

## B19 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) の結晶構造と酸素透過特性

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・東邦ガス技術研究所<sup>2</sup>) ○村山智紀<sup>1</sup>・籠宮功<sup>1</sup>・柿本健一<sup>1</sup>・小椋裕介<sup>2</sup>

E-mail: kagomiya@nitech.ac.jp

### 【緒言】

電子-酸化物イオン混合導電性酸化物である  $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  は、La/Ca 比により  $x=0$  のブラウンミラライト構造 (*Pnma*) から  $x=1.0$  の直方晶ペロブスカイト構造 (*Pnma*) へ構造変化することが報告されている<sup>[1]</sup>。その過程において電気伝導率の向上が報告されていることから<sup>[2]</sup>、La のドーピングにより酸素透過特性の向上が期待できる材料である。しかし、 $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  固溶体について、結晶構造、電気伝導率、酸素透過特性との関係を系統的に調べた報告はなされておらず、本研究はこの関係について明らかにすることを目的とする。 $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  において、ブラウンミラライト構造をとる  $x=0$ 、Grenier 構造をとる  $x=0.1-0.3$ 、ペロブスカイト構造をとる  $x=0.4-1.0$  の試料を作製し、結晶構造、電気伝導率、酸素透過特性の関係を系統的に調査した。

### 【実験方法】

$(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0$ ) の試料を固相反応法より  $1150^\circ\text{C}$  で焼結し作製した。 $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.3-1.0$ ) については、有機錯体重合法 (Pechini 法) より前駆体粉末を得た後、 $x=0.1, 0.3, 0.8$  の試料は  $1200^\circ\text{C}$ 、 $x=0.4-0.65, 1.0$  の試料は  $1300^\circ\text{C}$  で焼結した。作製した試料は粉末 X 線回折 (XRPD) により相同定を行い、さらに結晶構造を調べた。これらの試料について、酸素透過速度の温度依存性を、 $800-1000^\circ\text{C}$  の範囲で測定した。高酸素分圧側を大気とし、低酸素分圧側に He ガスを  $20\text{ sccm}$  流した際に、低酸素分圧側に透過した  $\text{O}_2$  ガス量から酸素透過速度を評価した。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に  $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0-1.0$ ) の XRPD パターンを示す。 $x=0$  の試料はブラウンミラライト構造を示した。 $x=0.1-0.3$  の試料は  $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  ( $x=0.33$ ) の Grenier 相と一致するピークとブラウンミラライト構造と一致するピークが存在したことから、これらの中間構造であると考えられる。 $x=0.4-1.0$  の試料はペロブスカイト構造を示した。

Fig. 2 に酸素透過速度を示す。 $x=0.1-0.3$  の試料は低い酸素透過速度を示した。Grenier 相は酸素欠損サイトが  $a$  軸に平行な方向に配列しており、酸化物イオン伝導経路が限定されるため、酸素透過速度が低下したと考える。また、 $x=0.65$  付近において酸素透過速度の極大値を示した。当日はこの  $x=0.65$  付近における高い酸素透過速度と結晶構造の関係について議論する。

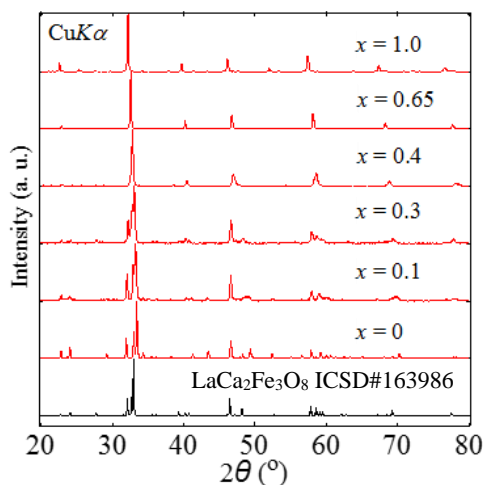


Fig. 1 XRPD patterns of  $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0-1.0$ )

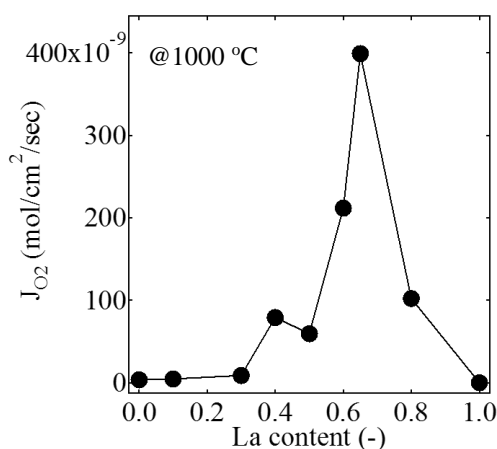


Fig. 2 Relationship between the La content and oxygen permeation under the condition of  $\ln P_{\text{O}_2}(\text{Low}) = -5$

### 【参考文献】

[1] P. M. PRICE et al., *J Am Ceram Soc* (2014) **97**(7) 2241-2248.

[2] M. H. HUNG et al., *Mater. Chem. Phys.* (2007) **101**(2) 297-302.