

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24710100

研究課題名(和文)中性子とX線の相補的利用によるプロトン伝導性と平均/局所構造の研究

研究課題名(英文) Average and local structural study of proton conductivity by complementary use of neutron and X-ray

研究代表者

鬼柳 亮嗣 (KIYANAGI, RYOJI)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究員

研究者番号：50521770

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、固体酸と呼ばれる超プロトン伝導体を対象として、プロトン伝導の3次元メカニズムと超プロトン伝導性の発現機構を理解する事にある。本研究では構造と超プロトン伝導性の関係を詳細に調べるため固体酸の混晶を研究対象として電気伝導度測定や結晶構造解析を行った。電気伝導度測定の結果、超プロトン伝導性の発現温度は混晶比率の変化とともに非線形に変化することがわかった。一方、中性子構造解析の結果、混晶の各組成でのSeO<sub>4</sub>四面体の歪みと相転移温度の間には線形の関係があることが明らかとなり、SeO<sub>4</sub>四面体の弾性歪みエネルギーと相転移温度が重要な関係にある事が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to elucidate the underlying mechanism of the super protonic conduction realized in solid acids. Solid solutions of the solid acids were selected as the target materials in order to precisely understand the relationship between the crystal structure and the super protonic conductivity. The conductivity measurements revealed that the phase transition temperature to the super protonic conductive phase non-linearly varies as the ratio of the solid solutions were changed. Meanwhile, the crystal structure analyses by the neutron diffraction method displayed that the distortion of SeO<sub>4</sub> tetrahedrons changes as the ratio of the solid solutions changes. This variation was also non-linear to the ratio of the solid solution, suggesting the direct relationship to the phase transition temperature.

研究分野：構造解析

キーワード：中性子構造解析 プロトン伝導体

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、エネルギーや環境問題という観点から燃料電池が高い注目を集めており、燃料電池の基本構成要素となるイオン伝導体の開発・研究も非常に盛んに行われている。

(2) プロトンを伝導する固体プロトン伝導体は、水素を燃料とする燃料電池には不可欠な材料であり、また、水素センサーや水素透過膜としての応用も期待されている。代表的な固体プロトン伝導体としては、高分子電解質(Nafion)、ペロブスカイト型酸化物、固体酸があげられる。

(3) 固体酸と呼ばれる物質群は  $M_3H(XO_4)_2$  ( $M = Na, K, Rb, Cs, NH_4; X = S, Se$ ) の化学式で表され、400 K ~ 500 K 以上で高いプロトン伝導性を示すことが報告されている。この温度領域は Nafion の稼働温度領域よりも高温、ペロブスカイト型酸化物よりも低温であり、固体酸は中間温度領域のプロトン伝導体として近年特に注目を集めている[1]。

(4) これまでの研究により固体酸の超プロトン伝導性の発現は構造相転移と同時に起こることがわかっている。理論的考察によると、相転移温度以上の超プロトン伝導相では隣り合う等価な水素結合間で水素結合の断絶-再結合が繰り返され、これがプロトン伝導を可能にしていると予想されている[2]。実験的には、中性子や X 線を用いた結晶構造解析により、高温相では固体酸内部の水素結合の無秩序化が起こり、水素結合ネットワークが 2 次元的に広がっていることが確認されている[3]。しかし、このメカニズムは 2 次元面内の伝導を説明するのみであり、3 次元的なプロトン伝導メカニズムを説明するには至っていない。

(5) 固体酸は超プロトン伝導相以下の温度においても比較的高いイオン伝導性を示すことが知られているが、そのメカニズムも現在のところ全くわかっていない。

(6) プロトン伝導性は固体酸に共通の性質であることから、共通のメカニズムが存在すると考えられるが、超プロトン伝導相への相転移温度やイオン伝導度は組成により変化する。基本的な結晶構造は組成に依らず同じであるため、内部に含まれる元素の違いによる微小な構造の変化が伝導度等の違いを生み出していると考えられる。

