解 説

酸素過剰組成をとる La_{2-x}Sr_xNiO₄₊6についての 欠陥化学的・熱力学的考察

中村 崇司^a, 八代 圭司^b, 佐藤 一永^c, 水崎 純一郎^a

*東北大学 多元物質科学研究所
 *東北大学大学院 環境科学研究科
 *東北大学大学院 工学研究科

(受取日:2014年11月10日,受理日:2015年2月5日)

Defect Chemistry and Thermodynamics in Oxygen Excess $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$

Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Kazuhisa Sato, and Junichiro Mizusaki

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

(Received Nov. 10, 2014; Accepted Feb. 5, 2015)

In order to elucidate oxygen nonstoichiometry, defect structure, and defect equilibrium relation in $La_{2,x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (x = 0, 0.2, 0.4), defect chemical and statistical thermodynamic analyses were carried out on the experimentally evaluated oxygen content variation. The relationship between δ , $P(O_2)$, and T were analyzed by a defect equilibrium model. Since $La_{2,x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ shows p-type metallic conduction at high temperatures, chemical potential of hole was re-defined from the integration of the Fermi-Dirac distribution function. The nonstoichiometric variation of oxygen content in $La_{2,x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ can be explained by the defect equilibrium model with the assumption of the itinerant electronic state, the rigid-band approximation and the regular solution approximation for interstitial oxygen formation. Partial molar entropy and enthalpy of oxygen were calculated from the nonstoichiometric data and Gibbs-Helmholtz equation. The relationship among defect structure, defect equilibrium, and thermodynamic quantities was elucidated by the statistical thermodynamic model using the results of defect chemical analysis. Proposed defect equilibrium and statistical thermodynamic models can explain the δ -T- $P(O_2)$ relationship and the thermodynamic quantities very well, meaning these models can predict defect structure of $La_{2,x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ under a certain condition.

Keywords: oxygen nonstoichiometry, La2NiO4, defect chemistry.



中村 崇司 Takashi Nakamura E-mail: t-naka@tagen.tohoku.ac.jp



八代 圭司 Keiji Yashiro E-mail: yashiro@ee.mech.tohoku.ac.jp



佐藤 一永 Kazuhisa Sato E-mail: kazuhisa@rift.mech.tohoku.ac.jp



水崎 純一郎 Junichiro Mizusaki E-mail: mizusaki@tagen.tohoku.ac.jp

1. 緒 言

層状ペロブスカイト型酸化物 La₂,Sr_xNiO_{4+δ}は Fig.1 に示 すようなペロブスカイト構造と岩塩構造が交互に積層した 構造を取り,岩塩層の格子間に格子間酸素を取り込むこと が報告されている。¹⁾数100 ℃以上の高温においては格子 間サイトへの酸素吸蔵・放出能だけでなく,取り込んだ格 子間酸素が結晶中を伝導することによる酸化物イオン伝導 が発現し,ペロブスカイト層の電子伝導性と合わせた酸化 物イオン/電子混合導電性を示すことが確認されている。 このような優れた電気化学特性から固体酸化物形燃料電池 や,触媒,電気化学リアクターへの応用が期待されてい る。²⁻⁶



Fig.1 Structure of La₂NiO₄.

本材料系の興味深い点は,格子間酸素によるイオン伝導 性を有している点である。酸化物イオン伝導体としてペロ ブスカイト型酸化物や蛍石型酸化物が一般的に知られてい るが,これらの系では酸素空孔を介した空孔拡散により酸 化物イオン伝導性が発現している。空孔拡散機構や欠陥構 造との関係性については多くの研究者により広範な研究が なされている一方,格子間酸素によるイオン伝導機構や酸 素交換機構については解明されていない点が多い。これま での報告によると,格子間酸素によるイオン伝導および酸 素交換能は酸素空孔によるそれよりも活性化エネルギーが 低く,既存材料以上の電気化学特性を発現する可能性が期 待できる。²⁾格子間酸素の発現機構や格子間酸素が電気化 学特性与える影響に対する理解を深化させることは、本材 料の電気化学特性を制御しデバイスの設計指針や運転条件 の検討を進める上で重要な基礎科学的知見となる。

以上の様な背景を鑑み,筆者らは格子間酸素による酸素 過剰組成を示す層状ペロブスカイト型酸化物の酸素量変動 や電子状態,結晶構造などを評価し,本材料系における格 子間酸素生成機構と電気化学特性の関係性について研究を 行ってきた。⁷⁻¹⁰⁾本稿ではLa₂,Sr_xNiO_{4+δ}の酸素不定比挙動 と欠陥構造および欠陥平衡について,欠陥化学および熱力 学に基づいた考察を行う。

