

XAFS による $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の局所構造の研究

XAFS Study of Local Structures around Zirconium in $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

萩原健司^{1,*}, 野村勝裕², 蔭山博之³

¹ 神奈川大学工学研究所, 〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

² 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター,
〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

³ 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター, 〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31
Takeshi Hagiwara^{1,*}, Katsuhiko Nomura² and Hiroyuki Kageyama³

¹ Research Institute for Engineering, Kanagawa University,
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan

² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Chubu,
2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya, 463-8560, Japan

³ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Kansai,
1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, 563-8577, Japan

1 はじめに

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。蛍石関連構造であ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。そこで本研究ではランタノイドのイオン半径の大きさ (Eu^{3+} : 0.107 nm, La^{3+} : 0.118 nm) [1]に着目し、パイロクロア型構造を持ち高い酸化物イオン伝導性を示す $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (以下 EZO と省略) と低い酸化物イオン伝導性を示す $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (以下 LZO と省略) を作製し、Zr-K 吸収端の XAFS 測定を行い、Zr 原子周りの局所構造の違いを明らかにすることを目的とした。

2 実験

一般的に日本国内で市販されている ZrO_2 には化学的性質が Zr に似ている Hf が数%ほど含まれており、それらを原料として用いて化合物を合成すると Zr サイトに Hf が固溶すると考えられる。本研究ではより高い純度の化合物で XAFS 測定を実施するために Hf 含有量の少ない ZrO_2 原料 (99.7 %, Hf < 75 ppm) を用いて EZO と LZO を固相反応により合成し、緻密焼結体を調製した。得られた焼結体を粉碎し、窒化ホウ素を加えペレットを作成し、PF-AR の NW-10A において室温 (300 K) と低温 (100 K) の各温度にて Zr-K 吸収端の透過法 XAFS 測定を行った。また参照試料として 8 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 と

$\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ を合成し、同様にペレットを作成し同条件で XAFS 測定を行った。

3 結果および考察

図 1 に 300 K (赤) および 100 K (青) にて XAFS 測定により得られた EZO の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトルを示す。また図 2 に同様に XAFS 測定した LZO の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトルを示す。

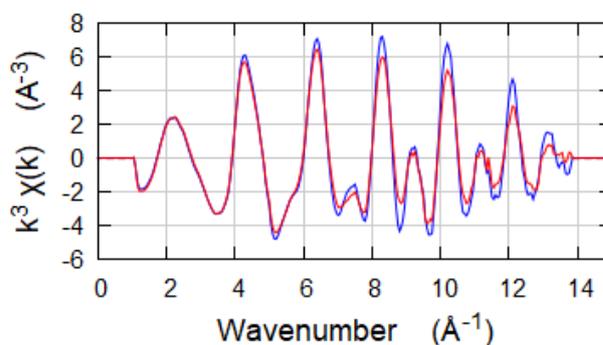


図 1. EZO の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトル (赤線: 300 K, 青線: 100 K)

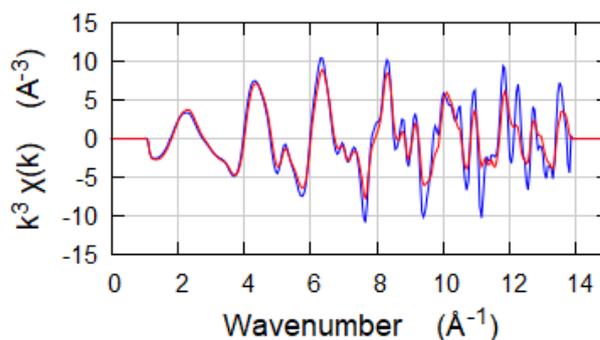


図 2. LZO の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトル (赤線: 300 K, 青線: 100 K)

温度低下による各スペクトルの変化に注目すると、EZO ではスペクトルの変化は比較的小さいが、LZO では 100 K で測定したスペクトルにおいて 9 \AA^{-1} 以上の高波数側ではピークがよりシャープになり、300 K では観測されていなかったピークがはっきりと観測された。また各参照試料と比較すると、EZO の Zr 原子周りの局所構造の温度変化は 8 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (図 3) のそれに類似しており、LZO の Zr 原子周りの局所構造の温度変化は $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (図 4) のそれに類似していることが分かった。

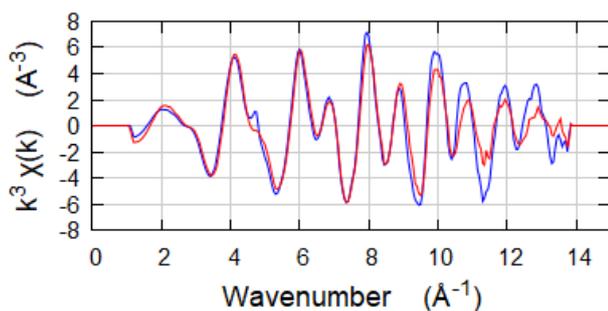


図 3. 8 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトル (赤線 : 300 K, 青線 : 100 K)

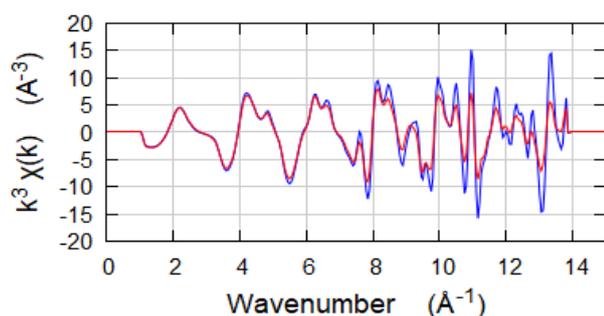


図 4. $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトル (赤線 : 300 K, 青線 : 100 K)

4 まとめ

高い酸化物イオン伝導性を示す EZO と低い酸化物イオン伝導性を示す LZO の長周期的な結晶構造は同じパイロクロア型構造であるが、Zr 原子周りの局所構造には明らかに差があることが示唆された。

5 謝辞

本研究課題を遂行するにあたり、仁谷浩明博士に実験をサポートしていただきました。また本研究は日本学術振興会から交付を受けた科研費 (課題番号 26410248) により実施されました。この場をお借りして感謝申し上げます。

参考文献

[1] R.D. Shannon et al., *Acta Cryst.*, **B25**, 925-946 (1969).

* hagi@kanagawa-u.ac.jp