

解 説

放射光, 中性子の *in situ* 測定を用いた
イオン導電体の研究

伊藤 孝憲

AGC セイミケミカル株式会社 品質保証部分析検査 G

(受取日: 2013 年 5 月 10 日, 受理日: 2013 年 6 月 21 日)

**Study of Ion Conductors by Using *in situ* Measurements
of Synchrotron X-ray and Neutron**

Takanori Itoh

AGC Seimichemical Co. Ltd.,

(Received May 10, 2013; Accepted Jun. 21, 2013)

Recently, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) with high efficiency is promising for improving energy problems. However, the prevalence of using SOFC has important technical issues. One of the most important issue is to make the operating temperature lower under 600 °C. It is indispensable for solving this issue to understand the conduction mechanism of SOFC materials. However, it has not been sufficient for discussing it to estimate materials properties yet. Especially, there are few reports on the study of the conduction mechanism for SOFC materials by estimating detailed crystal and local structure.

In this study, the conduction mechanism in cathode of perovskite materials, as bottleneck for operating at low temperature, is discussed by the results of Rietveld refinements and Maximum Entropy Method, using diffraction data of synchrotron X-ray and neutron, X-ray absorption spectra of *in situ* measurements and first principle calculations.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, perovskite, Rietveld refinements, Maximum Entropy Method, X-ray absorption spectra, first principle calculations



伊藤 孝憲
Takanori Itoh
E-mail: takanori.itoh@agc.com

1. はじめに

エネルギー問題の解決策として最も期待されているのが電池エネルギーであり、特に固体酸化型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は高効率で定置型分散電源として高く評価されている。¹⁾ SOFC は高温作動であることから電極に高価な貴金属触媒を用いる必要がなく、燃料も水素以外に都市ガスなどの hidrocarbon 系燃料も利用可能である。SOFC は名前の通り、主に固体酸化物で構成されており、電荷移動は酸素イオンが担い、空気極-電解質-燃料極が積層した構造となっている。空気極では遷移金属を含むペロブスカイト酸化物が用いられ、酸素分子が酸素イオンとなる。性能としては電子-酸素イオン伝導が求められる。電解質としては酸素イオン伝導を有す、Zr 系蛍石型酸化物、または Ga 系ペロブスカイト酸化物などがある。燃料極では水素などの燃料と拡散してきた酸素イオンが反応し、水と二酸化炭素が生成される。基本的な構成は Ni と電解質のコンポジットとなっている。

このような SOFC が普及するためには、耐久性、作動温度の低温化が重要な課題になる。現状の作動温度は 800~1000 °C とかなり高温である。作動温度を低温化することで構成材料間の反応や材料の劣化が抑えられるので耐久性にも深く関係している。また、作動温度が高いと構成材料が全てセラミックとなり、材料費、加工費が高額になる。作動温度が 600 °C 以下となれば一部の材料に合金を使用することが可能となり、コストを削減することが可能となる。しかし、作動温度を低温化するという事は SOFC の性能を下げることになる。そのためには 600 °C 程度でも高性能な SOFC 材料の探索、材料設計が必要となってくる。特に酸素分子をイオン化させる空気極材料はボトルネックになることが予想されている。このような技術課題を解決するためには、空気極材料の電子、酸素イオンの導電機構の理解が不可欠となる。この課題に対し、電池特性、導電率、インピーダンスなどの電気化学測定は幅広く行われてきた。しかし、これらの電気化学的性質と材料の結晶構造、局所構造との関係はこれまで詳細に議論されてきていない。

本稿では、放射光、中性子を用いて空気極材料の導電機構を考察するために高温、雰囲気制御下のその場観察 (*in situ*) 測定し、データを詳細に解析、第一原理計算によって解釈したので紹介する。

2. 放射光 X 線

放射光 X 線の特徴としては、高輝度であること、単色性平行性が高いこと、波長が可変であることがあげられる。高輝度に関しては例えば高輝度光科学研究センター (Japan Synchrotron Radiation Research Institute: JASRI) の Super Photon Ring 8 GeV (SPring-8) では、通常の実験室系 X 線の 1 万倍以上の強度が得られ、実験室系では議論困難な構造も考察可能となる場合がある。単色性平行性については、ダブルモノクロメーターによって単色化され、平行性にも優れることから回折実験においては理想に近いパターンが得られ、リートベルト解析等の Fitting には適している。放射光 X 線の最大の魅力はエネルギー、つまり波長が可変であることであり、X 線吸収 (X-ray Absorption Spectroscopy) や異常分散を用いた X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) が可能となる。また、これらの組み合わせによって実験室系装置と比べ格段に *in situ* 測定、時分解測定が容易になり、様々なパラメータの議論が可能となる。

