解 説

La₂Mo₂O₉系酸化物イオン伝導体の 低温 β-β'相転移現象

高井 茂臣^a, 薮塚 武史^a, 八尾 健^b, 川路 均^c

*京都大学大学院 エネルギー科学研究科 ・京都大学 ・東京工業大学 フロンティア材料研究所

(受取日: 2020年10月21日, 受理日: 2020年12月25日)

Low-Temperature β-β' Phase Transition Phenomenon on La₂Mo₂O₉-based Oxide Ion Conductors

Shigeomi Takai^a, Takeshi Yabutsuka^a, Takeshi Yao^b, Hitoshi Kawaji^c

^a Graduate School of Energy Science, Kyoto University ^b Kyoto University ^c Structure and Materials Laboratory, Tokyo Institute of Technology

(Received Oct. 21, 2020; Accepted Dec. 25, 2020)

La₂Mo₂O₉-based system is one of the widely investigated oxide ion conductors for its excellent ionic conductivity at intermediate temperatures. The detailed phase relationships and transition phenomena also attract interests in combination with oxide ion conduction. In recent years, we found that low-temperature stable phase (β '-phase) with the quite similar structure with β -phase appears by annealing the supercooled β below 460 °C for the sample $x \sim 0.06$ of La_{2-x}Bi_xMo₂O₉, and the transformation process from β into β ' can be expressed based on Avrami's equation. In addition, Ba- or Pb-substituted systems also exhibit the low-temperature β ' phase through the annealing of supercooled β -phase. The electron diffraction and thermal hysteresis of conductivity suggested that subtle ordering of oxide ion is related to the formation of β '-phase. In this article, we show our recent research on the low-temperature phase transition phenomena on La₂Mo₂O₉-based oxide ion conductors.

Keywords: LAMOX, La2Mo2O9, Oxide Ion Conductor, Phase Transition, Transition Kinetics

1. はじめに

酸化物イオン伝導体は、固体酸化物形燃料電池(SOFC) の電解質への応用を目指して数多くの研究が行われており、 最近でも新たな化合物が報告されている。¹⁾ SOFC は 20 – 30 年程前から広く世の中に認知されるようになり、とくに 低温で動作する固体電解質の開発が研究の焦点の一つと なっていた。La₂Mo₂O₉系酸化物イオン伝導体(LAMOX) は 2000 年に Laccore ら²⁾によって報告された系で、Moを 含み還元性に弱いという欠点はあるものの、高い酸化物イ オン伝導率を示すことから、今なお様々な研究が行われて いる。

La₂Mo₂O₉の高温相(β 相)は Fig.1 のような立方晶の構造で、高温では高い酸化物イオン伝導率(6×10^{-2} Scm⁻¹ at 800 °C)を示すが、560-580 °C以下では低温相のα相に相転移して電気伝導率も1-2桁低下する。しかし La の一部を Bi や Ca などのイオンで La_{2-x}Bi_xMo₂O₉のように置換す

ると,β相の構造を室温まで維持して導電率の低下を抑制 できる。α相の構造はβ相の単位胞を 2×3×4 倍とする単斜 晶³⁾ であるが, 粉末X線回折パターンは Fig.2 に示すよう に極めて類似しており、わずかに立方晶の 321 ピークの分 裂等によって判別できる。一方熱分析を用いると, α 相の 存在は α-β 相転移による熱異常として比較的容易に検出で きる。Fig.3 に昇温方向で測定した La2-xBixMo2O9の DSC の 結果を示す。(a)の純粋な La2Mo2O9 では, 560°C付近に α-β 相転移によるシャープな吸熱ピークが観測されるが、(b)の x = 0.06 ではこのピークは完全に消失する。したがって、 この組成程度まで Bi を添加すると β 相が室温まで安定化 できたと考えられていた。しかし近年我々は、この組成付 近ではβ相を中温領域で保持すると、β相に類似した別の 低温最安定相β'が出現することを明らかにした。本稿では この β'相形成のプロセスや、欠陥構造との相関について 行った最近の我々の研究4.5)を紹介する。



Fig.1 Crystal structure of cubic La₂Mo₂O₉. Black, gray and white spheres indicate Mo, La and O ions, respectively. Typical occupancies of O1, O2, O3 are 1.0, 0.76, and 0.46, respectively.



Fig.2 X-ray diffraction patterns of (a) La₂Mo₂O₉ showing α -phase, (b) supercooled La_{1.94}Bi_{0.06}Mo₂O₉ with β -phase, and (c) annealed La_{1.94}Bi_{0.06}Mo₂O₉ of β ' phase.



