

選択的酸素分離膜用ペロブスカイト型酸化物厚膜の 作製

玉置, 純
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

京良, 裕行
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 安川電気 (株)

三浦, 則雄
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

山添, 昇
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17243>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 13 (4), pp.333-339, 1992-03-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

選択的酸素分離膜用ペロブスカイト型酸化物厚膜の作製

玉置 純*・京良 裕行**

三浦 則雄*・山添 昇*

(平成3年11月30日 受理)

Preparation of Perovskite-type Oxide Thick Film for Selective Oxygen Separation Membrane

Jun TAMAKI*, Hiroyuki KYORA**, Norio MIURA*
and Noboru YAMAZOE*

Preparation of a thick film of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ perovskite-type oxide on a porous substrate of the same oxide was investigated for the development of high performance oxygen semipermeable membrane. Deposition by the spray pyrolysis or paste painting method gave a rather porous thick film. It was found, however, that a combination of these methods with an acid treatment was effective in improving both the density of the film and the adhesion between the film and the substrate. An almost gastight thick film ($10\ \mu\text{m}$) was obtained when the treatment was repeated several times.

1. 緒 言

ペロブスカイト型酸化物 (ABO_3 構造) は、酸素欠陥型の不定比性を取りやすく、その欠陥構造はAサイト、Bサイトイオンの組合せや部分置換により様々に変化させることができる。Co をBサイトイオンとして含むペロブスカイト型酸化物は、酸化物イオン導電性と同時に電子 (ホール) 導電性も示す優れた混合導電体であり、この特異機能を利用して選択的酸素分離膜への応用が可能である。すなわち、Co 系ペロブスカイト型酸化物を酸素分圧の異なる2室の隔壁として用いれば、固体中を酸化物イオンと電子が同時に移動できるため、電極や外部回路を用いなくとも高酸素分圧側から低酸素分圧側へ酸素が電気化学的に輸送され、選択的酸素分離が可能となる。

我々は、BサイトにCoイオンを、AサイトにLaイオンを含むペロブスカイト型酸化物を用いてこのことを実証しており¹⁾、さらに、Bサイトイオンの一部をFeやCuなどに遷移金属イオンで置換したり、希土類金属からなるAサイトイオンの一部をアルカリ土

類金属イオンで置換することにより酸素透過速度を改善できること、特に $\text{Ga}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ が最も高い酸素透過能を示すことを見出している²⁾。このようなCo系ペロブスカイト型酸化物中の酸化物イオンの輸率は $10^{-1}\sim 10^{-2}$ と小さく、酸素透過速度は主に酸化物イオンの移動に支配されている³⁾。したがって、優れた酸素透過能を得るためには、ペロブスカイト構造を保持したままで高い酸素空孔濃度および高い酸化物イオンの移動度を与える構成元素や組成比を選ぶことが必要である。また、酸化物中での酸化物イオンの透過はFickの拡散法則に従うため、酸素透過速度は膜厚に反比例する⁴⁾。したがって、高い酸素透過速度を得るためには、隔壁となる酸化物層の厚さをできるだけ薄くすることも重要である。ただし、このような厚膜は機械的強度も十分有している必要があるので、我々は緻密なペロブスカイト型酸化物厚膜をこれと同一組成の多孔質基体の上に形成した図1のような非対称構造を取り上げ、多孔質基体の作製法⁵⁾や酸化物厚膜の形成法⁶⁾について検討してきた。

本研究では、上記のような非対称構造を有する厚膜の作製法をさらに進展させるために、ペースト塗布法ならびに噴霧熱分解法について検討を加えた。この際厚膜と基体との接着性及び厚膜の緻密性の向上には、酸

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士過程 (現 安川電気株)

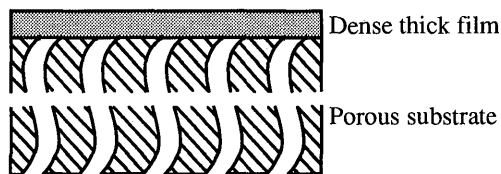


Fig. 1. Schematic model of an oxygen semipermeable membrane consisting of a dense thick film and a porous substrate.