一昔前、放射光 X 線実験は専門家が行う特別なものであ

った。しかし、昨今様々な放射光施設が建設され、材料に携わる研究者にも身近になってきた。その中でも高エネルギー加速器研究機構 (High Energy Accelerator Research Organization: KEK) の Photon Factory (PF) と SPring-8 は利用開始が 10 年を超えハード、ソフト的にも充実してきたと感じる。PF では学術的内容が中心となるが、産業利用も可能である。1~2 年の長期間での利用が主であり、検討含みで様々な実験が可能となる。SPring-8 は短期間での利用となるが、スタッフ、装置とも充実している。また、SPring-8 の最大の特徴は産業利用を推進していることであり、様々なメーカーが放射光を用いて成果を上げている。

3. 中性子

イオン伝導におけるイオン種は H^+ , Li^+ , O^{2-} などの軽元素が主となる。しかし、軽元素が直接、構造解析などから議論されることは稀である。なぜなら構造解析に一般的に用いられている X 線は散乱能が原子番号に関係し、軽元素は散乱能が低く重元素を含む構造内では議論が困難だからである。一方、中性子は散乱能が原子番号に関係せず、軽元素でも散乱能が高ければ十分議論可能である。幸いイオン伝導に重要なイオン種は中性子の散乱能が高い。また、イオン伝導を直接観察するためには、イオンの動きと同程度の 100 meV 前後のエネルギーで観察する必要がある。X 線はエネルギーが数 keV となることから、困難であることが分かる。光の場合、赤外線がそのエネルギーに相当する。しかし、赤外線は電子励起と相互作用し、イオン挙動のみを議論することはほぼ不可能である。一方、中性子は波長が数 Å 程度でエネルギーが数十 meV と小さく、中性子であることから電子励起が起こることもない。よって、中性子準弾性散乱等はイオン伝導を議論するために適している。

現在、中性子実験ができるのは、日本原子力研究開発機構 (Japan Atomic Energy Agency) と KEK が共同運営している、Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC) のみであるが J-PARC では回折をはじめ、様々な実験が利用可能となりつつある。

4. 空気極材料の混合導電性の考察

SOFC 空気極材料はペロブスカイト構造 ABO_3 を有し、A サイトは希土類またはアルカリ土類金属、B サイトは性能、安定性などから複数の遷移金属となる場合が多い。ペロブスカイト酸化物が用いられる理由は、空気極材料では酸素分子を酸素イオンにするために、酸素イオン伝導と電子伝導の混合導電性が必要であり、遷移金属を含むペロブスカイト酸化物は混合導電性を示すことが多いからである。現状、空気極材料の評価としては様々な温度、雰囲気下での導電率測定が幅広く行われている。²⁾ しかし、詳細な結晶構造解析によって導電機構を議論した研究は少ない。電解質においては八島らが中性子回折から酸素イオンの拡散経路を議論している。³⁾ しかし、空気極材料での混合導電性を議論した研究はない。そこで本稿では坂田らが開発した最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method: MEM) 解析を用いて混合導電の考察を行った。⁴⁾ XRD パターンは結晶構造に分布している電子のフーリエ変換であり、XRD パターンを逆フーリエ変換すれば電子分布が得られる。しかし、それは結晶構造因子が無限大に求められた場合であって、実際の XRD パターンを逆フーリエ変換すると打ち切り効果の影響でゴーストや負の値を持つ電子密度が現れる。一方、MEM 解析は測定できない結晶構造因子

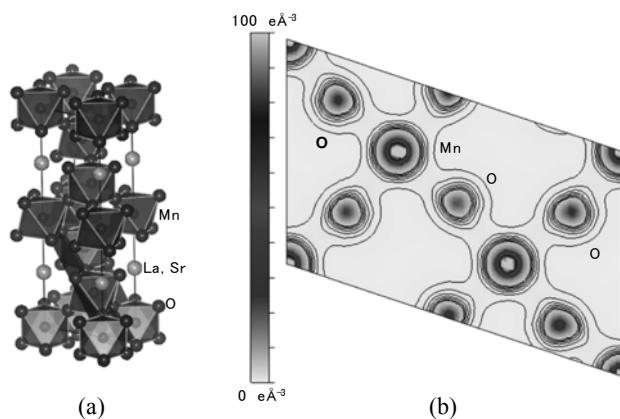


Fig.1 (a) Crystal structure and (b) electron density distribution in Mn-O plane of LSM.⁸⁾

を予想し、負の電子密度を持たない、総電子数の制約等によって前記課題を改善している。黒岩らはペロブスカイト酸化物誘電体の結合性、サイト不規則性の解析、⁵⁾ 伊藤らは中性子回折より酸化物中の重水素のサイトを予想している。⁶⁾ このように MEM 解析は格子内の分率座標には表せないような電子、核密度分布の情報を扱うのが得意であり、本稿では MEM 解析を用いて結合状態から酸素イオン-電子混合導電機構を議論した。材料としては高温型空気極材料として用いられている $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) と 600 °C 程度の中低温型空気極材料として期待されている $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33-\delta}$ (BSCF) について行い、高温型と中低温型の違いについて考察した。^{7,8)}

