

高エネルギー粉末回折用ガスフローキャピラリーを使った層状酸化物のイオン伝導性向上と機構解明

加藤 健一

理化学研究所 放射光科学総合研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 高エネルギー放射光による粉末回折法は、位置敏感型もしくはエリア型の X 線検出器を使えば原子位置を決定する上で必要なブラッグ反射が一度の測定で得られることから、試料雰囲気や外場などの外部からの刺激に伴う結晶構造の応答を明らかにするための強力かつ簡便な実験手法の一つとなっている。筆者らは最近、そのような高エネルギー粉末回折法の特長を活かした温湿度可変ガスフローキャピラリーセルを使い、超イオン伝導性層状酸化物を見出すとともにその発現機構を明らかにした。

1. はじめに

SPRING-8 に代表される高エネルギー放射光を使えば、サブミリグラムの多結晶（粉末）試料から原子・分子間の結合性や静電相互作用を可視化できる X 線回折データが数分で得られる¹⁾。例えば、30 keV の X 線と散乱角 80° をカバーする位置敏感型もしくはエリア型の検出器を組み合わせれば、構造解析に必要な広い逆空間のブラッグ反射 ($d > 0.3 \text{ \AA}$) を一度で測定することができる。その際、測定試料の構成元素や密度を考慮して X 線エネルギーとキャピラリーサイズを選択することが、試料による X 線吸収効果の回折角依存性の抑制に重要であり、各反射の相対強度の信頼性向上に寄与する。その結果、化学結合などが議論できる電子密度分布を可視化することが可能となる。構造が未知の場合は、一次元の逆空間情報である粉末回折パターンだけを頼りに構造を決定することは必ずしも得策ではないが、骨格となる構造がわかっている場合には、構造精密化において測定同時性が威力を発揮する。昨今、高エネルギー粉末回折法の特長を活かして、温度や磁場などの外部から加える物理量を変えながら行ういわゆる '*In Situ*' や '*Operando*' と呼ばれる実験が盛んに行われている²⁾。特にこのような実験では、実験条件が同じでも試料の状態が再現するとは限らないため、測定同時性は構造解析の結果を保証する上で重要な要素となる。

2. 放射光 *In Situ* 回折測定の必要性

放射光を用いた *In Situ* 回折実験は、専ら外部からの刺激による構造の応答を明らかにすることを主眼としたものがほとんどである。本研究では、層状酸化物 Na_xCoO_2 にある化学処理を行うと電子伝導性からイオン伝導性へと変化する現象³⁾に着目し、化学反応に伴う構造変化をもとに

イオン伝導性の発現機構を明らかにするだけでなく、イオン伝導率が向上するように反応条件の最適化も行った。その結果、我々は Co が一部欠損し、 Na^+ の一部がオキソニウムイオン (H_3O^+) で置換された $\text{Na}_{x-y}(\text{H}_3\text{O})_y\text{Co}_{1-\delta}\text{O}_2$ が室温で超イオン伝導性を示すことを見出した⁴⁾。 Na_xCoO_2 は、熱電効果⁵⁾や超伝導性⁶⁾に代表されるように Na 濃度 (x) に依存した多彩な電子物性を示すことから、非常に多くの研究が行われてきた物質である。近年では、エネルギー問題を背景に、Na イオン電池の電極材料として再び注目を集めている⁷⁾。いずれにおいても、電気伝導性の CoO_2 アニオン層と電気絶縁性の Na カチオン層が交互積層した異方的な電子伝導体として研究されてきたと言える。一方で竹口ら³⁾は、この物質を高温で水素処理した後、室温で加湿処理すると燃料電池の固体電解質に応用できる可能性を示した。これは電子伝導性層状酸化物が還元・水和処理によってイオン伝導体へと相転移していることを示唆するものである。だが、実験室系 X 線ではイオン伝導相の構造を特定することができず処理条件とイオン伝導率の関係が不明確であったため、固体電解質として利用するには再現性に難があった。また、なぜ電子伝導性が消失しイオン伝導性が発現するのか、主となるイオン伝導種は何で、それがどのように拡散しているのかなど、基本的なイオン物性がわかっていなかったこともあり、同様な手法による新たな固体電解質の探索は限定的であった。

当初、大学の実験室であらかじめ化学処理を行ったペレット状試料を真空パッケージで輸送し放射光で測定するということを繰り返していた。だが、得られる回折パターンは Na_xCoO_2 の基本構造である P2 相のものとは大きく異なる上に、同じ条件で処理したはずの試料が度々、異なる回折パターンを示したため、放射光を使ってもイオン伝導相の構造を特定することはできなかった。そこで、化学反応中の回折パターン変化を放射光でモニターし起こって

