

研究課題		新規イオン・電子混合伝導体の創生と物性評価
報 告 の 概 要	研究目的 および 研究概要	高濃度酸素は様々な用途があり、特に純酸素を使用した高温焼成は燃焼効率が非常に高く二酸化炭素の高効率回収も可能となるため、エネルギー、環境問題の解決に大きく貢献する。しかしながら、純酸素主流製造方法である深冷空気分離は大規模なプラントを必要とし、大企業しか導入が叶わない。我々は小規模、安価な純酸素製造方法である酸素透過膜に着目し新規材料の探索と性能評価を行い、安価、安定供給、低環境負荷の条件を満たす元素からなる $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ の合成と、本物質の酸素吸脱着性の観測に成功した。平成30年度は Ba, Fe 両サイトに様々なイオンを置換した $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ および $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ (Ln : 3価イオン) や、本物質の派生構造をとる Ln_2NiO_4 型酸化物物質についても調査を行った。
	研究 の 結果	<p>$Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ および $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ (Ln: 3価イオン) は、$Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd$ のとき Ba サイトを置換した。$Ln=La$ の場合は $0.1 \leq x \leq 0.6$ で立方晶、$0.7 \leq x \leq 1.0$ で斜方晶ペロブスカイト構造を示した。イオン半径が La^{3+} より小さい $Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$ では立方晶が得られる x の上限が低下し、斜方晶ペロブスカイトが安定となる x の範囲が増大した。また、$Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$ を置換した試料では立方晶以外に $BaFe_2O_4$ が不純物として観測された。さらにイオン半径が小さい $Ln=Y, Yb$ は Ba サイトには置換されず、Fe サイトを置換し、Y の場合は $0.075 \leq x \leq 0.200$、Yb の場合は $0.075 \leq x \leq 0.250$ で立方晶 $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ ($Ln=Y, Yb$) 単相が得られることがわかった。ヨウ素滴定により $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.075 \leq x \leq 0.200$) の Fe の平均価数は x によらずほぼ +3.1、δ は 0.43~0.46 であることが示され、本物質がホール酸素イオン混合伝導体である可能性が示された。$BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ の電気導電度は $400^\circ C$ 付近で $\sigma=3.9 S \cdot cm$ となった。</p> <p>$La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ は $0.0 \leq x \leq 0.8$ では正方晶 $I4/mmm$(No.131)、$0.9 \leq x \leq 1.0$ では斜方晶 $Fmmm$(No.69) と変化するものの、全て T-phase 単相が得られた。$0.0 \leq x \leq 0.4$ ではモル体積は Cu 量によって単調増加したが、$0.5 \leq x \leq 0.9$ では a, b 軸が減少し、c 軸が増大する為、モル体積は一定の値を示した。$x=1.0$ はモル体積が再び増大したが、これは空間群の変化に起因するものと考えられる。$LaPrNi_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ は $x=0.0$ では斜方晶 $Fmmm$(No.69)、$0.05 \leq x \leq 0.8$ では正方晶 $I4/mmm$(No.131) の T-phase 単相でモル体積は Cu 量により直線的に増加し、$0.9 \leq x \leq 1.0$ では混相となった。また、$Ln_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ ($Ln: Pr, Pr_{0.5}Nd_{0.5}$) は $0.0 \leq x \leq 0.4$ と $x=1.0$ では各々斜方晶 $Fmmm$(No.69) の T-phase 単相と正方晶 $I4/mmm$(No.131) の T'-phase と呼ばれる Nd_2CuO_4 型の単相であったが、$0.5 \leq x \leq 0.9$ では T-phase と T'-phase の 2 相共存となり miscibility gap の存在が示された。$Sm_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ と $Eu_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ については、各々 $0.95 \leq x \leq 1.0, x=1.0$ で T'-phase 単相が得られたが、その他の組成では原料が残り、反応は起こらなかった。</p>
	研究 の 考 察 ・ 反 省	$Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ および $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ (Ln : 3価イオン) では Ln^{3+} のイオン半径が小さくなると、トラレンスファクターが 0.985 より大きくなる x の範囲が減少するのに伴い、立方晶が得られる固溶領域が狭くなると解釈できる。藤代らは $BaFe_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ が $0.1 \leq x \leq 0.8$ で立方晶単相となり、Fe の平均価数は x によらず +3.4 で一定であることを報告しており、この平均価数は $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ より高い。これは、In が Y, Yb より電気陰性度が高く、Fe が高価数の状態で安定化するためと考えられる。また、 $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ の $400^\circ C$ 付近での電気導電度は $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.4$) と比べて 1 桁低い。これは $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ の Fe の平均価数が +3.3 以上と高くホール濃度が高いことと、Fe サイトが置換されていないのでホール移動度が高いことが原因と考えた。

※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。

研究発表

19th National Solid State Ionics Conference
Preparation of $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.6$) with cubic perovskite structure and their electrical conduction property
2018年8月5~9日/同済大学, Tongji University

日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
希土類イオンを部分置換した $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ 及び $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ の結晶構造と特性評価
2018年9月5日~7日/名古屋工業大学

第14回固体イオニクスセミナー
酸素欠損型立方晶ペロブスカイト $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ ($Ln:3$ 価カチオン) の置換サイト及び特性評価
2018年9月22~24日/湯沢ニューオータニ

第57回セラミックス基礎科学討論会
不規則酸素欠損配列および立方晶ペロブスカイト構造をとる $Ba_{1-x}M_xFeO_{3-\delta}$ 及び $BaFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M:3$ 価カチオン) の合成—イオン半径と置換サイトの関係
2019年1月16日~17日/仙台国際センター

Engineering Conferences International
PREPARATION OF $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ and $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ (Ln : TRIVALENT ION) WITH CUBIC PEROVSKITE STRUCTURE AND RANDOM DISTRIBUTION OF OXIDE ION VACANCY
2019年3月10日~14日/Phoenix Seagaia Resort (Miyazaki (Kyushu Island), Japan)

日本セラミックス協会 2019年年会
 $PrLaNi_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ の結晶構造及び導電特性
2019年3月24日~26日/工学院大学新宿キャンパス

平成30年度メスバウアー分光研究会
無秩序配列した酸素欠損を含む立方晶ペロブスカイト酸化物、 $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ および $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ ($Ln:3$ 価イオン) の Fe の化学状態・磁気的性質
2019年3月13日~14日/東京大学駒場キャンパス

電気化学会第86回大会
3価イオン M^{3+} (M :ランタノイド, Y) を $BaFeO_{2.5}$ へ固溶した擬立方晶物質群の合成— M のイオン半径と固溶サイトの関係
2019年3月27日~29日/京都大学

研究成果物

Thermal analysis of structural phase transition behavior of $Ln_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ ($Ln = Nd, Pr$) under various oxygen partial pressures
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
135 No. 5/2765-2774
2019年

研究発表

学会名
発表テーマ
年月日/場所

研究成果物

テーマ
誌名
巻・号
発行年月日
発行所・者