

イオン伝導体の拡散経路と触媒の電子・核密度解析

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・材料物理学専攻 八島正知

連絡先: yashima@@@materia.titech.ac.jp

伝導体および混合伝導体ならびに触媒の結晶構造と核・電子密度分布の研究を中心に報告する[16-38].

1. はじめに

燃料電池と触媒はエネルギー問題と環境問題を解決する魅力的な研究対象である。固体酸化物形燃料電池(SOFCs)の電解質と空気極には、酸化物イオン伝導度が高い材料が使われている。イオン伝導度は結晶構造に強く依存する。また、単位胞内における酸化物イオンの拡散経路は、イオン伝導度が高い材料を設計する上で有用な知識である。第3回粉末回折法討論会では高温での結晶構造解析法の開発[1-5]とイオン伝導体における不規則構造[6-11]について述べた[12]。その後PFのBL-4B₂で使用するための高温試料加熱装置も開発した[13-15]。本講演では、ここ数年で著者らが行ってきた種々のイオン

2. イオン伝導体の不規則構造と拡散経路の研究

様々なイオン伝導体および混合伝導体の中性子および放射光粉末回折データを、リートベルト法(RIETAN-2000 [39] または RIETAN-FP [40]), MEM(PRIMA [41]) および MPF(RIETAN-2000 または RIETAN-FP)により解析し、VEND[41]または VESTA[42]により電子・核密度分布を描画した。特にイオンの拡散が顕著になる1550°Cまでの高温に試料を保持してその場測定した粉末回折データも解析した[1-5]。中性子粉末回折計 HERMES[43], 多連装放射光粉末回折計 BL-4B₂@PF[44]またはデバイ-シェラーカメラ

