

過剰な酸素イオン空孔を有する Y_3NbO_7 の粉末合成と導電性

小林秀彦・荻野博幸・森 利之*・山村 博*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

*東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

Preparation of Y_3NbO_7 Powders with Excess Oxygen Vacancies and Conductivity of the Sintered BodiesHidehiko KOBAYASHI, Hiroyuki OGINO, Toshiyuki MORI*,
Hiroshi YAMAMURA* and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338

*Tsukuba Research Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

[Received November 26, 1992; Accepted March 16, 1993]

Y_3NbO_7 powders with excess oxygen vacancies were prepared by calcining coprecipitated powders of $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ ($x=0.20-0.30$) at 1200°C in an Ar gas flow, which was synthesized from YCl_3 and $NbCl_5$ using the liquid phase coprecipitation method. Also number of oxygen vacancies in the synthesized powders was estimated from the density, and conductivity of the resulting sintered bodies was measured. The number of oxygen vacancies in the Y_3NbO_7 powder in the $x=0.25$ composition synthesized in Ar was around 1.48 in unit cell even after heat treatment in air. The number of oxygen vacancies in the $x=0.20$ and 0.30 compositions synthesized in air increased by the change of valence number in Nb. On the other hand, after synthesizing the powder comprised of the $x=0.20$ composition in Ar, the number of oxygen vacancy of the powder reheated in air was 2.06. The conductivity of sintered bodies fabricated from the Y_3NbO_7 powders synthesized in Ar was raised by a half digit higher than that of the sintered body fabricated from the powders synthesized in air. The conductivity of the sintered bodies obtained from the synthesized powders increased almost linearly with an increase in the number of oxygen vacancies. Therefore, it was found that the introduction of oxygen vacancies by controlling composition and the powder preparation was an important factor for increasing in conductivity of Y_3NbO_7 sintered body.

Key-words: YCl_3 , $NbCl_5$, Conductivity, Y_3NbO_7 , Oxygen vacancy

1. 緒 言

$Y_2O_3-Nb_2O_5$ 系酸化物の中で $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ ($x=0.20\sim 0.30$) の組成で単一相となる Y_3NbO_7 は、欠陥蛍石型構造を有し、酸素イオン導電性を示す^{1),2)}ことが知られている。著者らは前報³⁾で、 Y_3NbO_7 焼結体の粒界導電率は母材よりも導電率の低い第2相を粒界に析出させることにより増大すること及び Y_3NbO_7 焼結体の全導電率は粒内導電率に支配されていることを明らかにした。

本研究では Y_3NbO_7 焼結体の粒内導電率を向上させる一つの試みとして酸素イオン空孔数を増大させることを考

え、まず出発原料に YCl_3 及び $NbCl_5$ を用いて液相共沈法により Y_3NbO_7 組成の粉末を調製し、Ar ガス流通下で仮焼することにより化学量論組成よりも過剰な酸素イオン空孔を有する Y_3NbO_7 粉末の合成を試みた。次いで、合成した Y_3NbO_7 粉末を用いて焼結体を作製し、その導電率と酸素イオン空孔の関係を調べた。更に、 Y_3NbO_7 焼結体の酸素イオン導電率を向上させる因子について検討した。

2. 実験方法

出発原料には市販の YCl_3 粉末 (高純度化学研究所製, 99.9%) 及び $NbCl_5$ 粉末 (高純度化学研究所製, 99.9%) を用いた。 N_2 ガス置換したグローブボックス内で各粉末を $0.1\sim 0.3$ mol/l のエタノール溶液とし、これらの溶液を $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ で $x=0.20, 0.25$ 及び 0.30 組成となるように混合した。この混合溶液を、滴下後の pH が $9.4)^{4)}$ となるように 6M NH_3 溶液中に滴下して沈殿させた後、汙過及び洗浄を数回繰り返し、更にロータリーエバポレータで水分除去し乾燥粉末を得た。この乾燥粉末を大気または Ar ガス流通下、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で $800\sim 1200^\circ\text{C}$ に昇温して 2 h 仮焼した。また、Ar ガス流通下で仮焼した粉末については大気中、 $400\sim 1400^\circ\text{C}$ で 2 h の加熱処理も一部行った。

