

# 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<sup>1,\*</sup>, 野村勝裕<sup>2</sup>, 蔭山博之<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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<sup>1,\*</sup>, Katsuhiko Nomura<sup>2</sup> and Hiroyuki Kageyama<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Research Institute for Engineering, Kanagawa University,

3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan

<sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Chubu,

2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya, 463-8560, Japan

<sup>3</sup> 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。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。本研究に先立ち課題番号 2014P007 にて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) について、室温 (300 K) と低温 (100 K) の各温度での Zr-K 吸収端の XAFS 測定を行い、EXAFS 解析の結果から、温度変化による Zr 原子周りの局所構造の変化について明確な違いがあることがわかった。本研究では XAFS 測定を実施する温度を増やし、各温度における Zr サイトの Debye-Waller 型温度パラメータを決定し、別途行う高温 X 線回折測定から得られる平均的な結晶構造の温度依存性の情報を相補的に用いて、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 の結晶構造の違いを明らかにし、酸化物イオン伝導メカニズムの解明の一助とすることを目的としている。

### 2 実験

本研究では課題番号 2014P007 と同様に Hf 含有量の少ない  $\text{ZrO}_2$  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た。得られた緻密焼結体を粉砕し、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 100, 200, 300 および 500 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%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化  $\text{ZrO}_2$  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。EXAFS 解析により得られた Zr 原子周りの動径構造関数の第 1 近接ピークについて Rigaku 社製 XAFS 解析ソフト REX2000 を使用してカーブフィッティングを行い、各温度における Zr サイトの Debye-Waller 型温度パラメータを決定した。

### 3 結果および考察

図 1 に EZO の Zr 原子周りの動径構造関数 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K) を、また図 2 に LZO の Zr 原子周りの動径構造関数 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K) を示す。両者の動径構造関数を比較すると、EZO の動径構造関数は 100 K の低温度であっても 4.5 Å 以上に長距離秩序が見られなかった。一方 LZO の動径構造関数は温度の低下とともに 4.5 Å 以上の長距離秩序のピークが明確に観測された。

図 3 に EZO と LZO の各温度の動径構造関数の第一近接 Zr-O ピークのカーブフィッティングによる Debye-Waller 型温度パラメータの温度依存性を示す。EZO の Debye-Waller 型温度パラメータの値は 100 K では LZO のそれと比較して大きな値を示し、温度上昇による値の増加量が LZO のそれと比較して小さいことがわかった。

図 4 に別途実施した EZO と LZO の高温 X 線回折測定データ (298~1173 K) のリートベルト法による長周期的結晶構造の精密化の結果から得られた Zr サイトの原子変位パラメータの温度依存性を示す。

EZO の Zr サイトの原子変位パラメータの値は LZO のそれと比較して室温 (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 LZO の値の増加量よりも小さかった。したがって、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) の温度依存性と XRD デ

ータ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）の温度依存性は同様の傾向を示した。

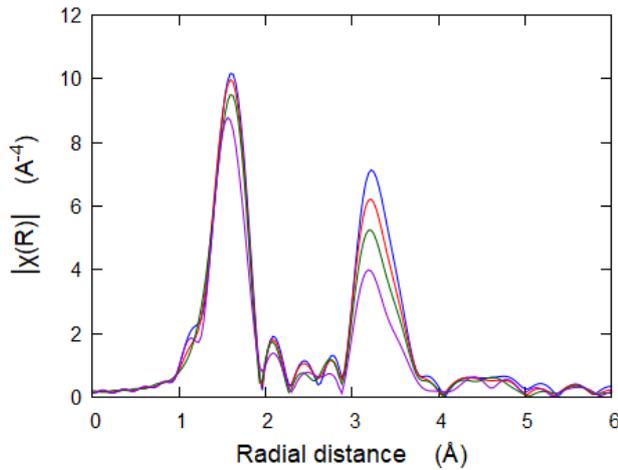


図 1. EZO の Zr 原子周りの動径構造関数 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K)

