



平成 30 年 4 月 27 日

報道機関各位

東京工業大学
名古屋工業大学
新居浜工業高等専門学校
総合科学研究機構
日本原子力研究開発機構
J-PARC センター

アパタイト型酸化物イオン伝導体における 高イオン伝導度の要因を解明 — 一定説くつがえす格子間酸素の不在 —

【要点】

- アパタイト型酸化物イオン伝導体には格子間酸素が存在せず、Si 空孔が存在
- 高いイオン伝導度の要因は結晶構造中に存在する酸化物イオンの不安定化だった
- 高性能な燃料電池やセンサー、酸素分離膜などの開発につながると期待

【概要】

東京工業大学 理学院 化学系の藤井孝太郎助教、八島正知教授らの研究グループは、名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻の福田功一郎教授、新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科の中山享教授、名古屋工業大学の石澤伸夫名誉教授、総合科学研究機構（CROSS）中性子科学センターの花島隆泰研究員、日本原子力研究開発機構 J-PARC センターの大原高志研究主幹と共同で、アパタイト型酸化物イオン伝導体^{*1}が示す高いイオン伝導度の要因を原子レベルで初めて明らかにした。この材料は、近年注目されている固体酸化物形燃料電池（SOFC または SOFCs）やセンサー、酸素分離膜^{*2}などへの応用が可能で、今後エネルギー・環境問題を解決する糸口になる可能性がある。

従来、アパタイト型酸化物イオン伝導体の高いイオン伝導度は、結晶構造中の格子間酸素^{*3}の存在が要因であると言われてきたが、今回の実験では格子間酸素の存在は確認されず、その代わりにシリコン（Si）空孔があり、結晶構造中に存在する酸化物イオンが特定の方向に広く分布することが高イオン伝導度の構造的要因であることを明らかにした。本成果は、英国王立化学会が発行する材料化学の国際誌 *Journal of Materials Chemistry. A* に 2018 年 4 月 16 日に先行公開され、電子版と冊子版は刊行予定である。

【研究の背景】

エネルギー・環境問題を解決するためには、高効率、低予算で安全性の高い次世代のエネルギー源を開発する必要がある。特に固体酸化物形燃料電池は、その中核を担うと期待されている。固体酸化物形燃料電池は高温領域でしか機能しないため、より低温で高効率に動作可能になることが望まれている。そのためには 600°C 以下の中低温でより高い酸化物イオン伝導度をもつ酸化物イオン伝導体を開発する必要がある。

1995 年に中山享教授らは、アパタイト型酸化物イオン伝導体 $\text{La}_{9.333+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+2x/3}$ (La : ランタン、Si : シリコン、O : 酸素、 x は過剰 La 量) を発見した^[文献1]。この $\text{La}_{9.333+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+2x/3}$ は、中低温で非常に高い酸化物イオン伝導度を示すことから固体酸化物形燃料電池の固体電解質やセンサー、酸素分離膜等への応用が期待されている材料だ。特に La を過剰にした組成 (以下 La 過剰組成) $\text{La}_{9.333+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+2x/3}$ は、基本組成 $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ に比べてより高い酸化物イオン伝導度を示すが、その要因は格子間酸素 $\text{O}_{2x/3}$ の存在によるとされてきた。しかしながら、実験的な証拠は確かでなく、そのイオン伝導メカニズムはよくわかっていなかった。その後、2008 年に八島正知教授らは高温で Mg を添加した $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ の結晶構造と酸化物イオン拡散経路を調べた^[文献2]。また、2013 年に福田功一郎教授らは、単結晶 X 線回折実験で、格子間酸素でなく Si 空孔があることを見出した^[文献3]。しかし、X 線回折で格子間酸素を検出するのは困難だった。そのため、結晶構造の格子間酸素モデル $\text{La}_{9.333+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+2x/3}$ と Si 空孔モデル $\text{La}_{9.333+x}(\text{Si}_{6-3x/4}\square_{3x/4})\text{O}_{26}$ (\square : Si 空孔) のどちらが正しいのかは議論になっており、イオン伝導メカニズムは未解明のままだった。

【研究内容と成果】

研究グループは、基本組成である $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ および La を過剰にした組成 $\text{La}_{9.565}(\text{Si}_{5.826}\square_{0.174})\text{O}_{26}$ の単結晶^{※4}を合成した。単結晶中性子回折と単結晶 X 線回折^{※4}により $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ と $\text{La}_{9.565}(\text{Si}_{5.826}\square_{0.174})\text{O}_{26}$ の結晶構造を解析した。単結晶中性子回折実験には大強度陽子加速器施設 J-PARC (ジェイパーク、Japan Proton Accelerator Research Complex) ^{※5}の物質・生命科学実験施設にある特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 (SENJU) (図 1) を利用した。その結果、過去の多くの文献でその存在が示唆されていた格子間酸素の存在は確認されず、代わりに Si 空孔 ($\text{La}_{9.565}(\text{Si}_{5.826}\square_{0.174})\text{O}_{26}$ の \square で表現) が存在していることを示すことができた。さらに研究グループは、量子化学計算により一般的に不安定であると考えられていた Si 空孔が安定に存在しうることも示した。

