

# BaCO<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末 (M : La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) から反応焼結により合成した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の秩序-無秩序転移

小林秀彦・荻野博幸・中村和正・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

## Order-Disorder Transition of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Bodies (M : La, Nd, Sm, Gd, Ho or Y) Synthesized by Sintering of BaCO<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixtures

Hidehiko KOBAYASHI, Hiroyuki OGINO, Kazumasa NAKAMURA, Toshiyuki MORI\*, Hiroshi YAMAMURA\* and Takashi MITAMURA

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

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

[Received January 14, 1994; Accepted March 16, 1994]

Sintered bodies of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M : La, Nd, Sm, Gd, Ho or Y) with CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-related structure were synthesized by sintering BaCO<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures. The temperature dependence of oxygen ionic conductivity and the relationship between the ionic radius of M<sup>3+</sup> ions in B sites and the crystal structure of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were investigated. The ionic conductivity type in BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was divided into two groups; (a) BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with order-disorder transition and (b) BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> without the transition. There were vacant spaces in the crystal structure of BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with order-disorder transition due to the distortion in the *a*-axis direction of an oxygen octahedron. By assuming that the vacant space is an oxygen vacancy, the ionic conductivity in BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has been explained with a model of the order-disorder transition for oxygen vacancies without significant shifting of cations in the crystal lattice.

**Key-words :** BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M : La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y), CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure, Oxygen vacancy, Order-disorder transition, Ionic conductivity, Solid electrolyte

### 1. 緒 言

近年、ブラウンミラーライト構造に代表されるペロプスカイト関連構造を有する酸化物中の酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移が注目されている<sup>1)~4)</sup>。著者らは、各種ペロプスカイト関連構造を有するBa-M-O系酸化物であるBaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ba<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びBa<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の秩序-無秩序転移温度がBサイトに位置するカチオン(M<sup>3+</sup>)半径の増大に伴って低下することを明らかにした<sup>5)</sup>。これらのBa-M-O系酸化物の中でも転移温度が顕著に低いBa<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の結晶構造<sup>6)</sup>及びCaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>構造<sup>7)</sup>を有するBaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>構造中には、ブラウンミラーライト構造に見られるような酸素イオン欠損タイプの典型であるBサイトのカチオンを中心とする酸素の四面体は存在しない。したがって、前述した転移現象をブラウンミラーライト構造の場合と同様に酸素の四面体の存在による酸素イオン空孔を用いて説明することはできない。

MaisterとLopato<sup>8)</sup>はCaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>構造を有するBaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びBaLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Ln:ランタノイド)を固相法により合成し、それらの密度、融点あるいは分解温度、格子定数等の物理的性質を詳細に調査している。しかしながら、これら一連の化合物の導電特性に関する報告はない。

そこで本研究では、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>構造を有するBaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同じ結晶構造を持つBaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M:La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y)中のBサイトのカチオン(M<sup>3+</sup>)を中心とする酸素の八面体の形状とカチオン(M<sup>3+</sup>)半径に着目し、まず反応焼結により単一相焼結体を合成してその酸素イオン導電率の温度変化を測定した。また、Bサイトに位置するカチオン(M<sup>3+</sup>)の半径と結晶構造の関連をリートベルト解析法を用いて定性的に調べた。そして、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>構造を有するBaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の秩序-無秩序転移に伴う構造相転移について考察した。

### 2. 実験方法

出発原料には市販粉末(純度:99.9%)のBaCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。各粉末を所定比に秤量して調整した粉末をプラスチック製ポットとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ボールを用いたボールミルでエタノールを溶媒として24h湿式混合した後、十分に乾燥させた。各混合粉末を一軸加圧(98MPa)成形した後、Arガス流通下において室温~1173Kまで20K/min, 1173Kから1573Kあるいは1673Kまで4K/minで昇温させて4h保持して焼結体を作製した。

結晶相の同定及びSi(純度:99.9%)を外部標準物質とした格子定数の測定は、作製した焼結体を十分に粉砕して粉末X線回折試験(CuK $\alpha$ , 40kV, 30mA)により行った。一部の試料については、リートベルト解析プログラム(RIETAN<sup>9)</sup>)を用いて結晶構造パラメーターを精密化した。この際には $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ の範囲の粉末X線回折パターン(CuK $\alpha$ , 45kV, 300mA)を用い、表1に示すCaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の原子座標<sup>7)</sup>を初期値とした。また、四つの同価位置の酸素の熱振動パラメーターは同じ値となるようにし