LSM と BSCF の電気特性に関して電子伝導性は 800 °C で LSM の方が 3 倍程度優れているが、酸素イオン伝導性に関しては、BSCF の方が 3 桁以上優れている。^{9,10)} これらの電気特性結果を詳細な結晶構造解析の点から説明する。測定は SPring-8 BL19B2 の大型デバイ・シェラカメラを用いた透過法によって行い、X 線の波長は数多くの結晶構造因子を議論するために 0.5Å とした (SPring-8 重点産業利用課題 2007B1915)。^{11,12)} 解析は RIETAN-FP¹³⁾ を用いてリートベルト解析、PRIMA¹⁴⁾ を用いて MEM 解析、結晶構造、電子密度は VESTA¹⁵⁾ によって可視化した。**Fig.1** に LSM, **Fig.2** に BSCF の結晶構造と B サイト-O 面の電子密度分布を示す。Mn-O 結合は等方的に強い共有結合を有していることが分かる。よって Mn-O 結合が電子伝導を担っていることが想像できる。一方、酸素イオン伝導に関しては、Mn

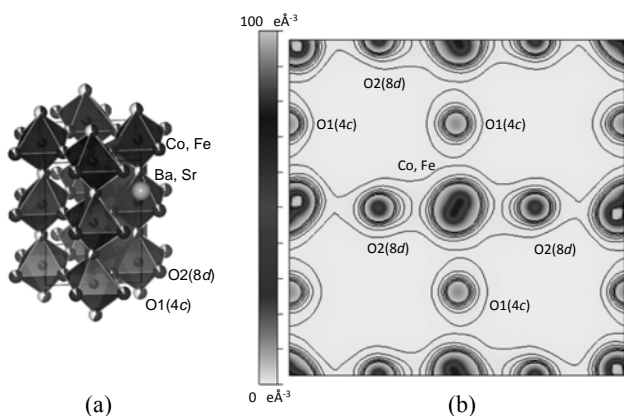


Fig.2 (a) Crystal structure and (b) electron density distribution in (Co, Fe)-O plane of BSCF.⁸⁾

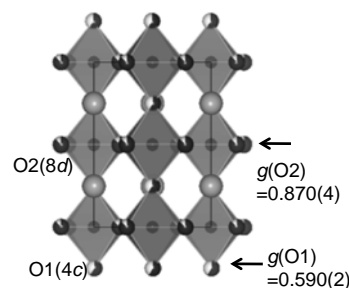


Fig.3 Crystal structure of BSCF with oxygen vacancy.

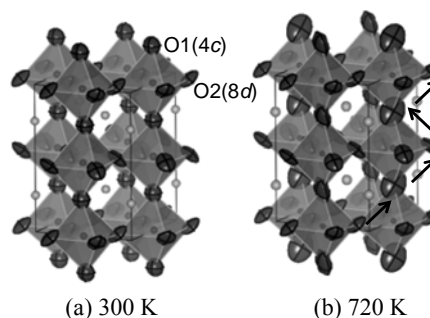


Fig.4 Temperature dependence of anisotropic atomic displacement parameters of oxygen site of BSCF.¹⁴⁾

との強い結合、また酸素欠損がほとんど導入されていないことから、酸素イオン伝導が起こることは困難であると考えられる。BSCF に関しては、酸素サイトが 2 つ存在し、サイトによって結合状態が大きく異なる。O1(4c)サイトは (Co, Fe) との結合が弱く、また電子密度が低いのでサイト占有率が低いことが示唆される。実際、**Fig.3** に示すように中性子回折によると O1(4c)サイトの占有率は 0.6 程度となっている。¹⁶⁾ O2(8d)サイトは異方的ではあるが (Co, Fe) と強く結合している。また、**Fig.4** に示すように中性子回折の高温 *in situ* 回折のリートベルト解析から、異方性原子変位パラメータ (U_{aniso}) を考察すると、300 K では O1(4c)の U_{aniso} は等方的であるが、720 K では異方的に大きく広がることが分かる。これらの電子密度、中性子回折の結果から導電機構を考察すると、(Co, Fe)-O2(8d)結合が電子伝導を担い、(Co, Fe)-O1(4c)結合が弱いこと、O1(4c)占有率が低く酸素欠損が多く導入されていること、温度上昇によって O1(4c)の U_{aniso} が異方的に大きく変化することから O1(4c)が酸素イオン伝導に関与していると示唆される。BSCF は酸素イオン伝導と電子伝導の役割を担う元素、結合が分かれて存在しているため混合導電性が優れていると考えられ、このような考えは導電率や酸素拡散の結果を支持するものである。では何故 BSCF はこのような導電機構を有するのであるか? ペロブスカイト酸化物を $\text{ABO}_{3-\delta}$ と考えた場合、BSCF は A サイトが全て 2 価のアルカリ土類金属であり、残りの酸素の電荷を B サイトで補償しなければならない。酸素量が 3 であるとすると、B サイトは 4 価になるが、 Co^{4+} は不安定のために酸素欠損によって電荷を補償することとなり、酸素量が 2.33 と低い値になっている。よって BSCF に多くの酸素欠損が導入されることになる。また、酸素欠損が多く導入されることで秩序配列することは良く知られている。特に、A サイト-酸素面から優先的に欠損することが多い。¹⁷⁾ このような原因によって酸素欠損がある特定のサイトに導入され、酸素イオン伝導に寄与していると推測している。一方、(Co, Fe)-O2(8d)結合は、**Fig.2(b)** から分かるように (Co, Fe) サイトは広がり無秩序配列をしていることが分かる。(Co, Fe) サイトが酸素サイトに近ければ共有結合