噴霧処理が特に有効であることを見出している。本論文では、これらの点について報告する。なお、ここで使用するペロブスカイト型酸化物としては、組成が比

較的簡単でしかもかなり優れた酸素透過能を有することがわかっている $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ を選んだ。

2. 実験方法

2.1 試料調製

$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (半井化学, 特級), $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (添川理化学, 特級), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (半井化学, 特級) を所定組成になるように秤量し、イオン交換水に溶かして混合水溶液とし 70~90°C で蒸発乾固した。その後、150~300°C で酢酸塩を分解し、前駆体粉末を得た。これをさらに空气中 850°C で 5 時間焼成し、ペロブスカイト型酸化物粉末

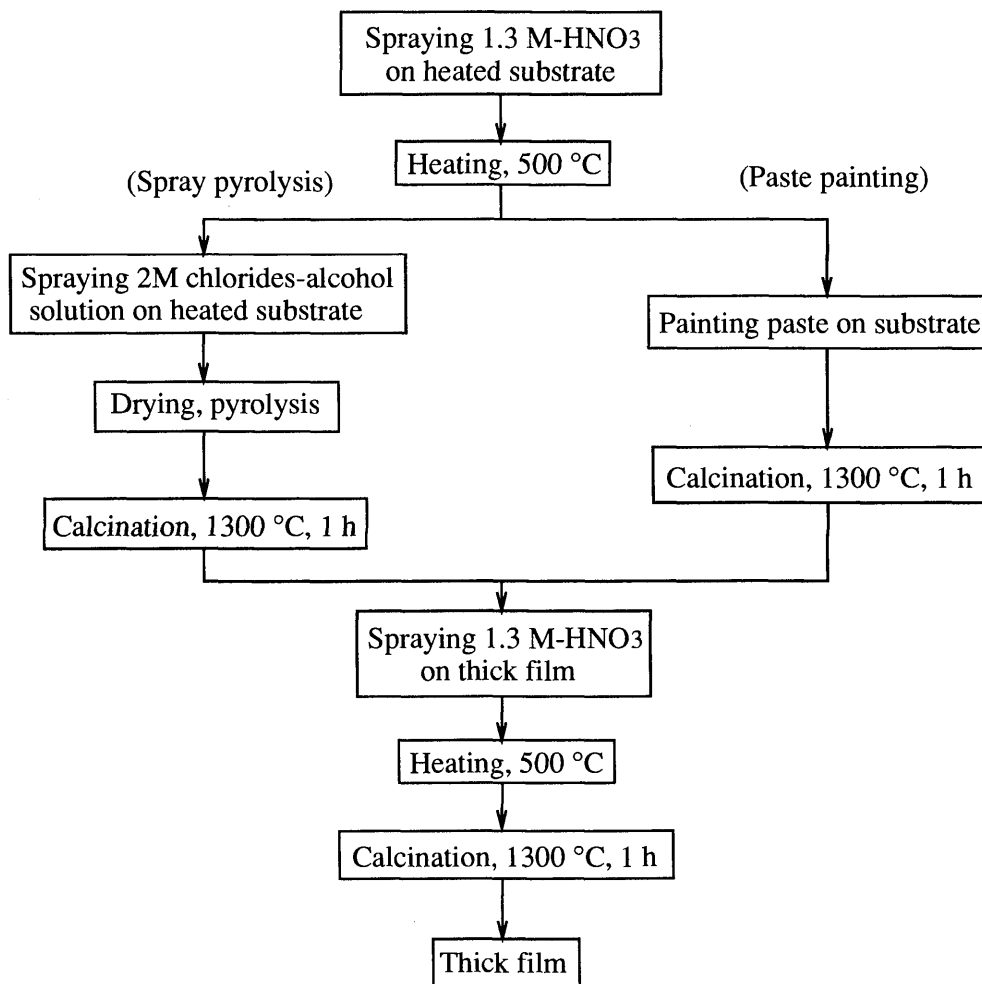


Fig. 2. Procedures for acid treatment-combined spray pyrolysis and paste painting methods.