2. 実 験

試料はクエン酸法で作製した。La(NO₃)₃·6H₂O および Ni(NO₃)₂·6H₂O を純水に, SrCO₃を硝酸に溶かして各金属イ オン溶液を準備し,これらの溶液を所定の金属イオン比で 混合してからクエン酸を加えた。得られた溶液をマントル ヒーターにて 573 K まで加熱し,灰状の前駆体を得た。得 られた前駆体を 1273 K, 10 時間焼成した後乳鉢で粉砕,さ らに 1573 K, 10 時間で焼成した。焼成後の試料から第二相 を示す X 線回折ピークは確認されなかった。

酸素不定比量は熱重量測定とクーロン滴定によって測定

した。これら二つの手法を組み合わせることで、幅広い酸素分圧下における酸素量の測定が可能となる。熱重量測定は高温微重量天秤(Cahn D200 および Sartorius M25DP)を用い、873~1173 K、 $10^4 < P(O_2) < 1$ bar(O_2 -Ar 混合ガス)で測定を行った。試料の酸素量変動は重量変化から計算した。

$$\Delta \delta = \frac{M_s}{M_0} \frac{\Delta w_s}{w_s} \tag{1}$$

ここで M_{s} , M_{o} , Δw_{s} , w_{s} はそれぞれサンプル分子量, 酸素分子量, サンプルの重量変化, サンプル重量である。

クーロン滴定は 873~1173 K, P(O₂) < 10³ bar の領域で行った。クーロン滴定では,酸化物イオン伝導体を電解質とした電気化学セルを使用し,電気的にサンプルの酸素量を制御して,任意の酸素量における酸素分圧を起電力として測定する方法である。参考文献 7 に測定用セルや測定手法の詳細を示す。セルを流れた電気量全てがサンプルの酸素量変化に消費されたと仮定すると,下記の様に酸素量変動が計算できる。

$$\Delta \delta = \frac{C}{2FM_{\rm s}} \tag{2}$$

ここで F, C はそれぞれファラデー定数およびセルを流れ た電気量である。また任意の条件におけるサンプルの酸素 量絶対値は,熱天秤中での還元分解時の重量変動から下記 の通り,酸素量の絶対値を決定した。

$$La_{2-x}Sr_{x}NiO_{4+\delta} \rightarrow \frac{2-x}{2}La_{2}O_{3} + xSrO + Ni + \frac{2+2\delta+x}{4}O_{2}$$
(3)

3. 結果と考察

3.1 酸素不定比性および熱力学量の評価

格子間酸素生成は本材料の電気化学特性を決定づける重要な反応であり, Kröger-Vinkの表記法を用いて下記の様に表される。

$$\frac{1}{2}O_2 + V_i^{\times} \longleftrightarrow O_i^{\circ} + 2\mathbf{h}^{\bullet}$$
(4)

Fig.2~Fig.4に La₂NiO_{4+ δ} La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_{4+ δ} La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_{4+ δ} の酸素量の温度,酸素分圧依存性を示す。⁷⁾ 熱天秤法とク ーロン滴定法を組み合わせることで,混合ガス系では達成 が難しい中間 $P(O_2)$ 領域を含めた幅広い $P(O_2)$ 領域において 酸素不定比性を評価する事に成功している。

Sr 量が同じ場合,低温,高 $P(O_2)$ において格子間酸素量 が増加する。一方,Sr をドープする事で酸素過剰量が減少 し,低 $P(O_2)$ において酸素欠損組成を示すようになる事が 確認できる。またドープ量によらず,定比組成近傍(4+ $\delta \approx$ 4)では酸素量のプラトーが確認できる。これは一般的な不 定比性化合物に特徴的な挙動である。¹¹⁾図中,各温度にお いて縦線で示した還元雰囲気の終端部分は材料が分解する 点を示しており,Sr 量によらず還元分解はほぼ NiO の還元 酸素分圧に近いことを確認している。

 $\mu_0 - \mu_0^\circ = (h_0 - h_0^\circ) - T(s_0 - s_0^\circ)$ の関係より,本系においても任意の化学状態(酸素量 4+ δ)に対応した酸素の化学ポテンシャル(酸素分圧)の温度依存性から化学ポテンシャルのエントロピー項とエンタルピー項を計算する事が可能となる。Fig.2~4 に示した酸素不定比性の温度・酸素



Fig.2 Oxygen nonstoichiometry of $La_2NiO_{4+\delta}$. Solid lines are calculated results of Eq. 21.



Fig.3 Oxygen nonstoichiometry of $La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_{4+\delta}$. Solid lines are calculated results of Eq. 21.



Fig.4 Oxygen nonstoichiometry of $La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_{4+\delta}$. Solid lines are calculated results of Eq. 21.