イオン伝導度を測定した結果、La 過剰組成 $\text{La}_{9.565}(\text{Si}_{5.826}\square_{0.174})\text{O}_{26}$ における c 軸方向 (図 2) に沿ったイオン伝導度は基本組成 $\text{La}_{9.333}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ よりも 400°C で 26 倍高かった。このイオン伝導度向上の理由は、活性化エネルギーの低下に起因することが、イオン伝導度の測定によりわかった。活性化エネルギーの低下は結晶構造内で c 軸に沿って直線的に並んだ酸化物イオン (図 2 中で O4 とラベルしている酸化物イオン。3 個の La から成る三角形によって O4 は囲まれている。) の c 軸方向への空間分布が広がっていることと相関があった。La 過剰組成では基本組成に比べて、La 三角形の中心に存在する酸化物イオン O4 と La との距離が短くなって O4 が不安定化し、 c 軸方向に O4 の空間分布が広がることで、酸化物イオン伝導の活性化エネルギーが低くなり、高いイオン伝導度を引き起こすことを見出した。

これまで、アパタイト型酸化物イオン伝導体の高いイオン伝導度の要因は格子間酸素であると長い間信じられてきた。今回、様々な文献のデータを整理したところ、本研究はこの定説をくつがえし、「結晶構造中にある酸化物イオンの不安定化によるイオン伝導度向上」という新しい概念が成立することが

わかった。この新概念は、酸素（酸化物イオン）の高精度の構造情報を正確に引き出すことができる単結晶中性子回折法によって、初めて明らかにすることができた。

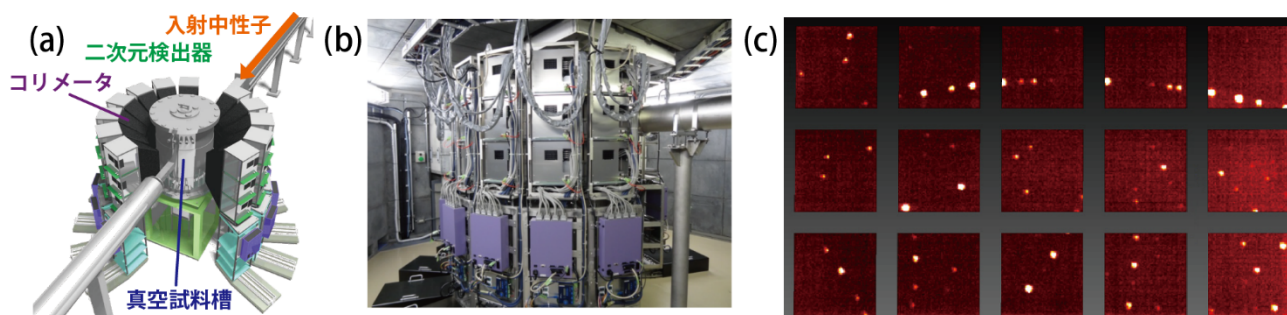


図 1：大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設に設置されている特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置（SENJU）の(a) 外観図、(b) 実際の装置、(c) 測定した回折写真

