

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2014/07/07
課題番号 Project No. 2013B0250 実験課題名 Title of experiment 中性子回折を用いた酸素イオン伝導材料の結晶構造解析 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.) SuperHRPD / BL08 実施日 Date of Experiment 2014/03/10

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.

<p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <p>La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ} (LSTF6419)、La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} (LSTF6437) 上記組成を固相法で合成した。 低酸素分圧雰囲気における材料の体積変化を確認するため、合成した粉末を H₂ ガス 4% 雰囲気において 700℃で加熱し、還元処理した。</p>

<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> <p>実験方法: LSTF6419、LSTF6437 粉末およびこれら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体積変化、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からの酸素の脱離による体積膨張)に注目しており、電子・イオン混合伝導材料である La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_xFe_{1-x}O_{3-δ} (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。 中性子回折パターン(Fig.1)より、還元処理によるピークシフトを確認した。Table1 に還元処理を行った LSTF6437 のリートベルト解析結果を示した。酸素の占有率(酸素不定比量)は 3-δ=2.903 となり、熱分析で得られる 2.9 に近い値となった。</p>
--

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

リートベルト解析により、それぞれの格子定数を精密化し、算出した格子体積および酸素不定比量(3- δ)の関係を Fig.2 に示した。LSTF6419 に比較し LSTF6437 は還元処理による酸素不定比量の変化および格子体積の増加(還元膨張)が小さいことを確認した。また、酸素不定比量の変化は、LSTF6437 の方が小さいことを確認した。酸化物イオンの出入りが体積膨張に影響していると予想される。

酸素不定比性は燃料電池の性能だけでなく、体積変化などの信頼性に関わる部分にも強く影響することから、駆動状態(高温、雰囲気制御)における解析手法の確立が必要である。その解析手法として、中性子回折は有用な手法であると考えられる。今後は、様々な組成、温度、雰囲気にて同様の試験を行う必要がある。

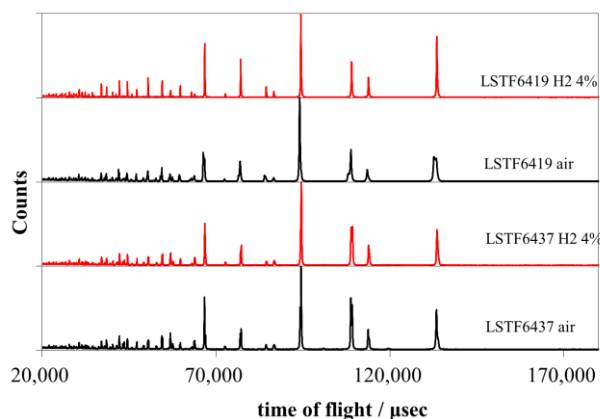


Fig.1 LSTF 粉末の還元処理前後の中性子回折パターン

Table 1 リートベルト解析により求めた、還元処理を行った $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ の結晶構造因子(空間群 $Pnma$.)Rwp=9.80 %. 格子定数 $a=5.5562(3), b=7.8396(3), c=5.5313(3)$ Å.

atom	site occupancy	site	x	y	z	U(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)

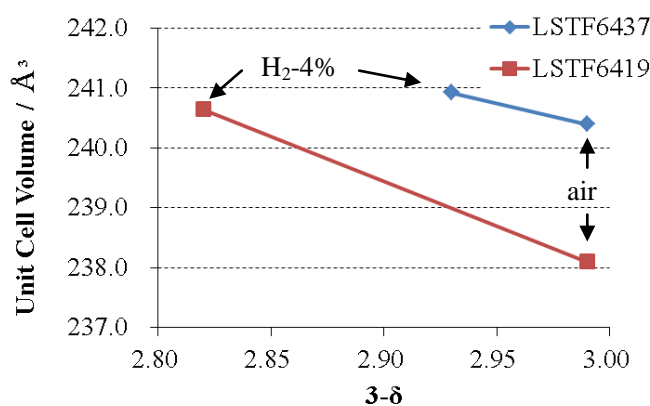


Fig.2 リートベルト解析により算出した LSTF の還元処理前後の酸素不定比量(3- δ)と格子体積の変化