

# 鉄系層状ペロブスカイト酸化物への OH<sup>-</sup>のインターカレーションと その拡散ダイナミクス

(名工大院) ○脇田雄大・籠宮功・柿本健一

## 【緒言】

H<sup>+</sup> (or OH<sup>-</sup>)イオン伝導体として SrCeO<sub>3</sub> ペロブスカイトなどの様々なセラミック材料が研究されている。本研究ではこれまでの SrCeO<sub>3</sub> 系に比べ、より低温で高イオン伝導性に期待できる OH<sup>-</sup>を導入した LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (LSF4310)に着目した。過去に LSF4310 への H<sub>2</sub>O 及び OH<sup>-</sup> のインターカレーションにより結晶水を層間に取り込んだ LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10-2δ</sub>(OH)<sub>2δ</sub> · xH<sub>2</sub>O へ構造が変化することが報告されている<sup>[1]</sup>。またその OH<sup>-</sup>をキャリアとし 96 °C で Nafion と同程度のイオン伝導度を示すことから 80-300 °C の温度域で速いイオン拡散を示すと考えているが具体的に拡散係数を評価した報告はない。本研究では LSF4310 格子中へ OH<sup>-</sup>および H<sub>2</sub>O をインターカレーションさせ、その拡散係数を評価することを目的とする。

## 【実験方法】

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99 %)、SrCO<sub>3</sub>(99.9 %)及び Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9 %)を原料粉末として固相反応法でか焼粉末を製作しパルス通電焼結法(PECS 法)にて焼結した。か焼は 1300 °C×12 h、焼結は 1100 °C×5 min、60 MPa で行った。得られた試料を 1200 °C×10 h でアニールし、80 °C 多湿雰囲気下に静置した。粉末 X 線回折より構造変化を評価した。熱重量-質量分析(TG-MS)および赤外吸収分光法(FT-IR)より構造内の OH<sup>-</sup>および H<sub>2</sub>O の有無を評価した。インターカレーション後の試料を 150-300 °C ×10 h で熱処理し OH<sup>-</sup>および H<sub>2</sub>O の脱離を FT-IR で確認することでそれらを格子内に保持できる温度を評価した。55 °C 多湿雰囲気下での全導電率の経時変化から得られた緩和曲線をモデル式にフィッティングすることで拡散係数を算出した。

## 【結果と考察】

Fig. 1 に FT-IR の結果を示す。80 °C 多湿雰囲気下に静置した試料では O-H 結合の伸縮振動 (約 3400 cm<sup>-1</sup>)および変角振動 (約 1600 cm<sup>-1</sup>) による赤外吸収が観測された。このことからインターカレーションにより H<sub>2</sub>O および OH<sup>-</sup>を格子内に取り込まれたことを確認した。また 150 °C の熱処理で変角振動のピークが消失したが伸縮振動によるピークは消失しなかった。150 °C の熱処理で結晶水の H<sub>2</sub>O が脱離し、LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub>(OH)<sub>2δ</sub> が得られたと考えている。300 °C の熱処理で伸縮振動のピークが消失したことから LaSr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub> が得られたと判断した。300 °C まで OH<sup>-</sup>を格子内に保持できることから 80-300 °C ではインターカレーションした OH<sup>-</sup>が拡散キャリアとして支配的であると考える。Fig. 2 に全導電率の緩和曲線を示す。得られた拡散係数は 1.33×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s であり、他の酸化物より大きな値であった。このことから LSF4310 は層間に OH<sup>-</sup>を取り込みやすく、それが高いイオン伝導度に寄与していると考えている。

【1】 T.TAKEGUCHI et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2013) **135**(30) 11125-11130.

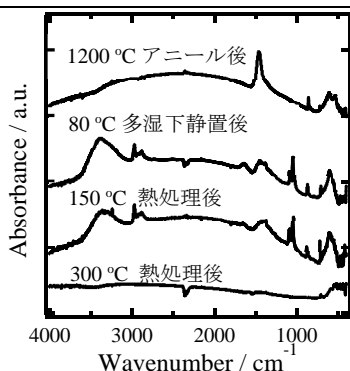


Fig. 1 Result of FT-IR

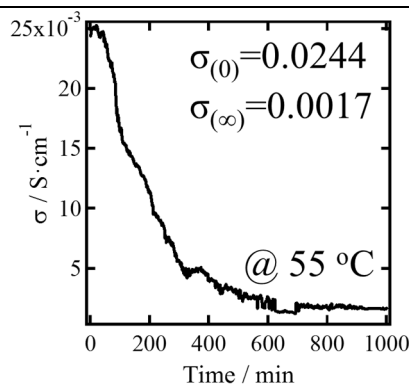


Fig. 2 Change of total conductivity with time