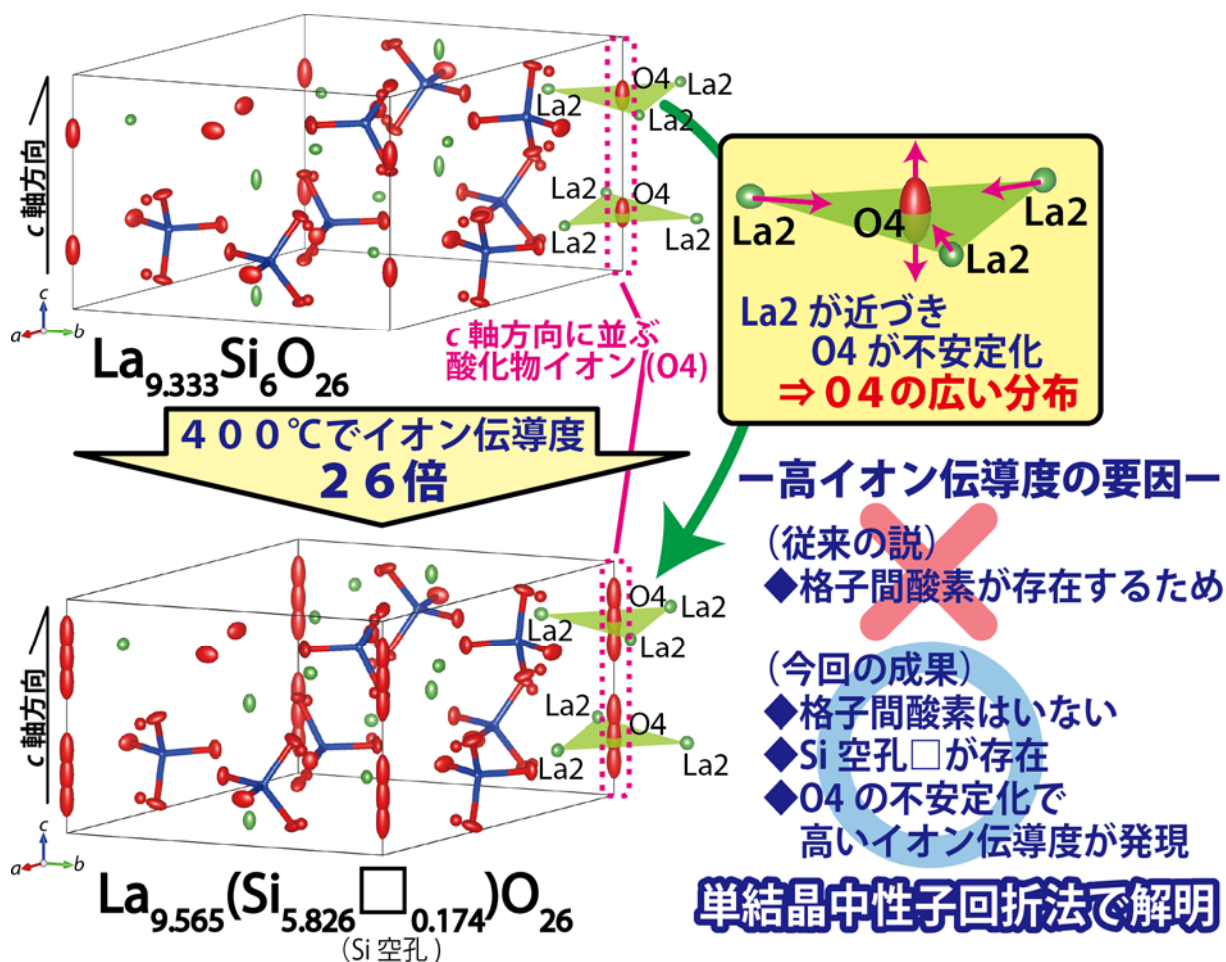


図 2：単結晶中性子回折法で明らかにしたアパタイト型酸化物イオン伝導体 La_{9.333}Si₆O₂₆ および La_{9.565}(Si_{5.826}□_{0.174})O₂₆ の結晶構造と高いイオン伝導度発現の要因

【今後の展望】

アパタイト型酸化物イオン伝導体が示す高いイオン伝導度の要因が明らかになったことで、今後のアパタイト型酸化物イオン伝導体の開発が促進され、革新的な燃料電池やセンサー、酸素分離膜などの開発につながると期待される。また、今回判明したイオン伝導に関与する酸化物イオンの不安定化によってイオン伝導の活性化エネルギーが低下するという新しいコンセプトは、今後のイオン伝導体全般の開発に大きく寄与する概念だ。

【論文の出版】

掲載紙： *Journal of Materials Chemistry A*

論文名： “High oxide-ion conductivity by the overbonded channel oxygens in Si-deficient $\text{La}_{9.565}(\text{Si}_{5.826}\square_{0.174})\text{O}_{26}$ apatite without interstitial oxygens”

著者： Kotaro Fujii, Masatomo Yashima,* Keisuke Hibino, Masahiro Shiraiwa, Koichiro Fukuda, Susumu Nakayama, Nobuo Ishizawa, Takayasu Hanashima and Takashi Ohhara (* 問い合わせ先著者)

DOI： 10.1039/C8TA02237B

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2018/TA/C8TA02237B#!divAbstract>

【用語説明】

※1 アパタイト型酸化物イオン伝導体

アパタイト型化合物は $A_{10-x}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_{2\pm y}$ ($= A_{10-x}\text{X}_6\text{O}_{24}\text{Y}_{2\pm y}$) の化学式を持ち、図 2 に示すように XO_4 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Mg}, \text{Ge}, \text{P}$ など)四面体と陽イオン A ($A=\text{La}, \text{Ca}$ など)とイオン Y ($Y=\text{O}, \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$ など) から成り、六方晶系の基本構造をとる。ここで下付添え字の x と y は各々陽イオン A と陰イオン Y の空孔量あるいは過剰量を示す。固体または液体中を酸化物イオン(O)が移動可能な物質を酸化物イオン伝導体と呼ぶ。アパタイト型希土類 (R) シリケート ($A=R, X=\text{Si}, Y=\text{O}; R_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm y}$ ($= R_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26\pm y}$))が高い酸化物イオン伝導度を示す酸化物イオン伝導体であることが、1990 年代に新居浜高専の中山享教授らによって発見された。アパタイト型希土類シリケートは 600°C 以下の中低温で比較的高いイオン伝導度を有する有望なイオン伝導体である。

