

c軸配向ランタンシリケートを用いた酸素ポンプ用 Ba-Fe系電極材料に関する研究

藤野, 高彰
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

<https://hdl.handle.net/2324/4067167>

出版情報：九州大学，2019，修士，修士
バージョン：
権利関係：



c 軸配向ランタンシリケートを用いた酸素ポンプ用
Ba-Fe 系電極材料に関する研究

学生番号

2ES18150Y

氏名

藤野 高彰



指導教員氏名

渡邊 賢



提出日

2020 年 2 月 10 日

2020. 2-10 受理

第一章 序論

- 1.1 緒言
- 1.2 各種気体分離法
- 1.3 固体電解質材料
- 1.4 電極材料
- 1.5 固体電解質を用いた酸素ポンプの研究
- 1.6 本研究の課題と目的

第二章 実験方法

- 2.1 緒言
- 2.2 各種電極材料の合成方法
- 2.3 電極材料の評価方法
 - 2.3.1 X 線回析測定
 - 2.3.2 ヨードメトリー法による室温での酸素欠陥量
 - 2.3.3 熱重量測定(TG 測定)とヨウ素滴定による各温度域の酸素欠陥量
- 2.4 対称セル作製方法
- 2.5 対称セルの微細構造の評価方法
 - 2.5.1 レーザー顕微鏡による電極表面の観察
 - 2.5.2 SEM-EDS による対称セル断面の観察
- 2.6 対称セルの電気化学特性の評価方法
 - 2.6.1 交流インピーダンス測定
 - 2.6.2 直流分極測定

第三章 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BLF)及び $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BLFC)の合成と物性評価

- 3.1 緒言
- 3.2 XRD 測定による各種電極材料の結晶構造解析
 - 3.2.1 結晶構造の同定とリートベルト解析
 - 3.2.2 格子定数の組成依存性
 - 3.2.3 構成元素の結合距離の組成依存性
- 3.3 電極材料の酸素欠陥量の組成依存性
 - 3.3.1 ヨードメトリー法を用いた室温での酸素欠陥量の算出
 - 3.3.2 TG 測定を用いた各温度域での酸素欠陥量の算出
 - 3.3.3 各温度域での酸素欠陥量を用いた酸素欠陥の生成エンタルピーの算出
- 3.4 電極材料の電子伝導性の評価と酸素欠陥量との関係
- 3.5 BLF 及び BLFC-LSBO 混合粉末の反応性の組成依存性

- 3.5.1 BLF-LSBO 混合粉末の反応性
- 3.5.2 BLFC-LSBO 混合粉末の反応性
- 3.6 本章のまとめ

第四章 電極作成条件の最適化

- 4.1 緒言
- 4.2 電極成膜条件の最適化
- 4.3 Pt ペーストにおけるガラスフリットの効果
- 4.4 本章のまとめ

第五章 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}(\text{BLF})/\text{LSBO}$ 対称セルの電気化学特性

- 5.1 緒言
- 5.2 レーザー顕微鏡による BLF 層の電極表面の観察
- 5.3 酸素分離特性の評価
- 5.4 インピーダンス測定結果
 - 5.4.1 BLF 層の膜厚から算出される抵抗値と接続抵抗との関係
 - 5.4.2 BLF の La 置換量と LSBO 反応性が及ぼす界面抵抗への影響
 - 5.4.3 BLF の La 置換量増加に伴う電荷移動抵抗への影響
- 5.5 本章のまとめ

第六章 $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}(\text{BLFC})/\text{LSBO}$ 対称セルの電気化学特性

- 6.1 緒言
- 6.2 レーザー顕微鏡による BLFC 層の電極表面の観察
- 6.3 酸素分離特性の評価
- 6.4 インピーダンス測定
 - 6.4.1 BLFC 層の膜厚から算出される抵抗値と接続抵抗との関係
 - 6.4.2 La、Cu の共置換による BLFC/LSBO の反応性と界面抵抗の関係
 - 6.4.3 La、Cu の共置換による電荷移動抵抗への影響
- 6.5 La と Cu の共置換効果
- 6.6 本章のまとめ

第七章 総括

- 7.1 本研究のまとめ
- 7.2 今後の展望

参考文献

謝辭

第一章

序論

1.1 緒言

水素、窒素、酸素、アルゴンなどの産業ガスは素材開発、金属加工、バイオエネルギー、医療、新エネルギー、航空宇宙開発など幅広い分野で使用されている。その中でも酸素は、Fig.1.1 に示すように、産業ガス中で窒素に次ぐ生産量であり[1-2]、需要が非常に多いことがわかる。利用分野としては、鉄鋼・非鉄金属、化学、バイオテクノロジー、医療、航空産業、ガラス、建設業、造船業など多岐にわたり、我々の生活の中で幅広く利用されている。また、Fig1.2 に示すように、日本における酸素の販売量は数十億 m^3 であり、市場規模は数百億円規模であり[1-2]、酸素販売金額、販売量ともに増加傾向にある。

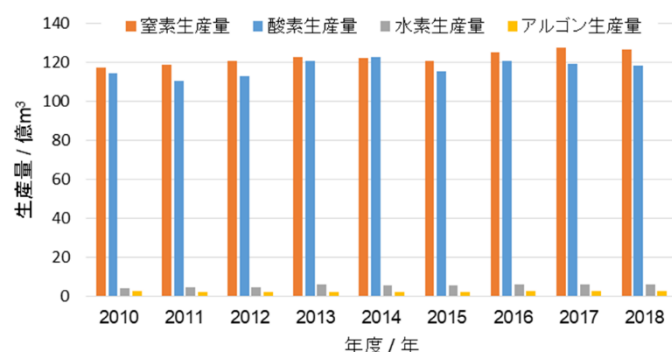


Fig.1.1 各種産業ガスの生産量(2010-2018)[1-2]

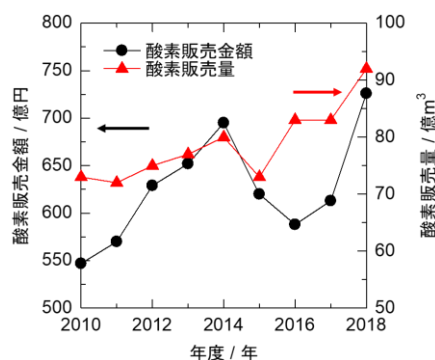


Fig.1.2 日本の酸素市場規模(2010-2018)[1-2]

次に、酸素の具体的な用途について述べる。

鉄鋼業においては、古くから酸素利用が研究されており、1930 年代にドイツでの高炉への酸素利用の開発、1948年にスイスで転炉への酸素の利用の開発に成功してから本格操業が開始した[3]。わが国においても早くから多くの企業が転炉への酸素利用に着目しており、1955 年に導入されてから、酸素の消費量は増加していった。酸素の供給方法としては、産業ガスを供給するものではなく、酸素富化空気製造装置による酸素供給を行っている[4]。酸素利用の利点としては、窒素に奪われる熱の低減する

ことによる燃焼効率の向上と火炎温度の向上、窒素比率を低減することによる排ガスの低減、窒素酸化物(NO_x)の低減、燃焼後の排ガスの大部分が水分と二酸化炭素になるため、二酸化炭素の回収が容易になることが挙げられる。

非鉄金属業においては、非鉄金属の精錬時に利用される。銅や亜鉛などの製造時には、原料が硫化物であることがほとんどであるため、酸素を利用して硫黄分を還元することで精錬している。また、同じ工業の分野においては、半導体製造時のシリコンウエハにおける、シリコン酸化膜の形成のための酸化剤や、ガラスの加工時の高温炎などにも利用されている。

化学品分野においては、有機合成原料や界面活性剤として用いられるエチレンオキシド(酸化エチレン)[5]や塩化ビニル製造原料などに用いられる 1、2-ジクロロエタン[6]を製造する際の酸化剤として利用されている。

航空宇宙分野においては、液体燃料ロケットエンジン用の推進剤における酸化剤や宇宙空間での生命維持のために酸素が利用されている[7]。

食品分野においては、食酢の製造時に、クエン酸[8]や好気性菌である酢酸菌[9]を通気攪拌しながら製造する際の微生物発酵促進剤として酸素が利用されている。さらに、ビールや発泡酒の製造においても、酵母の発酵促進剤として酸素を利用している[10]。

医療分野においては、日本国内の高齢化に伴い、在宅酸素療法の需要が増加している。在宅酸素療法とは、慢性呼吸不全の患者のうち、安定した病状にある患者に対して、家庭での酸素投与を行い、在宅療法と社会復帰を目的とした治療法である。日本国内における在宅酸素療法の患者数は約 16 万人以上と言われており、今後も高齢者数の増加に伴い患者数は増加していくことが予想される[11]。在宅酸素療法は、長期的な酸素投与がほとんどであり、長期酸素投与療法が中心となる。健康保険の適応となる対象疾患としては、先述した慢性呼吸不全が多いが、慢性呼吸不全以外においても、肺高血圧症、慢性心不全、チアノーゼ型先天性心疾患においても適応が認められている[12]。一般的に、慢性呼吸不全の患者には、酸素濃度が 30-40%程度の酸素富化空気が有用であると言われている[13]。酸素富化空気呼吸法を用いることにより、患者に対しては、息切れが軽くなる、生存率の向上、入院回数・日数の減少が期待される[14]。在宅酸素療法においては、自宅では酸素濃縮器を使用して、外出時には、携帯用酸素ボンベを使用する。自宅外で酸素濃縮器を使用できないのは、装置が大型であり持ち運びが困難であるからである。したがって、安全性・コスト・簡便性の面において、装置の小型化が期待されている。

このように酸素は、生命維持も含めて我々の生活においてなくてはならないものであり、需要としても非常に多種多様であることがわかる。

1.2 各種気体分離法

1.2.1 深冷分離法

深冷分離法は、1900 年代初頭[15]に開発された酸素製造技術であり、最も高純度な酸素が得られることと大量生産が可能であることから、今日まで主要な酸素製造法として利用されている。深冷分離装置は、空気中の不純物を除去し冷却するプロセスと液化するプロセスと蒸留するプロセスの大きく分けて 3 つのプロセスから構成される。はじめに空気を多段式のコンプレッサーにより圧縮し、フィルターにより不純物を除去する[16]。その時に圧縮される空気の温度は二酸化炭素を除去できる温度まで降温させる。その後、液化した空気は蒸留塔に移動し、窒素は塔頂部から酸素は塔底部から回収される。このように装置が複雑な構成となることから大型であり、極低温である気体の沸点での分離条件となるため、エネルギーを大量に消費してしまい、高コストである。石炭ガス化発電においては、酸素供給のために深冷分離法を使用した場合、エネルギーを大量消費してしまいうことから、30-40%程発電効率を低下された報告もある[17]。深冷分離法において、このような問題を低減させるために、Burdyny ら[18]は、空気圧縮の高効率化による圧力の低減、タービンとコンプレッサーと熱交換効率を向上させ、20%の省エネルギー化に成功した。また、Allam[19]はエアコンプレッサーを空気力学的な観点から高効率な設計を行い、1000ton/day の生産量を可能にしたという報告もある。産業ガスの世界的な大手メーカーであるアメリカの Air Products & Chemicals 社とドイツの Linde 社は 5000 以上のプラントを有しており、産業ガス用途の酸素と窒素を製造している[20-21]。