Fig.3 DSC traces of (a) pure La₂Mo₂O₉ showing α -phase at room temperature, (b) as-sintered La_{1.94}Bi_{0.06}Mo₂O₉ of β -phase, and (c) heat treated La_{1.94}Bi_{0.06}Mo₂O₉ with β ' phase at room temperature.

低温安定相 β'

母体の La₂Mo₂O₉ や置換イオンの濃度が低い組成では, 試料を室温から昇温すると α -β 相転移点で吸熱が観測され る。一方 β 相を安定化できる組成領域になると,複雑な挙 動を示すことが報告されていた。2008 年 Selmi らのは熱分 析, X 線回折および電気伝導率測定により, La の一部を Ca で少量だけ置換した La_{2-x}Ca_xMo₂O_{9-δ} (x=0.03–0.04)の相転 移現象について調べている。高温で合成した試料を室温に するとβ相が過冷却し (β_{ms} 相), これを昇温するといったん α相に相転移し, その後β相になると報告した。すなわち 昇温方向では β - α - β の逐次相転移が観測されるとした。ま た酸化物イオン伝導性をもつβ相については,可動酸化物 イオンのディスオーダリングも興味の対象となっており, インピーダンスの緩和実験等⁷も行われていた。Voronkova ら⁸は,ある程度Biを導入したLa_{2-x}Bi_xMo₂O₉(x = 0.04 – 0.3)では,DSC で450 – 470℃付近に小さな熱異常が観測さ れることを見いだした。さらに,電気伝導率の温度依存性 がこの付近でアレニウス型からVTF (Vogel-Tammann-Fulcher)型になることから,この熱異常が昇温方向で可動 酸化物イオンの「動的な」ディスオーダリングに関連して いると考えた。

我々も可動酸化物イオンの挙動と470℃付近の小さな熱 異常との関係に興味をもち、比較的置換量の少ない系のイ オン伝導性と相関係の研究に着手した。高温で合成した La2-xBixMo2O9をそのまま昇温方向で熱分析を行うと、Selmi らの報告ののように2つの吸熱ピークが生じるデータも得 られたが、460 ℃より低い温度でアニールすると、Fig.3(c) のように470℃付近にのみ小さな熱異常が観測された。す なわち Fig.4 の自由エネルギーの模式図で説明すると, (a) の純粋なLa₂Mo₂O₉はα-β転移点以下ではα相が安定相で, これを昇温すると 560 ℃で α-β 相転移による熱異常が観測 される。一方 La2-xBixMo2O9 系では高温から冷却すると高温 相のβ相が過冷却するが, 適度な温度領域で保持すると別 の最安定相に変化し、これを昇温すると470℃付近でβ相 に相転移して小さな熱異常が観測されるものと解釈できる。 この低温最安定相は Fig.2(c) のような X線回折パターンを 示し, (b)の過冷却 β 相に極めて類似している。また, β 相 へ転移するときの吸熱量も α-β 転移に比べて小さいことか らも,β相に類似した相であると考えられた。これまでの 研究では、β相を過冷却した相も含めて準安定の意味であ る「βms相」と呼んで研究がなされていたが、実際には過冷 却したβ相から生じる低温最安定相であるため、「β'相」と 呼び過冷却β相と区別することにした。

Fig.4(b)の太い矢印で示した,過冷却 β 相から最安定 β' 相への相変化は,速やかに生じる訳ではなく,25 時間以上 かけて緩やかに進行する。β 相と β'相の X 線回折パターン



Fig.4 Schematic diagram of phase relation in terms of free energy. (a) La₂Mo₂O₉ and (b) Bi-substituted La₂Mo₂O₉. Dashed line: α -, dashed-and-dotted line: β -, and dotted line: β '-phases. Stable region is drawn by thick line. Bold arrow in (b) indicate the β to β ' phase change.

も極めて類似しており、カチオンの長距離の拡散を伴う相 転移とは考えにくく、むしろβ相とβ'相の構造が極めて近 いために両者の自由エネルギー差が小さく、十分な駆動力 が得られないため相変化が遅いものと考えられた。これに 対してβ'相からβ相への相転移は協同現象で速やかに生じ る。このように類似した構造をもつ相の転移がアニールに よって進行する現象は、他の誘電体でも見られる。⁹また、 アニールによってβ'相に転移した割合は470 °Cのβ'-β 転 移で観測される吸熱量でキャラクタライズできる。Fig.5 に Lal-xBixMo2O9 (x = 0.06)を460 °Cで様々な時間アニールし、 その後470 °Cのβ'-β 転移で観測された吸熱量をアニール 時間に対してプロットしたグラフを示す。多少ばらついて はいるものの、おおよそ実線で示したJohnson-Mehl-Avrami の速度式で表すことができ、Fig.4 に示した相関係に基づい てβ'相の形成過程を議論できると考えられた。



Fig.5 Annealing time dependence of the endothermic heat observed around 470 °C for La_{2-x}Bi_xMo₂O₉ (x = 0.06). Annealing has been carried out at 460 °C before the thermal analysis.

