

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06016

研究課題名(和文) 灰重石型酸化物イオン伝導体の酸化物イオン伝導機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of the conduction mechanism of scheelite-type structured oxide ion conductors

研究代表者

高井 茂臣 (Takai, Shigeomi)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：10260655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では灰重石型構造をもち、格子間酸化物イオンがイオン伝導に寄与する  $Pb_{1-x}La_xWO_{4-x/2}$  および酸化物イオン空孔がイオン伝導を引き起こす  $Ca_{1-x}Cs_xWO_{4-x/2}$  に着目し、欠陥構造とイオン伝導の相関について調べた。近年見いだされた  $CaWO_4$  系では電気化学的測定により酸化物イオン伝導性を確立した。また両系の高温中性子回折実験を行い、MEMで求めたイオン伝導パスを比較した。その結果  $PbWO_4$  系では格子間酸化物イオンを通る a-b 面内および c 軸方向にイオン伝導が生じるのに対し  $CaWO_4$  系ではおもに c 軸方向に拡散パスが見られた。BVS からの考察も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物形燃料電池の性能は固体電解質によって決まり、様々なイオン伝導体の研究が行われている。従来の酸化物イオン伝導体は主に空孔を利用したものであるが、近年は中温領域で稼働する系の研究も活発になっており、格子間酸化物イオンが伝導に寄与する系も注目されるようになってきている。 $PbWO_4$  および  $CaWO_4$  はいずれも灰重石型構造を示す酸化物イオン伝導体になり得るが、異なる欠陥構造のメカニズムでイオン伝導を引き起こす。本研究によって欠陥構造とイオン伝導の関連について新たな知見が得られたことにより、今後の燃料電池材料の開発に大きく寄与できたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we compared the scheelite-type structured  $PbWO_4$  and  $CaWO_4$ -based oxide ion conductors in terms of defect structures. The former and the latter system utilizes the oxide ion interstitials and oxide ion vacancies, respectively for oxide ion conduction.

We have at first established the oxide ion conduction of relatively new  $CaWO_4$ -based system by means of electrochemical method. High-temperature neutron diffraction experiments were made to investigate the precise structure including defect structure and conduction path by means of Maximum Entropy Method.  $PbWO_4$ -based system with the oxide ion interstitials possesses the conduction path through the interstitial sites within a-b plane and along c-axis, while  $CaWO_4$ -based system with oxide ion vacancy shows the diffusion path along c-axis. BVS calculation has less information for defect structure.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化物イオン伝導体 欠陥構造 格子間酸化物 拡散 灰重石 中性子回折 導電パス マキシマムエントロピー法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池(SOFC)やガスセンサーの電解質への応用,あるいは固体化学の基礎の観点から重要であり,現在も精力的に研究がなされている.安定化ジルコニアや酸化セリウムあるいは $\text{LaGaO}_3$ を母体とした酸化物イオン伝導体の多くは酸化物イオンの拡散に酸化物イオン空孔が関与するものであるが,近年は格子間酸化物イオンがイオン伝導を引き起こす系も精力的に研究がなされるようになってきた.本研究では格子間酸化物イオンがイオン伝導に起因する,灰重石型構造をもつ $\text{PbWO}_4$ を母体とした酸化物イオン伝導体と,近年酸化物イオン空孔を導入することにより酸化物イオン伝導が見いだされるようになった $\text{CaWO}_4$ 系酸化物イオン伝導体に着目し,欠陥構造とイオン伝導特性について,電気化学的手法および中性子回折を中心とした構造解析から明らかにすることにした.

$\text{PbWO}_4$ はPbの一部をLaで置換すると $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ のように格子間サイトに格子間酸化物イオンを形成し,高温で高い酸化物イオン伝導性を示すことが知られていた.一方 $\text{CaWO}_4$ の場合はLaの固溶範囲が極めて低く,その範囲でさえ酸化物イオン伝導の発現は観測されず,当初はCaとWの電気陰性度の違いによるものと考えられていた.しかし,Caの一部をCsなどの1価のカチオンで置換すると酸化物イオン伝導が発現することが明らかになり,基本的に同じ構造のタングステン酸塩でありながら欠陥構造によって導電に寄与する欠陥が異なる系に関する研究は,欠陥化学を考える上で重要である.

