

解 説

酸化物材料の酸素欠損配列の規則・不規則転移
—熱分析による解析

橋本 拓也

日本大学 文理学部 物理学科

(受取日：2014年2月12日，受理日：2014年3月20日)

**Order-Disorder Transition of Arrangement of Oxide Ion Vacancy in
Oxide Materials – Investigation with Thermal Analyses**

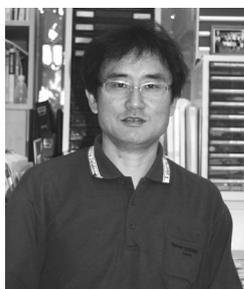
Takuya Hashimoto

^a Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received Feb. 12, 2014; Accepted Mar. 20, 2014)

One of the promising methods to develop new oxide ion conductor is changing ordered oxide ion vacancy in oxide material into random one. It was reported that ordered oxide ion vacancy in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ changed to disorder one at the structural phase transition at about 910 °C and 850 °C, respectively. In this report, thermal analyses of the order-disorder phase transition have been summarized. It has been clarified that enough enthalpy is absorbed at the structural phase transition of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ to make the ordered oxide ion vacancy arrangement completely random. It has also been revealed that the phase transition of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ involves not only order-disorder transition of oxide ion vacancy arrangement but also uptake of oxygen from gas phase, resulting in generation of cubic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ at higher temperature than the phase transition temperature. The higher stability of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ than $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ at high temperature despite of higher oxidation state of Fe can be attributed to larger heat absorption accompanied with order-disorder transition than heat generation due to oxidation of Fe.

Keywords: order-disorder transition, oxide ion vacancy, differential scanning calorimetry, TG-DTA, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$



橋本 拓也
Takuya Hashimoto
E-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

酸化物イオン導電性酸化物はガスセンサー、水蒸気電気分解、燃料電池など様々な用途に用いられている。現在、最も普及している酸化物イオン導電性酸化物はイットリア安定化ジルコニア (YSZ) である。本物質は蛍石型構造をとる酸化ジルコニウム (ZrO₂) の Zr⁴⁺サイトに Y³⁺を部分置換して構造相転移を制御、機械的な安定性を向上させるとともに酸素欠損を導入したものである。酸素欠損はランダムに配列し、800 °C 以上の高温では O²⁻イオンが欠損間をホッピング、酸化物イオン導電が発現するものと説明されている。

YSZ は機械的強度が高い、電極材料との化学的相互作用が小さいなどのメリットはあるが、十分な酸化物イオン導電を発現させるためには 800 °C 以上の高温が必要であるとのデメリットもある。そこで全く新しい酸化物イオン導電体を探索する試みがなされてきた。ペロブスカイト構造をとる La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} (LSGM) はその一例¹⁾である。本物質も YSZ と同じく異価カチオンの置換、この場合は La³⁺サイトに Sr²⁺、Ga³⁺サイトに Mg²⁺を部分置換して酸素欠損を導入したものである。本物質を電解質に用いた燃料電池は 600 °C で作動することが確認されている。²⁾

さて酸化物イオン導電率をさらに向上させるためには、酸素欠損量を増大させ、それらをランダムに配列させることが有効である。しかしながら YSZ や LSGM では異価カチオンの部分置換によって酸素欠損を導入しているため、欠損量はカチオンの固溶限による制約を受ける。汎用の YSZ では Y の量は多くて 10 mol% であるため、酸素欠損量 δ は 0.05 と全酸素量の 2.5 % である。また LSGM の場合、Sr および Mg の固溶量は多くて 0.2 であるため、δ は 0.2 と全酸素量の 6.6 % 程度となる。これ以上異価カチオンを部分置換しようとする、第 2 相の析出や酸素欠損の会合がおこり、イオン導電率の低下を招く。従って酸素欠損量を大幅に増大させるためにはカチオンの部分置換以外の手法を確立する必要がある。

一般式 A₂B₂O₅ で表されるブラウンミラライト構造はペロブスカイト構造 2 分子、A₂B₂O₆ の酸化物イオンを規則的に抜いたものと説明することが出来る。ペロブスカイト構造の酸化物イオンの 16 % 以上を抜いたことになり、この値は YSZ や LSGM より遥かに大きい。しかしながら本構造を取る物質で高い酸化物イオン導電を示すものはない。これは酸素欠損がトンネル状に規則配列しているためであり、不規則配列化を実現することができれば高い酸化物イオン導電が発現することが期待されていた。

