

酸素イオン伝導に及ぼす欠陥構造の役割

(平成7年7月18日受理)

森 利之, 山村 博*

Role of Defect Structure on Oxygen Ion Conduction

Toshiyuki Mori and Hiroshi Yamamura

(Received July 18, 1995)

Oxides with brownmillerite structure ($A_2B_2O_5$) and fluorite structure such as cubic zirconia are known to exhibit high oxygen ion conduction. The oxygen ionic conductivity of these oxides are influenced by defect structure. A role of oxygen vacancy in defect structure is very important factor for the oxygen ion conduction. This report focuses on the relationship between the oxygen ionic conductivity and defect structure. As representative examples, the induction of ionic polarization in brownmillerite structure, the controlling of order-disorder transition temperature of oxygen vacancy in brownmillerite related structure and the improvement of ceria (fluorite structure) were introduced from view point of crystallography.

1. はじめに

酸素イオン伝導体は、 ZrO_2 系化合物を中心に精力的に研究されており、酸素センサ、酸素ポンプの原理を生かした酸素除去、水の電気分解による水素製造、酸素ポンプと水の電気分解機能の両方を生かした酸素・水分同時除去、 CO_2 からの酸素製造や燃料電池用固体電解質への応用^{1), 2)}等が広く検討されている。

一方、こうした各種応用機能設計に際して、結晶化学に基づく材料設計が必要不可欠であることから、酸素イオン伝導に及ぼす欠陥構造と格子欠陥の役割に注目して興味ある結果を得たので、その一端をここに紹介する。

2. 酸素イオン伝導体の種類

酸素イオン伝導体の代表例は、Fig. 1 (a) に示すブラウンミラーライト型化合物と Fig. 2 に示すホタル石型結晶構

造を有する、 ZrO_2 、 CeO_2 および δ - Bi_2O_3 系化合物である。

ブラウンミラーライト ($A_2B_2O_5$) 化合物の中には、酸素欠陥の秩序-無秩序転移を示すものが知られている^{3) - 6)}。Fig. 1 にその結晶構造をBサイトの酸素配位状態がわかるように、Aサイトを省略して示した。AサイトはFig. 1 (a) 中の8面体または4面体に囲まれる場所に位置している。Fig. 1 (a) のブラウンミラーライト構造では、Bサイトは酸素6配位と酸素4配位からなり、結晶相は室温では斜方晶であるが、固有の秩序-無秩序転移温度を境に、無秩序相であるFig. 1 (b) に示す立方晶ペロブスカイト構造へと結晶相転移を起こす。Fig. 1 (b) では、Bサイトはすべて酸素6配位となり、酸素欠陥が無秩序化した状態になる。ブラウンミラーライト化合物のなかでも $Ba_2In_2O_5$ は、Fig. 3 に示すように1073 Kにおいて無秩序相であるペロブスカイト相型立方晶へと相転移し、この温度において導電率が飛

東ソー株式会社 筑波研究所：〒305 茨城県つくば市御幸が丘43

TOSOH Corporation, Tsukuba Research Laboratory, 43 Miyukigaoka, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan.

* 東ソー株式会社東京研究センター：〒252 神奈川県綾瀬市早川2743-1

TOSOH Corporation, Tokyo Research Center, 2743-1 Hayakawa, Ayase-shi, Kanagawa-ken 252, Japan.

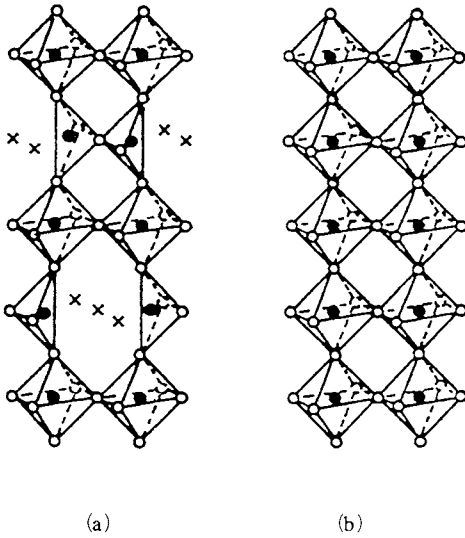


Fig. 1 (a) Brownmillerite structure and (b) perovskite structure. ●: B site, ○: oxygen.

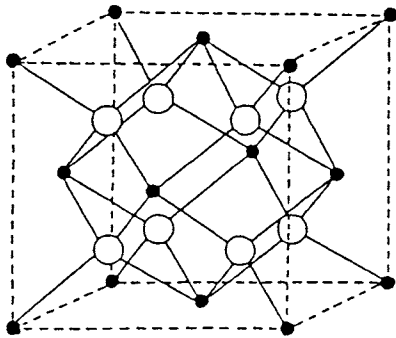


Fig. 2 Fluorite structure. ●: cation, ○: anion.

躍的に向上する。さらに無秩序化した後は酸素イオン輸率がほぼ1のイオン伝導性を示すことが知られている。

また、もう一つの酸素イオン伝導体の代表例はホタル石型化合物である ZrO_2 は、融点が2973 Kの高融点化合物であり、室温付近では単斜晶系、1423 K以上で正方晶系、2643 K以上では立方晶系のホタル石構造に相転移する。その際、1423 Kの温度では約8%、2643 Kにおいては2.4%の体積変化を生じる。この ZrO_2 の高温相を室温まで保持する方法として、3価の金属元素または2価のアルカリ土類金属元素をZrサイトに置換固溶する方法が用いられる。この方法により欠陥ホタル石構造を室温まで保持することが可能となる。 Bi_2O_3 は、1002 Kで単斜晶の α 相から面心立方

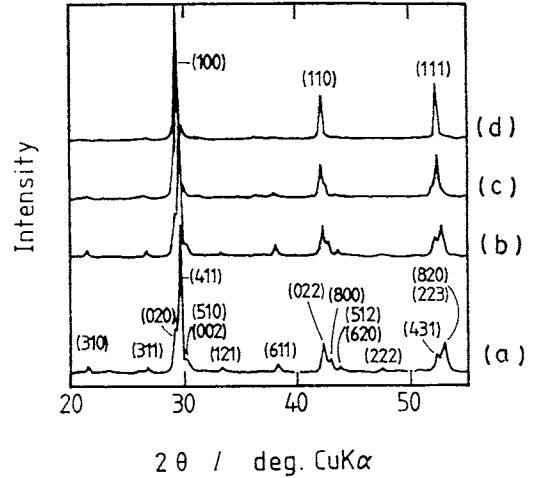


Fig.3 High temperature X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. (a) : 298 K, (b) : 673 K, (c) : 1023 K, (d) : 1073 K.

