


 解説

格子間型酸化物イオン伝導体のミリングによる 欠陥構造変化とその低温熱容量への影響

高井茂臣, 江坂享男, 東條壮男, 川路 均, 阿竹 徹

(受取日: 2010年1月29日, 受理日: 2010年4月25日)

Variation of Defect Structure of Interstitial-Type Oxide Ion Conductors Due to Milling and Its Effects on the Low-Temperature Heat Capacity

Shigeomi Takai, Takao Esaka, Takeo Tojo, Hitoshi Kawaji, and Tooru Atake

(Received Jan. 29, 2010; Accepted Apr. 25, 2010)

This review describes the defect contribution of La-doped PbWO_4 oxide ion conductors in terms of low-temperature heat capacity by comparing the sets of samples prepared by sintering and mechanical alloying (MA) methods. The heat capacities of the sintered samples with oxide ion interstitials are slightly larger than those of MA samples with essentially no interstitials around 100 K, because of the excitation of oxide ion motion as well as the lattice distortion caused by the presence of the interstitials. In addition, the variations of defect structure and heat capacity value due to milling the sintered samples are studied; oxide ion interstitials disappear rapidly during the milling process while the vacancy formation at all the general site accompanied by the softening of lattice proceed gradually. Precise heat capacity data with the help of powder density and neutron diffraction results reveal some meaningful aspects of the defect and conduction properties of the oxide ion conductors.

Keywords; Oxide Ion Conductor, Milling, Heat Capacity, Defect Structure

1. はじめに

イオン伝導体は固体中を特定のイオンのみが優先的に拡散する物質で、酸化物イオン(酸素イオン)伝導体に限ってみても、燃料電池やセンサーの電解質材料への応用に向けて現在盛んに研究が行われているのは周知の通りである。またそのメカニズムに関しても1943年のWagner¹⁾以来、様々な観点から研究が行われている。イオン伝導の本質的な起源については議論の余地が残されているが、少なくともイオン伝導性結晶においては格子欠陥がイオン伝導に支配的な役割を果たしていることは間違いない。たとえば高

温でホタル石型構造をもつ ZrO_2 では、 Zr^{4+} の一部を Y^{3+} で置換すると電気的中性条件のため酸化物イオン空孔(酸素空孔)が形成され、これを介して酸化物イオンがジャンプして拡散が生じると解釈されている(空孔機構)。酸化物イオンはイオン半径が比較的大きく、2価のマイナスの電荷を帯び他のイオンとの相互作用も大きいため、拡散に有利なこの空孔機構は多くの酸化物イオン伝導体で見られる。他方、後述の PbWO_4 系のように格子間酸化物イオンが伝導に関与するものや、カチオンの空孔が酸化物イオンの準格子間拡散を引き起こすような、酸化物イオン空孔以外の欠陥が伝導に関与する例も見いだされている。²⁾ いずれにしろ

欠陥構造がイオン伝導の重要な要因であることから、材料研究者は、経験的に価数の異なるカチオンを部分的に置換して酸化物イオン空孔や格子間イオンなどの欠陥を積極的に導入することにより、イオン伝導性を向上させることを材料設計の指針としている。

しかし欠陥構造それ自体の拡散への効果を実験から純粋に見積もろうとすると、それほど簡単ではない。これは欠陥がある系と無い系で、あるいは欠陥濃度の異なる系で電気伝導率などの物性を比較しようとしても、欠陥を制御するために導入した異種原子がイオン伝導性に無視できない影響を及ぼしているからである。実際、安定化ジルコニア ($(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$) のイオン伝導率の組成依存性に極大値が存在することや低温での活性化エネルギーの増大は、定性的に添加イオン (Y_{Zr}') と酸化物イオン空孔 (V_{O}'') の会合によると理解されている³⁾など、添加元素の影響は疑いなく受け入れられている。異種元素それ自体の効果としては、MBE法によって作製した CaF_2 と BaF_2 の積層膜において、その積層間隔が狭いほどイオン伝導率が向上するといったSataらの報告⁴⁾もあり、元素置換による欠陥制御ではこれらの影響は避けられない。もちろん欠陥の存在は周囲の歪みや力場の変化を伴うため、純粋に原子や欠陥の配置のみの議論をすることは難しいが、実験で欠陥構造の寄与のみを取り出そうとするのであれば、組成や全体的な構造が同じで欠陥構造のみが異なる一組の物質についてその物性を比較することが必要である。

