

解 説

パイロクロア型酸化物の構造と高温熱物性

山崎 哲, 松井恒雄

(受取日: 1999年4月1日, 受理日: 1999年7月3日)

Structure and High Temperature Thermophysical Properties of Pyrochlore-type Oxides

Satoshi Yamazaki and Tsuneo Matsui

(Received April 10, 1999, Accepted May 21, 1999)

Structure and thermophysical properties at high temperature of pyrochlore-type oxides ($A_2B_2O_6O'$) have been reviewed. The pyrochlore structure can be described as an anion deficient fluorite unit cell and as interpenetrating networks of BO_6 octahedra and A^2O' chains or so. As the local structures of the pyrochlore compounds studied by the means of XAFS spectroscopy, the cluster models, which are a part of the pyrochlore structure in the region of the fluorite phase are proposed. Some of the pyrochlore compounds undergo order-disorder transition from pyrochlore to defect fluorite, of which presence and the transition temperature depend on the size of their cations. Some of the pyrochlore compounds indicate oxygen ionic, oxygen ionic-electrical mixed or protonic conductivity. The temperature tendencies of high temperature heat capacity of $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Eu$ and Gd) and $La_2Hf_2O_7$ are different due to that in the formation enthalpy of defects. The linear thermal expansion coefficients are discussed by the Madelung energy related to the oxygen positional parameter. The thermal conductivity of $La_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Zr_2O_7$ was also discussed by phonon scattering.

1. はじめに

パイロクロア型結晶構造をもつ化合物は天然の鉱物中に見出されて以来、多くの化合物が作成され、その物性について調べられてきた。パイロクロア型酸化物には複数の酸化状態をとる遷移元素および、希土類元素や不対電子を持つ元素を構成元素としているものも多い。このため、電気的、磁気的性質をはじめ、光学的性質などにおいて多彩な

物性を示す。近年、パイロクロア型酸化物の持つ耐熱、耐食性および結晶の安定性から、触媒や原子力分野での応用(廃棄物処理や炉材料)が研究されている。また、高温で酸化物イオン伝導、酸化物イオン-電子混合伝導を示すことから、固体電解質への応用も研究されている。このような応用を考えた場合、高温での熱物性を知ることは重要である。ここでは、パイロクロア型酸化物の構造と高温熱物性について解説する。

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻: 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

2. 構造

2.1 結晶構造の分類¹⁾

A, B 陽イオンから成るパイロクロア型酸化物は一般式 $A_2B_2O_7$ (結晶学的には $A_2B_2O_6O'$) で表され, 空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する立方晶系化合物 ($z=8$) である。A は 8 配位をとり, 6 個の等しい距離にある酸素 O と少し結合距離の短い 2 個の O' でつくられるひずんだ立方体の中心に位置する。A より小さな B は 6 配位をとり八面体の中心に位置する。A, B を囲む多面体はそれぞれ正六面体, 正八面体ではなく, 48f の酸素位置パラメーター x の値にしたがって形を変えていく。原点を小さい陽イオン B の 16c 位置にとると, x は 0.3125 ~ 0.375 の範囲で変化し得る。 $x=0.3125$ では B は完全な八面体配位をとり A はひずんだ 8 配位位置を占める。一方, $x=0.375$ では A は完全な立方体の 8 配位をとり, B はひずんだ八面体の中心に位置する。パイロクロア型化合物の結晶構造の記述は研究者によりさまざまで, 一つの方法で構造の全体像を表現するのはなかなか難しい。一つの方法として, Fig.1 にパイロクロア型構造が螢石型の欠陥構造として説明されているものを示す²⁾。A, B は面心立方の位置を占め螢石型構造の (001) 面内で [110] 方向に交互に並んだ面と [110] 方向に並んだ面が一つおきに積み重なった配列になっており, 酸素は 2 個の A と 2 個の B に囲まれる 48f 位置と 4 個の A に囲まれる 8b 位置に入り, 4 個の B に囲まれる 8a 位置には入らない。中心に空孔を持つ 4 個の B は 48f の O が B の方向に x だけずれることで静電的にシー

ルドされている。また, パイロクロア型構造は Fig.2 に示すように頂点を共有する BO_6 八面体の 3 次元網状構造と, それをつらぬく A_2O' の鎖状構造としても説明される³⁾。各原子位置はイオン半径と電荷バランスを保ちながらさまざまに置換でき, また, ある程度の原子欠損も許容できることから多くの化合物群が存在する。

パイロクロア型構造をとる酸化物には主として以下のようなものがある。

- (1) A が希土類や Sc, Y, Bi などの 3 価の陽イオン, B が Sn, Ti, Zr などの IV 族元素や 4 価の V, Mo, Pt などの遷移元素イオンである $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ 型。
- (2) A が Ca, Cd, Hg などの 2 価の陽イオン, B が Nb, Ta, Sb などの 5 価の陽イオンである $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$ 型。
- (3) 定比の構造から 8b 位置の酸素 (O') や 1 個の A が取り除かれてできる $A_2B_2O_6, AB_2O_6$ で表される欠陥パイロクロア ($Pb_2Ru_2O_6, Cs(V, Te)_2O_6$ 等)。

$A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ 型では A^{3+} と B^{4+} のイオン半径比がおおよそ 1.4 ~ 1.9 の間で, $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$ 型では A^{2+} と B^{5+} のイオン半径比がおおよそ 1.6 ~ 2.1 の範囲でパイロクロア構造をとる。このほか, (A^{2+}, Ce^{4+}) $_2Ti^{4+}_2O_7$ ($A^{2+}=Ca^{2+}, Cd^{2+}$)⁴⁾ や (A^{2+}, Ce^{4+}) $_2Sn^{4+}_2O_7$ ($A^{2+}=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$)⁵⁾, (Na^+, A^{3+}) $_2B^{5+}_2O_7$ ($A^{3+}=La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$)⁶⁾ のような A サイト陽イオン混合型のものや $A^{3+}_2(B^{3+}, Sb^{5+})_2O_7$ ($B^{3+}=Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$)⁷⁾ や $Cd^{2+}_2(Ti^{4+}, W^{6+})_2O_7$ ⁸⁾ などの B サイト陽イオン混合型の化合物などが知られている。

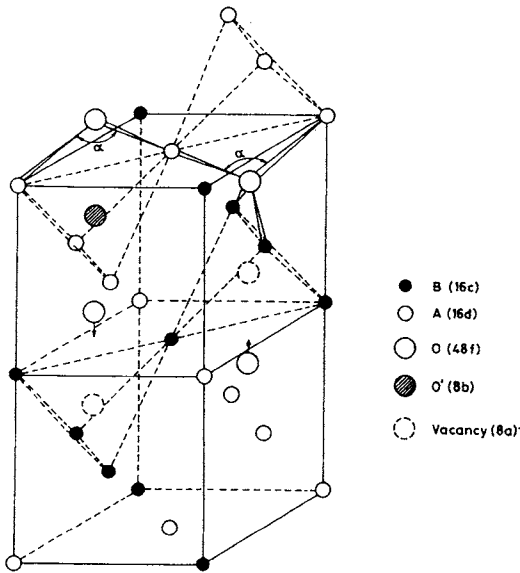


Fig.1 Pyrochlore structure as derived from the fluorite structure.

