## 科学研究費助成事業

研究成果報告書



研究成果の概要(和文):本研究では、ヤーン・テラーイオンに注目することで、酸素透過性セラミックスの高 性能化の有効指針を見出すことを目的とした。そのために、Fe系混合導電性ペロブスカイト酸化物に着目し、ヤ ーン・テラーイオン(Fe4+)を系統的に導入し、ヤーン・テラーイオン導入量と酸素透過性・酸素欠陥拡散性と の相関関係を調査した。La1-xSrxFe03-dの全導電率の酸素分圧依存性、導電率緩和法より得られた化学拡散係数 は、Fe4+量の少ない低酸素分圧領域に比べ、高酸素分圧領域において、酸素欠陥が拡散しやすいことを示唆し た。このことから、ヤFe4+に伴う局所歪みが酸素欠陥の拡散を促進させる一要因となると考えている。

研究成果の概要(英文): The purpose of this study is to evaluate the effect of Jahn-Teller ions on oxygen permeation properties in the Fe-based mixed conductive perovskites. We investigated oxygen partial pressure dependence of total conductivity and chemical diffusion coefficient Dchem by using an electrical conductivity relaxation method in La1-xSrxFe03. The P02 dependence of total conductivity showed that the dominating charge carrier was Fe4+ under the high P02 range. In the high P02 range, the oxygen vacancy diffusibility showed higher than that in the low P02 range. It suggests that the local distortions around the Jahn-Teller ion (Fe4+) promote the oxygen vacancy diffusion.

研究分野: 無機物性

キーワード: 酸素透過性セラミックス

## 1.研究開始当初の背景

酸素透過性(酸化物イオン・電子混合導電 性)セラミックスは、Fig. 1に示すように、水 素を簡単に製造できる次世代エネルギー関 連材料として期待が高い。ここで注目する酸 素透過性は、メタン/大気間などの酸素分圧差 圧環境下の緻密セラミックス間を、互いに逆 方向の電子伝導および、酸素欠陥を介した酸 化物イオンの拡散により、酸素ガスが透過す る現象である。このとき、酸素分圧差のみが 駆動源であり、その他の外部電力が不要であ るため、優れた省エネ効果を発揮する。しか し、この酸素透過過程において、熱活性型を 特徴とするイオン欠陥の拡散が電子伝導に 比べ律速段階である。すなわち、温度の下降 とともに酸素透過性能の急激な低下を招く。 このことが、800℃以下で実用に要求される高 い透過性能の実現を困難にしてきた。最近、 筆者らは、高い酸素透過性を有するFe系層状 ペロブスカイトにおいて、 3価で安定なFe サイトと 3+ ↔ 4+の価数揺動の生じるFeサ イトの2種類が存在し、価数揺動するFeサイ ト周囲の酸素8面体に限り、温度上昇に伴う 欠陥生成とヤーン・テラー歪みが同時に顕在 化することを示唆する結果を得ている。この ことから、「ヤーン・テラー歪み」と、欠陥 生成・欠陥の拡散との間に強い相関があるこ とが新たに分かってきた。具体的に筆者らは、 Fig. 2に示したモデルを提案している。混合 原子価イオンを有する酸化物において、ヤー ン・テラーイオン(例えば酸素八面体内のFe4+) の周囲はヤーン・テラー歪みを伴うと考える ことができる。この歪みの緩和のために、酸 素8面体の一部に欠陥が生成される。ここで、 ヤーン・テラーイオンFe<sup>4+</sup>が移動すると(Fe<sup>3+</sup> に局在するホールがホッピング伝導すると)、 構造緩和を伴う。すなわち、イオン欠陥もヤ ーン・テラーイオンと共に移動するといった モデルである。(例えば、Fig. 2(a)から(b)のよ うに移動する。) したがって、イオン欠陥が ヤーン・テラーイオンの移動に追随すること で、ホールホッピング伝導と同程度のイオン 拡散が高速化する可能性があると考えてい る。

## 2.研究の目的

本研究では、以上の着想から、ヤーン・テ ラーイオンに注目することで、これまでと異 なる視点から、酸素透過性セラミックスの高 性能化の有効指針を見出すことを目的とす る。具体的には、Fe 系混合導電性ペロブスカ イト酸化物として、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3- $\delta$ </sub>、 Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3- $\delta$ </sub>、La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3- $\delta</sub>に着目し、ヤー$ ン・テラーイオン(具体的には Fe<sup>4+</sup>)を系統的に導入し、ヤーン・テラーイオン導入量と酸素透過性・イオン導電性との相関関係を明らかにする。</sub>