酸化セラミックスの場合、いくつかの合成ルートを選べば欠陥構造のみ異なる物質の組が得られそうではあるが、実際には最後の熱処理によって、組成に応じた平衡欠陥濃度のものしか得られなかったり、あるいは対称性まで異なる準安定相になったりするため、手法は限られたものになってしまう。われわれは高速のボールミリングによりメカノケミカルな手法で物質を合成するメカニカルアロイング法に着目し、得られた欠陥構造とイオン伝導性の関係を調べてきた。本稿では主として格子間酸化物イオンがイオン伝導に大きな寄与を及ぼす PbWO_4 系酸化物イオン伝導体について、メカニカルアロイングによって欠陥構造を制御し、低温熱容量測定でイオン伝導への寄与を見積もった研究を紹介する。

2. PbWO_4 系酸化物イオン伝導体と欠陥構造

PbWO_4 はFig.1のような灰重石型構造を示す。これは前述の安定化ジルコニアなどで見られるホタル石型構造から導かれるが、⁵⁾この系では空孔機構ではなく、 Pb^{2+} の一部を La^{3+} で置換すると $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ の組成式通り格子間酸化物イオンを形成して高温で高い酸化物イオン伝導性 (800°C で $4.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)を示すことが知られている。⁶⁻⁸⁾

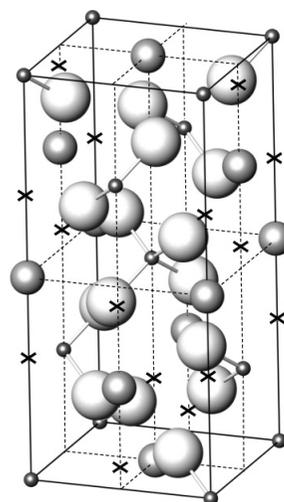


Fig.1 Schematic view of the structure of PbWO_4 . Small black, middle gray and large white spheres represented tungsten, lead and oxide ions, respectively. Cross marks corresponded to the estimated positions of localized oxide ion interstitials.

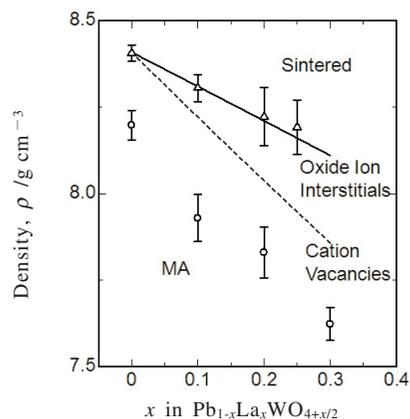


Fig.2 Measured and calculated powder densities of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$. Δ : measured densities for sintered samples and \circ : MA samples. Solid and dashed lines denote the calculated densities assuming oxide ion interstitials and cation vacancies, respectively.

粉末密度測定の結果はFig.2(Δ)のように格子間酸化物イオンの存在を示唆しており、⁶⁾また粉末中中性子回折から室温ではFig.1に示した構造中の \times 印(8eサイト(0 0 z))付近に格子間酸化物イオンが局在化することがわかった。⁹⁾格子間のみを通して酸化物イオンが拡散するだけの隙間が無いこ

とから、正規のサイト間をこの格子間サイトを介して酸化物イオンが移動することで拡散が生じると考えられた。⁹⁾ ただしこれは、合成時に1000℃程度の焼成を経た試料での結果である。

一方、この系はPbO、La₂O₃およびWO₃を出発物質として室温で高速のボールミリングを行うメカニカルアロイング(MA)法を用いても調製可能であることがわかった¹⁰⁾。一般にMAによって合成するとアモルファス化するなど結晶性の良い試料を得るのは困難であるが、PbWO₄ではMA法で調製してもX線回折パターンが比較的明瞭で各サイトの占有率を含めた構造解析が可能であった(Fig.3(a))。以下、MA法によって得た試料と焼結体の欠陥構造の相違、およびその低温熱容量への影響について述べる。

3. MAによって合成したPbWO₄系固溶体の性質

メカニカルアロイング(MA)という用語は1970年のBenjamin¹¹⁾による分散強化合金の研究で最初に用いられたとされており、一般に高速のボールミルを用いて室温でアモルファスや合金を合成する手法である。セラミックス分野では機械的な粉碎や摩擦によるメカノケミカルな反応は知られていたものの、積極的な材料合成としては1993年のMichelら¹²⁾の安定化ジルコニア調製の研究から盛んに用いられるようになってきた。現在では様々な分野で用いられ、新たな合成法の一つとして広く認知されている。MAについてはLuらの成書¹³⁾もあり、とくにセラミックス分野のメカノケミストリーについても最近まとまった解説¹⁴⁾がでているため、ここでは詳細な説明は省略する。