1.2.2 吸着分離法

吸着分離法は、吸着材を用いて気体の吸着の差を利用して分離する方法である。加圧したガスを吸着材に吸着させた後に、大気圧まで減圧することで分離回収を行う加圧吸着-大気再生法を用いる PSA(Pressure swing adsorption)法、大気圧でガスを吸着材に吸着させた後に、真空まで減圧することで分離回収を行う大気圧吸着-真空再生法を用いる VSA(Vacuum swing adsorption)法、昇温、降温に伴うガスの収脱着を利用した TSA(Temperature swing adsorption)法、VSA 法と PSA 法を組み合わせた VPSA(Vacuum - Pressure swing adsorption)法、TSA 法と PSA 法を組み合わせた TPSA(Temperature - Pressure swing adsorption)法がある[22]。これらの吸着法は目的に応じた使い方をされているが、加熱及び冷却を必要としない PSA 法と VSA 法は、操作が非常に簡略であることから、低コストであるために需要が高い。しかしながら、生産量としては、20-100ton/day と深冷分離法と比較すると小規模である。2013 年にアメリカの Prexair 社が PVSA 法を用いて 218ton/day の生産量の向上を達成している[23]。そのほかにもアメリカの Air Products&Chemical 社、フランスの Air liquid 社、ドイツの Linde 社などの大手産業ガスメーカーが独占している[16]。日本では、1966 年に神戸

製鋼が PSA 空気分離装置を開発してから、昭和電工、三菱重工、日本酸素、大阪酸素などの多くの企業が開発に取り組んできた[24]。吸着材として用いられる材料のほとんどはゼオライトであり、細孔内のカチオンと窒素の四重極子モーメントとの相互作用によって窒素を選択的に吸着する Li^+ 交換ゼオライト $\text{X}(\text{Li-X})$ が利用されている。一般的なゼオライトの吸着特性は $\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2$ である。吸着の差異を利用して分離するため、純度としては 90-95% と深冷分離法には劣る。ゼオライトの一般式は $(\text{M}^+, \text{M}^{2+}_{1/2})_x(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)})$ で表され、 $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ などであり、 $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ などである。構造としては、 SiO_4^{4-} と AlO_4^{5-} 四面体が頂点の酸素を共有して、3 次元的に結合した構造内に細孔が存在するものとなっている。この細孔の中に Si と Al の置換による電荷補償のカチオン ($\text{M}^+, \text{M}^{2+}$) が存在する。細孔内のカチオン種や量や細孔の形状や Si と Al の置換量比 (Si/Al) などの違いにより分類されており、確認されているものでも 190 種類以上存在する[25]。しかしながら、実際に工業的に利用されているものは 10 種類程度である[26]。最近では、アメリカの Air Products & Chemical 社が前述の $\text{X}(\text{Li-X})$ に Ag を置換した AgLiLSX で表記される新しい吸着材の特許を出している[27]。

1.2.3 膜分離法

膜分離市場は、1970 年代から急速に成長し、今日まで性能の改良やアプリケーションの拡大が進んでいる[28]。膜分離法は気体の溶解度や拡散速度の違いや酸素欠陥を介して分離する方法であり、駆動力としてはガスの分圧差のみを利用する。したがって、深冷分離法や吸着分離法と比較してエネルギー消費量が少ないため、低コストでありかつ装置も簡便であることから小型化も可能である特徴を有しているため注目されている分離法である。しかしながら、生産量としては 10-25ton/day[29] と深冷分離法や吸着分離法と比較して少ない。また、大きな特徴としては、膜材料によりガス分離能や生産量が大きく依存する。したがって、様々な膜材料の開発が進められている。また、膜材料としては、有機膜と無機膜の大きく 2 つに大別される。

有機膜は非常に多孔質な膜であり、気体分離の仕組みとしては、高圧のガス圧側の膜表面に気体が溶解し、膜内を拡散して、低ガス圧側から脱離する。膜内におけるガス拡散の違いの分離するため、ガス選択性とガス透過速度の関係はトレードオフの関係である[30-33]。有機膜の場合、 N_2/O_2 の分離は酸素濃度が 20-50% である[35]。1980 年中ごろに Generon 社によって、大気中での有機膜を用いた酸素分離膜としてポリ 4-メチル-1-ペンテンが開発された[28]。当時は需要が無く、非常にニッチな分野でのみ、利用されていた。その後 1990 年に、Generon 社、Praxair 社、Medal 社によってポリ 4-メチル-1-ペンテンのガス選択性の向上に成功して以降、Generon 社はポリカーボネート、Praxair 社はポリイミド、Medal 社はポリアラミドを開発し、膜分離市場は拡大した。現在では、産業プロセスにおいて実用可能な有機膜として、ポリスルホン

(PSF)、ポリカーボネートの中でも特にテトラブロモビスフェノール-A-ポリカーボネート(TB-BisA-PC)、ポリ 2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド(PPO)やポリイミド(PI)などが挙げられる。

無機膜としては、ゼオライト膜と混合導電体膜が挙げられる。1.2.2 の吸着分離法で吸着材として利用されているゼオライトは、吸着の差異によってガスを分離可能である。その特徴を利用して分離膜への応用が多数報告されている[35-40]。気体分離のメカニズムとしては、気相からゼオライト膜の細孔表面への気体分子の吸着から始まり、細孔を介して分離するため、多孔質膜に分類される。性能の向上には、吸着親和性が全体の分離性能において重要な役割を担う[41]。ゼオライトの細孔を通るガスの透過機構は、表面拡散によって制御され吸着サイトの移動はガス分子のホッピングである[42]。

混合導電体膜は、固体電解質膜と同様に膜内を酸化物イオン(O^{2-})が移動可能なセラミックス材料を用いて分離する手法であり、 O^{2-} のみがイオン伝導するため、理論上酸素濃度 100%で分離可能である。固体電解質膜と異なる点としては、膜内を電子またはホールも同時に移動可能である混合導電性であることが挙げられる。駆動力としては、酸素分圧差のみで、外部回路を必要としないため、省エネルギー型酸素製造デバイスとして期待される。混合導電体としては、ペロブスカイト型酸化物が代表的な材料である。

1.2.4 酸素ポンプ

酸素ポンプとは、Fig1.3 に示すように、酸化物イオン導電体の両端に多孔質電極を有する構造であり、このセルを2室に分けて、電極間に直流電圧を印加することで、電気化学的に酸素のみを分離することができるという酸素富化空気製造法である。

Fig1.3 のセルの電極間に直流電圧を印加することにより、カソード側に電子が供給され、酸素還元反応が起こる。この酸素還元反応により生じた酸化物イオン(O^{2-})が酸化物イオン導電体である固体電解質中を通過し、アノード側へ移動する。アノード側では、酸素発生反応が起こり、 O^{2-} は電子を解離して酸素分子となり放出される。このような一連の流れを酸素ポンピングという。酸素ポンプも混合導電体膜と同様に、酸化物イオン(O^{2-})が移動可能なセラミックス材料を用いて分離する手法であり、固体電解質を O^{2-} のみがイオン伝導するため、理論上酸素濃度 100%で分離可能である。

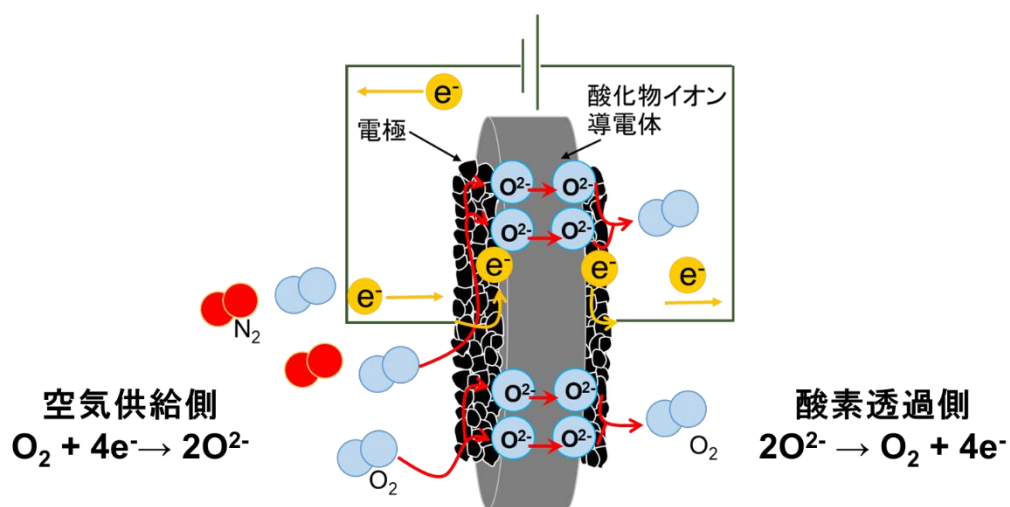


Fig.1.3 酸素ポンプの概略図

1.2.5 各種分離法の比較

ここまで本節では、主な酸素製造法として深冷分離法、吸着分離法、膜分離法、酸素ポンプの原理について述べた。それぞれの分離法の比較を Table1.1 に示す。装置の規模としては、深冷分離法>吸着分離法>膜分離法>酸素ポンプの順に小型である。また純度としては酸素ポンプ≒混合導電体膜≒深冷分離法>吸着分離法>有機膜=ゼオライト膜の順である。また、酸素ポンプと膜分離法は、深冷分離法や吸着分離法と比較して連続分離が可能であるという利点を有している。吸着分離法においても加圧と吸着の塔を二つ設けて連続分離を行うことができるよう装置が改良されているが、原理的には連続分離でない。混合導電体膜はガスの濃度勾配を利用して酸素分離を行う手法のため、2 種以上のガスが必要になりその分コストがかかってしまう。酸素ポンプは高純度であり、駆動力は電圧印加のみで連続分離が可能であることから、低コストで小さな酸素製造デバイスとして期待される。

Table 1.1 各種分離法の比較[43-44]

分離法	純度	始動時間	装置規模	長所	短所
深冷分離法	99%以上	hours	大規模	・純度が最も高い ・大量生産	・分離法の中で最も高コスト ・連続的な分離ができない ・エネルギーの大量消費
吸着分離法	95%程度	minutes	中規模	・深冷分離法と比較し低コスト	・深冷分離と比較し、純度が低い ・連続的な分離ができない
有機膜	～50%	minutes	小規模	・低温での酸素分離が可能 ・連続分離が可能	・純度が低い ・機械的、化学的強度に乏しい ・選択性及び透過速度に課題 ・長期安定性に課題
ゼオライト膜	～50%	minutes	小規模	・低温での酸素分離が可能 ・連続分離が可能	・純度が低い ・選択性及び透過速度に課題 ・長期安定性に課題
混合導電体膜	99%以上	hours	小規模	・高純度 ・低コスト ・連続分離が可能	・長期安定性に課題 ・酸素透過速度に課題
酸素ポンプ	99%以上	hours	小規模	・高純度 ・低コスト ・連続分離が可能	・長期安定性に課題 ・低温作動時の酸素透過速度に課題

