Netsu Sokutei 31 (4) 172-178



熱分析によるペロブスカイト系酸化物材料の相関係の解析

橋本拓也

(受取日: 2004年7月10日,受理日: 2004年8月20日)

Investigation of Phase Relationship of Perovskite-related Oxide Materials by Thermal Analyses

Takuya Hashimoto

(Received July 10, 2004; Accepted August 20, 2004)

New phases have been discovered in high functional perovskite-type oxides with various thermal analyses and X-ray diffraction under specific conditions such as high temperatures and high pressures. The second order phase transition was observed in Ba₂In₂O₅ at 1070 by dilatometry and quantitative DTA. It was revealed that distortion from the ideal cubic perovskite structure is the smallest in the phase found at higher temperatures than 1070 and that this phase has the highest potential as an oxide-ion conductor among three phases in Ba₂In₂O₅. In addition to the three phases in BaBiO₃ already discovered by neutron diffraction measurement so far, another phase has been observed by dilatometry and quantitative DTA in temperature range 520~620. The X-ray diffraction peaks indicating existence of superstructure was observed in diffraction pattern of BaBiO₃ at 600. Variations of enthalpy, ΔH , and volume, ΔV , were estimated by DSC and high-temperature X-ray diffraction, respectively. Combining Clapeyron formula, positive ΔH and negative ΔV , phase transition under high pressure at room temperature was deduced and confirmed by X-ray diffraction at high pressures.

1. はじめに

ペロブスカイト型酸化物は一般式ABO3を持ち,理想的に は大きいAサイトイオンが体心,小さいBサイトイオンが頂 点,酸化物イオンが稜の中心に存在する立方晶をとる。実際 にはカチオン,アニオンの理想位置からのdeviation(変位) などにより,斜方晶,菱面体晶,単斜晶などの多形が存在す ることが知られている。¹⁻⁴⁾

現在までに多くのペロブスカイト系酸化物が誘電性,圧電 性,導電性,非線形光学特性,磁気特性,超伝導特性,イオ ン導電特性などの高機能性を持つことが報告されている。⁵⁾ またこれらの機能は元素置換や酸素不定比性導入などにより 制御可能であること,ならびに機能と理想的ペロプスカイト 構造からのdeviationには相関があることが明らかになって いる。

筆者の研究室では超伝導関連および固体酸化物型燃料電池 用ペロブスカイト系酸化物を中心として,材料開発の指針を 得ることを目的に電気的特性,結晶構造および相関係の解析 を行っている。その際にTG-DTA,DSC,定量DTA,熱膨 張測定等の熱分析が有用であることを報告してきた。本解説 では熱分析によりペロブスカイト系酸化物の構造相転移挙動 の観測のみならず,新たな相の発見に成功した例について紹 介する。また熱分析の結果を用いて新たに結晶構造制御方法 を提案し,実際に圧力を用いて構造相転移を制御した例も紹

© 2004 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis. 172 Netsu Sokutei 31 (4) 2004



Fig.1 So far proposed crystal structure of Ba₂In₂O₅.
(a) Brownmillerite-type orthorhombic with ordered oxide ion vacancy. (b) Cubic perovskite structure with disordered oxide ion vacancy. It was reported that phase transition from brownmillerite phase to cubic perovskite one occurred at 910 .

介する。

Ba₂In₂O₅ - 新たな相の発見および 酸化物イオン導電材料としての可能性

固体酸化物型燃料電池や酸素センサーの心臓部である酸化 物イオン導電体には主にイットリア安定化ジルコニアが使用 されている。本物質は化学的安定性や機械強度が高い等の長 所があるが,充分な酸化物イオン導電の発現のためには900 ~1000 が必要であり,電極材料選定に制約が発生する,装 置の小型化が難しい等の欠点がある。本問題点の解決のため に400~600 で酸化物イオン導電率の高い材料の開発が望 まれている。

