

# 放射光粉末 X 線回折による混合導電性(La, Ca)FeO<sub>3</sub> の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Mixed Conductive (La, Ca)FeO<sub>3</sub> by Using Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction

村山智紀, 八木祐太朗, 脇田雄大, 谷川諒, 籠宮功\*

名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Tomoki MURAYAMA, Yutaro YAGI, Yudai WAKITA, Ryo TANIKAWA and Isao KAGOMIYA\*  
Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

## 1 はじめに

(La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3-δ</sub>(LSCF)系ペロブスカイトは典型的な混合導電性酸化物として知られ、SOFC の空気極材料として実用化されている[1]。しかし、LSCF に含まれる Sr, Co の問題点が指摘されている。Co の存在により熱膨張率が高くなり、高温耐久性が低下する[2]。また、La<sup>3+</sup>のイオン半径(1.36 Å(12 配位))[2]と置換された Sr<sup>2+</sup>のイオン半径(1.44 Å(12 配位))との差が大きく格子ミスマッチを招くこと等の理由から、Sr<sup>2+</sup>が LSCF のセラミックス表面や粒界に凝集しやすい[3]。この凝集した Sr<sup>2+</sup>は、SOFC 用のインターコネクタ等に使用されるステンレス中の Cr と高温下で容易に反応し SrCrO<sub>4</sub> を生成し、SOFC の発電性能の劣化を招く。以上より、Sr, Co を含まない新たな混合導電性酸化物を見出すことが重要となる。本研究ではその候補材料として、(La, Ca)FeO<sub>3-δ</sub> (LCF)に注目する。LCF についても以前から混合導電性、酸素透過性を示すことが報告されているが [3], La 固容量の違いによる系統的な結晶構造と酸素透過性能の関係はこれまで調べられていなかった。本研究では、LCF の La 固容量を変化させたセラミックス試料を作製し、BL-4B2 に設置された多連装型高分解能粉末 X 線回折計(MDS)[4]を用い、それらの結晶構造を調査した。一方で、この系の酸素透過性を評価し、両者の関係を議論した。

## 2 実験方法

La<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub>(LCF)セラミックス試料 (x=0.0-0.9) を有機錯体重合法[5]にて作製した。原材料として La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度:99.99%), CaCO<sub>3</sub>(純度:99.9%)を硝酸に、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O(純度:99.9%)を純水中にそれぞれ溶解させ、重合させることで前駆体粉末を作製した。得られた前駆体粉末を、900 °C x 5 h の条件でカ焼を行った後、x = 0.4 - 0.7, 0.9 の試料は 1300 °C x 10 h、x = 0.1-0.3, 0.8 の試料は 1200 °C x 10 h の条件で焼結させた。x = 0.0 については、原材料として α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9% purity)及び CaCO<sub>3</sub> (99.9% purity)を用い、固相反応法にて作製した。900 °C x 5 h の条件でカ焼した後、1150°C x 10 h の条件で焼結させた。

以上より得られた各焼結体を粉砕し細粒とした後、円盤型試料ホルダーに充填し、BL-4B2 の多連装型高角度分解能回折計(MDS)に設置した。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。ここで、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[6]を用いてリートベルト解析を行った。

上記より作製した各試料について、酸素透過速度測定を行った。ペレット試料の両面に酸素分圧差をつけるため、片面を高酸素分圧である大気にさらし、その反対の面に低酸素分圧の He ガスを流した際に、低酸素分圧側に透過した O<sub>2</sub> ガス量をガスクロマトグラフで測定した。測定温度範囲は 800-1000 °C とした。

## 3 結果および考察

LCF の放射光粉末 X 線回折パターンの一例として、La 固容量 x が 0.5 の場合を Fig. 1 に示す。空間群 *Pnma* 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。その他の二次相等は観測されず、単相の試料が得られたことを確認した。

直方晶ペロブスカイトに基づ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についても Fig. 1 に示す。信頼度因子 S の値は約 1.3 であり、構造精密化は良好になされたことが分かる。