1.3 固体電解質

電気伝導体の中でも、電荷の担体がイオンであるものをイオン導電体という。一般的によく知られているイオン導電体としては、蓄鉛電池やアルカリ蓄電池などに用いられる水溶性塩の水溶液が挙げられる。固体においても、イオンで導電性を発現するものがあり、そのなかでも融点より低い温度で、高いイオン導電性を有する固体を、固体電解質と呼ぶ[45]。またここで、固体電解質と呼ばれるのは、電子や正孔などのキャリア濃度は小さく、イオン性の格子欠陥濃度が大きいイオン結晶である。イオン導電体の定義としては、イオン輸率が 0.99 以上の固体電解質であり、それ以下の場合は混合導電体という。

固体電解質の特徴としては、特定のイオンが伝導に寄与するもの、移動度が小さいため電荷の偏在や、分極が起こりやすいこと、液漏れの危険性がないことなどが挙げられる。そのため、燃料電池や Li イオン電池、ガスセンサなど幅広く応用されている。本研究では、酸化物イオン(O^{2-})のみが伝導する酸化物イオン導電体である固体電解質を用いている。次節では、酸化物イオン導電体である固体電解質について述べる。

1.3.1 酸化物イオン導電体

(1) ZrO_2 系化合物

ZrO_2 は、常温では単斜晶系、 $1100^\circ C$ では以上においては正方晶、 $2370^\circ C$ 以上では立方晶に相転移する[46]。この相転移は、体積変化を伴うため、相転移が起こる温度変化をさせると、焼結体の破壊がおこり、熱的安定性に欠ける。 $1100^\circ C$ での、単斜晶系から正方晶系への相転移では、約 4%の体積収縮を生じ、焼結体が破壊される[46]。しかしながら、 ZrO_2 中の Zr^{4+} サイトに、 Zr^{4+} より低価数な Y^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの 2 価や 3 価の金属元素で部分置換することで、立方晶を低温でも安定させることができ、安定化ジルコニアと呼ばれる。安定化ジルコニアのイオン伝導機構は置換された 2 価、3 価の金属イオンの部分置換により、電荷補償のために酸素欠陥を形成し、この欠陥を介して、酸化物イオンが拡散し、酸化物イオン導電性を示す。欠陥の構造が、点欠陥モデルで説明できるならば、酸化物イオン導電率は、低価数の金属元素の置換量に比例するはずであるが、実際には、極大点が存在し、最適な置換量が存在する。これは、電荷担体である酸化物イオン空孔濃度がある濃度に達すると、空格子点の会合によりイオン伝導率が減少することが原因である。イットリウム(Y^{3+})を Zr^{4+} サイトに置換したジルコニアは、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ、 $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$)とよばれ、現在酸素センサーや SOFC の固体電解質として一般に使用されている。

(2) CeO₂ 系化合物

CeO₂ は、萤石型構造であるが、酸化物イオン導電率は低く、この CeO₂ にアルカリ土類や希土類の金属酸化物を置換すると酸素イオン導電体になる。しかし CeO₂ は高温かつ低酸素分圧下で n 型電子伝導性が出現するといった欠点もあるが、イオン導電率は ZrO₂ よりも高い[47]。近年、SOFC の電極-電解質界面の反応バリア層として Gd や Sm を部分置換した CeO₂ 系化合物がよく利用されている[48-49]。

(3) アパタイト型ランタンシリケート

アパタイト型構造は、 $A_{10}(MO_4)_6X_2$ で表され、A は希土類金属、アルカリ金属であり、M は Si、Ge などの p ブロック元素、X は O²⁻、OH⁻ が入る。Nakayama らは $Ln_{10}Si_6O_{27}$ (Ln = La, Sm, Gd, Dy, Pr, Nd) で表される六方晶系アパタイト型酸化物において、La を置換した $La_{10}Si_6O_{27}$ が 700°C で、 $10.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$ と YSZ よりも高いイオン導電率を示すことを報告しており[50]、YSZ を用いた場合よりも低温で作動できることが可能になるため、Fig1.4 に示される SiO₄ の四面体からなるランタンシリケートが注目されている。また、このアパタイト型ランタンシリケートは c 軸方向に、酸化物イオンの高速伝導パスを有している。

近年、La の組成変化や La サイトや Si サイトへの異種元素ドーピングが検討されてきた。Yoshioka は、La の組成を 10、9.67、9.33 と変化させ、Nakayama らと同様に $La_{10}Si_6O_{27}$ の酸化物イオン伝導度が高いことを報告している[50]。これは La 組成を増やすことによって酸素の組成が 26 から 27 と変化するため、その過剰分の酸化物イオンが伝導に寄与している。Vincent らは、La サイトに Ba、Sr、Ca を置換した場合を検討してお

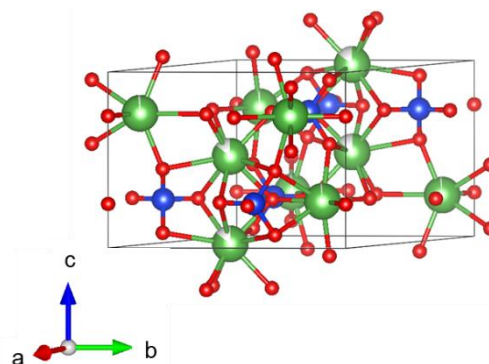


Fig.1.4 アパタイト型ランタンシリケート

り、Ba を置換した $La_9BaSi_6O_{26.5}$ の酸化物イオン導電率が 700°C で $11.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ まで向上することを報告している[51-52]。これは価数の異なるカチオンを置換することで酸素の過剰量が増えたためとされている。さらに Yoshioka らは、Si サイトに Mg を置換とその置換量を検討しており、Mg を 0.2 置換した $La_{10}Si_{5.8}Mg_{0.2}O_{26.8}$ において、700°C での酸化物イオン導電率が $51 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を示すことを報告している[53]。これは Mg を置換することにより、La/Si 比が増加したために格子内に有する酸化物イオンが化学量論以上になったために酸化物イオン導電率が向上したと報告している。このほかにも様々な La サイトや Si サイトへの異種元素置換が盛んに研究されている。各アパタイト型構造の酸化物イオン導電率を Table 1.2 にまとめる。

Table1.2 各種アパタイト型ランタンシリケートの酸化物イオン導電率[50-58]

	$10^{-3} \sigma_{500} / \text{S cm}^{-1}$	$10^{-3} \sigma_{700} / \text{S cm}^{-1}$	$10^{-3} \sigma_{800} / \text{S cm}^{-1}$
$\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ [50]	4.3	10.8	17
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ [51]	0.4	3.5	7.1
$\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [51]	0.023	0.26	0.59
$\text{La}_9\text{BaSi}_6\text{O}_{26.5}$ [52]	—	11.4	26
$\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ [53]	—	8.7	21
$\text{La}_9\text{CaSi}_6\text{O}_{26.5}$ [53]	—	6.3	17
$\text{La}_{10}\text{Si}_{5.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{26.8}$ [54]	14	51	88
$\text{La}_{9.8}\text{Si}_{5.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{26.4}$ [54]	12	43	74
$\text{La}_{9.5}\text{Si}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{26}$ [55]	0.46	—	—
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{GaO}_{26}$ [55]	1.0	—	—
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.25}$ [56]	—	—	4.1
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_5\text{AlO}_{26}$ [57]	—	—	7.9
$\text{La}_{9.67}\text{Si}_{5.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{26}$ [58]	1.53	—	29.3

また、組成以外においても c 軸方向に酸化物イオンの高速伝導パスを有していることを利用して、c 軸方向に配向させることで酸化物イオン導電性を向上させることも研究されている。井手らは、気相-固相反応法により、ランタンシリケートの Si サイトに B を置換して酸化物イオン導電率を向上させるとともに、c 軸方向に配向させることで、Fig1.5 に示すように、400°C での酸化物イオン導電率において $1.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ を達成したことを報告している。これは、YSZ の 190 倍、多結晶 c 軸配向ランタンシリケートの 5.8 倍の値であり、中低温域で動作する電気化学デバイスの固体電解質として有望であることを報告している[59]。本研究では、この c 軸配向ホウ素ドーパアパタイト型ケ

イ酸ランタン ($\text{La}_{0.7}\text{Si}_{5.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{26.2}$ 、c-LSBO)を固体電解質に用いた。

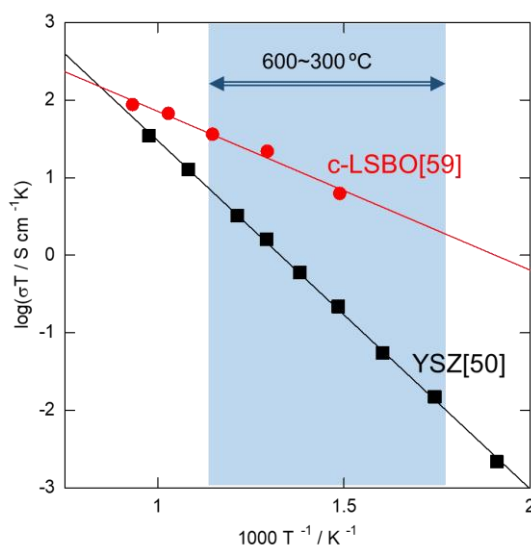


Fig.1.5LSBO と YSZ の酸化物イオン導電率のアレニウスプロット

1.4 電極材料

酸素イオン導電体を用いた酸素センサーや燃料電池においては、電極材料に、電子伝導性が高いこと、化学的に安定であること、機械的強度が高いことが求められる。電極材料には、以上のような過酷な条件が要求されることから、Pt (白金) 電極が一般的に使用されている。しかしながら、Pt の欠点は資源的に乏しくて高価なことであり、Pt 電極以上の特性を有し、安価な材料の開発が望まれる。また、固体電解質と組み合わせる場合は、動作させるために高温を要するため、エネルギー消費が多くなることも課題である。そのため、ペロブスカイト型混合導電性電極材料が注目されている。

本研究では、酸化物イオン伝導と電子伝導の両方をしめす混合導電性ペロブスカイト型酸化物に注目している。

ペロブスカイト型酸化物は、 ABO_3 で表され、Fig.1.6 に示すように A サイトにはイオン半径の大きいカチオン、B サイトにはイオン半径の小さいカチオンが入る。この構造では、B サイトの酸化物イオンの配位数は 6 配位であり、酸化物イオンの八面体の中心に B サイトのカチオンが位置する。一方、A サイトの酸化物イオンの配位数は 12 配位である。A サイトに入るカチオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属など

