

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560866

研究課題名(和文)中性子を用いた燃料電池用固体電解質中のプロトンの動的挙動の解明

研究課題名(英文)Analyses of proton behavior in solid oxide fuel cells using neutron diffraction

研究代表者

井川 直樹 (IGAWA, Naoki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：高性能の燃料電池用固体電解質材料を開発するため、中性子回折を用いたリートベルト/最大エントロピー法、さらには原子対相関関数解析(PDF)を組み合わせることで、固体電解質中のプロトンの動的挙動や結晶構造の乱れを解析した。

試料合成条件の最適化によって本手法による解析に重要な単相粉末試料合成に成功し、リートベルト/最大エントロピー法解析の結果、核密度が低いプロトンの密度分布の可視化に成功した。さらに、結晶中のプロトンの動的挙動である伝導経路を解析できた。また、中性子PDF法によって、プロトンの動的挙動によって材料の局所構造の乱れが増大されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：For the improvement of functional performance of solid oxide fuel cells, we analyzed the proton behavior and atomic-disorder in the crystal structure by the combination of neutron diffraction, Rietveld/ maximum entropy method and the atomic pair distribution function (PDF) method. We determined 3-dimensional nuclear density distribution of La-Ce oxide compound. We found the oxygen atom-disorder in the material using neutron PDF method. The low hydrogen density distribution was found and the diffuse pathway of hydrogen was determined in Ba-Sn-In oxide compound. We also found the local structural disorder caused by hydrogen.

研究分野：材料工学

キーワード：燃料電池 中性子散乱 水素 プロトン伝導体 リートベルト解析 MEM解析

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災に伴って発生した東京電力福島第1原子力発電所事故をきっかけとして、脱原子力発電の流れが加速している。一方、地球温暖化防止の対策として脱石油・石炭エネルギーへの転換も喫緊の課題である。これらの観点から、燃料電池はクリーンエネルギー源として一層の注目を浴びている。

しかしながら、燃料電池を普及させるためには解決しなければならない様々な課題がある。例えば、初期導入や作動時などに掛かるコストであり、そして一層の耐久性・長寿命化である。さらに、より高性能の電池材料の開発が不可欠である。

2. 研究の目的

燃料電池におけるプロトン伝導性といった材料の機能特性と結晶構造との間には強い相関関係がある。そこで、機能特性発現に大きく関与している結晶構造、特にプロトンの動的挙動～プロトン伝導を左右する輸送経路に関連したプロトン密度分布～などの基礎物性を解明し、これら基礎物性、特に、経路中のプロトン分布といったイオンの動的な挙動の解明を目指す。このために、プロトンの結晶中での分布を3次元的に可視化し、また、プロトンを導入することによって発生する材料の結晶構造の局所的な構造の乱れを検出することを目的とする。

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、リートベルト法によって電解質材料の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、最大エントロピー法(MEM)解析および原子対相関関数解析(PDF)を組み合わせることで、電池材料中のプロトンの動的挙動や結晶構造の乱れを調べた。

4. 研究成果

プロトン伝導性固体電解質材料であるBa-Sn-In系酸化物やBa-Y-Ce(Zr)系酸化物、La-Ce系酸化物について、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した。その結果の一例として、La-Ce系酸化物固体電解質材料・ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ の中性子回折およびリートベルト解析結果を示す(図1)。図から明らかなように、合成方法の最適化を施した結果、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。

この $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ について、さらにMEM解析を行うことによって、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ を構成する元素の原子核密度の3D分布を可視化することができた(図2)。LaおよびCe原子はその結

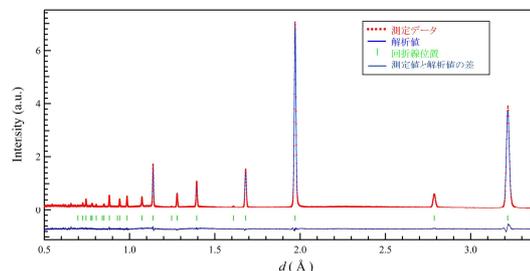


図1 中性子回折実験による $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ のリートベルト解析結果

晶構造中の同一の理論的結晶サイト上に均一に共存し、その分布も球状である。これは、これらの原子は結晶中で乱れなく、きれいに秩序化していることを示している。一方、酸素原子はその理論的結晶サイト上に存在するものの、立方体状となり、酸素はその頂点および稜位置に分布していた。これは、酸素がその結晶中でデスオーダー化していることを示している。さらに中性子PDF解析を行った結果(図3)、原子対相関関数 $G(r)$ のピークの線幅の増加がみられたことから、結晶中に酸素原子の局所的な乱れが存在することを明らかにした。