Ba₂In₂O₅は室温~900 ではペロブスカイト構造から一部 の酸化物イオンを規則的に抜いた,ブラウンミラライト型構 造をとる物質である。結晶構造をFig.1(a)に示す。 で示す 酸化物イオン欠損がトンネル状に規則整列していることがわ かる。本酸化物は900 以下では低い導電率しか示さないが, 900 以上ではイットリア安定化ジルコニアを凌駕する酸化 物イオン電導率を示すことが報告されている。⁶⁾ これは~ 900 でFig.1(b)に示すペロブスカイト構造に相転移して酸 化物イオン欠損配列が無秩序化するためであり,本相を低温 で安定化することが可能になれば新たな高機能性酸化物イオ ン導電体となると指摘されていた。

筆者らのグループでは様々なカチオンを部分置換した Ba₂In₂O₅系酸化物を作成し,本物質系の固体酸化物型燃料



Fig.2 Thermal expansion behavior of Ba₂In₂O₅ sintered specimen. In addition to shrinkage due to the first order phase transition at 910 , discontinuous variation of thermal expansion coefficient owing to the second phase transition was observed.





電池材料としての可能性を評価するために,焼結体の熱膨張 測定を実施し相転移挙動変化を調査した。⁷⁾まずBa₂In₂O₅の 熱膨張特性および熱膨張係数をFig.2に示す。910 で観測 された急激な収縮は従来から報告されていた一次相転移によ るものと同定できた。この温度以外に1070 で熱膨張特性 の温度依存性に傾きの変化,すなわち熱膨張係数の不連続な 変化が観測された。これは二次相転移を示しており,S.B. Adlerらも¹⁷O-NMRで提案していた⁸⁾ものであるが,簡便な 熱分析で存在を明らかにしたのは本研究が初めてである。

Fig.3にTG(TG8120, リガク製)および熱シールドを汎 用DTAより厳重にした定量DTA(DSC8270, リガク製)



Fig.4 X-ray diffraction patterns of $Ba_2In_2O_5$ at 900, 1000 and 1100 . The diffraction pattern at 900 could be indexed as orthorhombic brownmillerite structure. The and peaks which cannot be explained as cubic perovskite was observed in diffraction pattern at 1000 . In diffraction pattern at 1100 , peaks indicated by disappeared indicating phase transition occurred between 1000 ~ 1100 .

曲線を示す。測定温度では重量変動は観測されないことより, 本相転移は組成変動を伴わないことが解かる。定量DTA曲 線では905 で ΔH = ~11.9 kJ mol⁻¹の吸熱ピーク,1070 で ΔC_p = ~24.0 J mol⁻¹ K⁻¹の比熱ジャンプが観測され, Fig.2の結果と対応した。

熱分析により観測された相転移を確定するために高温X 線回折測定を実施した。結果をFig.4に示す。900 では斜 方晶ブラウンミラライト構造を仮定して全てのピークが指数 付け可能である。1000 ではピークの本数が減り,強いピ ークは立方晶ペロブスカイト構造を仮定して指数付けできる。 しかしながら および で示したマイナーピークは立方晶で は指数付け不可能であることから,本相は理想的立方晶ペロ ブスカイト構造より歪んでいることが解かった。1100 ま で温度を上げると で示したピークが消失し,対称性が向上 したことが示唆され,~910 および~1070 での一次お よび二次相転移の存在を示した熱分析の結果と対応した。

以上のようにして明らかになった相転移の電気伝導に対 する影響を測定した結果のアレニウスプロットをFig.5 に 示す。⁹⁾ ~910 で一次相転移に伴う電気伝導の急増が観測 された。また910~1070 と1070 以上ではFig.5の傾き が異なること,つまり1070 以上の相では酸化物イオン輸 送の活性化エネルギーが小さくなっており,従来報告されて いるように910~1070 の相を低温で安定化させるよりも



Fig.5 Relationship between $\log \sigma$ and reciprocal of temperature of Ba₂In₂O₅. Conductivity of Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{2. δ} is plotted for comparison. The temperatures of the phase transitions detected by dilatometry and quantitative DTA were shown by arrows.