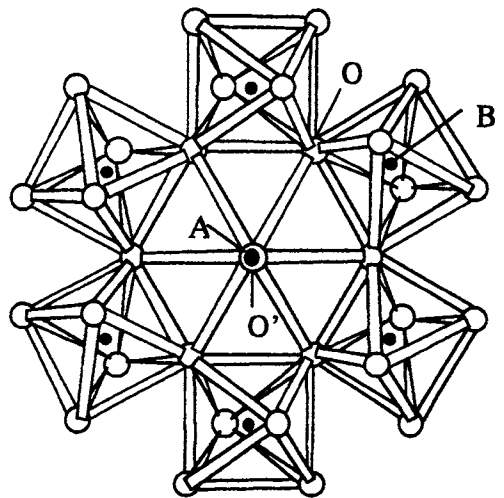


Fig.2 Projection of a part of pyrochlore structure based on corner-shared BO_6 octahedra. The center of the hexagons contains overlapping projection of A cation and two O' anions.

2.2 局所構造

局所構造についてはXAFS (X線吸収端微細構造解析) による解析が行われており, Ueharaら⁹⁾は $(1-x)\text{ZrO}_{2-x}\text{GdO}_{1.5}$ 系化合物 ($x=0.20\sim 0.62$) では Gd^{3+} イオンは螢石型とパイロクロア型構造のどちらにおいても酸素を8配位しており, Zr^{4+} の周りの平均酸素配位数は Gd の増加にしたがって8から6に減少していることを確かめた。このことより, Fig.3 に示したように酸素空孔が Zr^{4+} イオンに近接して位置したパイロクロア構造のクラスターモデルが螢石型相中に存在していることを提案した。当研究室の Yokoi ら¹⁰⁾

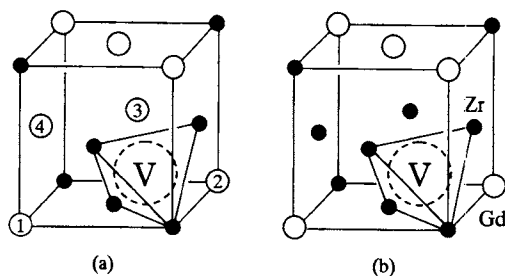


Fig.3 (a) A part of the pyrochlore structure. V stands for oxygen vacancy in the normal site in the fundamental fluorite structure. Oxygen ions are omitted for simplicity. (b) One of the possible cluster models where two Gd ions share the sites ① and ② of (a), $\text{Gd}(1)\text{-Gd}(2)$, in the fluorite phase $0.15 \leq x \leq 0.33$. Oxygen vacancy is surrounded by four Zr ions and two Gd ions are neighbored to the Zr tetrahedron. Three clusters, $\text{Gd}(1)\text{-Gd}(2)$, $\text{Gd}(1)\text{-Gd}(3)$ and $\text{Gd}(1)\text{-Gd}(4)$, are possible.

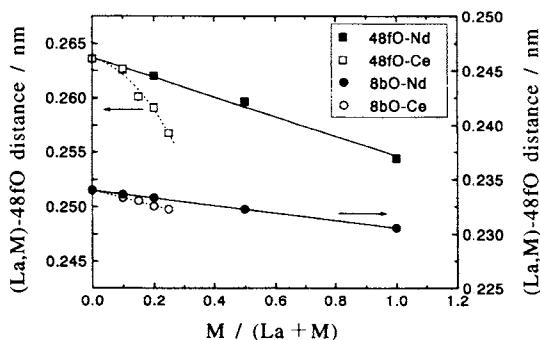


Fig.4 The $(\text{La}, \text{M})\text{-O}$ distances calculated from 48f oxygen positional parameter and lattice constant in $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Nd}$ (closed) and $\text{M} = \text{Ce}$ (open).

および Matsui ら¹¹⁾は $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [$\text{Ln} = \text{Nd}$ ($x=0\sim 0.1$), Ce ($x=0\sim 0.25$)] および $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_7$ ($x=0\sim 0.1$) についてそれぞれ解析を行った。 Nd^{3+} を添加した試料では添加量が增大しても Zr^{4+} の配位数は変わらず, Zr-O 原子間距離は, X線回折で求めた格子定数は減少するものの, XAFS 解析結果では誤差内で一定であったと報告している。一方, Ce 添加試料では, La^{3+} と Ce^{4+} の置換による電荷補償のため格子間酸素が導入されることから Ce の添加量に従い Zr-O 間距離は増加し, Zr^{4+} の配位数も増加するとしている。したがって Zr^{4+} 周りに格子間酸素が集まっていることを示した。また, Fig.4 に示したように $(\text{La}, \text{Nd})\text{-O}$ および $(\text{La}, \text{Ce})\text{-O}$ 間距離は添加量にしたがって減少し, 添加元素と酸素との結合はより強くなり相の安定性が増すことを見出した。また, Y を添加した試料では Zr-O , $\text{Zr}(\text{Zr}, \text{Y})$ 間距離は添加によらず, ほぼ一定であった。 La-O 間距離の添加量依存性も小さいので, Zr^{4+} と Y^{3+} の置換により導入された酸素空孔は, イオン半径の大きい Y^{3+} に近接して位置していると報告している。これは, 類似した結晶構造の Y -安定化ジルコニアでは酸素空孔が Zr の近接位置に存在するという報告¹²⁾ とは異なる結果となっており興味深い。

