

放射光粉末 X 線回折による(Sm, Ca)FeO₃ 直方晶ペロブスカイト の結晶構造解析

Crystal Structure Analysis of Orthorhombic Perovskite (Sm, Ca)FeO₃ by Using Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction

廣田 有貴, 星野 佑季, 八木 佑太郎, 籠宮 功*

名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Yuki Hirota, Yuki. Hoshino, Yutaro Yagi and Isao Kagomiya*

Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

1 はじめに

酸素透過性(酸化物イオン・電子混合導電性)セラミックスは、水素を簡単に製造できる次世代エネルギー関連材料として期待が高い。ここで注目する酸素透過性は、メタン/大気間などの酸素分圧差圧環境下の緻密セラミックス間を、互いに逆方向の電子伝導および、酸素欠陥を介した酸化物イオン輸送により、酸素ガスが透過する現象である。このとき、酸素分圧差のみが駆動源であり、その他の外部電力が不要であるため、優れた省エネ効果を発揮する。しかし、熱活性型を特徴とする酸化物イオン輸送が電子伝導に比べ酸素透過過程の律速段階であり、このことから温度の下降とともに酸素透過性能の極端な低下を招く。このことが、800°C 下で実用に要求される高い透過性能の実現を困難にしてきた。これらの解決のために、より低温で高い酸化物イオン輸送を有する混合導電性セラミックスの創出が不可欠となる。

本研究では、新たに高い酸素透過性を有する混合導電性酸化物の探索のため、直方晶ペロブスカイト(Sm,Ca)FeO₃ に注目し、その結晶構造と酸素透過性、イオン導電性の関係を調べることを目的とする。そのために本研究課題では、この Ca ドープの際の結晶構造の変化を、BL-4B2 に設置された多連装型高分解能粉末 X 線回折計を用いて調査した。

2 実験

Sm_{1-x}Ca_xFeO₃(SCF)セラミックス (x=0.2, 0.25, 0.3)を通常の固相反応法で作製した。原料粉末として、Sm₂O₃(99.9%), CaCO₃(99.99%)および Fe₂O₃(99.9%)を用い、これらを各組成式に従い秤量し、湿式ボールミル混合を 24 h 行った。乾燥後、900 °C で 3 h の条件でカ焼成した。このカ焼粉をペレット状に成型した後、200 MPa で冷間静水圧加圧(CIP)を行った。得られた成形体について、x = 0.2 については 1400 °C、5 h、x = 0.25, 0.3 については 1400 °C、10 h で本焼成した。この焼結体を粉碎し細粒とした後、円盤型試料ホルダーに充填し、BL-4B2 に設置された多連装型高角度分解能回折計を用い、平行ビーム光学系にて 2θ スキャンにより回折データを室温にて収集した。入射波長は 1.1955(1)Å、測定角度範囲は

2θ=10-155° とした。得られた回折データについてプログラム Rietan-FP[1]を用いてリートベルト解析を行った。

3 結果および考察

SCF(x = 0.2, 0.25, 0.3)のそれぞれの場合の放射光粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。いずれの場合も、空間群 *Pbam* に属する直方晶ペロブスカイトに相当する回折パターンが得られた。これらの回折パターンについてリートベルト解析を行った際のフィッティング曲線も Fig. 1 に示す。