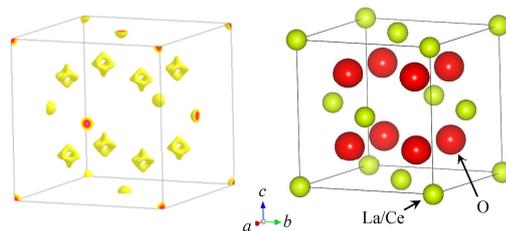


図2 リートベルト解析によって得た $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ の結晶構造(右図)とMEMによって得た原子核密度分布(左図、密度分布レベル; 25 fm^{-3})

図4に $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75-\alpha}$ のリートベルト解析結果を示す。上がプロトン導入前、下がプロトン導入後の回折パターンである。回折線強度比が変化していること、また、プロトンの比較的大きな非干渉性散乱因子に起因するバックグラウンドの上昇が見取れることから、試料にプロトンが導入できたことが分かる。リートベルト解析の結果、 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75-\alpha}$ の格子定数はプロトン導入前の $a = 4.1664$ から導入後の 4.2061 へと2.2%程度増加していたが、Ba、Sn/Inおよび酸素が形成する結晶の骨格パターン自体は変化していないことが分かった。

なお、この $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75-\alpha}$ 材料について、粉末中性子回折実験およびリートベルト法による結晶構造解析で得られた結晶構造の基礎データを基に計算機シミュレーションを行い、局所的な結晶構造の乱れを解析した。この計算機シミュレーションでは、各原子が

平均位置からずれる乱れが発生することを示す結果が得られた。

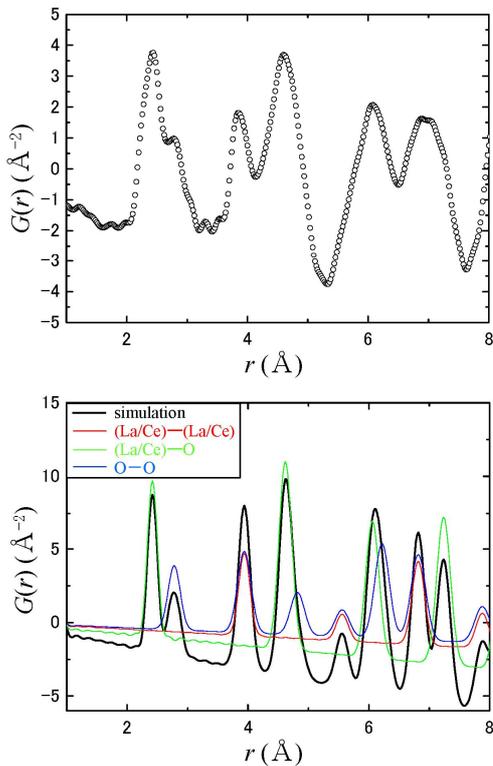


図3 La₂Ce₂O₇の中性子PDF解析結果(上:測定データ、下:シミュレーション結果)

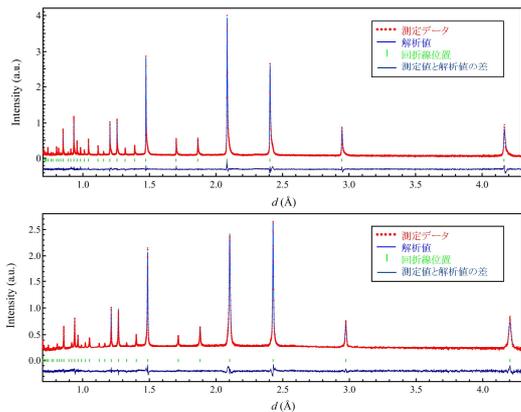


図4 中性子回折実験によるBaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-α}のリートベルト解析結果(上:水素導入前、下:水素導入後試料)

図5および図6にはリートベルト法/MEM法解析によって得た、プロトン導入前後のBaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-α}の原子核密度分布を示す。黄色はBaおよびSn/In原子分布を示し、緑はプロトンの分布を示している。プロトン導入前の試料では、Ba、Sn/Inの核密度は球形になっているのに対し、酸素の核密度は{001}面に広がっている。これは、計算機シミュレーション結果に見られた酸素の結晶位置の乱れに起因するものと考えられる。プロトン

導入後は、原子核密度は低いもののプロトンの密度分布が可視化に成功し、さらに、その存在位置を求めることができた。また、図に示すように結晶中のプロトンの伝導経路~動的挙動~を観察できた。

図7には、中性子PDF法によって得られた、BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-α}とそのプロトン導入試料のG(r)を示す。プロトンを導入することによっていくつかの対相関ピークのブロード化が観察され、これらの現象からプロトンの動的挙動によって局所構造の乱れが増大されることを明らかにできた。

