

新規混合導電性酸化物 (Sm, Ca)FeO₃ の酸素透過特性

(名古屋工業大学) ○廣田有貴・籠宮功・柿本健一

【緒言】

斜方晶ペロブスカイト構造(*Pbnm*)の(Sm,Ca)FeO₃(SCF)は、FeO₆八面体がチルトしているといった特徴がある。このチルトにより、高い酸素透過性能を有する単純ペロブスカイト型酸化物よりも優れた酸素透過特性が得られる可能性がある。しかし同じ空間群で鉄系の酸化物における酸素透過特性を報告した例はない。そこで本研究では SCF の酸素透過速度 J_{O_2} を測定して、鉄系単純ペロブスカイトの典型例である(La,Sr)FeO₃(LSF)と比較し、チルトによる酸素透過特性への影響を調べた。

【実験方法】

固相反応法を用いて(Sm_{1-x}Ca_x)FeO_{3- δ} ($x = 0.2, 0.25, 0.3$)焼結体を作製した。 $x = 0.2$ は 1400 °C×5 h、 $x = 0.25, 0.3$ は 1400 °C×10 h で焼成した。各焼結体の J_{O_2} を 900-1000 °C で測定した。このとき、He 流量は 20 sccm とした。また、放射光を用いて粉末 X 線回折を行い、得られたデータについてリートベルト解析を行った。ここで、SCF は 2 種類の FeO₆ 八面体のチルトを有しており (Fig. 1.参照)、それぞれのチルト角(φ_{xy} , φ_z)を酸素サイトの分率座標から算出した。

【結果と考察】

J_{O_2} のアレニウスプロットを Fig. 2. に示す。 $x=0.2$ から $x=0.3$ に Ca 固溶量が増加するに従い酸素透過の活性化エネルギー E_a は 129 kJ/mol から 112 kJ/mol に低下し、 φ_{xy} および φ_z はそれぞれ 15.90 ± 0.14 °から 14.51 ± 0.12 °、 11.50 ± 0.10 °から 10.99 ± 0.09 °に低下した。 E_a の大きさは主に結晶構造に起因し、通常、格子体積 V が小さくなるほど酸素透過の活性化エネルギー E_a の値は大きくなる。しかし SCF においては、Ca の固溶量増加に伴い V が低下し、さらに LSF と比較すると同程度の E_a が得られたことがわかった。このことから、チルトの効果によって E_a が低下したと考えている。発表では、チルト角の変化によるボトルネック面積、Fe - O 間の結合距離および伝導経路の変化から E_a 低下の原因について考察した内容を報告する。

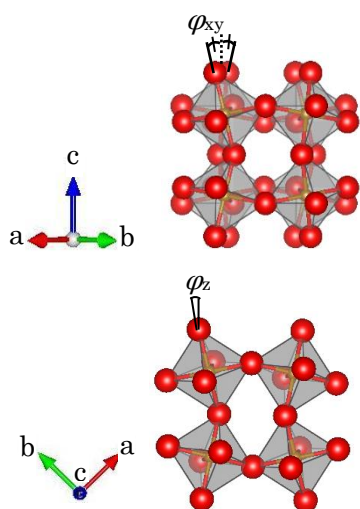


Fig. 1. Tilt angles of the FeO₆ octahedra.

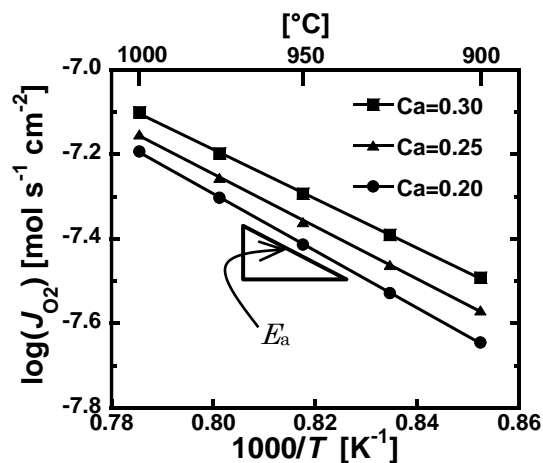


Fig. 2. Temperature dependence of oxygen permeation flux in the (Sm_{1-x}Ca_x)FeO_{3- δ} .