本研究では,中性子回折による核密度分布を調べて結合原子価から推定したモデルと比較するとともに,ドーパントを制御することにより $\text{PWO}_4$ および $\text{CaWO}_4$ 系酸化物イオン伝導体の欠陥構造をつくり分け,導電率を比較することにより欠陥構造とイオン伝導の比較を行った.

## 2. 研究の目的

本研究では大きく以下の3つのテーマに沿って灰重石型酸化物の欠陥構造と酸化物イオン伝導発現の関係について調べることにした.

### (1) $\text{CaWO}_4$ 系酸化物イオン伝導体の確立と欠陥構造

$\text{PWO}_4$ 系酸化物イオン伝導体はこれまで様々な研究を行ってきたが, $\text{CaWO}_4$ 系は見いだされてから日が浅いため,不明な点も多い.そこで様々なアルカリイオンのドーパントを用いて酸化物イオン伝導性が現れるかどうか調べるとともに, $\text{CaWO}_4$ にLaとKを同時に置換することにより欠陥量を制御して,イオン伝導性を調べることにした.これにより, $\text{CaWO}_4$ 系酸化物イオン伝導体の研究を進めるとともに,灰重石型構造の欠陥構造とイオン伝導率の系統的な理解を得る.

### (2) 中性子回折を用いた高温構造解析

$\text{PWO}_4$ 系および $\text{CaWO}_4$ 系酸化物イオン伝導体の800°Cに至る高温中性子回折実験を行い,Rietveld解析によって構造の精密化を行うとともにMaximum Entropy法により核密度分布を調べ,導電パスを明らかにすることにした.これにより $\text{PbWO}_4$ 系および $\text{CaWO}_4$ 系における酸化物イオンの導電パスの違いを考察することにした.

### (3) 結合原子価モデル計算

$\text{PWO}_4$ 系および $\text{CaWO}_4$ 系酸化物イオン伝導体において,格子移管酸化物イオンあるいは酸化物イオン空孔を導入したときの安定性を結合原子価(bond valence sum)から推定し,それぞれの系における結合原子価マップと中性子回折実験で得られた核密度分布とを比較して,欠陥構造の違いによる導電パスの変化について議論することにした.

## 3. 研究の方法

電気化学測定用ならびに中性子回折実験用の試料は,各構成金属酸化物あるいは炭酸塩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500-600°Cおよび800-1000°Cとした.得られた試料の結晶相は粉末X線回折計によって同定した.

酸化物イオン伝導体の電気伝導率は1000°Cに至る領域まで交流2端子法によって測定し,インピーダンスプロットの円弧からバルクの電気伝導率を求めた.導電種の特定には,試料を固体電解質として,アノードおよびカソードに空気および酸素ガスを用いた酸素ガス濃淡電池を構築し,起電力測定を行った.

中性子回折実験はJ-PARCのパルス中性子を用いて行った. $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ( $x = 0.2$ )焼結体試料約10gを肉厚0.5mmに加工した石英管内に入れ,バナジウムホルダ内にセットした.中性子回折実験はJ-PARC施設BL-08 SuperHRPD回折計を用い,室温,200°C,400°C,600°Cおよび800°Cにおける回折データを収集した.BSバンクで得られたデータをもとに,Z-Rietveldを用いて構造解析を行い,Z-MEMによってマキシマムエントロピー法(MEM)で核密度分布を調べた.

さらに構造解析によって得られたデータに基づいて,原子価結合(BVS)のミスマッチをFullProf構造解析パッケージ内のBond\_strによって調べた.MEMおよびBVSの分布については,VESTAで可視化した.

#### 4. 研究成果

##### (1) CaWO<sub>4</sub>系酸化物イオン伝導体の確立と欠陥構造

これまでCaWO<sub>4</sub>系酸化物イオン伝導体はCsで置換したCa<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>WO<sub>4-x/2</sub>についてのみ酸化物イオン伝導性を確認しているが、他の1価のイオンで置換した系については明らかになっていなかった。そこでカリウムやルビジウムをドーピングした試料についても酸化物イオン伝導性を調べたところ、いずれもCaWO<sub>4</sub>に比べて導電率の向上が認められた。図1にCa<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>WO<sub>3.95</sub> (A = K, Rb, Cs)の電気伝導率のアレニウスプロットを示す。ドーピングするアルカリイオン金属では周期表の上にある元素ほど500°C付近での立ち上がりが大きくなったが、高温ではいずれのドーパントでも類似した電気伝導率を示した。