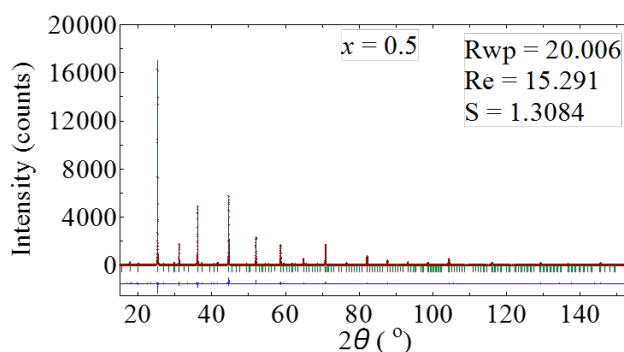


Fig. 1: La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>(x=0.5)の XRPD パターン

他の La 固容量 x が 0.6-0.9 の場合についても、同様に構造精密化を行ったところ、La 固容量 x = 0.5-0.9 の範囲における結晶構造は、すべて直方晶ペロブスカイトであることを確認した。なお、ここでは詳細は割愛するが、La 固容量が 0.4 以下の場合には、この系の結晶構造はもはや直方晶ペロブスカイトではなく、x = 0.1-0.3 で Grenier 構造と Brownmillerite 構造両者に相当する回折パターンが観測された。

$x=0.0$  では、Brownmillerite 構造のみの回折パターンが観測された。

La 固容量の異なる各試料の精密化された格子定数  $a$ ,  $b$ ,  $c$  及び、それより求めた格子体積を Fig. 2, 3 に示す。La 固容量  $x$  の増加とともに、格子定数、格子体積いずれの場合も増加する傾向を示した。上述のように、イオン半径は  $\text{Ca}^{2+}$  に比べ、 $\text{La}^{3+}$  の方が大きいので、ベガード則に従い格子体積が増加したと考えることができる。

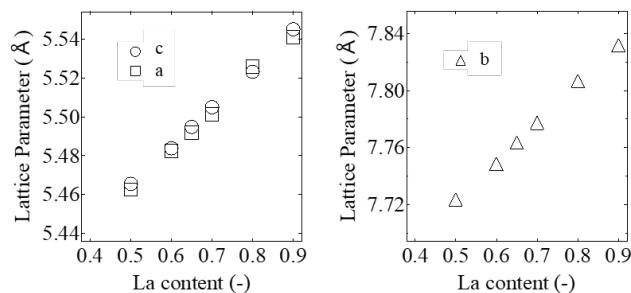


Fig. 2: XRPD パターンから求められた  $(\text{La}, \text{Ca})\text{FeO}_3$  の格子定数

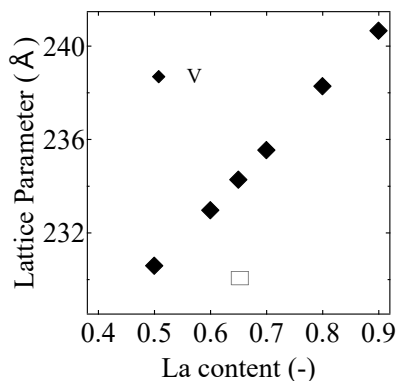


Fig. 3:  $(\text{La}, \text{Ca})\text{FeO}_3$  の格子体積

Fig. 4 に、この系の各 La 固容量の異なる試料において、片側を大気、その反対側を He 雰囲気にて  $\ln P_{\text{O}_2} = -5$  とし酸素分圧差をつけたときの酸素透過速度  $J_{\text{O}_2}$  を示す。いずれの試料も温度を上げると指数関数的に  $J_{\text{O}_2}$  が大きくなった。

Fig. 5 に、La 固容量と  $J_{\text{O}_2}$  の関係を示す。 $J_{\text{O}_2}$  は、Grenier 構造や Brownmillerite 構造をとる試料に比べ、直方晶ペロブスカイトとなる範囲の試料群の方が高い酸素透過性を示すことが分かる。さらに直方晶ペロブスカイトの中でも、特に  $x = 0.6-0.7$  の範囲で顕著に高い酸素透過性を示すことが分かった。なお  $x=0.65$  では、今回調査した中で最も高い酸素透過性を示した。この  $J_{\text{O}_2}$  は、これまでの混合導電性酸化物の典型例である LSCF よりも、 $1000^\circ\text{C}$  において約 2 倍大きい。

