

酸化物イオン伝導経路の可視化

近年、ランタンガレート(LaGaO₃)系ペロブスカイト型化合物が注目されている。LaGaO₃のランタン(La)の一部をストロンチウム(Sr)で、ガリウム(Ga)の一部をマグネシウム(Mg)、コバルト(Co)などで置換し、結晶中に酸素空孔を導入した固溶体は、600℃以上の高温で結晶中を容易に酸化物イオン(O²⁻)が移動できるようになり、高い酸化物イオン導電率を示すため、固体酸化物形燃料電池の電解質への適用が検討されている。

燃料電池の性能は、使用される電解質のイオン導電率が高いほど向上する。固体電解質のイオン導電率は、結晶構造、結晶構造内のイオンの分布及び伝導経路と密接な関係があるため、これらの解明は高性能な固体電解質開発につながる。LaGaO₃系化合物の結晶構造に関しても、従来、多くの研究が行われてきたが、結晶構造内の酸化物イオンの分布及び伝導経路については、十分な知見が得られていなかった。その理由として、通常のX線結晶構造解析では電子分布を捉えるため、イオンの位置を正確に捉えることが出来なかったこと、従来の単純な結晶構造モデルでは原子の位置を球又は楕円体で近似するため、複雑な酸化物イオンの分布と伝導経路を十分に表

現出来なかったこと、などが挙げられる。

本研究は、LaGaO₃系化合物内の酸化物イオンの詳細な分布と伝導経路を明らかにすることを目的とした。LaGaO₃系化合物の中で最も高い酸化物イオン導電率を示す材料の一つである(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05})O_{3-δ}(LSGMC)の高温中性子回折データを、リートベルト法及び最大エントロピー法を組み合わせることで解析し、結晶構造中の原子核の密度分布を得た。中性子回折では電子の擾乱を受けないため、原子核の正確な位置を決めることができる。図1に1,392℃で測定した立方晶LSGMCの核密度分布を示す。酸化物イオンはBサイトの陽イオン(=Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05})との結合に対して垂直方向に幅広く分布し、かつ2つの安定位置O1及びO2の間に円弧を描いて連続的に分布していることが分かる。これは、酸化物イオンがBサイトの陽イオンとある程度の結合を保ちながら、その周りを回転して結晶中を移動することを示す。この解析結果は、分子動力学法による計算から推定されていた酸化物イオンの伝導経路(図2)とも一致した。この解析手法は、他の固体電解質にも適用可能であり、今後、イオン導電機構の解明に大きな役割を果たすことが期待される。

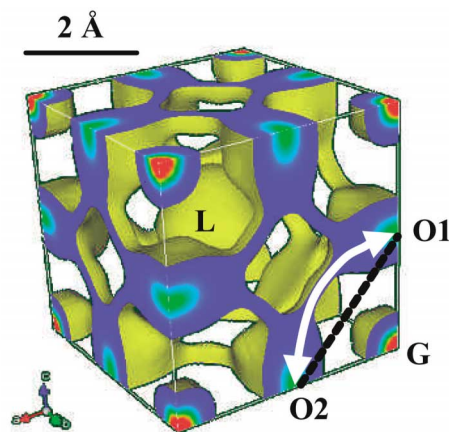


図1 可視化されたランタンガレートの酸化物イオン(O²⁻)の伝導経路と空間分布
白抜き矢印(O1~O2)に沿ってO²⁻が移動することを示す。Lはランタン、Gはガリウムの位置を示す。

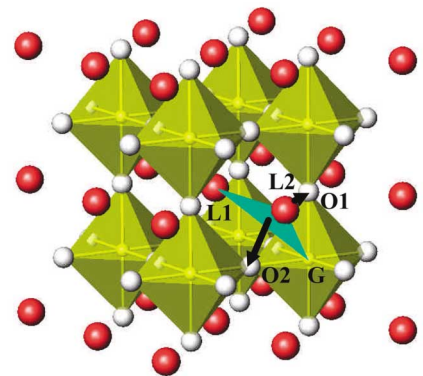
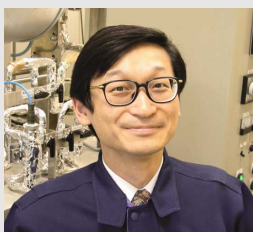


図2 分子動力学法による計算から推定される酸化物イオン(O²⁻)の伝導経路
黒矢印(O1~O2)に沿ってO²⁻が移動することを示す。L1、L2はランタン、Gはガリウムの位置を示す。



のむらかつひろ
野村勝裕

nomura-k@aist.go.jp
生活環境系特別研究体

関連情報

- M. Yashima, K. Nomura, H. Kageyama, Y. Miyazaki, N. Chitose, K. Adachi: Chem. Phys. Lett., Vol. 380, No. 3-4, 391-396 (2003).
- <http://unit.aist.go.jp/greenlife/ii/itscindex.html>
- 中性子回折データの測定には、日本原子力研究所東海研究所の研究用原子炉 JRR-3M 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, 装置責任者: 大山研司助教授) を使用した。
- 本研究は東京工業大学八島正知助教授、三菱マテリアル(株)との共同研究で得られた成果の一部である。