

Ba₂In₂O₅ 系酸化物の合成と導電性

倉持豪人・森 利之・山村 博・小林秀彦*・三田村 孝*

東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

*埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

Preparation and Conductivity of Ba₂In₂O₅ CeramicsHideto KURAMOCHI, Toshiyuki MORI, Hiroshi YAMAMURA,
Hidehiko KOBAYASHI* and Takashi MITAMURA*

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

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

[Received August 3, 1994; Accepted September 20, 1994]

Sintered bodies of (Ba, Pb)₂In₂O₅ were prepared by substituting A site of Ba₂In₂O₅ having a brownmillerite-related structure with Pb. Crystal structure and conductivity of sintered (Ba, Pb)₂In₂O₅ were investigated. The crystal structure of (Ba, Pb)₂In₂O₅ was governed by the Pb content, and changed from orthorhombic to cubic structure with an increase in Pb content. The temperature dependence of the conductivity of (Ba, Pb)₂In₂O₅ revealed that the order-disorder transition of oxygen vacancy disappears with an increase in Pb content, and that oxygen vacancies are disordered even at room temperature to have cubic structure. (Ba_{0.80}Pb_{0.09})₂In₂O₅ showed higher conductivity than Ba₂In₂O₅ in the temperature range of 673 to 1100 K. The results suggest that the changes in crystal structure and conductivity are due to the ionic polarization of Pb.

Key-words: Ba₂In₂O₅, Pb content, Brownmillerite structure, Oxygen vacancy, Order-disorder transition, Conductivity, Ionic polarization

1. 緒言

近年、ブラウンミラライト構造 (A₂B₂O₅) に代表されるペロブスカイト関連構造を有する酸化物の酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移と導電性の関係に関して数多く研究されている^{1)~6)}。例えば、このような酸化物の一つである酸素イオン導電体の Ba₂In₂O₅ については酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移が約1203 K に存在し、立方晶系ペロブスカイト構造の高温相の導電率は斜方晶系ブラウンミラライト構造の低温相のそれに比べて飛躍的に増大することが知られている⁴⁾。この現象は、結晶構造内の酸素イオン空孔の無秩序化による酸素イオンの移動度の向上として説明されている。

本研究では、このような酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移に起因する結晶中での酸素イオン空孔の存在形態の変化に注目し、まず陽イオンのイオン分極能が結晶中での酸素イオン空孔の存在形態に影響を及ぼすものと考えて、比較的分極能の高い Pb²⁺ イオン⁷⁾ を Ba₂In₂O₅ の Ba サイト (A サイト) に導入した (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体を作製し

て導電率の温度変化を測定し、結晶構造と結晶中の酸素イオン空孔の存在形態について調べた。また、Pb と比較的イオン半径が近く、かつ価数の等しい Sr を用いて (Ba, Sr)₂In₂O₅ 焼結体を作製し、その結晶構造及び導電率に及ぼす置換元素のイオン半径の影響を調べた。そして、Ba₂In₂O₅ 系酸化物の酸素イオン空孔の存在形態に着目した結晶構造のデザインを試みた。

2. 実験方法

2.1 焼結体の作製

出発原料には市販の Ba(NO₃)₂ 粉末 (キシダ化学製)、In₂O₃ 粉末 (キシダ化学製) 及び PbO 粉末 (三井金属製) を用いた。Ba(NO₃)₂ 粉末及び In₂O₃ 粉末を Ba₂In₂O₅ 組成となるように秤量し、ジルコニアボール及びエタノールを用いて24h 湿式混合した。混合粉末を十分に乾燥し、分級 (#32) した後、大気中で1473 K, 15h 仮焼して Ba₂In₂O₅ 粉末を合成した。この Ba₂In₂O₅ 粉末に所定の組成となるように In₂O₃ 粉末及び PbO 粉末を添加して24h 湿式混合した。この混合粉末を十分に乾燥し、分級 (#32) した後、一軸加圧 (49 MPa) で仮成形し、次いで CIP (196 MPa) 成形して成形体を作製した。この成形体を200 K/h の昇降温速度を用いて1373 K で2h 保持した後、更に1573 K で10h 焼成して (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体を作製した。この際の焼成操作は焼成時の PbO 成分の蒸発を抑制するため、同組成粉末を用いた PbO 雰囲気中で行った。また、Ba₂In₂O₅ 焼結体は合成した Ba₂In₂O₅ 粉末を同様に成形し、大気中、1573 K で10h 焼成して作製した。