る現象を理解することが不可欠と考え、ガラスキャピラリーを用いた温湿度可変ガスフローセルを製作することにした。これは、実験室の環状反応炉を数百ミクロンの放射光ビームサイズに合わせて1/100程度にスケールダウンしたものに相当するが、その小ささ故に多くの試行錯誤を経て高品質の回折データが得られるようになった。これを使えば透過配置によるカメラ法が採用できるため、前述の高エネルギー粉末回折法の特長を活かすことができる。さらに、インピーダンス分光法によるイオン伝導率と電子伝導率の測定を放射光ビームライン（伝導率 *On Site* 測定）で行うことで、回折 *In Situ* 測定で得られた構造変化をもとに反応条件の最適化も行った。インピーダンス分光法では、幅広い周波数にわたって測定されたインピーダンスをもとに Cole-Cole Plot を行うことで、バルクや界面のように各部にわけて伝導率を求めることができる。本稿では、そのキャピラリー型ガスフローセルの層状酸化物 Na_xCoO_2 への応用例をもとに、原著論文⁴⁾とは異なった論点から解説する。

3. 温湿度可変ガスフローキャピラリーセル

Fig. 1に、SPring-8の理研物質科学ビームラインBL44B2に組み込んだ温湿度制御下ガスフロー装置の写真を示した。イメージングプレート（IP）を検出器とするデバイセラーカメラ（Fig. 1a）の試料回転軸（Fig. 1b）上にあるのは、内径0.6 mm、厚み0.2 mmのPYREX製ガラスキャピラリー（Fig. 1e）である。通常、X線回折実験用に市販されているキャピラリーの肉厚はその1/10程度だが、今回は水素ガスの使用を前提としているため、ガラス破損によるガスの漏洩を防ぐため、通常より厚いものを採用した。そのキャピラリーに試料を疎らに詰めることで、両端が開放されたキャピラリーの中をガスが通り抜けることができ、温度と湿度が制御されたガスが試料全体に

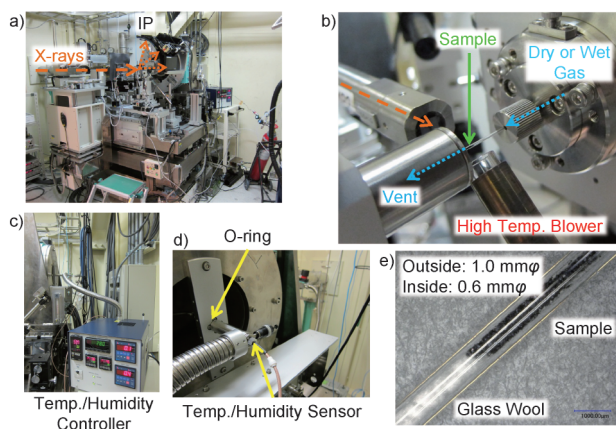


Fig. 1 (Color online) Temperature- and humidity-controllable gas flow system installed on the Debye-Scherrer camera at the RIKEN Materials Science beamline BL44B2 of SPring-8.

行き渡るようになっている。また、試料がガスの勢いによって吹き飛ばされないようにするために、排気側にはグラスウールを詰めている（Fig. 1e）。これにより、内径0.6 mmの細い空間に約10 ml/minのガスを流しても、試料がX線照射位置からずれることはない。水素ガスを使用する場合には、キャピラリーの端に覆い被さるように排気管を設置している（Fig. 1b）。これをビームライン備え付けの負圧排気ポートと連結することで、キャピラリーと直結させることなく水素ガスを排気することができる。このような非接触排気は、吸気側のOリング接続（Fig. 1d）と相まってキャピラリーを自由に回転させることができ、ブラッグ反射の相対強度における信頼性向上に寄与している。水素ガスフロー下での熱処理は、既存のリガク製吹付高温装置（Fig. 1b）を利用し、キャピラリーの外から温度制御された乾燥窒素ガスを吹き付けて行った。温度と湿度が調整されたガスの発生には、水蒸気発生装置（リガク社製HUM）（Fig. 1c）を利用した。ただ、HUMは空気または窒素の使用を前提としているため、ガス流量計を水素ガス用のものに入れ替え、さらに、水素ガスが漏れないように装置内の配管をテフロン製からステンレス製に交換した。温湿度制御されたガスは回折計の裏側に設置した配管を通じて（Fig. 1cd）、キャピラリー内の試料まで導入される。室温以上の高湿度ガスを導入する場合は、HUMからキャピラリーまでの配管をテープヒーターで暖めることにより結露を防いでいる。温度と湿度のモニターは、ガス導入側（Fig. 1d）もしくは排気側の配管に接続した温湿度センサーで行った。ここで紹介する応用例では、湿度調整を行わない常温の水素ガスを流しながらキャピラリーに高温窒素ガスを吹き付け、その後、室温に戻して湿度が一定の環境を維持した。

4. 化学反応中の構造変化

Fig. 2は、ガスフローキャピラリーセルを使って得られた回折パターンである。実際には、エネルギー24.8 keVで $2\theta \sim 80^\circ$ まで測定し $d > 0.4 \text{ \AA}$ のブラッグ反射が一度の測定で得られているが、ここでは化学反応による回折パターンの変化をわかりやすくするため低角部分のみを示した。測定に使用したキャピラリーの内径は0.6 mmと一般に有機化合物と比べて吸収の影響が顕著な無機化合物で用いるには太いが、疎らに詰めた試料の充填率も考慮すれば、回折角 0° と 80° で吸収係数の差は1%以内となり吸収補正は不要であることを確認している。得られたデータを順に見ていくと、水素ガスを流す前は 5° 付近の002反射はシングルピークであったが、水素ガスを流しながら 260°C で加熱するとダブルピークになっていることがわかる。その後、室温（ 27°C ）に戻し相対湿度（RH）30%の環境にさらすと、時間の経過とともにダブルピークはシングルピークに戻るかのような変化が観測された。一方、 6° 付近

