2014B1932 BL14B2

$La_2NiO_{4+\delta}$系イオン・電子混合伝導体の欠陥分布解析
Defect-Distribution Analysis of $La_2NiO_{4+\delta}$-Based Ion-Electron Mixed Conductor

井手本 康[a], 北村 尚斗[a], 石田 直哉[a], 関根 拓也[a], 森 祥基[a], 伊藤 孝憲[b]
Yasushi Idemoto[a], Naoto Kitamura[a], Naoya Ishida[a], Takuya Sekine[a], Yoshiki Mori[a], Takanori Itoh[b]

[a] 東京理科大学, [b]AGC セイミケミカル
[a]Tokyo University of Science, [b]AGC Seimi Chemical Co., Ltd.

固体酸化物形燃料電池の空気極材料として期待されている$La_2NiO_{4+\delta}$系混合伝導体に着目し、Ni サイトに他の遷移金属を部分置換した試料について、各遷移金属周辺の局所的な歪みと伝導イオンの分布を明らかにすることを目的とした。これらの試料について XAFS データを測定し、EXAFS 振動のフィッティングを行った結果、Ni-O に比べて Cu-O の結合長は広く分布しており、Cu 周辺の局所的な歪みがより大きいことがわかった。

キーワード： $La_2NiO_{4+\delta}$、局所構造、X 線吸収微細構造

背景と研究目的：

水素エネルギー社会の中核デバイスとして、低環境負荷・高発電効率を両立する固体酸化物形燃料電池(SOFC)が注目されている。しかし、現在実用化されている SOFC は作動温度が 1000°C 付近と高く、幅広い用途への応用には作動温度を中温域(600°C 前後)まで低下させる必要がある。その実現のためには、各構成部材の高性能化が必要不可欠であり、特に空気極(カソード)の特性改善が重要課題となっている。最も使用されている空気極材料はペロブスカイト型構造を有する $LaMnO_3$ 等であるが、イオン伝導性が低く、反応場が限定されるという問題点を抱えている。そこで、高イオン・電子混合伝導性を示す層状ペロブスカイト型 $La_2NiO_{4+\delta}$が精力的に研究されており、多くの既報の研究により、その優れた導電特性は Ni の 2 価から 3 価への価数変化とそれに伴う格子間酸素の導入に起因することが明らかになっている[1]。また、その部分置換体 $La_2(Ni,M)O_{4+\delta}$(M: 遷移金属)に関する研究から、置換種 M が導電特性に影響を及ぼすことも報告されており[2][3]、その原因を明らかにすることが期待されている。これらの材料における酸化物イオン伝導度と原子配列の関係を明らかにするため、従来の研究では、X 線回折を用いた結晶構造解析(リートベルト法・最大エントロピー法)と XAFS 解析による電子・局所構造解析が主に実施されてきた。しかし、前者の場合、酸化物イオン伝導性を担う格子間酸素の分布は“席占有率”という平均化された情報として得られるだけであり、$La_2(Ni,M)O_{4+\delta}$における置換種と伝導イオンの相対的位置関係を明らかにすることはできない。一方、XAFS 解析(EXAFS 振動の解析)の場合、相対的位置関係は考察できるが、極近距離の情報しか得られないという問題点がある。そこで本研究では、全散乱データと EXAFS スペクトルを併用することにより、$La_2Ni_{1-x}M_xO_{4+\delta}$系空気極材料(M=Cu 等; x=0〜0.5)の原子配列を詳細に検討し、電極特性との相関関係を明らかにすることを目的とした。

実験：

測定試料は置換種および組成が異なる $La_2Ni_{1-x}M_xO_{4+\delta}$ (M=Cu 等; x=0〜0.5)とし、クエン酸を用いた溶液法により合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折測定による相の同定、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)による組成分析を行った。また、交流インピーダンス法により、その電極特性を評価した。各試料の平均構造は中性子回折データを用いたリートベルト解析により決定した。また、遷移金属カチオン周辺の局所的な歪みや格子間酸素の分布を詳細に検討するため、以下に述べる EXAFS 解析に加えて、中性子・放射光 X 線全散乱データを用いた逆モンテカルロシミュレーションを行った。

これらの試料について、各遷移金属の *K* 吸収端、La の L_{III} 吸収端の XAFS 測定(BL14B2)を室温・大気中で透過法により行った。なお、測定には粉末(約数十 mg)とチッ化ホウ素を混合したペレッ

ト(10 mmϕ)を用いた。得られたスペクトルを用いて Athena と Arthemis により局所・電子構造解析を行った。

結果および考察：

粉末 X 線回折パターンより、XAFS 測定を行った試料はいずれも層状ペロブスカイト型構造の単一相であった。また、組成分析より、金属成分の組成は仕込組成どおりに制御されていることが確認できた。これらの試料について電極特性を評価した結果、置換種がその特性に大きな影響を及ぼすことがわかった。

