

アクセプターをドーピングした Sr₂TiO₄ プロトン伝導体の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Acceptor Doped Sr₂TiO₄ Proton Conductors

八木 祐太郎, 渡邊 佑哉, 生川 遼, 籠宮 功*

名古屋工業大学, 〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

Yutaro YAGI, Yuya WATANABE, Ryo NARUKAWA and Isao KAGOMIYA*

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

1 はじめに

Sr-Ti 系において Ruddlesden-Poppe 型層状ペロブスカイトは通常のペロブスカイトと比較して高いプロトン輸率と低い電気伝導性を示すことが報告されている[1]。本研究では、Sr₂TiO₄ 系層状ペロブスカイト酸化物に着目し、高いプロトン伝導性と化学的安定性を兼ね備えた新たなセラミックス材料を開発することを目的とする。そのために、Ti の一部をアクセプター元素である Al 及び Fe に置換し、アニール処理を施すことで、それが結晶構造及びプロトン欠陥導入に与える影響を調査した。

2 実験

Sr₂Ti_{0.95}Al_{0.05}O_{4.5}(STA05) 及び Sr₂Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_{4.5}(STF10) を通常の固相反応法にて作製した。原料粉末を化学量論比となるように秤量し、17 時間湿式ボールミル混合を行った。この混合粉末をロータリーエバポレータを用いて乾燥させ、φ16 mm - φ32 mm のダイスを用いて一軸加圧成形した後に、1200 °C × 10 h の条件で焼結した。その後再度湿式ボールミル混合したか焼結粉末を目開き 150 μm のふるいで造粒した。この粉末を φ16mm のダイスにて一軸加圧成形した後、冷間等方圧加圧法 (CIP) にて 300 MPa の条件で加圧した。得られた成形体を 1450 °C × 10 h の条件で焼結させた。プロトン欠陥導入のため、乾燥した 20% H₂/N₂ 混合ガス (pH₂O ~ 0.006 atm) あるいは湿潤 50% H₂/N₂ 混合ガス (pH₂O ~ 0.02 atm) を 100 - 200 ccm の流量で導入した管状炉にて 600 °C × 10 - 20 h の条件でアニール処理を施した。

得られた焼結体を粉砕し、高エネルギー加速器研究機構の光子ファクトリー BL-4B2 に設置された検出器多連装型回折計を用いて放射光粉末 X 線回折 (SXRPD) を行った[2]。測定は室温大気雰囲気下にて行った。RIETAN-FP[3]を用いて SXRPD パターンのリートベルト解析を行い、結晶構造パラメータ及び格子定数を精密化した。空間群を *I4/mmm* とし、プロファイル関数として非緩和反射では虎谷の分割 pseudo-Voigt 関数、緩和反射では拡張分割 pseudo-Voigt 関数を用いた。

3 結果および考察

焼結後、還元アニールしたあるいは多湿還元アニールを施した STA05、STF10 の SXRPD パターンを

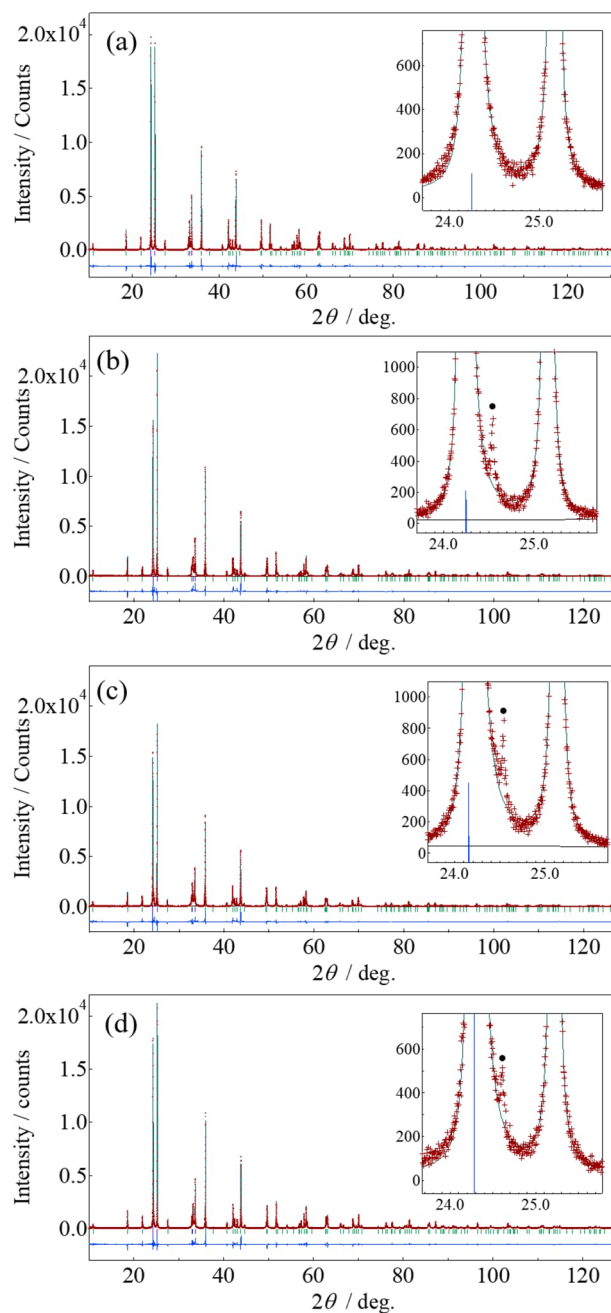


図 1: (a)焼結後、(b)水蒸気下アニール後、(c)還元アニール後の STA05 及び(d) 焼結後、(e)多湿還元アニール後、(c)還元アニール後の STF10 の SXRPD パターン。インセットは $2\theta=23.7\text{-}25.7^\circ$ の範囲の拡大図。