(7) 相転移温度に関しては、結晶の格子歪みとの密接な関係が指摘されている[4]。また、圧力の増加とともに相転移温度が低下する現象も報告されており、構造と相転移温度との深い繋がりが示唆されている[5]。

(8) 従って、固体酸の詳細な構造を調べることは、プロトン伝導機構や相転移を解明する

上で本質的に極めて重要であると考えられる。

(9) 現在のところ、固体酸に関する研究は伝導度等のマクロ物性や NMR による緩和時間の測定が多くを占め、構造研究、特に水素や酸素に対する感度の高い中性子による単結晶を用いた研究は多くない

### 2. 研究の目的

(1) 上述の通り、固体酸においては超プロトン伝導相への相転移及び超プロトン伝導性の発現は結晶構造、特に構成原子の微細な位置と密接な関係があることが示唆されている。

(2) 本研究では構造の詳細を調べることにより、固体酸における超プロトン伝導相の発現やプロトン伝導のメカニズムを理解することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 測定対象とした物質は 2 種類の固体酸  $Rb_3H(SeO_4)_2$  と  $K_3H(SeO_4)_2$  の混晶  $Rb_{3-x}K_xH(SeO_4)_2$  である。これらの物質は同じ結晶構造を持つにも関わらず、超プロトン伝導相への相転移温度が約 50K、イオン伝導度は 1 桁も違う。従って、Rb と K の割合を変化させた物質を合成し、その相転移温度や伝導度の変化と構造の違いを系統的に調べることとした。なお、これまでにこれらの混晶を系統的に調べた研究は行われていない。

(2) 得られた試料の確認は X 線粉末回折実験により行った。これは構造解析を目的としたものではなく、主に格子定数の変化を調べ、組成比との関係を調べるためである。

(3) それぞれの試料のイオン伝導度はインピーダンス測定により行った。室温から約 500K の温度範囲での測定を行い、イオン伝導度の温度変化及び相転移温度の変化を調べた。

(4) 構造の詳細を調べるためには単結晶中性子結晶構造解析を行った。一般的に、結晶の構造(原子配置)を調べる方法としては、X 線や中性子を用いた回折法による結晶構造解析が有力な方法として知られている。X 線は重元素に対する感度が高いため、金属元素等の原子配置を決定するのに適している。一方、中性子は各元素に対する感度がほぼ一様であるため、重元素と軽元素を含む物質の構造解析を得意とする。本研究で対象としている固体酸は Rb 等の重元素を含み、且つ、注目する原子は酸素や水素原子であるため、中性子を用いた構造解析により構造の詳細を調べることとした。

(5) 上記(2)で行う結晶構造解析とともに、過渡的な構造を調べるため、粉末試料を用いた中性子準弾性散乱測定も行った。結晶構造解析は時間的・空間的な平均構造を調べるの

に対し、準弾性散乱に基づく局所構造解析では、過渡的（瞬間的）な原子配置の時間発展に関する情報を得ることが可能である。申請当初は、局所的な構造を調べるために散漫散乱の測定することを予定していたが、J-PARCの大強度中性子を用いると準弾性散乱領域でも高精度なデータの測定が可能であり、また、最近新たに準弾性散乱から時空相関関数の導出法が提示されたのを受け、準弾性散乱の測定を行うことにしたものである。

#### 4. 研究成果

##### (1) 試料合成・結晶育成

まず始めに上述の混晶の作成を行った。それぞれの固体酸 ( $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  と  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ) の単結晶は、 $\text{Rb}_2\text{SeO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  を組成比に合わせ水に溶かし、蒸発法により作ることができる。混晶である  $\text{Rb}_{3-x}\text{K}_x\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  も同様の方法で合成はできるものの、成長条件を調整するの必要があり、特に  $x=1$  の  $\text{Rb}_2\text{KH}(\text{SeO}_4)_2$  は容易には大きな単結晶が成長しないことがわかった。実際に作成した試料は  $x=0, 1, 2, 3$  の4種類である。

