

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19760518

研究課題名（和文） 金属複酸化物系ガス分離膜の動力学的組織変化の制御と長寿命化

研究課題名（英文） Control of kinetic microstructure change in the gas separation membrane of metal complex oxide and extension of lifetime

研究代表者

上田 光敏（UEDA MITSUTOSHI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90376939

研究成果の概要（和文）：

本研究では、1173 Kの酸素ポテンシャル勾配下において $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 酸素分離膜中に生じる動力学的組織変化を実験的に観察した。その結果、酸素分離膜の組織は、膜中の酸素透過によって大きく変化することがわかった。一方、酸素分離膜中のイオンの流れの発散を計算し、その組織変化を定量的に予測することを試みたが、計算結果を得るには至らなかった。

研究成果の概要（英文）：

Kinetic microstructure change in the membrane of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ under the oxygen chemical potential gradient at 1173 K was experimentally observed in this study. From the experimental results, it was found that microstructure of the membrane drastically changed by the oxygen permeation through the membrane. Although this study also tried to estimate the microstructure change by calculating the divergence of the ionic flux through the membrane, it was difficult to obtain the calculated results.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	570,000	3,670,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：金属複酸化物、酸素分離膜、酸素ポテンシャル勾配、酸素透過、動力学的組織変化、イオンの流れの発散

1. 研究開始当初の背景

金属複酸化物をベースとしたガス分離膜は、天然ガスの効率的な利用やクリーンな液体燃料の製造を可能にすることから、エネルギー関連分野において重大な関心が寄せら

れている。酸素分離膜を燃焼炉などの各種高温プロセスに導入することで、燃焼効率の向上による燃料コストの削減や効率のよい天然ガスの改質が可能になる。酸素分離膜に関する研究は、「高い酸素透過性を有する金属

複酸化物の検索・創製」に重点が置かれている。これらの先行研究によって、優れた酸素透過性を有するガス分離膜の製造が可能になった。しかしながら、酸素分離膜の関連技術を実用化する上で、現実の使用条件におけるガス分離膜の化学的安定性や寿命を評価することが重要になるが、現実の使用条件における酸素分離膜の化学的安定性とその定量的評価に関する研究はほとんど見られない。そこで本研究では、金属複酸化物系ガス分離膜の動力学的組織変化を定量的に予測することで、現実の使用条件をパラメーターとして酸素分離膜に生じる組織変化を系統的にまとめ、長時間の使用に耐えうる金属複酸化物系ガス分離膜の設計指針を提案することを目指した。

2. 研究の目的

本研究では、金属複酸化物系の酸素分離膜における動力学的組織変化を実験的に再現できる装置を作製し、 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ を酸素分離膜のモデル系として酸素ポテンシャル勾配下で生じる動力学的組織変化を実験的に観察した。また、酸素分離膜に組織変化を与えるイオンの流れの発散を計算し、酸素分離膜中の動力学的組織変化を定量的に予測することを試みた。

3. 研究の方法

(1) 酸素ポテンシャル勾配下で生じる酸素分離膜中の動力学的組織変化の観察

本研究では、固相反応法を用いて $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 酸素分離膜を作製した。 SrCO_3 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 をそれぞれ秤量した後、湿式混合した。次に、混合粉末を用いて圧粉体を作製し、これを1273 K、大気中で21.6 ks反応させた。反応焼成は合計2回行い、X線回折法を用いて $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の合成が完了したこ

とを確認した。得られた $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 粉末を直径15 mmのダイスに詰めて、300 MPaの圧力で圧粉し、これを1433 K、大気中で18 ks焼結した。焼結の際の昇降温速度は2 K/minである。作製した円板状の焼結体の表面にエタノールを滴下し、貫通孔の有無を確認した。貫通孔のない焼結体の収縮率は約10%であり、その相対密度は90~92%であった。この焼結体の両面を鏡面研磨し、実験に供した。なお、試料の厚さは約0.5 mmである。

本研究では、酸素分離膜に生じる動力学的組織変化を観察するため、実験終了後に酸素分離膜を壊さずに実験装置から取り出す必要がある。そこで、写真1に示すようなパイレックスガラスリングとAu箔リングからなる2重のシールリングを作製し、実験に供した。ガラスを溶融させることでシールを可能にし、Au箔リングによって溶けたガラスと試料が反応しないように工夫した。写真2は実験前の試料の外観である。

