

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007-2008

課題番号：19760490

研究課題名(和文) 酸素イオン輸送経路の制御による酸素透過性セラミックスの高性能化

研究課題名(英文) Oxygen Permeation Improved by Controlling the Oxygen Ionic route

研究代表者

籠宮 功(Kagomiya Isao)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：40318811

研究成果の概要：結晶異方性をもち、かつ、混合導電性を有する酸化物として、正方晶層状ペロブスカイト $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-\delta}$ を取り上げ、緻密焼結体を作製し、その酸素透過特性を評価した。その結果、酸素透過性セラミックスの典型例である立方晶ペロブスカイトと同程度の高い酸素透過速度を示すことを見出した。また、この試料の酸素透過速度の活性化エネルギーは、立方晶ペロブスカイトの場合に比べ比較的小さい値を示した。このことは、より低温で高い酸素透過特性を維持しうることを示している。さらに、この層状ペロブスカイトについて、テンプレート粒子法によって配向制御を行った。目的としている同組成のテンプレート板状粒子を用い、スラリー作製条件、および、温度焼成プログラムを詳細に検討することで、最終的に 70% 以上の高い配向度を達成した。この試料の酸素イオンが輸送しにくい c 軸方向の酸素透過速度は、通常の無配向試料に比べ、小さい値を示した。したがって、 c 軸に垂直な方向の酸素透過速度は、無配向試料に比べて、高い値を示すことが期待できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	180,000	2,380,000

研究分野：固体イオニクス

科研費の分科・細目：材料工学・5404 構造・機能材料

キーワード：混合導電性セラミックス・固体イオニクス・結晶工学・酸素分離技術・配向制御

1. 研究開始当初の背景

石油資源の枯渇、価格の高騰が懸念される今日において、先進国中最も石油依存度の高いわが国では、今後の石油代替エネルギーの創出、およびその安定的供給が急務となっている。この背景から、燃料電池技術を機軸とした脱石油社会の構築に寄せられる期待は

近年急速に増加しつつある。

燃料電池が実用化され、各家庭レベルに普及するにいたれば、その需要を満たすための大量の水素ガスを高効率かつ、安全に製造、供給するシステムが必要となる。筆者らは、メタンガスと酸素ガスを化学反応させる方法(メタン部分酸化改質法)が、以上の高効

率水素製造法として有効であると考えている。この改質法の実用化のためには、大気中から酸素のみを分離し、メタンガス中に投入することのできる酸素透過性セラミックスの開発が不可欠となる。これまでに、900°C程度の高温で、固体高分子形燃料電池に必要な水素を得るのに、十分な酸素を供給しうる酸素透過性セラミックスの報告があるが、高温では、(1)改質器の周辺部材が限定される、(2)熱による早期劣化、(3)熱の初期投入量が多いといった問題があり、より低い温度で大気中から酸素分離可能な酸素透過性セラミックスが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、以上の背景から、800°C以下で大気中より酸素分離可能な酸素透過性セラミックスを見出すことを目的とする。そのために、異方性を有する酸素イオン-電子混合導電性酸化物に注目し、結晶学的知見に基づいて、酸素イオンの輸送経路制御を行うことで、800°C以下での酸素透過速度の向上を図る。具体的には、結晶異方性が大きく、かつ、高い酸素透過性能をもつ混合導電性酸化物に注目し、(1)酸素イオン導電性をつかさどる酸素イオン欠損構造の異方性を調べ、(2)その結晶構造的知見に基づいて、配向性を制御した酸素透過性セラミックスを作製する。(3)以上より得られた試料について、酸素分圧差圧下にて酸素透過速度を測定し、無配向試料と比較する。

3. 研究の方法

結晶異方性が高く、かつ混合導電性を有する層状ペロブスカイト酸化物として、 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-x}$ を取り上げ、化学的に安定な緻密焼結体を通常の固相反応法にて作製する条件を検討した。得られた緻密焼結体について、酸素透過速度を、大気(0.21 e.s.ccm)の酸素分圧差圧下にてガスクロマトグラフを用いて測定した。

つづいて、同組成の $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-x}$ を、輸送経路方向をそろえるために配向性制御を行った。配向制御の方法として、上記の酸素透過性層状酸化物の異形状粒子を用いたテンプレート法を検討した。以下に具体的に示す。