2.3 相転移

パイロクロア型酸化物では, 高温, 高压といった条件により相転移を示すものが知られている。

陽イオン B が酸素に対し8配位をとり得るほど大きいときには規則-不規則転移が観察される。 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Gd}$) はパイロクロア型構造をとる酸化物であるが, $\text{Ln} = \text{Nd} \sim \text{Gd}$ の元素では高温で規則-不規則転移を起こし, 欠陥螢石型構造になる。不規則相では2種類の陽イオンの不規則化, および酸素イオンと酸素空孔の不規則化が起こっている。 Michel ら¹³⁾ はラマンスペクトルの変化から転移を観察し, 転移温度が Ln のイオン半径に比例して上昇し, Gd で1833 K, Sm で2273 K, Nd で2473 K 以上であると報告している。これはパイロクロア型構造においてイオンの規則化が主として2種類の陽イオンの大小関係に支配されるため, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Gd}$) では Zr に対し, より大きい Ln の方が規則相の安定性が強くなるためである。 $\text{Ln} = \text{La}$ では融点までパイロクロア構造で安定であるが, Gd より半径の小さい $\text{Ln} = \text{Tb} \sim \text{Lu}$ では室温でも欠陥螢石型構造である。また, $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Tb}$) もパイロクロア型構造をとるが, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と同じく高温 (La : ≥ 2473 K, Eu, Gd : ~ 1773 K) で欠陥螢石型構造への規則-不規則転移を起こす¹⁴⁾。

また, 定比のパイロクロア型構造から $8b$ 位置の酸素 (O^*) を取り除くことによって得られる $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 型の欠陥パイロクロア型構造をとる $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_6$ は65 kbar, 1273 K¹⁵⁾, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ は90 kbar, 1673 K¹⁶⁾ でそれぞれ欠陥パイロク

ロア型構造からペロブスカイト型構造への構造相転移を起こす。 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm} \sim \text{Lu}, \text{Y}$) は常圧でパイロクロア型構造が得られるが, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は 54 kbar, 1663 K で単斜晶の $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 型構造をとる¹⁷⁾。

2.4 電気伝導度と欠陥構造

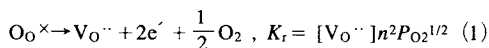
$\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (Ln は希土類で M は IV 族元素の $\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) や $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ のように最高の原子価状態 ($\text{M}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$) を持つパイロクロア型酸化物は, これらの d^0 または d^{10} 電子配置から予想されるように絶縁性で高い誘電率を示す。 $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ 型のパイロクロア型酸化物で d 殻が部分的に満たされている場合 ($\text{B}^{4+} = \text{Ru}^{4+}, \text{Ir}^{4+}$ など) には低スピン状態の d^6 配置をとる $\text{Pt}^{4+}(5d^6)$ を除き, B サイト間の電子ホッピングを導伝機構とした半導体的性質を示す。また, A^{3+} が希土類 (Ln^{3+}) でない場合には金属的な性質を示す¹⁸⁾。

Fig.5 に $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ の抵抗率の温度依存性を示す¹⁹⁾。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} \sim \text{Dy}, \text{Y}$) では $x = 1.2 \sim 1.6$; 40 ~ 80 K の間で金属-半導体転移がみられることが知られている¹⁹⁻²¹⁾。また, $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は 120 ~ 125 K で²²⁾, $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は 225 K で²³⁾ 半導体から金属への転移を示す。

B サイトが IV 族元素である酸化物は絶縁性を示すが, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ce} \sim \text{Gd}$) は安定化ジルコニアほどではないが酸化物 (酸素) イオン伝導性を示す²⁴⁻²⁶⁾。 $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ の Ln または M サイトの一部をそれらより低原子価のカチオンで置換すると, 結晶の電気的中性を保つために正規格子点にある酸素イオンの一部が抜けて酸素空孔を生成する。また, 異原子価のカチオンが添加されていない場合でも, $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_{7-x}$ のように酸素不定比をとり, 高温ではこの空孔を介して酸化物イオンが動くことができ, 酸化物イオン伝導性を示す。一方, パイロクロア型構造に本来存在する 8a 空孔は規則的に存在し, イオン伝導にほとんど寄与しない。これは形式的な空孔濃度に対し伝導度が小さいことから裏付けられる。

酸化物イオン伝導体が高酸素分圧または低酸素分圧下におかれると電子ホール (正孔) または電子が伝導に寄与しイオン-電子混合伝導を示すようになる。酸素空孔による欠陥モデルから伝導度の酸素分圧依存性が次のような欠陥平衡を考えることによって求められる²⁷⁾。なお, ここでは 3 価の希土類サイトを 2 価のアルカリ土類で置換するアクセプタドープの場合を考えている。

まず, カチオンの置換による空孔の生成は次式で表される。



ここで, 電子の濃度を n で表す。一方, 電子-ホール対の生成 (真性イオン化) は次のように表される。

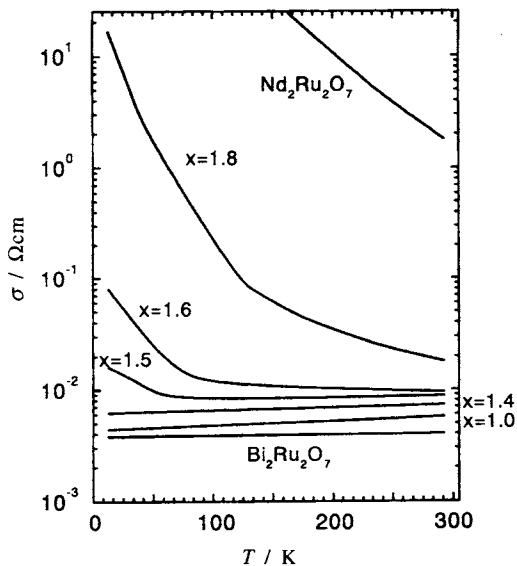


Fig.5 Temperature dependence of resistivity for $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$.

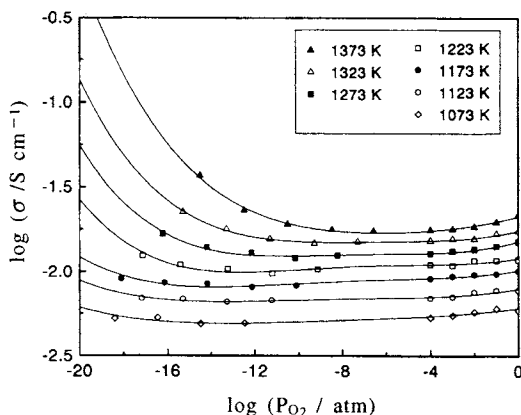
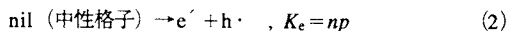


Fig.6 The total bulk electrical conductivity as a function of oxygen partial pressure for $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_2\text{O}_7$ with $x = 0.02$.