※2 固体酸化物形燃料電池 (SOFC または SOFCs)、センサー、酸素分離膜

燃料電池は水素などの燃料から電気化学反応により発電する電池のこと。酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池の固体電解質あるいは電極材料になりうる。センサーは特定の環境変化を認識する装置のことで、酸素量を計測できる酸素センサーは自動車の排気ガス中の酸素量を測定することなどができる。酸素分離膜は酸素のみを透過する膜で、高純度の酸素を生成する材料として利用できる。

※3 格子間酸素

結晶構造は周期的に原子が並ぶ構造をしており、その原子配列のすき間 (格子間) に存在する酸化物イオンのことを格子間酸素と呼ぶ。

※4 単結晶、単結晶中性子回折と単結晶 X 線回折

数～数十 Å の周期で原子が規則的に配列する結晶は、X 線や中性子によって回折現象を起こす。得られる回折データは、結晶構造の情報を含んでおり、解析することで結晶内の原子配列などを明らかにすることができる。X 線回折データは実験室系 X 線回折装置でも測定できる一方、中

中性子は原子炉や加速器などで発生させる必要があるため大型の施設を利用する必要がある。本成果では、加速器により発生した中性子を利用できる大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設にて実験を実施した。中性子回折では原子番号の小さい元素（本成果における酸化物イオン伝導体の場合は酸化物イオン）の情報を引き出しやすい。試料のどの部分においても結晶軸の向きが同じ結晶質固体を単結晶という。非常に小さい単結晶の集合体である粉末または多結晶体を使い測定する粉末法に対し、比較的大きな1つの単結晶を使い測定する単結晶法は、より詳細な構造情報を得ることができる。本成果では大きな単結晶をつくることで単結晶中性子回折測定を可能にした。

※5 大強度陽子加速器施設 J-PARC (ジェイパーク、Japan Proton Accelerator Research Complex)

高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が茨城県東海村で共同運営している先端大型研究施設で、素粒子物理学、原子核物理学、物性物理学、化学、材料科学、生物学などの学術的な研究から産業分野への応用研究まで、広範囲の分野での世界最先端の研究が行われている。J-PARC 内の物質・生命科学実験施設では、世界最高強度のミュオンおよび中性子ビームを用いた研究が行われており、世界中から研究者が集まっている。

【引用文献】

[文献 1] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono and Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1801-1805.

[文献 2] R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka, K. Ohoyama and F. Izumi, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5203-5208.

[文献 3] K. Fukuda, T. Asaka, S. Hara, M. Oyabu, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien and P. Thomas, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2154-2162.

【問い合わせ先】

東京工業大学 理学院 化学系 教授

八島 正知 (やしま まさとむ)

Email: yashima@cms.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2225, FAX: 03-5734-2225

HP : <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~yashima/>

名古屋工業大学 大学院 生命・応用化学専攻 教授

福田 功一郎 (ふくだ こういちろう)

Email: fukuda.koichiro@nitech.ac.jp

TEL: 052-735-5289

HP : <http://crystals.web.nitech.ac.jp/index.html>

新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科 教授

中山 享 (なかやま すすむ)

Email: nakayama@chem.niihama-nct.ac.jp

TEL: 0897-37-7786

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 名誉教授

石澤 伸夫 (いしざわ のぶお)

Email: ishizawa@nitech.ac.jp

総合科学研究機構 中性子科学センター 研究員

花島 隆泰 (はなしま たかやす)

Email: t_hanashima@cross.or.jp

TEL: 029-284-0566 (ex 9301)

日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 研究主幹

大原 高志 (おおはら たかし)

Email: takashi.ohhara@j-parc.jp

TEL: 029-284-3092

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

名古屋工業大学 企画広報課 広報室

Email: pr@adm.nitech.ac.jp

TEL: 052-735-5316

新居浜工業高等専門学校 総務課 総務企画係

Email: skika-c@off.niihama-nct.ac.jp

TEL: 0897-37-7700 FAX: 0897-37-7842

総合科学研究機構 中性子科学センター 利用推進部

Email: press@cross.or.jp

TEL: 029-219-5300 内線 4207

J-PARC センター 広報セクション

Email: pr-section@j-parc.jp

TEL: 029-284-4578 FAX: 029-284-4854