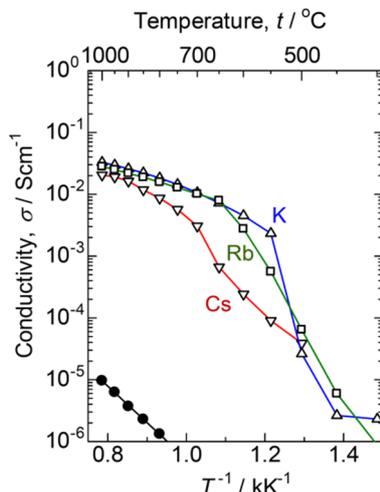


図1 Ca<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>WO<sub>3.95</sub> (A = K, Rb, Cs)の導電率のアレニウスプロット。●: CaWO<sub>4</sub>, △: A = K, □: A = Rb, ▽: A = Cs.

Ca<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>WO<sub>4-x/2</sub>に電気伝導率の組成依存性を温度ごとに図2左に示す。400°Cでは明瞭な組成依存性は得られなかったが、600°C以上の領域ではカリウムの添加量とともに、すなわち酸化物イオン空孔濃度とともに導電率は増大した。また、これらの組成領域で酸素ガス濃淡電池の起電力を測定したところ図2右のようにNernstの式から予想される値と一致し、定常的に電流も取り出せたことから、Ca<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>WO<sub>4-x/2</sub>系では空孔が酸化物イオン伝導を引き起こしていることも明らかになった。500°C付近を境界とした電気伝導率のアレニウスプロットの傾きの変化や組成依存性の挙動の変化を調べるために、熱分析や高温X線回折実験も行ったが明瞭な変化は観測できなかった。それでも空孔がイオン伝導に寄与するCaWO<sub>4</sub>系では、この付近から酸化物イオン空孔の拡散が十分活性化されるのではないかと考えられた。以上のことから、CaWO<sub>4</sub>では、Cs以外にもKをドーピングすることによって酸化物イオン空孔を導入し、これが酸化物イオン伝導を引き起こすことを明らかにした<sup>1)</sup>。

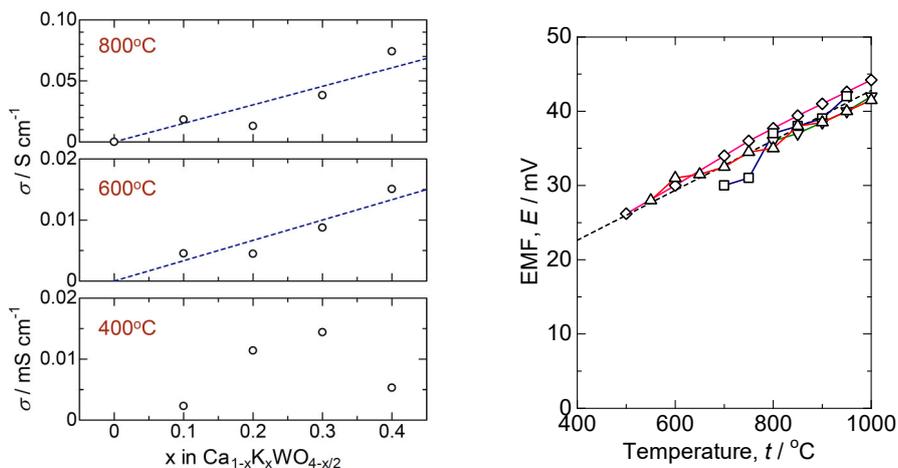


図2 (左)Ca<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>WO<sub>3.95</sub>の400°C, 600°Cおよび800°Cにおける電気伝導率の組成依存性。(右)アノードおよびカソードをそれぞれ空気および酸素ガスとした酸素ガス濃淡電池の起電力。