には水素ガスでの熱処理をやめた後、新たなピークが現れて成長していることがわかる。また、 10° から 15° の複雑なパターン変化は、 Na_xCoO_2 相の構造変化だけでは説明がつかないものであることがわかった。

どのような構造変化が起きているかを見極めるために、 Na_xCoO_2 の組成をもとに可能性のある反応生成物のシミュレーションデータと実験データを詳細に比較した。その結果、Fig. 3に示した各結晶相の質量比のような構造変化が起きていることがわかった。まず、水素との反応直後にCoOが生成される。それとほぼ同時に、元の Na_xCoO_2 相(Phase I)よりも層間距離が約 0.2 \AA 短い Na_xCoO_2 相(Phase II)が現れることがわかった。その後の加湿によりCoOが水と反応したと考えられる $\text{Co}(\text{OH})_2$ がCoO相の減少に伴って増加していく様子が観測された。一方、水素との反応で縮小した層間距離をもつPhase IIは、加湿下で時間の経過とともに、中間状態(Phase III)を経てPhase Iの層間距離に近い状態(Phase IV)に戻ろうとする様子が見られた。このように、水素による高温処理とその後の加湿処理で観測された複雑な回折パターンの変化は、

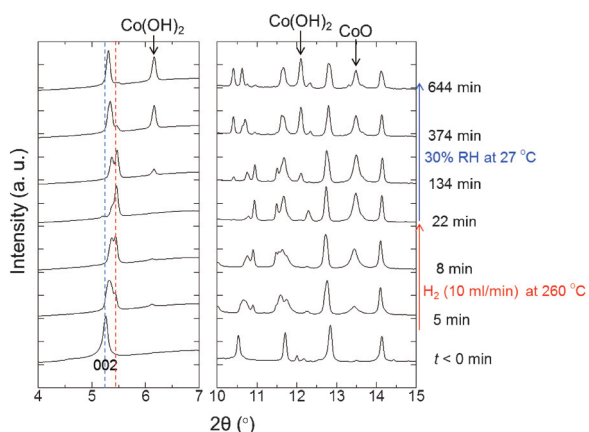


Fig. 2 (Color online) Diffraction pattern evolution by chemical reactions.

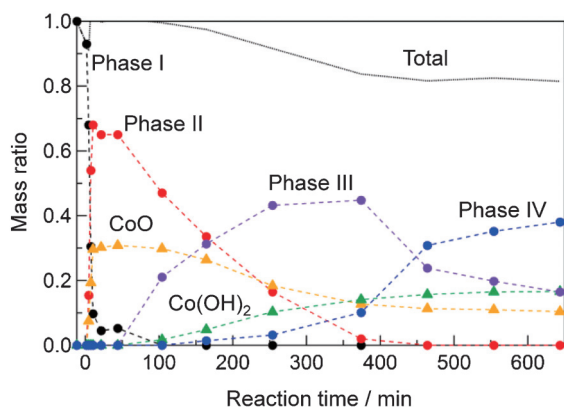


Fig. 3 (Color online) Time evolution of mass ratios for each crystal phase.

CoOや $\text{Co}(\text{OH})_2$ の析出と Na_xCoO_2 相の層間距離の変化で説明できることがわかった。

5. 反応条件の最適化によるイオン伝導率の向上

上述のとおり構造変化をつきとめることができたため、様々な反応条件下で回折 *In Situ* 測定と伝導率 *On Site* 測定を繰り返すことで最もイオン伝導率が高くなる条件を探索した。インピーダンス分光法による伝導率 *On Site* 測定では、インピーダンスアナライザー (Solartron 1260) と恒温恒湿器 (ESPEC SH-221) を使って、湿度を変えながら疑似4端子法で1 Hzから10 MHzまでのインピーダンスを測定し伝導率を求めた。その結果、構造変化、つまりイオン伝導率に最も影響を及ぼすパラメーターは、水素ガスを流しているときの試料の温度とその温度で保持する時間であることがわかった。(Fig. 4)。具体的には、温度が高すぎたり時間が長すぎたりすると、CoO単体になりイオン伝導性は示さない。逆に、温度が低すぎたり時間が短すぎたりすると何も構造変化が起こらず、Fig. 5aに示した水素ガスで処理をしていない場合と同様に湿度を変化させても電子伝導体のままであった。本研究で扱った試料では、水素ガスを流しながら 260°C で12分間保持すると、CoOに対するPhase IIの割合が最大になることがわかった (Fig. 4)。この条件であらかじめ処理した試料について伝導率の湿度依存性を *On Site* で測定したところ、既に実用化されているプロトン伝導膜 (Nafion) に匹敵する高いイオン伝導率 ($\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) が 25°C 、40% RH以上の雰囲気下で観測された (Fig. 5b)。つまり、Phase IからPhase IIへの相変化を促しつつCoOの生成を抑制することがイオン伝導率向上に重要である。一方、水素反応後の湿度はイオン伝導率の上昇率と関係しているが、最終的に得られるイオン伝導率に影響を与えることはない。ただし、70% RH以上の高湿度に長時間さらすと、 Na_xCoO_2 の回