3. 実験

La_{2-x}A_xMo₂O₉ (A=Bi, Ba, Pb) 焼結体は, La₂O₃ と MoO₃ お よび Bi₂O₃, PbO あるいは BaCO₃ を出発物質として,通常 の固相反応法により合成した。1 次および 2 次焼成は,そ れぞれ 500 ℃および 900~1000℃で 10 時間行った。得られ た試料の結晶相は粉末 X 線回折 (Rigaku Ultima IV) によっ て確認した。アニールについては,試料を熱分析用白金 パンあるいは白金ルツボに入れ,所定の温度・時間電気炉中 に保持して行った。

熱分析は熱流束型の DSC (Shimadzu, DSC-50 または MAC Science, DSC3300S) を用いて, 10 K min⁻¹の昇温・冷却速度 で測定した。Bi, Ba および Pb で置換した系の β'-β 相転移 における吸熱量は,入力補償型の DSC (ParkinElmer, Pyris 1) を用いた結果で補正した。

電気伝導率は焼結体ペレット(φ6,長さ7mm)の両端 に電極としてPtあるいはAuペーストを塗布し,LCRメー タ(HIOKI,3531Z)を用いて交流インピーダンス法により 測定した。測定周波数は5Hz-4MHzとし,400℃-600℃ の温度領域で実験を行った。本稿ではアニールした試料に ついて,昇温方向および冷却方向で導電率を測定し,その ヒステリシスから相の違いについて議論した。

電子線回折ではX線回折に比べて超格子反射が強調されることが多いため、わずかなオーダリングに関する情報が得られると期待し、実験を行った.透過型電子顕微鏡は JEOLARM200 およびJEM2010を用いた。

4. β'相の形成プロセス

過冷却 β 相から β'相へアニールによって転移した分率は, β'-β 相転移で観測される吸熱量から求めることができる。 過冷却 β 相を 460 °C °C 100 時間アニールした試料の β'-β 相 転移における吸熱量 ΔH_{100} は, Fig.5 のように飽和しており, ほぼ完全に β'相に転移していると考えられる。そこで様々 な時間アニールした試料について得られた β'-β 相転移の吸 熱量 $\Delta H \ge \Delta H_{100}$ の比をとり, β'相に転移した分率 $f \ge 0$ た。これを Avrami の速度式,

$$1 - f = \exp\{-(K\tau)^n\} \tag{1}$$

にフィットすれば速度定数 K が得られる。n もフィッティン グにより得た(Bi で置換した系では n ~ 0.5)。他の温度の K も同様の手法で求める必要があるが、比較的限られた温 度領域なら式(1)の次数nは変わらないと考えられるので、 ここでは5時間のアニールで変化した分率からKを求める ことにした。様々な温度で5時間アニールした試料のβ'-β 相転移で観測された吸熱量を Fig.6 に示す。460 ℃以下で アニールしたデータからそれぞれ K を求め, Fig.7 のアレ ニウスプロットに口で示した。データがほぼ直線に載るこ とから, Fig.4 のモデルで示した過冷却 β 相から最安定 β' 相への相変化のプロセスは、熱活性化過程によって生じる と考えられる。アレニウスプロットの傾きから求めた速度 定数 K の活性化エネルギーは 1.6 eV であり、この温度領域 における酸化物イオン伝導率の活性化エネルギーの 1.8 eV に比較的近い値であった。したがってβ'相の形成過程には, 酸化物イオンの移動が関与していると予想された。



Fig.6 Endothermic heat observed at β' - β transition (~470 °C) for the sample annealed at various temperatures. Sample: La_{2-x}Bi_xMo₂O₉ (*x* = 0.06), annealing time: 5 h.