本研究ではこの手法を用いて得られたPb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}の欠陥構造とイオン伝導特性について通常の固相反応法で得た試料と比較した¹⁵⁾。MAによる調製は、化学量論比のPbO、La₂O₃およびWO₃粉末をジルコニア製のボールとともにジルコニア製ポットに入れ(ボールと試料の重量比は10:1)、遊星型ボールミル(Fritsch, P-5)を用いて空気中乾式で260 rpmでミリングすることによって行った。得られた試料のX線回折パターンをFig.3(b)に示す。MA法で最初から合成を行う場合にはミリング時間は12時間とした。また後述のPb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}焼結体試料をミリングする場合には、所定の時間ミリングを行っては熱測定に必要な量だけを取り出し、累計が12時間まで行った。

得られたMA試料の粉末密度を測定すると、Fig.2(○)のように格子間酸化物イオンをもつ焼結体と比べて低いばかりか、さらに陽イオン空孔を仮定したモデルよりも低く、少なくとも正規のサイトのイオンまでが欠損しているものと考えられた。実際に中性子回折で占有率を求めると、格子間酸化物イオンについてはもともと占有率が低いために断定的なことは言えないが、正規のサイトではPbサイトと

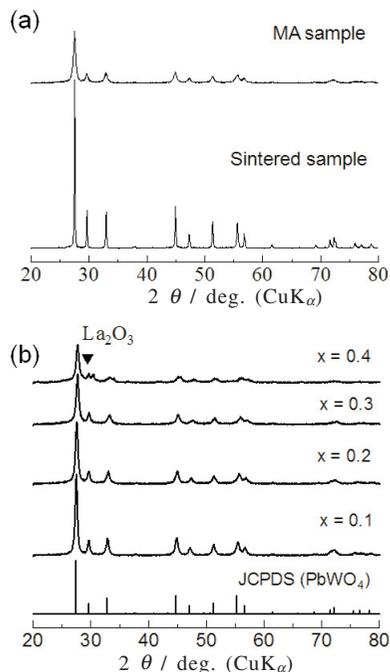


Fig.3 X-ray diffraction patterns of (a) PbWO₄ prepared by sintering and MA methods, and (b) mechanically alloyed Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2} (x = 0.1 - 0.4). Additional peak of La₂O₃ were observed for x = 0.4.

酸化物イオンサイトで占有率が低下していた。¹⁶⁾ MAプロセスにおいて酸化物イオンが格子間サイトよりも正規のサイトに優先的に入るならば、イオン伝導に寄与すると考えられる格子間酸化物イオンはMA試料では形成されにくいであろう。さらに言えば、MA法で合成すると、焼結体とは組成や構造が同一でありながら欠陥構造の違いによりイオンの動きやすさが異なっている可能性がある。あまり高温にすると欠陥構造の再構成を伴う焼結反応が進行してしまうので、予備実験としてまず400℃以下の誘電緩和実験を行ってイオン伝導の挙動を推測した。Fig.4(a)および(b)にPb_{1-x}La_xWO_{4+x/2} (x = 0.2)の複素誘電率の逆数で表されるelectric modulus ($M^* = 1/\epsilon^*$)の実数成分と虚数成分の周波数依存性を示す。ここでは緩和現象を示唆する明瞭なM'の立ち上がりとM''のピークが観測され、温度上昇に従って高周波側にシフトしていった。イオン伝導体の場合、高周波では可動イオンがポテンシャルの谷を移動している最中に外部電場が反転し、低周波では電場反転までの間にポテンシャルの山を乗り越えなければならず緩和が生じると定性的に説明できる。実際に導電率の活性化エネルギー

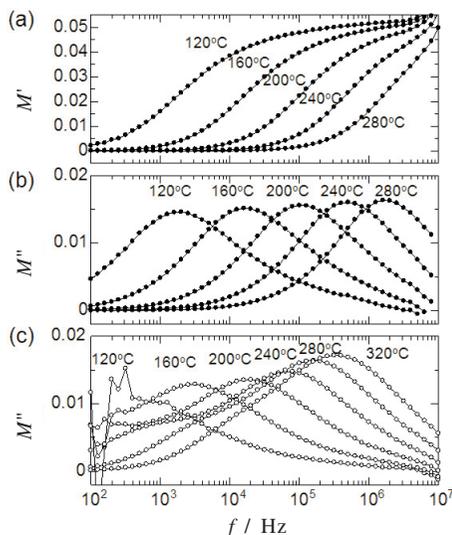


Fig.4 Frequency dependence of electric modulus for $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$). (a) Real and (b) imaginary part of the modulus for the sintered sample and (c) imaginary one for the MA sample.