これまでの研究および上記の実験により、CaWO<sub>4</sub>系ではアルカリイオンをドーピングして形成した

酸化物イオン空孔が酸化物イオン伝導に寄与することが明らかになったが、さらに空孔の寄与を明瞭にする目的で、 $\text{CaWO}_4$  に La と Cs を共ドープした  $\text{Ca}_{0.9}\text{Cs}_x\text{La}_{0.1-x}\text{WO}_{4.05-x}$  試料を合成して空孔濃度とイオン伝導率の相関について調べることにした。合成した試料の X 線回折パターンを図 3 に示す。 $\text{CaWO}_4$  系では La が固溶しにくいことから予想されたように La-rich の領域 ( $x \leq 0.25$ ) では  $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$  と思われる不純物が観測されたが、Cs-rich の領域では固溶相が得られた。

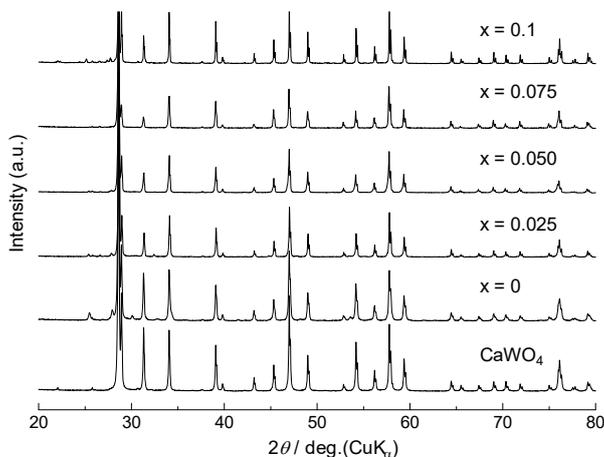


図 3  $\text{Ca}_{0.9}\text{Cs}_x\text{La}_{0.1-x}\text{WO}_{4.05-x}$  焼結体試料の X 線回折パターン。組成式中の Cs と La 量の合計が 0.1 であり、La-rich では格子間酸化物側、Cs-rich では酸化物イオン空孔側となる。

電気伝導率の組成依存性を図 4 に示す。500°C を超えるほとんどの領域では  $x = 0.5$  から Cs-rich 側で導電率は直線的に上昇し、 $\text{CaWO}_4$  系では酸化物イオン空孔がイオン伝導を支配していることがわかった。しかし 900°C 程度になると、導電率はある程度 La-rich 側から立ち上がるようになっており、 $\text{PbWO}_4$  系と類似した構造を示すことから、この程度の高温になると La の近傍において格子間酸化物イオンサイトも形成できる可能性があるとも示唆された。

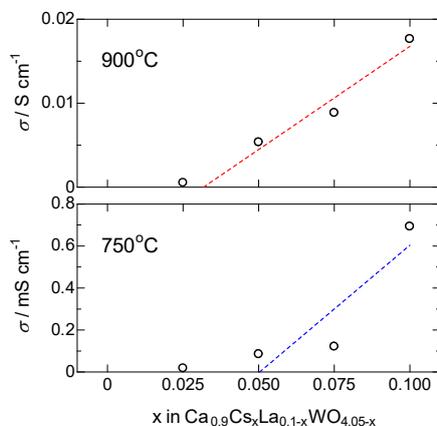


図 4  $\text{Ca}_{0.9}\text{Cs}_x\text{La}_{0.1-x}\text{WO}_{4.05-x}$  の 750°C および 900°C における導電率の組成依存性。点線は最小自乗によりフィットした結果。

以上のことから、 $\text{CaWO}_4$  系では 1 価のイオンを導入することにより形成した酸化物イオン空孔が酸化物イオン伝導を引き起こすというモデルを確立することができた。

## (2) 中性子回折を用いた高温構造解析

灰重石型構造を示す  $\text{PbWO}_4$  系酸化物イオン伝導体の導電パスを調べるため、高温で中性子回折実験を行い、マキシマムエントロピー法で核密度分布を求めた。図 5 に 800°C で測定した中性子回折パターンを示す。ピークの重畳が激しくなる低 TOF 領域でも十分な分離が観測されることから、十分な分解能で回折データが得られたといえる。これらのデータをもとに Rietveld 解析を行い構造を精密化した。800°C の回折データをもとにマキシマムエントロピー法で求めた核密度分布を図 6 に示す。(a) は全体図で (b) は c 軸方向の各分率座標  $z$  でスライスした核密度マップである。基本的に正規のイオンサイトで大きな核密度分布をもつが、格子間サイトについてみると、室温でも観測される  $0_i(1)$  の格子間酸化物イオンサイトの他に、高温では  $0_i(2)$  のサイトに新たな格子間酸化物イオンが生成することが分かった。核密度の高い領域をつなげて導電パスを推定すると図 7 に示すように、格子間酸化物イオンサイトを介して、a-b 面および c