(以下、LSCO850と略す)を得た。また、前駆体粉末を1400℃で5時間焼成し、さらに44~74 μm に整粒した粒子径の粗い試料粉末(LSCO1400)も調製した。

2.2 多孔質基体の作製

多孔質基体の作製にあたっては、既報⁵⁾で述べたようにLSCO850粉末を外側に、LSCO1400粉末を内側にした二重構造のディスク(外径10mm、厚さ3mm)を錠剤成型器を用いて形成した後、1400℃で1時間焼結した。このようにして、多孔質部の外側に緻密部で囲んだ二重構造基体を得た。

2.3 ペースト塗布法

LSCO850粉末をポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレングリコール(PEG)ならびに水でよく混合し(混合重量比、酸化物:PVA:PEG:水=90:10:1:50)、ペーストを得た。これを基体上に筆で軽く塗布した後、1300℃で1時間焼成して厚膜を形成させた。

2.4 噴霧熱分解法

LaCl_3 , SrCl_2 , CoCl_2 (いずれも石津製薬、特級)を所定組成比に秤量し、エタノールに溶解(濃度は2M)させて、メタルハライドアルコキシドを生成させた。このアルコール溶液3mgを350℃に加熱した基体上

に霧吹きを用いて噴霧し、その後、500℃で乾燥、熱分解し、さらに1300℃で1時間焼成した。この噴霧-焼成操作を2回繰り返して、基体上に厚膜を形成させた。

2.5 酸噴霧処理

上記のペースト塗布法あるいは噴霧熱分解法による厚膜形成の前後に酸噴霧処理を行った。この時のフローシートを図2に示す。250℃に加熱した多孔質基体上に希硝酸(1.3M)を霧吹きを用いて噴霧した後、500℃で10分間加熱した。厚膜形成後、積層面に再度希硝酸を噴霧して、500℃10分加熱後、空气中、1300℃で1時間焼成した。

2.6 空気透過率の測定

多孔質基体および積層膜の空気透過率は図3に示すような装置を用いて測定した。すなわち、2本のガスビュレット内の水により試料両面にある圧力差を生じさせた状態からの水位の時間変化を測定した。時間 t (s)の間に多孔体を物理的に透過する空気量 V は、

(1)式に示すように試料の断面積 A (cm^2)、圧力差 ΔP (atm)、試料の厚さ L (cm)ならびに空気透過率 K ($\text{ml}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)の関数として表される。したがって、 $V\cdot L/t$ を $\Delta P\cdot A$ に対してプロットすると直線が得られ、その傾きから空気透過率を求めることができる。

$$V = K \cdot A \cdot \Delta P \cdot t / L \quad (1)$$

2.7 走査電子顕微鏡(SEM)観察

積層膜の表面および断面の状態の観察は、SEM(日立製作所製S-510型)を用いて行った。この場合、加速電圧は25kVとした。

3. 結果および考察

3.1 多孔質基体の評価

図4には、作製した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 多孔質基体の多孔質部表面のSEM写真を示す。これより、数 μm ~数十 μm の孔が基体表面に多数存在しており、かなり多孔質な構造を有していることがわかる。図5にはこの多孔質基体の空気透過率の焼結時間依存性を示す。空気透過率は、焼結時間が長くなってもあまり低下せず、11~13 $\text{ml}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ の高い値を維持していることがわかる。このことは、焼結時間を長くしても、あるいは焼結を何回も繰り返しても気孔はほとんどつぶれないことを示している。以下では、このような多孔質基体表面にそれと同組成の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$

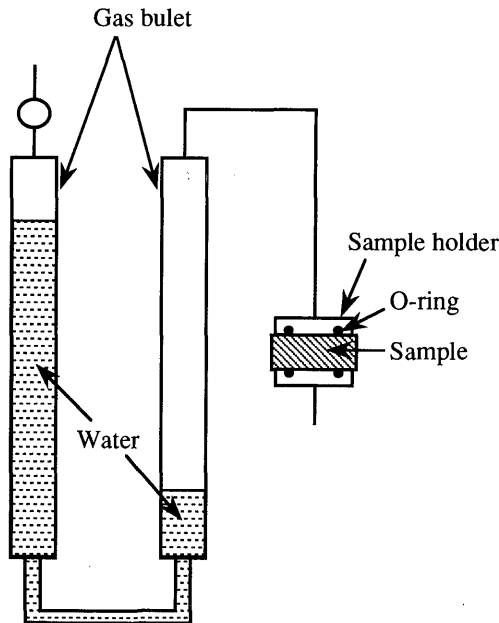


Fig. 3. Apparatus for the measurement of air permeability of a porous sample.