Fig.6 The transition temperatures of Ba_{2-x}Sr_xIn₂O₅ and Ba₂In_{2-y}Ga_yO₅ measured by dilatometry (, , ,), high temperature X-ray diffraction (error bar with and) and electrical conductivity (,) The horizontal axis was tolerance factor calculated from ionic radii of Ba²⁺, Sr²⁺, In³⁺ and Ga³⁺.

1070 以上の対称性のよい相を安定化させた方がイットリ ア安定化ジルコニアより優れた酸化物イオン導電体となりう ることが示された。

対称性の良い相を安定化させる方法として提案されているのがBaサイト又はInサイトを他のカチオンで部分置換することである。Fig.6 に熱膨張測定,高温X線回折測定,電気



Fig.7 Results of thermal analyses of BaBiO₃. Phase transition was observed at 160 in expansion curve and DSC measurements. Another transition at 520 was detected in thermal expansion coefficient. At 620 , the second order structural phase transition was observed in quantitative DTA curve as a base-line shift.

伝導測定で求めた Ba_{2} , $Sr_x In_2O_5$ および $BaIn_{2}$, $Ga_y O_5$ の相 転移温度および相関係を示す。横軸はペロブスカイト構造を 仮定した場合のtolerance factor(許容因子)である。これ はBa, SrなどA サイトイオンの半径を r_A , In, GaなどB サ イトイオンの半径を r_B , 酸化物イオンの半径を r_O とすると

```
r_A + r_O
```

 $2 (r_B + r_O)$

で表される値であり、一般にこの値が1に近いと理想的ペロ ブスカイトになると言われている。Ga置換によりtolerance factorを1に近づけると相転移温度が下がり、対称性の高い 相の安定領域を低温化できることが判明した。

さらに筆者のグループは他のカチオンを置換した結果や燃料電池材料として重要となる還元雰囲気下での安定性についても検討をしている。詳細は別報を参照されたい。^{10,11)}

3. BaBiO3の熱分析 高感度測定による相転移検出

BaBiO3は酸化物超伝導体Ba0.6K0.4BiO3,BaPb0.75Bi0.25O3 のmother phaseとして研究されてきた物質であり,電気伝 導特性と結晶構造には大きな相関があることが知られている。 本物質中のBiの価数は一見"4+"であり6s¹の電子配置を とるため金属的な電気伝導が期待されるが,実際は半導体的 な電気伝導を示す。これは本物質が単斜晶に歪んだペロブス カイト構造をとるため,Biのサイトが"3+"と"5+"の2 種類となり電荷密度波(Charge Density Wave; CDW)が 発生,バンドギャップが発生するためと言われている。¹²⁾



Fig.8 X-ray diffraction peaks of $BaBiO_3$ at 30, 200, 600 and 700 . The peaks at 30 and 200 could be indexed as monoclinic distorted perovskite and rhombohedrally distorted one, respectively. Hexagonal description of rhombohedral phase is employed for simplicity in this figure. Apparently, both peaks at 600 and 700 could be indexed as cubic perovskite.

$Ba_{1-x}K_xBiO_3$, $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ の金属的な電気伝導について はKまたはPbの部分置換により結晶構造が立方晶あるいは 斜方晶に変化しCDW が崩壊するモデルが提案されている。¹³⁾

またBaBiO₃については温度による構造相転移も報告され ている。中性子回折の結果からCoxらは室温から130 で単 斜晶,130~470 で菱面体晶,470 以上で立方晶をとる と結論している。¹⁴⁾またPeiらは中性子回折から600 以上 で2倍周期の面心立方格子型ペロブスカイト構造をとると主 張している。¹⁵⁾しかしながら高温での相関係について重要な 情報を与える熱分析のデータは殆ど報告が無く,これらの回 折データの解釈の検証が充分にされてはいなかった。これは 相転移の ΔH や ΔV が非常に小さく,今までの装置では感度 が不充分であったためと予想された。