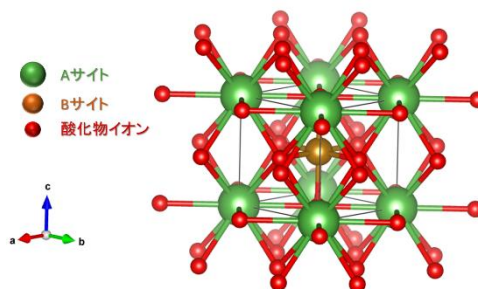


Fig.1.6 ペロブスカイト型構造

様々であり、B サイトにおいても A サイトや酸化物イオンの電荷状態に依存し、様々である。理想的な結晶構造を持つ場合、A-O の距離は、 $a / \sqrt{2}$ で表され、B-O の距離は $a / 2$ で表される。ここで、 a は立方晶の格子定数である。従ってイオン半径との関係は式 1.1 で表される。

$$r_A + r_o = \sqrt{2}(r_B + r_o) \quad (1.1)$$

ここで、 r_A は A サイトのカチオンのイオン半径、 r_B は B サイトのカチオンのイオン半径、 r_o は酸化物イオンの半径である。

しかしながら、実際にはこの式は適応できないため、Pena ら[60]や Goldschmidt[61]によって、式 1.2 に示すようなトレランスファクターが提唱されている。

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (1.2)$$

このトレランスファクターは、室温で適応可能であり、理想的な立方晶ペロブスカイト型酸化物は、 $t = 1$ であるが、 $0.75 < t < 1$ 、 $1 < t < 1.13$ の値においてもペロブスカイト型酸化物は確認されるが、1 から離れるにつれて理想的な立方晶からひずんだ構造をとる。ひずんだ構造としては、正方晶、単斜晶、斜方晶、菱面体晶、三斜晶をとるが、降温においては、立方晶に相転移する。

結晶構造としては、前述のイオン半径に加えて、電気的中性条件がある。A サイトの元素の電荷と B サイトの元素の電荷の総和が酸化物イオンの電荷に等しい。さらにペロブスカイト型酸化物は、A サイトと B サイトともに部分置換でき、ペロブスカイト型構造を保持したまま、多数の化合物が得られる。A サイトと B サイトに低価数のカチオンを部分置換した場合、電気的中性を保つために、酸素欠陥を生じる。これにより酸化物イオン導電性を発現し、そのときの組成式は $ABO_{3-\delta}$ で表される。

1.5 固体電解質を用いた酸素ポンプの研究

酸素ポンプは、1.2.4 で先述したが、小型の酸素濃縮器として医療分野での応用が期待されている。また酸素ポンプの機構は、固体酸化物型燃料電池(SOFC)や電流測定式ガスセンサなど幅広く利用されており、医療分野、エネルギー分野、産業分野における重要な電気化学デバイスである。一般的に、固体電解質である YSZ は、長年使用されており、YSZ 系の酸素ポンプが報告されている。Spirin らは、 $20 \mu m$ の $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM)を電極に、 $170 \mu m$ の YSZ を固体電解質に用いることにより、 $800^\circ C$ で $50W$ の出力で、 $150 ml min^{-1}$ の酸素透過流速が得られることを報告している[62]。しかしながら、 $800^\circ C$ という高い動作温度は、多量の電力を必要とするため、作動温度の低温化が求められている。YSZ は低温での酸化物イオン導電率が低く、 $800^\circ C$ よりも低い温度での動作が困難である。したがってより低温で動作するためには、低温で高い酸化物イオン導電率を示す、新しい固体電解質材料の開発が必要である。

Hong は、650°C において 0.13 S cm^{-1} と高い酸化物イオン導電率を示す $\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (DWBO)を固体電解質として用いた酸素ポンプを報告しており、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ /DWBO 複合電極を用いて 600°C、直流電圧 1.0V 印加下において、 $2.4 \text{ mL / cm}^2\text{min}^{-1}$ の高い酸素透過流量を示した[63]。また、我々の研究室では、400°C で $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高い酸化物イオン導電率を示す c-LSBO 固体電解質を用いた酸素ポンプを報告しており、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.78}\text{Ni}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCNF)電極と中間層に Sm ドープ CeO_2 (SDC)を用いて、600°C、直流電圧 1.5 V 印加下において、 $3.5 \text{ ml cm}^2\text{min}^{-2}$ の酸素透過流量を示した[64]。しかしながら、更なる特性の改善、作動温度の低温化には、電極材料及び界面設計が必要となっている。

1.6 本研究の課題と目的

前節で先述したが、電極に LSCNF、中間層に SDC、固体電解質に c-LSBO を用いることで、600°C、直流電圧 1.5 V 印加下において、 $3.5 \text{ ml cm}^2\text{min}^{-2}$ の酸素透過流量を示すことを報告した。しかしながら、更なる特性の改善、作動温度の低温化には、より高い混合導電性を示す電極材料の開発が必要である。

本研究では、これまでに中高温域で優れた混合導電性を有する $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ (BLF-La0.05)[65]に着目し、c-LSBO 酸素ポンプ用電極材料への応用を検討してきた[66]。しかしながら、先行研究の結果から、Fig1.7 に示すように BLF-La0.05 と LSBO の反応性が高く、BLF-La0.05 / LSBO 界面において、Ba/La の相互拡散により反応層を形成し、界面抵抗が増大することが課題となっている。

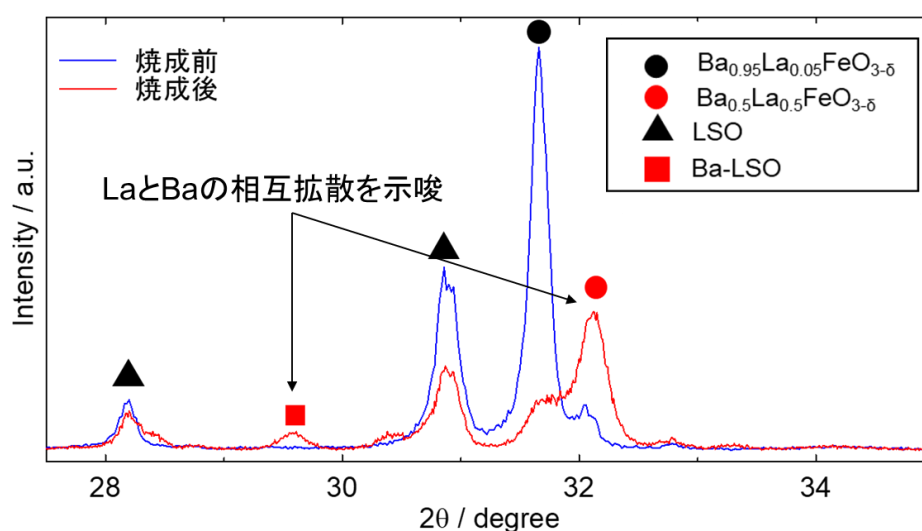


Fig.1.7 BLF-La0.05-LSBO の反応性

相互拡散の駆動力は、電極/電解質間の La、Ba の化学ポテンシャル差と考えられるため、相互拡散の抑制には電極中の La 濃度の増加が重要と考えられる。 Ba_{1-}

$x\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BLF)については、橋本らによってこれまでの、 $x = 0.1-0.6$ まで立方晶ペロブスカイトが合成できることが報告されている[67]。一方、我々の Ba^{2+} サイトへの La^{3+} 置換量が増加すると、酸素欠陥量が減少し混合導電性が低下することが報告されており[68]、Ba-La-Fe 三元系では、相互拡散の制御と混合導電性を両立することは難しいと考えられる。したがって、 Ba^{2+} サイトに La^{3+} を置換すると共に、B サイトに Fe よりも低価数な元素を置換することで、相互拡散と酸素欠陥の両方が制御できると考えられる。そこで、La 部分置換とともに、 Fe^{3+} サイトに二価の Cu^{2+} を部分置換することで、電荷補償による酸素欠陥の導入を考え、 $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BLFC)に注目した。

本論文では、BLF に対する La^{3+} と Cu^{2+} の共置換が電極特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。電極材料物性としては、BLF 及び BLFC における置換量と結晶構造、酸素欠陥量、電子伝導性の関係について検討した。電極/電解質界面の反応性は、各置換量の BLF/LSBO 混合粉末と BLFC/LSBO 混合粉末の反応性を評価した。最後にデバイス特性としては、BLF、BLFC における置換量と電極特性の相関について検討した。また、プロセス因子による電極特性への影響を抑制するために、電極作成条件の最適化についても検討した。

第一章では、酸素の利用分野、酸素の製造方法、固体電解質と電極材料について、固体電解質をもちいた酸素ポンプ、本研究の課題と目的を記した。

第二章では、本研究に用いた BLF と BLFC の合成方法、対称セルの作製方法、各種評価方法について記した。

第三章では、BLF と BLFC の物性評価を記した。

第四章では、電極作成条件の最適化について記した。

第五章では、BLF/LSBO 対称セルの電気化学特性について記した。

第六章では、BLFC/LSBO 対称セルの電気化学特性について記した。

第七章では、本研究の総括を行い、c-LSBO 系酸素ポンプ用 Ba-Fe 系電極材料における今後の設計指針について記している。

第 2 章

実験方法

2.1 緒言

本章では、まず混合導電体電極材料であるペロブスカイト型酸化物の各種合成方法と電極材料物性の評価方法について述べる。その後、対称セルの作製方法と評価方法を述べる。

2.1.1 ペロブスカイト合成方法

(a) 固相反応法

固相反応法は、古くから利用されており、最も単純な合成方法でありであることから、工業的に最も汎用的に利用されている方法である。この方法では出発原料に、金属酸化物、炭酸塩、水酸化物などをそれぞれ混合し、融点の $2/3$ 以上の温度で 10 時間以上焼成することで、目的の酸化物を得る[69-72]。融点の $2/3$ 以上という高温温度での焼成を要するのは、金属の分散性が悪く、均一な組成の材料が得られないためである[70]。しかしながら、高温焼成による高いエネルギー消費に加えて、長時間の焼成により構成する Pb[69]などの元素が蒸発することにより組成がずれてしまう問題がある。

(b) 共沈法

共沈法は最も古い合成法のひとつである。目的とする組成の金属イオンを含む水溶液に、アルカリを添加することで、複数の難溶性の金属塩を同時に沈殿させ、ろ過・乾燥させることで均一性の高い沈殿物を得る。その後この粉末を焼成させることで目的の酸化物が得られる。沈殿物中の金属が高分散であることから、固相反応法と比較して焼結温度が低く、粒径は数 nm となる[73]。しかしながら、金属カチオンを同時に析出することが非常に困難であり、析出場所と時間が不均一になるという問題点がある。

(c) RHP 法

共沈法の問題点は先程述べた。そこで、Teraoka らは生成物の不均一性を解決するために、「逆均一沈殿法(RHP 法)」を提案した[74]。この方法は共沈法とは逆に、激しく攪拌したアルカリ溶液中に混合金属塩水溶液を滴下する方法である。この場合、多量の OH⁻の中に少量の金属カチオンを加えることになる。したがって、金属カチオン周囲の pH は即座にアルカリ側に移動する。そこで、急激な各生成が起こり、使用した種々の金属の溶解度曲線が異なる場合であっても水酸化物を生成する速度はほぼ同じになる。これにより均一な目的物の合成が可能である。

(d) 金属塩熱分解法

金属硝酸塩や酢酸塩を水に溶解させ、蒸発乾固して得られる前駆体粉末を焼成する方法であり、数 m^2g^{-1} 程度の比表面積を有する目的物が得られる。

(e) 有機酸錯体法

出発原料に金属硝酸塩や酢酸塩などとともにクエン酸やリンゴ酸などの有機酸を水に溶解させ、蒸発乾固を行うことにより得られた前駆体粉末を焼成する方法である。金属イオンと有機酸を錯形成させることにより、異種金属元素が均一に分散した前駆体