分圧依存性のデータから,任意の酸素量における酸素の部 分モルエンタルピー,部分モルエントロピーを下記の式に より計算する事ができる。

$$h_{\rm O} - h_{\rm O}^{\circ} = \frac{\partial}{\partial (1/T)} \left(\frac{R}{2} \ln P(O_2) \right)$$
(5)
$$s_{\rm O} - s_{\rm O}^{\circ} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{2} \ln P(O_2) \right)$$
(6)

Fig.5に式5および式6に対応したプロットを示す。図に示す通り、今回測定した温度域においてはR/2 ln $P(O_2)$ vs. 1/TおよびRT/2 ln $P(O_2)$ vs. Tの関係は線形となることが確認できる。つまり 873~1173 K において、 $h_0 - h_0^{\circ}$ および $s_0 - s_0^{\circ}$ は一定と見なすことができる。これらのプロットの傾きから計算した $h_0 - h_0^{\circ}$ および $s_0 - s_0^{\circ}$ を **Fig.6**に示す。



Fig.5 Relation between (a) $R/2 \ln P(O_2)$ vs. 1/T and (b) $RT/2 \ln P(O_2)$ vs. *T* of LaNiO_{4+ δ}

 $h_0 - h_0^*$ に注目すると、酸素過剰組成では格子間酸素が増 えるほどエンタルピー成分が増大し、酸素欠損組成では酸 素量に依存せずほぼ一定の値をとる様子が確認できる。こ れは本系が酸素過剰域では正則溶液的な挙動をとり、格子 間酸素が増えるほど、新しい格子間酸素が生成しづらくな る傾向があることを示している。また酸素欠損領域では理



Fig.6 (a) Partial molar enthalpy of oxygen and (b) partial molar entropy of oxygen of $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$. Calculated results of Eqs. 32 and 33 are shown in the graphs.

想溶液的な挙動を示しており,酸素空孔の生成し易さは(少 なくとも実験条件内では)欠陥濃度によらず一定であると 見なすことができる。次項では,実験的に測定した酸素不 定比挙動や熱力学量について,欠陥化学および熱力学に基 づいて考察する。

3.2 欠陥平衡モデルの構築

以下では La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}の欠陥構造とその平衡関係を明ら かにするため、欠陥平衡モデルを構築する。モデルを構築 する上で必要な関係は、サンプルと気相の平衡反応、サン プル内欠陥種の平衡反応、サイトバランス、電気的中性条 件である。さらに本系では酸素過剰域での正則溶液近似お よび2次元伝導体のホール化学ポテンシャルを導入する。 気相酸素とサンプルの反応として、式4に示す格子間酸素 生成と、以下に示す酸素空孔生成を考慮する。

$$O_{O}^{\times} + 2h^{\bullet} \longleftrightarrow \frac{1}{2}O_{2} + V_{O}^{\bullet\bullet}$$
(7)

また格子間サイトと酸素副格子間の酸素交換は下記の様 に表される。

$$O_0^* + V_i^* \longleftrightarrow O_i'' + V_0^{\bullet \bullet}$$
(8)

これまでの著者らの研究において, La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}は 600 K以上の温度域において金属的な p型伝導を示すことを確 認している。9 つまり本系ではホール濃度が非常に高く, フェルミレベルがバンドの上半分に存在するような電子構 造となっていると考えられる。このような高濃度に電子キ ャリアが存在する系では、一般的に固体化学で用いられて いる近似や考え方が有効ではなくなる。例えば電子の化学 ポテンシャルを見積もるのにボルツマン近似を適用する事 が適当ではなくなるため、Fermi-Dirac 関数から直接的に求 める事が必要になる。こうした高濃度電子系に対する配慮 はいくつかの先行研究でも提案されている。12-14) La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}は2次元的なNi-O-Ni 平面により形成される 電子伝導パスが岩塩層で遮られているため,疑似的に2次 元電子伝導体であると考える事ができる。2次元電子伝導 体においては状態密度がキャリア濃度によらず一定である と仮定できるため, Fermi-Dirac 関数の解析解を得ることが できる。これにより電子の化学ポテンシャル(=フェルミ エネルギー E_F)は以下の様に表される。

$$n = D_{\rm C} kT \int_{E_{\rm C}}^{E_{\rm F}} f(\varepsilon) d\varepsilon = D_{\rm C} kT \ln \left(1 + e^{E_{\rm F}} \right)$$
⁽⁹⁾

ここで $f(\varepsilon)$, D_{C} は Fermi-Dirac 分布関数および伝導帯の状態 密度である。この解析解を参考にして、2 次元 p-type 金属 的伝導を示す $La_{2,x}Sr_{x}NiO_{4+\delta}$ のホールの化学ポテンシャル μ_{h}° は以下の様に表すことができる。

$$\mu_{\mathbf{h}^{\bullet}} = \mu_{\mathbf{h}^{\bullet}}^{\circ} + RT \ln \left\{ \exp \left(\frac{N_{\mathbf{A}}}{D_{\mathbf{V}} V_{\mathbf{m}}} [\mathbf{h}^{\bullet}] \right) - 1 \right\}$$
(10)