仮焼粉末の結晶相の同定、 Y_3NbO_7 の格子定数の測定、仮焼粉末を用いた焼結体の作製、焼結体の結晶相同定及びかさ密度測定は前報³⁾と同様に行った。仮焼粉末中の酸素イオン空孔数は、Takahashi ら⁶⁾及び Bratton⁷⁾の方法に従い、仮焼粉末の密度を蒸留水を用いたピクノメータ法により求めた。また、焼結体の導電率は作製した焼結体の両面に Pt 電極を大気中、 850°C で 15 min 焼きつけた後、大気中、 $500\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で交流二端子法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 Ar ガス流通下での Y_3NbO_7 粉末の合成

図 1 に $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ の x を Y_3NbO_7 の化学量論組成となる 0.25 に調製した共沈粉末を Ar ガス流通下、 800°C 、 1000°C 及び 1200°C で 2 h 仮焼して得られた生成物

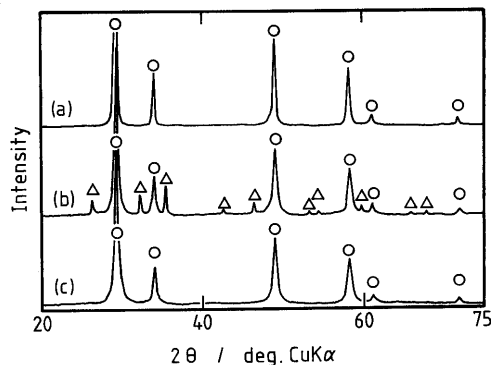


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the products calcined at various temperatures for 2 h in Ar.

$(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ composition: $x=0.25$.

(a) 1200°C, (b) 1000°C, (c) 800°C; ○ Y_3NbO_7 , △ YOCl

の X 線回折図を示す。800°C 及び 1200°C では Y_3NbO_7 の単一相となったが、1000°C では Y_3NbO_7 相のほか YOCl 相が同定された。そこで、800°C、2 h の仮焼粉末を Ar ガス流通下で更に 1000°C、2 h 仮焼したところ YOCl 相及び Y_3NbO_7 相が同定されたが、1200°C、2 h の仮焼では YOCl 相は同定されず Y_3NbO_7 の単一相となった。また、800°C、1000°C 及び 1200°C、2 h の仮焼で生成した Y_3NbO_7 の格子定数はそれぞれ $a=0.5243 \pm 0.0002$ nm, $a=0.5241 \pm 0.0002$ nm 及び $a=0.5248 \pm 0.0002$ nm であった。 Y_3NbO_7 の格子定数と Y/Nb 比の関係⁸⁾から、生成した Y_3NbO_7 は 1200°C の場合ではほぼ化学量論組成、800°C 及び 1000°C では YOCl の存在量だけ Y が少ない組成となっていると推察した。

以上のことから、共沈粉末を Ar ガス流通下で仮焼すると、800°C では YOCl が非晶質な状態で存在し、見掛け上 Y_3NbO_7 の単一相となっていること及び 1200°C では YOCl の解離温度が 975~1102°C⁹⁾であることから YOCl は解離して Y_3NbO_7 に固溶するために Y_3NbO_7 の単一相となることが分かった。また、共沈粉末中に YOCl が存在することから、 $Ln(NO_3)_3$ (Ln : ランタノイド) と $NbCl_5$ を用いた共沈粉末の組成 $Ln_3Nb(O, OH, H_2O)_6 \cdot nH_2O$ ⁴⁾ を参考にして本研究で得られた共沈粉末の組成を推測すると、 $Y_3Nb(O, OH, OCl, H_2O)_6 \cdot nH_2O$ となる。

3.2 合成した Y_3NbO_7 の酸素イオン空孔数

まず、合成した Y_3NbO_7 の単位格子中の酸素イオン空孔数を仮焼粉末の密度測定から (1) 式を用いて算出した。

$$D = [4Y_w(1-x) + 4Nb_w x + (8-Z)O_w] a^{-3} N_A^{-1} \quad (1)$$

ここで、 D は仮焼粉末の密度 (g/cm^3)、 Z は単位格子中の酸素イオン空孔数、 x は組成 ($Y/(Y+Nb)$)、 a は格子定数、 N_A はアボガドロ数、 Y_w 、 Nb_w 、 O_w はそれぞれ Y、Nb、O の原子量である。