を得られるため、固相法や金属塩熱分解法と比較して、目的のペロブスカイト型酸化物を低温で焼成することが可能である。Teraoka らは、5 種類の有機酸を用いて合成したところ、アモルファスリンゴ酸塩前駆体法(AMP 法)がクエン酸塩添加法よりも高比表面積であることを報告している[75]。本研究では、この AMP 法により Ba-Fe 系電極材料を合成した。

2.2 各種電極材料の合成方法

本章で合成に用いた試薬を Table.2.1 に示す。

Table 2.1 本章で用いた試薬

試薬	純度 / %	薬品会社
酢酸バリウム $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸ランタン(Ⅲ)六水和物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.9	富士フィルム和光純薬(株)
硝酸銅(Ⅱ)三水和物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5	キシダ化学(株)
DL-リンゴ酸 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	99.0	富士フィルム和光純薬(株)
アンモニア水 NH_3	28.0-30.0	富士フィルム和光純薬(株)

2.2.1 各種電極材料粉末の合成方法

各種電極材料粉末は、アモルファスリンゴ酸錯体法(AMP 法)を用いて合成した[75-76]。Fig.2.1 に Ba-Fe 系混合導電体電極材料 : $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BLF)、 $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BLFC)の合成のフローチャートを示す。まず、Ba-Fe 系混合導電体電極材料の合成方法を述べる。各金属塩の総モル量に対して 1.5 倍量の DL-リンゴ酸を蒸留水に溶解させ、目的酸化物の化学量論比になるように金属酢酸塩及び金属硝酸塩を加え溶解させることで前駆体溶液を得た。その後、この前駆体溶液にアンモニア水を添加することで、pH を 6 に調整し、400°C で蒸発乾固し、前駆体粉末を得た。得られた前駆体粉末をメノウ乳鉢で 30 分程度粉碎し、箱型電気炉(デジタルハイデンタル製、型 KDF S70)を用いて大気中 700°C で 3 時間(昇温速度:2°C/min)仮焼成した後、メノウ乳鉢で再度 10 分程度粉碎したのちに大気中 900°C で 5 時間(昇温速度:2°C/min)焼成し各種混合導電体電極材料を得た。

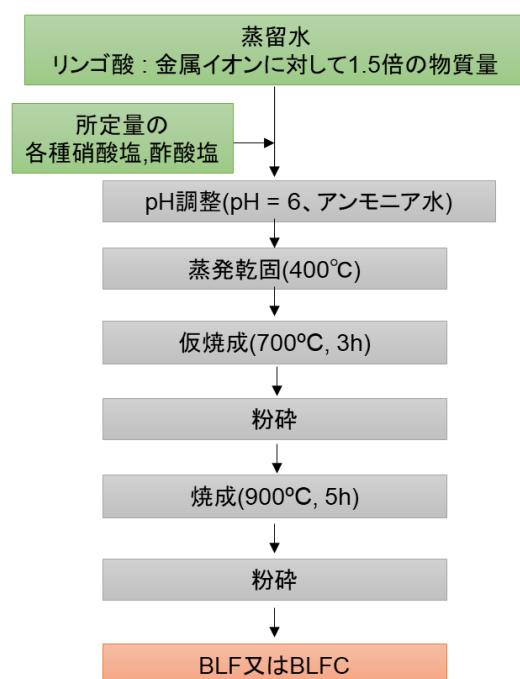


Fig.2.1 Ba-Fe 系混合導電体電極材料の合成フローチャート

2.3 電極材料の評価方法

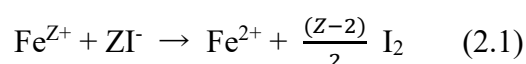
2.3.1 X 線回析測定(XRD)

合成した試料の結晶構造の同定、格子定数の算出、及び電極-電解質材料の反応性の評価には粉末 X 線回析装置(MiniFlex600、リガク製)を用いた。また解析には、統合粉末 X 線回析ソフトウェア(PDXL2、リガク製)を用いた。X 線源は $\text{CuK}\alpha$ 線、Ni フィルターを用いた。測定条件はスキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ 、スキャンステップ 0.02° 、測定範囲を $10\sim 80^\circ$ とした。

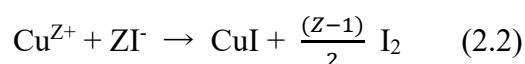
2.3.2 ヨードメトリー法による室温での酸素欠陥量

ヨードメトリー法は酸化物中の遷移金属の価数を決定するためによく用いられる酸化還元滴定の一種である。溶液中において、ヨウ化物イオン(I^-)は強い酸化剤であり、容易に酸化され I_2 となる。 I_2 は、水にはほとんど溶解しないが、 I^- が存在する溶液中ではよく溶解し、三ヨウ化物イオン I_3^- を形成する。これをより強い還元剤で滴定することにより、還元された遷移金属の濃度を知ることができる。

例えば、溶液中において Fe イオンは I^- により還元され Fe^{2+} となる。



また、Cu イオンは I^- により還元され Cu^+ となり、 I^- と反応して CuI を形成する。



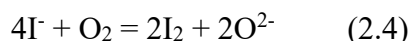
ここで、Z は各イオンの価数である。

この酸化還元反応により遊離する I_2 をチオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$)で滴定することにより酸化物中の Fe^{3+} と Fe^{4+} 及び Cu^{2+} と Cu^{3+} のそれぞれの量を決定できる。



以上から算出された B サイトの平均価数から、試料中の酸素欠陥量を算出することができる。

本研究では、 $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (BLF)および $Ba_{0.95-x}La_{0.05+x}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (BLFC)粉末試料の酸素欠陥量を調査した。まず、ビーカーに蒸留水 10ml および塩酸(35%、富士フィルム和光純薬(株))を約 5ml とり、BLF または BLFC 粉末試料を約 90mg 加え、室温で攪拌・溶解させた。試料が完全に溶解したのちに蒸留水を 100ml 加えて窒素で 30 分間バブリングを行い、溶液中の溶存酸素を取り除いた。その後、ヨウ化カリウム(99.5%、富士フィルム和光純薬(株))を約 5g 加え攪拌し、これと同時にヨウ素が遊離し、赤褐色の溶液となった。その後、でんぷん溶液を 3 滴程度加えてヨウ素の紫色の呈色を確認し、直ちにチオ硫酸ナトリウム溶液($0.02mol/l$, $f = 1.00$ 、富士フィルム和光純薬(株))を滴定し始めた。淡紫色から無色への変化を終点とし、チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量から酸素欠陥量を算出した。ここで、測定中に窒素でバブリングを行ったのは、2.4 式に示すように、 I^- は溶液中の溶存酸素及び空気中の酸素によっても酸化されるので、溶液中の溶存酸素及び空気中の酸素を除き、この反応を抑制するためである。なお測定中も窒素でバブリングを行いながら測定した。



2.3.3 熱重量測定(TG 測定)

測定温度域の酸素欠陥量を算出するために、熱重量測定(TG 測定)を用いた。一般的な TG 測定は試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その試料の重量を温度の関数として測定する方法である。酸化還元反応や熱分解反応といった化学変化と蒸発や物質の吸脱着などの物理変化の検出によく用いられる。

本研究では、 $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (BLF)および $Ba_{0.95-x}La_{0.05+x}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (BLFC)粉末試料において 450 °C、500 °C、550 °C、600 °C での酸素欠陥量を調査した。測定には、TG/DTA6300((株)セイコーインスツル製)を用いた。流通ガスには、合成 Air を $100ml\ min^{-1}$ で流通し、昇温速度 2 °C/min、降温速度 2 °C/min、各測定温度で 5 時間保持した。

2.4 対称セル作製方法

各対称セルは、スクリーン印刷法により作製した。Fig.2.2 に各種混合導電体電極材料を用いた場合の対称セル作製のフローチャートを示す。まず、電解質上に均一に電解質を塗布するために、得られた $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (BLF)および $Ba_{0.95-x}La_{0.05+x}Fe_{1-x}$

$x\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BLFC)粉末において、粉砕で解砕することができなかった粗大粒を取り除くためにエタノール分級を行った。 α テルピネオールに対して、5wt%のエチルセルローズを加えホットプレートを用いて 100 °C に加熱しながら攪拌・溶解させ有機バインダーを得た。この有機バインダーと分級処理をした各種混合導電体電極材料を質量比 2:1 で混合しスクリーン印刷(MEC-2400、ミタニマイクロニクス(株)製)を用いて LSBO のディスク上に塗布し、120 °C で 30 分乾燥させた。裏面にも同様の操作を行い、箱型電気炉(デンケンハイデンタル製、型式 KDF S70)を用いて大気中 900 °C で 5 時間(昇温速度:5 °C/min)焼き付けた。その後、集電層として Pt ペーストを用いて同様にスクリーン印刷で電極の両面に塗布し、箱型電気炉を用いて大気中 750 °C で 1 時間(昇温速度:5 °C/min)焼き付け、対称セルを得た。Fig.2.3(a)に各種混合導電体電極材料を用いた場合の対称セルの模式図を示す。

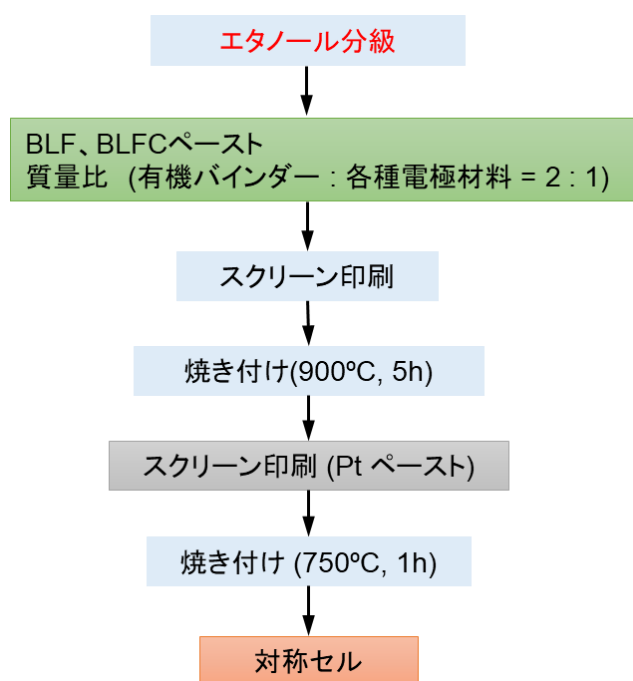


Fig.2.2 対称セルの作製のフローチャート

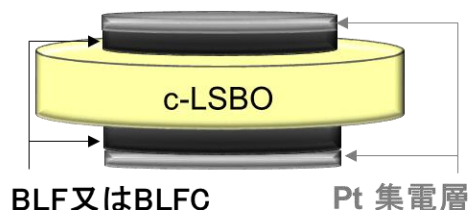


Fig.2.3 対称セルの模式図

2.5 対称セルの微細構造の評価方法

2.5.1 レーザー顕微鏡による電極表面の観察

レーザー顕微鏡は強度の強い、点光源であるレーザー光を用いた共焦点により、2次元での走査を行い、観察試料からの散乱や反射光を検出するものである。また、ピンホールが検出器の前にあり、焦点の位置のみの散乱光を検知するため、上下方向からの光を遮断することが可能である。したがって、光学顕微鏡と比較して、より鮮明な

