



平成 25 年 6 月 25 日

報道関係者各位

国立大学法人 東京工業大学

国立大学法人 東北大学

層状コバルト酸化物の高イオン伝導度の原因を解明

— 燃料電池などの性能向上へ威力 —

【要点】

- 層状コバルト酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ における酸化物イオンの高速移動経路を可視化
- 酸化物イオンの高速移動経路が、プラセオジウム (Pr) とバリウム (Ba) の規則化により生じる理由を原子スケールで解明
- 新しいイオン伝導体の開発や固体酸化物形燃料電池などの性能向上につながる

【概要】

東京工業大学理工学研究科の八島 正知教授ら及び英国インペリアル・カレッジ・ロンドンのキルナー ジョン教授らの研究グループは、層状コバルト酸化物の「プラセオジウム・バリウム・コバルト酸化物 ($\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$)」が高い酸化物イオン伝導度を持つ仕組みを解明した。従来、陽イオンが不規則に配列した方が酸化物イオン伝導度は高いとされているにもかかわらず、規則配列している「 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 」が高イオン伝導度を示していた謎を、結晶構造 (原子配列) と核密度^{*1}の空間分布を中性子回折などで詳細に解析して解き明かした。

この成果は酸化物イオン伝導度が高いイオン伝導体の設計に新しいコンセプトを示すもので、新しいイオン伝導体の開発につながる。高いイオン伝導度を示すイオン伝導体は、空気中から酸素を効率良く取り込めるため、固体酸化物形燃料電池^{*2}などの性能向上と研究開発の加速が期待される。

研究は東京工業大学の八島 正知教授らが、英国 インペリアル・カレッジ・ロンドンのキルナー ジョン (Kilner John) 教授とスペイン マドリッド・コンプルテンス大学 (共同研究時はインペリアルカレッジロンドンのポスドク研究員) のペーニャ フアン (Peña Juan) 助教と共同で行った。また、この成果は米国化学会の学術誌「ケミストリー・オブ・マテリアルズ (Chemistry of Materials)」のオンライン版に掲載され、冊子版は印刷中である。

【研究の背景】

エネルギー・環境問題を解決するには燃料電池や酸素濃縮器などの高効率化が必要である。そのためにはイオン伝導度が高いイオン伝導体や、高いイオン伝導度と電子伝導度を有する混合伝導体^{*3}の開発が必要である。近年、高いイオン伝導度を示す混合伝導体として層状ペロブスカイト型構造^{*4}を有する酸化物が発見され、注目を集めているが、その原子スケールでの仕組みは未解明であった。

層状ペロブスカイト型酸化物の中でも、プラセオジウムとバリウムが規則配列した $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の酸化物イオン伝導度は特に高い。通常、プラセオジウムやバリウムなどの陽イオンが不規則に配列した方が、酸化物イオン伝導度が高いと期待されるが、プラセオジウムとバリウムが規則配列しているのに、酸化物イオン伝導度が高い理由は謎であった。キルナー教授のグループでは拡散係数や計算機シミュレーションにより $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ のイオン伝導機構を研究してきたが、実験による原子スケールでの高イオン伝導度の発現機構の研究が渴望されていた。

【研究内容と成果】

同研究グループはこの層状コバルト酸化物の結晶構造（原子配列）と核密度の空間分布を中性子回折などで詳細に解析した結果、プラセオジウム近くの頂点酸素と、コバルト-酸素面上の酸素を介して酸化物イオンが移動することを突き止めた(図 1 の矢印で示す O2-O3 経路)。バリウムとプラセオジウムが *c* 軸に沿って交互に配列すると、静電エネルギーを低くするためにコバルト-酸素面上の酸素原子がプラセオジウム側にシフトして、コバルト-酸素面上の酸素とプラセオジウム近くの酸素の O2-O3 距離が短くなる(図 2)。そのためプラセオジウムの近くの酸素空孔濃度が高い頂点酸素席 O2 とコバルト-酸素面上の酸素 O3 を介して酸化物イオンが移動し易くなることが判明した。

具体的には、層状ペロブスカイト型構造を有する混合伝導体 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ を合成し、その酸素濃度を熱重量分析により調べた。また、結晶構造と酸化物イオンの高速移動経路を、日本原子力研究開発機構・東海研究開発センター・原子力科学研究所の研究用原子炉 JRR-3 に設置されている東北大学・金属材料研究所の中性子回折装置 HERMES（エルメス、装置責任者 大山研司准教授）を用い、八島研究室で開発した試料高温加熱装置により空気中 1000°C と 596°C で調べた。