軸方向の両方の方向に拡散パスが伸びていることがわかる。

一方、同様の実験を  $\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{WO}_{4-x/2}$  ( $x = 0.2$ ) について行うと、明瞭な格子間酸化物イオンサイトは観測されず、イオン伝導パスも  $c$  軸方向を中心としたパスのみが検出された。これはもともと酸化物イオンが欠損する組成でイオン伝導する系であること、および格子間サイトを通らないために  $a$ - $b$  面内での拡散パスが観測されないことによると考えられた。

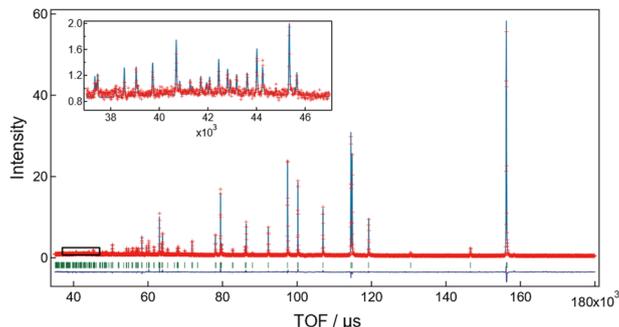


図 5  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$  ( $x = 0.2$ ) の  $800^\circ\text{C}$  における中性子回折パターン。

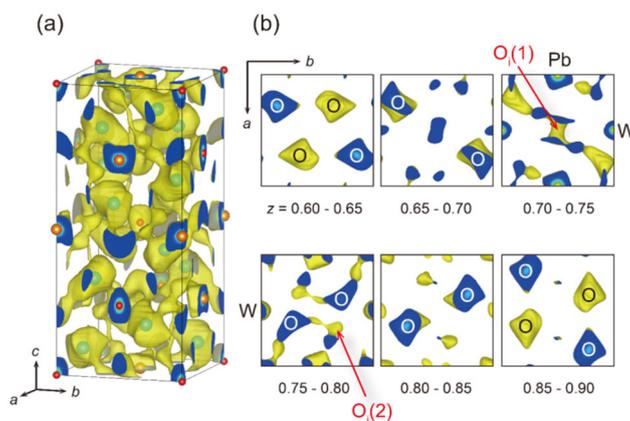


図 6  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$  の  $800^\circ\text{C}$  における核密度分布。(a) 鳥瞰図、(b) 各分率座標でスライスした 2 次元マップ。

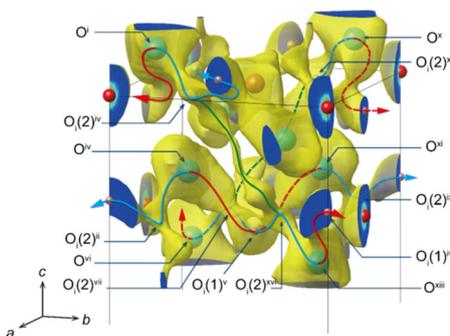


図 7 図 6(a) の拡大図。導電パスを矢印で示した。

### (3) 結合原子価モデル計算

上記の中性子回折実験で精密化した構造をもとに、BVS 計算も行った。  $\Delta V = |V - V_{\text{ideal}}|$  としたときの BVS ミスマッチを格子内のそれぞれの点で計算し、3次元マッピングを行った。基本的に結合原子価モデルでは、欠陥濃度が低い場合には欠陥構造による寄与は少なく母体の結果とほぼ同様の結果が得られる。構造が持つ潜在的なイオン伝導の大きな方向については、部分的に説明はできるものの、欠陥構造によって引き起こされる導電パスの違いについては議論できなかった。更なる議論のためには、分子動力学などの局所的な計算手法が必要であると考えられる。

#### <引用文献>

- 1) S. Takai, S. Shitaune, T. Sano, H. Kawaji, T. Yabutsuka, T. Esaka, T. Yao, *Materials*, 11, 2018, 1192