像として観察することが可能である。加えて、深さ方向(Z 方向)を読み取り、得られた像を重ね合わせることで、3 次元画像を得られ、観察試料の厚みや表面の粗さを評価することも可能である。本研究では、レーザー顕微鏡(VLX1000、キーエンス製)を用いた。作製した対称セルの電極表面の観察には、レーザーコンフォーカルを用いることによって、電極表面の形状と電極の厚みを評価した。

2.5.2 SEM-EDS による対称セル断面の観察

作製した対称セルの表面観察には、DualBeam 顕微鏡(Scios、FEI 社製)を用いて評価した。DualBeam 顕微鏡での断面観察には、対称セルの破断面を FIB で削り面出しをした後に観察した。また、電極/電解質界面の元素分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いた。

2.6 対称セルの電気化学特性の評価方法

各対称セルの電気化学特性は、Fig.2.4 に示す装置を用いて評価した。対称セルは Fig2.4 に示すように Pt 線を取り付けた 2 枚のアルミナ板に挟み込むようにセットし、アルミナナットとアルミナボルトを用いて固定した。また、合成 Air を流量 100 ml min^{-1} で一定になるようにした。

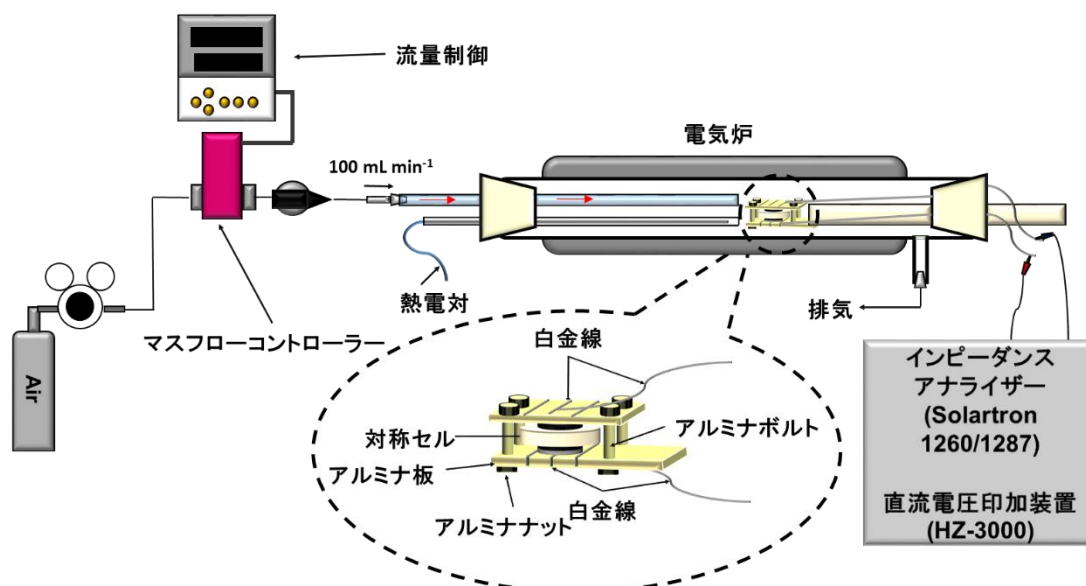


Fig.2.4 電気化学測定評価装置

2.6.1 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は、電解液や固体電解質を対象に、コイルや抵抗、コンデ

ンサーなどの等価回路として表し、これらのパラメーターを解析することで、イオンの拡散速度、電極の腐食、電極反応機構、電荷移動反応と物質移動過程の分離などを評価することができる。焼結体は微小な結晶の集合体であり、バルク(1 つ 1 つの粒子)内のイオン伝導に関する挙動、粒界(粒子同士が接触する界面)でのイオン伝導に関する挙動、電極/固体電解質界面でのイオン伝導の挙動は、それぞれ時間応答が異なるため、その結果インピーダンスに反映される。これらの抵抗成分は、バルク抵抗(R_b)、粒界抵抗(R_{gb})、電荷移動抵抗(R_{ct})などが存在し、直流を印加した場合は、先述した抵抗成分の総和が全体の抵抗となる。交流インピーダンス測定では、これらの抵抗成分における緩和時間が異なるために、周波数応答も異なり、それぞれ対応する抵抗成分の分離が可能になる。

周波数が大きい場合、インピーダンスの実数部(R)と虚数部(X)は、式 2.5 と式 2.6 式で近似できる。

$$R = R_1 + R_2 / (1 + \omega^2 C^2 R_2^2) \quad (2.5)$$

$$X = (\omega^2 C^2 R_2^2) / (1 + \omega^2 C^2 R_2^2) \quad (2.6)$$

ここで、 R_1 をバルクと粒界の抵抗成分、 R_2 を電極界面の抵抗成分、 C を電極界面の容量成分、 ω は角周波数である。この式 2.5 と式 2.6 を用いて、 ω を消去すると 2.7 式で表される。

$$(R - R_1 - R_2 / 2)^2 + X^2 = (R_2 / 2)^2 \quad (2.7)$$

式 2.3 は高い周波数域において、複素平面上に半径($R_2/2$)の半円を描くことを示す。

次に、式 2.6 を ω で微分すると、式 2.8 で表される。

$$dX / d\omega = CR_2^2(1 - \omega^2 C^2 R_2^2) / (1 + \omega^2 C^2 R_2^2)^2 \quad (2.8)$$

ここで、 $dX / d\omega = 0$ 、その時の角周波数を $\omega_{\max}$ とすると式 2.9 で表される。

$$\omega_{\max} = 1 / (CR_2) \quad (2.9)$$

次に、 RC の並列回路においては、そのインピーダンスは式 2.10 で表される。

$$Z = R / (1 + j\omega CR) \quad (2.10)$$

インピーダンスプロットにおいて電極界面の頂点は、この回路において虚数部が最大値をとる場合である。そこで、 C は式 2.5 より $X = 1 / (\omega C)$ である。Fig2.5 に一般的な拡散が関与する場合のインピーダンス応答(ナイキストプロット)を示す。このナイキストプロットは 3 つの領域に大別される。

まず領域 1 は、高周波に位置する領域であり、バルク抵抗と粒界抵抗の成分が現れる。固体電解質の焼結体の場合、バルクと粒界の抵抗成分は重なる場合があり、分離が困難であるため、 R_b と R_{gb} は一つの抵抗成分とみなすことがある。また、固体電解質において、イオン伝導率が非常に高い場合においては、イオンの移動が非常に速いため、遅れ成分である容量成分を無視することができ、 R_b と R_{gb} の直列回路で表わされる。

次に、中間位置に存在する領域 2 では、電極の抵抗成分が現れる。焼結性の低い

圧粉体や、表面が粗い試料などを用いて交流インピーダンス測定を行うとつぶれた半円で現れる場合がある。理想的な半円がくずれる原因は、測定している試料において、試料中の誘電体の周波数応答が異なるためである。

最後に、低周波に位置する領域においては、電極反応に関与する物質の拡散によるものである。電極/固体電解質界面における電荷移動は、固体電解質の粒界やバルク、電極の抵抗成分と比較して時間に対する応答が遅く、電極/電解質界面に、濃度勾配が形成される。周波数応答が遅くなるほど、酸化還元反応は律速となるため、電極界面での濃度勾配の差は大きくなる。この濃度勾配に対するインピーダンスは、複素平面上での実数軸に対して 45° の直線として現れ、これは Warburg インピーダンスと呼ばれる。

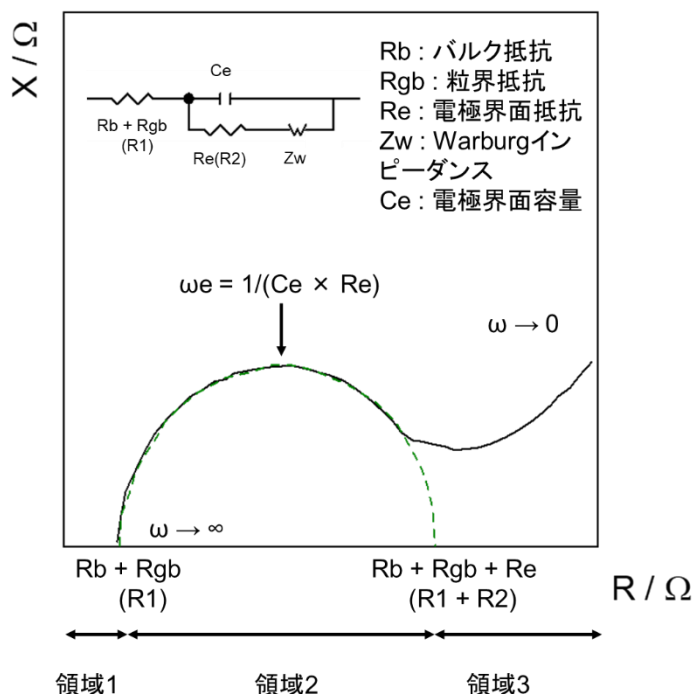


Fig.2.5 一般的な交流インピーダンスのナイキストプロット

最後に、本研究での測定条件について述べる。測定には Solartron1260(東陽テクニカ製)及び Solartron1287(東陽テクニカ製)を用いて交流インピーダンス測定を行った。振幅電圧は 50mV、測定周波数領域は、300 kHz-0.1 Hz、測定温度は 600℃とした。

2.6.2 直流分極測定

直流分極測定には、HZ-3000(北斗電工(株)製)を用いた。印加電圧は、50-1500

mV(100mV 以降ステップ 100 mV)、各印加電圧の保持時間は 300 mV まで 5 分、300 mV 以降は 15 分保持し、測定温度は 600°C、合成 Air を 100 ml min⁻¹ の流量で流しながら測定を行い各電圧印加時の電流密度を得た。

また、得られた電流密度の値を用いて、酸化物イオン電流効率 100%として、酸素透過速度(1 分間に単位面積当たりでどれだけの体積(ml)の酸素が透過するか)をファラデーの電気分解の第二法則(式 2.11)及び完全気体の状態方程式(式 2.12)を用いて算出した。

$$n = \frac{It}{zF} \quad (2.11)$$

$$PV = nRT \quad (2.12)$$

ここで、透過酸素の物質質量 n [mol]、電流密度 I [A cm⁻²]、時間 t [min]、反応電子数 z [-]、ファラデー定数 F [9.6485 × 10⁴ C mol⁻¹]、気体定数 R [J K⁻¹ mol⁻¹]、標準圧力 P [10⁵Pa]、標準温度 T [298.15K]、単位体積当たりの酸素透過体積[ml(STP) cm⁻¹]である。また、本研究において、圧力と温度は標準温度と圧力(STP : standard temperature and pressure)を用いた。式 2.11 と式 2.12 を用いて酸素透過速度 V/t [ml(STP) cm⁻¹ min⁻¹]を求めることができる(式 2.13)。

$$\frac{V}{t} = \frac{IRT}{zFP} \quad (2.13)$$

第 3 章

$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BLF) 及び

$\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$

(BLFC) の合成と物性評価

3.1 緒言

本章ではまず、アモルファスリンゴ酸塩前駆体法(AMP 法)を用いて合成した電極材料である $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BLF)と $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BLFC)の結晶構造を評価した。次に、電極材料である BLF と BLFC の室温及び測定温度域での酸素欠陥量と電子伝導性を評価し、La 置換の効果と La と Cu の共置換が酸素欠陥量と電子伝導性に与える影響について検討した。最後に、BLF 及び BLFC と固体電解質材料である $\text{La}_{9.66}\text{Si}_{5.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{26.14}$ (LSBO)との反応性について検討した。