中性子回折実験の一部は大強度陽子加速器施設 J-PARC（ジェイパーク）の物質・生命科学実験施設に設置された中性子粉末回折計 iMateria（アイマテリア）を用いて、また放射光 X 線回折実験の一部は大型放射光施設 SPring-8（スプリングエイト）のビームライン BL02B2 と BL19B2 および高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設のビームライン BL-4B2 において実施した。

その結果、同酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ には大量の酸素空孔がプラセオジウムの近くの頂点酸素

O2 席に存在していることが分かった(図 2, O2 における酸素空孔の割合=62.5%)。このプラセオジム近くの頂点酸素 O2 と、コバルト-酸素面上の酸素 O3 を介して酸化物イオンが移動することを解明した(図 1)。移動する方向は<110>方向であることもわかった(図 1 の矢印)。

サイズが大きな二価のバリウム Ba^{2+} とサイズが小さい三価のプラセオジム Pr^{3+} が c 軸に沿って交互に配列すると、静電エネルギーを小さくするためにコバルト-酸素面上の酸素原子(図 2 の O3)がプラセオジム側にシフトして、コバルト-酸素面上の酸素とプラセオジム近くの酸素の O3-O2 距離が短くなる。そのためプラセオジムの近くの酸素空孔濃度が高い頂点酸素席 O2 とコバルト-酸素面上の酸素 O3 を介して酸化物イオン O^{2-} が移動しやすくなることが判明した。

さらに、温度を 596°C から高温 (1000°C) まで上昇させると、596°C で局在していた、Co-O3 層上の酸素 O3 と頂点酸素 O2 の空間分布が 1000°C では連結して酸化物イオンが移動する様子が確認された (図 3)。この温度上昇に伴う酸化物イオンの空間分布の広がり、酸化物イオン拡散係数の増加と対応する。

【今後の展開】

本研究により、層状ペロブスカイト型コバルト酸化物 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ の高い酸化物イオン伝導度の構造的要因を解明するとともに、「価数とサイズが異なる陽イオンの規則配列により酸化物イオンの高速移動経路をつくる」というイオン伝導体をデザインするための新しいコンセプトを示した。今後はこのデザインコンセプトに基づいて、新しいイオン伝導体を開発していく。また、本研究で活用した材料評価技術を応用して、他のイオン伝導体のイオン伝導メカニズムを解明していく。

論文名 : Experimental Visualization of the Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Layered Perovskite-type Cobaltite $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (層状ペロブスカイト型コバルト酸塩 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ における酸化物イオン拡散経路の実験による可視化)

雑誌名 : *Chemistry of Materials*

著者 : Y.-C. Chen, M. Yashima, J. Peña-Martínez and J. A. Kilner (チェン イーチン (東京工業大学 大学院生)、八島 正知 (東京工業大学 教授)、ペーニャ フアン (インペリアル・カレッジ・ロンドン ポスドク研究員*、現在マドリード・コンプルテンス大学 助教)、キルナー ジョン (インペリアル・カレッジ・ロンドン 教授))

*研究を実施した当時の所属と肩書

【お問い合わせ】

研究全般について

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 教授 八島正知 (やしま・まさとも)

Email: yashima@cms.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2225

FAX: 03-5734-2225

中性子回折装置 HERMES について

東北大学金属材料研究所

量子ビーム金属物理学研究部門 准教授 大山研司 (おおやま・けんじ)

TEL : 022-215-2403

FAX : 022-215-2036

E-mail : ohoyama@imr.tohoku.ac.jp

【用語説明】

※1 核密度 :

原子核の密度。結晶は原子から構成されており、原子は原子核と電子からできている。電荷を持たない中性子は原子核により散乱するので、中性子回折データから原子核密度の空間分布を得ることができる。

※2 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) :

電解質に固体酸化物を用いた燃料電池。電池の作動温度が 400~1000°C と高いため、固体高分子形燃料電池 (PEFC) と比べて高い発電効率が期待される。

※3 混合伝導体 :

2種類以上の電荷担体 (例えばイオンと電子) により電気伝導性を示す固体又は液体を混合伝導体と呼ぶ。本研究で調べた $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ は、酸化物イオン (O^{2-}) と電子のホール (正孔) が電荷担体である混合伝導体である。

※4 層状ペロブスカイト型構造 :

コバルトなどの遷移金属イオン等を中心に酸素原子が八面体を構成しているペロブスカイト型構造を積み重ねた構造 (図1、図2参照)

