 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2013.09.23
課題番号 Project No. 2013A0193 実験課題名 Title of experiment 中性子回折を用いた燃料電池用酸素イオン伝導体の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 岩井 広幸 所属 Affiliation 株式会社ノリタケカンパニーリミテド 研究開発センター	装置責任者 Name of responsible person 鳥居周輝 装置名 Name of Instrument/(BL No.) 超高分解能粉末回折装置 SuperHRPD /BL08 実施日 Date of Experiment 2013/05/21-23

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p> $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05 - 0.3$) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 上記組成を固相法で合成した。 還元膨張の影響を確認するため、合成した粉末を H₂ 4%/N₂ ガス雰囲気において 700°C で加熱し、還元処理した。 </p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p> ハドロン施設事故の影響で、予定していた試験ができなかった。一部の試験は実施できたので、比較できた部分について報告する。 </p> <p> 実験方法: 試料は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$ (LSTF) 粉末および LSTF を還元処理した粉末で比較した。粉末はバナジウム管に約 3g 封入した。中性子回折測定は SuperHRPD (BL08)、室温で実施した。得られたデータについて Z-Rietveld を用いてリートベルト解析を行った。 </p> <p> 結果: 本試験においては LSTF の還元処理における構造変化、特に酸素占有率変化に着目し解析した。我々は燃料電池の電極材料として利用されるペロブスカイト酸化物の還元膨張挙動(低酸素分圧下における結晶中からの酸素の脱離による体積膨張)に注目しており、$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$ (LSTF) は還元膨張が低い安定な材料であることを見出している。 </p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

中性子回折パターン(Fig.1)より、還元による格子体積が増加を確認した。さらに、強度比が変化しており酸素脱離の影響である考えられる。空間群 $Pnma$ としてリートベルト解析した結果(Table1)、酸素の占有率においては $3-\delta=2.903$ となり、熱分析で得られる 2.9 に近い値となった。

X線回折と異なり、散乱能が原子番号の大小に依存しないため、Laなどの重い元素と軽い酸素などのイオン伝導種が混在する材料の解析に中性子回折は有用な手法であると思われる。今後は、様々な組成にて同様の試験を行い、特にBサイトの遷移金属組成が酸素脱離(還元膨張)にどのような影響するか検証したい。

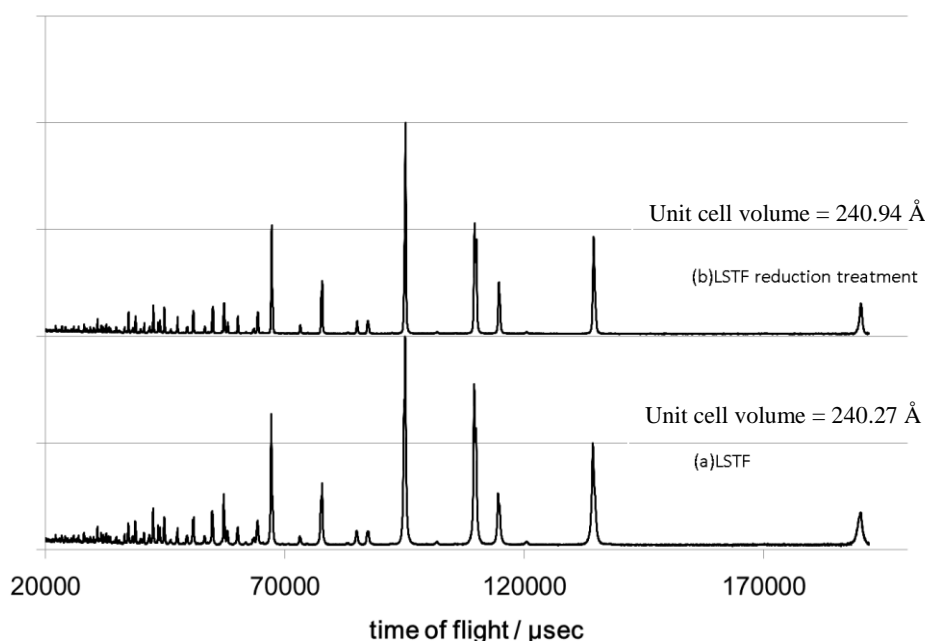


Fig. 1 Neutron diffraction patterns of (a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$ and (b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$ reduction treatment.

Table 1 Refined structure parameters of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-d}$ (reduction treatment) in the space group $Pnma$. $R_{wp}=8.80\%$, $R_p=6.31\%$, $R_e=2.47\%$. Lattice constants were $a=5.5562(3)$, $b=7.8396(3)$, $c=5.5313(3)$ Å.

atom	site occupancy	site	x	y	z	$U(\text{Å}^2)$
O1	0.927(3)	4c	0.4737(2)	1/4	0.2510(1)	0.0150(3)
O2	0.988(8)	8d	0.2625(1)	0.9584(2)	0.2512(1)	0.0150(3)
Ti,Fe	1.00	4b	1/2	0	0	0.0047(4)
La,Sr	1.00	4c	0	1/4	0	0.0078(8)