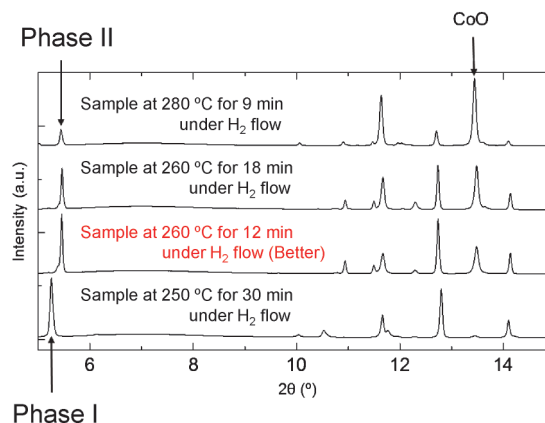


Fig. 4 (Color online) Difference in diffraction patterns caused by the reduction temperature and time.

折ピークが消滅しイオン伝導性を示さなくなるので注意が必要である。

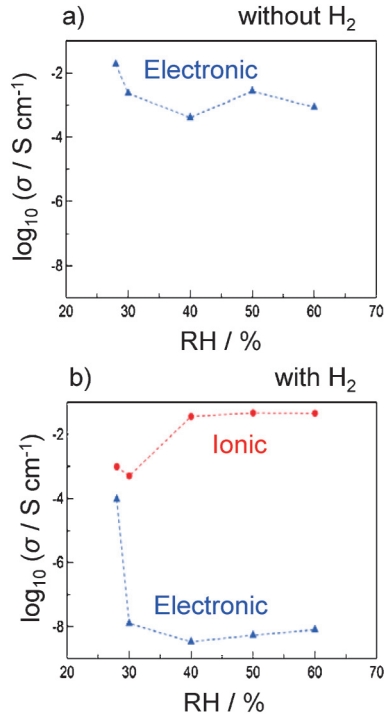


Fig. 5 (Color online) Relative humidity evolution of ionic and electronic conductivities (a) without and (b) with hydrogen reduction.

6. Na_xCoO_2 相の構造変化

水素との反応による CoO の生成やその水和反応による $\text{Co}(\text{OH})_2$ への変化は前述のとおりであるが、ここでは超イオン伝導性を担っていると考えられる Na_xCoO_2 相の構造変化に着目する。Fig. 6 は、水素反応前 ($t < 0$ min)、水素反応直後 ($t = 22$ min)、一定湿度下 ($t = 374$ min と 644 min) の回折データを Fig. 3 で示した相の質量比をもとに Rietveld 法で解析した結果である。 Na_xCoO_2 は x に依存した Na の配列パターンに応じて異なった結晶構造を有することが知られているが、本研究で用いた試料は $x = 0.69$ (1) の P2 相に属するものである。水素で加熱処理をした直後のデータを Rietveld 法で解析したところ、組成は $\text{Na}_{1.04(1)}\text{Co}_{0.875(3)}\text{O}_2$ であることがわかった。Co サイトに 10% 以上もの欠損が生じたのは、水素による還元反応で四価の Co が二価の Co として離脱し CoO を形成したためと考えられる。これは、2 電子の還元的脱離が起きていることを意味する。それにも関わらず Phase II の組成から計算される Co の平均価数が +3.38 (3) と還元前の +3.31 (1) とほとんど変わっていないのは、Na 濃度が 0.69 から 1.04 へと増加しているためである。つまり、 Co^{4+} の脱離により不足したカチオンを、 CoO の生成により余剰となった Na が凝縮することで層状構造を保っていると言える。その後、 27°C 、30% RH の雰囲気さらされると、Na サイトの占有率は Phase III の 0.84 (1) を経て、Phase IV の 0.79 (2) になっていることが Rietveld 解析により明らかになった。この占有率の減少は、高濃度の Na が大気

