



LaScO₃系ペロブスカイト型酸化物の放射光高温 XRD 測定

井田 隆¹, 野村 勝裕²¹ 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター, ² 産業技術総合研究所キーワード：ペロブスカイト型酸化物, LaScO₃, プロトン伝導体, 高温 XRD 測定

1. 背景と研究目的

500~700 °Cの中温域で作動する固体酸化物形燃料電池の電解質材料として、近年、プロトン伝導体が注目されている。我々は、これまでにペロブスカイト型酸化物 LaScO₃ の La サイトを Sr で 20 mol% 置換固溶した(La_{0.8}Sr_{0.2})ScO_{3-δ} (以下 LSS) が 600 °Cで約 6×10^{-3} S/cm の比較的高いプロトン伝導度を示すことを報告している¹。LSS は酸素空孔を有し、水分を含む雰囲気中では 800 °Cより低い温度で H₂O を結晶構造中に取り込み、プロトン伝導が発現する。本研究では、昇温時に LSS から H₂O が放出される過程における結晶構造変化を明らかにすることを目的として、室温~700 °Cの温度範囲で放射光 XRD 測定を行い、得られた回折データについてリートベルト法による構造精密化を行った。

2. 実験内容

測定用LSS粉末試料はLa₂O₃, SrCO₃, Sc₂O₃を出発物質とし、固相反応法により合成した。合成した粉末試料を600 °C、加湿21% O₂・79% N₂ 中で30時間保持し、結晶中にH₂Oを含有させた (以下H₂O含有 LSS)²。その後、試料をφ0.1 mmの石英ガラス製キャピラリーに充填し、回転させながら、波長 0.6 Å にて、室温~700 °Cの温度範囲でXRD測定を行った。室温 (27 °C) での測定後、100 °C間隔で700 °Cまで、昇温過程での測定を行った (昇温速度: 20 °C/分)。その後、500 °C、300 °C、100°C、室温 (27 °C) と温度を下げながら測定を行った (降温速度: 50 °C/分)。回折X線は4連装PILATUS100K (カメラ長 340 mm) により検出し、室温では最低角検出器を 0°, 12.5°, 25° で、高温ガス吹き付け時には 0°, 12.5° でデータを記録した。

3. 結果および考察

昇温前の H₂O 含有 LSS の XRD プロファイルに関しては、空間群 *Pnma* (No.62) として指数付け可能であり、直方晶系 GdFeO₃ 型ペロブスカイト型構造を持つことが分かった。Fig. 1 に H₂O 含有 LSS の格子体積の温度依存性を示す。昇温時、400 °Cより高い温度範囲で格子体積の増加割合が減少し、600 °Cで極小値を示した後、わずかに増加した。このことは、熱重量分析の結果²と一致し、400 °C以上の温度範囲で結晶構造中から H₂O が放出されることを示唆する。また、同温度で比較した場合、降温時の格子体積は昇温時のそれよりも小さい値を示した。このことは、今回の実験条件下では、昇温過程で放出された H₂O が降温過程では結晶構造中に取り込まれないことを示唆する。H₂O 放出過程における詳細な結晶構造変化について、引き続き検討を行っている。

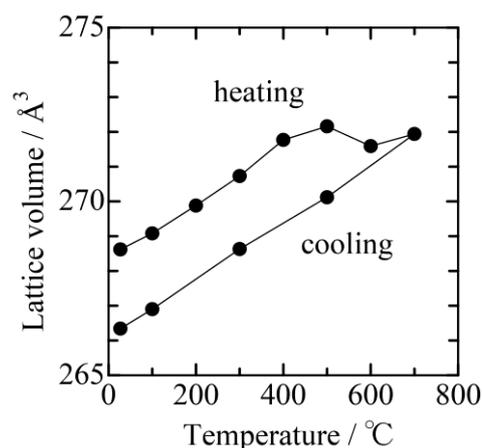


Fig. 1 H₂O 含有 (La_{0.8}Sr_{0.2})ScO_{3-δ} (LSS) : 格子体積の温度依存性

4. 参考文献

1. K. Nomura et al., *Solid State Ionics*, **175**, 553-555 (2004).
2. K. Nomura and H. Kageyama, *Solid State Ionics*, **262**, 841-844 (2014).