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takai Shigeomi, Shitaune Shinya, Sano Toshifumi, Kawaji Hitoshi, Yabutsuka Takeshi, Esaka Takao, Yao Takeshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Defect Structure and Oxide Ion Conduction of Potassium Ion Substituted CaWO <sub>4</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1092 ~ 1092
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma11071092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 佐野稔文、高井茂臣、藪塚武史、八尾 健
2. 発表標題 Ca <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> WO <sub>4-x/2</sub> (x=0.1) 酸化物イオン伝導体の高温中性子回折
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐野稔文、鍛冶宗騎、高井茂臣、藪塚武史、八尾 健
2. 発表標題 灰重石型PbWO <sub>4</sub> およびCaWO <sub>4</sub> 系酸化物イオン伝導体のイオン伝導経路
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshifumi Sano, Shigeomi Takai, Souki Kaji, Beijia Tong, Takeshi Yabutsuka, Takeshi Yao
2. 発表標題 High-Temperature Neutron Diffraction and Oxide Ion Conduction Path for Pb <sub>1-x</sub> La <sub>2x/3</sub> WO <sub>4</sub>
3. 学会等名 233rd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshifumi Sano, Takeshi Yabutsuka, Shigeomi Takai, Takeshi Yao
2. 発表標題 Oxide Ion Conduction Pathways for PbWO <sub>4</sub> and CaWO <sub>4</sub> -based Ion Conductors with Scheelite-type Structure
3. 学会等名 Ajou-Kyoto-Zhejiang Joint Symposium on Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shigeomi Takai, Souki Kaji, Takeshi Yabutsuka, Takeshi Yao
2. 発表標題 High-Temperature Neutron Diffraction Study on PbWO <sub>4</sub> and CaWO <sub>4</sub> -Based Oxide Ion Conductors with Different Defect Structure
3. 学会等名 232nd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高井茂臣、鍛冶宗騎、村上正和、植松将慶、藪塚武史、八尾 健
2. 発表標題 PbWO <sub>4</sub> 系酸化物イオン伝導体の格子間酸化物イオン分布と導電機構
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐野稔文、高井茂臣、鍛冶宗騎、童 貝加、藪塚武史、八尾 健
2. 発表標題 酸化物イオン伝導体Pb <sub>1-x</sub> La <sub>2x/3</sub> WO <sub>4</sub> (x=0.1) の高温中性子回折
3. 学会等名 第43回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeomi Takai, Shinya Shitaune, Toshifumi Sano, Hitoshi Kawaji, Takeshi Yabutsuka, Takao Esaka, Takeshi Yao
2. 発表標題 Defect Structure and Oxide Ion Conduction of Potassium Ion Substituted CaWO <sub>4</sub>
3. 学会等名 The 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 陳恒、高井茂臣、藪塚武史、八尾健
2. 発表標題 Ca <sub>1-x</sub> CsWO <sub>4-x/2</sub> 系酸化物イオン伝導体の中性子回折
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陳恒、高井茂臣、藪塚武史、八尾健
2. 発表標題 イオン伝導体Ca <sub>1-x</sub> CsWO <sub>4-x/2</sub> (x=0.1)の高温中性子回折
3. 学会等名 2019年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shigeomi Takai, Toshifumi Sano, Takeshi Yabutsuka, Takeshi Yao
2. 発表標題 Contribution of Defect Structure on Conduction Process for Scheelite-Type Oxide Ion Conductors
3. 学会等名 The Seventh International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shigeomi Takai, Toshifumi Sano, Takeshi Yabutsuka, Takeshi Yao
2. 発表標題 Diffusion Conduction Properties of Oxide Ion Excess and Cation Deficient PbWO <sub>4</sub> s and Oxide Ion Deficient CaWO <sub>4</sub>
3. 学会等名 236th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高井茂臣、佐野稔文、鍛冶宗騎、藪塚武史、八尾健
2. 発表標題 CaWO <sub>4</sub> を母体とした酸化物イオン伝導体の導電特性
3. 学会等名 第14回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/research.html">http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/research.html</a> 構造欠陥が導くイオン伝導の世界 <a href="http://research.kyoto-u.ac.jp/academic-day/2017/shigeomi_takai/">http://research.kyoto-u.ac.jp/academic-day/2017/shigeomi_takai/</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	藪塚 武史  (Yabutsuka Takeshi)  (20574015)	京都大学・エネルギー科学研究科・助教    (14301)	