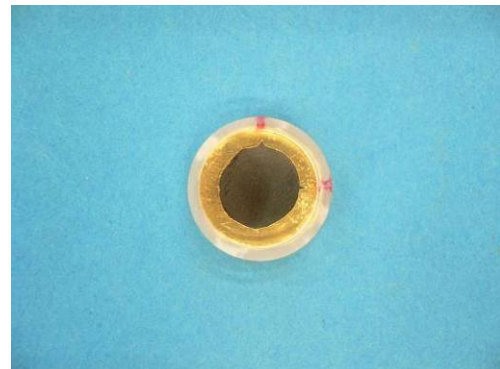


写真1 試料の外観とシールリングの構造

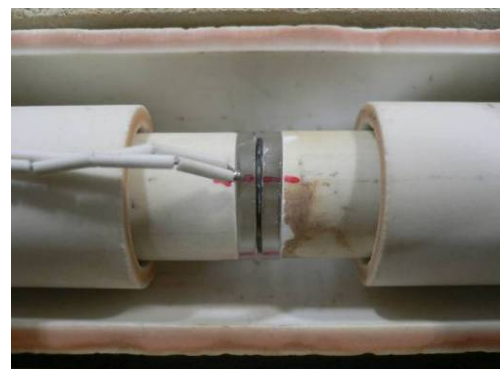


写真2 実験前の試料の外観

図1に実験装置の概略図を示す。試料を挟んでその両側に酸素ポテンシャル（酸素分圧）差をつけ、試料を1173 Kで最長604.8 ks保持した。酸素供給側には N_2 -21% O_2 混合ガス、酸素検出側にはArガスを流した。ガス中の酸素分圧と酸素分離膜を透過した酸素の量を酸素センサーを用いて連続的に測定した。

実験終了後の試料の表面を、実体顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、電子プローブマイクロアナライザーを用いて元素分析も行った。

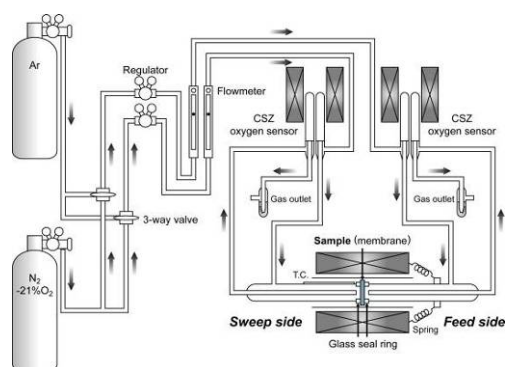


図1 実験装置の概略図

4. 研究成果

(1) 酸素ポテンシャル勾配下で生じる酸素分離膜中の動力学的組織変化の観察

写真3および写真4に、実験終了後の酸素分離膜の外観を示す。試料には冷却中に生じたと思われる多数の亀裂が観察されるが、実験前の形状をほぼ維持していた。写真1に示した2重のシールリングを用いることで、実験終了後の酸素分離膜を壊さずに取り出すことが可能になり、組織変化の起こる位置とその形態を詳細に観察できるようになった。

写真3および写真4から、酸素分離膜の両面で、試料の中心付近は均一な外観を呈していることがわかる。一方、試料の端（Au箔リングの近傍）では、中心付近とは異なる外観を呈していた。本研究では、異なる外観を呈していた2箇所について、さらに詳細

な組織観察と元素分析を行った。

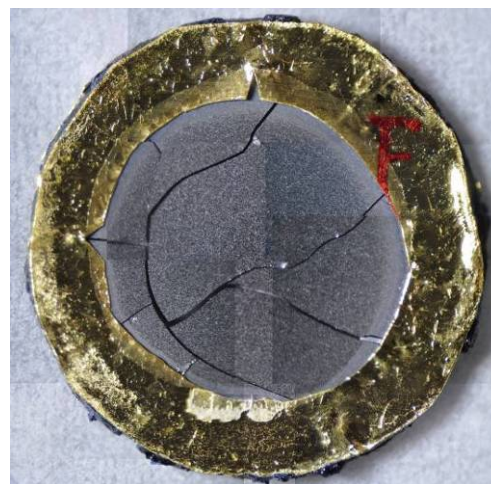


写真3 実験終了後の酸素分離膜の外観
(1173 K/604.8 ks, 酸素供給側)

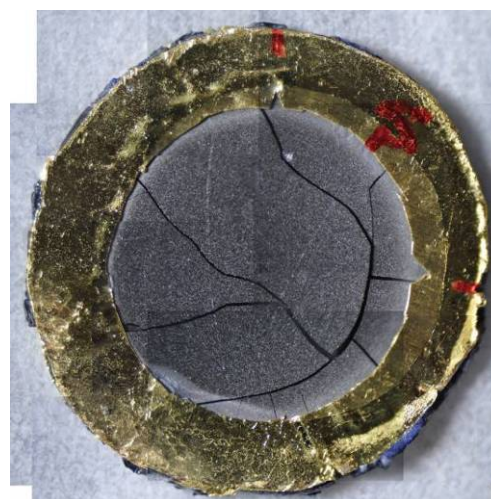


写真4 実験終了後の酸素分離膜の外観
(1173 K/604.8 ks, 酸素検出側)