電極特性の変化の要因を原子配列の観点から検討するため、最初に中性子回折データを用いたリートベルト解析を行った。その結果、既報と同様に各試料は正方晶の層状ペロブスカイト型構造であり、格子間酸素が岩塩層内に存在していることが示唆された[4]。また、$La_2NiO_{4+\delta}$の Ni を他の遷移金属 M で置換することにより(Ni,M)-O_6 八面体における結合長の歪みが変化することが明らかになった。そこで、各遷移金属周辺の局所的な歪みを検討するため、特に $La_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+\delta}$に着目し、全散乱データを用いた逆モンテカルロシミュレーションを行った。その結果、Ni-O に比べて Cu-O の結合長は広く分布しており(Fig.1)、Cu 周辺の局所的な歪みがより大きいことがわかった。このような結果は、Ni および Cu の *K* 吸収端の EXAFS 振動についてフィッティングを行った結果と一致していた。さらに、Cu 置換による Ni 周辺の局所構造への影響を検討するため、Cu 置換量が異なる $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$について XA FS 測定を行った。Fig.2 に Ni の *K* 吸収端の動径構造関数を示す。その結果、Cu 置換量が増えるにつれて Ni-O_6 八面体歪みが増加することが示唆された。

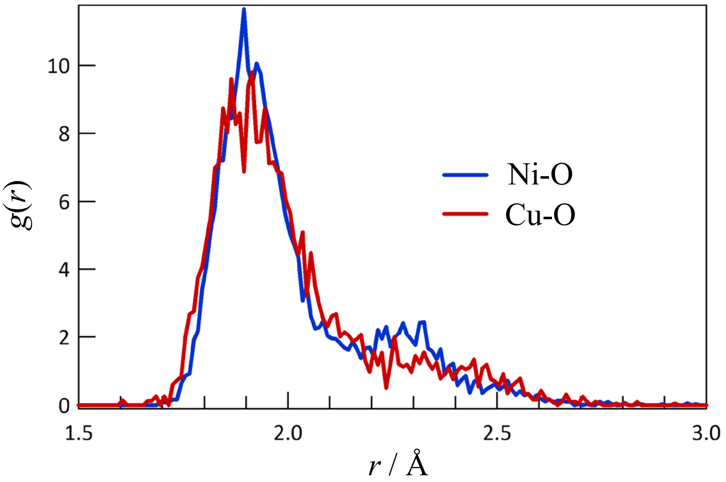

Fig.1. Partial radial distribution functions of $La_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+\delta}$.

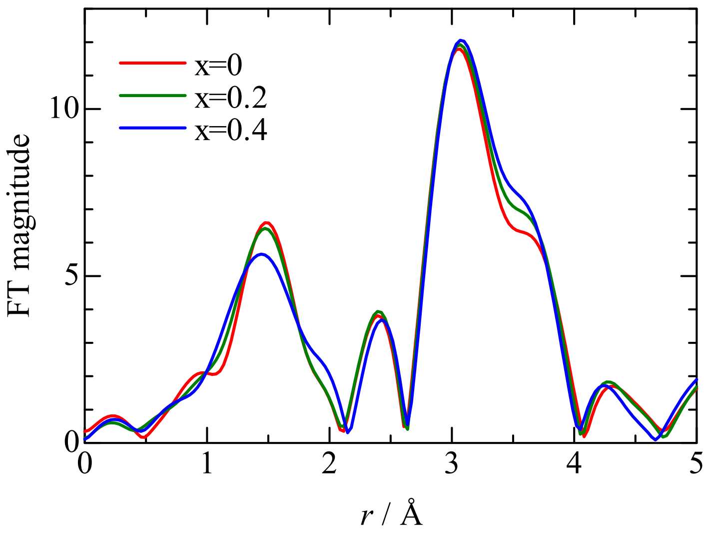

Fig.2. Fourier transformations of EXAFS spectra of Ni *K*-edge of $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$.

今後の課題：

各構成カチオン周辺の局所的な歪みと伝導種となる酸化物イオンの 3 次元分布を精緻に決定するため、EXAFS と回折・全散乱データを併用した逆モンテカルロシミュレーションを行う。また、得られた原子配列を用いて第一原理計算を行うことにより、電子構造との相関関係を明らかにする。

参考文献：

[1] J.M. Bassat et al., *Solid State Ionics*, **167**, 341 (2004).
[2] A. Aguadero et al., *Solid State Ionics*, **179**, 393 (2008).
[3] J. Hyodo et al., *Solid State Ionics*, **256**, 5 (2014).
[4] M. Yashima et al., *Chem. Mater.*, **24**, 4100 (2012).