ここで正孔の濃度を p とする。また, ここでは 3 価の希土類サイトを 2 価のアルカリ土類で置換するアクセプタドープを考えているので, 添加物濃度を $[A']$ とすると, 電荷補償より

$$2[\text{V}_0^{\cdot\cdot}] = [A'] \quad (3)$$

となる。(1) ~ (3) 式より

$$p = K_e([A'] / 2K_f)^{1/2} P_{O_2}^{1/4}, \quad n = (2K_f / [A'])^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

よって、 $\sigma_h \propto P_{O_2}^{1/4}$ 、 $\sigma_e \propto P_{O_2}^{-1/4}$ が導ける。

全伝導度は結局、酸素分圧に無関係なイオン伝導度 σ_i 、 $-1/4$ 乗則に従う n 型伝導度 σ_e 、 $1/4$ 乗則に従う p 型伝導度 σ_h について足し合わせたもので、次のようになる。ここで σ_{i0} 、 σ_{e0} 、 σ_{h0} は定数である。

$$\begin{aligned} \sigma_{tot} &= \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h \\ &= \sigma_{i0} + \sigma_{e0}(P_{O_2})^{-1/4} + \sigma_{h0} (P_{O_2})^{1/4} \end{aligned} \quad (4)$$

Fig.6 に $Gd_2Ti_2O_7$ に Ca^{2+} を添加した場合の伝導度の酸素分圧依存性を示す²⁸⁾。低 P_{O_2} 領域では (2) 式の平衡が右にずれることで n の値が大きくなり $-1/4$ 乗則に従う n 型伝導性を示し、高 P_{O_2} 領域では逆に平衡が左にずれ、かなりの量のホールが存在することになり p 型となっている。

$Ln_2M_2O_7$ のカチオンを高原子価のカチオンで置換した場合については、Moon ら²⁹⁾ が $Gd_2(Zr_{0.3}Ti_{0.7})_2O_7$ に Ca^{2+} 、 Ta^{5+} をそれぞれ Gd 、 Ti と置換して添加した試料の結果を報告している。彼らのイオン伝導度の温度、添加物濃度に対する依存性の結果を **Fig.7** に示す。添加物濃度とイオン伝導度の間の関係は次のように表される。 Ca^{2+} 、 Ta^{5+} の添加の際の電気的中性条件は、次式となる。

$$2[V_{O''}] + [Ta_{Ti}'] = 2[O_i''] + [Ca_{Gd}'] \quad (5)$$

フレンケル欠陥の質量作用の式より

$$[V_{O''}] \cdot [O_i''] = K_f \quad (6)$$

$D = [Ca_{Gd}'] - [Ta_{Ti}']$ とすると、酸素空孔濃度と添加物濃度の関係は (7) 式となる。

$$\log[V_{O''}] = \log \{ [D + (D^2 + 16K_f)^{1/2}] \} \quad (7)$$

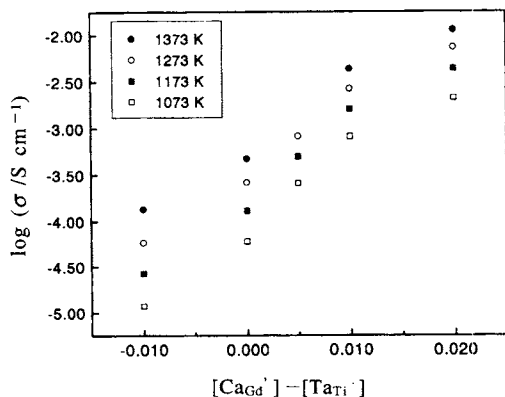


Fig.7 Log σ_i versus $[Ca_{Gd}'] - [Ta_{Ti}']$ for $Gd_2(Zr_{0.3}Ti_{0.7})_2O_7$ with dopants.

また、酸素イオン伝導度は次式で表される。

$$\sigma_i = 2[V_{O''}]e\mu \quad (8)$$

ここで、 $2e$ は 1 空孔あたりの有効電荷、 μ は酸素空孔の移動度である。以上より

$$\log \sigma_i = \log \{ [D + (D^2 + 16K_f)^{1/2}]e\mu \} \quad (9)$$

となる。 Ca^{2+} を添加したものは、添加量が増えるにしたがってイオン伝導度は大きくなるが、 Ta^{5+} を添加した場合は逆に小さくなる。これは、 Ta^{5+} を添加すると空孔濃度が低下するためである。

また、パイロクロア型酸化物の中には水素または水蒸気の存在する雰囲気下でプロトン伝導を示すものが知られている。Shimura ら³⁰⁾ は $Ln_2Zr_{1.8}Y_{0.2}O_{7-\alpha}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Er$) が水素雰囲気中でプロトン導電体であることを確かめている。Labrincha ら³¹⁾ は $La_2Zr_2O_7$ もプロトン伝導性を持つことを示し、欠陥モデルを再考している。Omata ら³²⁾ は Ca^{2+} を La または、 Zr サイトおよび両サイトに添加した $La_2Zr_2O_7$ のプロトン伝導について調べている。放出ガス分析から、無添加の $La_2Zr_2O_7$ では気体の放出はなかったが、 Ca^{2+} を添加したものでは水蒸気の放出が見られ、さらに La サイトに添加した $(La_{1.92}Ca_{0.08})Zr_2O_{7-\delta}$ では水素と酸素の放出も確認されている。さらに $(La_{1.98}Ca_{0.02})(Zr_{1.980}Ca_{0.02})O_{7-\delta}$ は 473 ~ 873 K で完全なプロトン伝導性を示し、これ以上の温度では酸素イオン輸率が增加するものの、1073 K でもプロトンの輸送係数は 0.82 と高い値を示すことが報告されている。一方、Shimura ら³¹⁾ は $Y_2Ti_{1.8}M_{0.2}O_{7-\alpha}$ ($M = In, Mg$) の水素および水蒸気中での導電率は $Ln_2Zr_{1.8}Y_{0.2}O_{7-\alpha}$ より大きい値を取るが、これは電子伝導によるものであり、プロトン伝導性はまったく示さないとしている。