性が強く、電子伝導に関与し、酸素サイトから遠ければ共有結合性が弱く、そのサイトの酸素は移動しやすいと考えられる。また第一原理計算を併用し、酸素サイトのポテンシャルや酸素拡散パスのエネルギー変化の計算、バンド計算をすることで詳細な議論が可能である。上述の理由から作動温度 600 °C の SOFC 空気極材料としては BSCF のように酸素イオン伝導と電子伝導が別々のサイトで起こることが重要ではないかと推測している。このように MEM 解析をすることで、どの元素がどのような結合を有しているかを議論することができ、酸素イオン伝導性、電子伝導性などの改善項目に対して、どのような元素置換が有効であるか材料設計を考察することが可能となる。

5. *in situ* X線吸収による複数遷移金属の価数の考察

SOFC 空気極材料ペロブスカイト型酸化物 $ABO_{3-\delta}$ において、A サイトは希土類、アルカリ土類、B サイトは遷移金属によって構成され、各サイトは 1 種類の元素でなく、複数種の元素からなっている場合が多い。特に B サイトは遷移金属の種類によって空気極材料の特性が大きく変わってくる。これらの特性は酸素が深く関係しており、酸素の電荷を補償するのが遷移金属の価数となる。よって、B サイト遷移金属の情報を得ることは酸素イオン伝導を理解するためには重要である。しかし、XRD などでは同じサイトを複数の元素で構成していると、異常分散などの特殊な方法を用いない限り、元素毎の区別をすることができない。また、熱天秤や滴定は平均的な価数は精度良く評価できるが、各遷移金属の価数を議論することは不可能である。一方、X線吸収スペクトル (XAS) は元素の吸収端エネルギー (E_0) を利用する測定である。 E_0 は元素毎によって異なり、構造的に同じサイトに入っている元素であっても各元素の情報を得ることができる。また、XAS は X線吸収端近傍スペクトル (X-ray Absorption Near-Edge Structure: XANES) と広域 X線吸収微細構造 (Ex-tended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS) の 2 つのスペクトルから構成される。XANES は、元素の価数や配位子の対称性、EXAFS は近接元素の結合長、配位数、デバイ・ワラー因子を議論できる。また、 E_0 が数 keV を超える場合、X線の透過能が高く *in situ*

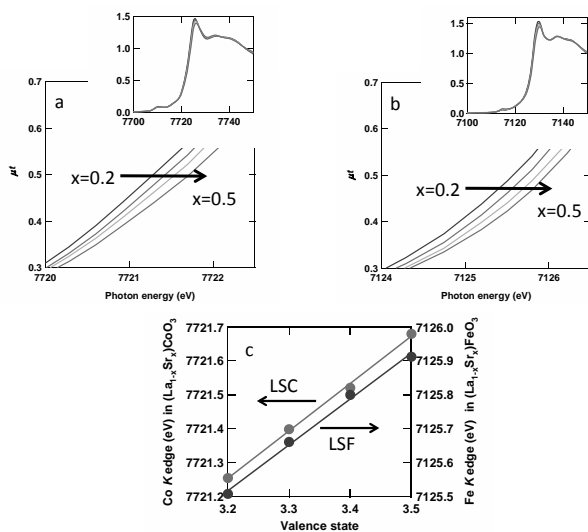


Fig.5 (a) XANES spectra of Co K-edge of LSC. (b) Fe-K-edge of LSF. (c) The shift of the Co and Fe K-edge energy with valence of Co and Fe.