【参考図】

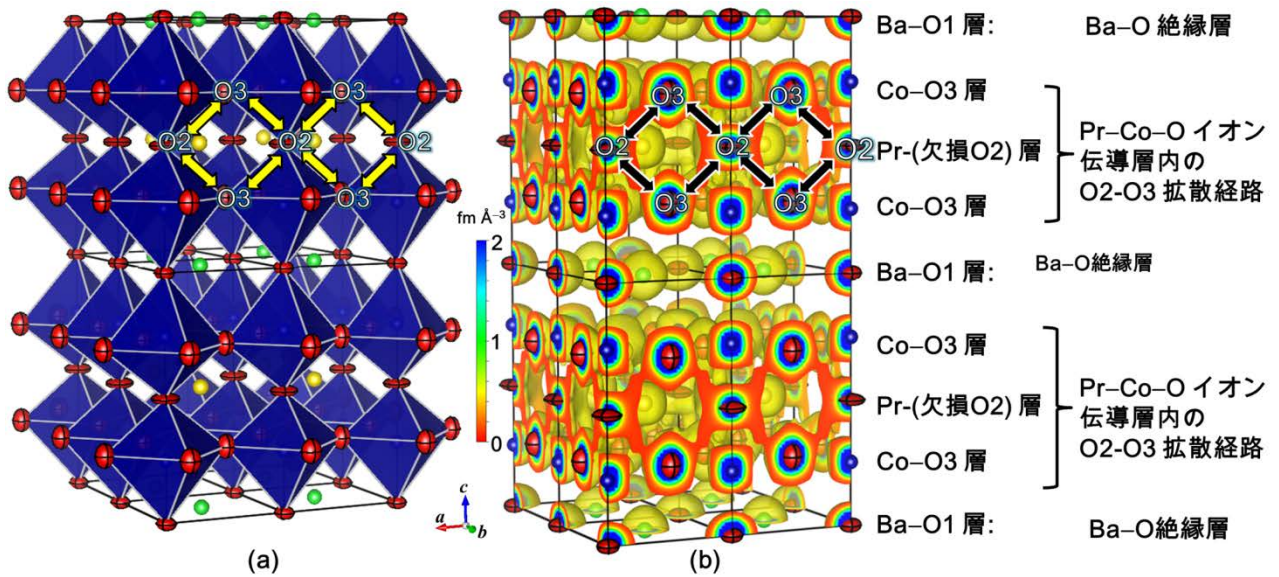


図 1 : 中性子回折実験により解明された層状ペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の結晶構造 (左 a) と核密度分布 (右 b) (1000°C)。この結晶構造は二次元の Ba-O 絶縁層と二次元の Pr-Co-O イオン伝導層が交互に積み重なってできている。Pr-Co-O イオン伝導層における、Co-O3 平面内の酸化物イオン O3 と、頂点酸素 O2 (酸素欠陥濃度が高い) を介して、酸化物イオンが移動する様子が可視化されている (図の矢印)。