1200°C、2 h の仮焼で合成した単一相 Y_3NbO_7 粉末の密度は 4.90 ± 0.02 (g/cm^3) であり、(1) 式より Y_3NbO_7 の単位格子中の酸素イオン空孔数は 3.76 個と算出され、単位格子中の酸素イオンの約半分が空孔となっていることになる。なお、大気中、1000°C で 2 h 仮焼して合成した単一

相 Y_3NbO_7 粉末の密度は 5.40 ± 0.02 (g/cm^3) で、組成式から算出した X 線密度 ($5.412 g/cm^3$)¹⁰⁾ とほぼ一致し、(1) 式から単位格子中の酸素イオン空孔数は 1.06 個と算出された。また、Ar ガス流通下及び大気中で合成した Y_3NbO_7 粉末の格子定数はそれぞれ $a=0.5248 \pm 0.0002$ nm 及び $a=0.5251 \pm 0.0002$ nm とほぼ一致していた。

したがって、Ar ガス流通下で合成した Y_3NbO_7 は螢石型構造の酸素数を 1/2 にした閃亜鉛型構造¹¹⁾に類似した構造をとっているものと考えられた。

次に、Ar ガス流通下で合成した Y_3NbO_7 粉末を大気中で再加熱して、酸素イオン空孔数の変化とカチオンの価数を調べた。Ar ガス流通下、1200°C で 2 h 仮焼した粉末を大気中、400~1400°C で 2 h 再加熱処理して得られた Y_3NbO_7 粉末の格子定数及び密度から単位格子中の酸素イオン空孔数を算出した。なお、加熱処理後の粉末中の生成相及び Y_3NbO_7 の格子定数に変化は認められなかった。加熱処理温度と Y_3NbO_7 の単位格子中の酸素イオン空孔数の関係を図 2 に示す。酸素イオン空孔数は大気中での加熱処理により顕著に減少したものの、600°C 以上で 1.48 個程度と一定値を示し、大気中での合成の場合の 1.06 個に比べて過剰な酸素イオン空孔を有することが分かった。この 1.48 個の値は結晶構造中の Nb の価数に換算すると +4 価程度となった。

3.3 $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ の組成と酸素イオン空孔数

Y_3NbO_7 単一相領域の $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ ($x=0.20 \sim 0.30$) 組成^{8),12),13)}の共沈粉末から大気中で Y_3NbO_7 粉末を合成して酸素イオン空孔数を調べた。

図 3 に $x=0.20, 0.25$ 及び 0.30 組成の共沈粉末を大気中、1000°C で 2 h 仮焼して得られた Y_3NbO_7 粉末の X 線回折図を示す。 Y_3NbO_7 の化学量論組成である $x=0.25$ の粉末では立方晶螢石構造の主回折線のほかに、パイロクロア構造に基づく秩序回折線が認められ、Nb がパイロクロア構造の B サイトに存在している¹⁴⁾と考えられる。これに対して、 $x=0.20$ 及び 0.30 組成の粉末の場合には秩序回折線は認められず、 Y_3NbO_7 結晶構造内でカチオンは無秩序な状態となっており、Nb の一部は A サイトにも存在していることが分かった。

図 4 に合成した Y_3NbO_7 粉末の密度と $(YO_{1.5})_{1-x}$

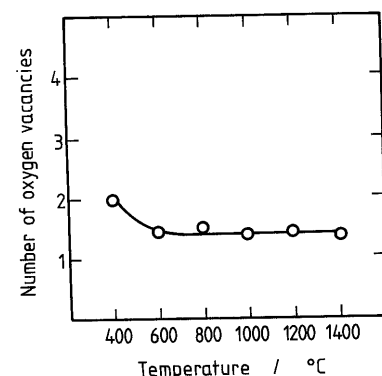


Fig. 2. Relationship between heat treatment temperature and number of oxygen vacancies in air.