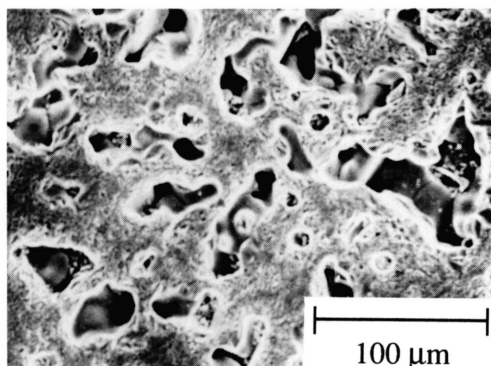


Fig. 4. SEM photograph of a porous substrate surface (top-view).

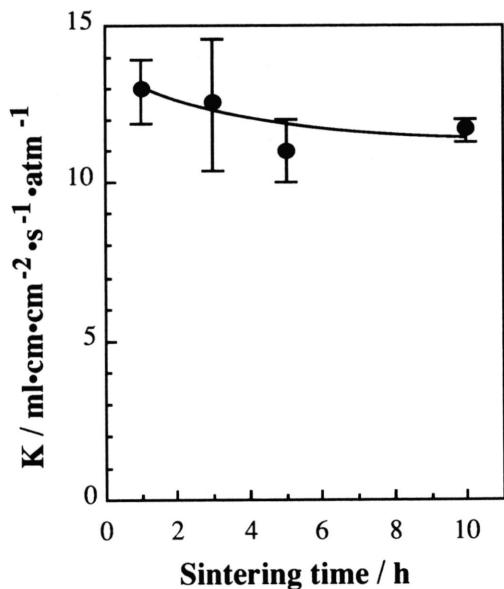


Fig. 5. Dependence of air permeability (K) of a porous substrate on sintering time (sintering temperature; 1400°C).

CoO₃ 緻密厚膜を形成させることを試みた。

3.2 ペースト塗布法による厚膜作成と酸噴霧処理

LSCO850 粉末, PVA, PEG, および水を混合して得たペーストを基体上に塗布, 焼結して得た厚膜断面の SEM 写真を図 6 (a) に示す。また, このようなペースト塗布前後に酸噴霧処理を施した厚膜断面の SEM 写真を図 6 (b) に示す。前者では, 厚さが約 20 μm のかなり焼結の進んだ緻密性の高い膜が形成されてい

るが, 厚膜と基体との間にすきまが存在しているため, 両者の接着性 (密着性) はあまり良くないことがわかる。これに対して, 酸噴霧処理を施した厚膜では, 膜部分と基体との区別が明瞭ではない。このことから, 酸噴霧処理は膜と基体との接着性 (密着性) を大幅に向上させる効果があることがわかった。さらに図 6 を良く観察すると, 酸噴霧処理を施していない厚膜では, 5 μm 程度の結晶粒子が互に焼結して形成されているのに対して, 酸処理後の厚膜では 10~15 μm のより大きな結晶粒子より構成されていることがわかる。このように, 酸処理により粒子同士の成長がより進む結果, 緻密性も向上すると考えられる。