実際にブラウンミラライト構造をとる Ba₂In₂O₅ は室温～約 910 °C では低かった電気伝導率が 910 °C では不連続に増大して YSZ 以上の電気伝導率を示すこと、³⁾ 熱膨張測定より本物質が約 910 °C で一次相転移に基づく不連続な体積収縮を示すこと^{4,5)} が報告されている。さらに高温 X 線回折測定の結果より、910 °C 以上では結晶構造対称性が上がり立方晶に近くなること^{5,6)} が報告され、910 °C より高温側では酸素欠損が不規則に配列し、酸化物イオン導電体となることが示されている。本誌でも Ba₂In₂O₅ の構造相転移および相転移が物性に与える影響について、筆者が簡単に報告した。⁷⁾ しかしながら本相転移におけるエンタルピー変化、エンタルピー変化を実測し、熱測定の立場から酸素欠損の規則—不規則転移を論じた研究は少ない。高温での比熱測定の結果⁸⁾ が後述の通り報告されてはいるものの、データ測定間隔が粗く熱力学的な使用に耐えるデータではない。

本解説では Ba_{2-x}Sr_xIn₂O₅ の構造相転移のエンタルピー・

エンタルピー変化 (ΔH, ΔS) を走査型熱量計 (DSC) を用いて評価、酸素欠損の規則—不規則転移で説明可能か否かを簡単な熱力学的な考察より判定した結果⁹⁾を報告する。

また筆者のグループはブラウンミラライト構造とは異なる結晶構造をとるが、Ba₂In₂O₅ と同じく酸素欠損が規則配列した Ba₂Fe₂O₅ についても高温で類似の相転移があることを発見した。^{10,11)} 本相転移は高温側で酸素を吸収、Fe が酸化され価数が上昇するという特殊なものである。DSC および熱天秤 (TG) を様々な酸素分圧 (P(O₂)) 下で実施して本相転移の ΔH および酸素吸収量を評価し、本相転移が酸素欠損の規則—不規則変化で説明可能か、および高温で Fe が酸化されることに矛盾がないか否かの評価も実施した。

2. 熱分析による Ba_{2-x}Sr_xIn₂O₅ の相転移の解析

筆者らは Ba₂In₂O₅ の Ba サイトに Sr を部分置換した Ba_{2-x}Sr_xIn₂O₅ について x = 0.0~0.6 までブラウンミラライト構造単相が合成可能であることを示した。Fig.1 に Ba_{2-x}Sr_xIn₂O₅ (x = 0.0, 0.2, 0.4) の DSC 曲線を示す。⁹⁾ Ba₂In₂O₅ の DSC 曲線には ~910 °C で吸熱ピーク、1070 °C でベースラインシフトが観測される。前者は一次相転移、後者は二次相転移の存在を示しており、一次相転移温度より高温ではブラウンミラライト相から擬立方晶となることが高温 X 線回折の結果から示されている。また擬立方晶はブラウンミラライト相より 1~1.5 桁高い電気伝導を示しており、酸素欠損が不規則配列して酸化物イオン導電特性が向上したことが示唆されていた。³⁾

本相転移の熱力学量については筆者らの DSC 測定以外にも Prasanna と Navrotsky による高温比熱測定の結果⁸⁾が報告されており、ΔH および ΔS として 1.3 kJ/mol および 1.1 J/mol·K という値が報告されている。しかしながらブラウンミラライト相では X_A = 5/6 の酸化物イオンと X_B = 1/6 の酸素欠損が規則配列しており、これが完全に不規則となるために必要な配置エンタルピーは

$$-R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) = 3.74 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \quad (1)$$

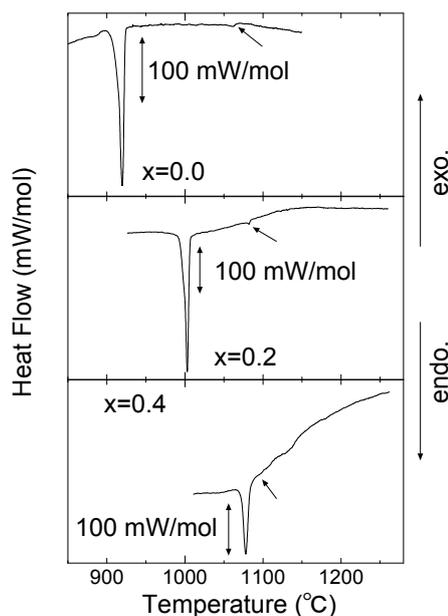


Fig.1 DSC curves of Ba_{2-x}Sr_xIn₂O₅ with x = 0.0, 0.2 and 0.4. Endothermic peaks were clearly observed. Arrow indicates base-line shift corresponding to the second order phase transition.⁹⁾