一との整合性や、緩和プロファイルが欠陥構造に対応することから、**Fig.4**の緩和は可動酸化物イオンによる緩和であると考えられた。¹⁷⁾ この挙動を焼結体とMA試料で比較するわけであるが、MAによって得られた試料は粉末なので、200 MPaの静水圧で押し固めて厚さ1 mm程度のペレット状にし、Ag蒸着によって電極を作製して測定に供した。虚数成分のみを**Fig.4(c)**に示す。**Fig.4(b)**と比較するとピークはややブロードで緩和時間のばらつきも大きく、同じ M'' のピーク周波数でもより高温で観測された。ここでは焼結体とは組成や全体的な構造が同一であるため、MA試料では高温にならないと同じ動きやすさにならず、より可動イオンが動きにくくなっていると推定できる。格子間酸化物イオンの寄与のみを取り出すことはできないが、間接的に $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ 系では格子間酸化物イオンの存在がイオン伝導に大きく寄与していると予想された。

4. MA法で得た PbWO_4 系固溶体の低温熱容量

前節の結果から $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ をMAによって合成すると、格子間酸化物イオンが形成されにくく酸化物イオン伝導が起こりにくいと予想された。しかし、インピーダンス(キャパシタンス)測定は試料の形状や微細構造にも敏感であるため、MA試料と焼結体を比較する場合にはその寄与に注意を払う必要があるし、中性子回折でイオンの動きやすさの目安となる原子変位パラメータの大きさはMA

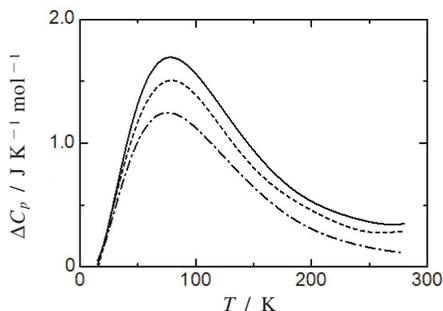


Fig.5 Excess heat capacities of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ derived from the assumption of simple additive rule. Solid line: $x = 0.078$; dashed line: 0.097 ; dashed and dotted line: $x = 0.114$.

試料では原子位置のばらつきが主な原因である。このためイオン伝導に関してさらに定量的な議論を行うには、バルク内のイオンの動きの効果を明瞭に反映した測定法が望まれる。しかし、もともと酸化物イオン伝導はプロトンやリチウムイオン伝導に比べて高温にしないと顕著にならないため、室温付近かそれ以下ではイオンの動きを観測するのは困難であるし、酸化物イオンの場合にはNMRなどの手法も一般的でない。

格子振動とイオン伝導の関係に興味を持たれ、低励起モードに関する研究が行われるようになると、熱容量測定をはじめとして低温での挙動からイオン伝導が議論されるようになってきた。酸化物イオン伝導体の欠陥構造とイオン伝導性について低温熱容量の観点から行った興味深い研究として、1999年のTojoら¹⁸⁾による安定化ジルコニア($(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$)の低温熱容量の精密測定がある。彼らは高温相の安定化による格子のソフト化と Y^{3+} の添加に伴う配位数の変化を低温熱容量から議論した。**Fig.5**に熱容量の実測値と、 ZrO_2 と Y_2O_3 の熱容量を組成比で足し合わせた熱容量との差を示す。75 K付近でSchottky型に類似した過剰熱容量を示し、これが欠陥構造とイオン伝導性に関連していると報告している。この研究はその後分子動力学を用いてより精密な解析に発展している¹⁹⁾が、実験データのみから欠陥構造やイオン伝導の効果を取り出そうとすると限界が生じる。すなわち欠陥濃度を制御するために添加元素の量を変えると、その時点で格子振動は変わり、(ベースの)熱容量が変化してしまう。これに対してMA試料と従来の方法で合成した試料の熱容量を比較する場合には同一組成でしかも全体的な構造が同じであるため、欠陥構造による寄与をより直接与えるはずである。もちろん格子の歪みやイオン伝導とは無関係な欠陥の影響はあるとしても、実験から欠陥構造の寄与のみを取り出すことができるといふ点できわめて有効である。

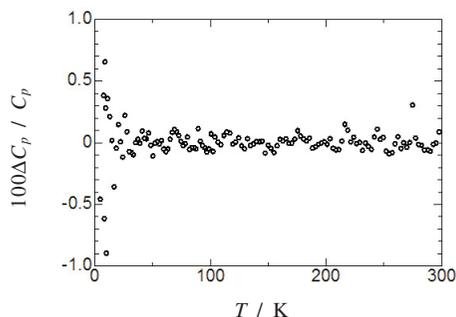


Fig.6 Deviation plots of the heat capacities of PbWO_4 prepared by MA method.