3.3 噴霧熱分解法による厚膜作成と酸噴霧処理

ペースト塗布法は緻密性の比較的高い厚膜が作成で

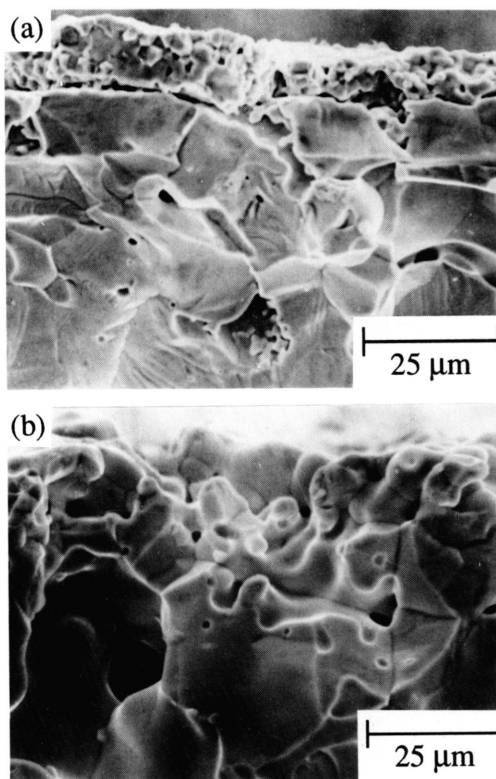


Fig. 6. SEM photographs of cross sections of the membranes prepared by paste painting method (after calcination).

(a) Deposition on an untreated substrate,

(b) Deposition on an acid-treated substrate.

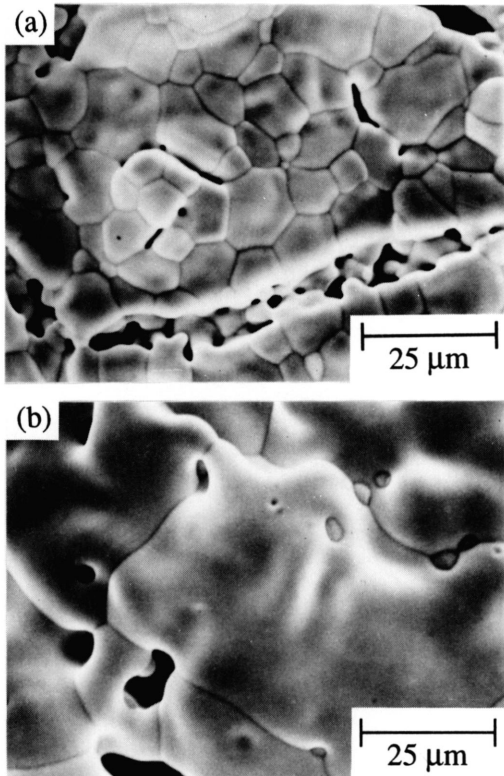


Fig. 7. SEM photographs of the thick films (top views) prepared by the spray pyrolysis method.

(a) Before acid treatment, (b) After acid treatment.

きるが、ペーストを筆で塗る方法をとるため、厚膜が厚く、不均一になる傾向がある。この点を改善するため噴霧熱分解法を採用し、さらに酸噴霧処理と組み合わせて緻密な厚膜を作成することを試みた。図7には、噴霧熱分解法により基体上に作成した厚膜、および噴霧熱分解前後に酸噴霧処理を施した厚膜の各表面のSEM写真を示す。酸処理をしていない厚膜では、膜厚が5~10 μm 程度と薄く、しかもほぼ均一な膜が形成できた。しかし、図7からわかるように表面には大きなクラックや、いくつかの小孔が存在しているし、粒界もかなり明確に観察される。したがって、この噴霧熱分解法だけでは緻密な厚膜を得ることは困難である。ところが、酸噴霧処理を施した厚膜の表面は、ほとんどクラックは消滅し、また粒界も消えて膜は数十 μm のかなり大きな結晶で構成されていることが観察

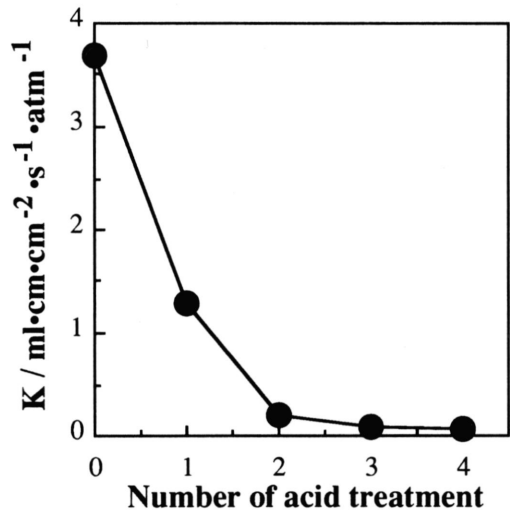


Fig. 8. Decrease in air permeability (K) with repeating acid treatment.