配置エンタルピーは(1)の値に相転移温度をかけて 4.42 kJ/mol となる。従って Prasanna と Navrotsky の報告した値では酸素欠損配列は不規則化しないことになってしまう。彼らは比熱測定結果を温度で積分することにより ΔH を算出しているが、測定温度間隔が明らかに粗く、 ΔH を過小評価しているものと考えられる。Fig.1 のピーク面積から ΔH を算出したところ、11.9 kJ/mol となり、酸素欠損配列を完全に不規則にするのに十分なエンタルピーが入っていることが判明した。

Fig.1 には Sr を部分置換した試料の DSC 曲線も示す。Sr 量の増大に伴い一次相転移温度は上昇しているが、二次相転移温度の変化は小さいことがわかる。(x=0.4 では二次相転移は非常に見にくい、熱膨張測定では対応する温度で熱膨張係数の不連続が見られた。⁹⁾ 吸熱ピークの面積から ΔH を算出した結果を Fig.2 中に $\Delta H_{obs.}$ として示す。Fig.2 には併せて相転移温度と(1)の右辺の積、つまり酸素欠損を不規則に配列するために必要な ΔH を $\Delta H_{conf.}$ と記した。Sr 置換に伴って $\Delta H_{obs.}$ は減少する傾向を示すが、どの組成でも酸素欠損を不規則配列させるには十分な値であることが示され、相転移より高温側での結晶構造対称性の向上および電気伝導率の上昇^{3, 12)}と対応する結果となった。

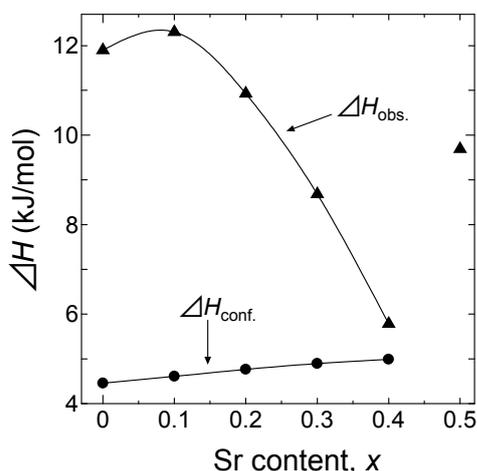


Fig.2 ΔH of $Ba_{2-x}Sr_xIn_2O_5$ at the first order phase transition. $\Delta H_{obs.}$ and $\Delta H_{conf.}$ represent observed one from DSC peak area and calculated one with production of transition temperature and ΔS calculated as eq. (1).⁹⁾

3. $Ba_2Fe_2O_5$ の構造相転移-熱分析による解析

$Ba_2Fe_2O_5$ は $Ba_2In_2O_5$ と同様の組成式を持つが、室温における結晶構造¹³⁾はブラウンミラライト構造とは異なる。しかしながら特定方向に酸素欠損がトンネル状に規則配列しているところは共通している。本物質については TG-DTA や高温 X 線回折測定の結果が報告され、約 840 °C で $Ba_2In_2O_5$ と同様、気相との相互作用による重量変化は伴わず立方晶ペロブスカイトに相転移するとされてきた。¹⁴⁾ しかしながら本報告での X 線回折測定が非常に粗いこと、および気相との相互作用がないのに関わらず、酸素分圧を変化させると相転移温度が変化するなど熱力学的に頷首できないことが報告されているなど問題点が多かった。筆者のグループでは単相試料を合成し、精度や感度に優れた TG-DTA, DSC, 高温 X 線回折, TG-DTA 実施時のマスペクトル (MS) の併用 (TG-DTA-MS) による気相診断を実施することで本問題の解決を試みた。

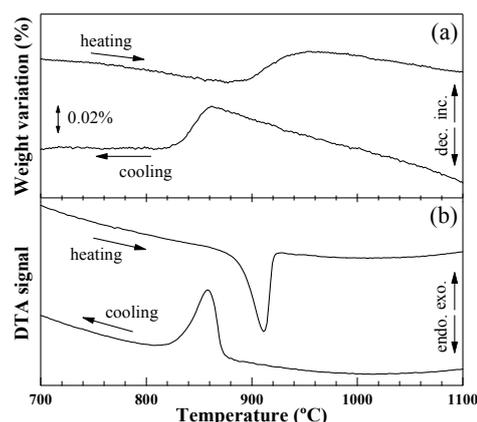


Fig.3 (a) Mass variation and (b) DTA curves of $Ba_2Fe_2O_5$ under N_2 atmosphere with $P(O_2)$ of 1.3×10^{-4} atm.¹⁰⁾

