

(H₃O)Zr₂(PO₄)₃ のイオン伝導性と負の熱膨張

中山 享 (新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科, s.nakayama@niihama-nct.ac.jp)

福田 有里 (新居浜工業高等専門学校 専攻科 生物応用化学専攻, c1401825@niihama.kosen-ac.jp)

西島 孝一 (新居浜工業高等専門学校 専攻科 生物応用化学専攻, c1401235@niihama.kosen-ac.jp)

二谷 一生 (新居浜工業高等専門学校 専攻科 生物応用化学専攻, c1400926@niihama.kosen-ac.jp)

塩見 正樹 (新居浜工業高等専門学校 エンジニアリングデザイン教育センター, m.shiomi@niihama-nct.ac.jp)

Ionic conduction and negative thermal expansion of (H₃O)Zr₂(PO₄)₃

Susumu Nakayama (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Japan)

Yuri Fukuta (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, KOSEN, Niihama College, Japan)

Koichi Nishijima (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, KOSEN, Niihama College, Japan)

Issei Nitani (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, KOSEN, Niihama College, Japan)

Masaki Shiomi (Engineering Design Education Center, KOSEN, Niihama College, Japan)

要約

水熱反応法にて合成した (NH₄)Zr₂(PO₄)₃ 粉末を 600 °C で熱処理して得た HZr₂(PO₄)₃ 粉末を、脱イオン水中にて 150 °C でオートクレーブ処理することにより (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ 粉末を調製した。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃ は、熱分析から 120 °C 付近まで安定であり、高温 X 線測定から 150 °C 以下では (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ 状態、200 ~ 400 °C では (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ および HZr₂(PO₄)₃ の共存状態、500 °C 以上では HZr₂(PO₄)₃ 状態であることがわかった。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃ に 100 MPa の圧力を掛け続けながら 50 ~ 100 °C イオン伝導測定を行った結果、100 °C でのイオン伝導率は $6.7 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、アレニウスプロットの傾きから求めたイオン伝導に関する見掛けの活性化エネルギーは $23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃ の格子定数精密化を大気中 30 ~ 100 °C での高温 XRD 測定とリートベルト解析によって行った結果、その格子定数 *a* 軸と *c* 軸共に温度が上がるに従い収縮し、低熱膨張もしくは負の熱膨張を示す材料であることが確認された。

Abstract

(NH₄)Zr₂(PO₄)₃ powder synthesized by hydrothermal reaction was heat-treated at 600 °C to obtain HZr₂(PO₄)₃ powder, which was then autoclaved in deionized water at 150 °C to prepare (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ powder. Thermal analysis showed that (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ was stable up to around 120 °C, and high-temperature X-ray measurements revealed that it was in the (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ state under 150 °C, coexisted with (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ and HZr₂(PO₄)₃ between 200 and 400 °C, and was in the HZr₂(PO₄)₃ state above 500 °C. Ionic conductivity measurements were performed on (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ from 50 to 100 °C while continuously applying a pressure of 100 MPa. The ionic conductivity at 100 °C was found to be $6.7 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, and the apparent activation energy for ionic conduction calculated from the slope of the Arrhenius plot was $23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The lattice constants of (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ were refined using high-temperature XRD measurements in air from 30 to 100 °C and Rietveld analysis. It was confirmed that both the *a*- and *c*-axis of the lattice constants contract as the temperature increases, making it a material that exhibits low or negative thermal expansion.

キーワード

熱重量示差熱分析, 複素インピーダンス解析, ナイクストプロット, 六方晶系, NASICON 型結晶構造

1. 緒言

結晶性プロトン型リン酸ジルコニウムは、二次元層状構造の α -Zr(HPO₄)₂·H₂O および γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O の他に、図 1 に示すような形態の三次元網目構造の HZr₂(PO₄)₃ などが知られている (長谷川, 1985; 伊藤・中山, 2001)。 α -Zr(HPO₄)₂·H₂O や γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O は、ZrO₆ 八面体と PO₄ 四面体で形成される層状骨格構造の層間にプロトンと結晶水が存在する (Cheng et al., 2018)。一方、HZr₂(PO₄)₃ は図 2 に示すように NASICON 型結晶構造をとり、ZrO₆ 八面体と PO₄ 四面体で形成される網目骨格構造中にはプロトンが位置できる H1 サイトと H2 サイトがある。H1 サイトは 1 つ、H2 サイトは 2 つ、存在する (無機材質研究所, 1985)。このように HZr₂(PO₄)₃ 中