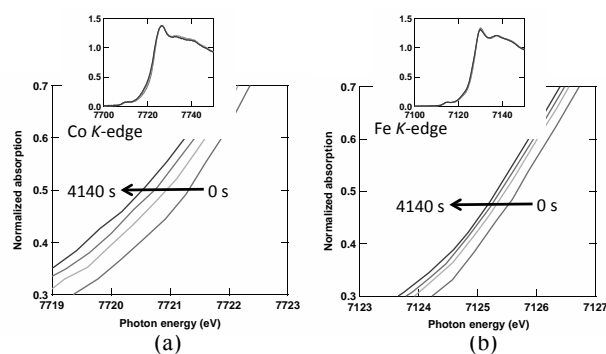


Fig.6 Enlarged views of XANES around E_0 of (a) Co and (b) Fe K-edge during reduction at 1000 K. The inset shows the XANES spectra at each edge of LSCF.²³⁾

XAS が容易である。本稿では中温型空気極材料としてフィールドテストにも用いられている $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ (LSCF) の Co, Fe に関して検討を行った。*in situ* XAS を用いて 900, 1000 K にて酸素分圧 1 atm から 10^{-4} atm に変化させた際の Co, Fe の K 吸収端での XANES, EXAFS 解析を行い、Co, Fe の価数と局所構造についての考察を行った (JASRI 重点産業利用課題 2008B1896)。また、価数を正確に評価し、構造の違いによる E_0 シフトの影響を避けるため、類似ペロブスカイトを合成し、ヨードメトリーにより評価した価数と E_0 の関係を求めた。その結果を Fig.5 に示す。 $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$ (LSF), $(La_{1-x}Sr_x)CoO_3$ (LSC) 共に $x = 0.2 \sim 0.5$ にて吸収端エネルギーと価数の直線関係が得られた。LSC は $x = 0.0 \sim 0.15$ で直線関係が得られなかった。原因としては構造の違い、中間スピン状態から高スピン状態への変化などの影響が考えられる。今回は LSC, LSF とも $x = 0.2 \sim 0.5$ の直線関係を外挿して LSCF 中の Co, Fe の価数を算出した。Fig.6 に LSCF の 1000 K における酸素分圧 1 atm から 10^{-4} atm に変化 (Fig.6 中、0 秒時に雰囲気を変化) させた際の Co, Fe の E_0 経時変化を示す。Co, Fe 両 E_0 は還元雰囲気にする事で低エネルギー側にシフトしていることが分かる。また、Co の E_0 変化は Fe より大きい。Fig.7 には Fig.5 の直線関係から求めた 900, 1000 K での Co, Fe 価数の経時変化を示す。900 K では Co, Fe 価数の変化はほとんど同じであるが、1000 K においては、Fe よりも Co 価数の方が大きく減少していることが分かる。XANES は遮蔽効果、スピン分極、励起状態密度などを考慮すると単純な理論で扱うことが困難で、定量的な解析は未だに整備されていない。そこで単純な散乱理論によって解析が可能であ

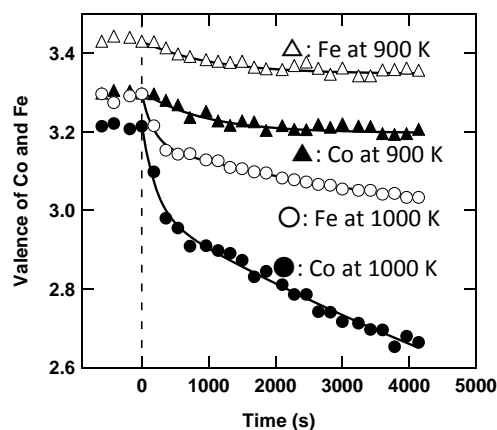


Fig.7 Plots of the Co and Fe valence in LSCF as a function of time during reduction at 900 K and 1000 K.

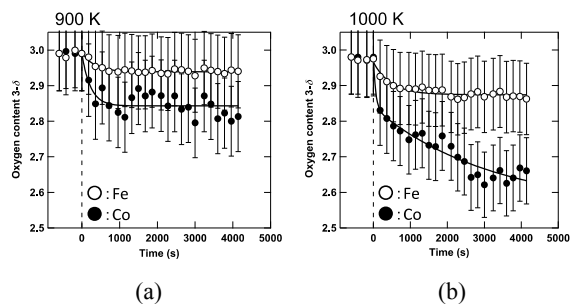


Fig.8 Plots of the oxygen content ($3-\delta$) around Co and Fe in LSCF as a function of time during reduction at (a) 900 and (b) 1000 K.