Fig.3 に $P(O_2) = 1.3 \times 10^{-4}$ atm の N_2 中の $Ba_2Fe_2O_5$ の TG-DTA 曲線を示す。DTA 曲線では昇温時に 880 °C 付近で吸熱ピーク、降温時に 870 °C 付近に発熱ピークが観測され、本温度でヒステリシスを伴う可逆一次相転移があることが示された。本相転移の実体を明らかにするために同様の酸素分圧下で高温 X 線回折測定を実施した結果を Fig.4 に示す。800 °C 以下では酸素欠損が規則配列した単斜晶と同定されるが、1000 °C 以上ではピーク分裂がなくなり結晶構造対称性が高くなっていることが分かる。本パターンは立方晶ペロブスカイトで説明することができ、 $Ba_2In_2O_5$ と同様に酸素欠損が一次相転移温度より高温側で不規則配列していることが示唆された。

しかしながら $Ba_2Fe_2O_5$ の一次相転移は $Ba_2In_2O_5$ の相転移と異なる点があることが Fig.3 に示す TG の結果から示された。 $Ba_2In_2O_5$ の一次相転移では重量変化は観測されないが、 $Ba_2Fe_2O_5$ の一次相転移では昇温時に重量増加、降温時に重量減少が可逆的に観測された。本重量変化は 0.03 % 程度で

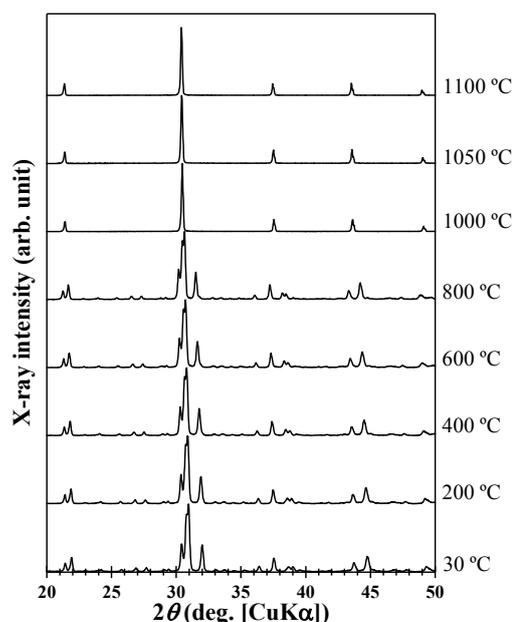


Fig.4 High temperature XRD patterns of $Ba_2Fe_2O_5$ under N_2 with $P(O_2)$ of 1.3×10^{-4} atm.¹⁰⁾ The patterns observed below 800 °C and above 1000 °C can be indexed as monoclinic and cubic structure, respectively.

あるため、従来の測定¹⁴⁾では感度不足のため観測できなかったものと考えられる。重量変化の原因は気相中の酸素または窒素を可逆的に取り込んでいることが考えられ、その解明のために(1)TG-DTA-MSによる相転移温度での気相診断¹¹⁾および(2)様々な $P(O_2)$ での相転移挙動の測定を実施した。

Fig.5に高純度 N_2 中で測定したTG-DTA-MSの結果を示す。昇温時では900℃付近で一次相転移に伴う重量増、吸熱ピークが観測されたと同時に、気相中の m/z (m :原子量, z :イオン電荷)が32および16の成分が固体に取り込まれるために急減することが示された。前者は O_2 、後者は O^- および O_2^{2-} と特定でき、相転移では高純度 N_2 中に $10^{-4}\sim 10^{-5}$ 気圧程度存在する気相中の酸素が、 $Ba_2Fe_2O_5$ に取り込まれることが示唆された。また降温時には重量減少および発熱ピークが観測された温度で、気相中に $m/z=16$ および32を与える成分、つまり酸素が $Ba_2Fe_2O_5$ から放出されていることが分かった。

一次相転移の際に $Ba_2Fe_2O_5$ と相互作用する気相中の成分が酸素であることは、 $P(O_2)$ を変化させての熱分析の結果からも示された。**Fig.6**に様々な $P(O_2)$ での $Ba_2Fe_2O_5$ のTG曲線を示す。 $P(O_2)$ の減少に伴い、一次相転移での重量変化が小さくなること、相転移温度が上昇することが示された。これは昇温における相転移で $Ba_2Fe_2O_5$ が酸素を取り込んでいることの傍証となる。