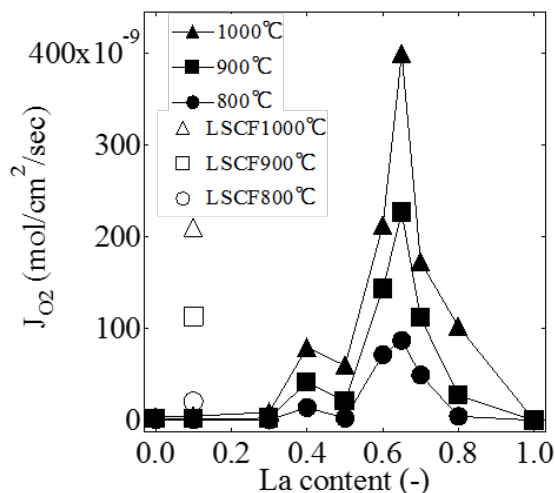


Fig. 4:  $(\text{La}, \text{Ca})\text{FeO}_3$  の La 固容量と酸素透過速度の関係. 典型的な混合導電体である  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  の場合も比較して示す。

Fig. 3 で見たように、La の固容量が多いほど、格子が大きくなる。これより酸化物イオンが伝導するための空隙が広くなり、その結果としてイオンの移動度が高くなる。一方で、La 固容量が少ないほど、電気中性条件よりイオン伝導のキャリアに相当する酸素欠損量が増加する。したがって、移動度、キャリア濃度の両者が高い組成として、 $x = 0.6-0.7$  で酸化物イオン伝導度が高く、その結果として酸素透過性も高くなったと考えることができる。

#### 4 まとめ

一連の LCF において、放射光粉末 X 線回折にて結晶構造を調べ、酸素透過性との関係を議論した。LCF の La 固容量を減少させると、直方晶ペロブスカイトから Grenier 構造や Brownmillerite 構造へと結晶構造が変化することを確認した。直方晶ペロブスカイト構造の場合の組成において、Grenier 構造や Brownmillerite 構造を取る組成よりも高い酸素透過性を示した。直方晶ペロブスカイトとなる範囲の試料群の中でも、特定の La 固容量  $x = 0.6-0.4$  で顕著に高い酸素透過性を示した。この組成領域では、酸素欠損濃度、酸化物イオン移動度が共に高いためであると考えられる。  $x=0.65$  の酸素透過速度は、これまでの混合導電体の典型例である LSCF よりも、 $1000^\circ\text{C}$  において約 2 倍大きい。このように、LCF は Sr, Co を含まずに高い酸素透過性を示すことから、次世代 SOFC 空気極用材料として期待できる。

#### 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] M.Y. Oh, A. Unemoto, K. Amezawa and T. Kawada, *J. Electrochem. Soc.* **159**, F659 (2012).
- [2] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [3] C. Berger, E. Bucher and A. Windischbacher, *J. Sol. Stat. Chem.* **259**, 57 (2018).
- [4] H. Toraya, H. Hibino and K. Ohsumi, *J. Synchrotron Radiation* **3**, 75 (1996).
- [5] M.P. Pechini, U.S. Patent #3330697, (1967).
- [6] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).

成果

1. I. Kagomiya, T. Murayama, K. Tsunekawa, K. Kakimoto, Y. Ogura, "Crystalline phases and oxygen permeation properties of mixed conductive (La, Ca)FeO<sub>3-δ</sub>", *J. Euro. Ceram. Soc.* **39**, 1082 (2019).
2. 籠宮功、村山智紀、小椋裕介、特願 2019-47086.
3. 籠宮 功, 「La-Ca-Fe 系混合導電性酸化物の酸素透過性」, *耐火物* **71**, 422 (2019).
4. I. Kagomiya, T. Murayama, K. Tsunekawa, K. Kakimoto, Y. Sasamata, Y. Ogura and Y. Yamguchi, "Mixed conductive properties of Ca doped LaFeO<sub>3</sub> for SOFC cathodes", PARCIM13, Okinawa, 2019 年 10 月. (招待講演)

\* kagomiya@nitech.ac.jp