

## 低対称性イオン伝導体物質におけるイオン伝導機構の解明

Elucidation of the ion conduction mechanism in the low symmetric ion-conductor material

松下 能孝<sup>1)</sup>、井川 直樹<sup>2)</sup>、小林 清<sup>1)</sup>、泉 富士夫<sup>1)</sup>

Yoshitaka MATSUSHITA<sup>1)</sup>, Naoki IGAWA<sup>2)</sup>, Kiyoshi KOBAYASHI<sup>1)</sup>, Fujio IZUMI<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>物質・材料研究機構      <sup>2)</sup>原子力機構

次世代中温度域酸素伝導体として最も注目されているランタン・アパタイト型イオン伝導体の酸素位置特定の為に低温粉末中性子回折実験を行った。その結果、低温では過剰酸素はLa2サイト付近にランダムに配置している事が判明した。

キーワード：粉末中性子回折、燃料電池、酸素イオン伝導体

### 1. 目的

ランタン・アパタイトは我が国でその高いイオン伝導特性が明らかにされた物質である。特に600℃付近の中温度域では従来のジルコニア系などのイオン伝導体よりも高い酸素イオン伝導特性を示す。[1,2]しかしながら、構造学的側面から見ると本物質系の真の空間群が未定であったり、過剰酸素の位置が特定されていないなどの問題がある。そこで本研究では低温で熱散乱を押さえ、各元素を凝縮させた上で、構造中の過剰酸素の位置の特定を試みる事とする。

### 2. 方法

ゾル・ゲル合成法により低温合成したランタン・アパタイト ( $\text{La}_{9.50}\text{Si}_6\text{O}_{26.25}$ ) を高温にて焼成し、調製した試料を用いた。本試料は予め室温粉末X線回折による相の同定、室温非線形光学測定および1.8K迄の低温比熱実験を行った。低温粉末中性子回折実験は原研・JRR3に設置されているHRPDを利用して、10Kで強度測定を行った。得られた強度はRIETAN-FP[3]を用いてRietveld解析を行い、その後、最大エントロピー(MEM)解析法[4]を併用して核密度解析を行った。

### 3. 研究成果

中性子回折実験前の予備実験を行った結果、室温から1.8K迄の温度域において比熱の異常が観測されなかった事から本系はこの温度域で構造相転移が無い事が判明した。加えて、室温における非線形光学効果が観測されなかった事から本系の空間群は対称心の有る  $P6_3/m$  である事も解った。これらの知見を元に、10Kで測定した中性子回折実験の結果をRietveld解析法にて非等方性温度因子迄の構造解析を行った結果、最終的に  $R_{wp} = 2.85\%$ ,  $R_p = 2.17\%$ ,  $RR = 3.59\%$ ,  $Re = 1.94\%$ ,  $RI = 1.40\%$ ,  $RF = 0.67\%$ , and  $S = 1.4682$  迄、収束した。その後のMEM/Rietveld解析を行った結果、 $RF = 0.51\%$ 迄の収束をみた。この解析結果から得られた核密度は全原子に関して非常に凝集した振る舞いを示した。又、過剰酸素は10Kにおいて、特定の結晶学サイトを占有せずにLa2サイトの周囲にランダムに配置している事が明らかに成った。

### 4. 結論・考察

本実験の結果、低温にて過剰酸素は結晶学的に独立サイトを占有せずにランダムに分散している傾向が明らかに成った。この過剰酸素は良酸素イオン伝導を示す高温度域にて、熱的に活性化し、ホッピングを起こす事が期待される。そして、本系の主たる酸素伝導サイトと考えられているO4サイトに強い影響を与え、酸素イオン伝導の駆動力に成っていると想像される。この現象が本系物質の酸素イオン伝導機構と考えられる。

### 5. 引用(参照)文献等

- [1] Nakayama S., Kagayama T., Aono H., Sadaoka, Y., *J. Mat. Chem.*, 1995, 5, 1801.
- [2] Nakayama S., Aono H., Sadaoka, Y., *Chem. Lett.*, 1995, 24, 431.
- [3] Izumi, F., Ikeda, T., *Mater. Sci. Forum*, 2000, 321-324, 198-203.

- [4] Izumi F., Dilanian R. A., in "*Recent Research Developments in Physics*" Transworld Research Network Vol. 3", Trivandrum, 2002, 699.