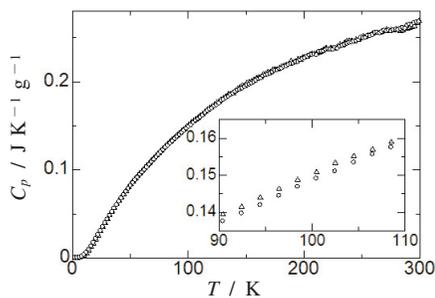


Fig.7 Measured heat capacities of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$) prepared by sintering (Δ) and MA (\circ) methods. Inset shows the C_p around 100 K in an enlarged scale.

本研究では、熱容量は比較的簡便で精度の高い手法として近年広く用いられるようになった、Quantum Design社のPPMSを用いて液体ヘリウム温度から室温に至る温度領域で測定した。緩和型の熱量計であるため絶対値の精度では断熱法に及ばないものの、類似した性質をもつ試料を系統的に測定する限りにおいては上述の議論に耐えるデータが得られると考えた。試料は焼結体の場合は薄片状に切り出したものを用い、MAで得られた粉末試料は200 MPaで静水圧プレスし、その後耐水研磨紙で厚さを0.5 mm程度に加工して試料内の熱伝導を確保した。測定に用いた試料量はいずれも7 mg程度である。圧粉体では試料内の熱伝導が低く十分な精度が保てないかもしれないと心配されたが、PPMS内での試料とプラットフォームおよび熱浴間の熱伝導の比で特徴づけられるSample Couplingは90%以上であり、熱容量をスムージングしたときの偏差のばらつきもFig.6のように50～150 Kにおいて±0.2%程度と小さく、精度としては十分であると思われた。

Fig.7に焼結法 (Δ) およびMA法 (\circ) によって得た

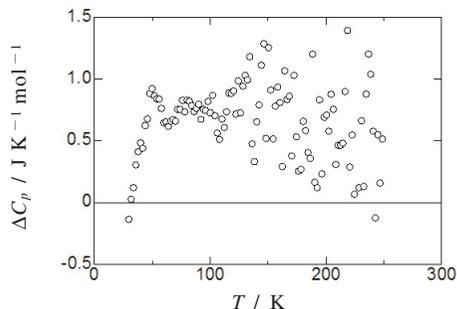


Fig.8 Excess heat capacity of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$) obtained by subtracting the measured C_p of MA sample from that of sintered one.

$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$) の熱容量測定結果を示す²⁰⁾。測定領域全体にわたって両者の熱容量は類似した傾向を示した。格子間酸化物イオンの影響を無視すれば、MA試料では欠損が多く格子がやわらかくなりデバイ温度が低下するため、熱容量がより低温で古典値に近づくことから熱容量の変化が顕著な100 K付近の低温熱容量が大きく観測される可能性もあったが、実際には挿入図のように100 K付近では焼結体の熱容量 (Δ) がわずかに大きな値を示した。このことは焼結体では動きやすい格子間酸化物イオンが存在すると、そのイオンの運動の熱励起と格子間イオンが存在することによる周囲の歪みにより、この領域で過剰熱容量を示すと考えられた。すなわちMA試料で観測された熱容量は空孔の存在による寄与はあるにしても、基本的に灰重石型構造の格子熱容量に相当し、焼結体ではそれに格子間イオンの運動の熱励起と歪みの寄与が加わっていると解釈できる。両者の差から過剰熱容量を求めると、Fig.8のようになる。150 K以上ではばらつきが大きく、また極低温ではMA試料では欠損が多いため ΔC_p は負の値を示しているが、50～100 K付近を中心にピーク状の温度依存性を示しており、これはFig.5の安定化ジルコニアで報告された過剰熱容量¹⁹⁾と整合性をもつといえる。

5. 焼結体のミリングに伴う欠陥構造変化

前項では PbO 、 La_2O_3 および WO_3 を出発原料としてMAによって合成した $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ 固溶体を試料として用いたが、焼結体をミリングしても最終的にはMA試料と同様の欠陥構造に到達できると考えられる。そこでミリングに伴う欠陥構造の導入過程（この場合は主に格子間酸化物イオンの消失過程）を熱容量の観点から測定するために、焼結体を出発物質としてミリング実験を行った。とくにこの実験では、出発物質の焼結体と同じバッチの試料で熱容量を比較できるので、僅かな差異についても議論できると