##### (2) イオン伝導度

①作成した単結晶を用いて行ったイオン伝導度測定の結果を図1に示す。

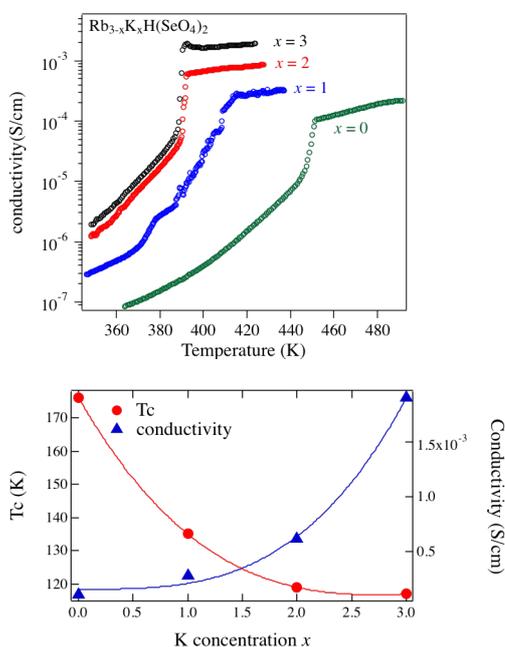


図1 混晶  $\text{Rb}_{3-x}\text{K}_x\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  のイオン伝導度温度依存性 (上) と混晶比  $x$  に対する相転移温度及び最高イオン伝導度。

③  $x=1$  の試料は他の試料に比べてデータのばらつきが多く見える。これは前述の通り、 $x=1$  の試料は合成が難しく得られた試料の質も高くないことに起因すると考えられる。

②当初の予想通り、相転移温度及びイオン伝

導度は  $x$  の変化に対してそれぞれ単調減少、単調増加することがわかった。しかし、その変化の仕方は  $x$  に対して非線形であるとともに、その変化の方向は逆であることが明らかとなった。つまり、相転移温度を低下させる要因は同時にイオン伝導度を上昇させる要因でもあることが示唆される。

##### (3) 格子定数と歪み

①X線粉末回折や後述の中性子構造解析から得られた格子定数の組成依存性を調べたところ、格子定数の変化は  $\text{Rb}$  と  $\text{K}$  のイオン半径の差に対応していることがわかった。

②得られた格子定数を元に計算される格子歪み  $a_0$  と相転移温度の関係を調べた。その結果を図2に示す。これまでの結果によると、 $a_0^2$  で表される格子歪みと相転移温度には線形の関係があることが示されていたが、本研究により、混晶の試料はこの関係に従わないことが明らかとなった。

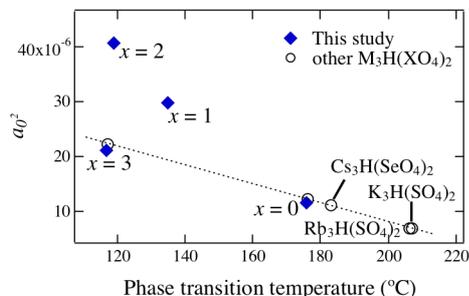


図2 格子歪みと相転移温度の関係。本研究以外のデータは参考文献④による。

##### (3) 中性子構造解析

①上記で作成した単結晶試料を用いて単結晶中性子回折実験を行った。試料のサイズは  $2 \times 2 \times 1.5 \text{ mm}^3$  程度であり、測定は全て室温で行われた。

②測定は大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質生命科学実験施設 (MLF) に設置してある中性子単結晶回折装置「千手」を用いて行った。当装置は、MLFの大強度白色中性子を用いて高効率に単結晶中性子構造解析を行えるように開発されたものである。

③得られた回折データを元に結晶構造解析を行った。この際、 $x=1$  の試料に関しては、中性子単結晶実験を行えるようなサイズの良質な試料を得ることができなかつたため、以下の議論は  $x=0, 1, 3$  の試料に関するものである。 $x=1$  試料に関しては今後も良質な単結晶の育成方法を模索する必要がある。