る EXAFS 解析について検討した。EXAFS 振動をフーリエ変換した動径分布を IFEFFIT 1.2.11 パッケージソフトを用いて Fitting した。^{18,19)} 酸素欠損による δ がデバイ・ワラー因子増加より動径分布の強度へ与える影響が大きいと仮定してデバイ・ワラー因子を固定し、配位数を精密化した。Co, Fe の酸素配位数を 2 で割り酸素量 ($3-\delta$) としその経時変化を Fig.8 に示す。EXAFS 解析ではエラーバーが大きいですが、基本的な傾向は XANES と同様であり、Co 周辺の酸素が抜けていることが分かる。次に Co, Fe に関する価数、 $3-\delta$ の緩和挙動から動的なパラメータである酸素イオン拡散係数 (D_{chem}) を求めた。²⁰⁾ Fig.9 に各価数、 $3-\delta$ の経時変化から求めた D_{chem} のアレニウスプロットを示す。導電率、示差熱天秤から求めた D_{chem} とほぼ同様な値となり、XAS から求めた D_{chem} が妥当であると考えられる。また Co に関する酸素の方が若干高い D_{chem} となっている。しかし EXAFS 解析の誤差や後述するように Co, Fe の組成比、酸素イオン拡散モデルを考慮した場合、Co, Fe に関する D_{chem} 間には差がないと判断した。in situ XANES, EXAFS, D_{chem} から LSCF の構造モデル、また酸素イオン伝導機構について考察した。(Fig.10) XANES から求めた価数、EXAFS から求めた $3-\delta$ より、酸素欠損が Co の周辺に存在することが分かった。[Fig.10(b)] また、今までの報告によると Co に関する D_{chem} が Fe に関する D_{chem} より高くなると推測していたが、結果では Co, Fe に関する D_{chem} に差は見られなかった。²¹⁾

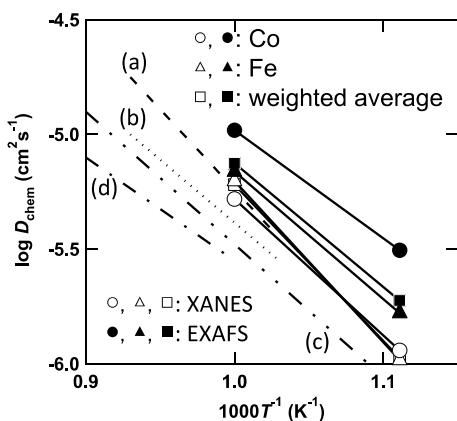


Fig.9 Arrhenius plots of D_{chem} related to the oxygen related to Co and Fe during reduction; literature data (a) and (b) Katsuki *et al.*, $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ data by TG;¹⁹⁾ (c) Elshof *et al.*, $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.6}Fe_{0.4})O_{3-\delta}$ data by coulometric titration;²⁰⁾ (d) Elshof *et al.*, $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.6}Fe_{0.4})O_{3-\delta}$ data by conductivity relaxation.²³⁾

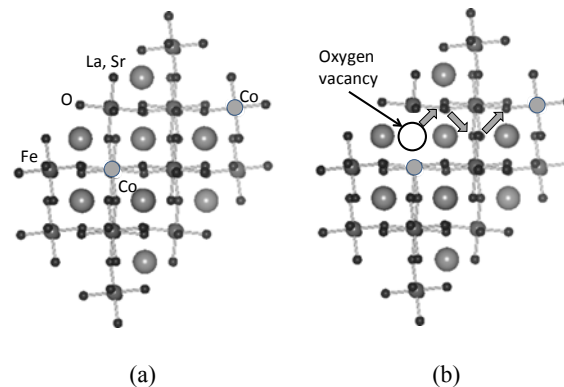


Fig.10 Model of LSCF structure (a) without and (b) with the oxygen vacancy and the oxygen ion conduction.

理由としては、今回測定した LSCF 組成は Co : Fe = 2 : 8 であり、酸素イオンは Fe の近くのみを拡散することは可能であるが、Co の近くのみを拡散することは困難である。つまり Fig.10(b) に示すように、酸素イオンは必ず Fe の近くを通る。今までの報告より Co に関する D_{chem} より、Fe に関する D_{chem} の方が小さいと予想される。よって動的な挙動としては Fe に関する D_{chem} が律速となり、Co の XANES, EXAFS に関しても Fe に関する D_{chem} に影響されたと推測される。^{23,24)} 本稿で紹介したように高輝度な放射光 X 線を用いることで時間分解 in situ XAS 測定が可能となり、1 つの材料中の複数元素の情報、特に今回は動的なパラメータを検査することができた。