筆者のグループでは 熱膨張測定において参照物質,押 棒,支持管に熱膨張の小さい石英を用いる。 DSC 測定に おいてはAIパンに入れた試料をクリンプしたものを用いて さらに走査速度やサンプル量を最適化する等を行い,高感度 で相転移における熱力学量変化を測定することを試みた。結 果をFig.7に示す。熱膨張曲線では~160 に非常に小さい が不連続な膨張が観測され,一次相転移の存在が示された。 これはPeiらの中性子回折の結果と対応している。熱膨張係 数の温度依存性からは~160 のピーク以外に~520 で二 次相転移によると考えられる不連続が観測された。定量 DTAカープでは~620 にベースラインシフトが観測され, もう一つ二次相転移が存在することが示された。熱膨張測定 では~160 に一次相転移が観測されたが,定量DTAでは



Fig.9 X-ray diffraction patterns of BaBiO₃ at 30, 200, 600 and 700 . The diffraction patterns at 30, 200 and 700 could be indexed as monoclinic, rhombohedral and cubic with double period, respectively. At 600 , the peaks indicated by arrows appeared. It was suspected that these peaks indicated existence of superstructure proposed by Chaillout and coworkers with electron diffraction.¹⁶

その温度にシグナルは観測されなかった。しかしながら高感度DSC測定では~160 に吸熱ピークが観測された。ピーク面積よりΔHを計算したところ,~25Jmol·1と非常に小さいことが解り,定量DTAでは感度不足であったため検出されなかったことが示された。

以上より本研究ではBaBiO3には室温以上でFig.7に示す 通り室温~160 で安定な第1相,160~520 では第11相, 520~620 で第111相,620 以上では第1V相と四つの相が あることが示された。これを確認するために高温X線回折 を行った。特定ピークおよびX線回折パターンの温度変化 をFig.8および9に示す。第1相が安定な30 では2θ=74~ 77°および88.5~91.5°のピークおよび回折パターンは単 斜晶で指数付け可能であった。第11相が安定な200 では 20=74~77°のピークは2本,88.5~91.5°では1本と減 少し,対称性の向上が示唆された。X線回折パターンは菱面 体晶で指数付け可能であった。第III相が安定な600 およ び第IV 相が安定な700 では $2\theta = 74 \sim 77$ °のピークは1本, 88.5~91.5°では1本であり,さらに対称性が向上している ことが示唆された。700 のX線回折パターンは2倍周期ペ ロブスカイト単相で指数付け可能であり, Peiの中性子回折 実験の結果と一致した。しかしながら600 ではFig.9の矢 印の位置に長周期構造を示すピークが観測され,700 とは 異なる相であることが解った。この長周期構造はChaillout



Fig.10 DSC curve of LaCrO₃ under 1 atm. The endothermic peak corresponding to phase transition from orthorhombic to rhombohedral was observed. ΔH calculated from peak area was 310 J mol⁻¹.



Fig.11 Temperature dependence of molar volume of LaCrO₃ under 1 atm measured by high temperature X-ray diffraction. The shrinkage due to phase transition was observed at 240.

による室温での電子回折測定¹⁶⁾でも観測されており,冷却 条件によっては室温まで第111相は保存可能と考えられる。

以上のように筆者らのグループは, BaBiO3 については従 来三つの相の存在が提案されていたが, 四つの相があること および相転移温度を明らかにした。各相の電気伝導特性につ いては現在検討を行っている。

4. LaCrO3-相転移の熱力学量測定および 圧力印加による相転移制御

LaCrO₃は燃料電池のインターコネクター材料,La_{1-x} Ae_xCrO₃(Ae = Ca, Sr)のmother phase であり,室温では斜 方晶,240 以上で菱面体晶に歪んだペロブスカイト構造を とることが報告されている。筆者らのグループが実施した LaCrO₃のDSC測定の結果をFig.10に,高温X線回折測定 から求めたモル体積の温度依存性の結果をFig.11に示す。~ 236 で ΔH = 310 J mol⁻¹の吸熱ピークが観測され一次相



Fig.12 Proposed scheme of phase diagram for LaCrO₃. From Clapeyron formula, it was expected that transition temperature decreased by application of pressure because of positive ΔH and negative ΔV at the phase transition.