にはプロトンが存在できるサイトが多数あることから、プロトン伝導を示す (Subramanian et al, 1984; Stenina et al., 2004; Voropaeva et al, 2016)。HZr₂(PO₄)₃ は、H⁺ イオンが種々のイオンと置換できることから、各種イオン伝導体および放射性廃棄物固化体として研究されてきた (Casciola et al., 1988; Stenina et al., 2004; Itoh and Nakayama, 2002; Nakayama and Itoh, 2003)。また、NASICON 型構造を有する化合物の中に、いくつかの低熱膨張組成が報告されている (Roy et al., 1984; Agrawal et al., 1985; Oota and Yamai, 1986; 大田・山井, 1987; Woodcock et al., 1998)。HZr₂(PO₄)₃ は室温でも大気中に放置すると大気中の水分と反応して、徐々に (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ に変化する (伊藤・中山, 2001)。そのため、特殊な保管方法を用いない場合は、HZr₂(PO₄)₃ は大気中では (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ および HZr₂(PO₄)₃ が共存した状態で (もしくは (H_{1-x}(H₃O)_x)Zr₂(PO₄)₃ として) 存在していると考えられる。一方、(H₃O)Zr₂(PO₄)₃ は、HZr₂(PO₄)₃ を水中に数日放置した場合、または水中にて 150

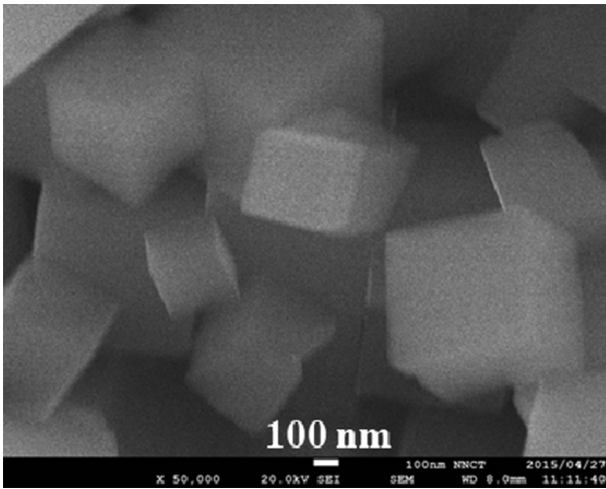


図1：HZr₂(PO₄)₃の電子顕微鏡写真

°のオートクレーブ処理した場合、吸水反応によって調製することができる (Nakayama, 2021)。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃は大気中150 °C以上で徐々にHZr₂(PO₄)₃に変化するが、100 °C辺りまでは安定な物質と考えられる (Subramanian et al., 1984; 伊藤他, 2001; Nakayama, 2021)。HZr₂(PO₄)₃および(H₃O)Zr₂(PO₄)₃は、水熱反応法で合成された(NH₄)Zr₂(PO₄)₃から調製する方法が報告されている (Clearfield et al., 1984; Ono, 1984)。その他に、固相反応法で作製したLiZr₂(PO₄)₃を硝酸中で20日間還流して調製する報告もある (Stenina et al., 2009)。

本研究では、水熱反応法で合成された(NH₄)Zr₂(PO₄)₃から調製された(H₃O)Zr₂(PO₄)₃およびHZr₂(PO₄)₃について、それぞれの組成状態でのイオン伝導特性を検討した。さらに、大気中100 °C辺りまでは安定な物質と考えられる(H₃O)Zr₂(PO₄)₃の100 °C以下の熱膨張特性も調べた。

2. 実験

(H₃O)Zr₂(PO₄)₃粉末は、「直接結晶析出法」(伊藤・中山, 2001) と呼ばれる水熱反応法にて合成された前駆体(NH₄)

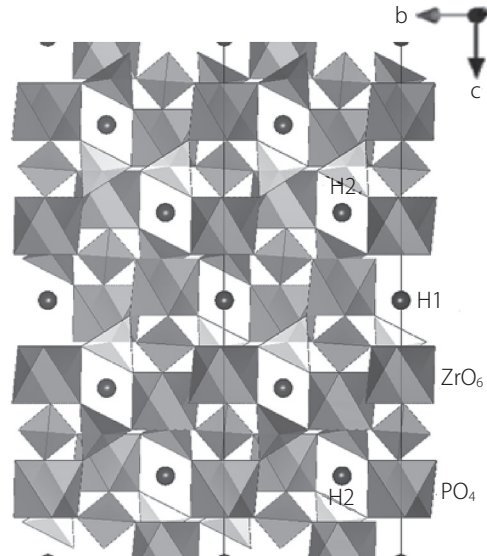


図2：HZr₂(PO₄)₃に提案された結晶構造図

Zr₂(PO₄)₃粉末をアルミナ (Al₂O₃) ルツボ (SSA-S、(株)ニッカトー) に入れて、大気中600 °Cで5時間熱処理してHZr₂(PO₄)₃粉末を得た後、脱イオン水中にて150 °Cで5時間オートクレーブ処理することにより調製した。オートクレーブ処理後、吸引ろ過し、エチルアルコールで洗浄して、80 °Cで乾燥させた。(NH₄)Zr₂(PO₄)₃粉末は、第一稀元素化学工業株式会社から提供を受けた。オートクレーブ処理は、PTFE内筒型密閉容器 (TAF-SR -50型、耐圧硝子工業(株)) 内にHZr₂(PO₄)₃粉末と脱イオン水を入れ、定温乾燥機 (DX302、ヤマト科学(株)) 中に配置して加熱することで行った。

熱重量示差熱分析 (TG-DTA) には、TG8120 (株式会社リガク) を用いた。白金パンに試料を5 mg詰め、20 mL・min⁻¹の空気気流中にて昇温速度5 °C・min⁻¹で、TG-DTA測定を行った。高温X線回折 (XRD) は、直熱高温アタッチメントを取り付けたUltima IV (株式会社リガク) により、CuKα線を用いて大気中30～600 °Cにて測定した。各温度まで20 °C・min⁻¹で昇温し、10

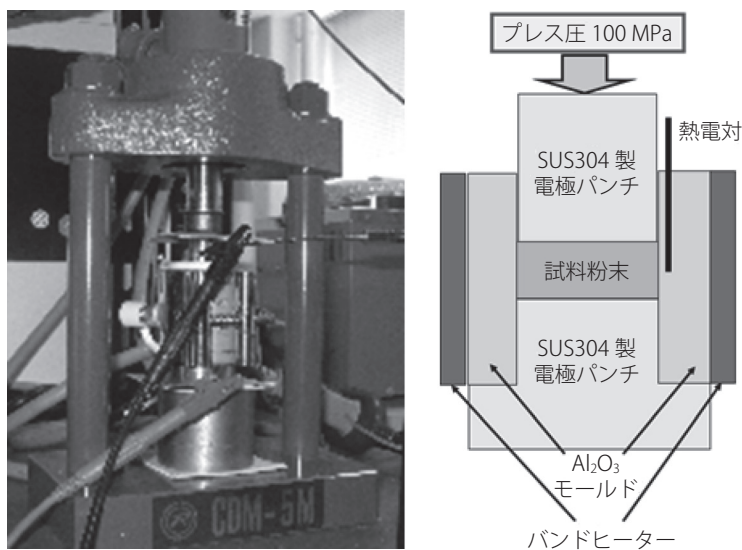


図3：電気測定治具の写真と概略図

分間保持した後、XRD測定を開始した。大気中30～100℃での格子定数精密化のための高温XRD測定は、SmartLab (株式会社)によりCuK α 線を用いて2 θ = 10～120°にて行った。得られたデータはリートベルト解析し、格子定数をPawley法により算出した。イオン伝導は、Al₂O₃モールド中央部に試料粉末を配置した後、上下から ϕ 15 mm – SUS304製電極パンチを用いて100 MPaの圧力を掛け続けながら、Al₂O₃モールドの外周に取り付けたバンドヒーターと熱電対で温度制御し、大気中50～150℃にてプレス方向の電気特性をインピーダンスメーター HP4194により周波数100 Hz～10 MHzにて測定し、複素インピーダンス解析によって決定した。イオン伝導測定に使用した治具の実物の写真と概略図を図3に示す。

3. 結果及び考察

3.1 熱分析

(H₃O)Zr₂(PO₄)₃の熱分析結果を、図4に示す。120℃辺りから吸熱を伴う(吸熱ピーク頂点は182℃)重量減少が観測され、250℃から450℃辺りにプラトーが観測される。1分子H₂Oの脱離に伴う重量減少率3.70 wt%の380℃付近であり、HZr₂(PO₄)₃が存在していると考えられる。

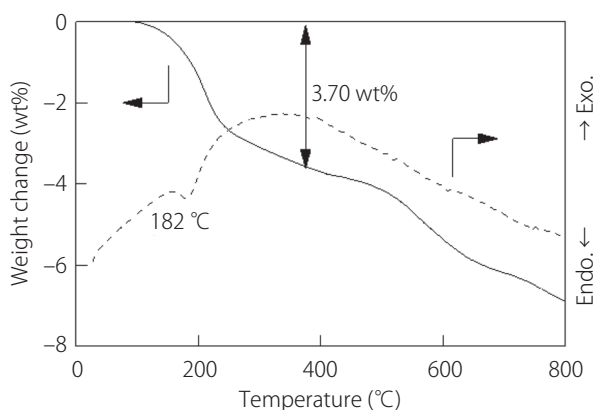


図4：(H₃O)Zr₂(PO₄)₃のTG-DTA曲線

3.2 高温X線回折

大気中30～600℃で測定した(H₃O)Zr₂(PO₄)₃の高温XRDパターンを、図5にまとめた。150℃以下では、(H₃O)Zr₂(PO₄)₃のXRDパターン(ICDDカードNo. 38-67)が観測されたが、200～400℃では2 θ = 20°付近の(104)および(110)のピークと2 θ = 30°付近の(116)のピークが分裂したXRDパターンに変わった。分裂した(104)の高角度側、(110)の低角度側、(116)の高角度側に観測されるピーク(○印)は、HZr₂(PO₄)₃に帰属される。すなわち、(H₃O)Zr₂(PO₄)₃およびHZr₂(PO₄)₃が共存していると考えられる。500℃以上では、(104)、(110)、(116)のピーク分裂が観測されず、HZr₂(PO₄)₃のXRDパターン(ICDDカードNo. 38-4)と一致した。なお、●印のピークは、(H₃O)Zr₂(PO₄)₃に帰属される。

3.3 イオン伝導

図3に示すように、(H₃O)Zr₂(PO₄)₃粉末を治具にセットし、100 MPaの圧力を掛け続けながら50～100℃の温度範囲に

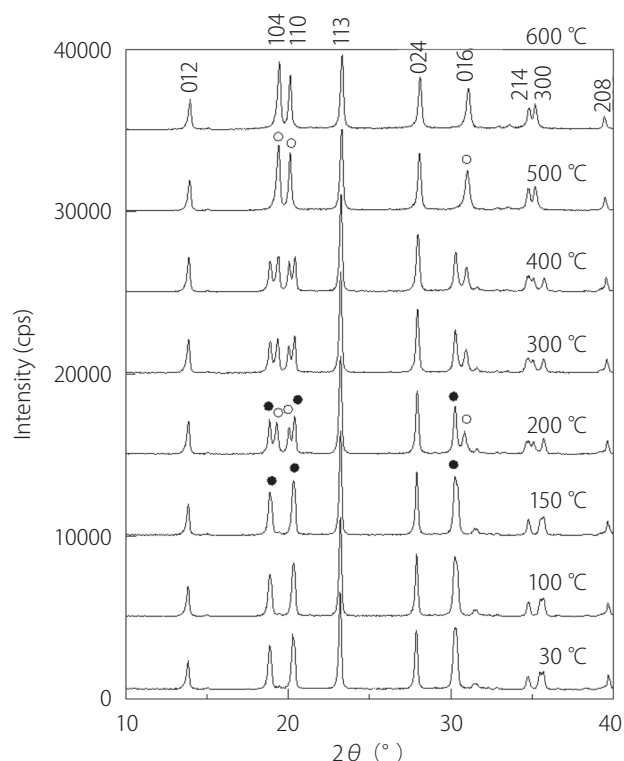


図5：各温度での(H₃O)Zr₂(PO₄)₃のXRDパターン

注：白丸= ICDDカードNo. 38-4 (Zr₂H(PO₄)₃)、黒丸= ICDDカードNo. 38-67 (Zr₂(H₃O)(PO₄)₃)、ピーク数字=ミラー指数。

おいて10℃ステップで昇温し、各温度で10分間維持した後、イオン伝導測定を行った。一方、HZr₂(PO₄)₃粉末は測定直前に予め大気中600℃で熱処理したものを治具にセットし、100 MPaの圧力を掛け続けながら150℃まで昇温して10分間維持した後、イオン伝導測定を行った。その後、100℃まで10℃ステップで降温し、各温度で10分間維持した後、イオン伝導測定を行った。

(H₃O)Zr₂(PO₄)₃およびHZr₂(PO₄)₃圧粉体の100℃でのナイキストプロットを、図6に示す。高周波数側に1つの円弧と低周波数側に立ち上がり(スパイク)が観測される。高周波数側の円弧は圧粉体のバルク抵抗(粒内抵抗+粒界抵抗)を、低周波数側のスパイクは圧粉体とSUS304電極パンチ界面の抵抗を示すと考えられる。したがって、圧粉体のバルク抵抗率は矢印で示した箇所のx軸(z'軸)の値であり、その逆数がイオン伝導率となる。100℃での(H₃O)Zr₂(PO₄)₃とHZr₂(PO₄)₃圧粉体のイオン伝導率は、6.7×10⁻⁷ S·cm⁻¹と5.6×10⁻⁸ S·cm⁻¹であった。HZr₂(PO₄)₃圧粉体のナイキストプロットでは、H⁺のイオン伝導が観測されているものと推測される。小さなイオンサイズで高いイオン伝導が期待されたHZr₂(PO₄)₃のH⁺イオン伝導が、(H₃O)Zr₂(PO₄)₃のイオン伝導より約1桁低かった。この結果は、電子を持たないH⁺は点電荷として振る舞い、単独で高速拡散することが難しいということを示していると思われる。一方、(H₃O)Zr₂(PO₄)₃圧粉体のイオン伝導は、H₃O⁺単独での移動するVehicle機構ではなく、H⁺が共存するH₂O分子間の跳躍移動するGrotthuss機構の可能性が高いと考えられる(宮武, 2005)。Grotthuss機構の拡散係数は、Vehicle機構に較べて10倍程度とされている。

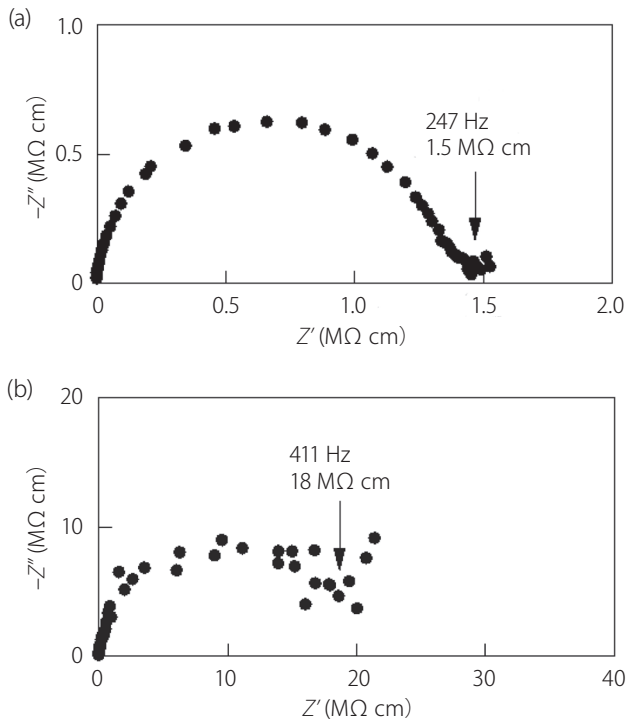


図6：(a) $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ および (b) $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 圧粉体の 100 °C でのナイキストプロット

図7に示すアレニウスプロットの傾きからイオン伝導に関する見掛けの活性化エネルギーを求めた。 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギー ($23.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) は $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギー ($50.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) の1/2であり、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ の方がより

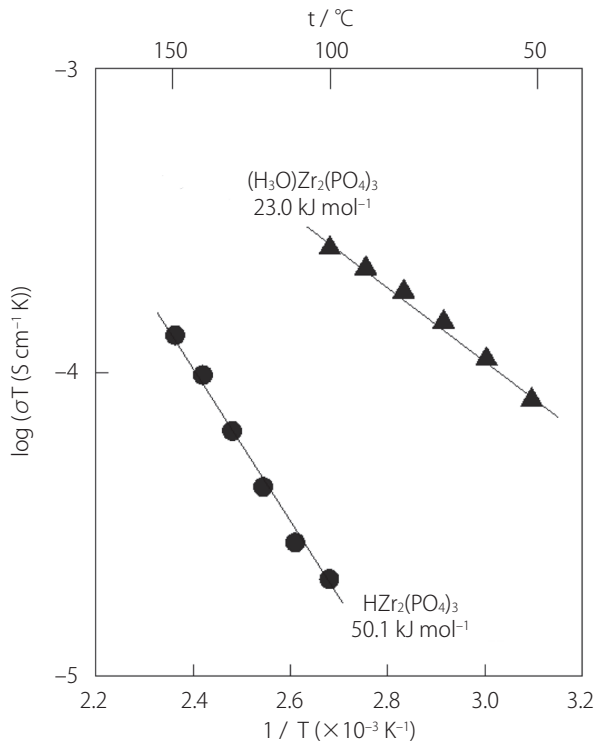


図7： $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 圧粉体のアレニウスプロットとイオン伝導に関する見掛けの活性化エネルギー

イオン伝導し易いことを示している。また、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のイオン伝導の機構が異なる可能性が考えられる。

$(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のプレス成型品に白金電極を取り付けたサンプルのイオン伝導率に関する報告例がある (Subramanian et al, 1984)。 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ の 100 °C でのイオン伝導率と活性化エネルギーは $5.0 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の 100 °C でのイオン伝導率と活性化エネルギーは $1.0 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と $44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となっている。 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ のイオン伝導率は本研究の値とほぼ一致したが、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のイオン伝導率は本研究の2倍であった。また、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギーは本研究の値と近いが、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ の活性化エネルギーは本研究の2倍であった。この理由は、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ が共存した状態でのイオン伝導測定が行われている可能性が考えられる。

3.4 熱膨張

NASICON 型リン酸ジルコニウムでは、 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ など低熱膨張を示すものが多いことに注目して、150 °C 以下で安定な $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ の熱膨張特性を調べてみた (Agrawal et al., 1985; Oota and Yamai, 1986; 大田・山井, 1987)。高温 XRD 測定によって、大気中 30 ~ 100 °C での $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末の格子定数精密化を行った。その結果を表1および図8に示す。 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、NASICON 型の六方晶系(空間群: R-3c)に属する。その格子定数 a 軸と c 軸共に、温度が上がるに従い収縮した。また、格子定数から計算したセル体積も減少した。このことから、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ は低熱膨張もしくは負の熱膨張を示す可能性が確認できた。 H_3O^+ のイオンサイズは K^+ と近い。その K を含む NASICON 型リン酸ジルコニウム $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ については、室温 ~ 1300 °C で昇温と共に連続的に a 軸は収縮し、 c 軸は膨張し、 a 軸の熱膨張係数は $-4.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、 c 軸の熱膨張係数は $+7.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、平均線熱膨張係数は $-0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、石英ガラスと同程度にゼロに近い値であると報告されている (大田・山井, 1987)。また、固相反応法で作製した $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ を硝酸中で還流して調製した $\text{H}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ の高温 XRD 測定による

表1：各温度での $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末に対する Pawley 法により算出した格子定数 (a 、 c) およびリートベルト解析の信頼性因子 (R_{wp} 、 S 値)

°C	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$R_{\text{wp}} / \%$	S
30	8.7522(5)	23.7672(14)	12.07	1.12
40	8.7520(3)	23.7615(9)	11.87	1.11
50	8.7511(3)	23.7499(9)	12.28	1.14
60	8.7505(3)	23.7424(9)	12.00	1.12
70	8.7491(3)	23.7338(9)	12.10	1.13
80	8.7495(3)	23.7296(9)	11.89	1.11
90	8.7483(3)	23.7254(9)	11.95	1.11
100	8.7473(3)	23.7202(9)	12.07	1.13

