


| | |
|--|---|
|  MLF Experimental Report | 提出日 Date of Report 2010/5/11 |
| 課題番号 Project No. 2009BM0010 実験課題名 Title of experiment 固体酸化物形燃料電池への応用を目的とした 新規ガレイト系固体電解質の開発と結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 伊藤 孝憲 所属 Affiliation AGC セイメイケミカル(株)FC 事業推進部 | 装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL20) 実施日 Date of Experiment 2010/01/19~2010/01/20 |

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. $\text{Ln-M-Ga-O 系イオン電解質 (Ln=La, Pr; M=Sr, Ba)}$ $\text{Ln}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{GaO}_4$ $\text{LnM}(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_4$ |
|---|

| |
|---|
| 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. 【実験方法】 $\text{Ln}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{GaO}_4$ および $\text{LnM}(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_4$ を各単純酸化物あるいは炭酸塩を出発原料とした固相法により合成し、粉末 X 線回折による相の同定、蛍光 X 線分析による組成分析、導電率測定による導電特性の評価を行った。 これらの試料のうち、単一相あるいは比較的単一相に近い試料で導電特性が良かった試料について iMATERIA (BL20)により中性子回折測定を行った。測定は標準バナジウム管(φ6mm)に試料を 1.0 ~ 1.8 g 充填し、室温・常圧で測定を行った。各試料の測定時間は 15 ~ 60 分であった。なお、検出器は背面バンクを用い、SF チョッパーのモードで測定を行った。この測定により、結晶構造解析を行うのに十分なカウント(統計)の回折パターンが得られた。得られたデータは histogram Igor 形式にし、Z-Code パッケージ内の Z-Reitveld を用いてリートベルト解析を行った。この際、各構成元素の原子変位パラメータについて異方性を考慮して解析した。 |
|---|

【実験結果】

一例として、導電率測定の結果により酸化物イオン・電子混合伝導性が示唆された $\text{PrSrGaO}_{4+\delta}$ のリートベルト解析結果をFig. 1に示す。希土類元素が異なる LaSrGaO_4 は、LaとSrがディスオーダーした層状ペロブスカイト型構造(K_2NiF_4 型構造)であることが知られているため、 $\text{PrSrGaO}_{4+\delta}$ についても同構造(S. G.; $I4/mmm$)を仮定して構造解析を行った。その結果、計算値と実測値は比較的良好な一致を示し、各 R 値はそれぞれ $R_{\text{wp}}=7.4\%$ 、 $R_p=3.5\%$ 、 $R_B=3.7\%$ 、 $R_F=6.4\%$ であった。また、各構成元素の占有率を可変にしても蛍光X線による分析値に近い値を示していた。また、超格子回折線も見られなかったため、上記の LaSrGaO_4 と同様に、PrとSrはディスオーダーしていると考えられる。

Fig. 2には $\text{PrSrGaO}_{4+\delta}$ の結晶構造を示す。Ga-O6八面体に注目すると、結合長から得られる歪みパラメータ λ は1.006であり、歪みの小さい構造であることが示唆された。また、GaサイトのBond Valence Sumは3.124であり、Gaの形式電荷である3価と良く一致していた。原子変位パラメータに関しては、Fig. 2からわかるように、酸素が大きく、酸化物イオン伝導体が一般的に示す傾向と類似の結果が得られた。また、特に図中に示すO2サイトの酸素が大きな原子変位パラメータを持ち、 ab 面内に異方性を示すことが明らかとなった。これは $\text{PrSrGaO}_{4+\delta}$ における酸化物イオン伝導性が異方性を示すことを示唆している。同様の結果は、他の組成をもつ $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_4$ および $\text{LnSr}(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_4$ にも見られた。

今後は、マキシマムエントロピー法等を併用することにより、格子間サイトに酸素が存在する可能性を検討するとともに、組成の違いが結晶構造に与える影響をより詳細に検討し、イオン伝導性との相関関係を考察していく。

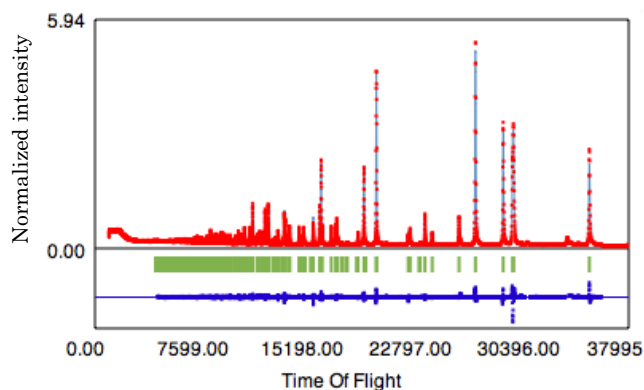


Fig. 1 The Rietveld refinement pattern of $\text{PrSrGaO}_{4+\delta}$. The red marks show the observed intensities, and the grey line represents the calculated intensities. The tick marks below these are the allowed Bragg reflections, and the bottom blue line shows the difference between the observed and calculated intensities.

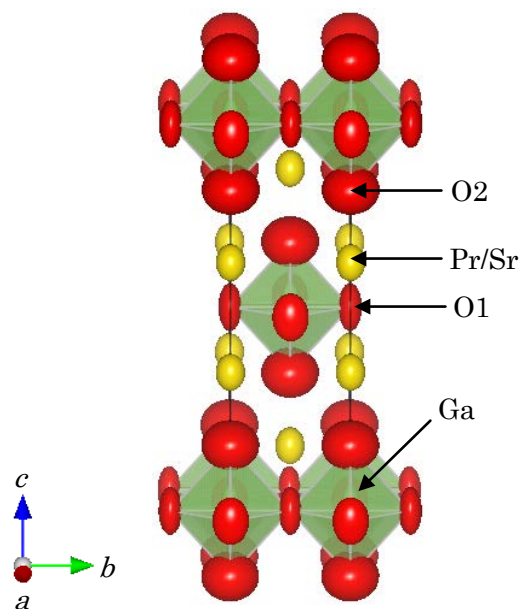


Fig. 2 The refined crystal structure of $\text{PrSrGaO}_{4+\delta}$.