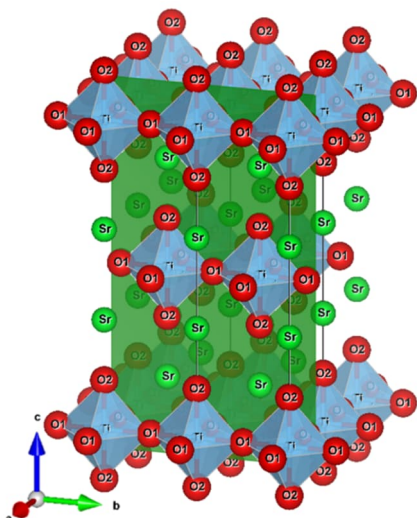
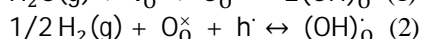
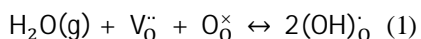


図 2: 精密化した焼結後 STA05 の結晶構造。緑色は 200 面を示す。

図 1 に示す。焼結後の STF10 以外の試料において 24.8 °付近に二次相に起因するピークが観測されたが、いずれの試料も層状ペロブスカイト構造が主相であることを確認した。焼結後の STF10 の格子体積は焼結後の STA05 の格子体積と比較して 0.3%程度大きい結果となった。これは 6 配位である Ti サイトに、 Al^{3+} (0.535 Å)と比較してイオン半径の大きい Fe^{3+} (0.645 Å)あるいは Fe^{4+} (0.585 Å)が置換固溶したためである[3]。アニール処理後の試料において格子体積が膨張するのは Fe^{4+} が Fe^{3+} に還元され、イオン半径が増加したためであると解釈できる。

処理条件の違いによる O1 サイトの占有率を図 3 に示す。還元アニール処理により酸素空孔が生成する場合、一般に O サイトの占有率は減少する[4, 5]。しかし、図 3 に示されるように、STF10 において、焼結後の試料の O1 サイト占有率は 0.987(5)であり、還元アニール処理及び多湿還元アニール処理後の O1 サイトの占有率はそれぞれ 0.992(4), 1.0 と増加した。これらの結果は、多湿還元アニール処理により式(1)に示したように酸素空孔を消費するあるいは、乾燥還元アニール処理により式(2)に示したように格子酸素と水素が結合することで、プロトン欠陥が生成したことを示唆する。熱重量分析の結果[6]も併せて考慮すると、式(2)がプロトン欠陥生成の支配的な機構であると考えられることができる。



STA05 において、焼結後の試料の O1 サイトの占有率は 0.986(5)であり、多湿還元アニール処理後の O1 サイトの占有率は 1.0 と増加した。これは式(1)に示したように酸素空孔が水蒸気と結合しプロトン欠陥を生成したためであると考えられる。Al が価数変化しない典型元素であるため、STA05 においては式(2)に

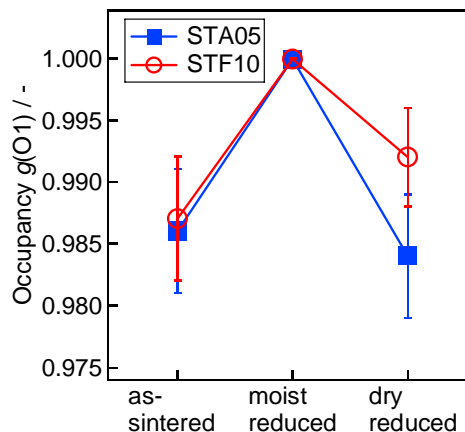


図 3: STF10 及び STA05 の O1 サイトの占有率

示した酸化還元反応によるプロトン欠陥は生じにくい。以上より式(1)に示した水蒸気の吸収によるプロトン欠陥の導入が主なメカニズムであると考えられることができる。

4 まとめ

本研究では、 Sr_2TiO_4 にアクセプターとなる Al, Fe を置換固溶させ、アニール処理を施すことで、結晶構造及びプロトン欠陥導入へ与える影響を調査した。アニール前後における O1 サイトの占有率の変化は、Al 及び Fe のアクセプター元素の違いにより、プロトン欠陥の導入機構が異なることを示唆する。

謝辞

本研究の成果は PF スタッフの方々の多大なるご協力のもと得られたものです。ここに深く感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **113–115**, 355 (1998).
- [2] H. Toraya, H. Hibino, K. Ohsumi, *J. Synchrotron Radiat.* **3**, 75 (1996).
- [3] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **32**, 751 (1976).
- [4] J.U. Rahman, W.H. Nam, N. Van Du, G. Rahman, A.U. Rahman, W.H. Shin, W.-S. Seo, M.H. Kim, S. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 358 (2019).
- [5] V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, M. V. Patrakeev, E. V. Tsipis, A.P. Viskup, V.A. Kolotygin, A.A. Yaremchenko, A.L. Shaula, E.A. Kiselev, J.C. Waerenborgh, *Chem. Mater.* **20**, 6457 (2008).
- [6] Y. Yagi, I. Kagomiya, K. Kakimoto, *Solid State Sci.* **108**, 106407 (2020).

* kagomiya@nitech.ac.jp