

# 中性子回折を用いた灰重石型酸化物イオン伝導体の 導電機構の解明

## Investigation of Conduction Mechanism of Scheelite- type Structured Oxide Ion Conductors Using Neutron Diffraction

高井茂臣<sup>1</sup>, 薮塚武史<sup>1</sup>, 八尾健<sup>2</sup>, 鳥居周輝<sup>3</sup>, 神山崇<sup>3</sup>

1 京大エネルギー科学研究科, 2 京大, 3 KEK 物構研

### 1. はじめに

灰重石型構造( $I4_1/a$ )を示す  $\text{PbWO}_4$  の Pb サイトの一部を La で置換すると格子間酸化物イオンが形成し、高温で高い酸化物イオン伝導性が発現する。粉末密度測定から格子間酸化物イオンの存在を確認し、室温中性子回折により酸化物イオンの局在化するサイトも明らかにしてきた。この格子間サイトと正規の酸化物イオンサイトを通るイオン伝導モデルが考えられていたが、高温で実際にイオンが拡散するパスは明らかではなかった。同様に灰重石型構造を示す  $\text{CaWO}_4$  は Ca の一部を K など置換すると、高温で酸化物イオン伝導性が発現する。この場合は酸化物イオン空孔が形成してイオン伝導が生じるものと考えられる。母体の構造が基本的に同一であることから酸素の拡散パスは類似したものと考えられるが、格子間酸化物イオンの存在による寄与はない。ドーパントと欠陥構造について調べるために、我々は  $\text{PbWO}_4$  および  $\text{CaWO}_4$  を母体とした酸化物イオン伝導体について  $800^\circ\text{C}$  に至る温度領域でパルス中性子回折を行い、Rietveld 解析および MEM 解析により伝導機構の相違について調べてきた。

今回の発表では、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$  および  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{WO}_{4-x/2}$  について高温中性子回折を行って得られた結果について紹介する。

### 2. 実験

試料の  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$  および  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{WO}_{4-x/2}$  ( $x = 0.2$ ) は、 $\text{PbO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を出発物質として固相反応法で合成した。1 次および 2 次焼成温度はそれぞれ  $800^\circ\text{C}$  および  $1000^\circ\text{C}$  とした。得られた試料の結晶相は粉末 X 線回折により確認した。

4 g – 10 g の試料ペレットを、容器との反応を防ぐため肉薄の石英管を介して、バナジウムホルダにセットし、 $800^\circ\text{C}$  に至る温度範囲で J-PARC の SHRPD 回折計を用いてパルス中性子回折実験を行った。回折データは各温度につき 4 時間ずつ、 $800^\circ\text{C}$  では 8 時間収集し、Z-Rietveld で構造解析を行うとともに Z-MEM で導電パスの推定を行った。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に格子間酸化物イオンを形成する  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$  の Rietveld 解析によって得られた格子定数の温度依存性を示す。母体の  $\text{PbWO}_4$  と比べると、 $a$  軸長は短いものの、やや大きな温度依存性を示し、 $\text{Pb}^{2+}$  に比べて  $\text{La}^{3+}$  のイオン半径が小さく、温度とともに局在化していた格子間酸化物イオンの動きが増大するためと考えられた。一方酸化物イオン空孔がイオン伝導を引き起こす  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{WO}_{4-x/2}$  では、そのような挙動は見られなかった。

Fig. 2 および Fig. 3 に  $800^\circ\text{C}$  で測定した中性子回折データから MEM により求めた、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$  および  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{WO}_{4-x/2}$  の核密度分布を示す。酸化物イオンサイトを通る核密度の高い領域が酸化物イオン伝導パスに相当するものと考え、 $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{WO}_{4-x/2}$  系では  $c$  軸方向を通過する経路が主な導電パスになるが、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$  系では  $c$  軸方向の導電パスの他に格子間酸化物イオンを通る  $a$ - $b$  面内のパスも存在することが分かった。

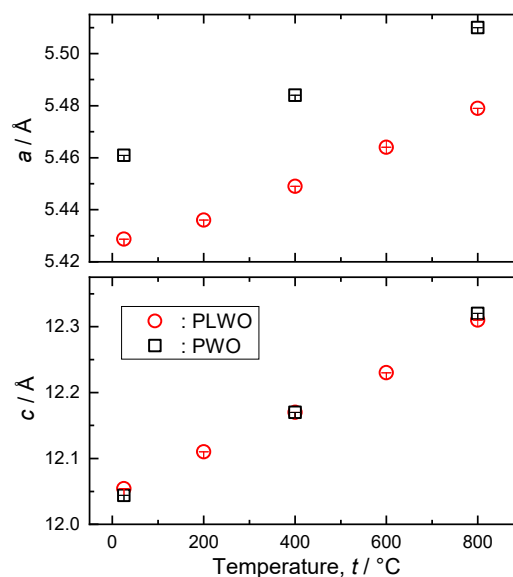


Fig. 1 Temperature dependence of lattice parameters for  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ .

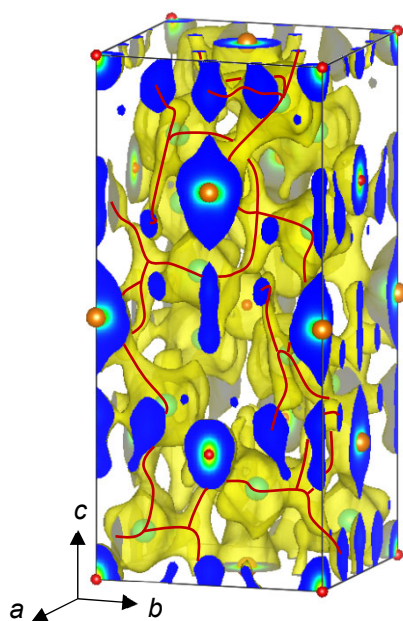


Fig. 2 Nuclear density distribution of  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ .

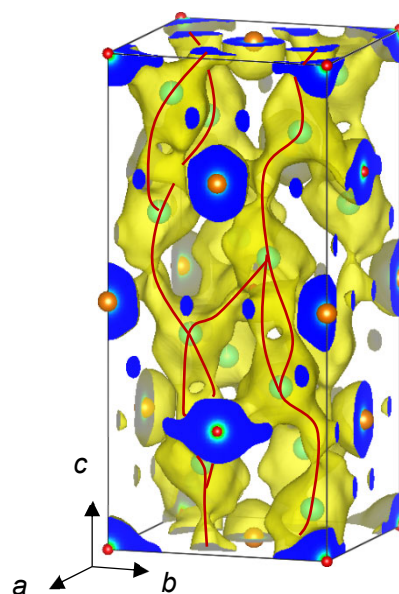


Fig. 3 Nuclear density distribution of  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{WO}_{4-x/2}$ .