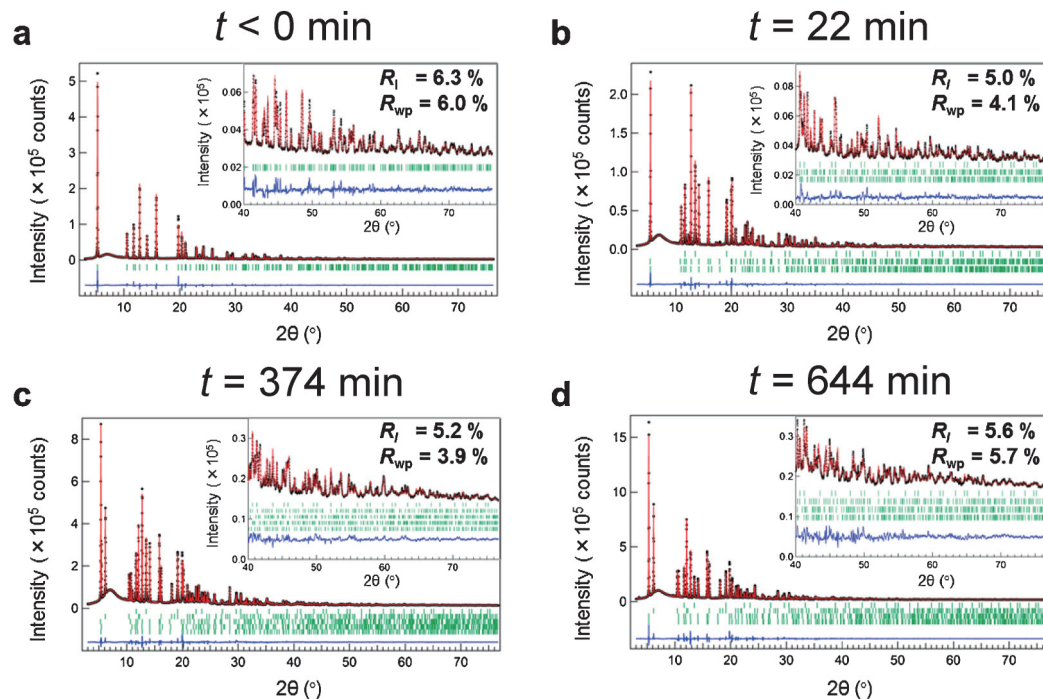


Fig. 6 (Color online) Fitting results by the Rietveld method for data at $t < 0$ (a), $t = 22$ (b), $t = 374$ (c), and $t = 644$ (d) min.

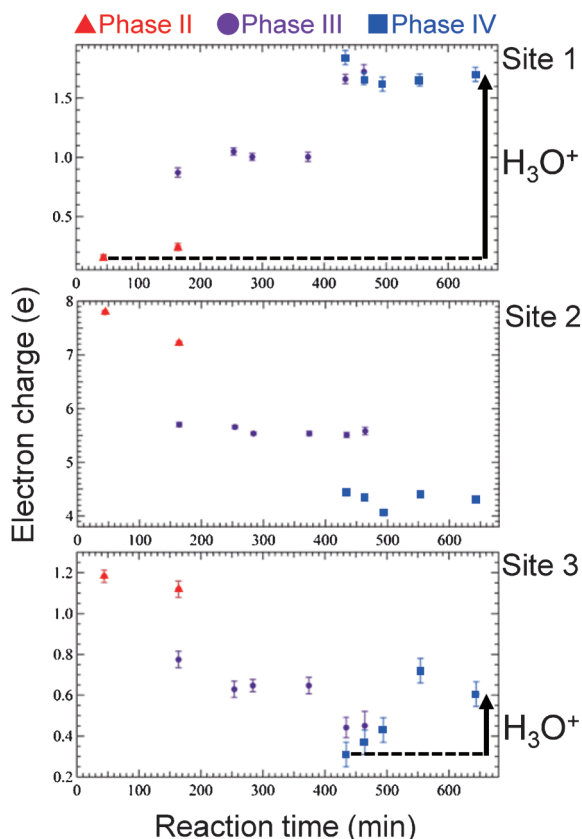


Fig. 7 (Color online) Reaction time evolution of electron charge for each Na site.

中の水蒸気と反応してNaOHを形成し、層間のNaが一部脱離した結果であると解釈できる。興味深いのは、3つあるNaのサイト毎に電子数の反応時間依存性 (Fig. 7) をプロットしてみると、全体としては減少しているにもかかわらず、サイト1とサイト3に関してはわずかながら増加していることである。On Site ラマン分光で確認したところ、Phase IIIとPhase IVから H_3O^+ のストレッチモードとベンディングモードに由来するピークが観測されたため、電子数の増加分を Na^+ とイオン交換された H_3O^+ に割り当てた。その結果、超イオン伝導相と考えられるPhase IVの組成は $\text{Na}_{0.61}(\text{H}_3\text{O})_{0.18}\text{Co}_{0.93}\text{O}_2$ となった。 H_3O^+ とのイオン交換反応に関しては以前から知られているが⁸⁾、今回、反応過程の構造解析により、各Naサイトの H_3O^+ 比を含めた組成変化を見積もることができた。

7. イオン伝導種の特定

Na_xCoO_2 では、 CoO_2 層が電子伝導性を担っていることを考えると、還元的脱離でできたCo欠陥が電子伝導性の抑制に関わっていることは比較的理解しやすい。実際、還元反応直後に相当する30% RH弱での電子伝導性 (Fig. 5 (b)) は、還元反応前 (Fig. 5 (a)) に比べて二桁ほど低くなっている。その後の湿度上昇に伴って、イオン伝導性と

電子伝導性が拮抗した混合伝導状態から、両者の差が6桁に及ぶイオン伝導状態へと変わる。イオン伝導率が湿度に依存して増加していることから、Naサイト1と3に存在する H_3O^+ がイオン伝導に関わっていることは想像に難くない。しかし、プロトン (H^+) 伝導体なのか、水酸化物イオン (OH^-) 伝導体なのか、という疑問は残る。