2.5 酸素不定比性と欠陥構造

Porat ら³³⁾ が起電力測定と滴定法により $Gd_2(Ti_{0.975}Mn_{0.025})_2O_{7+x}$ の酸素不定比の酸素分圧および温度依存性を調べた結果を **Fig.8** に示す。欠陥と不定比との関係のモデルは次のように示される。Mn は Ti と置換し、3 価と 4 価の状態をとるものとする。 $Gd_2(Ti_{0.975}Mn_{0.025})_2O_{7+x}$ では酸素副格子には 2 価の $V_{O''}$ と O_i'' が存在し、不定比 x は次のようになる。

$$x = [O_i''] - [V_{O''}]$$

また、酸化反応による中性格子間酸素も存在するので

$$x = [O_i''] + [O_i'] - [V_{O''}] \quad (10)$$

となり、電気的中性条件は (11) 式となる。

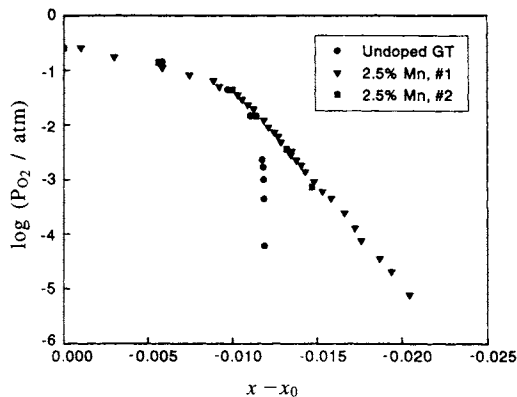


Fig.8 Nonstoichiometry, x , in $Gd_2Ti_2O_{7+x}$ and $Gd_2(Ti_{0.975}Mn_{0.025})_2O_{7+x}$ versus P_{O_2} , at $T = 1173$ K.

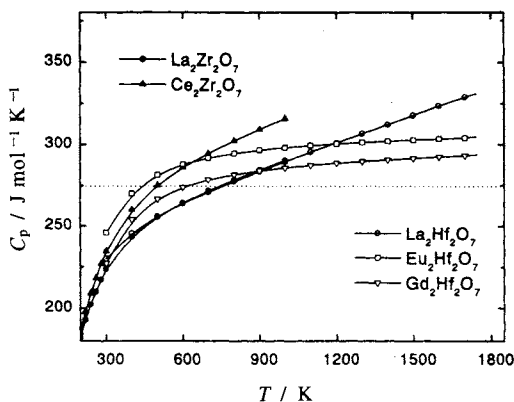


Fig.9 Heat capacity data for $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln: La, Ce) and $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln: La, Eu, Gd).

$$2[O_i^{\cdot\cdot}] + [Mn_{Ti}^{\cdot}] + n = 2[Vo^{\cdot\cdot}] + p \quad (11)$$

ここで、フレンケル欠陥生成反応は

$$O_o \rightleftharpoons Vo^{\cdot\cdot} + O_i^{\cdot\cdot}, \quad K_f(T) = [Vo^{\cdot\cdot}][O_i^{\cdot\cdot}] \quad (12)$$

酸化反応は

$$1/2 O_2 \rightleftharpoons O_i^{\cdot\cdot}, \quad [O_i^{\cdot\cdot}] = K_{ox}(T) P_{O_2}^{1/2} \quad (13)$$

還元反応は

$$O_o \rightleftharpoons 1/2 O_2 + Vo^{\cdot\cdot} + 2 e^{\cdot}, \quad K_r(T) = P_{O_2}^{1/2} \quad (14)$$

Mnのイオン化反応は

$$Mn_{Ti}^{\cdot} \rightleftharpoons Mn_{Ti}^{\times} + e^{\cdot}, \quad K_{Mn}(T)[Mn_{Ti}^{\cdot}] = [Mn_{Ti}^{\times}]n \quad (15)$$

となる。一方、質量保存の考えから

$$[Mn_{Ti}^{\cdot}] + [Mn_{Ti}^{\times}] = \text{const.} \equiv C_0 \quad (16)$$

測定範囲内では、(1-11)式は $[Mn_{Ti}^{\cdot}] = 2[Vo^{\cdot\cdot}]$ であり、また、定比からのずれが小さいときは $[Mn_{Ti}^{\times}] \approx C_0$ であるから、結局

$$x = K_{ox}(T)P_{O_2}^{1/2}[K_r(T)/4K_{Mn}(T)^2]^{1/3}C_0^{2/3}P_{O_2}^{-1/6} + [K_r(T)/4K_{Mn}(T)^2]^{-1/3}C_0^{2/3}P_{O_2}^{1/6} \quad (17)$$

となる。Fig.8からわかるように、添加試料、無添加試料とも、 $P_{O_2} \sim 10^{-2}$ atmまでは非常に緩やかな同様のカーブを描いている。これは同じ欠陥構造をとるためであり高 P_{O_2} 領域では $O_i^{\cdot\cdot}$ と Mn_{Ti}^{\times} が支配的な欠陥であり、 $O_i^{\cdot\cdot}$ によるわずかな寄与を受ける。低 P_{O_2} 領域では $Vo^{\cdot\cdot}$ 、 Mn_{Ti}^{\times} 、 Mn_{Ti}^{\cdot} が支配的な欠陥となる。さらに、無添加試料では、 $P_{O_2} \sim$

10^{-2} atm, $x - x_0 \sim -0.012$ あたりから非常に急激なカーブになることから、このとき試料は定比に非常に近い値となっていることが分かり、高酸素分圧下では過酸素不定比をとっているものと考えられる。Longoら³⁴⁾とMortenら³⁵⁾はそれぞれPb-Ru-OおよびBi-Ru-O系のパイロクロアについての熱重量分析を行い、 H_2/Ar (15%)の還元雰囲気、773 Kで $Pb_2Ru_2O_{6.0} \pm 0.1$ の組成を得た。また、Liquette-Mailleyら³⁶⁾は $Bi_2Ru_2O_6$ に対し1073 K、酸素分圧 $10^5 \sim 3 \times 10^3$ Paの範囲で、7.08 ~ 7.16の不定比幅を得ている。

3. 熱物性

3.1 熱容量

幾つかのパイロクロア型酸化物の高温熱容量をFig.9に示す。 $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln = La および Ce) の定圧熱容量は断熱型熱量計による測定値および、投下型熱量計によるエンタルピー測定からの計算値³⁷⁾であり、 $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Eu, Gd) の値は投下型熱量計によるエンタルピー測定からの計算値³⁸⁾である。破線はDulong-Petitの値 $33R$ を示して示している。 $La_2Hf_2O_7$ の熱容量の増加傾向(温度依存性)は $Eu_2Hf_2O_7$ および $Gd_2Hf_2O_7$ に比べて大きくなっていることがわかる。2.3節の相転移のところでも述べてあるが、 $Ln_2Hf_2O_7$ は高温でパイロクロア型から欠陥蛍石型構造への規則-不規則転移を生じるが、その転移温度は $La_2Hf_2O_7$ では2500 K以上、 $Eu_2Hf_2O_7$ 、 $Gd_2Hf_2O_7$ で1800 K程度である。また、規則-不規則転移においては熱容量に入型のピークが現れることを考えると、 $Eu_2Hf_2O_7$ 、 $Gd_2Hf_2O_7$ でもまだ転移は起こっておらず、この熱容量の温度依存性の違いは、Lnイオンの違いによる欠陥生成エンタルピーの違いにより現れたのではないかと考えられる。一方、 $Ln_2Zr_2O_7$ の熱容量について見ると、温度依存性は $La_2Hf_2O_7$ の熱容量と同じ