6. 第一原理計算による解釈

放射光 X 線や中性子を用いることで様々な構造や物性を議論できる。しかし、その解釈は単純ではない。今までは似たような構造や組成の試料を測定し、議論、考察を行うことが多かったが、それは定性的にも定量的にも十分な議論とは言いがたいことは明白である。そこで筆者は放射光 X 線や中性子の実験結果を解釈するために第一原理計算の検討を行なっている。第一原理計算を選んだ理由としては、パソコンの性能が向上、セミナーや Web などによる情報の増加により計算が身近になりつつあること。科学的な面では、第一原理計算により、実験では求められないような性能を考察でき、実験結果の原因を議論することが可能となることである。筆者は特に結晶の XANES のスペクトル変化を議論したかったので、全電子法である WIEN2k を用いて検討を行った。^{26,27)} 内核からの励起が関係する XANES は、内核を計算しない擬ポテンシャル法では計算ができない。また、WIEN2k は基本的に GUI (graphical user interface) であり、取り扱いが分かりやすく、価格も他の第一原理計算ソフトから比べると安価である。しかし、構造最適化は得意でなく、今回は放射光 X 線回折のリートベルト解析から求めた構造を用いて計算を行った。詳しいことはまだ論文になっていないので述べられないが、酸素分圧を変化させた in situ XANES において、ある遷移金属元素の Pre-edge がシフトし、White line の強度が低下することが確認できた。その原因を探るために立方晶と菱面体晶のペロブスカイト構造で第一原理計算を行い、XANES を求めた (Fig.11)。第一原理計算でも実験で観測されたような XANES の変化を確認することができ、この変化の原因の一つとして対称性の変化が推測される。このように第一原理計算を利用することで現象と構造を密接に結びつけるこ

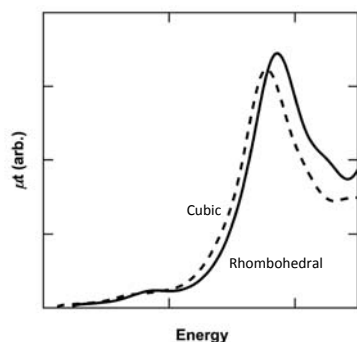


Fig.11 XANES spectra of cubic and rhombohedral perovskite calculated from WIEN2k.^{26, 27)}



Fig.12 XAS system installed in BL14B2 at SPring-8. Measurement mode: transmission, fluorescence and conversion electron yield. Temperature and atmosphere: 4.2~1300 K, reduction ~ oxidation state and etc. This system possesses the automatically measurement equipment for high throughputs, and it is very easy to use this system for beginner.^{29, 30)}

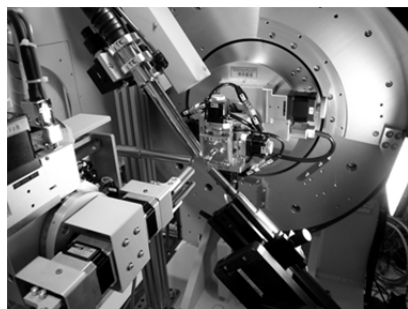


Fig.13 XRD system with large Debye - Sheller camera installed in BL19B2 at SPring-8. Measurements mode: transmission using glass capillary. Temperature: 100~1000 K, wavelength: 0.35~1.3 Å. This system possesses the automatically measurement equipment for high throughputs and it is very easy to use this system for beginner.³¹⁾

とが可能となる。しかし、第一原理計算手法や原因の推定には十分に注意しなければならない。

今までの報告や他の実験結果との整合性、計算としての妥当性を検証する必要がある。やはりはじめは第一原理計算の専門家に計算内容を確認してもらうことが必要であろう。そのように注意する点が多いが、実験では議論することが難しい状態密度や内核の励起などを扱える第一原理計算は実験結果の検証手法としてはこれから積極的に用いるツールであると確信している。²⁸⁾



Fig.14 HRPD, *i.e.* neutron diffraction, system in JRR3 at JAEA. Measurements mode: transmission using vanadium folder. Temperature: 4.2~750 K, Wavelength: 1.16~2.97 Å. This system possesses high efficient detector system with 64 detectors.

7. まとめ

本稿ではイオン伝導体の放射光 X 線, 中性子を用いた評価法, また第一原理計算を用いた解釈について紹介した。大型放射光施設 PF, SPring-8 が供用利用を開始して 10 年以上, J-PARC も 5 年経ち放射光 X 線や中性子が身近になった感はある。しかし, それらの利用は特定の研究者, 分野に限られている感が否めない。特に化学, 生物系の利用は欧米に比べ低いと思われる。筆者は材料開発や反応構造解明を検討する場合, 材料合成, 物性評価に携わる研究者が構造解析をすべきであると考えている。また, 回折, X 線吸収, 放射光 X 線, 中性子などのそれぞれの分野の専門家は多いが, それらの分野を幅広く使い, 物性に立ち向かっている研究者は少ない。更に第一原理計算を駆使できる研究者は皆無である。構造を様々な視点から見ることで *misjudge* するリスクは低くなり, 真実に近づく。是非とも様々な評価方法に触れ, 良い面, 悪い面を実感して欲しい。実は筆者も構造解析の専門家ではない。放射光 X 線, 中性子を利用して 5 年程度である。第一原理計算は使い始めて 1 年経っていない。基本的な理解だけでも, 十分放射光 X 線や中性子は利用可能で, 実験室系では見えない現象が見えてくる。利用前には少し高そうな壁があると感じるが, その壁はそれほど強固ではない。もし本解説に興味を持って頂けたら是非ご連絡頂きたい。可能な限りの対応はするつもりである。第一原理計算に関しては一緒に勉強させて頂ければと考えている。本発表によって一人でも多くのイオン伝導体に携わる研究者が放射光, 中性子, 第一原理計算に関心を持って利用して頂けたら, 筆者としては幸せである。最後に私のお世話になっている SPring-8 のビームライン, JRR3 の HRPD を紹介する。興味ある方は是非, 担当者にご連絡して頂きたい。

