

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410248

研究課題名(和文) Zr系パイロクロア組成化合物の酸素空孔の規則 - 不規則配列と酸化物イオン伝導

研究課題名(英文) Relationship between ordered-disordered arrangement of oxygen vacancies and oxide-ion conduction in Zr-based pyrochlore composition compounds

研究代表者

萩原 健司 (HAGIWARA, Takeshi)

神奈川大学・公立大学の部局等・教務技術職員

研究者番号：60409951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではZr系パイロクロア酸化物中で酸化物イオン伝導度が高いEu₂Zr₂O₇と低いLa₂Zr₂O₇をHf含有量が少ないZrO₂を用いて合成し緻密焼結体を得た。種々の酸素及び水素分圧下の全伝導度測定、乾燥又は加湿21%O₂-79%N₂雰囲気中298～1173 Kの温度範囲で測定した粉末XRDデータのリートベルト法による結晶構造の精密化、100～500 Kの温度範囲で測定したZr-K吸収端の放射光XAFS等これまでに得られた知見よりEu₂Zr₂O₇の高い酸化物イオン伝導性はLa₂Zr₂O₇と比較して不完全なパイロクロア型構造を有しZrサイトに大きな静的な構造乱れを持つことに起因すると推定された。

研究成果の概要(英文)：We synthesized Eu₂Zr₂O₇ and La₂Zr₂O₇ using high purity ZrO₂ of extremely low Hf content. In order to investigate about a conductivity property of both samples in detail, total (i.e., the sum of oxide ion, proton, electron, and hole) conductivity measurements were made under various oxygen and hydrogen partial pressures from 573 to 1273 K. The crystal structures of Eu₂Zr₂O₇ and La₂Zr₂O₇ were refined by the Rietveld analysis of the powder XRD data measured from 298 to 1173 K in a dry or wet gas mixture of 21 %O₂ and 79 %N₂. We measured XAFS spectra of the Zr-K absorption edge from 100 to 500 K in synchrotron radiation facility. From these results, the high oxide ion conductivity of Eu₂Zr₂O₇ was presumed to be due to an incomplete pyrochlore-type structure compared to La₂Zr₂O₇ and a large static disorder around Zr-sites similar to YSZ.

研究分野：固体化学

キーワード：結晶構造 酸化物イオン伝導 プロトン伝導

1. 研究開始当初の背景

ZrO₂ に Y₂O₃ などの希土類元素を添加すると酸素空孔が生じるため、添加量の増加とともに酸化物イオン伝導度は上昇するが、添加量がある一定量以上になると低下する傾向が認められる。Yamamura ら¹⁾は酸素欠陥量を一定に制御することが可能なパイロクロア組成化合物(A₂B₂O₇)について研究した。彼らは一連の系において結晶格子中の酸化物イオン及び酸素空孔の規則 - 不規則配列が酸化物イオン伝導度に大きく影響することを報告している。また、Xia ら²⁾は (Gd_{1-x}Eu_x)₂Zr₂O₇ の伝導特性を研究し、Eu の固溶量の増加とともに結晶構造は欠陥蛍石型構造からパイロクロア型構造に変化し、酸化物イオン伝導度が増加したと報告した。さらに、Liu ら³⁾は Nd₂Zr₂O₇ の Nd サイトに Gd と Yb をコドープした試料の伝導度について研究し、Nd と Zr サイトのイオン半径比の減少とともに酸化物イオン伝導度が増加する傾向にあることを報告した。Xia ら²⁾と Liu ら³⁾の結果は Yamamura ら¹⁾の酸化物イオン伝導度の測定結果と一致している。これら Zr 系パイロクロア組成化合物の酸化物イオン伝導度の挙動は酸素空孔の規則 - 不規則配列に起因すると考えられている。上記のように固体中の酸化物イオン伝導は、酸素空孔量、酸素空孔の規則 - 不規則配列などといったさまざまな因子が複雑に組み合わさることで発現する特徴を有している。これらの因子が酸化物イオン伝導にどのように作用しているのかを詳細に検討することは、新しい高速酸化物イオン伝導体の材料設計の指針を確立していく上で非常に重要である。しかしながら、酸化物イオン伝導の重要な因子である酸素空孔の規則 - 不規則配列に関して、局所構造や長周期構造解析において定量的に解析した研究報告は少ない。