その疑問に答えるために、あらかじめ還元処理した Na_xCoO_2 ペレットを電解質とする水蒸気濃淡電池で起電力を測定した。これは、出力される起電力の向きから、 H^+ 伝導か OH^- 伝導かを簡便に識別できる方法である⁹⁾。参考のため、市販の H^+ 電解質膜 (Nafion NRE-212) と OH^- 電解質膜 (Tokuyama A201) を使って測定した結果、予想通りお互いに逆方向の起電力が発生した。 Na_xCoO_2 を電解質としたセルでは、Nafion NRE-212と同じ方向に起電力が生じた。つまり、 Na_xCoO_2 で観測された超イオン伝導は、 H^+ 伝導に起因するものと考えられる。プロトン伝導機構には、Vehicle機構と呼ばれる H^+ が H_2O と一緒に H_3O^+ として振る舞うタイプと、 H^+ が H_2O との水素結合を介して伝導するGrotthuss機構の2種類が一般に知られている。 Na_xCoO_2 ではどちらの機構が効いているのか、もしくは全く異なる機構によるものなのか、興味が尽きない。

8. 実験とシミュレーションで見るイオンダイナミクス

イオン伝導機構解明の手掛かりを得るために、電子伝導相であるPhase I、混合伝導相であるPhase II、超イオン伝導相であるPhase IVについて、マキシマムエントロピー法 (MEM)¹⁰⁾を用いて電子密度解析を行った。解析には、Rietveld法をもとに得られた $d > 0.4 \text{ \AA}$ のブラッグ反射の観測結晶構造因子を用いた。Fig. 8bcdにFig. 8aで示したNa層の電子密度分布の等高線図を示した。Naサイトには2b (サイト1)、2d (サイト2)、2c (サイト3)の3つがある。サイト1をc軸に沿って進むとCoが、サイト3をc軸に沿って進むと CoO_2 層のOがあり、サイト2は上下の CoO_2 層のOが作る三角柱の中心付近に位置している (Fig. 8a)。Phase IVのサイト1とサイト3では、 Na^+ の一部が H_3O^+ に置き換わっているのは前述の通りである。その2つのイオン交換サイトに着目すると、Phase IVでのみディスオーダーしていることがわかる (Fig. 8d)。ログスケールにして拡大した等高線図を見ると、中心付近に電子密度が低い領域があり、3つの電子密度のピークが見られることから、単なる異方的な熱振動によるものではないことがわかる。一方、Phase IやIIでは、そのようなディスオーダーはいずれのサイトでも観測されなかった (Fig. 8bc)。

次に、MEMにより得られた電子密度分布をもとに、静電ポテンシャル解析¹¹⁾を行った。ここでは、原子核の情

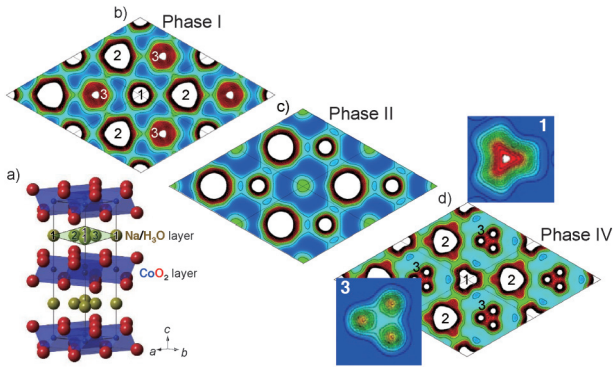


Fig. 8 (Color online) Contour maps of experimental charge densities on (a) the Na layer for Phase I (b), II (c) and IV (d). For a clarification of disordering, the site 1 and 3 for Phase IV are enlarged with a logarithmic scale.

報として Rietveld 解析で求めた原子位置を点電荷とする近似を用いたが、今回注目している原子間の静電ポテンシャル分布には影響がないことを確認している。Phase IV の 2.9 eV 間隔で描かれた静電ポテンシャルの等高線図 (Fig. 9a) に着目すると、サイト 1 と 3 は一定のポテンシャルで結ばれているように見えることから、相応の静電的相互作用が働いていることがわかる。それとは対照的に、サイト 2 はポテンシャルギャップで囲まれており、サイト 1 や 3 との間に強い相互作用は見られない。つまり、サイト 1 と 3 のまわりには、異方的な静電相互作用が働いていると考えられる。電子密度分布で観測されたディスオーダーと合わせて考えると、異方的な相互作用によってディスオーダーが誘起されているとも言える。実際、サイト 1 と 3 で観測された 3 点の電子密度ピークは、サイト 2 に向かう位置に観測された。これらはあくまで静的なゆらぎを観測した結果ではあるが、イオン交換サイト 1, 3 のみがサイト 2 のほうにシフトするようにディスオーダーしていることを考えると、サイト 2 がイオン伝導のハブのような役割を果たしていると推察できる。

さらに、サイト 1 とサイト 3 で確認された H_3O^+ の振る舞いを確認するために、分子動力学 (MD) によるシミュレーションを行った。初期構造には、超イオン伝導相である Phase IV の組成と構造パラメーターを用いた。シミュレーションの詳細に関しては原著論文⁴⁾の Supporting Information を参照いただくとして、ここでは Na 層における水素、酸素、ナトリウムの拡散軌道に焦点を絞って述べる。Fig. 9b に示した水素の軌道は、サイト 3 にある H_3O^+ の H^+ が空隙となったサイト 2 を介して拡散するハニカム状の経路と見て取ることができる。同様に、Fig. 9c で示した酸素の軌道は、サイト 1 の H_3O^+ が空隙となったサイト 2 を介して拡散するハニカム状経路に見えるが、水素の経路とは重ならない。すなわち、プロトンとオキソニウムイオンがそれぞれサイト 2 を介して異なるハニカム状経路を拡散していることになる。これは、