晶の δ 相に相転移し、導電率が4桁近く向上する。この δ 相はホタル石結晶構造において酸素サイトの1/4が空孔である多量の酸素欠陥を有する欠陥ホタル石結晶構造であり、この酸素欠陥サイトを介して酸素イオンが移動できることから、高い酸素イオン伝導性を示すものと考えられている。さらに CeO_2 もまた室温から融点に至る広い温度範囲において立方晶のホタル石構造をとり、 ZrO_2 同様3価の稀土類金属元素や2価のアルカリ土類金属元素をCeサイトに置換固溶させることにより、酸素欠陥を作り、導電率を向上させることが可能である。 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ および CeO_2 の両方ともに、酸素欠陥の導入により導電率は向上するものの、低酸素分圧下においてBiまたはCeの価数低下(還元)が起こり、この変化に伴い酸素イオン伝導以外に電子伝導が現れるという欠点を有している。

3. 欠陥構造とイオン伝導性

本章では、まず $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ についてBaサイトを分極率の高い鉛(Pb)元素により置換固溶することにより、無秩序相の室温における安定化を試みて興味ある知見を得たのでこの結果について紹介し、さらに、このブラウンミラーライト化合物の他に $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 型化合物および AB_2O_4 (CaFe_2O_4)型化合物をブラウンミラーライト関連化合物として取り上げ、その結晶構造と導電率の関係について紹介する。

さらに先にあげたホタル石化合物については、低酸素分圧領域における燃料電池の端子電圧低下と酸素欠陥量の関係について検討し、導電率ならびに酸素イオン輸率に与える酸素欠陥の役割について整理し、重要な結果を得たので

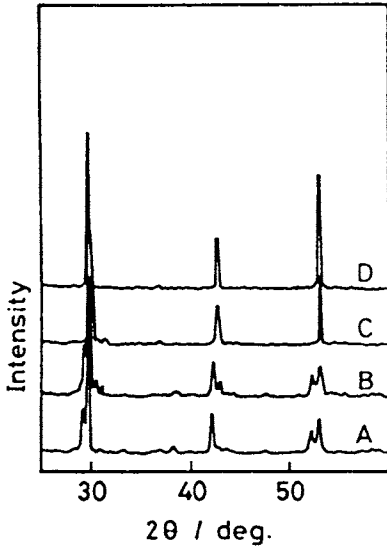


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $(\text{Ba}, \text{Pb})_2\text{In}_2\text{O}_5$ sintered bodies. A: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, B: $(\text{Ba}_{0.89}\text{Pb}_{0.02})_2\text{In}_2\text{O}_5$, C: $(\text{Ba}_{0.89}\text{Pb}_{0.02})_2\text{In}_2\text{O}_5$, D: $(\text{Ba}_{0.80}\text{Pb}_{0.09})_2\text{In}_2\text{O}_5$

ここにその一端を示し、結晶科学に基づく材料設計の重要性についてまとめることとした。

3.1 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ における無秩序相の安定化⁹⁾

まず $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ のBaサイトをPb元素により置換固溶した $(\text{BaPb})_2\text{In}_2\text{O}_5$ のX線回折図をFig. 4に示す。ここで各元素量は、焼結体中の各成分について化学分析を行い決定した。試料AおよびBは斜方晶系ブラウンミラーライト構造の単一相であり、試料CおよびDは、立方晶ペロブスカイト構造のはほぼ単一相であった。また各 $(\text{BaPb})_2\text{In}_2\text{O}_5$ の結晶構造は、試料中のPb置換量に影響されていることがわかった。

Fig. 5には、各 $(\text{BaPb})_2\text{In}_2\text{O}_5$ 焼結体の導電率の温度依存性を示す。導電率の温度依存性は、室温での結晶構造が斜方晶の試料AおよびBと室温において立方晶の試料CおよびDに分かれた。試料AおよびBの導電率には酸素欠陥の秩序-無秩序転移が存在し、導電率はこの転移点を境に大きく向上した。一方、試料CおよびDの導電率の温度依存性は、酸素欠陥の秩序-無秩序転移は認められず直線的であり、酸素欠陥の秩序-無秩序転移点以上の温度では、 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ に比してわずかに導電率が低いものの、酸素欠陥の秩序-無秩序転移点以下の温度領域では、著しく向上した。このような酸素欠陥の無秩序相の室温における安定化の効果が、分極率の高いPb元素の影響であることを確認するために、酸素10配位を仮定した場合のイオン半径が Pb^{2+} と比較的近く分極能の小さい Sr^{2+} を用いて $(\text{BaSr})_2\text{In}_2\text{O}_5$ 焼結体を作製し、Pb元素の効果について考察した。Pb置換

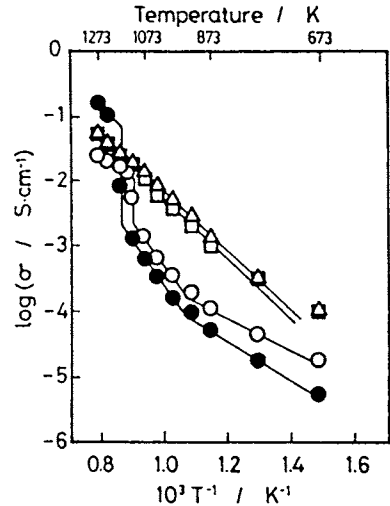


Fig. 5 Temperature dependence of the conductivity of $(\text{Ba}, \text{Pb})_2\text{In}_2\text{O}_5$ sintered bodies. ●: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, ○: $(\text{Ba}_{0.89}\text{Pb}_{0.02})_2\text{In}_2\text{O}_5$, △: $(\text{Ba}_{0.80}\text{Pb}_{0.02})_2\text{In}_2\text{O}_5$, □: $(\text{Ba}_{0.80}\text{Pb}_{0.09})_2\text{In}_2\text{O}_5$