Fig.13 Variation of X-ray diffraction peaks at room temperature by pressure. ($\lambda = 0.62$) Arrow indicates 208 peak of rhombohedral phase. By application of 1.1 GPa, rhombohedral phase appear and its proportion increased with increase of pressure.

転移の存在が示された。また相転移温度で体積収縮ΔV = - 0.323 cm³ mol⁻¹があることが解った。

一般に一次相転移温度*T*, 圧力*P*には以下のクラペイロンの式が成立する。

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{1}$$

LaCrO₃の場合,斜方晶から菱面体晶の相転移では $\Delta H > 0$, $\Delta V < 0$ が成立するのでとなり, Fig.12のような相図である



Fig.14 X-ray diffraction patterns of LaCrO₃ at room temperature under (a) 1 atm and (b) 5.4 GPa. $(\lambda = 0.62)$ The pattern (a) and (b) could be indexed as orthorhombic symmetry and rhombohedral one, respectively. Hexagonal description of rhombohedral phase is employed for simplicity in this figure.

こと,従って圧力が上昇すると相転移温度が低下するものと 予想できる。 ΔH および ΔV が圧力に依らないと仮定すると, (1)式を積分し境界条件 $P = 1.0^{13} \times 10^5$ Pa でT = 509 K を代 入するとT = 300 K ではP = 0.53 GPa で斜方晶から菱面体晶 への相転移が起こり,圧力による相の制御が可能となるはず である。

Fig.13にダイアモンドアンビルで圧力印加し放射光X線 を用いて得られた様々な圧力下でのX線回折ピークを示す。 測定温度は室温である。1.1 GPaで既に菱面体晶のピークが 観測されており,上記の予測が成立することが証明された。 しかしながら菱面体晶単相となるのは5.4 GPa以上であり, これは速度論的な問題であると考えられる。Fig.14に常圧下 および5.4 GPa下でのX線回折パターンを示す。常圧下では 斜方晶単相,5.4 GPa下では菱面体晶単相でありFig.12のよ うに予想された相図が有効であることが示された。¹⁷⁾

このような圧力誘起相転移は常圧で $\Delta H > 0$, $\Delta V < 0$ の一次相転移がある場合は他の物質でも観測されると予想できる。 筆者らのグループは $LaGaO_3$ についても同様な実験を行い, 斜方晶から菱面体晶への圧力誘起相転移が予想通りおこるこ とを確認した。詳細は別報を参照された N_0 ⁽⁸⁾

5. 結び

以上に示すとおり,多くの研究がなされているペロブスカ イト系酸化物についても,簡便な熱分析で新たな相を発見で きる可能性および安定相を変化させる方法論を創出できる可 能性が示された。今後, さらなる熱分析の高感度化および回 折実験との組み合わせにより, ペロプスカイト系酸化物の未 知の機能が発現することが大いに期待できる。

謝 辞

本解説は日本大学文理学部の高橋博樹教授,吉永昌史氏, 竹内史和氏,山口 誠氏,古谷龍也氏,柴崎智也氏,東京大 学教養学部の小島憲通教授,松下信之助教授,横浜国立大学 の吉田 薫氏,故田川博章名誉教授,故 土器屋正之教授,中 央大学の高橋洋一名誉教授,中国科学院の王紹栄氏との共同 研究によるものである。