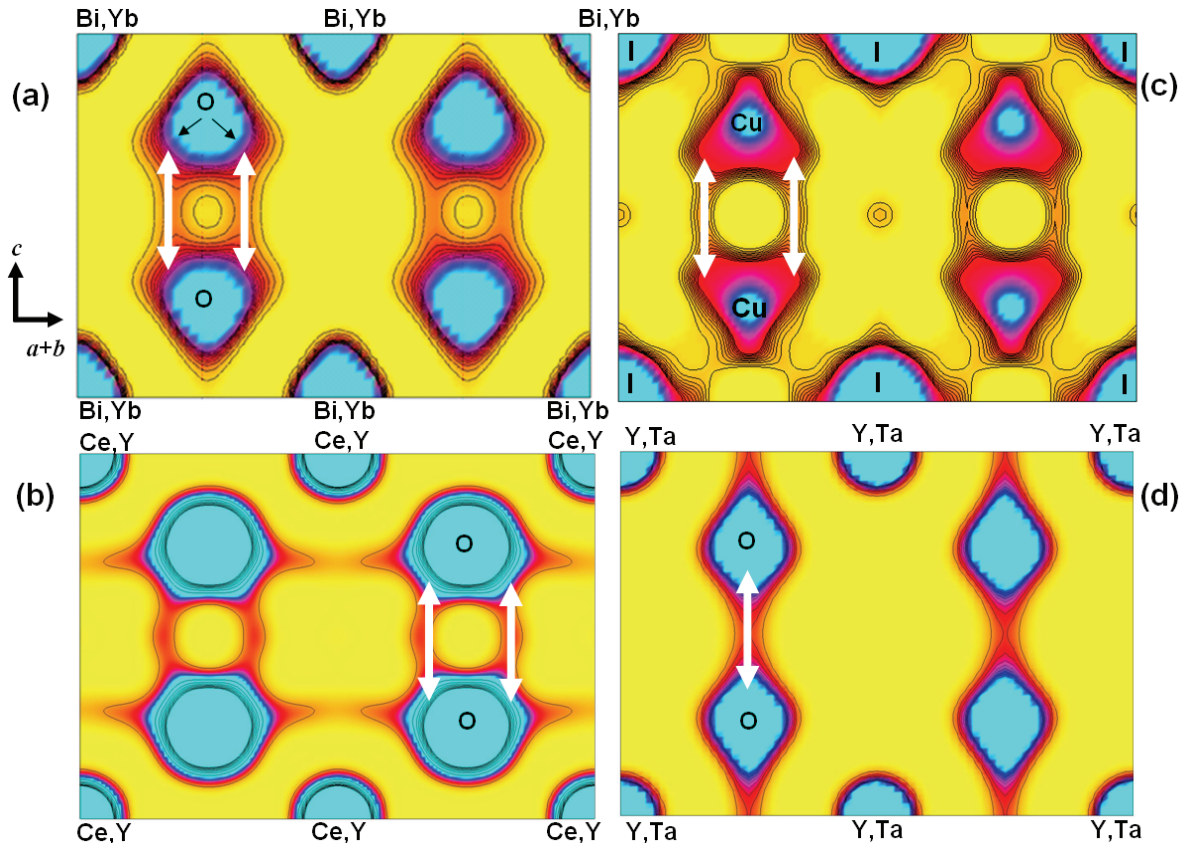


図1 蛍石型構造を有する(a) $\text{Bi}_{1.4}\text{Yb}_{0.6}\text{O}_3$ [26], (b) $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ [25]および (d) $\text{Y}_{0.785}\text{Ta}_{0.215}\text{O}_{1.715}$ [28]の(110)面上における核密度分布. (c) 蛍石型構造を有する $\alpha\text{-CuI}$ の(110)面上における電子密度分布[27]. [23,24]

BL02B2@SPRing-8[45]にて実験を行った。以下に示すように、イオンの拡散経路は、結晶構造に強く依存していることがわかった。

(1) 蛍石型イオン伝導体: $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った拡散経路は、蛍石型酸化物イオン伝導体 $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ [25], $\text{Bi}_{1.4}\text{Yb}_{0.6}\text{O}_3$ [26], $\text{Y}_{0.785}\text{Ta}_{0.215}\text{O}_{1.715}$ [27]ばかりではなく、陽イオン(Cu^+)伝導体 CuI [28]でも観察された(図1)。したがって、同じ蛍石型構造であれば、陽イオンや可動イオンの種類に依らず、同じ $\langle 100 \rangle$ 方向への拡散を示すと考えられる[23,24]。

(2) ペロブスカイト型イオン伝導体とペロブスカイトユニットを含むイオン伝導体(二重ペロブスカイト型イオン伝導体と K_2NiF_4 型イオン伝導体): [22,34] ペロブスカイト ABO_3 ユニットの酸素原子は B-O 結合に垂直な方向に大きな異方性熱振動を示す。そのため、酸化物イオンの拡散経路は酸素原子の安定位置付近において $\langle 100 \rangle$ 方向に沿っている。ペロブスカイト型[7,8,29,30]および二重ペロブスカイト型[31]伝導体では、酸化物イオンが隣りのサイトへ $\langle 110 \rangle$ 方向と BO_6 八面体の稜に沿って円弧状に移動する。拡散経路の中心付近では $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っている。立方ペロブスカイト型伝導体と二重ペロブスカイト型伝導

体の拡散経路はそれぞれ3次元および2次元のネットワークを形成する。一方、 K_2NiF_4 型酸化物混合伝導体では、ペロブスカイト ABO_3 ユニットの頂点に存在する酸化物イオンが $\langle 100 \rangle$ 方向に移動して、 BO_6 八面体の稜に沿わないで、岩塩型 AO ユニットの頂点に存在する格子間サイトを經由して移動し、2次元の拡散経路のネットワークを形成する(図2) [32]。

(3) アパタイト型イオン伝導体: 酸化物イオンの拡散経路の一つは c 軸に沿った -O4-O4-O4- 。もう一つは c 軸に垂直な -O4-O5-O3- 経路である[33]。 c 軸に沿った拡散経路ははっきりと隣のセルと連結しており、 c 軸に沿った拡散係数が高いことを説明している。

3. 触媒の結晶構造と電子・核密度分布の研究

我々は種々の光触媒や排ガス浄化触媒の構造解析を行ってきた[35-38]。可視光に応答する光触媒 TaON の電子・核密度解析を行った[37]。原子核密度は各サイト付近に局在しているのに対し、電子密度は大きく広がっており、 Ta -陰イオン間の化学結合が可視化された(図3)。電子の状態密度から、 $\text{Ta } 5d$ と $\text{N} \cdot \text{O } 2p$ 電子が $\text{Ta-N} \cdot \text{O}$ 結合を形成していることがわかった。電子の状態密度において、価電子バンドの幅は約 7 eV と広いのは、 $\text{Ta } 5d$ と $\text{O} \cdot \text{N}$ の $2p$ 電子が共有結合性の高い結合を形成したためである。その結果、価電子帯のエネルギー幅が広がり、バンドギャップが狭くな

