

課題番号 : 2017B-E06
 利用課題名 (日本語) : 層状ペロブスカイト型新規水素透過材料の OH⁻, H₂O の吸脱着に伴う局所構造変化
 Program Title (English) : Local structure change of a new layered perovskite type hydrogen permeable ceramics with adsorption and desorption of OH⁻ and H₂O
 利用者名 (日本語) : 脇田雄大¹⁾, 八木祐太郎¹⁾, 松江郁弥¹⁾, 籠宮功¹⁾, 米田安弘²⁾, 松村大樹²⁾,
 Username (English) : Y. Wakita¹⁾, Y. Yagi¹⁾, I. Matsue¹⁾, I. Kagomiya¹⁾, Y. Yoneda²⁾, D. Matsumura²⁾
 所属名 (日本語) : 1) 名古屋工業大学大学院工学研究科, 2) 日本原子力研究開発機構
 Affiliation (English) : 1) Nagoya Institute of Technology, 2) Japan Atomic Energy Agency
 キーワード : イオン導電体、層状ペロブスカイト、インターカレーション、XAFS、PDF

1. 概要 (Summary)

Fe 系層状ペロブスカイト LaSr₃Fe₃O₁₀(LSF)では結晶構造内に存在する間隙に水蒸気(H₂O)及び OH⁻がインターカレーションし、低温でも OH⁻が高速導電することが報告されている。この新規なイオン導電体の導電機構を明らかにするために、H₂O/OH⁻がインターカレーションした LSF から、これらの H₂O/OH⁻が吸脱着にする際に生じるカチオン(La, Sr)周囲の局所構造変化より、その挿入箇所を調べ、その結果から H₂O/OH⁻の拡散挙動を検討することが本研究の目的である。XAFS から、Sr-O 間の結合は La-O 間の結合距離に比べて大きく、Sr 周囲にインターカレーションしやすいことを見出した。インターカレーション後の LSF では温度上昇により Sr 周囲の局所構造が変化した。これは OH⁻/H₂O の脱離に伴う変化であると考えている。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

概要で述べた通りインターカレーション後の LSF は OH⁻導電を示すが具体的な機構は明らかでない。本研究では LSF に H₂O/OH⁻が吸脱着する際にカチオン周囲の局所構造変化についての知見を得ることで、この機構を解明するための手がかりとする。固相反応法で単相の LSF を作製した。この試料を室温、大気中で 2 週間静置することで、OH⁻及び H₂O 分子をインターカレーションさせた。これらの構造変化は粉末 X 線回折により確認した。以上の試料について、BL14B1 に設置された XAFS 装置を用いて透過法で測定した。測定は室温から 350 °C で行った。解析には Athena 及び Artemis を用いた。また、カップ型多軸回折計にて高 Q(=25 Å⁻¹)までの放射光粉末 X 線回折を行った。粉末 X 線回折で得た回折データをリートベルト解析し、精密化後の構造を平均構造とし

PDFgui を用いて解析を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig. 1 に EXAFS 解析から得られた La-O 及び Sr-O 結合間距離の温度依存性を示す。これらの結合距離は間隙の大きさに相当する。インターカレーション前の LSF における La-O 及び Sr-O 間距離は温度に対して大きな変化は見受けられなかった。Sr-O 間距離の方が La-O 間距離より 0.2 Å 程度大きく間隙が広い。これはインターカレーションした OH⁻及び H₂O は Sr 周囲に存在しやすいことを示唆する。インターカレーション後の Sr-O 間距離にあたるピークは温度上昇に伴いピークが分裂したためそれぞれの結合距離を算出した。250 °C までは結合距離は小さくなった。間隙の OH⁻及び H₂O の脱離に伴う局所構造の変化であると考えている。300 °C 以降ではインターカレーション前後の 2 相混合状態を示唆する結果を得た。併せて、PDF 解析でも同様の結果が得られるか検討する。

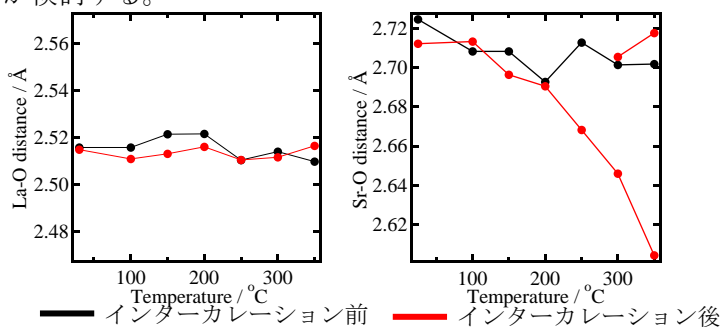


Fig. 1 結合距離の温度依存(左: Sr-O 間、右: La-O 間)

4. その他・特記事項 (Others)

本実験は米田安弘様、松村大樹様に多大なるご支援を頂きました。ここに感謝の意を表します。