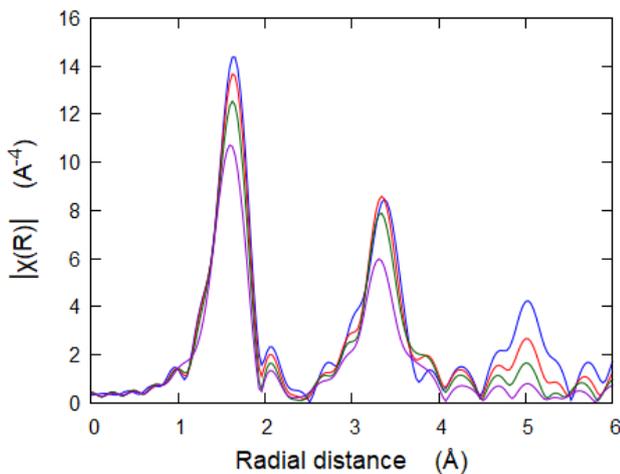


図 2. LZO の Zr 原子周りの動径構造関数 (青 100 K、赤 200 K、緑 300 K、紫 500 K)

Argyriou[1]は 10 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 ZrO<sub>2</sub> について極低温 (15 K) から高温 (1323 K) まで中性子回折測定を行い、15 K の極低温であっても陽イオンサイト (Zr/Y) の温度因子の値が大きく、10 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 ZrO<sub>2</sub> の陽イオンサイトに静的な構造の乱れが存在していることを報告している。XAFS および XRD の結果から EZO には Argyriou が報告したような静的な構造の乱れが Zr 原子周りに存在していることが示唆された。

#### 4 まとめ

EZO と LZO の長周期的結晶構造は同じパイロクロア型構造であるが、EZO の高い酸化物イオン伝導性は、LZO と比較して Zr 原子周り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。

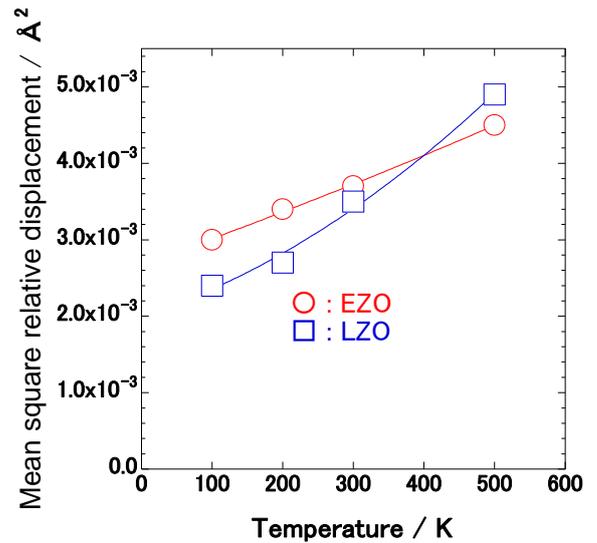


図 3. EZO と LZO の第一近接 Zr-O の Debye-Waller 型温度パラメータの温度依存性

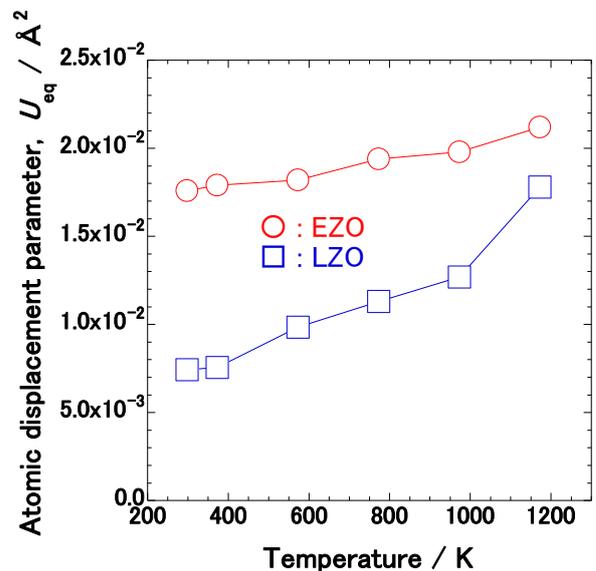


図 4. EZO と LZO の Zr サイトの原子変位パラメータの温度依存性

#### 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] D.N. Argyriou, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 155-158 (1994).

\* hagi@kanagawa-u.ac.jp