(Ba, Sr)₂In₂O₅ 焼結体は次のようにして作製した。合成した Ba₂In₂O₅ 粉末に所定の組成となるように In₂O₃ 粉末及び SrCO₃ 粉末 (キシダ化学製) を添加して24h 湿式混合した。この混合粉末を十分に乾燥し、分級 (#32) した後、1273 K, 6h の熱処理で炭酸塩を熱分解した。得られた粉末を一軸加圧 (49 MPa) で仮成形し、次いで CIP (196 MPa) 成形して成形体を作製し、200 K/h の昇降温速度を用いて1573 K で10h 焼成して焼結体を作製した。

得られた焼結体の結晶相の同定及び Si を内部標準物質とした格子定数の測定には、X線回折試験 (Cu Kα, 40

kV, 30 mA) を用いた. (Ba, Pb)₂In₂O₅ 及び (Ba, Sr)₂In₂O₅ 焼結体の組成は ICP 発光分析により決定した.

2.2 導電率の測定

作製した焼結体を直径約10 mm, 厚さ約2 mm に加工した後, 両面に Pt ペーストを塗布し, 大気中, 1273 K で焼き付けて導電率測定用試料とした. この試料を測定セルに装着してベクトルインピーダンスメータ (YHP-4192A) を用い, 大気中, 673~1273 K の測定温度範囲で交流二端子法により作製した焼結体の導電率を測定した.

3. 結果と考察

3.1 (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の作製と結晶構造

表1及び図1に合成した Ba₂In₂O₅ 粉末を原料に用いて作製した (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の組成と X 線回折図をまとめて示す. なお, 同様に作製した Ba₂In₂O₅ 焼結体の結晶相は斜方晶系ブラウンミラーライト構造の単一相で, その格子定数は $a=1.678$ nm, $b=0.609$ nm, $c=0.588$ nm であった. この値は Goodenough ら⁸⁾ の $a=1.679$ nm, $b=0.608$ nm, $c=0.589$ nm とほぼ一致していた.

焼結体 A (Ba₂In₂O₅) 及び B ((Ba_{0.89}Pb_{0.02})₂In₂O₅) は斜方晶系ブラウンミラーライト構造の単一相であり, 焼結体 C ((Ba_{0.89}Pb_{0.08})₂In₂O₅) 及び D ((Ba_{0.80}Pb_{0.09})₂In₂O₅) は立方晶系ペロブスカイト構造のほぼ単一相であった. 各 (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の結晶構造は構造中の A サイトと

Table 1. Composition of (Ba, Pb)₂In₂O₅ Sintered Bodies

Sample	Composition
A	Ba ₂ In ₂ O ₅
B	(Ba _{0.89} Pb _{0.02}) ₂ In ₂ O ₅
C	(Ba _{0.89} Pb _{0.08}) ₂ In ₂ O ₅
D	(Ba _{0.80} Pb _{0.09}) ₂ In ₂ O ₅

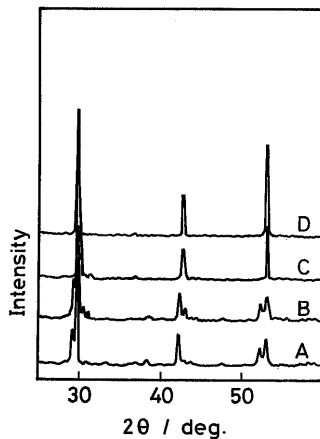


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Ba, Pb)₂In₂O₅ sintered bodies.

A: Ba₂In₂O₅, B: (Ba_{0.89}Pb_{0.02})₂In₂O₅,
C: (Ba_{0.89}Pb_{0.08})₂In₂O₅, D: (Ba_{0.80}Pb_{0.09})₂In₂O₅

B サイトの原子数比の影響をほとんど受けておらず, 焼結体中の Pb 置換量に影響されていることが分かった.

3.2 (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の導電性

図2に作製した各 (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の導電率の温度依存性を示す. 焼結体の導電率の温度依存性は室温での結晶構造が斜方晶系のグループ (焼結体 A 及び B) と立方晶系のグループ (焼結体 C 及び D) に大別された. 前者の焼結体 A 及び B の導電率の温度依存性に酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移が存在し, 導電率は転移点より高温側で顕著に高くなり, その転移温度は Pb で置換した焼結体 B の方がわずかに低温側へ移行していた. なお, 焼結体 A (Ba₂In₂O₅) の導電率の温度依存性は Goodenough ら⁸⁾ の結果と同様であった. 一方, 後者の焼結体 C 及び D の導電率の温度依存性には酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移は観察されず, これらの導電率は焼結体 A 及び B に現れる秩序-無秩序転移温度以上では Bi₂O₃ 系酸化物の場合と同様⁹⁾ に焼結体 A に比べてわずかに低下したが, 転移温度以下にあたる温度領域では著しく増大した.

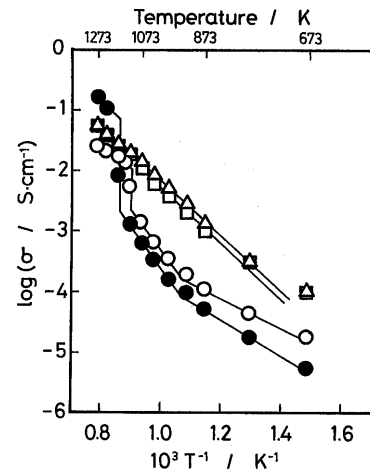


Fig. 2. Temperature dependence of the conductivity of (Ba, Pb)₂In₂O₅ sintered bodies.

●: Ba₂In₂O₅, ○: (Ba_{0.89}Pb_{0.02})₂In₂O₅,
△: (Ba_{0.89}Pb_{0.08})₂In₂O₅, □: (Ba_{0.80}Pb_{0.09})₂In₂O₅

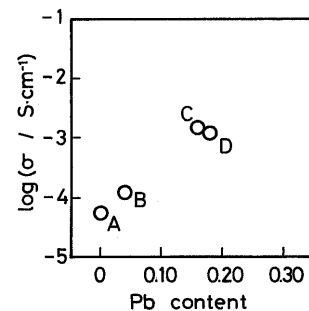


Fig. 3. Effect of Pb content on the conductivity of (Ba, Pb)₂In₂O₅ sintered bodies at 873 K.

A: Ba₂In₂O₅, B: (Ba_{0.89}Pb_{0.02})₂In₂O₅,
C: (Ba_{0.89}Pb_{0.08})₂In₂O₅, D: (Ba_{0.80}Pb_{0.09})₂In₂O₅

そこで、焼結体 A 及び B における酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移温度以下の 873 K での各焼結体の導電率と結晶構造に影響を与える Pb 置換量の関係を調べた。その結果を図 3 に示す。焼結体の導電率は Pb 置換量の増加と共に急激に増大した。この現象は、Pb 置換量の増加とともに導電率の温度依存性において酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移が消失することと室温での結晶構造が斜方晶系から立方晶系へ変化することを考慮すると、構造的な歪が小さくなり酸素イオンの 3 次元等方拡散が大きくなることによって、酸素イオン空孔の無秩序化が低温で生じたためである。

このように考えると、結晶構造中の単位格子体積の変化も予想される。図 4 に Pb 置換量と格子体積の関係を示す。なお、立方晶系構造の格子体積は含まれる分子数を斜方晶系構造の単位格子に含まれる分子数と同数になるようにして算出した。Ba₂In₂O₅ の格子定数から求めた格子体積と比較すると、Pb 置換量の増加とともに格子体積は増大していた。Pb²⁺ と Ba²⁺ のイオン半径の大小関係は結晶構造中の A サイトを 10 配位と仮定すると、Ba²⁺ よりも Pb²⁺ の方が小さいにもかかわらず、Pb で置換することにより結晶系の斜方晶系から立方晶系への変化に伴って図 4 に示したように格子体積は大きくなっている。この格子体積の膨張により結晶格子の歪が小さくなり酸素イオン空孔が無秩序化するために、Pb 置換量の増加とともに焼結体の導電率は増大すると推察される。

以上のことから、(Ba, Pb)₂In₂O₅ 中の Pb の役割は結晶構造の斜方晶系から立方晶系への変化を促進して格子体積を膨張させ、酸素イオン空孔が無秩序化することであり、(Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の低温からの高導電率化に寄与しているものと考えられる。

3.3 Pb のイオン分極能

(Ba, Pb)₂In₂O₅ 結晶構造中の A 及び B サイト原子のイオン半径比 A/B に着目して、Pb と原子価が等しく、結晶構造中の A サイトに 10 配位を仮定したときのイオン半径が Pb²⁺ と比較的近い Sr²⁺ を用いて (Ba, Sr)₂In₂O₅ 焼結体を作製した。この焼結体と (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体

の導電率の温度依存性を比較することにより、(Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の導電率に与えている Pb のイオン分極能の影響を定性的に検討した。

作製した (Ba, Sr)₂In₂O₅ 焼結体の組成及び X 線回折図を表 2 及び図 5 に示す。比較のために、置換量の等しい (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の結果も併記した。置換量の少ない焼結体 B 及び E (図 5 (1)) は斜方晶系ブラウンミラーライト構造の単一相であったが、置換量の多い焼結体 D 及び F (図 5 (2)) は Pb 置換では立方晶系ブラウンミラーライト構造の単一相であり、Sr 置換では置換量の少ない場合と同様に斜方晶系ブラウンミラーライト構造の単一相であった。また、表 2 に示したように Pb 及び Sr の置換量を同じにした場合の A/B 値は一致しているので、イオン半径の違いに起因する両者の格子歪は同程度と考えられる。しかし、置換量に伴う格子体積変化は Pb 置換の場合には置換量の増加とともに膨張したが、Sr 置換の場合には逆に置換量の増加とともに収縮した。このことから、Pb の分極能は格子を膨張させる効果があることが分かった。

次に、(Ba, Sr)₂In₂O₅ 焼結体の導電率の温度依存性を調べ、置換量の等しい (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体と比較した。その結果を図 6 に示す。置換量の少ない焼結体 B 及び E の導電率の温度依存性には Ba₂In₂O₅ 焼結体の場合と同様

Table 2. Composition and Ratio (A/B) of Ionic Radius of (Ba, M)₂In₂O₅ (M: Pb, Sr) Sintered Bodies

Sample	Composition	A/B
A	Ba ₂ In ₂ O ₅	1.92
B	(Ba _{0.89} Pb _{0.02}) ₂ In ₂ O ₅	1.92
E	(Ba _{0.89} Sr _{0.02}) ₂ In ₂ O ₅	1.92
D	(Ba _{0.80} Pb _{0.09}) ₂ In ₂ O ₅	1.90
F	(Ba _{0.80} Sr _{0.09}) ₂ In ₂ O ₅	1.90

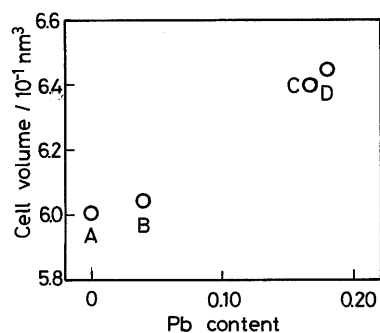


Fig. 4. Effect of Pb content on the cell volume of (Ba, Pb)₂In₂O₅ sintered bodies.

A: Ba₂In₂O₅, B: (Ba_{0.89}Pb_{0.02})₂In₂O₅,
C: (Ba_{0.89}Pb_{0.08})₂In₂O₅, D: (Ba_{0.80}Pb_{0.09})₂In₂O₅

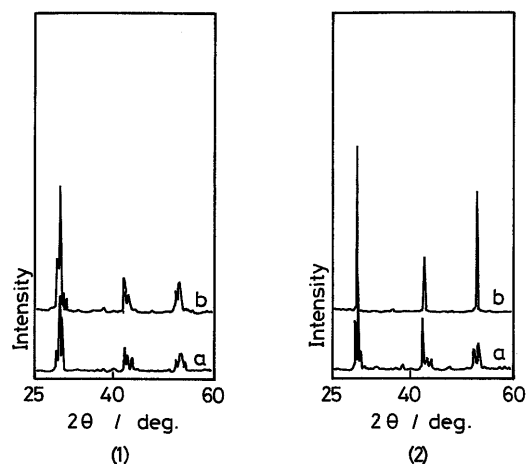


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (Ba, M)₂In₂O₅ (M: Pb, Sr) sintered bodies.