これまでの結果は La2xBixMo2O9 (x = 0.06) に対して得ら れたものであり, β '相の存在が添加したBiに起因するのか, あるいはドーパントにかかわらず LAMOX では β '相が出現 するのか明確ではない。いくつかのドーパントについて検 討したところ, Ba や Pb で置換した系でもアニールによっ て β '相が出現することがわかった。いずれの系においても, α 相が出現しなくなる x = 0.06 (La2xAxMo2O9.5; A = Ba, Pb) の組成付近では,熱処理を行うと β '- β 相転移の熱異常が観 測された。そこでこれらの系についても同様の実験を行い, β '相から β 相へ転移する速度定数 K の温度依存性を求めた ところ,それぞれ Fig.7 の〇および Δ のようにアレニウス型 の挙動を示した。傾きから得られた相変化の速度定数の活 性化エネルギーを Table 1 にまとめる。比較的近い値では あるものの, Ba や Pb で置換した LAMOX の活性化エネル ギーは Bi で置換した系に比べてやや低い値を示した。



Fig.7 Arrhenius plots of rate constant *K* of the transformation from the supercooled β to the stable β ' phases through the annealing. \circ : Ba-, \triangle : Pb- and \Box : Bi-substituted La₂Mo₂O₉.

3 価の La の一部を 3 価の Bi で置換しても酸化物イオン の空孔濃度に変化はないが、2 価の Ba や Pb で置換すると 電気的中性条件により酸化物イオン空孔が導入される。 β ' 相の形成に酸化物イオンの移動が関与しているなら、Ba や Pb で置換した La_{2-x}A_xMo₂O₉₋₈ (A = Ba, Pb) 系では余分に空 孔が導入されるため、 β '相への相変化が相対的に速やかに 行われるであろう。したがって、Fig.7 のアレニウスプロッ トに見られるように、空孔が導入される Ba や Pb で置換し た系の速度定数の値が大きく、活性化エネルギーも小さい という結果も妥当であると考えられる。

Table 1 Activation energies of β to β ' phase transformation for La_{1.94}A_{0.06}Mo₂O_{9- δ} (A = Bi, Ba and Pb).

	Bi	Ba	Pb
$E_{\rm a}$ / eV	1.6	1.3	1.3

5. β'相の構造

前節では β '相の存在と形成過程について,おもに熱分析 によって得られた知見を述べたが, β '相の詳細な構造や β 相との相違は明らかではない。X線回折では β 相と区別で きないことや,可動酸化物イオンの「動的な」オーダリン グを仮定した β_{ms} 相との類推から, β '相も酸化物イオンの ごくわずかなオーダリングが存在するのではないかと考え た。

Fig.1 の構造中の 3 つの酸素サイトの占有率は同一では ない。中性子回折で得られた β 相の O1,O2 および O3 の占 有率はそれぞれ 1, 0.77 および 0.40 であり,¹⁰ とくに O3 は 多くの空孔を含む。また O2 および O3 サイトは一般位置 で,非等方性原子変位パラメーターも大きく,検出しにく いような局所的なオーダリングが存在する可能性もある。 しかし酸化物イオン伝導ではこれらのサイトを利用するた め、局所的なオーダリングがあれば β '相の導電率は β 相に 比べて低下するはずである. β_{ms} 相の議論 ⁸⁾ では異なる温 度領域で導電率の温度依存性を比較していたが、 β 相から β '相への転移が十分遅ければ、 β '相になった試料の導電率 のヒステリシスを測定すれば、同じ温度領域で β 相と β '相 の導電率の相違をダイレクトに比較できる。すなわち熱処 理して β '相にした試料を昇温方向で測定すると $\beta'-\beta$ 転移 点までは β '相のデータが得られ,相転移点以上でいったん β 相になると,冷却方向で測定しても 10 分程度の測定時間 では β '相に転移しないため,過冷却 β 相の導電率の測定が 可能となる。

Fig.8 は La_{2-x}Bi_xMo₂O₉ (x=0.06) ペレット試料に電極を作成したのち,460 ℃で500時間アニールして完全にβ'相に転移させ,昇温および冷却方向で測定した電気伝導率である。昇温方向で測定したβ'相の導電率は,冷却方向で測定したβ相の値に比べてやや低い値を示した。一方,相転移点よりもやや高温の500 ℃以上では,昇温方向と冷却方向で導電率が一致するが,ここではいずれの方向でもβ相の 導電率が測定されるためである。またアニールしていない 試料では,昇温・冷却方向で測定した導電率はほぼ一致するため,Fig.8 で見られたヒステリシスは確かにβ'相とβ相 の違いによるものと言える。



Fig.8 Arrhenius plots of conductivity for annealed La_{2-x}Bi_xMo₂O₉ (x = 0.06). \Box : measured on heating and \blacksquare : on cooling.