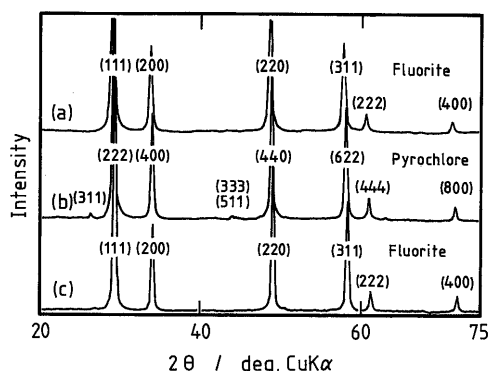


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ powders prepared at 1000°C for 2 h in air.

(a) $x=0.20$, (b) $x=0.25$, (c) $x=0.30$

$(NbO_{2.5})_x$ の組成との関係を示す。なお、図中には Nb を +5 価、+4 価あるいは +3 価と仮定し、格子定数値及び Nb, Y 及び O 元素の原子量から算出した Y_3NbO_7 の X 線密度の計算値も示した。 $x=0.25$ 組成の粉末の密度は Nb を +5 価とした計算値とほぼ一致したが、 $x=0.20$ 及び 0.30 組成の場合の密度は Nb を +4 価とした計算値と一致した。また、表 1 に (1) 式より算出した各組成における Y_3NbO_7 の単位格子中の酸素イオン空孔数を示す。なお、 $x=0.25$ 組成の場合にはパイロクロア構造の $1/8$ を単位格子とした。 $x=0.20$ 及び 0.30 組成では酸素イオン空孔数はそれぞれ 1.63 及び 1.39 個で、 $x=0.25$ 組成の 1.06 個よりも増加していた。すなわち、秩序回折線の認められない $x=0.20$ 及び 0.30 組成では A サイトに位置した Nb の価数変化に伴って酸素イオン空孔数が増大することになる。

3.4 焼結体の導電率

大気中、 1000°C で 2 h 仮焼して合成した $x=0.20, 0.25$ 及び 0.30 組成の Y_3NbO_7 粉末を用いて大気中、 1600°C で 4 h 焼成して作製した焼結体の導電率を測定した。この際の際の各焼結体の相対密度は各組成の粉末の密度を基準にする

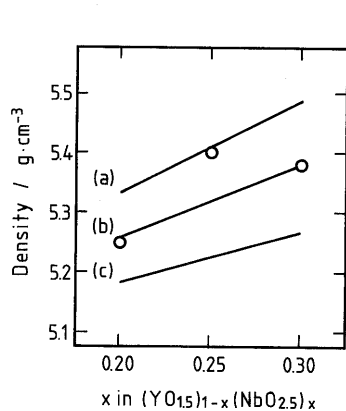


Fig. 4

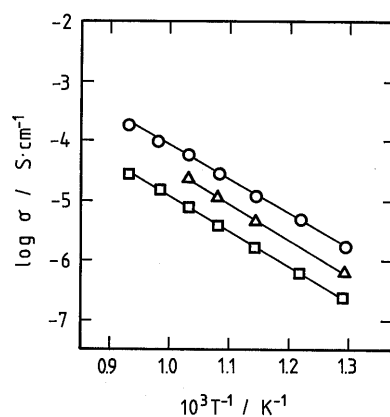


Fig. 5

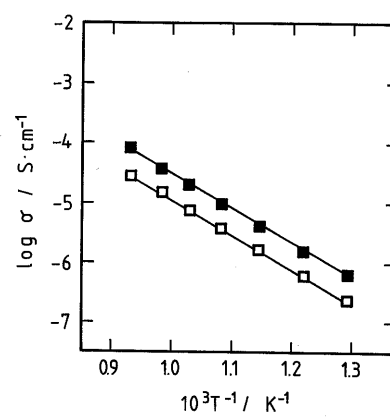


Fig. 6

Fig. 4. Comparison of observed density of $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ powders synthesized in air with densities of calculated as (a) Nb^{5+} , (b) Nb^{4+} and (c) Nb^{3+} .

Fig. 5. Dependence of temperature on conductivity of $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ sintered bodies from powders synthesized in air. \circ $x=0.20$, \square $x=0.25$, \triangle $x=0.30$

Fig. 6. Dependence of temperature on conductivity of sintered bodies from powders synthesized in Ar (■) and air (□). $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ composition: $x=0.25$.

Table 1. Density, lattice parameter and number of oxygen vacancies for $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ powders synthesized in air.

Composition	Density (g/cm^3)	Lattice parameter (nm)	Number of oxygen vacancies
$x=0.20$	5.25	0.5268	1.63
$x=0.25$	5.40	0.5251	1.06
$x=0.30$	5.38	0.5241	1.39

と約 99% となり、焼結体の熱エッチング面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察からポアはほとんど認められなかった。

図 5 に各焼結体の導電率の温度依存性を示す。焼結体の導電率は $x=0.25$ 組成よりも $x=0.20$ 及び 0.30 組成の方が高く、3.3 節に記述した酸素イオン空孔数の増加と対応していた。また、直線の傾きから求めた活性化エネルギーは $118\sim 127$ kJ/mol で、組成の影響を受けていなかった。

次に、Ar ガス流通下、 1200°C で 2 h 仮焼して合成した $x=0.25$ 組成の Y_3NbO_7 粉末を用いて大気中、 1650°C で 4 h 焼成して作製した焼結体の導電率を測定した。その結果を図 6 に示す。なお、焼結体の相対密度は粉末の密度を基準にすると約 95% であった。また図中には比較のために大気中で合成した $x=0.25$ 組成の粉末を用いて作製した焼結体の値も示した。焼結体の導電率は大気中で合成した粉末を用いた焼結体の値に比べて半けた程度増大していた。この際の焼結体の導電率の活性化エネルギーは、 123 kJ/mol であり、大気中で仮焼した粉末を用いた場合とほぼ一致した。

以上のことから、 Y_3NbO_7 の単一相領域内で組成を変化させること及び共沈粉末を Ar ガス流通下で仮焼して Y_3NbO_7 粉末を合成することは、 Y_3NbO_7 中の酸素イオン空孔数が増大することから、 Y_3NbO_7 焼結体の導電率の向上に有効な手段であることが分かった。

3.5 Y_3NbO_7 焼結体の高導電率化

Y_3NbO_7 の単一相領域内において導電率が最も向上した $x=0.20$ 組成について、更に酸素イオン空孔数を増大させるために Ar ガス流通下で Y_3NbO_7 粉末を合成し、導電率の向上を試みた。

$x=0.20$ 組成の共沈粉末を Ar ガス流通下、 1200°C で 2 h 仮焼することにより単一相の Y_3NbO_7 粉末が合成できた。この仮焼粉末を更に大気中、 1000°C で 2 h 加熱して(1)式より酸素イオン空孔数を算出したところ 2.05 個となり、Nb の価数に換算するとほぼ +3 価に相当した。このことから、Ar ガス流通下での粉末合成では Y_3NbO_7 の結晶構造内のカチオンの秩序-無秩序状態に関係なく、酸素イオン空孔数が増大することが分かった。

図 7 に Ar ガス流通下で合成した $x=0.20$ 組成の Y_3NbO_7 粉末を大気中、 1650°C 、4 h で焼成して作製した焼結体の導電率の温度依存性を示す。図中には大気中で合成した粉末から作製した $x=0.20$ 組成焼結体の値も示した。Ar ガス流通下で合成した粉末を用いた場合の焼結体の導電率は、大気中で合成した粉末を用いた場合に比べて半けた程度向上したが、活性化エネルギーは 113 kJ/mol と両者とも一致した。

図 8 に各焼結体の導電率 (700°C) と酸素イオン空孔数との関係を示す。なお、Ar ガス流通下で合成した粉末を用いて作製した焼結体の酸素イオン空孔数は大気中での加

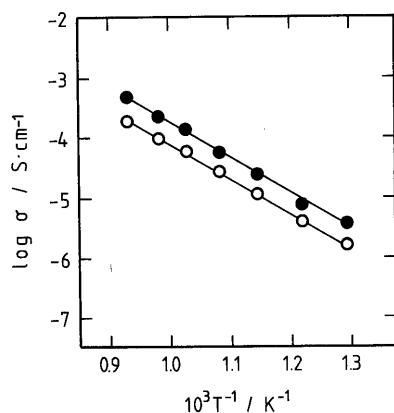


Fig. 7. Dependence of temperature on conductivity of sintered bodies from powders synthesized in Ar (●) and air (○). $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$ composition: $x=0.20$.