された。このように酸噴霧処理を施せば、膜の緻密性が大幅に向上するが、これは酸素霧により厚膜表面が溶解し、その後焼成することにより再結晶化して、クラックの消滅や粒子の粗大化が起こるためと考えられる。しかしながら、小孔はまだところどころ残っており、完全な緻密膜となるには至っていない。

そこで、厚膜形成後の酸噴霧処理を繰り返すことにより、緻密性の向上をはかった。図8に、酸噴霧処理回数を増加させたときの厚膜試料の空気透過率 (K) の変化を示す。多孔質基体のみでは、13ml·cm·cm⁻²·s⁻¹·atm⁻¹あった空気透過率は、噴霧熱分解法による厚膜積層によって3.7まで低下した。これに酸噴霧処理を1回行うと1.3に、さらに回数を増やすごとに低下し、4回処理後には基体のみのはほぼ1/200の空気透過率である0.056まで低下した。このように4回の酸噴霧処理により、多孔質基体上にかなり緻密な厚膜を形成させることができた。以上のように、厚膜形成の前後に酸噴霧処理を行うことにより、厚膜と基体との接着性(密着性)だけでなく、厚膜の緻密度も向上させることがわかった。

図9には、多孔質基体上に噴霧熱分解により厚膜を作成した後、酸噴霧処理を4回行った試料と多孔性基体そのもののX線回折図を示す。どちらの場合も、ペロブスカイト相を示す回折ピークのみが観察されているだけでなく、ピーク強度比もあまり大きな変化はな

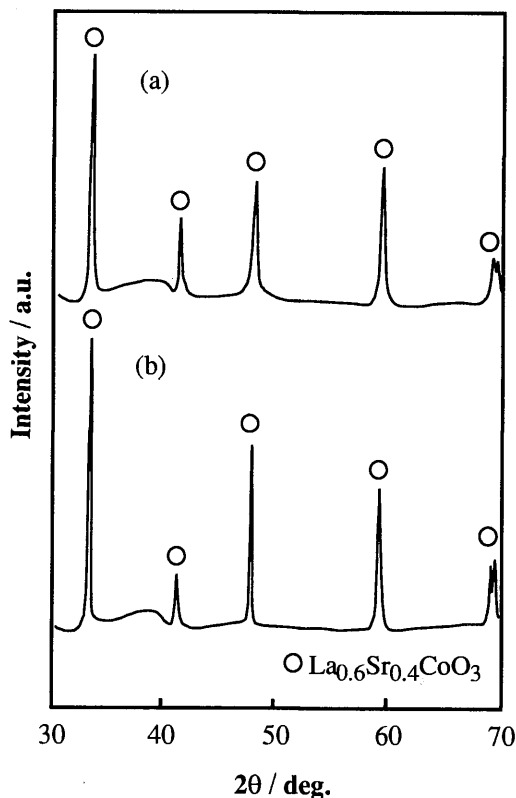


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of (a) a porous substrate and (b) a thick film prepared on the porous substrate (spray pyrolysis followed by 4 times-repeated acid treatments.)

い。したがって、酸噴霧処理によっても結晶構造は変化せず、酸素透過を妨害するような不純物結晶相は生成しないことがわかった。

3.4 酸噴霧処理効果

厚膜形成前後の酸噴霧処理の効果については、以下のようにモデル的に考えた。まず第1の効果は、厚膜と基体との密着性を向上させることである。図10に模式的に示すように、積層前の基体表面への酸噴霧処理により表面がわずかに溶解する。これは、一種の化学的表面処理を施したことになる。この後に噴霧熱分解法あるいはペースト塗布法により厚膜を形成する場合、積層粒子は溶解した基体表面とより強い相互作用を持つと考えられる。したがって、焼成後の厚膜は基体と強く結合するため、接着性（密着性）が大幅に向上すると考えられる。