- (1) $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-x}$ 層状ペロブスカイト酸化物について、約10・mのc軸に垂直な面が成長した板状テンプレート粒子(約10・m)を熔融塩法にて作製した。この粒子に同じ組成のマトリックス用粉末試料

と混ぜることでスラリーを作製した。

- (2) 上記で得たテンプレート粒子とマトリックススラリーの混合比率を検討した。
- (3) 得られたスラリーを用いて、ドクターブレードを用いてシート成型を行った。さらに、冷間水圧圧縮(CIP)によるシートの積層、整形により配向性を制御した試料の作製した。
- (4) 以上より得られたa軸、c軸配向試料について、前年度と同様に酸素差圧下にて酸素透過速度の温度依存性を評価し、無配向試料と比較した。

4. 研究成果

1400°C2hで本焼成した $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-x}$ の粉末X線回折パターンを図1に示す。x=0.3では、正方晶である $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-x}$ の相のみが観察された。さらにLaを置換すると、2次相として、(La, Sr)(Co, Fe)₂O₄が確認された。したがって、Laの固溶限界は、0.5 ≤ x ≤ 0.55である。x=0.3の試料は、単一相ではあったが、大気中で不安定であった。本研究では、2次相の出現がきわめて小さく、大気中で安定なx=0.55の試料に注目し、酸素透過特性を調べた。

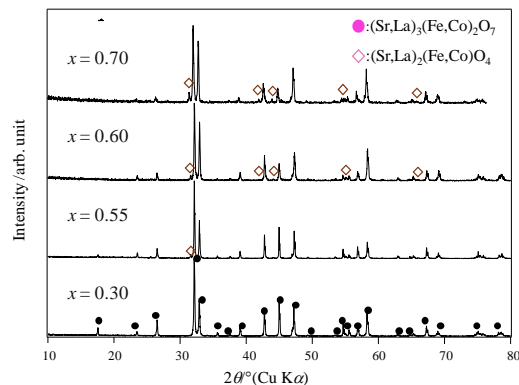


Fig. 1 作製した $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-x}$ (x = 0.3-0.7)の粉末X線回折パターン

Fig. 2に、x=0.55の試料の800-900°Cにおける酸素透過速度を示す。温度は、800°Cより900°Cに断続的に上げ、再び800°Cに戻した。各測定温度で2h保持した。酸素透過速度は、850°Cまで保持時間に対して一定の値を示したが、それよりも高い温度では、経時劣化が見られた。昇温時の各温度での酸素透過速度は、酸素透過性セラミックスの典型例である立方晶ペロブスカイト $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ と同程度の値を示した。

Fig. 3に酸素透過速度の測定前後のx=0.55の試料の表面のSEM画像を示す。測定

前では、層状ペロブスカイト特有の異形状の粒子が多く見られた。しかし、測定後の表面では、等方的な粒子が多く見られた。測定後試料表面の XRD パターンでは、2次相として立方晶のペロブスカイト相が観測されていることから、850°C以上では、高い酸素分

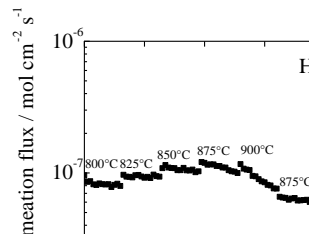


Fig. 2 $x = 0.55$ 試料の酸素透過速度

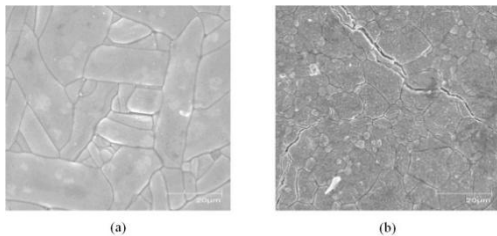


Fig. 3 $x=0.55$ 試料の酸素透過速度測定前(a)と測定後(b)の表面 SEM 画像

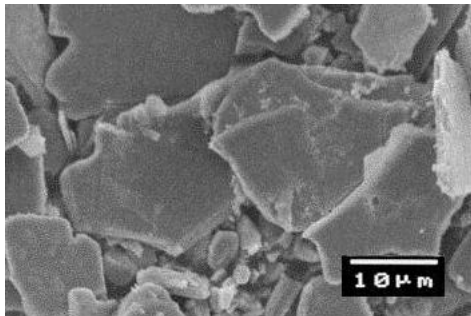


Fig. 4 $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{2.45}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ のテンプレート粒子
圧勾配のために相が分解したと考えている。