量に等しいSr置換量の試料を用いて、その結晶構造について検討したところ、 Pb^{2+} は置換量の増加により酸素欠陥の無秩序相が室温においても安定化するが、 Sr^{2+} は置換量が増加しても結晶相は秩序相である斜方晶のままであった。また室温において秩序相の現れている $(\text{BaSr})_2\text{In}_2\text{O}_5$ 焼結体では、導電率の温度依存性に酸素欠陥の秩序-無秩序転移特有の変化が現れていた。このように、無秩序相の安定化と導電率の温度依存性には、Pbの分極能が影響を与えているものと推察した。

3.2 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 関連化合物における結晶構造と導電率の関係^{9), 10)}

次に $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 関連化合物における結晶構造と導電率の関係について紹介する。 $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 化合物¹¹⁾は $(\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5) + (\text{AB}_2\text{O}_4)$ と分割表示できることからわかるように、2つの構造をあわせ持つ化合物であり、Fig. 6 (a) のような結晶構造を有する。Fig. 6 (b) には、この $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 型化合物をその構成要素である $(\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5)$ と (AB_2O_4) の部分に分割した。このFig. 6 (b) からも $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 型構造が2つの結晶構造をあわせ持つ構造 (Intergrowth structure) であることがわかる。 $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 型化合物中における (AB_2O_4) の基本骨格部分は、Bサイトがブリズム型酸素6配位であり、この四面体6個がすべて稜を共有して結合した形になっている。このブリズム型酸素6配位を8面体型酸素6配位に置き換え、8面体2個が互いに稜を共有し、さらに稜を共有した2個が互いに頂点を共有してなる、6個の8面体により形成さ

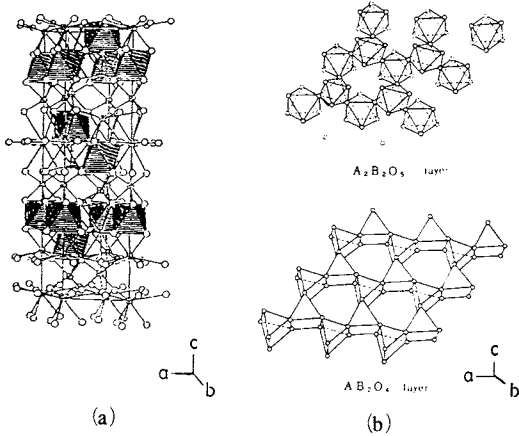


Fig. 6 (a) $A_3B_4O_9$ structure and (b) $A_2B_2O_5$ layer and AB_2O_4 layer. \circ : oxygen.

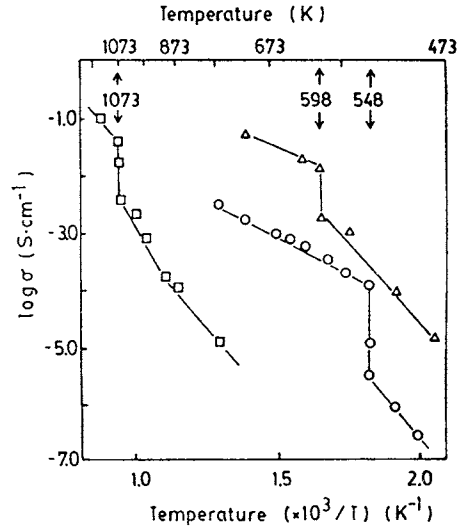


Fig. 8 Temperature dependence of the conductivity.

\square : $Ba_2In_2O_5$, \triangle : $Ba_3Y_4O_9$, \circ : $BaLa_2O_4$

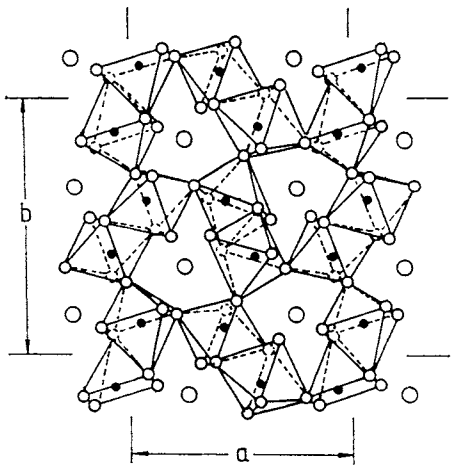


Fig. 7 $CaFe_2O_4$ structure. \circ : Ca site, \bullet : Fe site, \circ : oxygen.

れる空間を考えると、Fig. 7に示す $CaFe_2O_4$ 型化合物の基本骨格¹²⁾となる。このように $A_2B_2O_5$ 、 $A_3B_4O_9$ および AB_2O_4 ($CaFe_2O_4$)型結晶構造は互いに関連性を持つことから、この3種類の化合物の中でも特にAサイトをBaとした $Ba_2In_2O_5$ 、 $Ba_3Y_4O_9$ および $BaLa_2O_4$ について、結晶構造と酸素イオン伝導性の関係を検討したので紹介する。

Fig. 8には、 $Ba_2In_2O_5$ 、 $Ba_3Y_4O_9$ および $BaLa_2O_4$ の導電率の温度変化を示す。 $Ba_3Y_4O_9$ および $BaLa_2O_4$ も $Ba_2In_2O_5$ 同様に特有の温度において導電率は飛躍的に向上する。 $Ba_3Y_4O_9$ および $BaLa_2O_4$ における導電率の活性化エネルギーを求めると、導電率が飛躍的に向上する前の活性化エネルギーは110~122 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、飛躍的に向上した後の活性

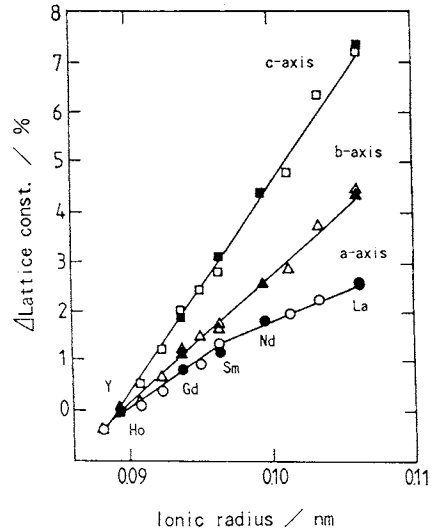


Fig. 9 Lattice constant as a function of ionic radius.