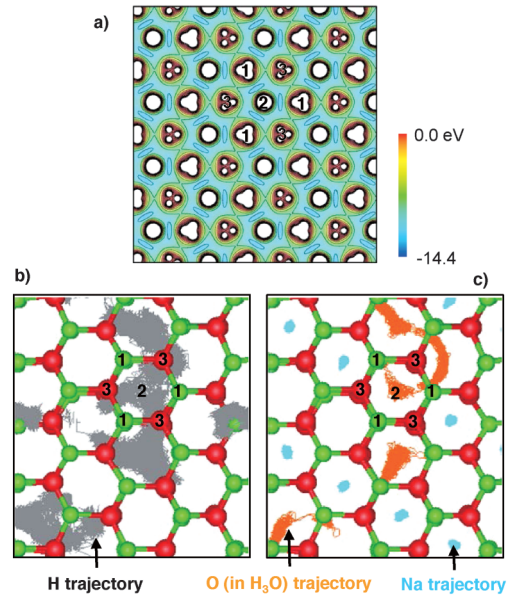


Fig. 9 (Color online) (a) Experimental electrostatic potentials on the Na/H₃O layer for Phase IV. H (b), O (c) and Na (c) trajectories by MD simulations are indicated.

$\text{Na}_{x-y}(\text{H}_3\text{O})_y\text{Co}_{1-\delta}\text{O}_2$ のプロトン伝導が Vehicle 機構と Grotthuss 機構の 2 種類で成り立っていることを示す結果である。一方、最も Na の占有率が高いサイト 2 でも、Na が拡散する様子は見られなかったことから (Fig. 9c)、プロトンが伝導の主役を担っていると言ってよい。以上のシミュレーションの結果を踏まえて改めて実験で得られた電子密度分布や静電ポテンシャルを眺めてみると、サイト 1 や 3 のディスオーダーや異方的な相互作用が H^+ や H_3O^+ の拡散ダイナミクスを暗示していると捉えることもでき、実験でイオンダイナミクスを見ることへの期待が高まってくる。

9. 総括

本稿では、高エネルギー放射光粉末回折法の特長を活かした湿度可変ガスフローキャピラリーセルを使うことによって、層状酸化物 Na_xCoO_2 について室温超イオン伝導性を見出し、さらにその機構を構造の観点から明らかにした。要点をまとめると次のようになる。1) 高温での水素による還元的脱離で Co サイトにできた 10% 近くの欠陥が、電子伝導性の抑制に関与していること。2) その後の室温での湿度制御によって Na^+ とイオン交換された H_3O^+ が、超イオン伝導の主役を担っていること。3) Vehicle 機構と Grotthuss 機構の両者が超イオン伝導に寄与していること。

ここで示した結果は、いろいろと反応条件を変えて測定したデータのほんの一部である。その過程で、全く同じ条件で反応させてもイオン伝導率や回折パターンが異なると

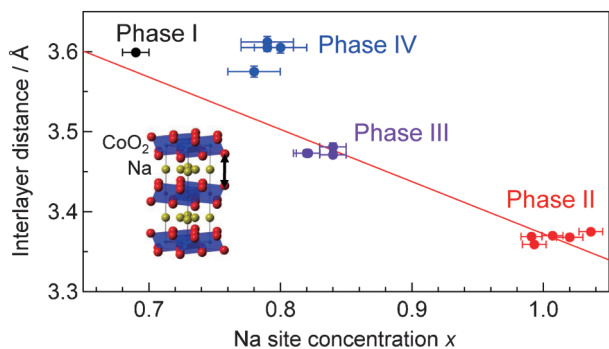


Fig. 10 (Color online) Relationship between Na site concentrations x and interlayer distances for each phase.

いう経験をし、元々の Na 濃度の違いや不均一性によるものであることもわかった。つまり、Na 濃度の違いによって、イオン伝導率向上に最適な還元条件は異なるということである。Na 濃度が高ければ Co^{3+} に対して Co^{4+} の割合が高くなるため、その分、還元温度を高くするか還元時間を長くし、 Co^{4+} を全て二電子還元することが Na サイトにおける H_3O^+ のイオン交換率を高めることになる。そのように考えると、イオン伝導率をさらに向上させる鍵を握るのは、実は最初の Na 濃度であるということがわかってくる。もちろん、Na 濃度をただ高めればよいという単純なものではなく、Grotthuss 伝導に加えて Vehicle 伝導が起こっていることを考慮すると、Co 欠陥や Na 欠陥の量を制御して層間距離を最適化する必要がある。実際、層間距離と Na 濃度をプロットしてみると、超イオン伝導相だけが線形関数からはずれた特異な位置にあることがわかる (Fig. 10)。サイト 2 が Na で占有されている場合には層間距離の維持の役割を果たし、また同サイトが空いている場合にはイオン伝導のハブとなっていることから、サイト 2 の Na 占有率を制御することがプロトン移動度を制御することにつながると思われる。