傾向を示しているのがわかる。 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ も欠陥螢石型構造への規則-不規則転移をおこなうが、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は融点まで明確な転移が見られず、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ については転移点の報告はないものの、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の転移点(2473 K以上)および転移温度の原子番号(イオン半径)依存性から、転移があっても2500 K以上の十分高い温度で起こると考えられる。したがって、測定温度範囲では転移の影響はなく、希土類イオンの類似性から、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln=LaおよびCe)の熱容量に $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ と同様の温度依存性が現れるものと考えられる。 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の熱容量の値は高温で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ より大きくなっているが、これは Ce^{3+} イオンの4f電子の励起による寄与(ショットキー熱容量)と考えられる。

3.2 熱膨張

熱膨張は、高温での固体の非調和格子振動に密接に関連した物性として重要である。単純な単原子固体を考えると、平行距離 r_0 からの変位 x とすれば格子振動のポテンシャル U は(18)式で表される。

$$U = (1/2)ax^2 - (1/3)bx^3 - \dots \quad (18)$$

ここで a, b は定数であり、第一項は調和項、第二項以降は非調和項である。4次以上の項を無視すると、固体の線熱膨張係数 α は次式のように導かれる。

$$\alpha = (1/l_0)(dl/dT) = kb/a^2r_0 \quad (19)$$

ここで k はボルツマン定数、 l は温度 T (K)における格子定数、 l_0 は基準温度における格子定数である。格子振動に非調和項が存在しなければ($b=0$)、熱膨張は起こらない($\alpha=0$)ことがわかる。

固体の格子振動ポテンシャルの関数として

$$U = -A_0/r^m + B_0/r^n \quad (20)$$

を考えると格子エネルギー U_0 は

$$U_0 = (-U)_{r=r_0} \quad (21)$$

と定義される。ここで A_0, B_0, m, n はそれぞれ結晶で定まる定数である。これらより

$$\alpha = k(m+n+3)/2mnU_0 \quad (22)$$

が得られる。これは、固体の膨張係数 α は格子エネルギー U_0 に逆比例し、格子エネルギーが大きいほど膨張は小さくなることを示している。

Kyttyら³⁹⁾は $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (Ln=La~Gd; M=Zr, Hf)について線熱膨張係数を測定し、結合の静電エネルギーと関連させて考察している。Fig.10に $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の線熱膨張係数と、 $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ の線熱膨張係数を比較して示した。Fig.11に $\text{A}^{3+}\text{B}^{4+}\text{O}_7$ 型パイロクロア酸化物のMadelungエネルギー

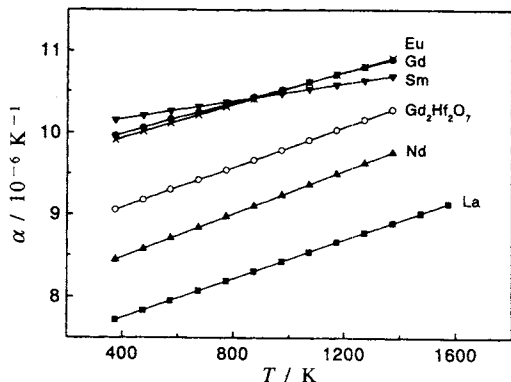


Fig.10 Linear thermal expansion coefficients of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Nd, Sm, Eu, Gd) and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

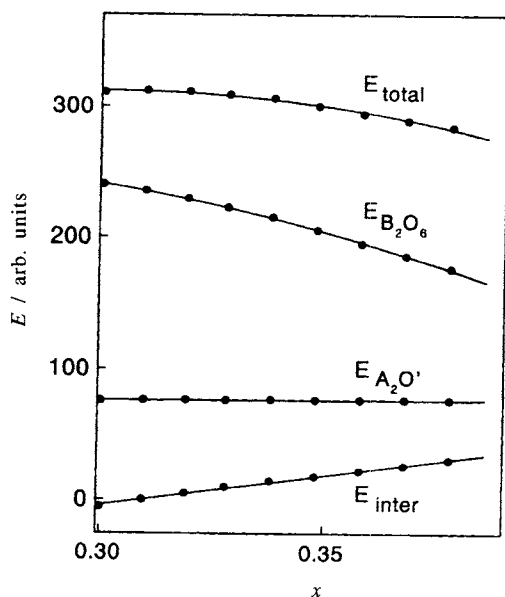


Fig.11 Variation of Madelung energy as function of the 48f oxygen parameter (x) in $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$. E_{inter} = interaction energy between the B_2O_6 and $\text{A}_2\text{O}'$ networks.

が48f酸素位置パラメーター(x)が増加するに従い減少していることを示した。このエネルギーを格子エネルギーに相当するものとする。一般的に、同じ陽イオンBに対して陽イオンAの半径が小さくなると酸素位置パラメーター(x)は増加する⁴⁰⁾ので、Lnイオン半径の減少(La→Gd)に従い、格子エネルギーは減少し、線膨張率が大きくなりFig.10の結果が説明できる。また、陽イオンAを固定したときには、B陽イオン半径が小さくなると x も小さくなり⁴⁰⁾、格子エ

Table 1 Thermal expansion coefficients of pyrochlore-type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁴²⁾ and $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ⁴³⁾, and 48f oxygen positional parameters.

Ln	$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
	x	$\bar{\alpha} \times 10^6 / \text{K}^{-1}$ (293-1073K)	$\bar{\alpha} \times 10^6 / \text{K}^{-1}$ (293-1173K)
La	—	—	7.85
Nd	—	—	9.27
Sm	0.327	10.16	10.60
Eu	0.327	10.70	10.82
Gd	0.322	10.29	—
Dy	0.323	10.31	—
Er	0.331	10.66	—
Y	0.328	10.46	—

Table 2 Thermal expansion coefficients of some pyrochlore-type oxides.