注：括弧内の数値は標準偏差を示し、8.7522(5)は8.7522 ± 0.0005を表す。

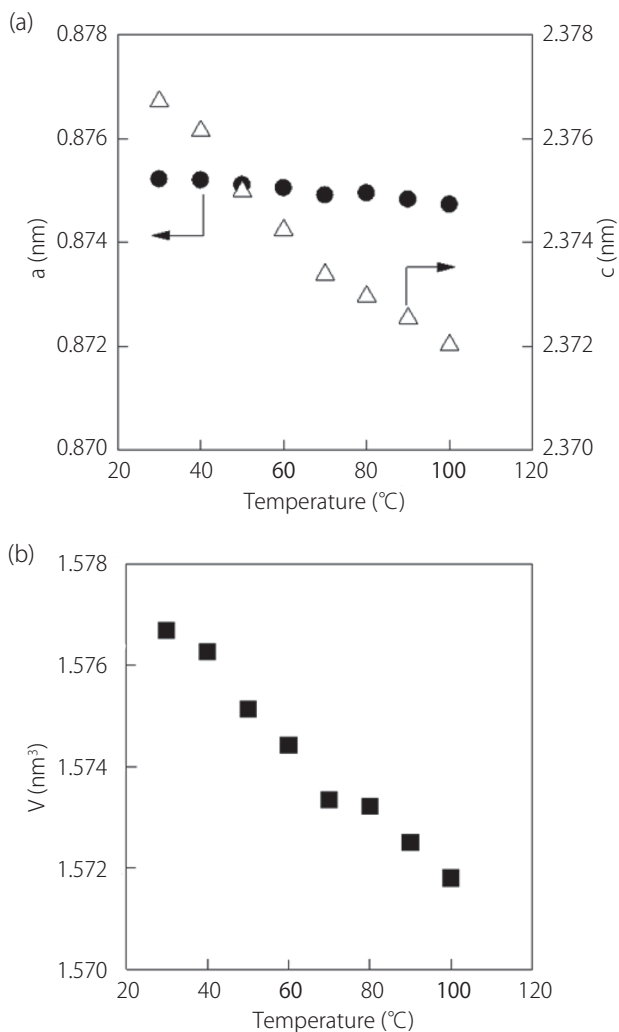


図8：(H₃O)Zr₂(PO₄)₃の(a)格子定数[a, c]と(b)セル体積[V]の温度変化

格子定数の温度変化を報告例もある (Stenina et al, 2009)。詳しい数値データは示されていないが、室温～150℃でa軸の僅か収縮があること、150～500℃では低熱膨張性であると考えられると報告している。

4. まとめ

水熱反応法にて合成された(NH₄)Zr₂(PO₄)₃粉末を600℃で5時間熱処理して得たHZr₂(PO₄)₃粉末を、脱イオン水中にて150℃で5時間オートクレーブ処理することにより(H₃O)Zr₂(PO₄)₃粉末を調製した。熱分析から(H₃O)Zr₂(PO₄)₃粉末は120℃付近まで安定であることがわかった。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃の高温XRD測定から150℃以下では(H₃O)Zr₂(PO₄)₃のみのXRDパターンが、200～400℃では(H₃O)Zr₂(PO₄)₃およびHZr₂(PO₄)₃が共存していると考えられるXRDパターンが、500℃以上ではHZr₂(PO₄)₃のみのXRDパターンが観測された。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃およびHZr₂(PO₄)₃粉末に100MPaの圧力を掛け続けながら50～100℃および100～150℃にてイオン伝導測定を行った。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃圧粉体とHZr₂(PO₄)₃圧粉体の100℃でのイオン伝導率は6.7×10⁻⁷S・cm⁻¹と5.6×10⁻⁸S・cm⁻¹であり、アレニウスプロットの傾きから求めたイオン伝導に関する見掛けの

活性化エネルギーは23.0 kJ・mol⁻¹と50.1 kJ・mol⁻¹であった。(H₃O)Zr₂(PO₄)₃圧粉体のイオン伝導は、H⁺が共存するH₂O分子間の跳躍移動するGrotthuss機構であると考えた。高温XRD測定によって大気中30～100℃での(H₃O)Zr₂(PO₄)₃の格子定数精密化を行った結果、その格子定数a軸とc軸共に温度が上がるに従い収縮することから低熱膨張もしくは負の熱膨張を示す材料であると確認できた。