3.2 XRD 測定による結晶構造解析

本節では、BLF 及び BLFC 電極材料粉末の X 線回折測定の結果を、PDXL2(Rigaku 製)を用いてリートベルト解析を行い、結晶構造及び不純物相の同定と各電極材料の格子定数と各元素の結合距離を算出した。

3.2.1 各種電極材料における結晶構造の同定とリートベルト解析

Fig.3.1 に、BLF の XRD パターンを示し、Fig.3.2 に BLFC の XRD パターンを示す。Fig.3.1-3.2 に示すように大気中 700 °C、3 時間仮焼成後に 900 °C、5 時間焼成することで得られた BLF および BLFC 電極粉末は、空間群 Pm-3m で表される立方晶ペロブスカイト相が主相として得られ、不純物相としては BaCO_3 がわずかに確認された。

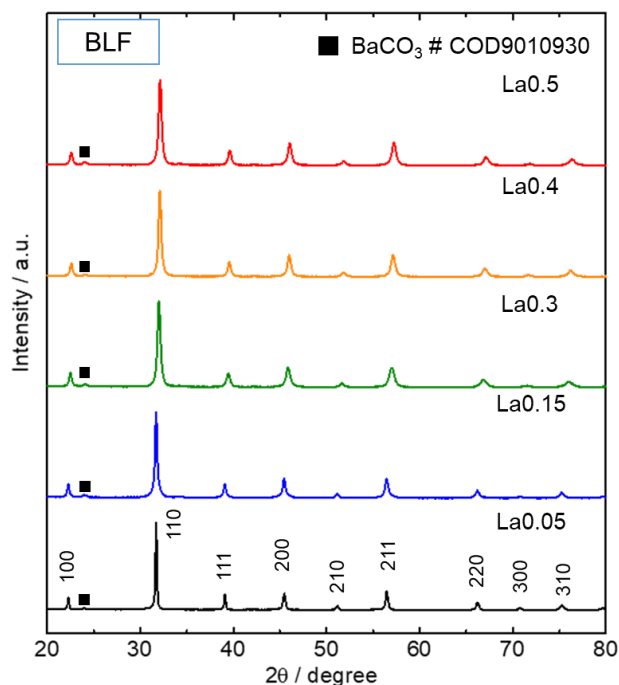


Fig.3.1 BLF 電極材料粉末の XRD パターン
(大気中 700°C、3 時間仮焼成、900°C、5 時間焼成)

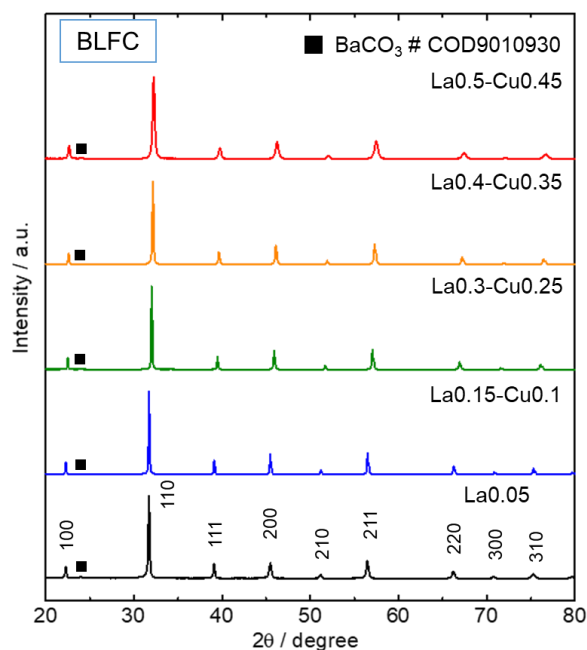


Fig.3.2 BLFC 電極材料粉末 XRD パターン
(大気中 700°C、3 時間仮焼成後に 900°C、5 時間焼成)

次に、Fig.3.1 と Fig.3.2 の XRD パターンを用いてリートベルト解析を行い、BLF および BLFC の格子定数を算出した。解析の際に用いた酸素の占有率は、後述するヨードメトリー法から得られた室温での酸素欠陥量を用いた。Table3.1 に BLF のリートベルト解析結果を示す。また、Table3.2 に BLFC のリートベルト解析結果を示す。また、表中にはフィッティングの用いた BLF 及び BLFC の構成元素の占有率も示す。

BLF 及び BLFC とともにリートベルト解析のフィッティングの尺度である Rwp は、4 - 6%程度であり Rwp の値が 10%以下であることから、フィッティングの精度としては信頼できるものであると考えられる。また、リートベルト解析の結果から、XRD パターンで確認された BLF(BLFC)と BaCO₃ の存在比(wt%)を調査したところ、BLF と BLFC とともに BaCO₃ の存在比は、1-3wt%程度であり、すべての試料において高純度な BLF 及び BLFC が合成できた。

Table3.1 BLF のリートベルト解析結果

	占有率				格子定数 / Å a = b = c	Rwp / %
	Ba	La	Fe	O		
BLF - La0.05	0.95	0.05	1	0.8417	3.9915	6.04
BLF - La0.15	0.85	0.15	1	0.8500	3.9900	5.29
BLF - La0.3	0.7	0.3	1	0.8813	3.9624	5.86
BLF - La0.4	0.6	0.4	1	0.8977	3.95611	4.79
BLF - La0.5	0.5	0.5	1	0.9140	3.9459	5.87

	RIR - BLF /wt%	RIR - BaCO ₃ / wt%	結合距離 / Å		
			Ba, La - Fe	Ba, La - O	Fe - O
BLF - La0.05	97.7	2.3	3.456725	2.822404	1.995741
BLF - La0.15	98.8	1.2	3.455399	2.821321	1.994975
BLF - La0.3	98.6	1.4	3.431554	2.801852	1.981208
BLF - La0.4	98.69	1.31	3.426093	2.797393	1.978056
BLF - La0.5	98	2	3.41725	2.790173	1.97295

Table3.2 BLFC のリートベルト解析結果

	占有率					格子定数 / Å a = b = c	Rwp / %
	Ba	La	Fe	Cu	O		
BLFC-La0.15	0.85	0.15	0.9	0.1	0.8500	3.9874	5.17
BLFC-La0.3	0.7	0.3	0.75	0.25	0.8813	3.95354	4.29
BLFC-La0.4	0.6	0.4	0.65	0.35	0.8977	3.93772	5.56
BLFC-La0.5	0.5	0.5	0.55	0.45	0.9140	3.92931	4.82

	RIR - BLFC /wt%	RIR - BaCO ₃ / wt%	結合距離 / Å		
			Ba, La - Fe, Cu	Ba, La - O	Fe, Cu - O
BLFC-La0.15	98.66	1.34	3.453191	2.819519	1.993701
BLFC-La0.3	97.9	2.1	3.42387	2.795578	1.976772
BLFC-La0.4	96.5	3.5	3.410162	2.784386	1.968858
BLFC-La0.5	99.03	0.97	3.402878	2.778438	1.964653

3.2.2 各種電極材料における格子定数の組成依存性

Fig.3.3 に、BLF と BLFC の格子定数の組成依存性を示す。また、Ba、La、Fe、Cu のイオン半径[77]を Table3.3 に示す。BLF、BLFC いずれの場合も置換量の増加に伴い、一次関数的に格子定数が減少することが確認された。これは、イオン半径の大きな Ba^{2+} にイオン半径の小さな La^{3+} を置換しているためと考えられる。また、BLFC の格子定数は、BLF の格子定数より小さいことが確認された。Table3.3 より、イオン半径は、 $\text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+}$ であるため、格子定数は、 $\text{BLFC} > \text{BLF}$ の関係になることが予想されるが、実際には予想と異なる結果が得られた。この原因については、3.3.1 で室温での酸素欠陥量も考慮して考察する。

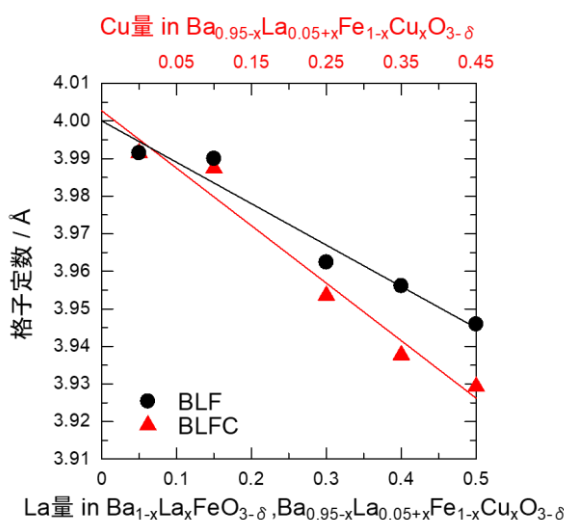


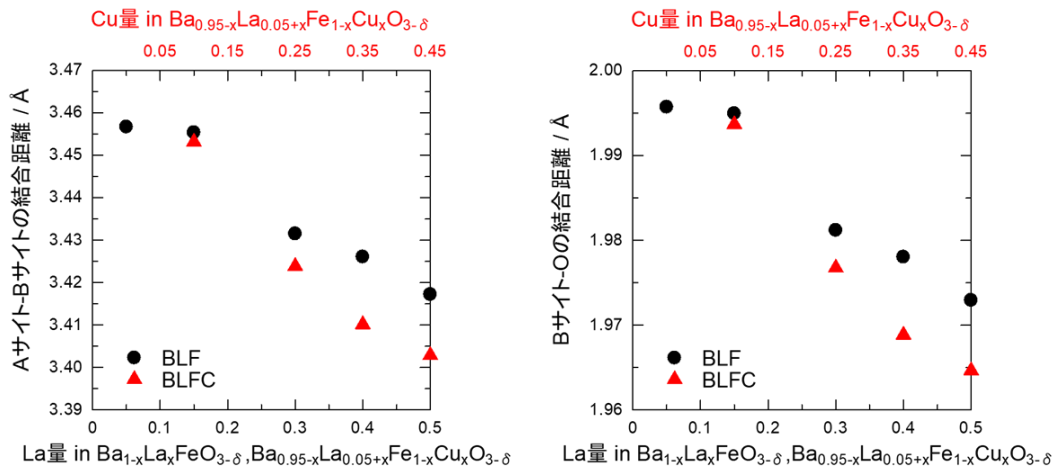
Fig.3.3 BLF 及び BLFC の格子定数の組成依存性

Table3.3 各イオンのイオン半径[77]