<引用文献>

- 1) H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma and K. Nomura, *Solid State Ionics*, **158**, 2003, 359-365.
- 2) X.-L. Xia, J.-H. Ouyang and Z.-G. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2010, 1074-1080.
- 3) Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang and K.-N. Sun, *Fuel Cells*, **10**, 2010, 1050-1056.

2. 研究の目的

研究代表者らは、これまでにパイロクロア型化合物である Ln₂Zr₂O₇ (Ln = Eu, Nd, La) の結晶構造と酸化物イオン伝導度の関係について報告している⁴⁻⁶⁾。一般的に酸化物イオン伝導体は単位格子自由空間 (結晶単位格子体積と結晶単位格子中すべてのイオンの体積との差) の増大とともに伝導度が増加するとされている。しかしながら、Ln₂Zr₂O₇ 系では単位格子自由空間の増大とともに酸化物イオン伝導度が低下する。研究代表者らは X 線回折や中性子回折データのリートベルト解析による結晶構造解析を行なった。その結

果、最も陽イオン半径比 (Ln³⁺/Zr⁴⁺) が大きく単位格子自由空間も大きい La₂Zr₂O₇ は特定のサイトに酸素空孔が規則配列するために酸化物イオン伝導度は低下し、最も陽イオン半径が小さく単位格子自由空間も小さい Eu₂Zr₂O₇ は各酸素サイトに酸素空孔が不規則配列するために酸化物イオン伝導度が上昇することを見出した。本研究では上記のように得られた結晶構造パラメータを基に酸素空孔の規則 - 不規則配列の程度を定量化し、結晶化学的視点から酸化物イオン伝導メカニズムを解明することを目的としている。一般的に日本国内で市販されている ZrO₂ には Hf が数%含まれており、従来の研究で合成した試料も Hf を含む ZrO₂ を原料として使用したため、Zr サイトに Hf が固溶していると考えられる。本研究ではより高い純度の試料で各測定を実施するために Hf 含有量の少ない ZrO₂ 原料を使用して試料を合成し、緻密な焼結体を調製する。

<引用文献>

- 4) T. Hagiwara, H. Yamamura and H. Nishino, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **17**, 2010, 359-364.
- 5) T. Hagiwara, H. Yamamura and H. Nishino, *J. Fuel Cell Sci. and Technol.*, **8**, 2011, 051020-051024.
- 6) T. Hagiwara, H. Yamamura, K. Nomura and M. Igawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **121**[2], 2013, 205-210.

3. 研究の方法

(1) Hf 含有量の少ない ZrO₂ 原料 (99.7 %, Hf < 75 ppm) を使用して合成した Eu₂Zr₂O₇、La₂Zr₂O₇ について、21 %O₂-79 %N₂ の乾燥雰囲気中 (露点: 233 K 以下、P(H₂O) < 1.3×10⁻⁴ atm、ガス流速: 100 mL min⁻¹)、298 ~ 1173 K の温度範囲、又は加湿雰囲気中 (露点: 303 K、P(H₂O) = 0.042 atm、ガス流速: 100 mL min⁻¹)、323 ~ 1173 K の温度範囲で粉末 XRD 測定を行い、リートベルト法を用いて結晶構造の精密化を行った。

(2) 固体中の酸化物イオン伝導メカニズムを解明するためには、結晶構造の評価と併せて、酸化物イオン伝導度の精密な評価が必要である。全伝導度 (= 酸化物イオン伝導度、プロトン伝導度、ホール伝導度、電子伝導度の総和) の温度依存性、酸素分圧依存性、及び水蒸気分圧依存性を調べることにより、酸化物イオン伝導度を分離・評価することが可能である。本研究では Eu₂Zr₂O₇、La₂Zr₂O₇ の本来の伝導特性を詳細に検討するため Hf 含有量が少ない ZrO₂ を用いて緻密焼結体を調製し 573 ~ 1273 K の温度範囲で、種々の酸素分圧及び水素分圧下にて全伝導測定を行った。