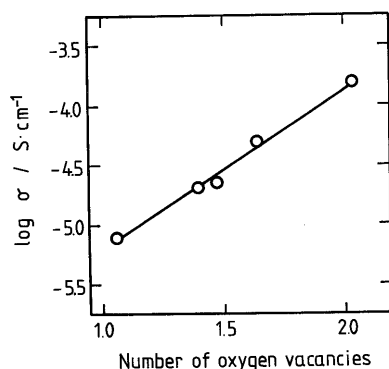


Fig. 8. Relationship between number of oxygen vacancies and conductivity of sintered bodies.

熱処理後のものを用いた。焼結体の導電率は酸素イオン空孔数の増大に伴いほぼ直線的に増加していた。したがって、 Y_3NbO_7 焼結体の導電率は酸素イオン空孔数に支配されていることになる。このため、 Y_3NbO_7 焼結体の高導電率化には本研究で取り扱った組成制御及び Ar ガス流通下での粉末合成による酸素イオン空孔の導入が重要な因子となっていることが明らかとなった。

4. 結 言

液相共沈法で調製した共沈粉末を用いて大気中及び Ar ガス流通下で Y_3NbO_7 粉末を合成し、仮焼粉末の密度測定により酸素イオン空孔数を見積もり、作製した焼結体の導電率と酸素イオン空孔数の関係について調べ、次のような知見を得た。

(1) Ar ガス流通下で共沈粉末を仮焼することにより、化学量論よりも過剰な酸素イオン空孔を有する Y_3NbO_7 粉末が合成できた。

(2) Ar ガス流通下で合成した Y_3NbO_7 粉末は大気中で加熱処理 ($400\sim 1400^\circ\text{C}$) しても、大気中で合成した粉末に比べて過剰な酸素イオン空孔を有していた。

(3) Y_3NbO_7 の単一相領域内で組成を変化させると、結晶構造内のカチオンが無秩序化して A サイトに位置する Nb の価数が低価数側に变化するために、酸素イオン空孔数が増大して焼結体の導電率は向上した。

(4) Ar ガス流通下で合成した Y_3NbO_7 粉末を用いて作製した焼結体の導電率は、大気中で仮焼した粉末を用いた場合に比べて $x=0.20$ 及び 0.25 組成とも半けた程度高くなった。

(5) 各合成粉末を用いて作製した Y_3NbO_7 焼結体の導電率は、酸素イオン空孔数の増大とともにほぼ直線的に増加し、酸素イオン空孔数に支配されていた。

文 献

- 1) 佐藤敬二, 石原達己, 平松勝登, 長森義知, 滝田祐作, 第 29 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 (1991) 1A13.
- 2) 石原達己, 佐藤敬二, 水原由加子, 滝田祐作, 1991 年電気化学秋季大会講演要旨集 (1991) 1D25.
- 3) 小林秀彦, 倉持豪人, 荻野博幸, 森利之, 山村博, 三田村孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 960-64 (1992).
- 4) A. M. Sych, R. V. Maksakova and E. N. Kovalenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 663-66 (1984).
- 5) M. V. Saveleva, I. B. Shankhno and V. E. Plyushchev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1630-33 (1968).
- 6) T. Takahashi, H. Iwahara and T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1563-69 (1977).
- 7) R. J. Bratton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 213 (1969).
- 8) W. W. Barker, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 492-94 (1984).
- 9) Y. B. Patrikeev, G. I. Novikov and V. V. Badovskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, **47**, 284 (1973).
- 10) JCPDS, 36-1353.
- 11) 加藤誠軌, 植松敬三共訳, “ファインセラミックスの結晶化学”, アグネ技術センター (1987) pp. 96-100.
- 12) N. A. Bondar, L. N. Koroleva and N. A. Toropov, *Inorg. Mater.*, **5**, 1465-68 (1969).
- 13) T. G. Babich, A. V. Zagorodnyuk, G. A. Teterin, L. V. Sadkovskaya and A. P. Zhirnova, *Sov. Progr. Chem.*, **55**, 21-24 (1989).
- 14) 吉村昌弘, 横川善之, 宗宮重行, 日化, 1986, 1721-28.