写真5および写真6に試料の中心付近における表面組織と元素分析の結果を示す。酸素分離膜の両面において、Coの濃縮を伴う微細な析出物が観察されるものの、試料の中心付近には顕著な組織変化が観察されなかった。試料の中心付近では、酸素分離膜を通して非常に多くの酸素が透過する。そのため、酸素分離膜の両側にあまり大きな酸素ポテンシャル差がつかない。実際、その差は約1桁であった。以上のことから、試料の中心付近では、酸素透過によって両端の酸素ポテンシャル差が小さくなり、酸素分離膜の組織変

化がほとんど起こらなかったと考えられる。

一方、試料の端(Au 箔リングの近傍)では、両側に顕著な組織変化が見られた。写真7および写真8に試料の端における表面組織と元素分析の結果を示す。写真7に示す酸素供給側(高酸素分圧側)では、Coの濃縮を伴う析出物と共に、5 μm 程度のSr酸化物と考えられる粒子が形成していた。

写真8に示す酸素検出側(低酸素分圧側)では、局所的にCoの濃縮を伴う析出物の形成していた。また、その直下の表面組織は酸化物が分解したような形態になっていた。

試料の端では、その形状によって酸素が透過しにくい状態になっていると考えられる。そのため、両端の酸素ポテンシャル差が大きくなり、酸化物の分解を伴う顕著な組織変化が起こったと考えられる。

以上の結果から、酸素透過が非常に大きい場所では、酸素透過によって両端の酸素ポテンシャル差が小さくなるため、酸素分離膜の劣化がほとんど起こらない。一方、酸素透過の起こりにくい場所では、酸素透過によって酸素ポテンシャル差が小さくならないため、酸素分離膜には相分解を伴う顕著な組織変化が起こる。酸素透過量の変化によって、生じる組織変化に大きな差が見られたという結果は、酸素分離膜を実用化する上で非常に重要な情報を与える。

また、酸素分離膜の両側に形成した析出物を詳細に分析することで、酸素ポテンシャル勾配によって酸素分離膜中のどの構成元素が移動したかを特定することができる。これは、酸素分離膜に生じる組織変化をモデリングする上で非常に重要なことである。

今後、この研究を継続し、酸素分離膜中の組織変化を詳細に明らかにしていく予定である。

The center of the specimen

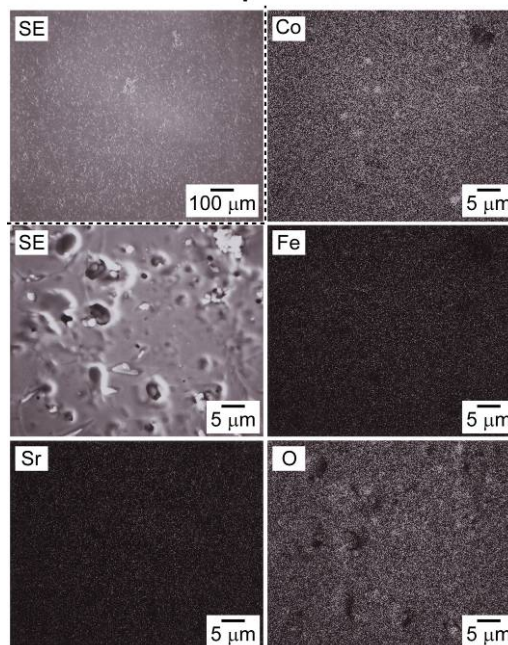


写真5 試料の中心付近における表面組織と元素分析の結果(酸素供給側)

The center of the specimen

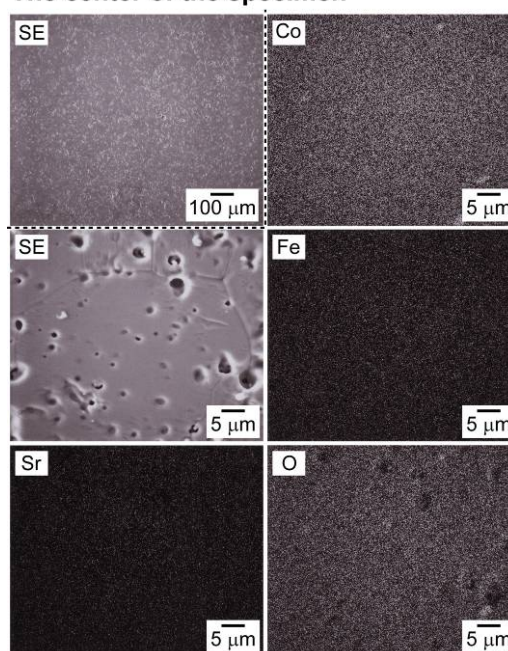


写真6 試料の中心付近における表面組織と元素分析の結果(酸素検出側)