(3) 固体中の酸化物イオン伝導は、結晶格子中を酸化物イオンが移動することにより発現する。パイロクロア型構造を持つ酸化物中では、陽イオンが形成する三角形の隙間を酸

化物イオンが通過し、その狭い隙間を通過する際に必要なエネルギーが酸化物イオン伝導の活性化エネルギーに関連していると考えられている。酸化物イオン伝導メカニズムを結晶化学的視点からより詳細に検討するには、原子レベルの局所的な構造評価が重要である。本研究では Hf 含有量が少ない $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の Zr 周りの局所構造パラメータを得るために、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 Photon Factory の PF-AR(NW-10A)において、100, 200, 300, 500 K の各温度にて Zr-K 吸収端の XAFS 測定を行った。

(4) La^{3+} よりもイオン半径が小さく、 Eu^{3+} よりもイオン半径が大きい Nd^{3+} を含む酸化物 Nd_2O_3 と Hf 含有量が少ない ZrO_2 を用いて $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を合成し、298 ~ 1173 K の温度範囲で粉末 XRD 測定を行い、リートベルト法を用いて結晶構造の精密化を行った。

4. 研究成果

(1) Hf 含有量が少ない ZrO_2 を用いて $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及び $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を合成し乾燥又は加湿 21 % O_2 -79 % N_2 雰囲気中、298 ~ 1173 K の温度範囲で粉末 XRD 測定を行い、リートベルト法を用いて結晶構造の精密化を行った。両試料の乾燥及び加湿雰囲気中の全温度範囲の各回折ピークは立方晶系（空間群： $Fd\bar{3}m$, No.227）で指数付けすることができた。乾燥及び加湿雰囲気による格子定数及び結晶構造の違いについては、各パラメータの偏差を考慮すると有意な差は見られなかった。 La^{3+} と Eu^{3+} のイオン半径に着目すると La^{3+} の方がイオン半径は大きいので、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の格子定数の方が $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のそれよりも大きくなるが、温度上昇による各温度の熱膨張係数の値を比較するとイオン半径の小さい Eu^{3+} を含む $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の方が $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ よりも大きな値を示した（図 1）。

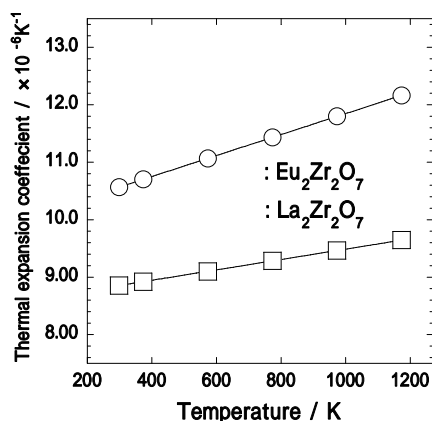


図 1. $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の熱膨張係数の温度依存性

各酸素サイトの占有率に着目すると、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の酸素空孔サイト（酸素 8a サイト）の占有率は 1173 K であっても偏差を考慮す

るとゼロとなり理想的なパイロクロア型構造であるのに対し、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は酸素 8a サイトと酸素 48f サイトにまたがって酸素空孔が存在し、不完全なパイロクロア型構造であることがわかった。

また Zr サイトの原子変位パラメータの値に着目すると、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の Zr サイトの原子変位パラメータの値は $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と比較して室温 (298 K) において大きな値となり、温度上昇による値の増加量は $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の増加量よりも小さかった。それゆえに $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の Zr 周りには顕著な静的な構造の乱れが存在していることが示唆された（図 2）。