ここで μ_{h} は標準状態におけるホールの化学ポテンシャル, D_{v} は価電子帯の状態密度, V_{m} はモル体積を表す。ホール の化学ポテンシャルが式 10の様に表されたとすると,各反 応のギブズ自由エネルギー変化は以下の様に表すことがで きる。

$$\Delta G_{\rm I}^{\circ} = -RT \ln \frac{[O_{\rm I}^{\prime\prime}]}{P(O_2)^{1/2} [V_{\rm i}^{\times}]} - RT \ln \gamma_{O_{\rm I}^{\prime}} -2RT \ln \left\{ \exp \left(\frac{N_{\rm A}}{D_{\rm V} V_{\rm m}} [{\rm h}^{\bullet}] \right) - 1 \right\}$$
(11)

$$\Delta G_{\rm f}^{\circ} = -RT \ln \frac{[O_{\rm f}''][V_{\rm O}^{\bullet\bullet}]}{[O_{\rm O}^{\circ}][V_{\rm i}^{\times}]} - RT \ln \frac{\gamma_{\rm O_{\rm i}^{\circ}}\gamma_{V_{\rm O}^{\bullet}}}{\gamma_{\rm O_{\rm O}^{\circ}}}$$
(12)

$$\Delta G_{v}^{\circ} = -RT \ln \frac{P(O_{2})^{1/2} [V_{O}^{\bullet\bullet}]}{[O_{O}^{*}]} - RT \ln \frac{\gamma_{V_{O}^{\bullet}}}{\gamma_{O_{O}^{\circ}}} + 2RT \ln \left\{ \exp \left(\frac{N_{A}}{D_{v} V_{m}} [h^{\bullet}] \right) - 1 \right\}$$
(13)

ここで_{Yi} は化学種 iの活量係数である。3.1 で述べた通り, 本系では酸素過剰域で正則溶液的挙動,酸素欠損域では理 想溶液的挙動を示す。酸素過剰域における部分モルエンタ ルピーの酸素量依存性については正則溶液近似を導入する 事で説明する。通常の正則溶液モデルでは2次式を用いる が,本系では Fig.6 に示す通り,酸素不定比量と部分モル エンタルピーの関係はほぼ線形と見なせる。そこで格子間 酸素生成によるエンタルピー変化を正則溶液パラメーター aを用いて下記の様に線形近似で表わす。

$$\Delta H_{\rm ex} = -RT \ln \gamma_{\rm O_i^*} = a[{\rm O_i^{\prime\prime}}] \tag{14}$$

また酸素欠損域において部分モルエンタルピー変化が小 さく,理想要的挙動であるため,式 12 および 13 の活量係 数は1として扱う。式 11,12 および 13 はそれぞれ式 4,8, 7 で表わされる平衡反応のギブズエネルギー変化に対応す る。これら3つの平衡反応は互いに独立ではなく,以下の 様な関係が成立する。

$$\Delta G_{\rm f}^{\circ} = \Delta G_{\rm I}^{\circ} + \Delta G_{\rm v}^{\circ} \tag{15}$$

式15に示す通り,上記3つの反応の2つの平衡定数が決まると残り反応の平衡定数も従属的に決定する。以下では, 欠陥平衡モデルを構築するにあたり格子間酸素生成と酸素 交換反応の2つを考慮する。結晶のサイトバランスおよび 電気的中性は下記の通り保たれる。

$$[Sr'_{La}] + [La^*_{La}] = 2$$
(16)
$$[O^*_{La}] + [U^{**}_{La}] = 4$$
(17)

$$\begin{bmatrix} O_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_0 \end{bmatrix} = 4$$
(17)
$$\begin{bmatrix} O_i'' \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_i^x \end{bmatrix} = 2$$
(18)

$$[Sr'_{La}] + 2[O''_{i}] = [h^{\bullet}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$$
(19)