10. おわりに

以上述べたように、放射光を使った *In Situ* 実験では、物理量の変化に伴う構造変化を観測するとどまらず、物理量の制御を通じて材料特性の向上につながる構造の最適化も可能であることを示した。このような放射光 *In Situ* 実験の新たな利用可能性を広げるために、異なる電解質材料についても同様な手法を駆使して研究を行っている。それは Ruddlesden-Popper 型と呼ばれる層状ペロフスカイト型構造に似た構造をもつが、同様な化学処理によって電子伝導体から 100°C 弱の高湿度下で酸化物としては極めて希な OH^- 伝導体になることが知られている¹²⁾。高温での水素還元とその後の加湿処理という点では Na_xCoO_2 の場合と同様であるが、誘起される化学反応やそれに伴う構造

変化は同じではないことがわかってきた。この研究ではシミュレーションの結果を実験にフィードバックすることで OH^- 伝導性をさらに向上させる知見が得られつつある¹³⁾。

今後、高エネルギー粉末回折法に限らず、材料研究における放射光の必要性はその活用の仕方次第でますます高まることが期待される。一般に結晶性材料と呼ばれるものでも構造不均一が機能発現と密接に関わっているのは、本稿で紹介したイオン伝導体に限ったことではない。周期性の中に潜む本質的な非周期性、つまり静的なゆらぎが時間的かつ空間的に発展する様子をとらえ、そこで起こっている現象を根本から理解することが次の課題である。

謝辞

本稿で紹介した内容は以下の方々との共同研究によって得られたものであり、この場を借りて感謝申し上げます。理化学研究所・笠井秀隆氏 (現筑波大学)、同研究所・堀彰宏氏 (現名古屋大学)、同研究所・高田昌樹主任研究員 (現東北大学)、島根大学・田中宏志教授、京都大学・北川進教授、東北大学・小林顕氏、同大学・尾澤伸樹氏、同大学・久保百司教授、岩手大学・有川英一氏、同大学・竹口竜弥教授、九州大学・貞清正彰氏、同大学・山内美穂准教授。本研究は、JST、CREST および JSPS 科研費 JP25871142 の支援および助成を受けたものです。放射光実験は、SPring-8 の理研・物質科学ビームライン BL44B2 で行われました。

参考文献

- 1) K. Kato and H. Tanaka: *Advances in Physics*: X **1**, 55 (2016).
- 2) A. K. Cheetham and A. L. Goodwin: *Nature Mater.* **13**, 760 (2014).
- 3) T. Takeguchi, H. Arikawa, M. Yamauchi and R. Abe: *ECS Trans.* **41**, 1755 (2011).
- 4) K. Kato, H. Kasai, A. Hori, M. Takata, H. Tanaka, S. Kitagawa, A. Kobayashi, N. Ozawa, M. Kubo, H. Arikawa, T. Takeguchi, M. Sadakiyo and M. Yamauchi: *Chem. Asian J.* **11**, 1537 (2016).
- 5) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- 6) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki: *Nature* **422**, 53 (2003).
- 7) R. Berthelot, D. Carlier and C. Delmas: *Nature Mater.* **10**, 74 (2011).
- 8) H. Sakurai, M. Osada and E. Takayama-Muromachi: *Chem. Mater.* **19**, 6073 (2007).
- 9) K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi and M. Tatsumi-sago: *Adv. Mater.* **22**, 4401 (2010).
- 10) H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi and M. Sakata: *J. Appl. Cryst.* **35**, 282 (2002).
- 11) H. Tanaka, Y. Kuroiwa and M. Takata: *Phys. Rev. B* **74**, 172105 (2006).
- 12) T. Takeguchi, T. Yamanaka, H. Takahashi, H. Watanabe, T. Kuroki, H. Nakanishi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Takano, N. Ohguri, M. Matsuda, T. Murota, K. Uosaki and W. Ueda: *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11125 (2013).

- 13) H. Kasai, N. Ozawa, M. Sadakiyo, H. Arikawa, M. Takata, M. Kubo, M. Yamauchi, T. Takeguchi and K. Kato: to be submitted.

著者紹介



加藤健一

理化学研究所放射光科学総合研究センター
専任研究員

E-mail: katok@spring8.or.jp

専門：構造物質科学

【略歴】

2001年3月名古屋大学大学院工学研究科
博士課程後期課程中退。工学博士。2001
年4月高輝度光科学研究センター研究員，
2006年10月理化学研究所放射光科学総合
研究センター研究員，2011年4月より現
職。

Explorations into superionic conduction in a layered oxide by a gas-flow capillary for high-energy powder diffraction

Kenichi KATO RIKEN SPring-8 Center
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan.

Abstract High-energy synchrotron powder diffraction (SPD), which enables simultaneous measurements of Bragg peaks for atomic structure refinements by a position-sensitive or area detector, has been recognized as one of robust and simple techniques to explore structural responses accompanied by external stimuli such as the atmosphere and external fields. Taking advantage of high-energy SPD, the author and others have recently found superionic conduction in a layered oxide and revealed its mechanism by using a gas-flow capillary cell, which can control humidity and temperature.