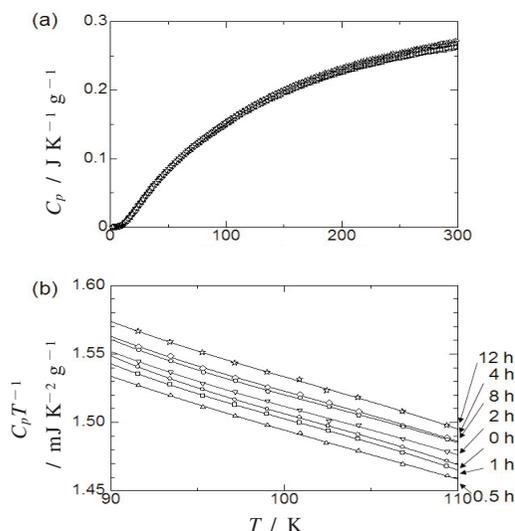


Fig.9 Heat capacities of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$) obtained by sintering followed by milling for various periods. The milled samples for 0 (\circ), 0.5 (Δ), 1 (\square), 2 (∇), 4 (\diamond), 8 (\bullet), and 12 (\star) hours are plotted in (a) all the temperature range and (b) around 100 K.

期待できる。

Fig.9(a)に $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$) 焼結体をさまざまな時間ミリングした圧粉体試料の熱容量測定結果を示す。ミリングによって単純に格子間酸化物イオンが抜けてゆくだけであれば、前節の結果に基づく100 K付近の過剰熱容量が消失してゆく様子を観測できるであろう。しかし実際にはミリングとともに単調に熱容量が低下するわけではなく、**Fig.9(b)**の100 K付近の拡大図のように複雑な挙動を示した。ここでは差異を見やすくするために縦軸には C_p/T をとっている。100 K付近の熱容量をミリング時間に対してプロットしたところ、**Fig.10(a)**のようにミリング開始30分程度で熱容量はいったん低下し、その後4時間程度までは比較的速やかに、さらにそれ以降はゆるやかに上昇する傾向を示すことがわかった。格子間酸化物イオンが比較的容易に動くことを考えるならば、まず格子間酸化物イオンが失われて熱容量が低下し、その後全体的に構造が乱れて格子がやわらかくなるため熱容量が増加し、12時間程度のミリングで飽和すると説明できる。最終的な熱容量は焼結体よりもわずかに増加しており、最初からMAで合成したものとは欠陥構造が少し異なるかも知れないが、少なくともミリング過程で格子間酸化物イオンの消失と格子のデバイ温度の低下の2つの効果があると予想できる。後者に関する挙動として、比較のためにミリングに伴う粉末密度測定結果と中性子回折から求めたPbサイトの占有率の変

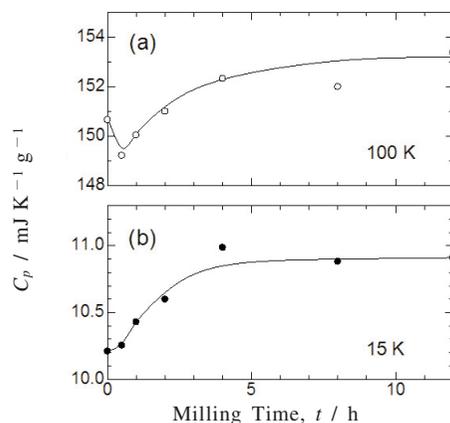


Fig.10 Milling time dependences of the heat capacity for $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$) at (a) 100 K and (b) 15 K.

化を**Fig.11**に示す。粉末密度は主として重いPbやLaの欠損に起因するため両者は類似した挙動を示すが、さらにこれは4時間程度までは速やかに変化し、その後定常値に近づいてゆくという**Fig.10(a)**の熱容量の増加傾向と一致する。格子間酸化物イオンの占有率の変化も得られればミリング初期の熱容量の低下まで説明できるが、占有率が極めて低くRietveld解析によって格子間酸化物イオンの占有率を求めても正規の酸化物イオンの乱れの影響がほとんどであるため、現在実験データから初期に格子間酸化物イオンが抜けてしまうことを示唆する結果は熱容量測定によるものみになっている。

一方極低温 (15 K) では、**Fig.10(b)**のように少なくともいったん熱容量が低下する傾向は見られなかった。つまり極低温では格子間酸化物イオンの情報は少なく、格子が乱れてゆくという情報のみであろうと考えられる。**Fig.12**に例としてジルコニアのフォノンの状態密度を示す²²⁾。酸素に比べてジルコニウムに關する格子振動は低振動数に分布する。一般にカチオンに比べて酸化物イオンに由来するフォノンの状態密度は高振動数側に存在するので、どちらかといえば極低温ではカチオンの寄与が大きく、100 Kくらいになると酸素の欠損が大きく効くために、**Fig.10**では温度領域によって挙動が変わってくるものと思われる。逆にミリング初期の熱容量の低下が極低温では観測できず100 K付近で観測されたことから、この現象は試料の質量の測定誤差や試料のマウント状態の差から作り出されたものではなく、本質的なものと思われる。

