ったペレットのラマン分光スペクトルを測定した。その結果、オキソニウムイオン (H_3O^+) が Na_xCoO_2 の中に含まれることを示すデータが得られた(図4)。水素処理により密度が過剰になった Na が水蒸気と反応しやすくなり、一部の Na が H_3O^+ に置換された結果と考えることができる。ラマン分光と各 Na サイトの電子数の経時変化をもとに、水蒸気処理後の組成を $\text{Na}_{0.61(4)}(\text{H}_3\text{O})_{0.18(2)}\text{Co}_{0.927(5)}\text{O}_2$ とした。この相の電子分布の様子を見るために、X線回折データをマキシマムエントロピー法で解析した。Na 層の電子密度分布に着目すると、3つの Na サイトのうち2つのサイトでディスオーダーしている様子が明瞭に観測された。このことから、2つのサイトで Na^+ と H_3O^+ とのイオン交換が起こり、それがキャリア源となり Na 層内を拡散していると推察できる。また、そのディスオーダーのモードは、Na 層内をキャリアがハニカム状に拡散していることを示唆するものであった。

以上、放射光その場観察計測技術を軸に、ラマン分光や交流インピーダンスを組み合わせることにより、電子伝導体 Na_xCoO_2 が超イオン伝導体へ変化する機構を明らかにした。今後、イオン交換された H_3O^+ がどのような形(プロトン and/or アニオン)でどの経路をたどって拡散しているかを分子動

力学シミュレーションなども駆使して可視化したいと考えている。

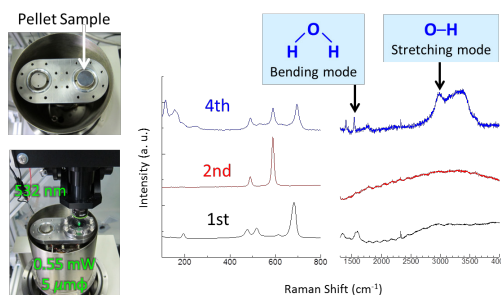


図4 化学処理前後のラマン分光スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計8件)

- ① 加藤 健一、*In Situ* 静電場解析による超イオン伝導体 Na_xCoO_2 の拡散トレース、日本結晶学会平成26年度年会、2014年11月3日、東京大学農学部(口頭)
- ② 加藤 健一、Structural Basis for Emergence of Superionic Conductivity by an Ion Exchange、23rd International Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014)、2014年8月7日、Montreal、Canada(口頭)
- ③ 加藤 健一、Structure Basis for Emergence of the Superionic Conductivity in an Ion-Exchange Na_xCoO_2 、日本化学会第94春季年会、2014年3月28日、名古屋大学東山キャンパス(口頭)
- ④ 加藤 健一、SR Diffraction Probe for Energy-Related Materials、CRC International Symposium: Catalysis and Technology for Green Innovation、2014年3月17日、北海道大学触媒化学研究センター(招待)
- ⑤ 加藤 健一、静電ポテンシャル解析による Na_xCoO_2 のイオン伝導可視化、第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2014年1月13日、広島国際会議場(口頭)
- ⑥ 加藤 健一、Visualization of the Ionic Conduction Pathway Coupled by Electrostatic Interactions in a Layered Oxide、The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA'13)、2013年12月10日、Tseung Kwan O、Hong Kong(招待)

- ⑦ 加藤 健一、 Na_xCoO_2 のイオン伝導性発現とその構造原理、日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム、2013年9月6日、信州大学長野キャンパス（口頭）
- ⑧ 加藤 健一、アルカリ形固体電解質の水酸化物イオン伝導機構、分子システム研究第2回春季研究会、2013年6月8日、御殿場高原ホテル BU（口頭）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.riken.jp/careers/intro/201403/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 健一 (KATO, Kenichi)

理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員

研究者番号：90344390