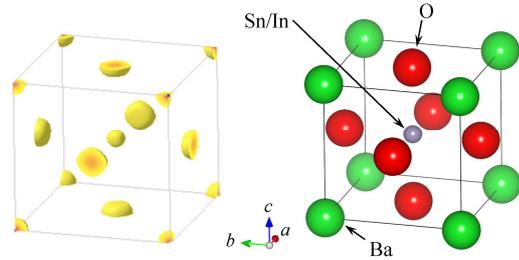


図5 リートベルト解析によって得たプロトン導入前のBaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-α}の結晶構造(右図)とMEMによって得た原子核密度分布(左図、密度分布レベル; 50 fm⁻³)

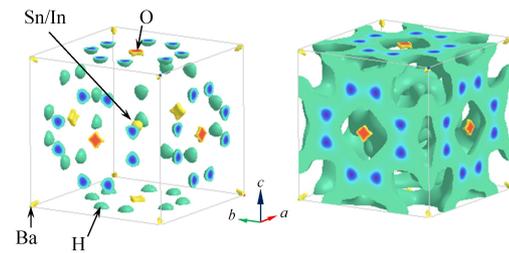


図6 MEMによって得たプロトン導入後のBaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-α}の原子核密度分布(左図、密度分布レベル; 正:75 fm⁻³、負:-0.2 fm⁻³、右図、正:75 fm⁻³、負:-0.001 fm⁻³)

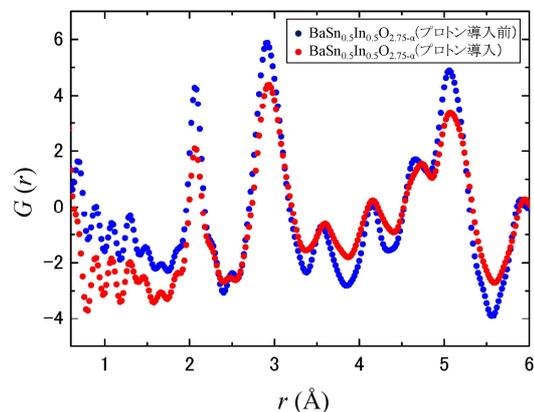


図7 BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-α}の中性子PDF解析結果

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9件)

N. Igawa, K. Kodama, A. Birumachi, T. Taguchi, Nuclear and Electron Density Distributions of LiMn_2O_4 Analyzed by Combination of Rietveld/Maximum Entropy Method, 査読有, 13 (2015) 247-252.
DOI: 10.1380/ejsnt.2015.247

S. Asai, R. Okazaki, I. Terasaki, Y. Yasui, N. Igawa, K. Kakurai, Weak Ferromagnetic Ordering Disordered by Rh^{3+} Ions for $\text{LaCo}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$, JPS Conf. Proc., 査読有, 3 (2014) 14034.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.014034>

K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Oshita, N. Kaneko, T. Otomo, K. Suzuya, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, Local Structural Analysis by using Atomic Pair Distribution Function on Mixed Valence Compound LiMn_2O_4 , JPS Conf. Proc., 査読有, 3 (2014) 13012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.013012>

S. Asai, R. Okazaki, I. Terasaki, Y. Yasui, N. Igawa, K. Kakurai, Weak Ferromagnetic Ordering Disordered by Rh^{3+} Ions for $\text{LaCo}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{O}_3$, JPS Conf. Proc., 査読有, 3 (2014) 014034.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.014034>

N. Hamao, N. Kitamura, T. Itoh, N. Igawa, Y. Idemoto, Protonic Conduction, Crystal and Electronic Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$, Solid State Ionics, 査読有, 253 (2013) 123-129.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.021>

K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Oshita, N. Kaneko, T. Otomo, K. Suzuya, Local Lattice Distortion Caused by Short Range Charge Ordering in LiMn_2O_4 , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 82 (2013) 094601.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.094601>

A. Nakamura, N. Igawa, Y. Okamoto, J. Wang, Y. Hinatsu, M. Takahashi, M. Takeda, Defect-fluorite Oxides: Ln (Eu and Gd) Mössbauer Study Coupled with New Defect-crystal-chemistry Model, Hyperfine Interactions, 査読有, 217 (2013) 17-26.
DOI: 10.1007/s10751-012-0654-z

K. Ozawa, Y. Nakao, T. Mochiku, Z. Cheng, L. Wang, H. Iwai, Y. Tsuchiya, H. Fujii, N. Igawa, Electrochemical Characteristics of Layered

$\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ (*C2/m*) as a Lithium-Battery Cathode, Journal of the Electrochemical Society, 査読有, 159 (2012) A300-304.
DOI: 10.1149/2.079203jes