謝 辞

本稿は名古屋工業大学 中山将伸准教授, 東京理科大学 井手本康教授, 電力中央研究所 森昌史上席研究員, JAEA 井川直樹研究主幹, JASRI 大坂恵一博士, 本間徹生主幹研究員, 廣沢一郎産業利用推進室長との共同研究を含みます。また, リートベルト解析, MEM 解析, 結晶構造, 電子密度 3 次元可視化については名古屋工業大学 泉富士夫客員教授, 第一原理計算に関しては早稲田大学 山本和之教授, 名古屋工業大学 犬飼学博士にご教授頂きました。ここに感謝の意を表します。最後に本研究は JASRI 重点産業利用課題, JAEA 施設共用課題, トライアルユース課題として行

われました。関係各位に感謝致します。

文 献

- 1) S. C. Singhal, *Solid State Ionics* **135**, 305-313 (2000).
- 2) L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and S. R. Sehlin, *Solid State Ionics* **76**, 273-283 (1995).
- 3) M. Yashima, *Solid State Ionics* **179**, 797-803 (2008).
- 4) M. Sakata and M. Sato, *Acta Crystallogr.* **A46**, 263-270 (1990).
- 5) Y. Kuroiwa, H. Fujiwara, A. Sawada, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, H. Kawaji, and T. Atake, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6799-6802 (2004).
- 6) T. Ito, T. Nagasaki, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Matsui, N. Igawa, and Y. Ishii, *Solid State Ionics* **178**, 13-17 (2006).
- 7) T. Itoh, Y. Nishida, A. Tomita, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, I. Hirose, and N. Igawa, *Solid State Comm.* **149**, 41-44 (2009).
- 8) T. Itoh, S. Shirasaki, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, H. Ofuchi, S. Hirayama, T. Honma, and I. Hirose, *J. Alloy and Compounds* **491**, 527-535 (2010).
- 9) Z. Shao and S. M. Haile, *Nature* **431**, 170-173 (2004).
- 10) S. B. Adler, J. A. Lane, and B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3554-3564 (1996).
- 11) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata and N. Ikeda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **A467-468**, 1045-1048 (2001).
- 12) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, Y. Kubota, Y. Kuroiwa, and M. Sakata: *Advances in X-ray Analysis* **45**, 377-384 (2002).
- 13) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15-20 (2007).
- 14) F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum 699 (2002).
- 15) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653-658 (2008).
- 16) T. Itoh, T. Hirai, J. Yamashita, S. Watanabe, E. Kawata, N. Kitamura, Y. Idemoto, and N. Igawa, *Physica B Condensed matter*, **405**, 2091-2096 (2010).
- 17) M. A. Hayward and M. J. Rosseinsky, *Nature* **450**, 960-961 (2007).
- 18) M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 322-324 (2001).
- 19) B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537-541 (2005).
- 20) J. B. Price and J. B. Wagner Jr., *Z. Phys. Chem. NeueFol.* **49**, 257-270 (1966).
- 21) M. Katsuki, S. Wang, M. Dokiya, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **156**, 453-461 (2003).
- 22) J. E. ten Elshof, M. H. R. Lankhorst, and H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ionics* **99**, 15-22 (1997).
- 23) N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 563-588 (1993).
- 24) T. Itoh, S. Shirasaki, H. Ofuchi, S. Hirayama, T. Honma, and M. Nakayama, *Solid State Commun.* **152**, 278-283 (2012).
- 25) T. Itoh and M. Nakayama, *J. Solid State Chem.* **192**, 38-46 (2012).
- 26) K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 259-270 (2003).
- 27) P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, and D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technical University Wien, Vienna, (2001).
- 28) T. Yoshioka, T. Yamamoto, and A. Kitada, *Jpn.J. Appl. Phys.* **51**, 073201-073204 (2012).
- 29) T. Honma, H. Oji, S. Hirayama, Y. Taniguchi, H. Ofuchi, and M. Takagaki, *AIP Conf. Proc.* **1234**, 13-16 (2010).
- 30) H. Oji, Y. Taniguchi, S. Hirayama, H. Ofuchi, M. Takagaki, and T. Honma, *J. Synchrotron Rad.* **19**, 54-59 (2012).
- 31) K. Osaka, T. Matsumoto, K. Miura, M. Sato, I. Hirose, and Y. Watanabe, *AIP Conf. Proc.* **1234**, 9-12 (2010).