以上のことより、昇温時に観測される相転移の重量増加は式(2)で表される反応によるものとなる。

$Ba_2Fe_2O_5(s, \text{単斜晶}) + (\delta/2)O_2(g) \rightarrow Ba_2Fe_2O_{5+\delta}(s, \text{立方晶})$ (2)
 一次相転移の重量変化は全て式(2)によるものとする、各 $P(O_2)$ における酸素の取り込み量 δ を算出できる。結果を**Fig.7**に示す。 $P(O_2)$ の増大に伴う δ の増大が観測されるものの、その大きさは大きくて0.06程度であり、 $Ba_2Fe_2O_5$ の

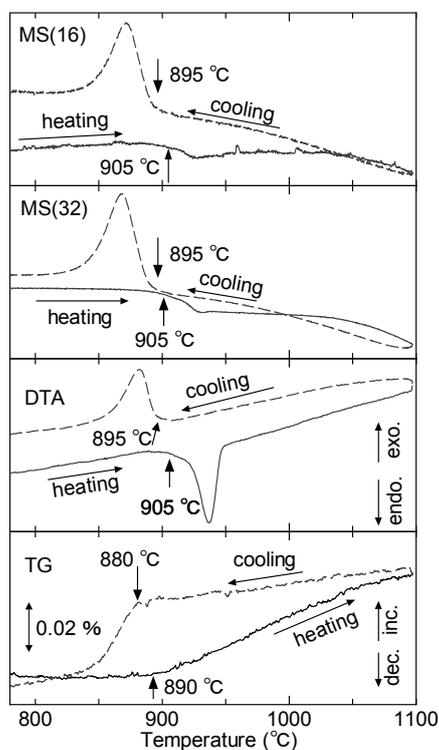


Fig.5 TG-DTA-MS curves of $Ba_2Fe_2O_5$ under N_2 atmosphere. The dependence of m/z signals with 16 and 32 on temperature is shown.¹¹⁾

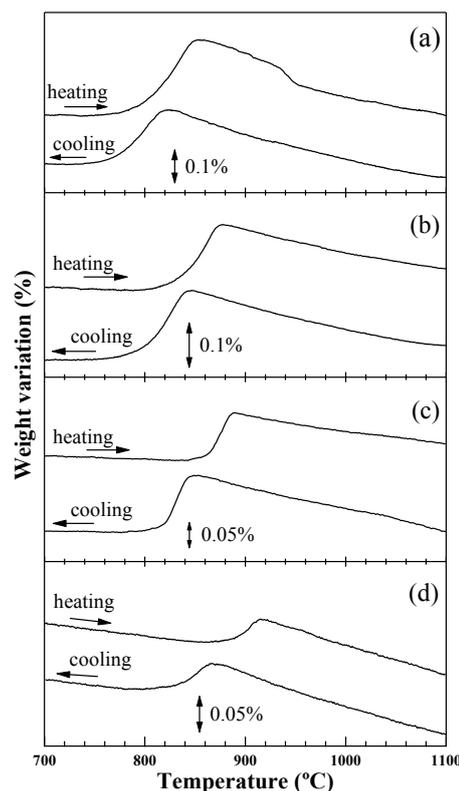


Fig.6 TG curves of $Ba_2Fe_2O_5$ under the mixture of O_2 and N_2 gas. The $P(O_2)$ were (a) 2.0×10^{-1} atm, (b) 1.0×10^{-2} atm, (c) 1.0×10^{-2} atm and (d) 1.3×10^{-3} atm.¹⁰⁾

元々の酸素量の1.2%程度と小さい。しかしながら**Fig.3**のDTA曲線が示す通り、本反応は固体の酸化反応であるにもかかわらず吸熱を伴う特異な反応であることが分かった。

この特異性を説明するため、様々な $P(O_2)$ での式(2)の反応の ΔH をDSC測定で評価することを試みた。結果を**Fig.8**に示す。相転移温度において昇温測定で吸熱ピーク、降温測定で発熱ピークが観測された。また $P(O_2)$ の低下に従って、**Fig.6**に示すTGの結果と同様、相転移温度が上昇すること、並びにピークが大きくなることが分かった。ピーク面積から式(2)の反応の ΔH を算出した結果を**Fig.9**に示す。 $P(O_2)$ の増大に伴い ΔH の低下が観測される。これと**Fig.7**に示す δ の $P(O_2)$ 依存性から δ と ΔH の関係を求めた結果を**Fig.10**に示す。 ΔH は δ に対してほぼ直線で減少することが分かった。この直線を $\delta=0.00$ に外挿すると ΔH はおよそ14 kJ/molとなる。この値は