A. Nakamura, K. Imai, N. Igawa, Y. Okamoto, E. Yamamoto, S. Matsukawa, M. Takahashi, ^{155}Gd Mossbauer Spectroscopic and Powder X-ray Diffraction Study of $\text{CeO}_2\text{-GdO}_{1.5}$ Solid Solution, Hyperfine Interactions, 査読有, 207 (2012) 67-71.
DOI: 10.1007/s10751-011-0419-0

[学会発表](計12件)

N. Igawa, K. Kodama, A. Birumachi, T. Taguchi, Nuclear and Electron Density Distributions of LiMn_2O_4 Analyzed by Combination of Rietveld/Maximum Entropy Method, 7th International Symposium on Surface Science, 2014年11月2~6日, Shimane-ken, Matsue-shi, Japan.

T. Taguchi, N. Igawa, S. Miwa, A. Birumachi, H. Asaoka, M. Osaka, Crystal Structure and Electron Density Distribution Analyses of $\text{Nd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ for Electrolyte by Rietveld/Maximum Entropy Method, 7th International Symposium on Surface Science, 2014年11月2~6日, Shimane-ken, Matsue-shi, Japan.

S. Shamoto, T. Imaki, H. Oshita, T. Nakatani, K. Kodama, N. Kaneko, H. Suzuki, H. Iikura, A. Moriai, M. Matsubayashi, N. Igawa, K. Yamaguchi, K. Sakamoto, K. Suzuya, T. Otomo, Neutron diffraction imaging at NOVA (J-PARC) and HRPD, RESA, and TNRF (JRR-3), Inter. Collaboration on Advanced Neutron Sources, 2014年11月2~6日, Ibaraki-ken, Mito-shi, Japan.

K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Oshita, N. Kaneko, T. Otomo, K. Suzuya, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, Local Lattice Distortion Caused by Short-range Charge Ordering in Transition Metal Oxides, 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 2014年7月12~15日, Ibaraki-ken, Tsukuba-shi, Japan.

Y. Yasui, N. Igawa, K. Kakura, Neutron Diffraction Study of 1D Quantum Spin System $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ with Incommensurate Magnetic Structure, 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 2014年7月12~15日, Ibaraki-ken, Tsukuba-shi, Japan.

長崎 正雅, 山田 智明, 吉野 正人, 井川 直樹, プロトン伝導性酸化物 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の結晶構造の静的な乱れ(2), 第52回セラミックス基礎科学討論会, 2014

年1月9～10日, ウィンクあいち(愛知県・名古屋市).

樹神 克明, 井川 直樹, 社本 真一, 池田一貴, 大下 英敏, 金子 直勝, 大友 季哉, 鈴谷 賢太郎, 星川 晃範, 石垣 徹, スピネル化合物 LiMn_2O_4 における電荷の短距離秩序による局所構造歪み, 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27～30日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市).

樹神 克明, 井川 直樹, 社本 真一, 池田一貴, 大下 英敏, 金子 直勝, 大友 季哉, 鈴谷 賢太郎, 星川 晃範, 石垣 徹, PDF解析法を用いたスピネル化合物 LiMn_2O_4 における局所構造歪みの観測, 第5回 MLF シンポジウム, 2014年3月18～19日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市).

S. Takayasu, J. Yoshizaki, M. Okube, T. Toyoda, N. Igawa, S. Sasaki, Site Preference and Magnetic Structure of M-type $\text{BaTiMnFe}_{10}\text{O}_{19}$ Ferrite Determined by X-ray and Neutron Diffraction Methods, 12th Conf. Asian Crystallographic Association, 2013年11月7～10日, Hong Kong, China.

田口 富嗣, 三輪 周平, 井川 直樹, 山口憲司, 逢坂 正彦, 核燃料模擬材料セリア固溶体の電子密度分布における添加物効果, 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4～6日, 信州大学(長野県・長野市).

樹神 克明, 井川 直樹, 社本 真一, 池田一貴, 大下 英敏, 金子 直勝, 大友 季哉, 鈴谷 賢太郎, 結晶PDF解析法でみたスピネル化合物 LiMn_2O_4 の局所構造歪み, 日本中性子科学会第12回年会, 2012年12月10～11日, 京都大学(京都府・京都市).

早川 和孝, 長崎 正雅, 山田 智明, 吉野正人, 井川 直樹, 星川 晃範, 石垣 徹, プロトン伝導性酸化物 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の結晶構造の静的な乱れ, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月19～21日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市).

[その他]

ホームページ等

<http://qubs.jaea.go.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井川 直樹 (IGAWA, Naoki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号: 60354833

(2) 研究分担者

樹神 克明 (KODAMA, Katsuaki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号: 10313115

田口 富嗣 (TAGUCHI, Tomitsugu)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号: 50354832