Fig.4 に溶融塩で作製した $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ のテンプレート粒子を示す。溶融塩として KCl を用いて、1300°C で焼成して得たものである。アスペクト比の高い c 軸に垂直な面が成長した板状粒子が得られているのがわかる。

以上のテンプレート粒子を原料として、配向制御を試みた試料の断面の偏光顕微鏡写

真を Fig. 5 に示す。板状粒子が、水平方向に並んでいるのが多く確認された。XRD パター

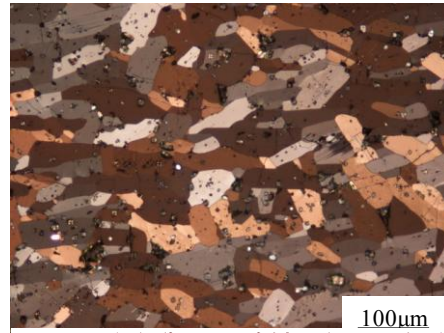


Fig.5 配向制御した試料の断面の偏光顕微鏡写真

ンからロットゲーリング法で見積もった配向度は、約 70%であった。

Fig.6 に以上より得られた試料の c 軸方向の酸素透過速度を測定した結果を示す。比較のため、無配向試料も併せて示す。各温度で無配向試料の方が高い値を示した。したがって、 c 軸に垂直な方向の酸素透過速度は、無配向試料に比べて、高い値を示すことが期待できる。今後、 c 軸に垂直な方向に配向した焼結体試料の酸素透過特性を評価するために、試

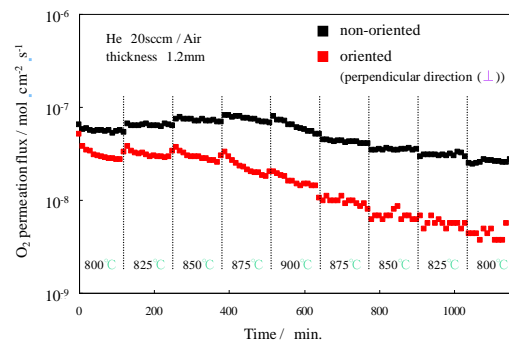


Fig. 6 配向試料と無配向試料の酸素透過速度
料の大面積化を検討する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

I. Kagomiya, M. Suzumura, K. Kakimoto, H. Ohsato, “Oxygen Permeation and Microstructure of Intergrowth La-Sr-Fe-Co Based Mixed-conductive Ceramics”, J.

Ceram. Soc. Jpn., submitted.

[学会発表] (計 6 件)

I. Kagomiya, M. Suzumura, K. Kakimoto, H. Ohsato, “Microstructure of Intergrowth La-Sr-Fe-Co Based Mixed-conductive Ceramics”, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008), Nagoya, Dec. 10, (2008).

I. Kagomiya, T. Kinoshita, K. Kakimoto, H. Ohsato, “Structure of Oxygen Vacancies in Oxygen Permeable SrFeO_{3-x} .” . . . 3rd International Workshop on Advanced Ceramics(IWAC03), Limoges, France, Nov. 6-8, (2008).

M. Suzumura, I. Kagomiya, K. Kakimoto and H. Ohsato, “Preparation and Oxygen Permeation of Intergrowth La-Sr-Fe-Co Based Mixed-conductive Ceramics”, 3rd International Workshop on Advanced Ceramics(IWAC03), Limoges, France, Nov. 6-8, (2008).

籠宮功, 鈴村雅矢, 柿本健一, 大里齊, “インターグロース型 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{CoFeO}_{7-x}$ の酸素透過特性”, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 東京, 2009 年 3 月 18 日.

鈴村雅矢, 籠宮功, 柿本健一, 大里齊, “インターグロース構造を有する LSCF 系セラミックスの微細構造と酸素透過特性”, 第 47 回セラミックス基礎討論会, 大阪, 2009 年 1 月 8 日.

鈴村雅矢, 籠宮功, 柿本健一, 大里齊, “インターグロース構造を有する LSCF 系酸化物の酸素透過特性”, 第 21 回セラミックス協

会秋季シンポジウム, 小倉, 2008 年 9 月 18 日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

籠宮 功 (KAGOMIYA ISAO)
名古屋工業大学 工学研究科 助教
研究者番号 : 40318811

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者