で表される式(2)の反応の部分反応、酸素欠損が規則配列している単斜晶から酸素欠損が不規則に配列した立方晶に相転移する反応の ΔH に対応する。前章に記した通り、酸素欠損配列を不規則化するための ΔS は $3.74 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 、相転移温度 T_p はおよそ1173 Kであるので $\Delta H = T_p \Delta S = 4.4 \text{ kJ/mol}$ となり、実測された $\Delta H = 14 \text{ kJ/mol}$ は酸素欠損を不規則配列させるのに十分なエンタルピーが入っていることとなる。またこの値は $Ba_2In_2O_5$ の酸素欠損を不規則化する際に観測された ΔH 、11.9 kJ/molに近い。

δ の増大に伴い ΔH が低下する原因としては、 $P(O_2)$ が高くなると式(3)で示した吸熱反応と同時に、発熱反応である

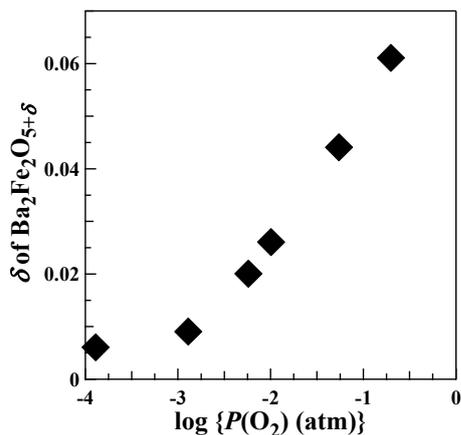


Fig.7 Relationship between δ estimated from mass increase in heating curves shown in Fig.6 and $\log P(\text{O}_2)$.¹⁰⁾

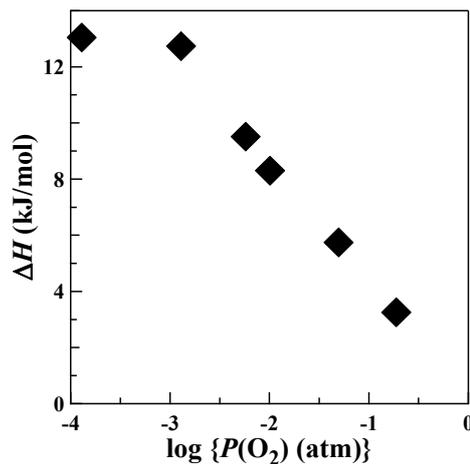


Fig.9 Dependence of ΔH estimated from area of endothermic peaks in heating curve in DSC curves in Fig.8 on $\log P(\text{O}_2)$.¹⁰⁾

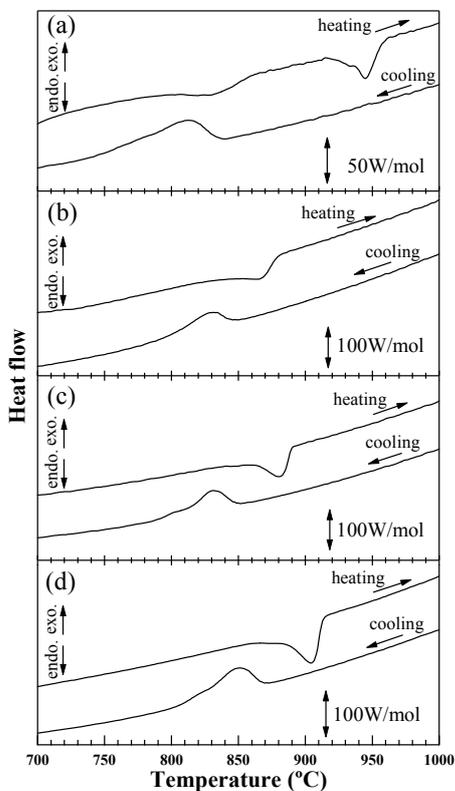
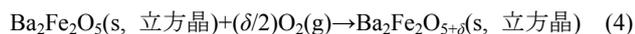