Table 1. Crystal Data and Atomic Parameter of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>7)</sup>

D<sub>2h</sub><sup>22</sup> - Pnam, a=0.9230nm, b=1.0705nm, c=0.3024nm, Z=4  
 site: 4c : x, y, 1/4; -x, -y, 3/4; 1/2-x, 1/2+y, 3/4  
 ;1/2+x, 1/2-y, 1/4

atom	x	y
Ca	0.756	0.654
Fe(1)	0.433	0.610
Fe(2)	0.420	0.108
O (1)	0.208	0.162
O (2)	0.115	0.477
O (3)	0.521	0.784
O (4)	0.419	0.424

た。

作製した焼結体のイオン導電率は、厚さ約 2 mm の焼結体の両面に Pt ペーストを塗布して Ar ガス流通下で 1123 K, 15 min 焼き付けた後、赤外加熱炉を用いて Ar ガス流通下、473~1173 K の温度範囲で交流二端子法 (周波数: 1 kHz) により測定した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 反応焼結による BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) の合成

CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 構造を有する BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) の単一相焼結体の合成条件を反応焼結を用いて調べた。この際には、Ba<sub>3</sub>M<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相が生成しないように Maister と Lopato の BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の分解温度<sup>8)</sup>を参考にし、また合成時の降温過程で BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が大気中の水分により分解するのを防ぐため、合成雰囲気は Ar ガス流通下とした。

図 1 に合成した単一相の BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) 焼結体の X 線回折パターンをまとめて示す。La 以外の BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の単一相焼結体は化学量論組成の混合粉末を用いて 1573 K で 4h の反応焼結により合成できた。BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の表面にはトレース程度の Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が同定されたが、ほぼ単一相であった。これに対して、BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

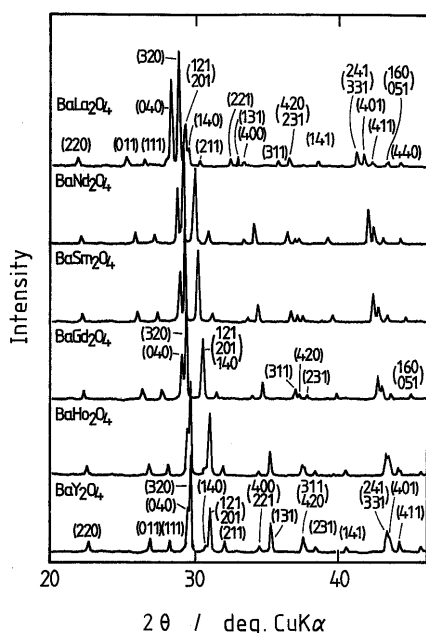


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) synthesized by reaction sintering.

焼結体の合成では合成時に BaO の揮発が著しく、化学量論組成よりも過剰量の BaCO<sub>3</sub> を必要とするため、Ba/La 原子比=1 の混合粉末を用いて 1673 K で 4h 反応焼結させることによって単一相とした<sup>5)</sup>。

合成した各単一相焼結体の X 線回折パターンは、図 1 に示したように斜方晶系の CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 構造として指数付けでき、合成した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の格子定数は Maister と Lopato の結果<sup>8)</sup> とほぼ一致していた。

#### 3.2 BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の酸素イオン導電率の温度依存性

合成した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) 焼結体の酸素イオン導電率の温度依存性を調べ、その導電特性に及ぼす B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の影響を検討した。

図 2 に BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) 焼結体のイオン導電率の温度依存性をまとめて示す。測定した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の導電特性は B サイトのカチオン種により、秩序-無秩序転移を伴う BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体と転移を伴わない BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体のグループに大別された。特に、秩序-無秩序転移を伴わないグループの導電率は 1073 K でも 10<sup>-3</sup> S/m 程度と顕著に低かった。

表 2 に BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の転移温度及び転移前後のイオン導電率の活性化エネルギーと BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体のイオン導電率の

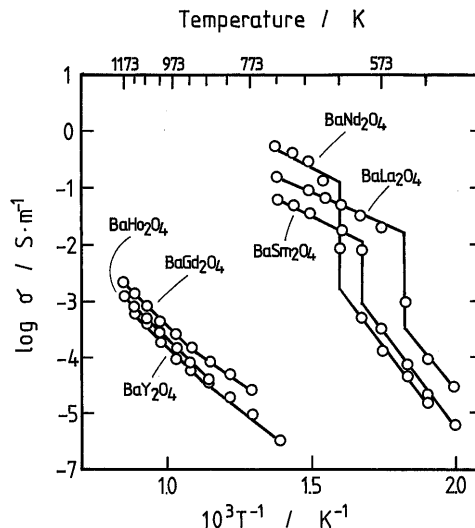


Fig. 2. Temperature-dependence of the conductivity of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) sintered bodies.

Table 2. Activation Energies of Conductivity and Transition Temperatures of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y)

	Activation energy (kJ/mol)		Transition temperature (K)
	before transition	after transition	
BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	122	54	543
BaNd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	133	49	623
BaSm <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	138	53	603
BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99	—	—
BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	107	—	—
BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	87	—	—

活性化エネルギーをまとめて示す。BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の転移温度は543~623 K の範囲にあり、転移前後の導電率の活性化エネルギーは122~138 kJ/mol と49~54 kJ/mol で、ブラウンミラーライト構造を有する Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の転移前後の活性化エネルギーの132 kJ/mol<sup>5)</sup> と59 kJ/mol<sup>5)</sup> とほぼ一致していた。一方、転移を伴わない BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の導電率の活性化エネルギーは87~107 kJ/mol であった。

### 3.3 BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造に及ぼすカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の影響

合成した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) の格子定数 (*a*, *b*, *c* 軸) を用い、BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の格子定数を基準にした場合の BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の格子定数の変化率と B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の関係を調べた。その結果を図 3 に示す。なお、図中には Maister と Lopato の BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と BaLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ln: ランタノイド) の格子定数<sup>8)</sup> から同様に算出した値も示した。BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の B サイトに位置するカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の増大に伴って *b* 軸と *c* 軸の格子定数の変化率はほぼ直線的に増加しているが、*a* 軸の格子定数の変化率は Sm<sup>3+</sup> のイオン半径付近に変曲点を有することから、BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造は *a* 軸方向の変位を内在していると考えられる。この B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径と格子定数の変化率の関係は、3.2 節に既述した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の導電特性のカチオン (M<sup>3+</sup>) 種によるグループ分けと一致していた。

そこで、合成した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) の結晶構造に及ぼすカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の影響を明らかにするために、リートベルト解析法を用いて BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造を精密化した<sup>9)</sup>。表 3 に精密化した構造パラメーターを示す。なお、席占有率は各同価位置 (Ba, M(1), M(2), O(1), O(2),

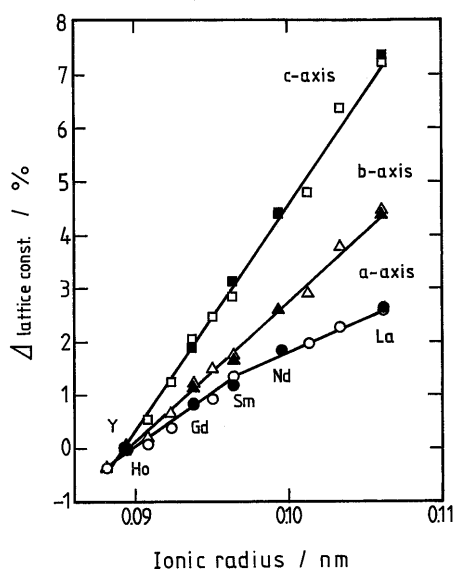


Fig. 3. Relationship between the changing rate in lattice constant of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) and the ionic radius of M<sup>3+</sup> ion.

●, ▲, ■: experimental data,  
○, △, □: reference data.<sup>8)</sup>

Table 3. Structural Parameters and Lattice Constants by X-ray Rietveld Refinement for BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Nd, Sm, Gd, Y) The Number in Parenthesis is e.s.d.'s. referred to Last Digit

BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
a=1.03936(1)nm, b=1.21142(2)nm, c=0.344996(5)nm					
atom	site	x	y	z	B(10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup> )
Ba		0.7523(5)	0.6486(4)		0.6(1)
Y(1)		0.4260(7)	0.6114(4)		0.5(2)
Y(2)		0.4221(7)	0.1093(5)		0.5(2)
O(1)	4c	0.205(3)	0.164(4)	0.25	0.1(7)
O(2)		0.115(4)	0.486(4)		0.1(7)
O(3)		0.525(5)	0.790(3)		0.1(7)
O(4)		0.427(4)	0.425(3)		0.1(7)