Pyrochlore	Temperature range / K	$\bar{\alpha} \times 10^6 / \text{K}^{-1}$	reference
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	293-793	8.0	Bayer ⁴⁴⁾
	293-1293	8.3	
$\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	320-1320	9.41	Chapman <i>et al.</i> ⁴⁵⁾
	320-1620	9.28	
$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	320-1270	10.95	
	320-1670	11.22	
$\text{Bi}_{3/2}\text{ZnSb}_{3/2}\text{O}_7$	293-923	7.92	Mergen <i>et al.</i> ⁴⁶⁾

エネルギーが大きくなるので、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ではBサイトイオン半径 ($\text{Zr}^{4+}=0.72\text{Å}$, $\text{Hf}^{4+}=0.71\text{Å}$; 6配位) ⁴¹⁾ の小さい $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ がより小さな膨張率を示すことになる。

Table 1に $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ の平均線熱膨張係数の値を示す。いくつかのTi系については酸素位置パラメーターの値も示した。Ti系およびHf系パイロクロアの膨張率を比較するとLn = SmおよびEuで $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の膨張率のほうが $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ の膨張率より小さいが、これはTi⁴⁺のイオン半径 (0.605 Å; 6配位) ⁴¹⁾ がHf⁴⁺のイオン半径より小さいことから、先ほど述べた考え方によって理解できる。また、 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の膨張率についてみると、 $\bar{\alpha}$ の値はxの変化にはほぼしたがっているのがわかる。以上のことから、第1近似的にはパイロクロア型酸化物においては熱膨張率と酸素位置パラメーターの間に密接な関係があると考えられる。**Table 2**にその他のパイロクロア型酸化物の平均線熱膨張率の値を示す。ほぼ同様の考え方によって大きさの傾向の説明ができる。

3.3 熱伝導

固体の熱伝導は熱膨張と同じく、格子振動の非調和項と

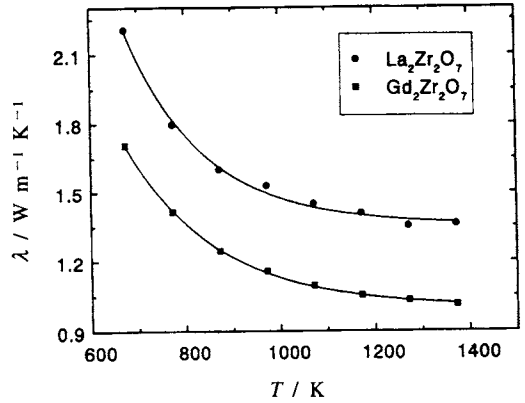


Fig.12 Thermal conductivity data for $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

直接関連する物性である。熱伝導現象を理解するのに有用な概念として、気体論において輸送現象を取り扱うときに用いられる平均自由行路概念がある。固体の熱伝導では気体のように分子がエネルギー担体にはなり得ないが、これに相当するものとしてフォノン、電子、光子などが考えられ、平均自由行路概念に基づく、固体の熱伝導率 (λ) は式 (23) のように各々の成分の線形和で示される。

$$\lambda = \lambda_L + \lambda_{el} + \lambda_r + \lambda_{ex} + \dots \quad (23)$$

ここで λ_L , λ_{el} , λ_r , λ_{ex} はそれぞれフォノン、電子、光子、励起子による熱伝導率への寄与を表す。一般には電子の寄与は金属で、光子の寄与は高温の透明な物質で考慮する必要がある。絶縁性固体の高温でのフォノンによる熱伝導の温度依存性はフォノン-フォノン散乱によるものとフォノン-格子欠陥散乱によるものからなり、(24) 式で表される。

$$\lambda_L = 1 / (C_1 T + C_2) \quad (24)$$

ここで C_1 , C_2 は定数である。高温でのフォノンの熱伝導率はおもに $1/T$ に比例するフォノンの平均自由行路によって決定される。絶縁性固体の比較的高温での熱伝導率が $1/T$ に比例することは古くからEuckenの $1/T$ 則として知られているが、これはフォノン-フォノン散乱に基づくものである。

パイロクロア型酸化物の熱伝導率についての報告はあまりないが、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ および $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ について熱拡散率の測定結果から計算されている⁴⁷⁾。**Fig.12**に示すように約1150 Kまでの測定結果は $1/T$ 則が成立するのがわかる。これ以上の温度ではあまり熱伝導率の値に変化が見られない。これは、高温になるほど $1/T$ 則により平均自由行路は減少するが、原子間距離より小さくなることはないため下限

値が存在することによる。このように、絶縁性のパイロクロア型酸化物の熱伝導はフォノン散乱によるものと考えられるが、 $Tl_2Ru_2O_7$ や $Bi_2Ru_2O_7$ などのように抵抗率が比較的小さく ($\rho \sim 10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$; 4.2~300 K, 4.2~780 K) 金属的な性質を示す^{22, 48)}ものでは、伝導電子による寄与が影響してくる可能性も考えられる。

4. おわりに

パイロクロア型酸化物の結晶構造および電気的性質に関する研究は比較的多いが、高温熱物性の測定はそのさまざまな困難さの為、少ない。今後、より系統的に高温での物性値が測定され、パイロクロア型酸化物の応用に役立てられることが望まれる。 $Ln_2M_2O_7$ (M=Zr, Hf) に見られる規則-不規則転移は分光学的手法により確認されているのみであるため、熱容量の直接測定が行われ、熱容量異常 (入型ピークの存在の有無、転移に伴う熱力学量の変化など) について解明されることを望む。そのため筆者らの研究室でも、独自に開発した高温熱容量直接測定装置による測定を行う予定である。