Fig.8 DSC curves of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ under the mixture of O_2 and N_2 gas. The $P(\text{O}_2)$ were (a) 1.9×10^{-1} atm, (b) 5.0×10^{-2} atm, (c) 1.0×10^{-2} atm and (d) 1.3×10^{-3} atm.¹⁰⁾



が起きているためと考えられる。Fig. 10 に示す直線関係の傾きは約-190 kJ/mol であり $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中の 2 分子の Fe^{3+} を Fe^{4+} に酸化して $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ にする場合の発熱方向のエンタルピー変化に対応する。単純な比較は難しいが、2 分子の鉄の酸化物が更に高酸化数のものに変化する化学反応、

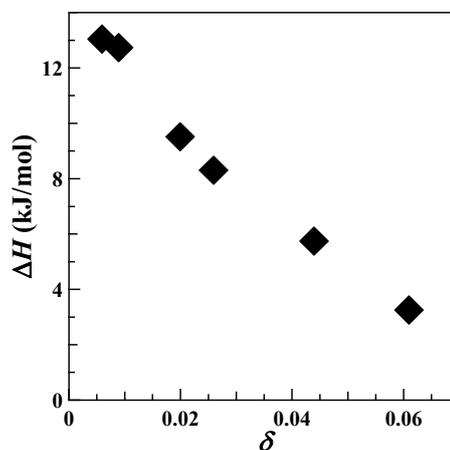
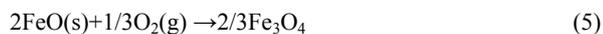


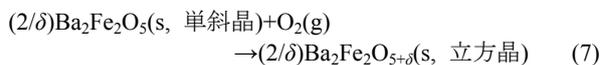
Fig.10 Dependence of ΔH on δ estimated from Fig.7 and Fig.9. Almost linear relationship was observed.¹⁰⁾

の 900 °C でのエンタルピー変化を熱力学計算ソフトウェア MALT2¹⁵⁾ で計算したところ、(5)の Fe^{2+} から $\text{Fe}^{8/3+}$ への酸化反応では -197 kJ/mol、(6)の Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化反応では -280 kJ/mol となり、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中の Fe^{3+} を Fe^{4+} に酸化する際のエンタルピー変化 -190 kJ/mol とオーダーでは近い値となった。

従って $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の 900 °C 付近での構造相転移が酸化反応であるのかかわらず吸熱反応であるのは、本相転移では (3)式で表され、吸熱反応である酸素欠損配列の規則一不規則転移と(4)式で表され、発熱反応である酸化反応を併発しており、相転移での酸素取り込み量 δ が大きくても 0.06 程度と非常に小さいため、(3)式の ΔH の絶対値が(4)式の ΔH の絶対値より大きく、全体として吸熱反応になるためと説明することが可能である。

4. 単斜晶 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と立方晶 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の相境界

相転移の化学反応式(2)を酸素を 1 mol として書き直すと



となる。固体の活量は 1 としてよいから、本反応のギブス自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln P(\text{O}_2) \quad (8)$$

となる。ここで ΔG° は反応式(7)の標準ギブス自由エネルギー変化である。相転移点では $\Delta G = 0$ が成立することから

$$\log P(\text{O}_2) = \Delta G^\circ / (2.303RT) = \Delta H^\circ / (2.303RT) - \Delta S^\circ / (2.303R) \quad (9)$$

が成立する。ここで ΔH° および ΔS° は各々反応式(7)の標準エンタルピー変化、標準エントロピー変化である。(9)式より相転移温度の逆数と酸素分圧の対数をプロット、相境界を作成すると、その傾きが ΔH° に対応する。

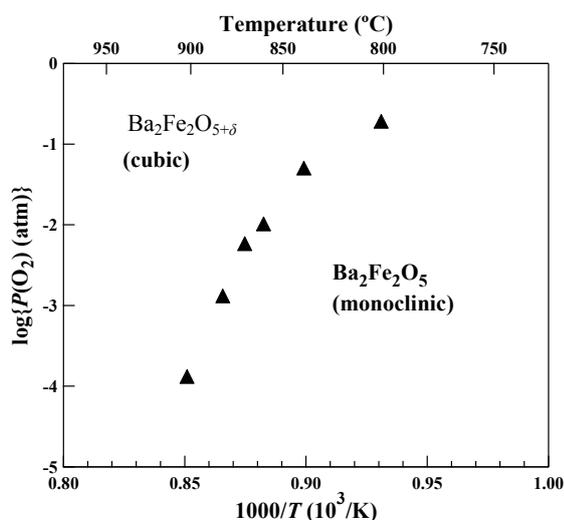


Fig.11 Phase boundary of monoclinic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and cubic $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ obtained from DSC curves depicted in Fig.8.¹⁰⁾