Fig. 1 酸素透過性セラミックスを用いた部分 酸化改質水素製造(大気中より純酸素をセラ ミックスで分離し、メタンと反応させること で水素を得る)(b)酸素透過性セラミックス 内の電子・イオン導電機構



Fig. 2 各酸素八面体内に  $Fe^{3+}$ もしくは  $Fe^{4+}$ が 存在する時の、ヤーン・テラーイオン( $Fe^{4+}$ ) の移動に伴う欠陥移動モデル。時間の経過と ともに(a)から(b)のように移動する。

この検討結果に基づいて、ヤーン・テラーイ オンの導入量およびヤーン・テラー歪みの観 点から、酸素透過性を向上させる指針を新た に提案したい。

- 3.研究の方法
- 3.1 試料作製

 $A_x B_{1-x}$ FeO<sub>3</sub>セラミックス試料(A=La, Sm; B=Sr, Ca)を、固相反応法、あるいは有機錯体重合法 (Pechini法)で作製した。固相反応法では、出 発原料として、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)、 SrCO<sub>3</sub>(99.9%)、CaCO<sub>3</sub>(99.9%)および  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)を用い、目的組成にしたがい 秤量し、湿式ボールミルを約24h行った。乾 燥後、900°C×5hでカ焼し、粉砕、圧粉を経 て、1150 - 1300°C×10hで大気中にて焼 成した。

有機錯体重合法では、出発原料として、上

記 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)の代わりに Fe(NO<sub>3</sub>)・ 9H<sub>2</sub>O(99.9%)を用い、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> を硝酸に、Fe(NO<sub>3</sub>)・9H<sub>2</sub>Oをイオン交換水に 溶解させた。この溶液にクエン酸およびエチ レングリコールを加え70°C×1hの条件で混 合し、開放系で70-80°C×24h加熱してゲル化 させた。得られたゲルを、130-300°Cで乾燥 させ、その後600°C×3hで脱炭し、900°C×5-6 hでカ焼を行った。このカ焼粉末について再 度湿式ボールミルを行い、乾燥後、粉砕、造 粒を行った。この試料を金型に充填し、一軸 加圧成形した後、200 MPaで2 minの条件で 冷間静水圧(CIP)成形を行った。成形後、大気 中で1150-1300°C×10hの条件で焼成した。

## 3.2 試料評価

アルキメデス法を用いて焼結体の見かけ 密度を測定し、各試料の理論密度を用いて相 対密度を算出した。

走査電子顕微鏡 (SEM) (日本電子株式会社、 JSM-6010LA, JSM-6360LV) を用いて焼結体 の破断面及び研磨面を観察した。ここで、チ ャージアップを避けるため、この研磨面につ いて Au スパッタを行った。観察の際の加速 電圧は 15 kV とした。

各焼結体の全導電率を電流源、電圧計を用 い、四端子法もしくは van der Paw 法にて大気 下で測定した。測定温度は、25-900 °C とした。 また、一部の試料においては、その周囲雰囲 気の酸素分圧を 10<sup>-1</sup>-10<sup>-25</sup> atm に変化させ、全 導電率の酸素分圧依存性についても測定し た。

導電率緩和法により、化学拡散係数(*D*<sub>chem</sub>)、 表面反応係数(*k*<sub>chem</sub>)を評価した。石英ガラス 管内に焼結体試料を設置し、空気、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> の混合ガスにより試料周囲の酸素分圧を制 御し、石英ガラス管内をこの混合ガスで充填 した。この際、酸素分圧の低下に伴う全導電 率の減少を確認した。試料の全導電率が一定 の値(*σ*<sub>0</sub>)に到達した後、ガスを切り替え、試 料周囲の雰囲気を瞬時に酸素分圧の高い雰 囲気に入れ替えた。その際の全導電率の経時 変化を測定し、全導電率が一定値 になっ た時点で測定を終了した。測定温度範囲は、 700-900℃とした。

酸素透過速度  $J_{02}$  は、ガスクロマトグラフ を用い、大気/He(流量:20 sccm)の酸素分圧差 下において 900 - 1000 °C の温度範囲で測定し た。この  $J_{02}$  のアレニウスプロットから酸素 透過速度の活性化エネルギー $E_J$  を算出した。 さらに低酸素分圧側の He 流量を 20 - 50 sccm に変化させることで、 $J_{02}$ の酸素分圧差依存性 を評価した。



ここでは紙面の関係上、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-</sub>んにおいて、主に得られた成果について示す。

有機錯体重合法により作製した La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-d</sub>(x = 0.2, 0.5)の試料のSEM 画像





Fig. 3 作製した La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-d</sub>(x = 0.2, 0.5)焼結 体試料の SEM 画像



Fig. 4 作製した La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-o</sub>試料の XRPD パ ターン. (a) x = 0.5, (b) x = 0.2.

を Fig. 3 に示す。気孔はほとんど見られず、 アルキメデス法により見積もられた相対密 度も、それぞれ 96%、95%であり、緻密な焼 結体が作製されていることを確認した。

Fig. 4 に、作製した試料の XRPD パターン を示す。いずれの試料においても、観測され たピークは、すべてペロブスカイト相に起因 するものであり、二次相のピークは確認され なかった。有機錯体重合法を用いたことで、 原子レベルでの各元素の混合が可能となっ たためである。なお、x = 0.5の試料と比較 して、x = 0.2の試料においてピーク位置が 低角度側にシフトしていることを確認した。 これは、x = 0.2の試料ではイオン半径の大 きい La が多く固溶したために、格子定数 が大きくなったことが原因であると考える。



Fig. 5 x = 0.2 の試料における全導電率の酸素 分圧依存性. (a) 800 °C, (b) 900 °C

Fig. 5 に各温度における全導電率の酸素分 圧依存性の一例として、x=0.2の試料の場合 について示す。いずれの温度においても、全 導電率の変化挙動が異なる3つの領域を確認 した。高酸素分圧領域(P<sub>02</sub> = 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-5</sup> atm)で は、酸素分圧の低下に伴い全導電率が減少し た。この挙動は伝導キャリアがホールである 場合の典型的な挙動である。したがって、高 酸素分圧領域ではホール、つまり Fe<sup>4+</sup>が多く 存在していることが分かった。一方で、本測 定中最も低い酸素分圧領域(Po2 = 10<sup>-22</sup> - 10<sup>-25</sup> atm)では、酸素分圧の低下に伴い全導電率が 上昇する、すなわち電子キャリアが支配的な 挙動を示すことから、Fe<sup>3+</sup>および Fe<sup>2+</sup>の存在 割合が大きいことを示唆する。また、それら の中間の酸素分圧領域(P<sub>O2</sub> = 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-22</sup> atm) では、酸素分圧の低下に伴い、全導電率がわ ずかに減少した後、急激に減少する特異な挙 動がみられた。これは LSF における酸素欠損 量の酸素分圧依存性にも確認されている挙 動である。 $P_{O2} = 10^{-5} - 10^{-20}$  atm の範囲では、 周囲の酸素分圧雰囲気に対して、試料の酸素 欠損量が平衡に達するまでに長時間を要す るためであると考えている。このように平衡 に達するまで時間がかかる領域であるもの の、酸素分圧の低下に伴い全導電率は減少傾 向であるため、 $P_{O2} = 10^{-5} - 10^{-20}$  atm ではホー

ル伝導が支配的であることが分かる。従って、  $P_{02} = 10^{-1} - 10^{-5}$  atm の領域と比較して  $P_{02} =$ 



Fig. 6 x = 0.2 の試料における 900 °C で酸素分 圧を変化させた際の全導電率の経時変化(a) P<sub>02</sub>: 10<sup>-5</sup> 10<sup>-1</sup> atm, (b) P<sub>02</sub>: 10<sup>-22</sup> 10<sup>-17</sup> atm

 $10^{-5} - 10^{-20}$  atm の領域ではホール(Fe<sup>4+</sup>)が少量 であると考えることができる。以上得られた 結果に基づいて、2 つの酸素分圧領域(高酸素 分圧領域(Fe<sup>4+</sup>が多い領域): $P_{02} = 10^{-1} - 10^{-5}$  atm、 低酸素分圧領域(Fe<sup>4+</sup>が少ない領域): $P_{02} = 10^{-5}$ -  $10^{-22}$  atm)にて導電率緩和を行い、化学拡散 係数  $D_{chem}$ を見積もった。導電率緩和測定結 果の一例として、 x = 0.2の試料につい て、上記 2 つの酸素分圧領域にて酸素分圧 を瞬時に変化させた際の全導電率の経時変 化を Fig. 6 に示す。測定温度は 900°C であ る。これより得られた全導電率の経時変化に ついて、この系の拡散モデルより得られる式 を用いフィッティングを行った。この結果に ついても Fig. 6 に示す。

フィッティングによって、実測値が良く 再現されていることを確認した。また、全 導電率が一定値となるまでに要する緩和時 間は、低酸素分圧領域と比較して高酸素分 圧領域の場合の方が短い傾向が見られた。 このことは、高酸素分圧領域の方が、低酸 素分圧領域に比べ、酸素欠陥が拡散しやす いことを意味する。ただし、この緩和時間 は、導電率緩和測定時の分圧変化の遅延に も影響を受けている。今回の測定では、こ の遅延の効果を排除しきれていない。この 点の改善は今後の課題である。

各試料(x = 0.2, 0.5)の各温度、各酸素分圧領 域の導電率緩和測定より見積もられた化学 拡散係数 D<sub>chem</sub> の温度依存性をまとめた結果 を Fig. 7 に示す。いずれの試料においても、 高酸素分圧領域(Fe4+が多い領域)における D<sub>chem</sub>の方が、低酸素分圧領域(Fe<sup>4+</sup>が少ない領 域)に比べて大きな値を示した。上述のように、 導電率緩和時における分圧変化の遅延の影 響が排除しきれていないが、D<sub>chem</sub>に顕著な違 いが見られることから、定性的には、高酸素 分圧側に比べ、低酸素分圧側の拡散しやすい ことを示唆する。また、x = 0.2, 0.5 の各試 料の違いについて比較してみると、低酸素分 圧領域においては、x=0.5 に比べ、x=0.2 の 試料の方が、いずれの測定温度においても小 さい化学拡散係数を示した。高酸素分圧側で は、両試料ともほぼ同程度の化学拡散係数を 示した。



Fig. 7 導電率緩和法により見積もられた(a) x = 0.2, (b) x = 0.5 の各試料の化学拡散係数 のアレニウスプロット

以上得られた化学拡散係数より、空孔拡散 係数 D<sub>v</sub>の導出を試みた。化学拡散係数から 空孔拡散係数 D<sub>v</sub>は、以下の関係にある。

$$D_{\rm chem} = \Gamma_{\rm V} D_{\rm V} \tag{1}$$

ここで、 $\Gamma_V$ は thermodynamic factor と呼ばれ、 本試料においては、

$$\Gamma_{\rm V} = -1/2 \cdot (\partial \ln P_{\rm O2} / \partial \ln C_{\rm v}) \quad (2)$$

と表すことができる。ここで $C_v$ は、各酸素分 圧下の酸素欠損濃度である。ところで、本試 料の電気的中性条件より酸素欠損濃度とホ ール濃度([Fe<sup>•</sup><sub>Fe</sub>])の関係は、La に対する Sr の 固溶モル分率 x を用いることで、式(3)のよう 示せる。

$$x = 2C_{\rm v} + [{\rm Fe}^{\bullet}_{\rm Fe}] \tag{3}$$

したがって、ホール濃度の酸素分圧依存性が 分かれば、酸素欠損濃度が分かる。ホール伝 導の移動度は、一般に酸素分圧に依存しない ため、この系の全導電率の酸素分圧依存性は ホール濃度のみに依存すると考えることが できる。以上より、全導電率の酸素分圧依存 性より、 $\Gamma_V$ を見積もり、空孔拡散係数  $D_V$ を 求めた。一例として、x = 0.2の試料の 900°C における  $D_V$ は、高酸素分圧領域におい て、 $D_V = 1.1 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s と見積もられた。 化学拡散係数と同様に、高酸素分圧領域の 方が高い値を示した。

以上のように、高酸素分圧領域で拡散が 容易である理由について、各酸素分圧領域 におけるヤーン・テラーイオン(Fe<sup>4+</sup>)の存在 量との関係から考察する。

般的に、立方晶のような対称性が高く 歪みが存在しない構造の方が酸化物イオン の拡散に有利であることが知られている。 しかし、本研究により得られた結果は、上 述のように局所歪みを生じさせうるヤー ン・テラーイオン(Fe<sup>4+</sup>)の多い領域の方が、 欠陥の拡散が容易であることを示唆してい る。ペロブスカイト構造を有する混合導電 性酸化物においては、Fig. 8(a)のように、 つのAサイトイオンと一つのBサイトイオ ンより形成されるボトルネック(図中緑色 の三角形)が広いことも拡散を容易にする 重要な因子である。ヤーン・テラーイオン が B サイトに存在すれば、Fig. 8(b)のよう にこのボトルネックが広がる。ヤーン・テ ラーイオン(Fe<sup>4+</sup>)の多い領域においてこの ボトルネックが広がることが、酸化物イオ ンの拡散を容易にしている一要因であると 考えることができる。

以上得られた成果に加え、Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>の酸素透過性についても調べ、 Ca固溶量に伴う、Fe<sup>4+</sup>イオンの存在量、結晶 構造の変化を系統的に評価し、これらと酸素 透過性、欠陥の拡散との相関関係を調べ、高 い酸素透過性を示す条件について有効な指 針を得た。



Fig. 8 (a)ペロブスカイト構造及びイオン拡 散のボトルネック(緑色三角形)(b)ヤー ン・テラーイオン(Fe4+)の存在量に基づいた低 酸素分圧領域下におけるペロブスカイト局 所構造のモデル図.赤球:酸化物イオン、 青球:A サイト、橙球:B サイト.

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 7件)

1. I. Kagomiya, Y. Hirota, K. Kakimoto, K. Fujii, M. Shirakawa, M. Yashima, A. Fuwa and S. Nakamura, "Weak ferromagnetic ordering in brownmillerite Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its effect on electric field gradients", Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 31194-31201 (2017).(査読有)

2. I. Kagomiya, Y. Hirota, K. Tsunekawa, K. Kakimoto, "Oxygen permeation properties of mixed conductive Sm<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub>", Solid State Ion. 317, 83-88 (2018). (査読有)

3. I. Kagomiya, Y. Hirota, K. Tsunekawa, K. Kakimoto, "Crystal structure and oxygen permeation properties of  $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3(x =$ 0.2-0.3)", J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 242-246 (2017). (査読有)

4. I. Kagomiya, S. Kaneko, Y. Yagi, K. Kakimoto, K. Park, K. Cho, "Dependence of power density on anode functional layer thickness", Ionics 23(2), 427-433 (2017). (査読有)

5. I. Kagomiya, Y. Shimono, K. Kakimoto, "Crystal structure and oxygen permeation properties of (La, Ba, Sr)(Co, Ta) $O_{3-\delta}$ , Solid State Ion. 285, 180-186 (2016). (査読有)

[学会発表](計 32件) 1. 恒川恭介・籠宮功・柿本健一・小椋裕介、 "酸素透過性(La<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)FeO<sub>3-δ</sub>の酸化物イオン 拡散および表面交換反応"、日本セラミック ス協会 2018 年年会、2018 年 3 月 15-19 日、東 北大学

2. 村山智紀·<u>籠宮功</u>·柿本健一·小椋裕介, "  $La_x Ca_{1-x} FeO_{3-\delta}(0)$  1)の結晶構造と х 酸素透過特性", 平成29年度日本セラミック ス協会東海支部学術研究発表会、2017年12月 9日、名古屋工業大学.

3.村山智紀、籠宮功、柿本健一、小椋裕介、 "La-Ca-Fe 系酸化物の酸素透過特性". 日本セラ ミックス協会 2017 年年会, 2017 年 0 月 17-19 日, 日本大学.

4.籠宮功、廣田有貴、恒川恭介、柿本健一 "(Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub>の酸素透過性およびその酸 素分圧差依存性",日本セラミックス協会 2017 年年 会, 2017年3月17-19日, 日本大学.

5. I. Kagomiya. Y. Ohvama. Κ Kakimoto, "Influence of different oxygen partial pressure on oxide ion diffusion in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>", International Workshop on Advanced Ceramics 07(国際学会), 2016年9月26-28日, Limoges, France

6. 大山裕斗・<u>籠宮功</u>・柿本健一, "La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> の酸化物イオン拡散特性に及ぼすヤーンテ ラーイオンの効果",第41回固体イオニクス 討論会, 2015年11月25-27日, 北海道大学.

7. I. Kagomiya, Y. Shimono, K. Kakimoto, "Influence of crystal structure on oxygen permeablities and ion transport properties in mixed conductive (La, Ba, Sr,)(Co, Ta) $O_{3-\delta}$ ", 2015 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia(招待講演), 2015 年2月8-11日, Taipei, Taiwan.

[図書](計 0件)

〔産業財産権〕 出願状況(計 1件) 名称 : 「 空気極材料、 空気極、および固体酸 化物形燃料電池」 発明者: <u>籠宮功</u>、村山智紀、小椋裕介 権利者:名古屋工業大学、東邦ガス株式会社 種類:HOIM 4/86 番号: 特願 2017-037302 出願年月日:2017年2月28日 国内外の別: 国内

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・准教授 研究者番号:40318811

(2)連携研究者 中村 真一 (NAKAMURA Shin) 帝京大学・理工学部・准教授 研究者番号:80217851