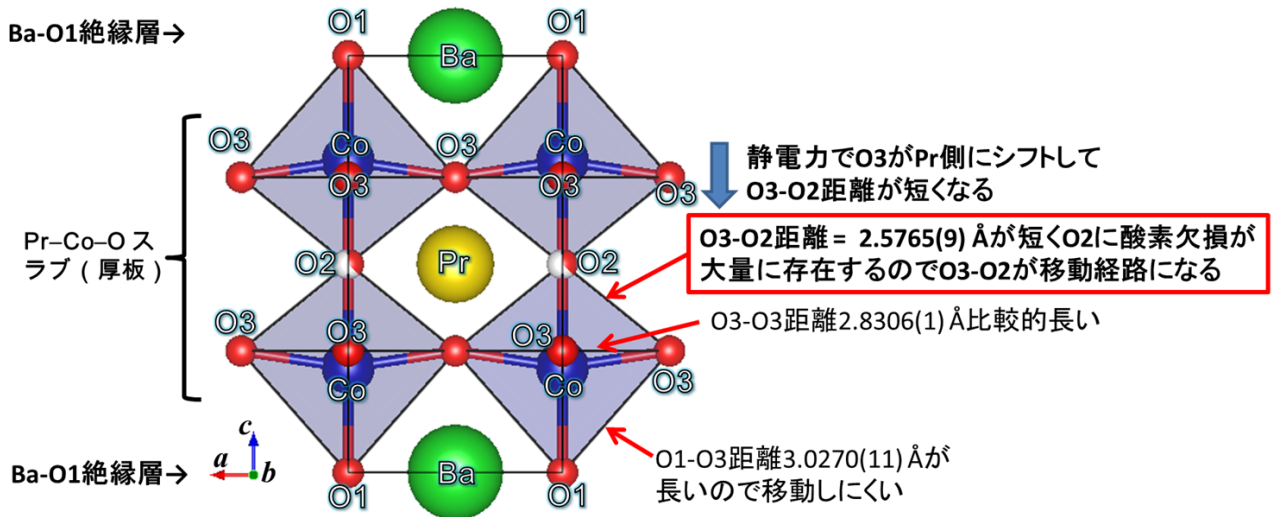


図 2 : 中性子回折データの構造解析により分かった層状ペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の結晶構造 (1000°C)。Pr と Ba が規則配列しているので、Pr 近くの O2 席に大量の酸素空孔が生成、O3 イオンが Pr 側にシフトして O3-O2 距離が短くなるので、O3-O2 が酸化物イオンの移動経路になる。

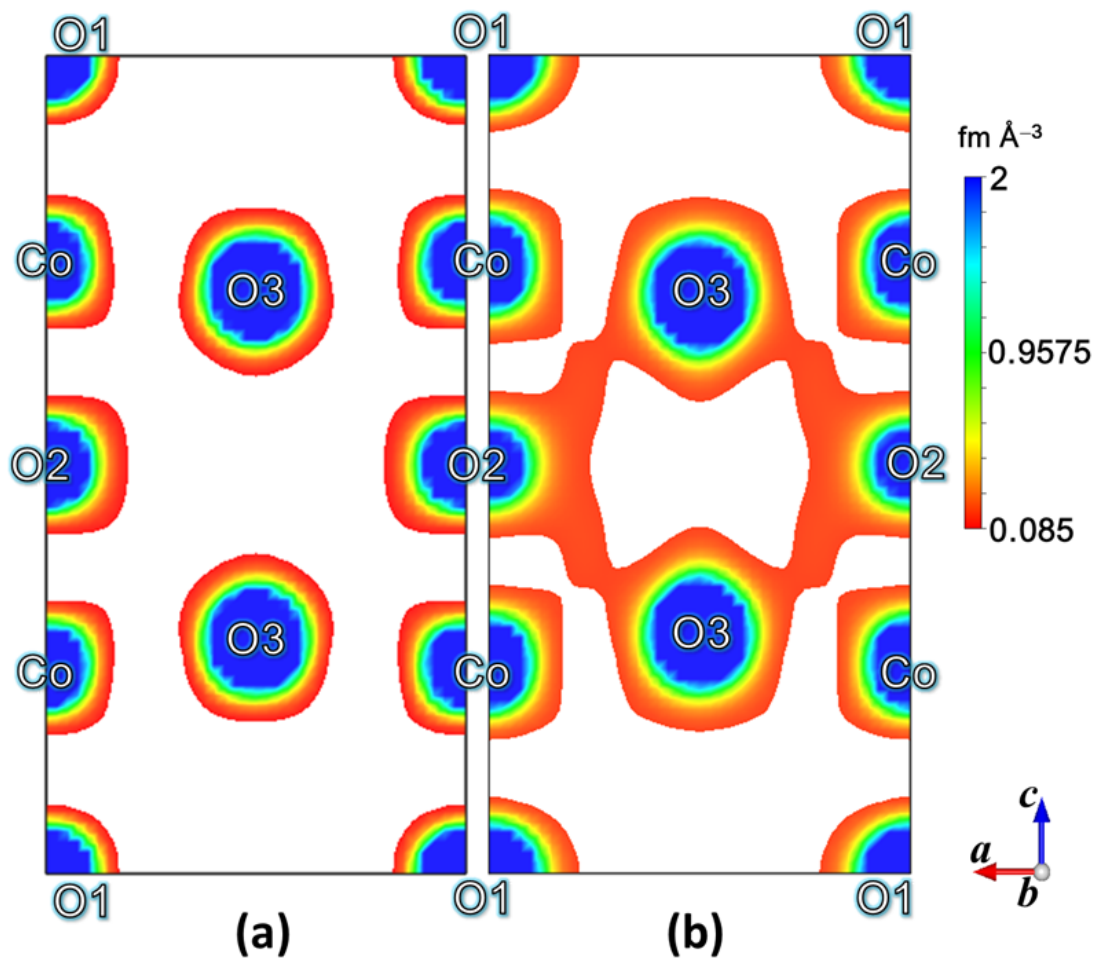


図 3 : 中性子回折データの構造解析により分かった層状ペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の核密度分布 (左 a : 596°C, 右 b : 1000°C)。