④得られた中性子回折データを詳しく調べたところ、 $x=2$  のデータには  $x=0, 3$  には見ら

れない新しいピークが存在することが明らかになった (図 3)。新しいピークは  $q=(1/2\ 1/2\ 1/2)$  の位置に出現しており、 $x=2$  の混晶試料では結晶単位胞の立体角方向に 2 倍の周期を持つ構造となっていることが明らかとなった。

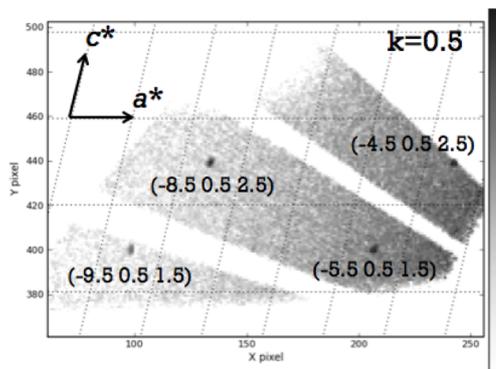


図 3 RbK<sub>2</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x = 2) で観測された超格子反射。

⑤ Rb と K が無秩序に配置しているとしたモデルを用いた解析でも、測定データは良く解析ができていたことから、この超構造は Rb と K の秩序化に起因すると考えられる。このような超構造はこれまで固体酸で観測されたことはない。

④ 結晶構造解析により各原子位置を精密に求めた結果、SeO<sub>4</sub> 四面体の歪みが組成により僅かに異なることがわかった。四面体中の 3 つの O-Se-O 角度の分散を四面体の歪みと考えると、 $x$  が大きくなるに従い歪みが大きくなることがわかった。

⑤ この歪みの自乗を相転移に対してプロットすると、線形の関係にあることがわかった (図 4)。つまり、超プロトン伝導相への相転移は SeO<sub>4</sub> 四面体の弾性歪みエネルギーにより促進されており、同時に、この歪みがイオン伝導度の向上に関係していることが示唆される。

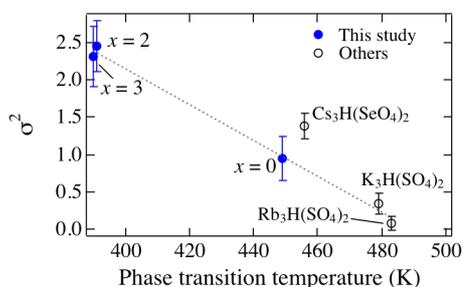


図 4 SeO<sub>4</sub> 四面体の歪みと相転移温度の関係。

(4) 準弾性散乱測定

① Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の粉末試料を用いて準弾性散

乱測定を行った。測定は J-PARC/MLF に設置してある中性子非弾性散乱装置「アマテラス」を用い、室温から 500K の温度範囲で行った。

② 図 5 に示したように、超プロトン伝導相で得られたスペクトルには、明瞭な準弾性散乱成分が存在しており、伝導プロトンのシグナルを捉えることに成功した。

③ 弾性散乱成分の温度変化を調べると、相転移温度において大きな飛びを見せるのに加え、相転移温度に向かって減少していく様子を捉えることができた。これは、相転移温度以下でもプロトン伝導が起こっていることを示しており、イオン伝導度測定の結果と一致する。

④ 準弾性散乱の測定は時空相関関数の導出による空間・時間的に局所的な構造を導き出すことであり、現在も引き続き解析を行っている。この解析により、伝導プロトンの過渡的な状態の詳細が明らかになると期待される。