以上のことから、組成が同一でありながら欠陥構造のみが異なる酸化物イオン伝導体をミリングによって作製し、イオン伝導と結びつけて熱容量の観点から定性的に議論す

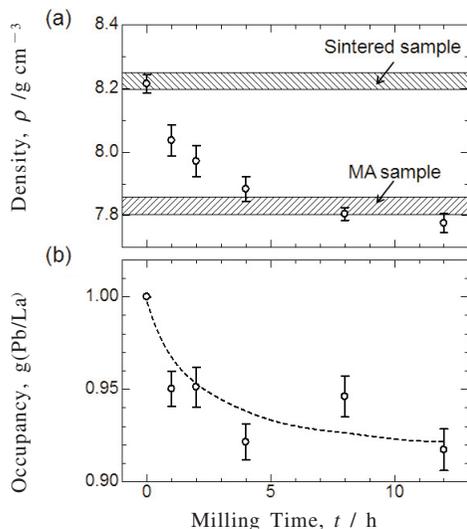


Fig.11 Variation of (a) powder densities and (b) occupation factors of the lead site of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+x/2}$ ($x = 0.2$) with milling time.

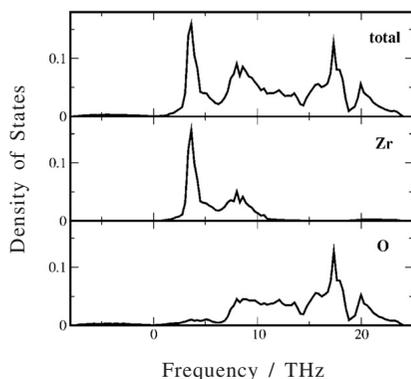


Fig.12 Total and partial density of states for O and Zr atoms in the cubic phase of ZrO_2 .²²⁾

ることができた。さらにミリングの格子振動への寄与や正規のサイトから抜けたイオンの状態を明らかにするためには、分光法などの別の実験が必要であろう。

6. おわりに

欠陥構造は拡散やイオン伝導に関する基本的な問題であり、多くの研究者の興味の対象となっている。最初からねらった欠陥を作り出したり制御したりすることは困難であるが、組成の変化を伴わない欠陥構造の制御方法として高速のボールミルによるミリングは有効な手法である。とくに前述の特徴に加えて、比較的均一なバルク（粉末）試料

が得られるという点で他の手法に比べて優位性をもつといえる。このようにして得られた欠陥構造に関する特徴については、高温では確かめることができないものの、低温熱容量測定はマクロな測定法であるにもかかわらず高精度の測定を行うことによって、イオンの動きやすさに関する情報を抜き出せることを示した。抽出した熱異常成分は多くの寄与の総和の上に成り立っているが、温度依存性という軸をもつことから丁寧な解析によって欠陥のより本質的な情報を引き出せる可能性を秘めている。反対に熱容量測定の側から見ると、試料は粉末でも問題なくバルクとして入手可能であるためMA試料は都合が良い。これは格子を乱すために電子線衝撃やイオン衝撃を用いたときは、構造変化は表面のみで生じ、しかも深さによって変化が一様ではないということと対照的である。このようにメカニカルアロイングにより合成した試料は、低温熱容量測定に向いており、また構造解析と組み合わせることによってより詳細な構造とイオン伝導特性が明らかになると期待される。

イオン伝導性の向上という点からすると、今回とりあげた PbWO_4 系酸化物イオン伝導体ではミリング処理によってイオンが動きにくくなるものであった。これに対して最近同様の実験を行い始めているアパタイト系酸化物イオン伝導体では、ミリングによって動きやすくなる傾向を示した²³⁾。またプロトン伝導体²⁴⁾やリチウムイオン伝導体²⁵⁾では、ミリングによってイオン伝導性が向上する例も報告されている。これらの系についても低温熱容量測定はイオン伝導性と欠陥構造とを結びつける有力な手法となるであろう。

文 献

- 1) C. Wagner, *Naturwissenschaften*, **31**, 265 (1943).
- 2) S. Takai, T. Shinohara, A. Hoshikawa, S. Harjo, K. Oikawa., T. Ishigaki, T. Kamiyama, T. Esaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 780, (2007).
- 3) R. Gerhardt-Anderson, F. Zamani-Noor, A. S. Nowick, C. R. A. Catlow, A. N. Cormack, *Solid State Ionics*, **9/10**, 931 (1983).
- 4) N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier, *Nature*, **408**, 946 (2000).
- 5) F. S. ガラッソー著、加藤誠軌、植松敬三訳、「図解ファインセラミックスの結晶化学」、アグネ技術センター (1984).
- 6) T. Esaka, T. Mina-ai, H. Iwahara, *Denki Kagaku*, **59**, 343 (1991).
- 7) T. Esaka, T. Mina-ai, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **57**, 319 (1992).
- 8) T. Esaka, *Solid State Ionics*, **136**, 1 (2000).
- 9) S. Takai, S. Touda, K. Oikawa, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, T. Esaka, *Solid State Ionics*, **148**, 123

- (2002).
- 10) S. Takai, Y. Karita, T. Nakanishi, T. Esaka, *Solid State Ionics*, **138**, 161 (2000).
 - 11) J. S. Benjamin, *Mater. Trans.*, **1**, 2943 (1970).
 - 12) D. Michel, F. Faudot, E. Gaffet, L. Mazerolles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2884 (1993).
 - 13) L. Lu and M. O. Lai, "Mechanical Alloying", Kluwer, (1998).
 - 14) 仙名保ら, 「特集: 材料合成法としてのメカノケミストリーの最近の進展」, セラミックス, **44** [10], (2009); 新宮秀夫ら, 「特集: 非酸化物のメカニカルアロイング」, セラミックス, **44** [11], (2009); いずれもセラミックス協会誌の特集号。また比較的初期のレビューでは, S. Takai, T. Esaka, *Defect and Diffusion Forum*, **206-207**, 3, 2002 もある。
 - 15) S. Takai, Y. Karita, T. Nakanishi, T. Esaka, *Solid State Ionics*, **138**, 161 (2000).
 - 16) S. Takai, T. Nakanishi, K. Oikawa, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Kamiyama, T. Esaka, *Solid State Ionics*, **170**, 297 (2004).
 - 17) S. Takai, T. Adachi, T. Esaka, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 2088 (2006).
 - 18) T. Tojo, T. Atake, T. Mori, H. Yamamura, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **57**, 447 (1999).
 - 19) T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, *Solid State Ionics*, **118**, 349 (1999).
 - 20) S. Takai, T. Nakanishi, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, T. Esaka, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **69**, 805 (2002).
 - 21) S. Takai, T. Furusho, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, T. Esaka, The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Yokohama, (2008).
 - 22) M. Sternik, K. Parlinski, *J. Chem. Phys.*, **122**, 064707 (2005).
 - 23) 高井茂臣, 宮沢京志, 長谷川智大, A. Llobet, 江坂享男, 電気化学会第76回大会要旨集, 3M19, 京都, (2009)。
 - 24) A. Matsuda, T. Kikuchi, K. Katagiri, Y. Daiko, H. Muto, M. Sakai, *Solid State Ionics*, **179**, 1174 (2008).
 - 25) M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9291 (2008).

要 旨

格子間型酸化物イオン伝導体のミリングによる欠陥構造

制御とその低温熱容量への影響に関する最近の研究を紹介した。焼結法で得られたLa置換PbWO₄は過剰な酸化物イオンを格子間サイトにもち, これにより高温で高い酸化物イオン伝導性を示すが, メカニカルアロイング (MA) 法で得られた試料では格子間酸化物イオンを形成しない。焼結体の低温熱容量は100 K付近でMA試料に比べてわずかに大きく, これはイオン伝導の熱励起と格子間イオンの存在による周囲への歪みによるものと考えられた。さらに焼結体をミリングすることにより, 格子間酸化物イオンの消失と格子がやわらかくなる過程を, 熱容量の観点から観測した。これらの欠陥構造とイオン伝導性について, 中性子回折と粉末密度測定データとともに議論した。

高井茂臣 Shigeomi Takai

鳥取大学工学部, Faculty of Engineering, Tottori Univ.,
TEL. 0857-31-5266, FAX. 0857-31-5516, E-mail:
stakai@chem.tottori-u.ac.jp
研究テーマ: 無機材料化学

江坂享男 Takao Esaka

鳥取大学工学部, Faculty of Engineering, Tottori Univ.,
E-mail: esaka@chem.tottori-u.ac.jp
研究テーマ: 固体化学

東條壮男 Takeo Tojo

東京工業大学応用セラミックス研究所, Materials and
Structures Lab., Tokyo Inst. Tech., (現 (株) ロックゲート,
Rockgate co. Ltd.), E-mail: tojo@rockgateco.com

川路 均 Hitoshi Kawaji

東京工業大学応用セラミックス研究所, Materials and
Structures Lab., Tokyo Inst. Tech., E-mail:
kawaji@msl.titech.ac.jp,
研究テーマ: 無機固体物性

阿竹 徹 Tooru Atake

東京工業大学 総合安全管理センター, General Safety
Management Center, Tokyo Inst. Tech., E-mail: atake.taa
@m.titech.ac.jp
研究テーマ: 物性物理化学, 材料基礎科学, 環境熱力学