Fig.11 に Fig.8 に示した DSC 曲線から相転移温度を評価し、相転移温度の逆数と酸素分圧の対数の関係にまとめたものを示す。 $P(\text{O}_2)$ が低下するに従い相転移温度が上昇することを反映して、総境界は右上がりの曲線となっている。これは ΔH° が正、つまり反応式(7)が酸化反応であるにもかかわらず吸熱反応であることを示しており、DTA (Fig.3) や DSC (Fig.8) の結果と対応している。また相境界は上に凸の形となっているが、これは高酸素分圧では ΔH° が小さくなることを示しており、酸素分圧が高いほど ΔH が低下する Fig.9 の結果と対応している。さらに Fig.5 に示す TG-DTA-MS では約 900 °C で相転移が観測されており、この時の酸素分圧は Fig.11 より 1×10^{-4} 気圧程度であることが示された。この値は一般的な「高純度 N_2 」中の酸素分圧に対応している。

5. まとめ

酸素イオン欠損配列が規則化しているか不規則となっているかは酸化物イオン導電体としての評価には欠かせないものとなっている。本解説では酸素イオン欠損配列が不規則化したか否かの考察に、汎用の熱分析が非常に役に立つことを $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ および $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ を例に紹介した。DSC では相転移の熱力学量変化の測定精度は一般に低いと言われていたが、丁寧にパラメータを制御した測定を実施すれば定量的な考察まで可能であることを認識して頂ければ幸いです。

ある。

なお $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の両者とも、相転移温度より高温で安定で酸素欠損が不規則配列した相の電気伝導度が非常に高いことも報告されている。規則—不規則相転移の解析が高いイオン導電体や混合導電体の研究・開発に有効であることを示しているといえよう。

謝 辞

本研究のうち $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_5$ の相転移は本研究室の 4 年生であった浅岡 恭子 氏、植田 洋一 氏の協力のもと、吉永昌史 博士 (現東海大学工学部助教) の博士課程の研究として実施されたものである。 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の相転移は藤代 史 博士 (現高知大学理学部助教) の研究成果である。また TG-DTA-MS は日本電子の奥田 晃史 氏に測定していただいた。以上の方々に感謝申し上げる。

なお本研究の一部は私学戦略プロジェクト「構造制御および電子制御に基づく新物質の開発」(代表:小林 昭子 日本大学教授 S0901022) の支援で実施されたものである。

文 献

- 1) T. Ishihara, Hideaki Matsuda, and Yusaku Takita, *J. Amer. Chem. Soc.* **116**, 3801–3803 (1994).
- 2) T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1322–1337 (2000).
- 3) J. B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, and Y. S. Zhen, *Solid State Ionics* **52**, 105–109 (1992).
- 4) H. Yamamura, Y. Yamada, T. Mori, and T. Atake, *Solid State Ionics* **108**, 377–381 (2000).
- 5) T. Hashimoto, Y. Ueda, M. Yoshinaga, K. Komazaki, K. Asaoka, and S. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1381–A1384 (2002).
- 6) H. Kobayashi, K. Nakamura, T. Mori, H. Yamamura, and T. Mitamura, *Denki Kagaku*, **64**, 683–685 (1996).
- 7) 橋本拓也, 熱測定 **31**, 172–178 (2004)
- 8) T. R. S. Prasanna and A. Navrotsky, *J. Mater. Res.*, **8**, 1484–1486 (1993).
- 9) T. Hashimoto, M. Yoshinaga, Y. Ueda, K. Komazaki, K. Asaoka, and S. Wang, *J. Thermal Anal. Calorimetry* **69**, 909–917 (2002).
- 10) F. Fujishiro and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **549**, 110–115 (2012).
- 11) F. Fujishiro, K. Okuda, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **574**, 151–153 (2013).
- 12) M. Yoshinaga, M. Yamaguchi, T. Furuya, S. Wang, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **169**, 9–13 (2004).
- 13) X. D. Zou, S. Hovmöller, M. Parras, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, and J. C. Grenier, *Acta Crystallogr.* **A49**, 27–35 (1993).
- 14) M. Parras, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, and J. C. Grenier, *Solid State Ionics* **63–65**, 714–718 (1993).
- 15) H. Yokokawa, S. Yamauchi, and T. Matsumoto, *Calphad* **26**, 155–166 (2002).