R<sub>WP</sub>=10.14%, R<sub>F</sub>=7.81%, R<sub>B</sub>=3.10%, R<sub>I</sub>=4.38%, R<sub>F</sub>=2.08%

BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
a=1.04857(2)nm, b=1.22610(2)nm, c=0.351420(6)nm					
atom	site	x	y	z	B(10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup> )
Ba		0.7507(8)	0.6488(7)		0.9(2)
Gd(1)		0.4235(8)	0.6122(6)		1.3(2)
Gd(2)		0.4223(8)	0.1100(6)		0.7(2)
O(1)	4c	0.207(3)	0.162(4)	0.25	0.8(11)
O(2)		0.117(5)	0.487(5)		0.8(11)
O(3)		0.529(6)	0.786(5)		0.8(11)
O(4)		0.426(6)	0.423(4)		0.8(11)

R<sub>WP</sub>=9.53%, R<sub>F</sub>=7.28%, R<sub>B</sub>=3.96%, R<sub>I</sub>=3.96%, R<sub>F</sub>=3.36%

BaSm <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
a=1.05124(2)nm, b=1.23307(3)nm, c=0.355960(7)nm					
atom	site	x	y	z	B(10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup> )
Ba		0.7505(10)	0.6479(9)		0.5(2)
Sm(1)		0.4225(10)	0.6121(7)		0.6(3)
Sm(2)		0.4220(10)	0.1110(7)		0.2(3)
O(1)	4c	0.204(7)	0.171(6)	0.25	0.3(14)
O(2)		0.120(7)	0.488(7)		0.3(14)
O(3)		0.527(8)	0.784(6)		0.3(14)
O(4)		0.442(8)	0.427(6)		0.3(14)

R<sub>WP</sub>=10.76%, R<sub>F</sub>=8.52%, R<sub>B</sub>=4.34%, R<sub>I</sub>=7.44%, R<sub>F</sub>=5.32%

BaNd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
a=1.05863(3)nm, b=1.24408(4)nm, c=0.360250(9)nm					
atom	site	x	y	z	B(10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup> )
Ba		0.7499(10)	0.6467(8)		0.7(2)
Nd(1)		0.4194(11)	0.6126(7)		1.4(3)
Nd(2)		0.4235(11)	0.1128(7)		0.4(3)
O(1)	4c	0.205(7)	0.169(6)	0.25	0.6(14)
O(2)		0.121(6)	0.484(6)		0.6(14)
O(3)		0.524(8)	0.788(6)		0.6(14)
O(4)		0.446(8)	0.415(6)		0.6(14)

R<sub>WP</sub>=10.07%, R<sub>F</sub>=7.81%, R<sub>B</sub>=3.99%, R<sub>I</sub>=6.42%, R<sub>F</sub>=4.80%

O(3), O(4))に対してすべて1とした。また、図 4 に精密化した構造パラメーターを用いた BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の *c* 軸方向から投影した結晶構造を示す。CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 構造は稜を共有した二つの八面体を基本単位とする網目構造であり、BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造は BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> あるいは BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造に比べて、表 3 に示した O(4) 位置の酸素イオンの *a* 軸方向の変位により B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) を中心とする酸素の八面体の一部に歪を有している。この BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の八面体の歪は、O(3)-M(1)-O(4) の結合角を用いて計算すると BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では147°程度、BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では154°程度であり、BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造より4.5%程度増加していた。この歪により BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造中には空隙が導入される。すなわち、酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移を伴う BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の高い酸素イオン導電率は、八面体の *a* 軸方向の歪で生成した空隙と密

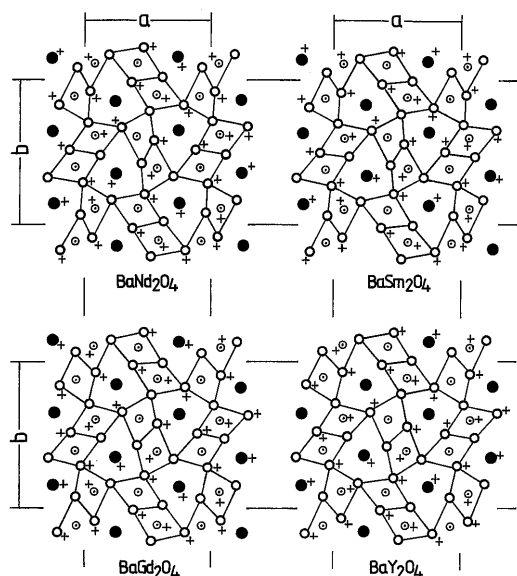


Fig. 4. Projection on the (001) plane of the crystal structure of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Nd, Sm, Gd, Y) by X-ray Rietveld refinement. All atoms are located the planes  $z=1/4$  or  $3/4$ .