中性子回折によって,格子間酸素は岩塩層のLaまたはOの四面体の中心位置に存在する事が報告されている[1]。この格子間サイトがすべて等価で格子間酸素の優先サイトが 無い場合,格子間サイトの総数はサンプル1モルあたり2 となり,式18に示す関係が得られる。酸素不定比量δは格 子間酸素と酸素空孔の濃度差で表わされる。

$$\delta = [O_i''] - [V_0^{\bullet\bullet}] \tag{20}$$

式11に式12,14,16-20を代入する事で、La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}における*δ-T-P*(O₂)の関係を表す欠陥平衡モデルが得られる。

$$P(O_{2})^{1/2} = \frac{[O_{i}'']}{[V_{i}^{\times}]} \exp\left[\frac{\Delta G_{i}^{\circ} - a[O_{i}'']}{RT} + 2\ln\left\{\exp\left(\frac{N_{A}}{D_{V}V_{m}}[h^{\bullet}]\right) - 1\right\}\right]$$
$$[O_{i}''] = \frac{-\left(6K_{f} - \delta + K_{f}\delta\right) + \sqrt{\left(6K_{f} - \delta + K_{f}\delta\right)^{2} + 8K_{f}\left(1 - K_{f}\right)\left(4 + \delta\right)}}{2\left(1 - K_{f}\right)}$$
(21)

本モデルでは ΔG_{I}° , *a*, *D*_Vおよび*K*_f(= exp($\Delta G_{f}^{\circ}/RT$))がフィッティングパラメーターとなる。

3.3 熱力学モデルの構築

以下では熱力学量の理論的な解析を行うための熱力学モ デルを導出する。本モデルと欠陥平衡モデルにより見積も った欠陥種,欠陥濃度および欠陥生成のギブズエネルギー より,熱力学量の妥当性を検討する事ができる。系のギブ ズエネルギーは欠陥種を疑似化学種と考えることで以下の 様に表すことができる。

$$G = G^{\circ} + \sum_{i} x_{i} \mu_{i} = G^{\circ} + \sum_{i} x_{i} \mu_{i}^{\circ} + \sum_{i} x_{i} RT \ln \gamma_{i} x_{i}$$
$$+ [\mathbf{h}^{\bullet}] \mu_{\mathbf{h}^{\bullet}}^{\circ} + [\mathbf{h}^{\bullet}] RT \ln \left\{ \exp \left(\frac{N_{\mathrm{A}}}{D_{\mathrm{V}} V_{\mathrm{m}}} [\mathbf{h}^{\bullet}] \right) - 1 \right\}$$
(22)

ここで x_iは想定している疑似化学種で, La^x_{La}, Sr_{La}, Ni^x_{Ni},

 O_{0}^{c} , V_{0}^{c} , O_{i}^{c} および V_{i}^{c} である。また μ_{h}^{c} および G^{o} は標準状態における化学ポテンシャルとギブズエネルギーである。 化学ポテンシャルの定義より, μ_{0} は G を酸素量 4+ δ で微分したものとなる。

$$\mu_{\rm O} = \frac{\partial G}{\partial (4+\delta)} = \sum_{i} \frac{\partial x_{i}}{\partial \delta} \mu_{i}^{*} + 2\mu_{\rm h^{*}}^{*} + RT \sum_{i} \frac{\partial x_{i}}{\partial \delta} \ln \gamma_{i} + RT \frac{\partial}{\partial \delta} \sum_{i} x_{i} \ln x_{i} + 2RT \ln \left\{ \exp \left(N_{\rm A} [{\rm h^{*}}]/D_{\rm V} V_{\rm m} \right) - 1 \right\} + \frac{2RT N_{\rm A} [{\rm h^{*}}]/D_{\rm V} V_{\rm m}}{1 - \exp \left(- N_{\rm A} [{\rm h^{*}}]/D_{\rm V} V_{\rm m} \right)}$$
(23)

La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}における欠陥種の配置のエントロピーは以下の様に考えられる。

$$S(\text{conf.}) = k \left[\ln \left(\frac{(2N_{A})!}{([\text{Sr}_{La}']N_{A})! ([\text{La}_{La}^{*}]N_{A})!} \right) + \ln \left(\frac{N_{A}!}{([\text{Ni}_{\text{Ni}}^{*}]N_{A})!} \right) + \ln \left(\frac{(4N_{A})!}{([V_{O}^{*}]N_{A})! ([O_{O}^{*}]N_{A})!} \right) + \ln \left(\frac{(2N_{A})!}{([O_{i}^{*}]N_{A})! ([V_{i}^{*}]N_{A})!} \right) \right]$$
(24)