文 献

- 1) A. M. Glazer, Acta Cryst. B28, 3384 (1972).
- 2) A. M. Glazer, Acta Cryst. B31, 756 (1975).
- 3) P. M. Woodward, Acta Cryst. B53, 32 (1997).
- C. J. Howard and H. T. Stokes, Acta Cryst. B54, 782 (1998).
- 5) 日本化学会編, 「ペロブスカイト関連化合物 機能の 宝庫」季刊化学総説, 32, 学会出版センター (1997)
- J. B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, and Y. S. Shen, *Solid State Ionics* 52, 105 (1992).
- T. Hashimoto, Y. Ueda, M. Yoshinaga, K. Komazaki,
 K. Asaoka, and S. Wang, J. Electrochem. Soc. 149, A1381 (2002).
- S. B. Adler, J. A. Reimer, J. Baltisberger, and U. Werner, J. Amer. Chem. Soc. 116, 675 (1994).
- M. Yoshinaga, M. Yamaguchi, T. Furuya, S. Wang, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* 169, 9 (2004).
- 吉永昌史,麓剛之,古谷龍也,山口誠,橋本拓也,第 29回固体イオニクス討論会講演要旨集,236 (2003).
- 11) T. Furuya, M. Yamaguchi, M. Yoshinaga, S. Wang, and T. Hashimoto, Abstract of 58th Annual Calorimetry Conference and Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, 42 (2003).
- for example, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Phase Transitions* 8, 95 (1987).
- 13) T. Hashimoto, H. Kawazoe, and H. Shimamura, *Physica C.* **223**, 131 (1994).
- D. E. Cox and A. W. Sleight, Acta Cryst. B35, 1 (1979).
- S. Pei, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, P. Lightfoot, Y. Zheng, D. R. Richards, B. Dabrowski, and A. W. Mitchel, *Mater. Res. Bull.* 25, 1467 (1990).

- C. Chaillout and J. P. Remeika, *Solid State Commun.* 56, 833 (1985).
- T. Hashimoto, N. Matsushita, Y. Murakami, N. Kojima, K. Yoshida, H. Tagawa, M. Dokiya, and T. Kikegawa, *Solid State Commun.* 108, 691 (1998).
- 18) T. Shibasaki, S. Wang, T. Hashimoto, H. Takahashi, J. Kuwahara, and Y. Takahashi, Abstract of 58th Annual Calorimetry Conference and Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, 126 (2003).

要 旨

各種熱分析および特殊条件下X線回折により,高機能を 持つペロブスカイト系酸化物について従来報告されていな い相を発見した。Ba₂In₂O₅は910 でブラウンミラライト型 から立方晶ペロブスカイトに相転移すると報告されていた が,910~1070 以上では歪んだペロブスカイト構造であ ること,および1070 で二次相転移があり,より歪みの小 さいペロブスカイト相に転移することを発見した。固体酸 化物イオン伝導体としては1070 以上の相が高いポテンシ ャルをもつことを明らかにした。BaBiO3は130 ,470 で 構造相転移を起こし,単斜晶から菱面体晶,立方晶へ変化 すると言われていたが,高感度熱分析を実施したところ, 160,520,620 で相転移が観測され,四つの相があること を明らかにした。また520~620 では長周期構造が存在す ることを明らかにした。LaCrO3は1気圧,~240 で斜方 晶から菱面体晶ペロブスカイトに,吸熱および体積収縮を 伴って構造相転移することが知られている。クラペイロン の式を適用すると,高圧力下では室温でも菱面体晶が安定 となることが予想された。高圧力下でのX線回折測定を実 施したところ,室温,5.4 GPaでLaCrO3は菱面体晶に相転 移することが確認された。

橋本拓也 Takuya Hashimoto 日本大学文理学部物理生命システム科学 科, College of Humanities and Sciences, Nihon Univ., Nihon Univ., TEL. 03-3329-1151 ex.5516, FAX. 03-5317-9432, e-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp 研究テーマ:機能性酸化物の物性化学 趣味:サッカー, 合気道