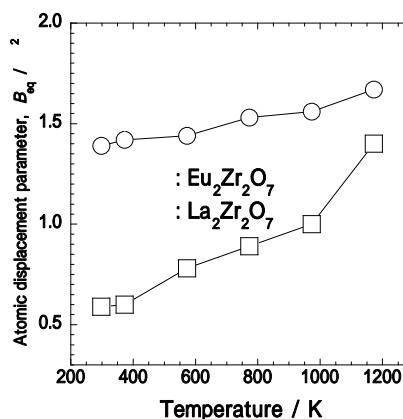


図 2. $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の Zr サイトの原子変位パラメータの温度依存性

(2) Hf 含有量が少ない ZrO_2 を用いて緻密焼結体を調製し 573 ~ 1273 K の温度範囲で、種々の酸素分圧及び水素分圧下、全伝導度測定を行った結果、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は広い酸素分圧範囲 (10^{-21} atm $P(\text{O}_2)$ 1 atm) (1073 K) でほぼ同じ伝導度を示し、イオン伝導が支配的であることが示唆された（図 3）。また同化合物は加湿雰囲気下でもプロトン伝導性を示さず、ほぼ純粋な酸化物イオン伝導を示す材料として期待される。

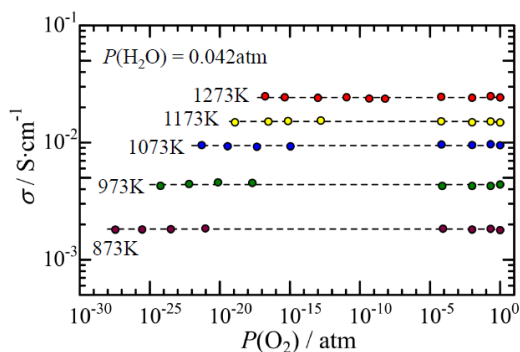


図 3. $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の加湿雰囲気中における全伝導度の酸素分圧依存性

一方、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は乾燥雰囲気中 ($P(\text{H}_2\text{O}) < 3.9 \times 10^{-5}$ atm) - 高酸素分圧下 (10^{-5} atm $< P(\text{O}_2)$) ではホール伝導が、同 - 低酸素分圧下 ($P(\text{O}_2) < 10^{-5}$ atm) では酸化物イオン伝導

が支配的であることが示唆された (図 4)

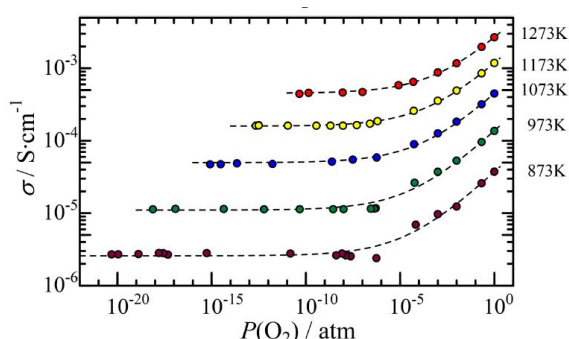


図 4. La₂Zr₂O₇ の乾燥雰囲気中における全伝導度の酸素分圧依存性

また、同化合物は加湿雰囲気中 - 高酸素分圧下 ($10^{-5} \text{ atm} < P(\text{O}_2)$) 1073 K 以下ではプロトン伝導が支配的であることがわかった。

(3) 100, 200, 300, 500 K の各温度にて Zr-K 吸収端の放射光 XAFS 測定より得られた EXAFS 振動の比較 (図 5, 6) から、La₂Zr₂O₇ の Zr 周りの局所構造の温度変化は SrZrO₃ に類似しており、一方、Eu₂Zr₂O₇ の Zr 周りの局所構造の温度変化は 8 mol%Y₂O₃ 安定化ジルコニア (8YSZ) に類似していることが分かった。

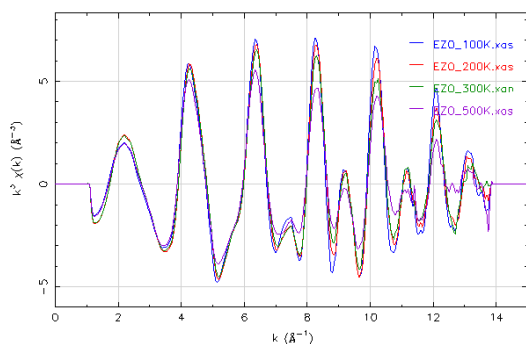


図 5. Eu₂Zr₂O₇ Zr-K 吸収端 EXAFS 振動 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K)

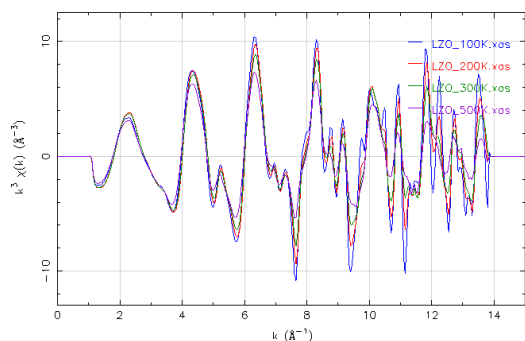


図 6. La₂Zr₂O₇ Zr-K 吸収端 EXAFS 振動 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K)

また Eu₂Zr₂O₇ は La₂Zr₂O₇ と比較して低温でも動径構造関数の 4.5 Å 以上に長距離秩序が見られない (図 7, 8)。EXAFS 振動ならびに動径構造関数の第 1 近接ピークと長距

離秩序の温度上昇による変化が小さいことから、Eu₂Zr₂O₇ の Zr 周りには 8YSZ に類似した大きな静的な構造の乱れがあることが示唆された。

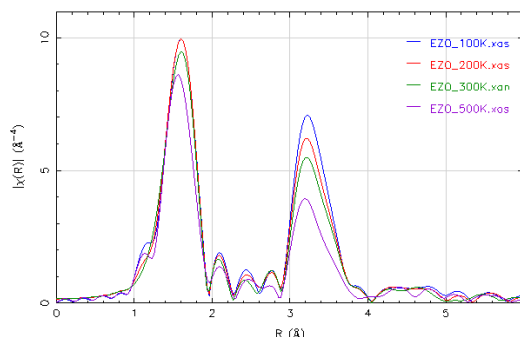


図 7. Eu₂Zr₂O₇ Zr サイトの動径構造関数 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K)

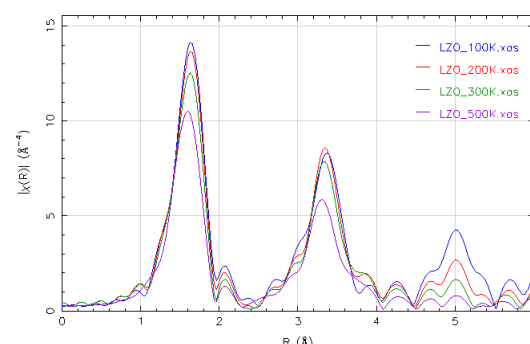


図 8. La₂Zr₂O₇ Zr サイトの動径構造関数 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K)

また、Zr-O 第一近接ピークの Debye-Waller 型温度パラメータ (平均二乗相対振幅) のカーブフィッティングの結果 (図 9) Eu₂Zr₂O₇ の値は La₂Zr₂O₇ と比較して 100 K の値は La₂Zr₂O₇ より大きくなり、温度上昇による値の増加量が La₂Zr₂O₇ より小さいことが分かった。

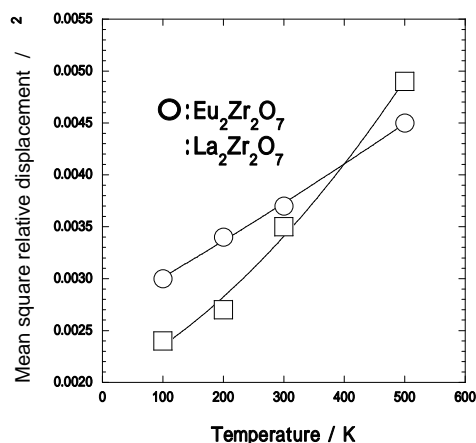


図 9. 第一近接 Zr-O の Debye-Waller 型温度パラメータのカーブフィッティング結果

したがって、XRD パターンのリートベルト解析から求めた Zr サイトの原子変位パラメータ (平均二乗振幅) と XAFS 解析から求めた

Zr-O の Debye-Waller 型温度パラメータ(平均二乗相対振幅)は同様の傾向を示した。

これまでに得られた知見より、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の高い酸化物イオン伝導性(1073 K で $8.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と比較して不完全なパイロクロア型構造を有し、Zr サイトの大きな静的な構造の乱れを持つことに起因すると推定された。

(4) Hf 含有量が少ない ZrO_2 を用いて合成した $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の 298 ~ 1173 K の温度範囲で粉末 XRD 測定を行い、リートベルト法を用いて結晶構造の精密化を行った結果、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と同様に全温度範囲の各回折ピークは立方晶系(空間群: $Fd\bar{3}m$, No.227)で指数付けすることができた。各酸素サイトの占有率に着目すると、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の酸素空孔サイト(酸素 8a サイト)の占有率は 1173 K であっても偏差を考慮するとゼロとなり $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と同様に酸素空孔が規則配列した理想的なパイロクロア型構造であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Takeshi Hagiwara, Katsuhiro Nomura, Hiroyuki Kageyama, Crystal structure analysis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ and La) with a pyrochlore composition by high-temperature powder X-ray diffraction, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 2017, **125(2)**, 65-70.

DOI:

<http://doi.org/10.2109/jcersj2.16248>

[学会発表](計7件)

萩原健司、野村勝裕、蔭山博之、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$)パイロクロア組成化合物の結晶構造解析、第42回固体イオニクス討論会、**2B-07**、2016年12月6日(名古屋国際会議場・名古屋)。

野村勝裕、萩原健司、蔭山博之、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ パイロクロア酸化物の導電特性、第42回固体イオニクス討論会、**2B-06**、2016年12月6日(名古屋国際会議場・名古屋)。

Katsuhiro Nomura, Hiroyuki Kageyama, Takeshi Hagiwara, 「Charge Carrier Maps: Concept and Application to Perovskite- and Pyrochlore-type Oxides」, *EMN Meeting on Fuel Cells*, **B-07**, 2016年5月25日(Maison Glad Jeju, Jeju Island, Korea)招待講演。

野村勝裕、蔭山博之、萩原健司、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

パイロクロア酸化物の輸送特性、電気化学会第83回大会、**2P-10**、2016年3月30日(大阪大学 吹田キャンパス・大阪)。
萩原健司、野村勝裕、蔭山博之、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$)パイロクロア組成化合物の結晶構造解析、日本セラミックス協会 2016 年年会、**2K27**、2016年3月15日(早稲田大学 西早稲田キャンパス・東京)。

萩原健司、野村勝裕、蔭山博之、「高温 X 線回折法による $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$)パイロクロア組成化合物の結晶構造解析」、第40回固体イオニクス討論会、**1B-09**、2014年11月16日(東京工業大学・東京)。

野村勝裕、蔭山博之、萩原健司、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$)パイロクロア組成化合物の導電特性、第40回固体イオニクス討論会、**1B-08**、2014年11月16日(東京工業大学・東京)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

萩原 健司 (HAGIWARA Takeshi)

神奈川大学・工学研究所・教務技術職員

研究者番号：60409951

(2)研究分担者

野村 勝裕 (NOMURA Katsuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・
材料・化学領域 無機機能材料研究部門・
主任研究員

研究者番号：60357754

蔭山 博之 (KAGEYAMA Hiroyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・
ユビキタスエネルギー研究部門・グループ長
(2015年度まで所属)

研究者番号：80356758

(2015年度まで研究分担者)