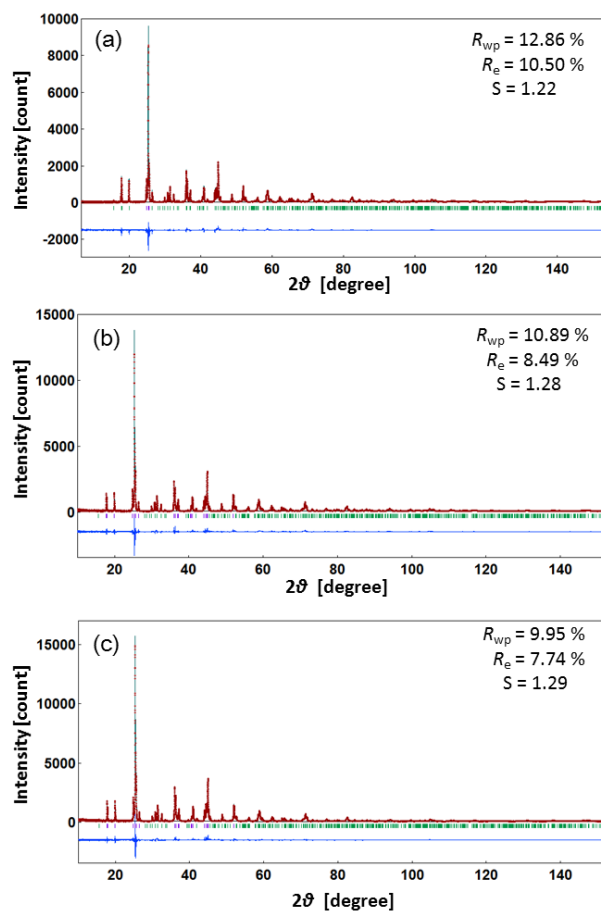


Fig. 1: Sm_{1-x}Ca_xFeO₃(x=(a)0.2, (b)0.25, (c)0.3)の XRPD パターン

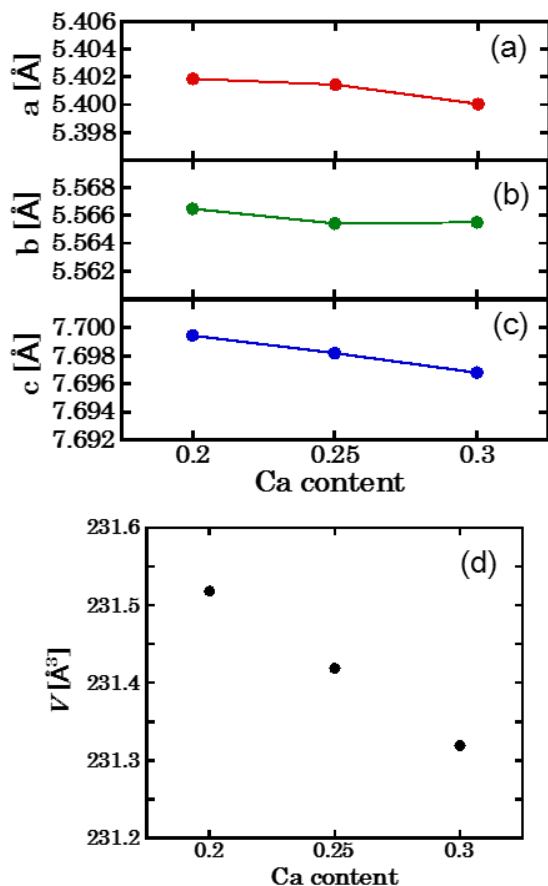


Fig. 2: $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.2, 0.25, 0.3$) の (a) a -、(b) b -、(c) c -軸の格子定数及び (d) 格子体積

いずれの試料もフィッティング結果は良好であり、信頼度因子 S の値は、1.3 以下となった。以上より各組成にて精密化された格子定数 a , b , c 及び格子体積を Fig. 2 に示す。Ca のドーピング量とともに、格子定数、格子体積は減少する傾向を示した。

空間群 $Pb3m$ に属する直方晶ペロブスカイトでは、Fig. 3 に示すように酸化物イオンの結晶学的サイトとして O1, O2 の 2 種類が存在する。各組成における最適化した構造パラメータより求められた Fe-O 間の結合距離によれば、Ca の固溶量増加に伴い、Fe-O2(s) 及び Fe-O1(m) 間の結合距離が短縮する傾向を示した。特に Fe-O2(s) の減少傾向が顕著であった。

Fig. 3 に示すように、ペロブスカイト B サイト (Fe) と 2 つのペロブスカイト A サイト (Sm or Ca) を頂点とする三角形を酸化物イオンが輸送の際のボトルネックと定義し、この三角形の面積をボトルネック面積とする。一般的にこのボトルネック面積が大きいほど酸化物イオンが輸送しやすいと考えることができる。直方晶ペロブスカイトの場合、Fig. 3 に示すように 2 種類のボトルネック (三角形) が存在する。各組成での最適化した構造パラメータより求められたボトルネック面積を Table I に示す。ボトルネック I は、Ca の固溶量とともに減少し、ボトルネック II