謝辞

本研究で用いた(NH₄)Zr₂(PO₄)₃は第一稀元素化学工業株式会社から供給を受けました。また、格子定数精密化の高温XRD測定および解析は、株式会社リガクのご支援を受けました。両社に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- Casciola, M., Costantino, U., Merlini, L., Andersen, I. G. K., and Andersen, E. K. (1988). Preparation, structural characterization and conductivity of LiZr₂(PO₄)₃. *Solid State Ionics*, Vol. 26, pp. 229-235.
- Cheng, Y., Wang, X. D. T., Jaenicke, S., and Chuah, G. K. (2018). Mechanochemistry-based synthesis of highly crystalline γ -zirconium phosphate for selective ion exchange. *Inorganic Chemistry*, Vol. 57, pp. 4370-4378.
- Clearfield, A., Roberts, B. D., and Subramanian, M. A. (1984). Preparation of (NH₄)Zr₂(PO₄)₃ and HZr₂(PO₄)₃. *Materials Research Bulletin*, Vol. 19, pp. 219-226.
- 長谷川禎告 (1985). リン酸ジルコニウムの基礎的性質. セラミックス, Vol. 20, pp. 1090-1095.
- 伊藤克彦・中山享 (2001). 種々のNASICON型リン酸ジルコニウムの合成. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 109, pp. 355-358.
- Itoh, K. and Nakayama, N. (2002). Immobilization of cesium by crystalline zirconium phosphate. *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 1701-1704.
- 宮武健治 (2005). 固体高分子形燃料電池—電解質膜の進展—。高分子, Vol. 54, pp. 866-969.
- 無機材質研究所 (1985). リン酸ジルコニウムに関する研究—4.骨格構造を持つリン酸ジルコニウムと関連化合物に関する研究. 無機材質研究所研究報告書, Vol. 43, pp. 31-47.
- Nakayama, S. and Itoh, K. (2003). Immobilization of strontium by crystalline zirconium phosphate. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1047-1052.
- Nakayama, S. (2021). Effects of preparation molar ratio on immobilization of Cs and Sr in (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ through heating in an aqueous solution. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 14, pp. 2464-2470.
- Ono, A. (1984). Preparation and properties of HZr₂P₃O₁₂ and related compounds. *Journal of Materials Science*, Vol. 19, pp. 2691-2695.
- Oota T. and Yamai, I. (1986). Thermal expansion behavior of NaZr₂(PO₄)₃ type compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 69, pp. 1-6.


-
- 太田敏孝・山井巖 (1987). 低熱膨張 $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ セラミックスの作製. 窯業協会誌, Vol. 95, pp. 531-537.
- Roy, R., Agrawal, D. K., Alamo, J., and Roy, R. A. (1984). A new structural family of near-zero expansion ceramics. *Materials Research Bulletin*, Vol. 19, pp. 471-77.
- Roy, R. and Agrawal, D.K. (1985). Composite route to "zero" expansion ceramics. *Journal of Materials Science*, Vol. 20, pp. 4617-4623.
- Stenina, I. A., Pinus, I. Y., Rebrov, A. I., and Yaroslavtsev, A. B. (2004). Lithium and hydrogen ions transport in materials with NASICON structure. *Solid State Ionics*, Vol. 175, pp. 445-449.
- Stenina, I. A., Kislitsyn, M. N., Lazoryak, B. I., and Yaroslavtsev, A. B. (2009). Phase transitions, structure and ion conductivity of zirconium hydrogen phosphates, $\text{H}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Y}$). *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, pp. 1608-1612.
- Subramanian, M. A., Roberts, B. D., and Clearfield, A. (1984). On the proton conductor $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. *Materials Research Bulletin*, Vol. 19, pp. 1471-1478.
- Woodcock, D. A., Lightfoot, P., and Ritter, C. (1998). Mechanism of low thermal expansion in the cation-ordered Nasicon structure. *Chemical Communications*, Vol. 1998, pp. 107-108.
- Voropaeva, D. Y., Moshareva, M. A., Il'in, A. B., Novikova, S. A., and Yaroslavtsev, A. B. (2016). Phase transitions and proton conductivity in hafnium hydrogen phosphate with the NASICON structure. *Mendeleev Communications*, Vol. 26, pp. 152-153.

受稿日：2025年10月12日
受理日：2025年11月17日
発行日：2025年12月25日

Copyright © 2025 Society for Science and Technology



This article is licensed under a Creative Commons [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International] license.

 <https://doi.org/10.11425/sst.14.139>