第2の効果は、厚膜の緻密性を向上させる点であり、図11に模式的に示した。厚膜形成後に酸噴霧処理を行うと積層粒子表面が溶解し、もともとあったクラック

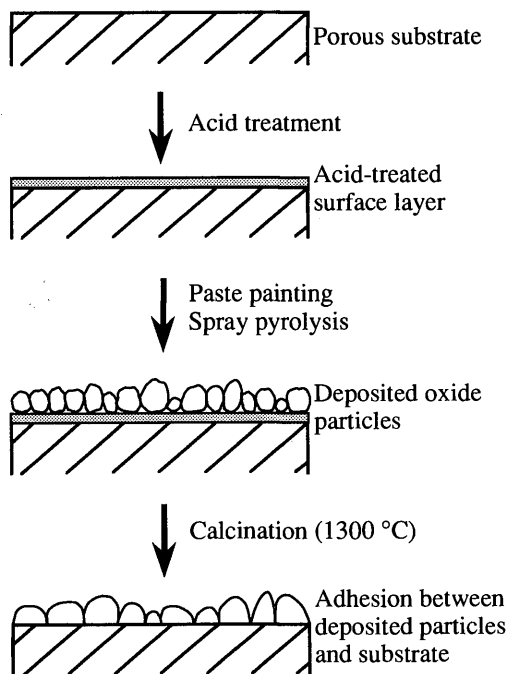


Fig. 10. Schematic model for the acid treatment-assisted adhesion between the thick film and the substrate.

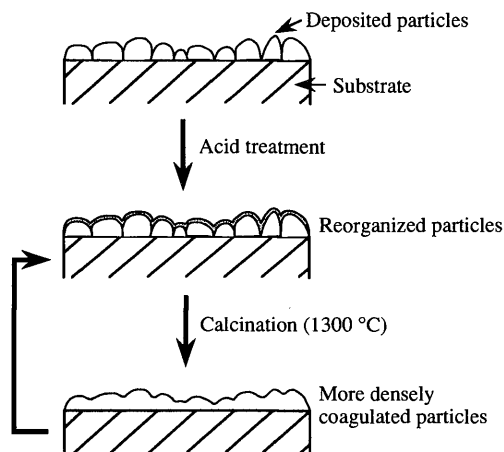


Fig. 11. Schematic model for the acid treatment-assisted densification of a thick film.

や小孔がこの溶解した液相により埋められるものと考えられる。これを焼結すると液相が再結晶し、粒成長が起こるとともに、膜の緻密度も向上するものと考えられる。このような酸噴霧処理—焼結工程を何度か繰り返すと、さらに緻密度は改善すると思われる。

4. ま と め

Co系ペロブスカイト型酸化物の酸素透過能を向上させるためには、酸化物隔壁の厚さを薄くすることが重要である。ただし、この隔壁は十分に機械的強度も有している必要があるので、多孔質基体上に緻密な厚膜を形成させることが望ましい。本研究では、多孔質基体上への酸素透過膜用ペロブスカイト型酸化物厚膜の作成法について検討した結果、以下のような結果が得られた。

- 1) 噴霧熱分解法ならびにペースト塗布法は、厚膜形成にかなり有効な手法であるが、それだけでは十分な緻密膜が得られない。
- 2) 上記方法に酸噴霧処理を組合せると、膜と基体と

の接着性（密着性）および膜の緻密性を大幅に改善できる。

このような酸噴霧処理を伴う厚膜形成法は、多孔質基体上の厚膜の緻密性と接着性を制御できる新しい成膜方法である。したがって、酸噴霧条件などをさらに詳しく検討することにより、より優れた緻密厚膜を形成できる可能性がある。

参 考 文 献

- 1) 寺岡靖剛, 古川祥一, 張 華民, 山添 昇, 日化, **1988**, 1084.
- 2) Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, Chem. Lett., **1988**, 503 (1988).
- 3) Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, Mater. Res. Bull., **23**, 51 (1988).
- 4) 寺岡靖剛, 九州大学博士論文 (1989).
- 5) 寺岡靖剛, 福田泰三, 三浦則雄, 山添 昇, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 467 (1989).
- 6) 寺岡靖剛, 福田泰三, 三浦則雄, 山添 昇, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 533 (1989).