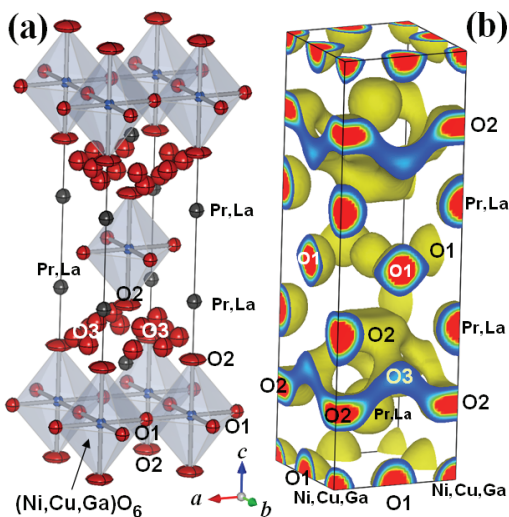


図2 1016°Cにおいてその場測定した中性子回折データを解析して得られた、ドーピングしたプラセオジウムニッケル酸塩 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+6}$ の(a)結晶構造(K_2NiF_4 型構造)および(b)等核密度面($0.05 \text{ fm} \text{ \AA}^{-3}$) [32]。

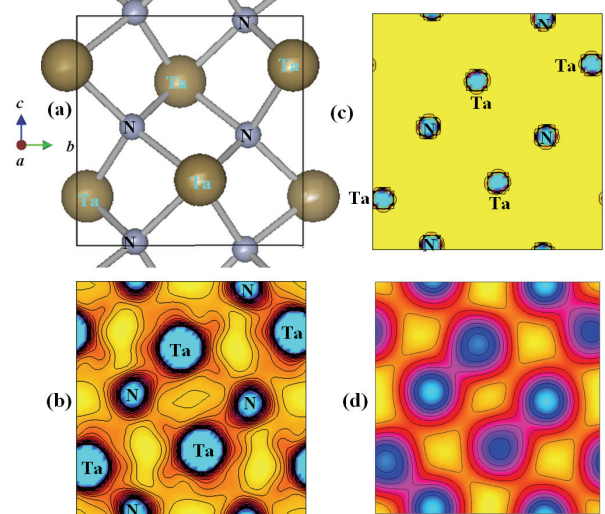


図3 TaON ($0 < x < 1/4$) の b - c 面上における(A)結晶構造、(B)核密度分布、(C)MEM 電子密度および(D) DFT 価電子密度分布($1/4 < x < 3/4$) [37]。

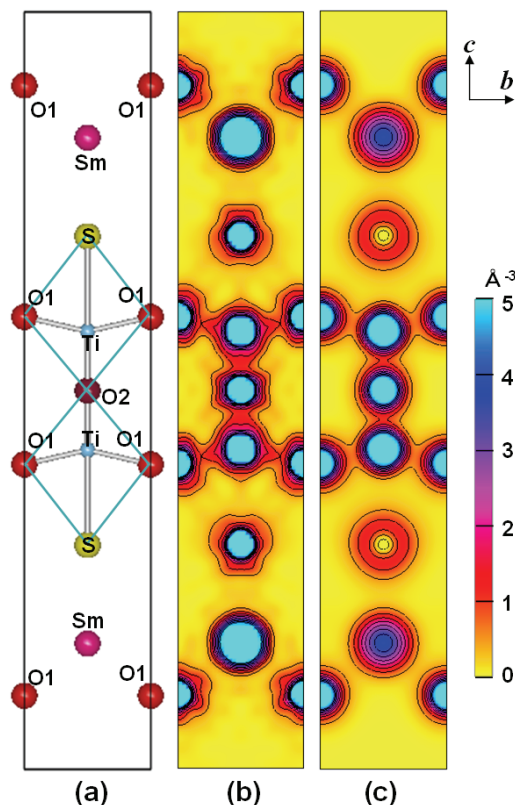


図4 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{49}$ の b - c 面上における (a) 精密化した結晶構造, (b) MEM 電子密度分布, (c) DFT 価電子密度分布 ($x=1/2$) [38]. 等高線: $0.5\sim 5 \text{ \AA}^{-3}$ の範囲で 0.5 \AA^{-3} ステップ. (a)の水色の線は TiSO_4 八面体を示す.

ったのが可視光に対する応答を可能にしたと考えられる。

可視光に反応する光触媒 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{49}$ の放射光粉末回折データと DFT 計算により電子密度解析を行なった[38]. Ti-O 間には Ti 3d と O 2p の重なりによる共有結合が存在する。一方, S および Sm 原子はよりイオン性である。価電子帯の上端の主成分である S 3p および O 2p 軌道のためバンド幅が広がり, 可視光に反応するようになると考えられる。

文 献

- 1) M. Yashima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2925 (2002).
- 2) 八島正知, 日本結晶学会誌, **44**, 121 (2002).
- 3) M. Yashima and M. Tanaka, *J. Appl. Cryst.*, **37**, 786 (2004).
- 4) M. Tanaka, M. Yashima and T. Mori, AIP conference Proceeding #705 Synchrotron Radiation Instrumentation: Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, edited by T. Warwick, J. Arthur, H. A. Padmore and J. Stöhr, Springer Pub. Co., Secaucus, NJ, USA, p.1055 (2004).
- 5) 八島正知, 田中雅彦, 日本結晶学会誌, **47**, 281 (2005).
- 6) M. Yashima and D. Ishimura: *Chem. Phys. Lett.* **378**, 395 (2003).
- 7) M. Yashima, K. Nomura, H. Kageyama, Y. Miyazaki, N. Chitose, and K. Adachi *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 391-396 (2003).