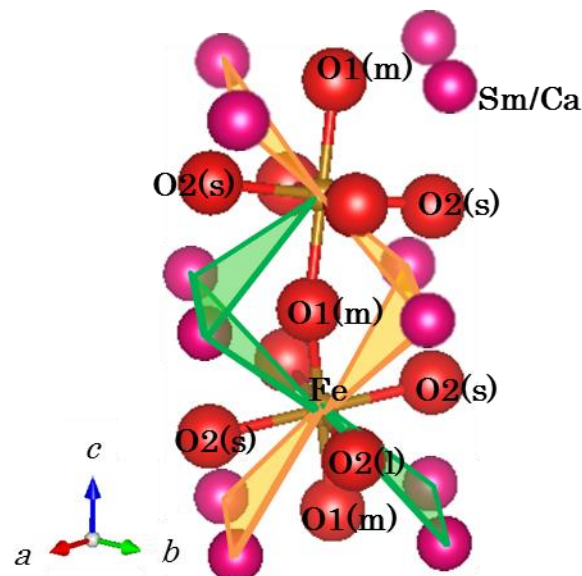


Fig. 3: $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.2, 0.25, 0.3$) の結晶構造。黄、緑で囲まれた三角形は、それぞれボトルネック I, II を示す。

Table I: $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.2, 0.25, 0.3$) のボトルネック面積

x	ボトルネック I [\AA^2]	ボトルネック II [\AA^2]
0.2	4.933	5.699
0.25	4.936	5.691
0.3	4.922	5.706

は対照的に増加した。以上より得られた Ca 固溶量による結晶構造変化を踏まえた上で、その結晶構造と酸素透過性、酸化物イオン導電性の相関関係を議論する予定である。

4 まとめ

Ca 固溶量の異なる $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.2, 0.25, 0.3$) について、高角度分解能を有する放射光粉末 X 線回折を行った。いずれの試料においても、直方晶ペロブスカイト ($Pb3m$) として構造最適化された。格子定数、格子体積は Ca 固溶量とともに減少する傾向を示した。Fe-O 結合距離において、特に Fe-O2(s) 距離が Ca 固溶量増加とともに特に顕著に減少した。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ には、酸化物イオン輸送において 2 種類のボトルネックが存在する。ボトルネック I は、Ca 固溶量が多いとき減少し、一方ボトルネック II は増加の傾向を示した。

謝辞

本研究は、PF スタッフの方々の多大なご協力のもと得られた成果です。ここに深く感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, (2007) 15–20.

成果

- 1 I. Kagomiya, Y. Shimono, K. Kakimoto, Relation between Oxygen Permeation Properties and Lattice Distortion of (La, Sr)(Co,Ta)O₃, International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia 2014, Fukuoka Univ., (2014.8.24-30).
- 2 籠宮功、神保圭吾、柿本健一、中山将伸、Olivier Masson, (Sr, La)₃Fe₂O_{7-δ}層状ペロブスカイトにおける酸化物イオンの欠陥構造と輸送機構, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 鹿児島大、(2014.9.9-11). H. Hirota, I. Kagomiya, K. Kakimoto, S. Nakamura, Oxygen permeation properties and crystal structure study on (Sm,Ca)FeO₃, The 6th edition of the International Workshop on Advanced Ceramics, Erlangen, Germany, (2014.9.28-30).
- 3 I. Kagomiya, Y. Hirota, K. Kakimoto and S. Nakamura, Correlation between electrical properties and antiferromagnetic ordering in brownmillerite-type Ca₂Fe₂O₅, International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain.(2015.7.05-10).
- 4 大山裕斗、籠宮功、柿本健一、La_{1-x}Sr_xFeO₃の酸化物イオン拡散特性に及ぼすヤーンテラーイオンの効果, 第41回固体イオニクス討論会, 北海道大、(2015.11.25-27)
- 5 I. Kagomiya, Y. Shimono, K. Kakimoto, Crystal structure and oxygen permeation properties of La, Ba, Sr)(Co, Ta)O_{3-δ}, *Solid State Ion.* **285** (2016) 180-185.

* kagomiya@nitech.ac.jp