The edge of the specimen

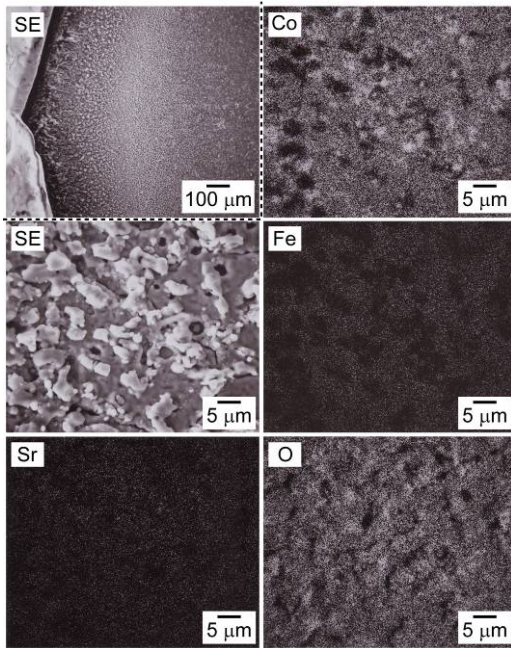


写真7 試料の端における表面組織と元素分析の結果（酸素供給側）

The edge of the specimen

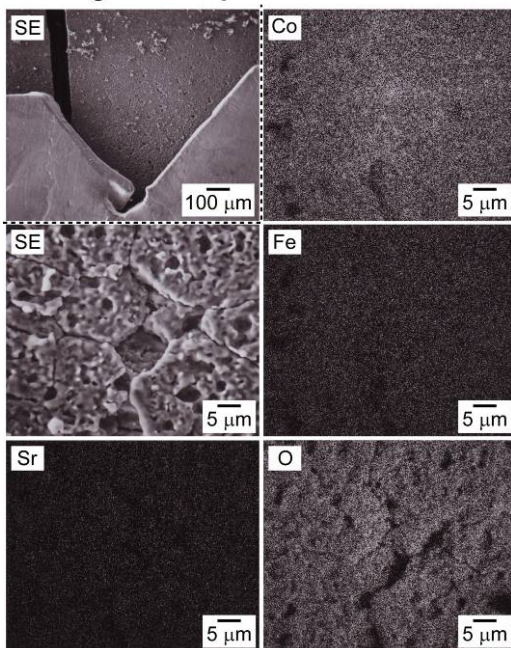


写真8 試料の端における表面組織と元素分析の結果（酸素検出側）

(2) 酸素ポテンシャル勾配下で生じる酸素分離膜中の動力的組織変化の定量的予測

本研究では、酸素分離膜に組織変化を与え

るイオンの流れの発散を計算し、酸素分離膜中の動力的組織変化を定量的に予測することを試みた。酸素分離膜が相分離しない条件下において、陽イオン同士の移動速度の関係を新たな拘束条件として計算に組み込めば、酸素分離膜中の動力的組織変化をいくつかの仮定のもとで定量的に予測できることがわかった。しかしながら、実験に用いた酸素分離膜の標準生成ギブズエネルギー変化や陽イオンの拡散係数など、計算に必要な物性値を集めることができず、具体的な計算結果を得るには至らなかった。今後、酸素分離膜中の陽イオンの拡散係数や標準生成ギブズエネルギー変化を実験的に測定し、それらの結果を用いて計算を進める必要がある。

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)

[学会発表] (計2件)

1. 上田 光敏, 金属酸化物中の動力的組織変化の定量的予測と金属の高温酸化への応用, 電気化学会第77回大会 (特1K09), 2010. 3. 29, 富山大学五福キャンパス, 富山.

2. 上田 光敏, 河村 憲一, 丸山 俊夫, 1173 K, 酸素ポテンシャル勾配下における $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 酸素分離膜中の組織変化の観察, 第5回固体イオニクスセミナー (ポスター発表: P-26), 2010. 3. 5-2010. 3. 7, モンタナリポート岩沼, 宮城.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 光敏 (UEDA MITSUTOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90376939

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし