

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360311

研究課題名(和文) 酸化物イオン導電性膜の構造設計と高効率酸素分離

研究課題名(英文) Structural design of oxide ion conductive membranes for efficient oxygen separation from air

研究代表者

木田 徹也 (KIDA, Tetsuya)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：70363421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：混合導電性を示すペロブスカイト型酸化物を用いた空気からの酸素分離は、電極や外部回路を必要とせず、濃度勾配のみで簡便に酸素を分離できるため、省エネルギー性が高く環境に優しい酸素富化技術として期待されている。本研究では、Co系の膜に代わり、高い特性と安定性を有するBa<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>について、膜構造の最適化による酸素分離特性の向上を詳細に検討した。その結果、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>やBa<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>FeO<sub>3</sub>を酸素放出層として用いることで、大きく酸素透過速度が向上することを見出した。さらに、酸素の安定同位体<sup>18</sup>Oを用いたトレーサー拡散実験を行い酸素拡散メカニズムについて調査した。

研究成果の概要(英文)：Oxygen separation using mixed-conducting perovskite-type oxides have been attracting much attention as a cost-effective, environmentally benign method to produce oxygen-enriched air. One major advantage of this technology is that oxygen can be separated from air by oxygen concentration gradients. Any electrodes and external applied voltages are not required. In this project, we focused on Fe-based perovskite-type oxides such as Ba<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>(BLF) that shows good oxygen permeation properties and stability. We found that controlling the membrane structure by depositing oxygen desorption layers significantly improves the oxygen permeation properties. The composition of the oxygen desorption layers was also influential factors for oxygen permeation. The SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) analysis using stable isotope <sup>18</sup>O as a tracer revealed the oxygen permeation mechanism in BLF membranes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：酸素透過 BaFeO<sub>3</sub> ペロブスカイト 混合導電体

### 1. 研究開始当初の背景

酸素富化空気は省エネルギー、排ガス量の削減などの点で注目されており、医療分野や廃水処理といった幅広い分野でもその重要性が高まっている。混合導電性を示すペロブスカイト型酸化物を用いた空気からの酸素分離は、電極や外部回路を必要とせず、濃度勾配のみで簡便に分離できるため、省エネルギー性が高く環境に優しい酸素富化技術として期待されている。しかし、実用化のためには、酸素透過速度の更なる向上が必要である。また、Coなど希少金属を含まない低コストな膜材料の開発が望まれている。これまで使用されてきたCo系ペロブスカイト膜は化学的安定性に劣り、また酸素透過能も低いという問題があった。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が開発した Fe ベースの材料である  $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$  (BLF) に着目して検討を進めた。BLF 膜は高価なコバルトを用いず安価であり、還元雰囲気中でも安定であるため実用上のメリットが大きい。さらに最近では、中高温作動型の燃料電池において良好な特性を示す電極材料としても注目され始めた。そこで、以下の項目について詳細に検討し、酸素透過膜の性能向上のための指針の構築を目指した。

(1) 膜構造の最適化による酸素分離特性の向上

(2) トレーサー拡散実験による酸素透過メカニズムの解明

### 3. 研究の方法

(1) BLF 焼結体は固相法で作製した。出発原料には、 $BaCO_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  を用いた。化学量論比で混合後、エタノールを溶媒として遊星型ボールミルを用いて、15h 粉碎した。ボールミル後は、エタノールを蒸発させ、さらにメノウ乳鉢で粉碎した。この粉末を 1200 °C で 5 時間焼結させた。他の膜材料も同様の固相法によって作製した。得られたセラミック膜を銀融着によって石英管に固定

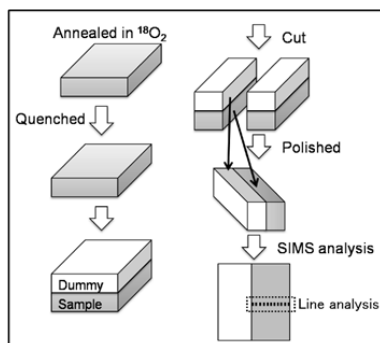


図 1 SIMS 観察用断面試料の作製手順

し、膜の片側に空気を、反対側にヘリウムを流通させ、ヘリウム側に透過する酸素量をオンラインのガスクロマトグラフで定量した。

膜表面に酸素放出層として、 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  や  $Ba_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3-\delta}$  を形成し、その酸素透過速度に与える影響を調べた。放出層材料は固相法で作製し、分散スラリーを膜表面に滴下して、酸素放出層を作製した。

(2)(1)と同様の手法で作製した焼結体の片面を、ダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨し、表面の研磨ダメージを除去するために 1100 °C で 1h アニールし、自己拡散用試料とした。得られた試料を  $^{18}O_2$  ガス ( $^{18}O > 99.5 \text{ atm\%}$ , 170 torr) 中、500 ~ 700 °C で 20 分アニールし、室温まで急冷した。 $^{18}O$ 、 $^{16}O$  の分析には、二次イオン質量分析計を用いた (CAMEACA、NANOSIMS50)。Cs<sup>+</sup> を一次イオンとして使用し、8 kV で加速した。二次イオンの極性はマイナスとした。試料中の  $^{18}O$  濃度は、 $^{16}O$  と  $^{18}O$  の強度比を用いて式 (1) より求めた。

$$C_{^{18}O}(x,t) = \frac{I_{^{18}O}}{I_{^{16}O} + I_{^{18}O}} \quad (1)$$

BLF の酸素拡散は非常に早いために、通常の表面からの深さ方向分析では拡散プロファイルを得ることができない。そこで、図 1 に示す手順で断面試料を作成し、表面近傍から内部にかけてラインプロファイルをとることで  $^{18}O$  の拡散プロファイルを得た。

### 4. 研究成果

(1) 酸素放出側の表面反応速度を増加させるために表面反応の速い  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0$ ,

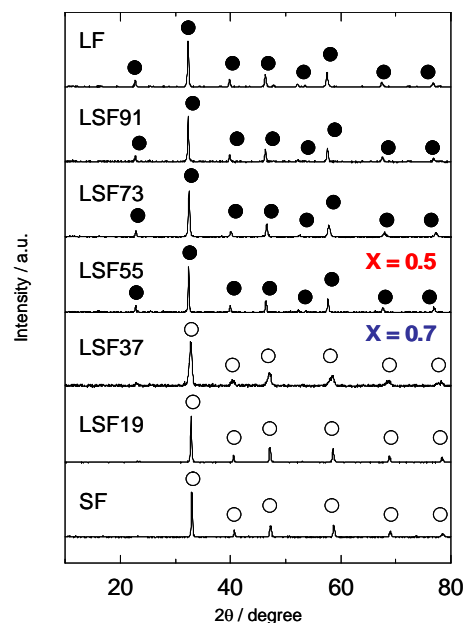


図 2 1000 °C 焼結後の  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ ) の XRD パターン (●立方晶ペロブスカイト、○正方晶ペロブスカイト)

0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0) (LSF)を酸素放出層として選択した。図2に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ )の XRD パターンを示す。図2より  $x = 0$  から 0.5 までの範囲では立方晶、 $x = 0.7$  から 1.0 までの範囲で正方晶であった。

図3に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ )のヨードメトリ法で測定した酸素欠陥量とそれぞれを  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  酸素分離膜にコートして測定した 930 時の酸素透過速度を示す。なお、ヨードメトリ法では 1000 から急冷した試料を用いた。Sr を増すほど酸素欠陥量が減少するのは La より低原

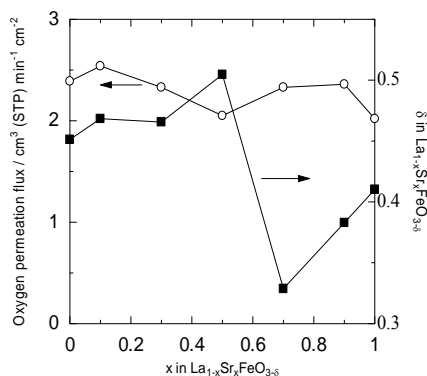


図3  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ )の酸素欠陥量とそれぞれを  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  酸素分離膜にコートしたときの酸素透過速度

子価である Sr を置換したためであると考えられる。また酸素欠陥量は  $x = 0.5$  から  $x = 0.7$  にかけて大幅に減少した。これは図2の立方晶から正方晶の構造が変化した結果と一致する。また、酸素透過速度は  $x = 0.1$  のとき最大値を示した。これは  $\text{LaFeO}_3$  中の La を Sr で置換することで原子価制御効果により  $\text{Fe}^{4+}$  が生成し、 $\text{Fe}^{4+}$  は異常原子価であるため  $\text{Fe}^{3+}$  に戻りやすく格子酸素が脱離しやすくなったためだと考えられる。しかしそれ以上の Sr の置換は  $\text{Fe}^{4+}$  の安定化を招き酸素活性が悪くなるため、 $x = 0.3$  以上の Sr 置換で酸素透過速度は減少した。一方で、 $x = 0.7-0.9$  の酸素透過速度は  $x = 0.5$  のときに比べて増加している。これは酸素透過速度測定時、正方晶から立方晶に変化していると考えられるが詳細については更なる検討が必要である。

また酸素放出層の SEM 写真(図4)から、 $x = 0.1$  での酸素放出層は粒子径が小さいことが確認できた。Sr 置換量を増すと、酸素放出層の粒子の凝集・焼結が進んでいた。これは Sr

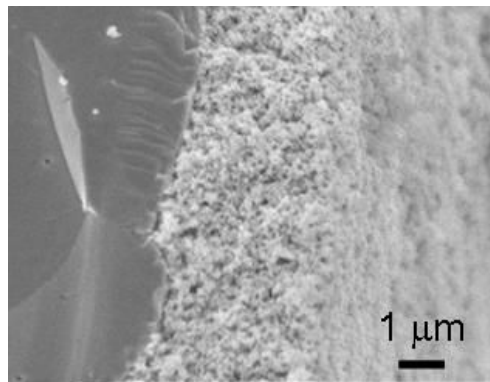


図4  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  酸素放出層の断面 SEM 写真

の焼結しやすさが影響していると考えられる。酸素放出層は粒子径が小さい方が、比表面積が増加し、酸素放出反応サイトが増加するため酸素透過速度向上に期待できる。そのため  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  は酸素放出層材料として適していると考えられる。

本研究では、酸素分離膜の表面反応律速を改善するための酸素放出層として  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  を選択し、酸素透過速度測定、酸素欠陥量測定、表面観察を行った。その結果、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  酸素放出層がもっとも高い酸素透過速度を示し、表面状態も良好であったため、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  は酸素放出層材料として有望である。その他、 $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  も酸素放出層材料として優れていることを見出した。

(2) 図5に BLF 膜中の  $^{18}\text{O}$  濃度プロファイルを示す。いずれの温度においても表面  $^{18}\text{O}$  濃度は、30%以下であり、表面交換反応が十分に進んでいない。従って、BLF における気相/固相交換反応は、表面における  $^{18}\text{O}_2$  の吸着、解離が律速段階であることがわかった。この結果は、これまでの酸素透過実験の結果とよく一致している。次に、得られた拡散プロファイルから、自己拡散係数、表面交換反応係数を算出した。表面反応が律速の場合、拡散方程式は式(2)で与えられる[1]。

$$\left( \frac{C_{^{18}\text{O}}(x,t) - C_0}{C_g - C_0} \right) = \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp \left( -\frac{kx}{D} + \frac{k^2 t}{D} \right) \times \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \quad (2)$$

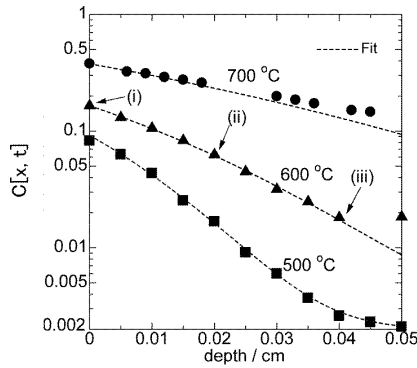


図5  $^{18}\text{O}$  拡散プロファイル及び計算結果

ここで、 $D^*$ 、 $k^*$ は、それぞれ自己拡散係数及び表面交換係数、 $C_0$ 、 $C_g$ は、 $^{18}\text{O}$ の天然存在比及び気相中の $^{18}\text{O}$ 濃度である。図5の点線は、式を用いて計算した拡散プロファイルを示しており、実験値とよく一致する。図6に式(2)より得られた自己拡散係数 $D^*$ のアレニウスプロットを示す。500-700 °CにおけるBLFの自己拡散係数 $D^*$ は $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と、これまで報告されているペロブスカイト型酸化物のなかで非常に高い値を示すことがわかった。また、自己拡散の活性化エネルギーは0.71 eVであった。BLFにおける酸素の自己拡散が酸素空孔のマイグレーションに寄因するとき、自己拡散係数は次式を用いて表すことができる。

$$D^* = f c_{vO} D_v \quad (3)$$

ここで、 $c_{vO}$ は酸素空孔濃度、 $D_v$ は酸素空孔の

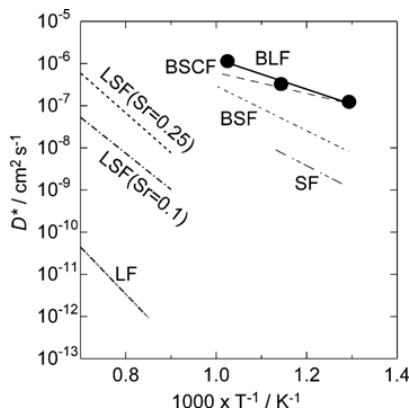


図6 酸素自己拡散係数のアレニウスプロット[2-4]

移動度、 $f$ は結晶構造に寄因する幾何学因子である(立方晶ペロブスカイト型酸化物では $f \sim 0.69$ )。これらの関係を用いて、BLF中における酸素拡散メカニズムについて検討した。

TGを用いて求めたBLF中の各温度における酸素空孔濃度を図7に示す。酸素空孔濃度は、温度上昇に伴い増加する傾向が確認された。次に式(3)を用いて酸素空孔の移動度を求

めた。図8に得られた酸素空孔の移動度のアレニウスプロットを示す。得られた直線の傾きから求めた酸素空孔のマイグレーションバリアは0.53 eVであった。この値は、理論計算で予測されているBa-Sr-Co-Fe系ペロブスカイト型酸化物の酸素空孔のマイグレーションバリア(0.4-0.77 eV[5])とほぼ同程度あることから、BLFの酸素拡散は、酸素空孔を介したホッピングであることが示唆された。また、自己拡散の活性化エネルギー( $E_a$ )は、酸素空孔のマイグレーションバリア( $\Delta H_m$ )と酸素空孔生成エネルギー( $\Delta H_f$ )の和で与えられる。自己拡散係数の活性化エネルギーと酸素空孔の移動度の活性化エネルギーの差から、酸素空孔生成エネルギーを求めると、0.18 eV

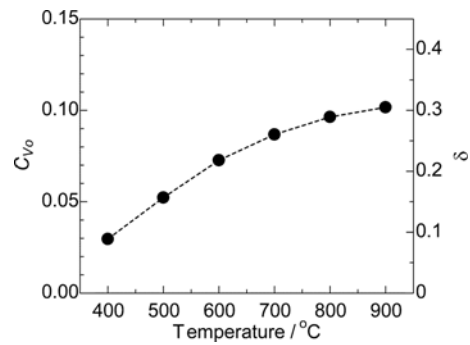


図7 BLFにおける酸素欠陥濃度の温度依存性

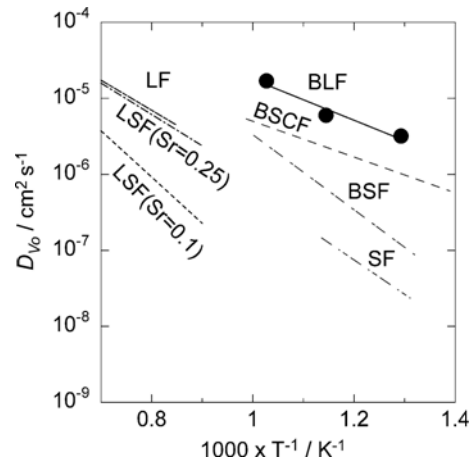


図8 酸素空孔の移動度のアレニウスプロット[2-4]

であった。Kotominらは、Ba-Sr-Co-Fe系ペロブスカイト型酸化物の $(\text{Fe}, \text{Co})^{4+} \rightarrow (\text{Fe}, \text{Co})^{3+}$ の還元に伴う、酸素空孔生成エネルギーは、1.21-2.22 eVになることを報告している[5]。今回得られた値は、その値よりもかなり小さい値であり、単純なFeの4価から3価への還元では説明できない。そこで、BLFにおける酸素空孔生成エネルギーに関して以下のように考察する。ペロブスカイト型酸化物中でみられる異常原子価状態の $\text{Fe}^{4+}$ は、 $\text{Fe}^{3+}$ に正孔が局在化した状態とみなせるため、 $\text{Fe}^{4+}$ の

還元は、局在化した正孔のホッピング、すなわちスモールポーラロンのホッピング伝導と考えることができる。この場合、 $\text{Fe}^{4+}$ の還元反応は、 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + h$ と表すことができる。Homboらは、Sr-Ba-Fe系ペロブスカイト型酸化物の350以下における電子伝導について報告しており、正孔のホッピング伝導における正孔の移動度の活性化エネルギーが0.02-0.3 eVになることを報告している[6]。この値は、今回得られた酸素空孔生成エネルギーと近い値である。よって、BLFにおける酸素空孔生成エネルギーは、スモールポーラロンのホッピング伝導の活性化エネルギーと解釈できることが示唆された。これらの結果から、BLFにおける酸素拡散は、酸素空孔のマイグレーションとスモールポーラロンのホッピング伝導によって説明されることがわかった。従って、酸化物イオンの拡散性の更なる向上には、酸素欠陥濃度、及びスモールポーラロンのホッピング伝導の最適化が必要と考えられる。

以上のように酸素の安定同位体 $^{18}\text{O}_2$ を用いたトレーサー拡散実験から、BLFにおける酸素拡散メカニズムについて調査し、以下の知見を得た。

1. BLFでは、気相/固相交換反応で表面交換反応が律速であることがわかった。
2. BLFの酸素拡散性は、これまで報告されている材料中で、もっとも高いことがわかった。
3. BLFにおける酸素拡散は、酸素空孔のマイグレーションとスモールポーラロンのホッピング伝導モデルで説明されることがわかった。

#### (参考文献)

- [1] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1975.
- [2] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, **73** (1988) 179-187.
- [3] A. V. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 819-826.
- [4] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acarturk, Y. Starke, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 071908.
- [5] E. A. Kotomin, Yu. A. Mastrikov, M. M. Kuklja, R. Merkle, A. Roytburd, J. Maier, *Solid State Ionics*, **188** (2011) 1-5.
- [6] J. Hombo, Y. Matsumoto, T. Kawano, *J. Solid State Chem.*, **84**, (1990) 138-143.

#### 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)

1. K. Watanabe, T. Kida, I. Sakaguchi, N.

Ohashi, K. Shimanoe, H. Haneda, Effect of annealing atmosphere on oxygen diffusion through Ba-Fe-based perovskite oxide, *Key Engineering Materials*, 査読有, vol. 485, 2011, pp. 141-144.

#### 〔学会発表〕(計 6件)

1. K. Watanabe, I. Sakaguchi, K. Takada, H. Haneda, N. Ohashi, Oxygen diffusion in Ba-Fe-based perovskite oxides, 10<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology, 2013年06月2日~06月7日, San Diego, USA
2. 渡邊 賢, SIMSを用いたセラミックスのキャラクタリゼーション, 第3回九州若手セラミックスフォーラム, 2013年9月11日, 休暇村志賀島, 福岡市
3. K. Watanabe, I. Sakaguchi, K. Takada, H. Haneda, N. Ohashi, Grain size effect on the oxygen permeation through Ba-Fe-based perovskite oxides, IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 2012年9月23日~年9月28日, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan
4. 堀 雄輔, 湯浅雅賀, 木田 徹也, 山添 昇, 島ノ江 憲剛, 混合導電体を用いた酸素分離膜における表面反応の検討, 平成24年度日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会, 2012年12月7日~12月7日, ウェルトとばた, 北九州
5. 木田 徹也, イオン導電性セラミックスの応用, 第41回窯業基礎九州懇話会-日本セラミックス協会九州支部, 2012年3月9日, 佐賀大学 本庄キャンパス, 佐賀市
6. 渡邊 賢, 坂口 勲, 高田 和典, 木田 徹也, 島ノ江 憲剛, 羽田 肇, 大橋 直樹, Ba-Fe系ペロブスカイト型酸化物における酸素拡散挙動, 日本セラミックス協会2012年年会, 2012年3月19日, 京都大学 吉田キャンパス, 京都市

#### 〔図書〕(計 1件)

1. 木田 徹也, 島ノ江 憲剛, 株式会社 エヌティーエス, 触媒調製ハンドブック, 第2編 金属酸化物触媒, pp.110-115, 2011年

#### 〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

#### 〔その他〕

特に無し

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

木田 徹也 (KIDA, Tetsuya)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：70363421

(2) 研究分担者

島ノ江 憲剛 (SHIMANOE, Kengo)  
九州大学・大学院総合理工学研究院・教授  
研究者番号：10274531

(3) 研究分担者

渡邊 賢 (WATANABE, Ken)  
独立行政法人物質・材料研究機構・研究員  
研究者番号：90552480