\bullet , \blacktriangle , \blacksquare : experimental data
 \circ , \triangle , \square : reference data

化エネルギーは、40~49 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、 $Ba_2In_2O_5$ の相転移前後における活性化エネルギーである132 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と59 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ とほぼ一致していた。このことから特有の温度における導電率の飛躍的な向上は、Fig. 3およびFig. 5

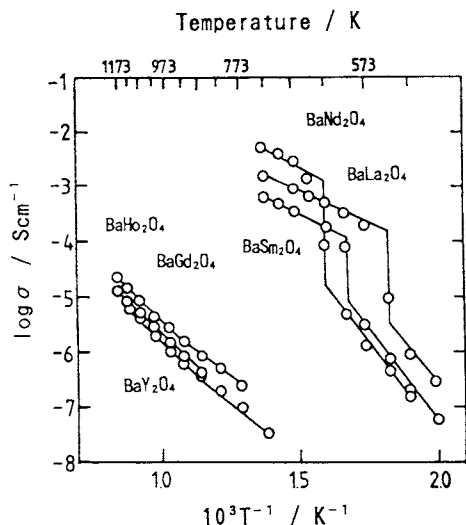


Fig. 10 Temperature dependence of the conductivity.

に示したBa₂In₂O₅における酸素欠陥の秩序無秩序転移による導電率の向上と同様な機構により現れたものと考えた。

次に導電率が飛躍的に向上する温度が最も低いBaLa₂O₄型化合物に着目し、その結晶構造と導電率の関係について検討し興味ある知見が得られた。BaLa₂O₄のLaサイトをNd, Sm, Gd, HoおよびYと変化させた場合の格子定数とLaサイトのイオン半径の関係をFig. 9に示す。ここでFig. 9の縦軸は、BaY₂O₄の格子定数を基準としたときの格子定数の変化率を表す。b軸およびc軸の格子定数の変化率はLaサイトのイオン半径の減少に従い直線的に減少するが、a軸の変化率はSmを境に大きく変化することがわかる。この一連の化合物における導電率の温度依存性をFig. 10に示す。

Fig. 10の結果から、導電率の温度依存性はLaサイトのイオン半径がSm~Laの場合とSmより小さい場合において著しく異なることがわかる。Laサイトのイオン半径がSm~Laの場合には、573 K (300℃) 付近において導電率の飛躍的な向上が認められるものの、Laサイトのイオン半径がSmより小さい場合には、このような導電率の飛躍的な向上は認められず、導電率自体も低いものとなった。Fig. 9およびFig. 10との間には関連があると思われたので、リートベルト解析プログラム(RIETAN)を用いた結晶構造パラメーターの精密化を行い、結晶構造と導電率の関係について考察を行った。Table 1には、CaFe₂O₄の原子座標¹³⁾を初期値として精密化した結晶構造パラメーターを示す。表中に示したO(4)のa軸方向への変化により、Laサイトのカチオン(M³⁺) (M: La, Nd, Sm, Gd, HoおよびY)を中心とする八面体の一部に歪みが生じ、Laサイトのイオン半径がSmより小さい場合には、O(3)-M-O(4)の結合角が

Table 1 Structural parameters and lattice constants by X-ray rietvelt refinement for Ba₂M₂O₄ (M: Nd, Sm, Gd, Y). The number in parenthesis is e.s.d.'s. Refined to last digit.

(a) BaY₂O₄
a=1.03936 (1) nm, b=1.21142 (2) nm, c=0.344996 (5) nm

atom	site	x	y	z	B (10 ⁻² nm ²)
Ba		0.7523 (5)	0.6486 (4)		0.6 (1)
Y (1)		0.4260 (7)	0.6114 (4)		0.5 (2)
Y (2)		0.4221 (7)	0.1093 (5)		0.5 (2)
O (1)	4c	0.205 (3)	0.164 (4)	0.25	0.1 (7)
O (2)		0.115 (4)	0.486 (4)		0.1 (7)
O (3)		0.525 (5)	0.790 (3)		0.1 (7)
O (4)		0.427 (4)	0.425 (3)		0.1 (7)

R_{WP}=10.14%, R_P=7.81%, R_E=3.10%, R_I=4.38%, R_F=2.08%

(b) BaSm₂O₄
a=1.05124 (2) nm, b=1.23307 (3) nm, c=0.355960 (7) nm

atom	site	x	y	z	B (10 ⁻² nm ²)
Ba		0.7505 (10)	0.6479 (9)		0.5 (2)
Sm (1)		0.4225 (10)	0.6121 (7)		0.6 (3)
Sm (2)		0.4220 (10)	0.1110 (7)		0.2 (3)
O (1)	4c	0.204 (7)	0.171 (6)	0.25	0.3 (14)
O (2)		0.120 (7)	0.488 (7)		0.3 (14)
O (3)		0.527 (8)	0.784 (6)		0.3 (14)
O (4)		0.442 (8)	0.427 (6)		0.3 (14)

R_{WP}=10.76%, R_P=8.52%, R_E=4.34%, R_I=7.44%, R_F=5.32%

(c) BaGd₂O₄
a=1.04857 (2) nm, b=1.22610 (2) nm, c=0.351420 (6) nm

atom	site	x	y	z	B (10 ⁻² nm ²)
Ba		0.7507 (8)	0.6488 (7)		0.9 (2)
Gd (1)		0.4235 (8)	0.6122 (6)		1.3 (2)
Gd (2)		0.4223 (8)	0.1100 (6)		0.7 (2)
O (1)	4c	0.207 (3)	0.162 (4)	0.25	0.8 (11)
O (2)		0.117 (5)	0.487 (5)		0.8 (11)
O (3)		0.529 (6)	0.786 (5)		0.8 (11)
O (4)		0.426 (6)	0.423 (4)		0.8 (11)

R_{WP}=9.53%, R_P=7.28%, R_E=3.96%, R_I=3.96%, R_F=3.36%

(d) BaNd₂O₄
a=1.05863 (3) nm, b=1.24408 (4) nm, c=0.360250 (9) nm

atom	site	x	y	z	B (10 ⁻² nm ²)
Ba		0.7449 (10)	0.6467 (8)		0.7 (2)
Nd (1)		0.4194 (11)	0.6126 (7)		1.4 (3)
Nd (2)		0.4235 (11)	0.1128 (7)		0.4 (3)
O (1)	4c	0.205 (7)	0.169 (6)	0.25	0.6 (14)
O (2)		0.121 (6)	0.484 (6)		0.6 (14)
O (3)		0.524 (8)	0.788 (6)		0.6 (14)
O (4)		0.446 (8)	0.415 (6)		0.6 (14)

R_{WP}=10.07%, R_P=7.81%, R_E=3.99%, R_I=6.42%, R_F=4.80%

154°程度であるが、Laサイトのイオン半径がSm~Laの場合は結合角が147°程度へと減少していた。このCaFe₂O₄型骨格の歪みが導電面上の酸素イオンの移動度を高め、酸素欠陥の発生を促し、導電率を向上させたものと考えている。

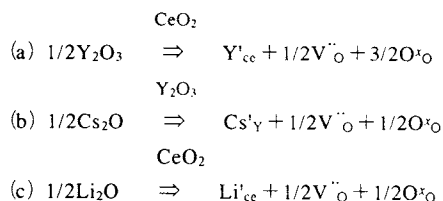
3.3 ホタル石化合物における酸素欠陥の役割¹⁴⁾

ホタル石化合物の中でも、CeO₂系化合物 (Y₂Ce_{1-x}O_{2-δ},

Gd_xCe_{1-x}O_{2-δ}, Sm_xCe_{1-x}O_{2-δ}等)の導電率はZrO₂系化合物(Y_xZr_{1-x}O_{2-δ}, Ca_xZr_{1-x}O_{2-δ}, Yb_xZr_{1-x}O_{2-δ}等)に比して高いもの、低酸素分圧領域においてはCeO₂が還元され、電子伝導性が著しく現れるという欠点を有していた。

そこで、Y_xCe_{1-x}O_{2-δ}をモデルとして、導電性および酸素イオン輸率に与える酸素欠陥の役割制りについて検討した結果を紹介する。

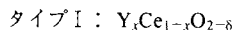
酸素欠陥の導入に際しては、以下の(a)から(c)に示す3通りの方法を検討した。



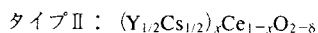
(a)の方法は、4価のCeサイトを3価のYで置き換える方法であり、酸素欠陥を導入するに際し、通常用いられる方法である。しかし、この(a)の方法では、酸素欠陥量を増加させるために、CeサイトへのY置換量を増加させる必要が生じる。酸素欠陥導入法(a)のみでは、Y₂O₃-CeO₂系において予想されるホタル石構造単相領域は、Y_xCe_{1-x}O_{2-δ}においてx=0.6、計算により求められる酸素欠陥量にして、δ=0.3までである。この領域を越えると生成相はホタル石関連構造であるC型稀土類相となる。ホタル石単相領域内のY/(Y+Ce)原子比において、酸素欠陥量を増加させる方法として、(b)および(c)の方法を用いた。

ホタル石型結晶構造においてYサイトおよびCeサイトは等価であるため、区別して考えることはできないが、ホタル石中におけるY/(Y+Ce)原子比に注目して、材料設計を行う必要上、仮に(b)および(c)のように考えた。(b)の方法は、3価のYサイトを1価のCsで置換することにより酸素欠陥量を増加させる方法であり、(c)の方法は4価のCeサイトを1価のLiで置換することにより酸素欠陥量を増加させる方法である。

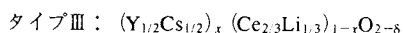
この(a)から(c)の方法を組み合わせて作製した化合物は、次の3タイプである。



((a)の方法)



((a) + (b)の方法)



((a) + (b) + (c)の方法)

タイプIIの化合物を考えることで、3価のYサイトは平均で2価となり、さらにタイプIIIの化合物を考えることにより、4価のCeサイトも平均で3価となることから、各元素が完全に固溶すれば、タイプIからタイプIIIにかけて、酸

素欠陥量の増加が期待される。

故にこの方法を用いることで、Y₂O₃-CeO₂系におけるY/(Y+Ce)原子比を0.6以下に保ったまま、酸素欠陥量を増加させることが可能であるために、ホタル石単相領域内において広範囲に酸素欠陥量と導電率ならびに酸素イオン輸率の関係を検討することが可能となった。

Fig.11 (a)には、タイプIIの化学式においてx=0.3, 0.4および0.5と変化させて作製した生成物のX線回折図を、Fig.11 (b)には、タイプIIIの化学式において、x=0.2, 0.3および0.4と変化させて作製した生成物のX線回折図を示す。Fig.11 (a)におけるY/(Y+Ce)原子比はそれぞれ0.18, 0.25および0.33に対応し、Fig.11 (b)におけるY/(Y+Ce)原子比はそれぞれ0.16, 0.24および0.33に対応する。いずれの生成物もすべてホタル石型立方晶単相であり、xの値が増加するに従い回折線は高角度側に移動しており、格子は収縮していた。Zintlら¹⁵⁾のY₂O₃-CeO₂系における結晶相と格子定数に関する報告にもあるように、Y₂O₃-CeO₂系においては、Y/(Y+Ce)原子比の増加に伴い格子定数は小さくなる。故に、それぞれのタイプにおいてx値の増加に伴いY/(Y+Ce)原子比は増加し、格子は収縮するはずであるが、タイプIIおよびタイプIIIの形で固溶が進めば、イオン半径の大きいCsの固溶により、その格子定数はタイプIよりもタイプIIおよびタイプIIIが大きくなることが予想される。

Fig.12には、タイプIのY_xCe_{1-x}O_{2-δ} (x=0.1~0.5)、タイプIIの(Y_{1/2}Cs_{1/2})_xCe_{1-x}O_{2-δ} (x=0.3, 0.4, 0.5)お

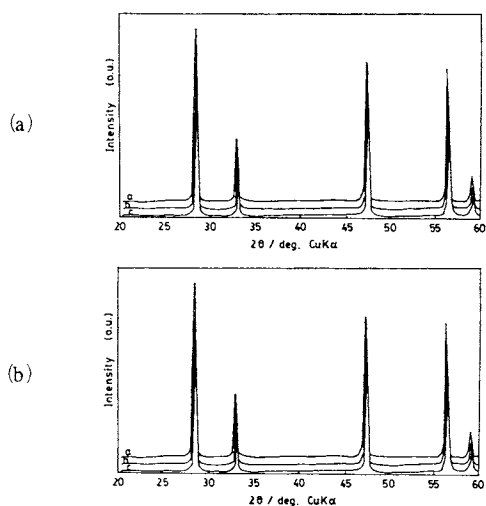


Fig. 11 (a) X-ray diffraction patterns of (Y_{1/2}Cs_{1/2})_x · Ce_{1-x}O_{2-δ}. a: x=0.3, b: x=0.4, c: x=0.5, (b) X-ray diffraction patterns of (Y_{1/2}Cs_{1/2})_x · (Ce_{2/3}Li_{1/3})_{1-x}O_{2-δ}. a: x=0.2, b: x=0.3, c: x=0.4

よびタイプⅢの $(Y_{1.2}Cs_{1.2})_x(Ce_{2.3}Li_{1.3})_{1-x}O_{2-\delta}$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$) について格子定数を測定し、この値を電荷のバランスにより計算した酸素欠陥量 (δ) との関係において示した。また、化合物中における $Y/(Y+Ce)$ 原子比との関係が明確になるように、例として $Y/(Y+Ce)$ 原子比 ≈ 0.2 に注目し、Ⅰ～Ⅲの各タイプにおいて、それぞれ $0.2, 0.25$ および 0.24 の比をとる試料を黒塗りのプロットで示した。この図から、タイプⅡおよびタイプⅢの試料は、 Y または Ce サイトへのアルカリ金属元素の固溶により、タイプⅠの $Y_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ に比して格子が膨張していることがわかる。また、黒塗りのプロットで示した $Y/(Y+Ce)$ 原子比 ≈ 0.2 の例からもわかるように、 $Y_2O_3-CeO_2$ 系において $Y/(Y+Ce)$ 原子比をほぼ一定にしたままでも、1価を固溶させることで、酸素欠陥量を増加させることが可能であると考えられる。

Fig. 13 には、タイプⅠからタイプⅢの化合物における導電率と酸素欠陥量との関係を明確にするために、1223 K における導電率と酸素欠陥量 (δ) の関係を示した。この図から、酸素欠陥量を増加させることにより導電率は次第に向上し、導電率の大きさはタイプⅠよりもタイプⅡ、タイプⅡよりもタイプⅢへと高まる方向にあることがわかった。また図中において黒塗りで示したプロットは、 $Y/(Y+Ce)$ 原子比 ≈ 0.2 の試料を表すものであり、各タイプとも $Y/(Y+Ce)$ 原子比が 0.2 付近で導電率が極大を示し、この比がさらに大きくなると導電率が低下する傾向にあった。

$Y/(Y+Ce)$ 原子比が導電率に影響を与えた理由については、 ZrO_2 系化合物 ($Y_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, $Ca_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ 等) においては、従来過剰な酸素欠陥は会合 (ペアリング) するた

めに、見かけ上可動イオン数が減少することに起因するとか、 Y または Ca 元素の近傍では、酸素欠陥のトラッピングが起こり、見かけ上可動イオン数が減少することに起因するなどの考察がなされている。しかし、いずれの考察においても実験的根拠が希薄であり、今回の結果を十分に考察することはできない。しかし、最近になり阿竹らは^{(16), (17)}, $Y_2O_3-CeO_2$ 系と同じく欠陥ホタル石化合物である $Y_2O_3-ZrO_2$ 系において、 $Y/(Y+Zr)$ 原子比を変化させ 10 K からの極低温における熱容量の精密測定を行った結果を公表しており、その結果には従来の考察にはない重要な結果が含まれている。すなわち阿竹らは、極低温における熱容量の精密測定を通して、格子動力学の観点から酸素欠陥構造について検討した結果、驚くべきことに Y_2O_3 の固溶量が増加するに従い、 $Y_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ の熱容量はガラスまたは非晶質固体特有の挙動へと変化する傾向を示し、 $Y_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ の導電率が極大を迎える 8 mol % を境に再び完全固体特有の挙動に戻る傾向を示すことを見出ししている。このことは、 $Y/(Y+Zr)$ 原子比 ≈ 0.16 を境に結晶の本質的な変化が生じていることを示す結果である。 $Y_2O_3-CeO_2$ 系においても、各タイプとも $Y/(Y+Ce)$ 原子比 ≈ 0.2 を境に導電率が低下したが、これも $Y_2O_3-ZrO_2$ 系に見られるような変化が生じたものと考えている。

次に酸素欠陥のイオン伝導性に与える影響を検討するために、起電力法を用いて酸素イオン輸率と酸素欠陥量との関係を調査した結果を紹介する。Fig. 14 には、Fig. 13 において導電率の極大を与えたタイプⅠの $x=0.2$ ($\delta=0.1$)、タ

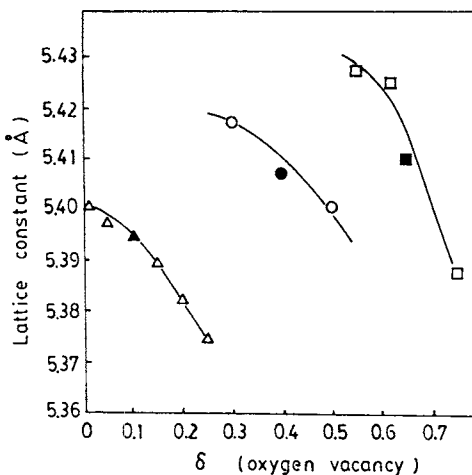


Fig. 12 Lattice constant as a function of oxygen vacancy. Δ : $(Y_xCe_{1-x})O_{2-\delta}$, \circ : $(Y_{1.2}Cs_{1.2})_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$, \square : $(Y_{1.2}Cs_{1.2})_x(Ce_{2.3}Li_{1.3})_{1-x}O_{2-\delta}$.

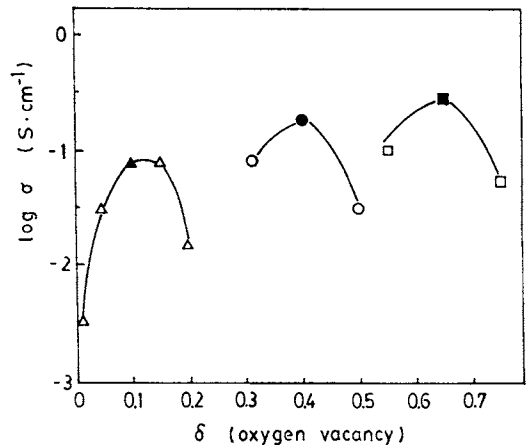


Fig. 13 Conductivity as a function of oxygen vacancy. Δ : $(Y_xCe_{1-x})O_{2-\delta}$, \circ : $(Y_{1.2}Cs_{1.2})_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$, \square : $(Y_{1.2}Cs_{1.2})_x(Ce_{2.3}Li_{1.3})_{1-x}O_{2-\delta}$. Measurement temperature: 1223 K.

イブIIの $x=0.4$ ($\delta=0.4$) およびタイプIIIの $x=0.3$ ($\delta=0.65$) と比較のために CeO_2 を加えた4種類の焼結体について高酸素分圧領域での酸素イオン輸率の温度依存性について検討した結果を示した(ここでいう高酸素分圧領域とは、酸素濃淡電池において一方を酸素、他方を空気とした場合を指す)。比較のために測定した CeO_2 は、1173 K付近の高温領域では酸素イオン輸率が高まるものの、その値は0.4以下であり電子伝導が支配的であるのに対して、タイプIの $x=0.2$ ($\delta=0.1$)、タイプIIの $x=0.4$ ($\delta=0.4$) およびタイプIIIの $x=0.3$ ($\delta=0.65$) の3種類の試料は、1073 K以上の高温、高酸素分圧領域での酸素イオン輸率が0.96~1.0の範囲であり、この測定条件下では電気伝導はイオン伝導機構が支配的であり、その導電種は酸素イオンであると考えられる。したがって、Fig. 13に示した導電率の増大は、導電種の変化に基づくものではなく、酸素欠陥量の増大に基づくものであると考えた。さらに、Fig. 15では、この4種類の試料について、低酸素分圧領域における酸素欠陥量と燃料電池における端子電圧の関係を検討した。(ここでいう低酸素分圧領域とは、燃料電池において一方を酸素、他方を加湿水素とした場合を指す)。この図からも明らかなように、 CeO_2 単独の端子電圧は973 K~1073 Kでは0.1 V以下の値となり、8 mol% Y_2O_3 を固溶した ZrO_2 の1.0 V~1.1 Vに比べて著しく低い値となった。端子電圧の低下は燃料電池の出力密度の低下につながるものであり、 CeO_2 の還元起因するものであると思われる。一方、タイプIの $x=0.2$ ($\delta=0.1$)、タイプIIの $x=0.4$ ($\delta=0.4$) およびタイプIIIの $x=0.3$ ($\delta=0.65$) の3種類を比較すると、酸素欠陥量の増加に伴い低酸素分圧領域における端子電圧は大きくなる傾向にあり、タイプIIIの $x=0.3$ ($\delta=0.65$) においては、973 Kで0.85 Vの値を示した。

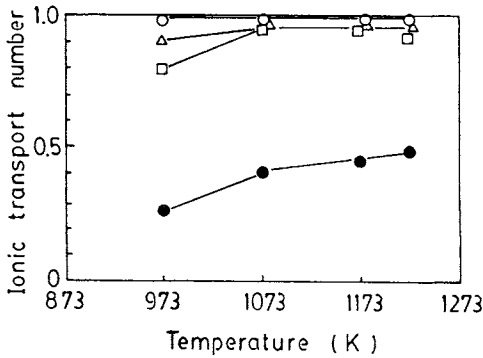


Fig. 14 Ionic transport number as a function of temperature. ●: CeO_2 , □: $(\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})\text{O}_{1.9}$, △: $(\text{Y}_{1.2}\text{Cs}_{1.2})_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.6}$, ○: $(\text{Y}_{1.2}\text{Cs}_{1.2})_{0.3}(\text{Ce}_{2.3}\text{Li}_{1.3})_{0.7}\text{O}_{1.35}$.

この酸素イオン輸率および端子電圧と酸素欠陥量の関係が現れた理由は、 $\gamma\text{-Ce}^{3+}\text{-Ce}^{4+}$ -アルカリ金属系の4元素を考慮して、より詳細な焼結体中の元素分析や固溶量の確認ならびに Ce^{3+} と Ce^{4+} の存在割合の確認などを行わなければ明らかにならないが、 CeO_2 系化合物の不定比性をもとに考察することが可能である。Hillertら¹⁸⁾は $\text{CeO}_{2-\delta}$ について、Calesら¹⁹⁾は $\text{Y}_2\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ について不定比性の検討を行っている。この両者に共通している酸素分圧と酸素欠陥量の関係を模式的に示したものがFig. 16である。今仮に、Fig. 16のaポイントからbポイントまで酸素分圧が低下し

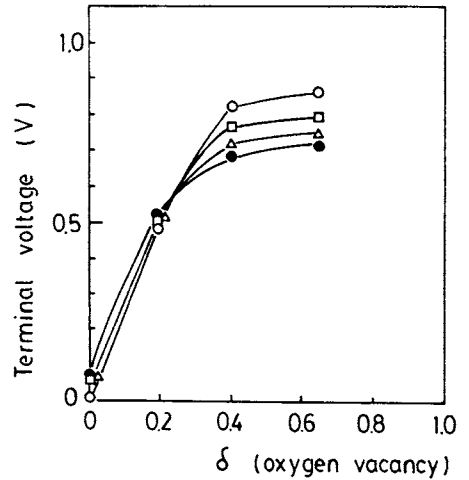


Fig. 15 Terminal voltage transport number as a function of oxygen vacancy. ○: 973 K, □: 1073 K, △: 1173 K, ●: 1223 K

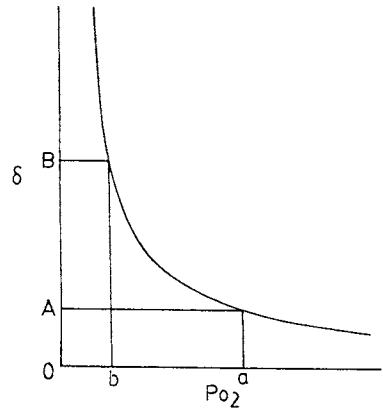


Fig. 16 Schematic diagram of oxygen partial pressure dependence of oxygen vacancy on $\text{CeO}_{2-\delta}$. δ : oxygen vacancy, P_{O_2} : oxygen partial pressure

た場合には、AポイントからBポイントへと酸素欠陥量が増加し、化合物の電気的中性を保とうとする。そこで予めBポイントまで酸素欠陥量を増加させておけば、bポイントまで酸素分圧が低下しても Ce^{4+} の価数が Ce^{3+} へと変化する必要がなくなり、低い酸素分圧領域まで高酸素分圧領域での状態を保つことが可能になるものと考えられる。この作用により、高酸素分圧領域において示した高い酸素イオン輸率を強還元領域まで保つことが可能になったものと考えられる。また、この還元性と酸素欠陥量の関係は、 CeO_2 系化合物について広く適用可能な関係であると考えられることから、 $Y_2O_3-CeO_2$ 系以外の高導電率を有する $Sm_2O_3-CeO_2$ 系等¹⁴⁾への適用を検討中である。

ただし、Fig. 15からもわかるように、低酸素分圧領域においてタイプIIおよびタイプIIIとも端子電圧が温度とともに低下する傾向を示した。この理由としては、低酸素分圧領域においてはアルカリイオンが電荷担体として振る舞い、温度の上昇により燃料電池の出力密度低下につながる端子電圧の低下が生じたものと考えられる。故に、広い温度範囲において高い酸素イオン輸率を確保するためには、2価ではなく、1価アルカリ金属元素を用いて酸素欠陥を導入する必要があるものと思われる。

4. おわりに

本章では、酸素イオン伝導体の代表例として、ブラウンミラーライト型化合物、ブラウンミラーライト関連構造を有する化合物並びに CeO_2 系ホタル石型化合物を取り上げ、結晶化学に基礎を置いた材料設計の一例を紹介し、酸素欠陥の果たす役割の重要性を強調した。

しかし、本章において示したイオン伝導に及ぼす酸素欠陥ならびに欠陥構造の役割は、酸素欠陥の機能のほんの一例にすぎない。多様な機能を有する欠陥構造を設計し、酸素欠陥の役割を最大限まで引き出すためには、整然と体面化された結晶化学を駆使して、そのうえに固体の各種物性に関する十分な理解とその応用が必要不可欠である。無機化合物を構成する元素の組み合わせの自由度は極めて大きい。本来、材料特性は予測・設計するものであり、試行錯誤の中から生まれるものではない。材料機能を支配する因子である欠陥の役割を設計し、これを最大限に引き出すためのより基礎的な検討を積み重ねることにより、必ずや実用に供する材料が数多く生み出されるものと確信している。

文 献

- 1) 荒井弘通, セラミックス **27**, 100-104 (1992).
- 2) 蓼沼克嘉, 伊藤剛士, ぶんせき **5**, 393-397 (1994).
- 3) J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz and Y. S. Zhen, *Solid State Ionics* **44**, 21-31 (1990).

- 4) D. M. Smith, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 329-357 (1985).
- 5) J. B. Goodenough and Y. S. Zhen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **210**, 287-301 (1991).
- 6) B. C. H. Steele, *Mater. Sci. Eng.* **B13**, 79-87 (1992).
- 7) 工藤徹一, 笛木和雄, “固体アイオニクス”, 講談社サイエンティフィク (1986) pp.51-60.
- 8) H. K. Muller-Bushbaum and M. Scheikowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 181-187 (1990).
- 9) B. F. Decker and J. S. Kasper, *Acta. Crystallogr.* **10**, 332-337 (1957).
- 10) 倉持豪人, 森 利之, 山村 博, 小林秀彦, 三田村孝, *J. Ceram. Soc. Jap.* **102**, 1159-1162 (1994).
- 11) T. Mitamura, H. Ogino, H. Kobayashi, T. Mori and H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2127-2128 (1993).
- 12) 小林秀彦, 荻野博幸, 中村和正, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Jap.* **102**, 538-586 (1994).
- 13) N. M. Maister and I. M. Lopato, *Inorg. Mater.* **9**, 57-60 (1973).
- 14) T. Mori and H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.* (submitted for publication).
- 15) E. Zintl and U. Croatto, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **242**, 79-86 (1939).
- 16) T. Shirakami, T. Atake, T. Mori and H. Yamamura, *Solid State Ionics* (in press, 1994).
- 17) T. Shirakami, T. Tojo, T. Atake, T. Mori and H. Yamamura, *Thermochimica Acta* (in press, 1995).
- 18) M. Hillert and B. Jansson, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 732-734 (1986).
- 19) B. Cales and J. F. Baumard, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 929-935 (1984).

要 旨

ブラウンミラーライト構造を有する酸化物や立方晶 ZrO_2 のようなホタル石構造を有する酸化物は高いイオン伝導性を示すことが知られている。こうした化合物の酸素イオン伝導性は、その欠陥制御により影響を受ける。欠陥構造における酸素欠陥の役割は、酸素イオン伝導においては大変重要な因子となる。そこで本解説では、酸素イオン伝導性と欠陥構造の関係に注目し、その例として、『ブラウンミラーライト構造へのイオン分極の導入』、『ブラウンミラーライト関連構造中での酸素欠陥の秩序-無秩序転移温度の制御』および『 CeO_2 の改良』というトピックスを結晶学的観点から紹介した。