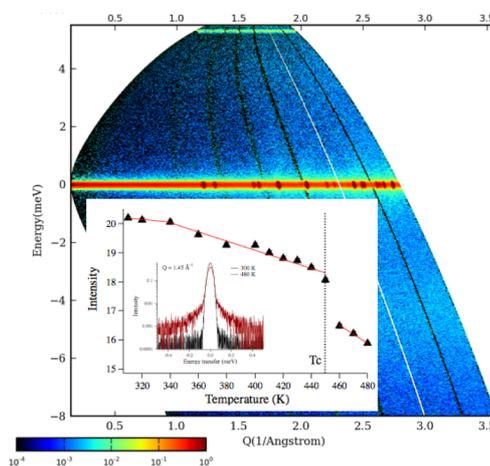


図 5 超プロトン伝導相で観測された準弾性散乱スペクトルと弾性散乱強度及び散乱プロファイルの温度変化 (インセット)。

(5) 本研究で得られた結果は、結晶構造と超プロトン伝導相発現及び超プロトン伝導性の密接なつながりを具体的に示すものであり、これまでの研究で得られたことのないものである。また、今後の解析により、局所的な状態も含めた超プロトン伝導のメカニズムの詳細が明らかになることが期待され、固体酸を元とした、より高性能な物質開発に資するものと考えられる。

<参考文献>

- ① T. Norby: Nature, **410** (2001) 877.
- ② R. E. Lechner: Solid State Ionics **145**(2001) 167.
- ③ D. Swain *et. al.*: Inorganic Chemistry **46** (2007) 4411-4421.
- ④ J. Hatori *et. al.*: Solid State Commun.

140 (2006) 452-454.

- ⑤ V. V. Sinitsyn *et. al.*: Solid State Ionics **77** (1995) 118-121.

#### 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 2 件)

1. “Phase Transition and Internal Crystal Structure of Superprotonic conductor,  $Rb_{3-x}K_xH(SeO_4)_2$ ”, Ryoji Kiyonagi, Yasumitsu Matsuo, Takashi Ohhara, Takuro Kawasaki, Kenichi Oikawa, Koji Kaneko, Itaru Tamura, Takayasu Hanashima, Koji Munakata, Akiko Nakao and Yukinobu Kawakita, JPS Conf. Proc. 8, (2015) 031012, DOI:10.7566/JPSCP.8.031012, 査読有り。
2. “Proton Conduction Path in  $Rb_3H(SeO_4)_2$  Studied by High Temperature Neutron Single Crystal Diffraction”, Ryoji Kiyonagi, Yoshihisa Ishikawa and Yukio Noda, JPS Conf. Proc. 1 (2014) 012034, DOI:10.7566/JPSCP.1.012034, 査読有り。

[学会発表] (計 5 件)

- ① Ryoji Kiyonagi, ” Proton conduction mechanism and phase transition of  $(Rb, K)_3H(SeO_4)_2$ ”, Congress and General Assembly of International Union of Crystallography, 2014年8月5-12日、モントリオール (カナダ)
- ② Ryoji Kiyonagi, “Relation between crystal structure and phase transition of protonic conductor,  $Rb_{3-x}K_xH(SeO_4)_2$ ”, The 12<sup>th</sup> conference of the Asian Crystallographic Association, 2013年12月7-10日、香港 (中国)
- ③ 鬼柳亮嗣、 “超プロトン伝導体  $Rb_{3-x}K_xH(SeO_4)_2$  の結晶構造と相転移”、平成25年度日本結晶学会年会、2013年10月12-13日、熊本大学 (熊本県・熊本市)
- ④ Ryoji Kiyonagi, “Proton conduction path in  $Rb_3H(SeO_4)_2$  studied by high temperature neutron single crystal diffraction”, The 12<sup>th</sup> Asia Pacific Physics Conference of AAPPs, 2013年7月14-19日、幕張メッセ (千葉県幕張市)
- ⑤ Ryoji Kiyonagi, ” Structural study of Solid solution of protonic conductors  $Rb_{3-x}K_xH(SeO_4)_2$  by single crystal neutron diffraction”, International Conference on Neutron Scattering, 2013年7月8-12日、エディンバラ (イギリス)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鬼柳 亮嗣 (KIYANAGI, Ryoji)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・  
原子力科学研究部門 J-PARC センター・研究員

研究者番号 : 50521770