●: Ba, ○: O, ⊙: M

接に関係していることになる。

### 3.4 BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移モデル

CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 構造中にはブラウンミラーライト構造に見られる典型的な酸素イオン空孔は存在しないが、3.3節に既述したように、BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の増大により BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造中には、酸素の八面体の *a* 軸方向の歪に伴う空隙が存在する。この空隙 (サイト) に酸素イオンが存在できると仮定すると、このサイトは酸素イオン空孔と見なせるため、結晶格子のカチオンの大きな移動を伴わない酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移を考えることができる。一例として、図 5 に BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造中に存在する空隙 (酸素イオン空孔) を破線の丸印で示す。単位格子中の 20 個のサイトに対して、16 個の酸素イオンは転移前では規則 (秩序) 的に存在しているが、転移後では不規則 (無秩序) 化する。この秩序-無秩序転移により BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の酸素イオン導電率は温度に対して不連続性を示すことになる。したがって、図 2 に示した BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体のイオン導電率の温度依存性は酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移を用いることで説明でき、この際の転移温度は低くなる。

以上をまとめると、提案した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移モデルは、BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 構造中の B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の増大により酸素イオンで構成される八面体の *a* 軸方向の歪で導入される空隙を取り扱っている。

BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の導電機構は、ブラウンミラーライト構造における四面体の存在による空隙 (酸素イオン空孔) と同様に、結晶構造内に八面体の歪による空隙を考えることにより酸素イオン空孔を利用した秩序-無秩序転移を伴う酸素イオン導電機構であると推察される。

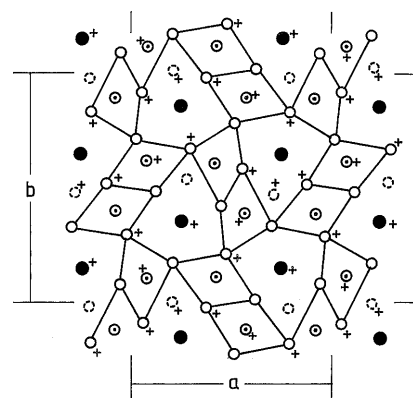


Fig. 5. Location of oxygen vacancies in the structure of BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

●: Ba, ○: O, ⊙: Nd, ⊗: oxygen vacancy.

## 4. 結 言

反応焼結により CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 構造を有する BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y) の単一相焼結体を合成し、その酸素イオン導電率の温度依存性及び結晶構造と B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の関係を調べ、次のような知見を得た。

(1) 合成した BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の酸素イオン導電特性はカチオン (M<sup>3+</sup>) 種により、秩序-無秩序転移を伴う BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体と転移を伴わない BaGd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体のグループに大別された。

(2) BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の B サイトのカチオン (M<sup>3+</sup>) 半径の増大に伴って *b* 軸と *c* 軸の格子定数の変化率はほぼ直線的に増加したが、*a* 軸の格子定数の変化率は Sm<sup>3+</sup> のイオン半径に相当するところに変曲点を持っていた。

(3) 秩序-無秩序転移を有する BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造中には、酸素イオンで構成される八面体の *a* 軸方向の歪に起因する空隙が存在していた。

(4) BaLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び BaSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体の酸素イオン導電率の温度依存性は、結晶構造中の八面体の *a* 軸方向の歪に伴う空隙 (サイト) に酸素イオンが存在できる (酸素イオン空孔) と仮定すると、結晶格子のカチオンの大きな移動を伴わない低温での酸素イオン空孔の秩序-無秩序転移モデルにより説明できる。

## 文 献

- 1) B. C. H. Steele, *Mater. Sci. Eng.*, B13, 79-87 (1992).
- 2) 荒井弘通, セラミックス, 27, 100-04 (1992).
- 3) D. M. Smith, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15, 329-57 (1985).
- 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) Hk. Muller-Buschbaum and O. Sohrandt, *J. Alloy. Comp.*, 191, 151-54 (1993).
- 7) B. F. Decker and J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.*, 10, 332-37 (1957).
- 8) N. M. Maister and I. M. Lopato, *Inorg. Mater.*, 9, 57-60 (1973).
- 9) 泉 富士夫, 日本結晶学会誌, 27, 23-31 (1985).