(1) (Ba_{0.89}M_{0.02})₂In₂O₅, M=a: Sr, b: Pb
(2) (Ba_{0.80}M_{0.09})₂In₂O₅, M=a: Sr, b: Pb

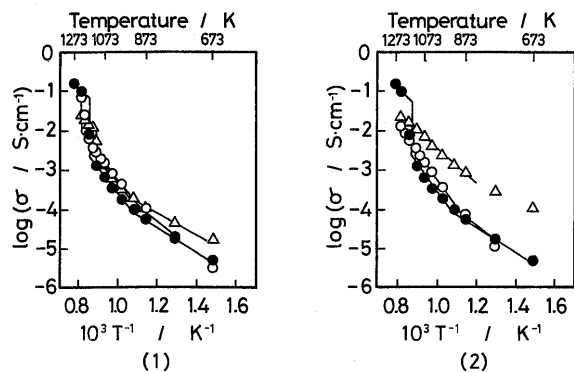


Fig. 6. Temperature dependence of the conductivity of (Ba, M)₂In₂O₅ (M: Pb, Sr) sintered bodies.

- (1) (Ba_{0.89}M_{0.02})₂In₂O₅, M = ○: Sr, △: Pb
 (2) (Ba_{0.80}M_{0.09})₂In₂O₅, M = ○: Sr, △: Pb
 ●: Ba₂In₂O₅

に酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移が観察された (図 6 (1)). 置換量の多い場合 (図 6 (2)), Sr 置換の焼結体 F では転移は観察されず, 低温領域の導電率も焼結体 A と同様に低かったが, Pb 置換の焼結体 D では転移は同様に観察されないものの, 導電率は低温領域で著しく増大した.

以上のことから, (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の高導電率に及ぼす Pb のイオン分極能の影響は次のようにまとめられる.

Pb の置換による (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の低温からの高導電率化は, Ba²⁺ と Pb²⁺ のイオン半径の違いに起因するのではなく, Pb²⁺ のイオン分極能により, 斜方晶系から立方晶系へ格子体積の膨張を伴いながら構造変化するために, 室温での酸素イオン空孔の無秩序化が容易となることに起因している.

4. 結 言

ブラウンミラーライト構造の Ba₂In₂O₅ の A サイトを部分的に Pb で置換し, その結晶構造及び導電性に与える Pb の影響について調べた. その結果, 以下の知見を得た.

(1) (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の結晶構造は Pb 置換量に支配されており, Pb 置換量の増加は斜方晶系から立方晶系への構造変化を促進した.

(2) (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の格子体積は Pb 置換量の増加とともに膨張し, 室温での酸素イオン空孔の無秩序化を容易にするために, 結果として (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体は低温側から高い導電率を示した.

(3) (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体における Pb²⁺ のイオン分極能は, (Ba, Sr)₂In₂O₅ 焼結体の結果と比較することにより, 斜方晶系から立方晶系への構造変化の促進に伴う格子体積の増大と酸素イオン空孔の無秩序化を生じさせ, (Ba, Pb)₂In₂O₅ 焼結体の低温からの高導電率化を達成させた.

(1994年7月第10回日本セラミックス協会関東支部研究発表会発表)

文 献

- 1) D. M. Smyth, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 329-57 (1985).
- 2) 荒井弘通, *セラミックス*, **27**, 100-04 (1992).
- 3) B. C. H. Steele, *Mater. Sci. Eng.*, **B13**, 79-87 (1992).
- 4) J. B. Goodenough and Y. S. Zhen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **210**, 287-301 (1991).
- 5) T. Mitamura, H. Ogino, H. Kobayashi, T. Mori and H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2127-28 (1993).
- 6) 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. Japan*, **102**, 583-86 (1994).
- 7) 水谷惟恭, 石沢伸夫, "セラミックデータブック1985", セラミックデータブック編集委員会編, 工業製品技術協会 (1985) pp. 42-56.
- 8) J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz and Y. S. Zhen, *Solid State Ionics*, **44**, 21-31 (1990).
- 9) 例えば, T. Takahashi, H. Iwahara and T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1563-69 (1977).