文 献

- 1) M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Suba Rao, *Prog. Solid St. Chem.* **15**, 55 (1983).
- 2) J. M. Longo, P. M. Raccach, and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **4**, 191 (1969).
- 3) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **7**, 1704 (1968); **8**, 2039 (1969).
- 4) R. A. McCauley and F. A. Hummel, *J. Solid State Chem.* **33**, 99 (1980).
- 5) N. Wakiya, A. Saiki, N. Kieda, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *J. Solid State Chem.* **101**, 71 (1992).
- 6) G. Desgardin, C. Robert, and B. ReVeau, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 907 (1977).
- 7) M. C. Montmory and E. F. Bertaut, *Compt. Rend. (Paris)* **252C**, 4171 (1961).
- 8) T. Matsuoka, Y. Matsu, H. Sasaki, and H. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 106 (1972).
- 9) T. Uehara, K. Koto, S. Emura, and F. Kanamaru, *Solid State Ionics* **23**, 331 (1987).
- 10) H. Yokoi, Y. Arita, T. Matsui, H. Ohno, and K. Kobayashi, *J. Nucl. Mater.* **238**, 163 (1996).
- 11) T. Matsui, T. Tokunaga, T. Nagasaki, Y. Arita, H. Shigematsu, T. Harami, H. Ohno, and K. Kobayashi, *J. Nucl. Mater.* **248**, 435 (1997).
- 12) C. R. A. Cattlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, and L. M. Morney, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 272 (1986).
- 13) D. Michel, M. Perez y Jorba, and R. Collongues, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1457 (1974).
- 14) D. J. M. Bevan and E. Summerville, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Chap. 28, pp. 401, Edited by K. A. Gshneidner Jr. and L. Eyring, Amsterdam, North-Holland (1979).
- 15) J. M. Longo, P. M. Raccach, J. A. Kafalas, and J. W. Pierce, *Mat. Res. Bull.* **7**, 137 (1972).
- 16) J. A. Kafalas and J. M. Longo, *Mat. Res. Bull.* **5**, 193 (1970).
- 17) V. N. Agafonov, V. A. Davydov, N. V. Porotonikov, and K. I. Petrov, *Zh. Neorg. Khim.* **24**(6), 1473 (1979).
- 18) M. A. Subramanian and A. W. Sleight, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Chap. 107, pp.225, Edited by K. A. Gshneidner Jr. and L. Eyring, Amsterdam, North-Holland (1993).
- 19) T. Yamamoto, R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto, Y. Kawamoto, and M. Takano, *J. Solid State Chem.* **109**, 372 (1994).
- 20) R. Kanno, Y. Takeda, T. Yamamoto, Y. Kawamoto, and O. Yamamoto, *J. Solid State Chem.* **102**, 106 (1993).
- 21) P. A. Cox, J. B. Goodenough, P. J. Tavener, D. Telles, and R.G. Egdell, *J. Solid State Chem.* **62**, 360 (1986).
- 22) H. S. Jarrett, A. W. Sleight, J. F. Weiher, J. L. Gillson, C. G. Frederick, G. A. Jones, R. S. Swingle, D. Swartzfager, J. E. Gulley and P. C. Hoell, In: *Valence Instab. and Related Narrow-band Phenom.*, pp.545, Edited by., R.D. Parks, New York, Plenum (1977).
- 23) A. W. Sleight, J. L. Gillson, J.F. Weiher, and W. Bindloss, *Solid State Commun.* **14**, 357 (1974).
- 24) R. A. Chapman, D. B. Meadwcroft and A. J. Walkden, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3**, 307 (1970).
- 25) T. Van Dijk, K. J. de Vries, and A. J. Burggraaf, *Phys. Stat. Sol.* **58**, 115 (1980).
- 26) K. Shinozaki, M. Miyauchi, K. Kuroda, O. Sakurai, N. Mizutani, and M. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 538 (1979).
- 27) S. A. Kramer and H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **72**, 59 (1994).
- 28) S. A. Kramer and H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **82**, 15 (1995).
- 29) P. K. Moon and H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **28-30**, 470 (1988).
- 30) T. Shimura, M. Komori and H. Iwahara, *Solid State Ionics* **86-88**, 685 (1996).

- 31) J. A. Labrincha, J. R. Frade, and F. M. B. Marques, *Solid State Ionics* **99**, 33 (1997).
- 32) T. Omata, K. Okuda, S. Tsugimoto and S. Otsuka-Matsuo-Yao, *Solid State Ionics* **104**, 249 (1997).
- 33) O. Porat and H.L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 3078 (1996).
- 34) J. M. Longo, P. M. Raccach, and Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **4**, 191 (1969).
- 35) B. Morten, A. Masoero, M. Prudenziati, and T. Manfredini, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 2277 (1994).
- 36) S. Linqette-Mailley, A. Caneiro, E. Djurado, G. Mairesse, and J. Fouletire, *Solid State Ionics* **107**, 191 (1998).
- 37) M. Bolech, E. H. P. Cordfunke, A. C. G. Van Genderen, R. R. Van Der Laan, F. J. J. G. Janssen, and J. C. Van Miltenburg, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 433 (1997).
- 38) R. Babu and K. Nagarajan, *J. Alloys and Comp.* **265**, 137 (1998).
- 39) K. V. G. Kutty, S. Rajagopalan, C. K. Mathews, and U. V. Varadaraju, *Mat. Res. Bull.* **29**, 759 (1994).
- 40) R. A. McCauley, *J. Appl. Phys.* **51**, 290 (1980).
- 41) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 42) N. I. Timofeeva, S. E. Salibekov, and I. V. Romanovich, *Inorg. Mat.* **7**, 785 (1971).
- 43) K. N. Portnoi, N. I. Timofeeva, S. E. Salibekov, and I. V. Romanovich, *Inorg. Mat.* **6**, 73 (1971).
- 44) G. Bayer, *Proc. Brit. Ceram. Soc. No. 22*, pp.39, Edited by D. J. Godfrey, Stoke-on-Trent (1973).
- 45) R. A. Chapman, D. B. Meadowcroft, and A. J. Walkden, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3**, 307 (1970).
- 46) A. Mergen and W. E. Lee, *Mat. Res. Bull.* **32**, 175 (1997).
- 47) G. Suresh, G. Seenivasan, M. V. Krishnaiah, and P. S. Murti, *J. Nucl. Mater.* **249**, 259 (1997).
- 48) A. W. Sleight and P. J. Bouchard, *Proc. 5th Mater. Res. Symp. (NBS Special Public. 364)*, 227 (1972).

要 旨

パイロクロア型構造を持つ酸化物の構造と高温での熱物性について過去の研究例を幾つか取り上げた。パイロクロア型構造は螢石型構造の欠陥構造,あるいは3次元網状構造と鎖状構造のネットワークとして説明され, XAFSによる局所構造解析から螢石型相中に存在するパイロクロア型構造のクラスターモデルが提案されている。また, NdやCeを添加した $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の局所構造解析から, 相の安定性が添加量にしたがって増すことが見出されている。一部のパイロクロア型酸化物に見られる高温での規則-不規則転移は, 陽イオンの半径によりその有無や転移温度に違いが現れる。酸素イオン伝導やプロトン伝導を示すパイロクロア型酸化物が知られており, その伝導性を説明する欠陥モデルが考えられている。酸素不定比についての研究からは, 高酸素分圧下では格子間酸素が, 低酸素分圧下では酸素空孔や陽イオンの還元が支配的な欠陥として存在することが調べられている。高温での熱容量測定例は幾つかあるが, 規則-不規則転移による熱容量異常が観察されるまでには至っていない。 $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$)で見られるLnによる熱容量の温度依存性の違いは, 欠陥生成エンタルピーの違いが原因とも考えられる。熱膨張率の大きさの傾向は酸素位置パラメーターの値にほぼ従うことが確かめられた。絶縁性のパイロクロア型酸化物の熱伝導率の測定結果はフォノン散乱によるものとして説明されるが, 金属的な性質を示す化合物では伝導電子による寄与を考えなければならぬかもしれない。