- 8) K. Nomura and M. Yashima, in Proceedings of the Symposium on Powder Diffraction III, KEK Proceedings 2005-19, Ed. T. Ida and T. Kamiyama, (High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Japan, 2006), p. 45.
- 9) M. Yashima and S. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 526 (2004); M. Yashima, S. Kobayashi and T. Yasui: *Solid State Ionics* **177**, 211 (2006).
- 10) 八島正知: 日本結晶学会誌 **46**, 232 (2004).
- 11) 八島正知: エコインダストリー **9**, 23, 69 (2004).
- 12) 八島正知, 野村勝裕: 電気化学会誌 *Electrochemistry* **73**, 71 (2005).
- 13) 八島正知: *PF NEWS* **23**, 20 (2005).
- 14) M. Yashima, M. Tanaka, K. Oh-uchi and T. Ida, *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 854 (2005).
- 15) M. Yashima, K. Oh-uchi, M. Tanaka and T. Ida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1395 (2006).
- 16) 八島正知: 日本結晶学会誌 **49**, 354 (2007).
- 17) 八島正知: ナノパーティクルテクノロジーハンドブック, 細川益男監修, 日刊工業新聞, p. 257 (2006).
- 18) 八島正知: セラミックス **41**, 1014 (2006).
- 19) 八島正知: セラミックス **42**, 832 (2007).
- 20) 八島正知: マテリアルインテグレーション **21**, 3 (2008).
- 21) 八島正知: 希土類の材料技術ハンドブック, 足立吟也監修, エヌ・ティー・エス, 東京, pp.775-782, (2008).
- 22) 八島正知: セラミックス **43**, 922 (2008).
- 23) 八島正知: 日本結晶学会誌, 印刷中, (2008).
- 24) M. Yashima: *Solid State Ionics*, **179**, 797 (2008).
- 25) M. Yashima, S. Kobayashi and T. Yasui: *Faraday Discussions* **134**, 369 (2007).
- 26) M. Yashima and D. Ishimura: *Appl Phys. Lett.* **87**, 2210909 (2005).
- 27) M. Yashima, Q. Xu, A. Yoshiasa and S. Wada: *J. Mater. Chem.* **16**, 4393 (2006).
- 28) M. Yashima and T. Tsuji: *Chem. Mater.* **19**, 3539 (2007).
- 29) M. Yashima and T. Tsuji: *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 1166 (2007).
- 30) M. Yashima and T. Kamioka: *Solid State Ionics* **179**, 1939 (2008).
- 31) R. Ali, M. Yashima and F. Izumi: *Chem. Mater.* **19**, 3260 (2007).
- 32) M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi and T. Ishihara: *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2762 (2008).
- 33) R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka, K. Ohoyama and F. Izumi: *Chem. Mater.* **20**, 5203 (2008).
- 34) M. Yashima, *Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells*, Ed. T. Ishihara (Springer, 2009), in press.
- 35) M. Yashima, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata and K. Domen: *Chem. Phys. Lett.* **416**, 225 (2005); *Mater Trans.* **47**, 295 (2006).
- 36) T. Wakita and M. Yashima: *Acta Crystallogr. B*, **62**, 384 (2007); T. Wakita and M. Yashima: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101921 (2008); 脇田崇弘, 八島正知: フォインケミカルズ **37**, [12] 23 (2008).
- 37) M. Yashima, Y. Lee and K. Domen: *Chem. Mater.*, **19**, 588 (2007).
- 38) M. Yashima, K. Ogisu and K. Domen: *Acta Crystallogr. B* **64**, 291 (2008).
- 39) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **321-324**, 198 (2000).
- 40) F. Izumi and K. Momma: *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- 41) F. Izumi and R. A. Dilanian: *Recent Research Developments in Physics Vol. 3, Part II*, Transworld Research Network, Trivandrum, p.699 (2002).
- 42) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- 43) K. Ohoyama, K. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani and Y. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **37**, 3319 (1998).
- 44) H. Toraya, H. Hibino and K. Ohsumi, *J. Synchrotron Rad.*, **3**, 75 (1996).
- 45) E. Nishibori et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **467-468**, 1045 (2001).