Fig.9 (a) Electron diffraction pattern projected along <012>* and (b) high-resolution lattice image of annealed La_{2-x}Bi_xMo₂O₉ (x = 0.06).

上記の議論では、β'相において酸化物イオンのわずかな オーダリングを予想していた。しかし超格子反射があった としても X 線回折では検出できない程度のもので、さらに 調べるには中性子回折等を行う必要がある。その前段階と して対称性の情報を得るために,電子線回折を行った。電 子線回折では超格子反射が強調されやすく、局所的なオー ダリングの情報等も期待できる。現在のところ対称性の決 定には至っていないが,熱処理した試料では Fig.9(a)の矢印 ように, β相の空間群 P213 では出現しない 100 の回折ス ポットが観測された。単位胞を 2×3×4 倍とする α 相では他 のスポットが説明できないため、対称性の変化か超格子構 造によるものと思われる。さらに(b)の高分解能格子像では, 2 倍周期の構造が認められることから、β'相は酸化物イ オン等がわずかにオーダリングしたβ相から導かれる構造 と考えられる。α相とβ相の対称性がそれぞれ立方晶と単 斜晶と大きく異なるため、中間的な構造をもつ相が最安定 相として出現するのかもしれない。今後は中性子回折など で詳細に調べてゆく予定である。

6. おわりに

本稿ではLAMOX (La2Mo2O9 系酸化物イオン伝導体)の 低温相転移について行った,最近の我々の研究を紹介した。 一連の研究によって,可動酸化物イオンの「動的な」ディ スオーダリングに関してなされていた研究を,特異な相転 移現象を切り離して議論できるようになったと考えられる。 今後は β⁴相の詳細な構造とβ相との相違についてさらに調 べてゆこうと考えている。

また応用面から見ると、中温型の SOFC がターゲットと している 500 ℃以下の領域で保持することにより、低い導 電率を示す相に緩やかに変化するという現象は重大である。 ドーパントの種類や濃度の影響についてもさらに詳しく調 べてゆく必要がある。

謝 辞

本研究の実験は当時鳥取大学および京都大学大学院の学 生であった、千坂幸司氏、廖筠雯氏、川端悟史氏とともに 遂行したものである。また高分解能電子顕微鏡像は雲林科 技大学(台湾)のW.J.Chen 教授に撮影して頂いた。

本研究の成果の一部は科学研究費補助金基盤研究(C) 17K06016 および 東京工業大学フロンティア材料研究所 共同利用研究を受けて得られた。

文 献

- 1) W. Zhang, K. Fujii, E. Niwa, M. Hagihara, T. Kamiyama, and M. Yashima, *Nature Commun.* **11**, 1224 (2020).
- P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, and Y. Laligant, *Nature* 404, 856-858 (2000).
- I. R. Evans, J. A. K. Howard, and J. S. O. Evans, *Chem. Mater.* 17, 4074–4077 (2005).
- S. Takai, K. Chisaka, H. Kawaji, T. Yao, and T. Esaka, Solid State Ionics 256, 93–96 (2014).
- 5) Y. W. Liao, S. Kawabata, T. Yabutsuka, W. J. Chen, H. Okumura, and S. Takai, *Solid State Ionics* **435**, 115405 (2020).
- A. Selmi, G. Corbel, S. Kojikian, V. Voronkova, E. Kharitonova, and P. Lacorre, *Eur. J. Inorganic Chem.* 2008, 1813–1821 (2008).
- 7) D. Li, X. P.Wang, Q. F. Fang, J. X.Wang, C. Li, and Z. Zhuang, *Phys. Status Solidi A* 204, 2270–2278 (2007).
- 8) V. Voronkova, E. Kharitonova, and A. Krasilnikova, *Phys. Status Solid A* **206**, 2564–2568 (2009).

- 9) A. Hamano, T. Atake, and Y. Saito, *Appl. Phys. A* **49**, 91–94 (1989).
- S. Takai, Y. Doi, S. Torii, J. Zhang, T. Y. S. P. Putra, P. Miao, T. Kamiyama, and T. Esaka, *Solid State Ionics* 238, 36–43 (2013).



高井 茂臣 Shigeomi Takai stakai@energy.kyoto-u.ac.jp



薮塚 武史 Takeshi Yabutsuka yabutsuka@energy.kyoto-u.ac.jp

八尾 健 Takeshi Yao t_yao@hera.eonet.ne.jp



川路 均 Hitoshi Kawaji kawaji@msl.titech.ac.jp