 $s_0 - s_0^\circ$ に占める配置のエントロピーの寄与は以下の様に 見積もることができる。

•*a*(**•**)

$$s_{o}(\operatorname{conf.}) = \frac{\partial S(\operatorname{conf.})}{\partial \delta}$$

$$= k \frac{\partial}{\partial \delta} \left[\ln \left(\frac{(2N_{A})!}{([Sr'_{La}]N_{A})! ([La^{\times}_{La}]N_{A})!} \right) + \ln \left(\frac{N_{A}!}{([Ni^{\times}_{Ni}]N_{A})!} \right) + \ln \left(\frac{(4N_{A})!}{([V_{O}^{\bullet}]N_{A})! ([O_{O}^{\circ}]N_{A})!} \right) + \ln \left(\frac{(2N_{A})!}{([O_{i}^{\prime\prime}]N_{A})! ([V_{i}^{\times}]N_{A})!} \right) \right]$$

$$(25)$$

スターリンの式および *R=kN*_Aの関係より, *s*₀(conf.)は以下の様に表される

$$s_{o}(\text{conf.}) = R \left[\left(\ln[V_{i}^{\times}] - \ln[O_{i}''] \right) \frac{\partial[O_{i}'']}{\partial \delta} + \left(\ln[O_{o}^{\times}] - \ln[V_{o}^{\bullet\bullet}] \right) \frac{\partial[V_{o}^{\bullet\bullet}]}{\partial \delta} \right]$$
(26)

以上より酸素の化学ポテンシャルは以下の様に表される。

$$\mu_{\rm O} - \mu_{\rm O}^{\circ} = \frac{\partial [O_{\rm I}^{\prime\prime}]}{\partial \delta} \Big(\mu_{\rm O_{\rm I}^{\circ}}^{\circ} + 2\mu_{\rm h}^{\circ} - \mu_{\rm V_{\rm I}^{\circ}}^{\circ} - \mu_{\rm O}^{\circ} \Big)$$

$$+ \frac{\partial [V_{\rm O}^{\bullet\bullet}]}{\partial \delta} \Big(\mu_{\rm V_{\rm O}^{\bullet\bullet}}^{\circ} - \mu_{\rm O_{\rm O}^{\circ}}^{\circ} - 2\mu_{\rm h}^{\circ} + \mu_{\rm O}^{\circ} \Big)$$

$$+ \frac{\partial [O_{\rm I}^{\prime\prime}]}{\partial \delta} RT \ln \gamma_{\rm O_{\rm I}^{\circ}} + \frac{\partial [V_{\rm O}^{\bullet\bullet}]}{\partial \delta} RT \ln \frac{\gamma_{\rm V_{\rm O}^{\bullet\bullet}}}{\gamma_{\rm O_{\rm O}^{\circ}}}$$

$$- T \Big(s_{\rm O}(\text{conf.}) - 2R \ln \Big\{ \exp(N_{\rm A}[\mathbf{h}^{\bullet}]/D_{\rm V} V_{\rm m} \Big) - 1 \Big\} \Big)$$

$$- T \Big(- \frac{2R N_{\rm A}[\mathbf{h}^{\bullet}]/D_{\rm V} V_{\rm m}}{1 - \exp(-N_{\rm A}[\mathbf{h}^{\bullet}]/D_{\rm V} V_{\rm m}} \Big) \Big)$$

$$(27)$$

 $\Delta G_{\mathbf{I}}^{\circ}$ および $\Delta G_{\mathbf{V}}^{\circ}$ は以下の様に表すことができる。

$$\Delta G_{\rm I}^{\circ} = \mu_{\rm O_{\rm I}^{\circ}}^{\circ} + 2\mu_{\rm h}^{\circ} - \mu_{\nu_{\rm h}^{\circ}}^{\circ} - 1/2\mu_{\rm O_{2},gas}^{\circ}$$
(28)

$$\Delta G_{\rm v}^{\circ} = 1/2\,\mu_{\rm O_2,gas}^{\circ} + \mu_{\nu_0^{\circ}}^{\circ} - \mu_{\rm O_0^{\circ}}^{\circ} - 2\mu_{\rm h}^{\circ}.$$
⁽²⁹⁾

1 bar 酸素における気相酸素の化学ポテンシャル $\mu_{0_2,gas}^{\circ}$ は μ_0° と以下の関係になる。

Netsu Sokutei 42 (2) 2015

(30)

$$\mu^{\circ}_{\rm O_2,gas} = 2\,\mu^{\circ}_{\rm O}$$

以上の関係式より,酸素の化学ポテンシャルおよびそのエ ンタルピー,エントロピー項は以下の様に表される。

$$\mu_{\rm o} - \mu_{\rm o}^{\circ} = \frac{\partial [O_{\rm i}^{\prime\prime}]}{\partial \delta} \left(\Delta G_{\rm I}^{\circ} - \Delta H_{\rm ex} \right) + \frac{\partial [V_{\rm o}^{\circ}]}{\partial \delta} \Delta G_{\rm v}^{\circ} - T \left(s_{\rm o} ({\rm conf.}) - 2R \ln \left\{ \exp(N_{\rm A} [{\rm h}^{\bullet}]/D_{\rm v} V_{\rm m}) - 1 \right\} \right) - T \left(-\frac{2R N_{\rm A} [{\rm h}^{\bullet}]/D_{\rm v} V_{\rm m}}{1 - \exp(-N_{\rm A} [{\rm h}^{\bullet}]/D_{\rm v} V_{\rm m}}) \right)$$
(31)

$$h_{\rm O} - h_{\rm O}^{\circ} = \frac{\partial [O_{\rm I}'']}{\partial \delta} \left(\Delta H_{\rm I}^{\circ} - \Delta H_{\rm ex} \right) + \frac{\partial [V_{\rm O}^{\bullet\bullet}]}{\partial \delta} \Delta H_{\rm v}^{\circ}$$
(32)

$$s_{\rm O} - s_{\rm O}^{\circ} = \frac{\partial [O_i^{\prime}]}{\partial \delta} \Delta S_{\rm I}^{\circ} + \frac{\partial [V_{\rm O}^{\bullet\bullet}]}{\partial \delta} \Delta S_{\rm v}^{\circ} + s_{\rm O} (\text{conf.})$$
$$- 2R \ln \{ \exp(N_{\rm A}[h^{\bullet}]/D_{\rm V}V_{\rm m}) - 1 \} - \frac{2R N_{\rm A}[h^{\bullet}]/D_{\rm V}V_{\rm m}}{1 - \exp(-N_{\rm A}[h^{\bullet}]/D_{\rm V}V_{\rm m})}$$
(33)

また各酸素欠陥種の微分項はそれぞれ以下の様になる。

$$\frac{\partial [O_i^{"}]}{\partial \delta} = \frac{[O_i^{"}] + K_{\rm f}[V_i^{\times}]}{[V_0^{\bullet}] + K_{\rm f}[O_0^{\times}] + [O_i^{"}] + K_{\rm f}[V_i^{\times}]}$$
(34)
$$\frac{\partial [V_0^{\bullet\bullet}]}{\partial [V_0^{\bullet\bullet}]} = \frac{[V_0^{\bullet\bullet}] + K_{\rm f}[O_0^{\times}]}{[V_0^{\bullet\bullet}]}$$
(35)

$$\frac{\partial [V_0]}{\partial \delta} = -\frac{[V_0] + K_f[O_0]}{[V_0^{\bullet}] + K_f[O_0^{\times}] + [O_i^{\vee}] + K_f[V_i^{\times}]}$$
(3)

熱力学量の計算には、欠陥平衡モデルで決定した ΔG_{I}° , a, D_{V} , K_{f} (= exp($\Delta G_{f}^{\circ}/RT$))および各種欠陥濃度を使用する。

3.4 実験値とモデルの比較

Fig.2~**Fig.4** に示す*&T-P*(O₂)の関係を,式21 に示す欠陥 平衡モデルにより再現する。この際,測定範囲で酸素過剰 および酸素欠損の両方が確認できる組成でのみ,全てのパ ラメーターを決定できる事に注意が必要である。そのため, 上記条件を満たす La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_{4+δ}および La_{1.7}Sr_{0.3}NiO_{4+δ}(本 稿では割愛)などを中心にパラメーターを決定し,他の組 成においては温度依存性などから外挿する形で各パラメー ターを決定した。⁷⁾

各パラメーターを変動させた場合のフィッティングカー ブの変調を以下にまとめる。ΔG[°]が負に大きくなるという ことは式4に示す格子間酸素生成が右にシフトし,系内に 格子間酸素が生成しやすくなることを意味する。これを反 映するように、ΔG°を負に大きくするとフィッティングカ ーブの酸素過剰域での立ち上がりがより低酸素分圧にシフ トする。またΔG[°]は格子間酸素と格子酸素の交換の平衡関 係を示すものであるが、結晶中において格子間酸素と酸素 空孔が共存しやすいかどうかを示す尺度と理解する事も出 来る。この値が正に大きいほど、格子間酸素と酸素空孔が 共存しやすい状態になっている事を示す。さらにΔG²はフ ィッティングカーブにおいては、定比組成近傍でのプラト ー領域の大きさを変調する。格子間酸素と酸素空孔が共存 しやすい場合、定比組成でのプラトーはほとんど確認でき なくなる。また a は酸素過剰域でのho - hoの正則溶液的挙 動を表すパラメーターであり、0 は理想溶液的な状態を、 負に大きな値になるほど新たな格子間酸素が生成されにく くなることを示す。このパラメーターはフィッティングカ ーブの酸素過剰域における δ vs $P(O_2)$ の傾きを変調する。 D_V は価電子帯の状態密度であり,本系では状態密度が酸素量 や Sr 量に依存しない, リジッドバンド的な状態が成立して いる事を電子導電率および熱起電力より確認している。⁹⁾ そこで欠陥平衡モデルのフィッティングでは, すべての条 件で $D_V = 4.2 \times 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ として計算を行った。この値は La_2NiO_4 ベース材料で報告されている価電子帯の状態密度 と同程度であり, 妥当な値である。^{3,9)}



Fig.7 Fitting parameters of defect equilirium rection model for La_{2-x}Sr_xNiO_{4+ δ} (a) $\Delta G_{\rm I}^{\circ}$, (b) $\Delta G_{\rm f}^{\circ}$ and (c) *a*. For the defect equilibirum calculation, $D_{\rm V} = 4.2 \times 10^{21} \, {\rm eV}^{-1} {\rm cm}^{-3}$ was used.

Fig.2~Fig.4 および **Fig.6** にフィッティング結果を, **Fig.7** に各パラメーターをまとめる。データを見やすくするため, **Fig.7** には *x* = 0.1 および 0.3 での結果も示しており, 白抜き の点は外挿により求めた値である。

ΔG^eおよび酸素定比組成近傍の挙動に注目すると、本系 では定比酸素量近傍のプラトー領域が大きく,格子間酸素 と酸素空孔が共存しにくい系であることが分かる。材料を 還元状態から酸化していく場合、酸素空孔をほぼすべて埋 めてから格子間酸素が生成し始める、または材料を酸化状 態から還元する場合、格子間酸素がほぼすべて無くなって から酸素空孔が生成され始めるということを示している。 続いて、実験により求められた熱力学量と欠陥構造から推 定されるモデルの比較を行う。計算を行うにあたり、欠陥 平衡モデルにより求められたパラメーターおよび欠陥濃度 を使用した。ギブズエネルギー変化の温度依存性からエン タルピー成分とエントロピー成分を見積もった。また各欠 陥種の濃度は欠陥平衡モデルにより見積もった値をそのま ま使用している。Fig.6 に計算結果を示すが,本モデルの計 算結果は実験的に求めた $h_0 - h_0^\circ$ および $s_0 - s_0^\circ$ と良く一致 している。酸素過剰域と酸素欠損域で熱力学量の値が大き く変化する挙動は材料中の欠陥構造が格子間酸素主体の状 態から酸素空孔主体の状態に変化する事を反映している。 例えば $h_0 - h_0^\circ$ に注目すると酸素過剰域では ΔG_1° のエンタ ルピー項とほぼ同じ値となり,酸素欠損域ではΔG_vのエン タルピー項とほぼ同じ値となる。

以上の様に、本モデルによって La_{2x}Sr_xNiO₄₊の酸素不定 比性、欠陥構造、欠陥種の平衡関係を明らかにすることが 可能である。結晶相が同一である限り、本モデルとパラメ ーター外挿値を用いることで、任意の条件における酸素量 や欠陥構造を推定する事が可能となる。デバイスの高性能 化・高信頼性化を目指す中で、欠陥構造や欠陥濃度など材 料物性に直接的に影響する因子が適切に反映されることが 望ましい。このようにイオニクス材料についてその欠陥構 造および平衡状態を明らかにすることは、材料内の機能性 発現について深い考察を与えるだけでなく、デバイスおよ び材料の設計・開発に対する工学的な貢献も大きいもので あると言える。

謝 辞

本研究は特別研究員奨励費,および NEDO の助成を受け て実施した。

文 献

- J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, and D. G. Hinks, *Physical Review B* 40, 2187-2199 (1989).
- E. Boehm, J. M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, and J. C. Grenier, *Solid State Sciences* 5, 973-981 (2003).
- V. V. Kharton, E. V. Tsipis, E. N. Naumovich, A. Thursfield, M. V. Patrakeev, V. A. Kolotygin, J. C. Waerenborgh, and I. S. Metcalfe, *J. Solid State Chem.* 181, 1425-1433 (2008).
- F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J. C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, and Ph. Stevens, *J. Europ. Ceram. Soc.* 25, 2669-2672 (2005).
- T. Ishihara, S. Miyoshi, T. Furuno, O. Sanguanruang, and H. Matsumoto, *Solid State Ionics* 177, 3087-3091 (2006).
- B. S. Liu, L. Liu, C. T. Au, and A. S. C. Cheung, *Catal. Lett.* 108, 37-44 (2006).
- T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 180, 368-376 (2009).

- T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, J. Solid State Chem. 182, 1121-1128 (2009).
- T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3055-3062 (2009).
- T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 181, 292-299 (2010).
- 11) C. Wagner, Prog. Solid State Chem. 6, 1-15 (1971).
- 12) C. Wagner, J. Chem, Phys. 21, 1819-1827 (1953).
- 13) M. H. R. Lankhorst, H. J. M. Bouwmeester, and H. Verweji, J. Solid State Chem. 133, 555-567 (1997).
- 14) H.-S. Kim and H.-I. Yoo, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 4704-4713 (2010).