	Ion radius / Å
Ba^{2+}	1.61
La^{3+}	1.36
Fe^{3+}	0.645
Cu^{2+}	0.73

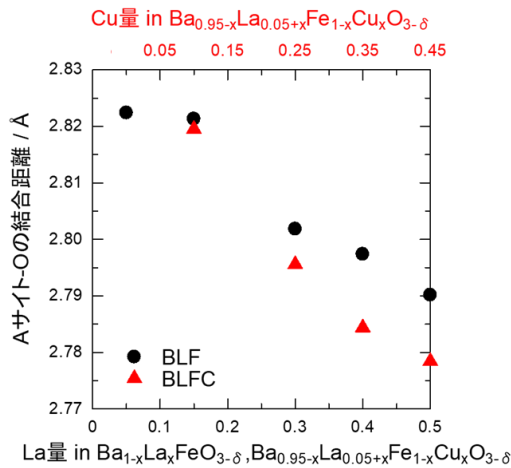
3.2.3 構成元素の結合距離の組成依存性

Fig.3.4 に、リートベルト解析により得られた BLF と BLFC の構成元素の結合距離の組成依存性を示している。また Fig3.4(d)には、結合距離の計算に用いたモデルの図を示す。A サイトに対応する元素は BLF の場合、Ba と La であり、B サイトは Fe である。一方、BLFC の場合、A サイトは BLF と同様であるが、B サイトは、Fe と Cu である。Fig.3.4(a)-(c)より、BLF、BLFC とともに置換量増加に伴い、A-B サイトと A サイト-O と B サイト-O の結合距離が小さくなった。また、BLF と BLFC の格子定数の組成依存性とも相関がみられた。したがって、BLF 及び BLFC の格子が収縮するにつれて等方的に収縮していることが推察される。また、BLFC の A サイト-B サイト、A サイト-O、B サイト-O の結合距離は、BLF と比較して小さくなっていることが確認された。しかしながら、今回のリートベルト解析では、ラボスケールの X 線を用いた測定であるため、より詳細に構造解析をするために、今後は放射光を用いた測定が必要である。

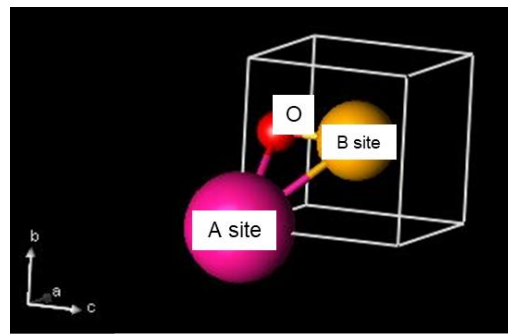


(a) A サイト-B サイトの結合距離

(b) B サイト-O の結合距離



(c) A サイト-O の結合距離



(d) 各結合距離の算出に用いたモデル

Fig.3.4 各元素の結合距離の組成依存性

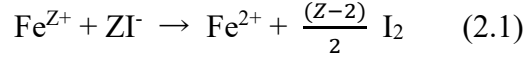
3.3 電極材料の酸素欠陥量の組成依存性

本節では、BLF 及び BLFC 電極材料粉末のヨードメトリー法を用いて室温での酸素欠陥量を算出した。次に、ヨードメトリー法により得られた酸素欠陥量と TG-DTA から得られた 450°C、500°C、550°C、600°C での重量減少量をもとに、各温度での酸素欠陥量を算出した。最後に、各温度での酸素欠陥量のアレニウスプロットから欠陥の生成エンタルピーを算出した。

3.3.1 ヨードメトリー法を用いた室温での酸素欠陥量の算出

2.3.2 で記述したヨードメトリー法により BLF 及び BLFC の酸素欠陥量を算出した。まず、この定量法による $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の酸素欠陥量 δ の算出方法について述べる。 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ を希塩酸溶液に溶解させると Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{4+} を生じる。このときヨウ化カ

リウムを加えると溶液中において Fe イオン(Fe^{Z+})は I⁻により還元され Fe^{2+} となる(式 2.1)。



w[g]の $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ から遊離する I_2 のモル量を $[\text{I}_2]$ [mol]とし、酸素欠陥量を考慮した $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の分子量を M [g mol⁻¹]とすると、 Fe^{Z+} から遊離する I_2 のモル量は式 3.1 で表される。

$$[\text{I}_2] = \frac{Z-2}{2} \times \frac{w}{M} \quad (3.1)$$

また、チオ硫酸ナトリウム溶液(N[mol l⁻¹])を V[ml]滴下することにより、式 2.3 の反応で遊離した I_2 を求めることができる。この滴定により遊離した $[\text{I}_2]$ のモル量は式 3.2 で表される。



$$[\text{I}_2] = \frac{NV}{2000} \quad (3.2)$$

ここで、酸素欠陥量を考慮した $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の分子量を M は、化学量論比の分子量を M' [g mol⁻¹]、酸素の分子量を M_o [g mol⁻¹]、A サイトの平均価数を Z_A とすると式 3.3 で表すことができる。

$$M = M' - \frac{M_o(2-Z_A)}{2} - \frac{M_o(4-Z)}{2} \quad (3.3)$$

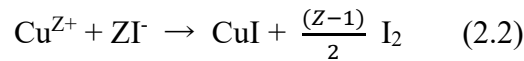
式 3.1-3.3 を用いることで、式 3.4 に示す式で Fe^{Z+} の価数(Z)を求めることができる。

$$Z = \frac{(M' - 3M_o + \frac{1}{2}Z_A)\left(\frac{NV}{1000}\right) + 2w}{w - M_o \times \frac{NV}{2000}} \quad (3.4)$$

したがって、酸素欠陥量 δ は式 3.5 に示すような式で求めることができる。

$$\delta = \frac{2-Z_A}{2} + \frac{4-Z}{2} \quad (3.5)$$

次に、 $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ の酸素欠陥量 δ の算出方法をについて述べる。
 $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ を希塩酸溶液に溶解させると Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{4+} と Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^{3+} を生じる。このときヨウ化カリウムを加えると溶液中において Fe イオン(Fe^{Z+})は I⁻により還元され Fe^{2+} となる(式 2.1)。また Cu イオン(Cu^{Z+})の I⁻により還元され Cu^+ となる(式 2.2)



w[g]の $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ から遊離する I_2 のモル量を $[\text{I}_2]$ [mol]とし、酸素欠陥量を考慮した $\text{Ba}_{0.95-x}\text{La}_{0.05+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ の分子量を M [g mol⁻¹]とすると、 Fe^{Z+} から遊離する $[\text{I}_{2-\text{Fe}}]$ のモル量は式 3.6 で表される。

$$[I_{2-Fe}] = \frac{Z_{Fe}-2}{2} \times \frac{w}{M} \times (1-x) \quad (3.6)$$

また、酸素欠陥量を考慮した $Ba_{0.95-x}La_{0.05+x}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ の分子量を $M [g \cdot mol^{-1}]$ とすると、 Cu^{2+} から遊離する $[I_{2-Cu}]$ のモル量は式 3.7 で表される。

$$[I_{2-Cu}] = \frac{Z_{Cu}-1}{2} \times \frac{w}{M} \times x \quad (3.7)$$

したがって、 $w[g]$ の $Ba_{0.95-x}La_{0.05+x}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ から遊離する I_2 のモル量を $[I_2] [mol]$ は式 3.8 で表される。

$$[I_2] = \frac{w}{M} \times (2Z_B - 2 + x) \quad (3.8)$$

また、B サイトの平均価数 Z_B は式 3.9 で表される。

$$Z_B = \frac{Z_{Fe}-xZ_{Fe}+xZ_{Cu}}{2} \quad (3.9)$$

式 3.2 と式 3.8、式 3.9 を用いることで、式 3.10 に示す式で B サイトの平均価数を求めることができる。

$$Z_B = 3 + \frac{NV}{(100 \times w) \times (M' - \frac{M_0}{2})} - \frac{\left(\frac{NVZA}{500w}\right) + \frac{M' - M_0}{2}}{\frac{1 + (NV(M' - \frac{M_0}{2}))}{500 \times w}} \quad (3.10)$$

また、各試料の重量 w は、ヨウ素滴定に用いた試料重量から、TG-DTA を用いて算出した吸着物の質量を除いた重量とした。

Fig.3.4 に、ヨードメトリー法より得られた室温での BLF と BLFC の酸素欠陥量の組成依存性を示す。また、比較のため、BLF-La0.05 の酸素欠陥量を基準にし、Fe を 3 価、Cu を 2 価と仮定したときの電荷補償から予想される酸素欠陥量を点線で示す。Fig3.4 より、BLF、BLFC いずれの場合も、置換量増加に伴い酸素欠陥量が減少することが確認された。BLF と BLFC の酸素欠陥量を比較すると BLFC の酸素欠陥量の方が多いため、Cu 置換により、La 置換による酸素欠陥量の減少を抑制できることが明らかになった。また、電荷補償から予想される酸素欠陥量と実験値を比較すると、BLF においては、電荷補償から予想される酸素欠陥量とほとんど同じ値を示した。したがって、La 置換量増加に伴う B サイトの Fe の価数は変化していないと考えられる。一方、BLFC においては、電荷補償から予想される酸素欠陥量を下回ることから、置換量に応じて、B サイトの Fe または、Cu の価数が増加していることが推察された。

次に、3.2.2 での BLF と BLFC の格子定数の組成依存性について酸素欠陥量を考慮して考察する。3.2.2 より、BLF と BLFC の格子定数の関係は $BLF > BLFC$ の関係になることが確認された。Table3.4 に各価数の Fe と Cu のイオン半径[77]を示す。Table3.4 より、Fe と Cu とともに価数の増加に伴いイオン半径は小さくなっていくことがわかる。したがって、BLFC においては、置換量の増加に伴い、B サイトの Fe または、Cu

の価数が増加することを考慮すると、BLFC は価数の高い Fe と Cu の割合が BLF よりも多いために、BLFC の格子定数は BLF より小さくなったものと推察される。

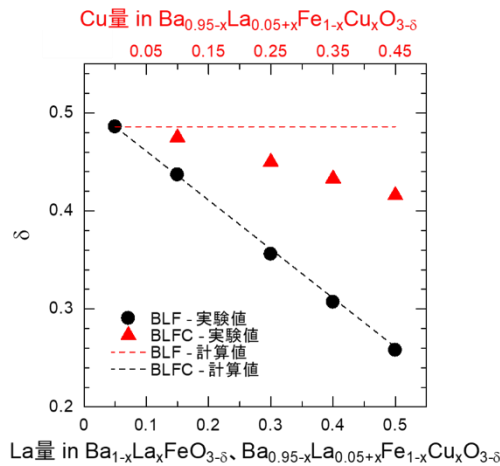


Fig.3.4 BLF 及び BLFC の酸素欠陥量の組成依存性(室温)

Table.3.4 各価数の Fe と Cu のイオン半径[77]

	Ion radius / Å
Fe ²⁺	0.78
Fe ³⁺	0.645
Fe ⁴⁺	0.585
Cu ⁺	0.77
Cu ²⁺	0.73
Cu ³⁺	0.54

3.3.2 TG 測定を用いた各温度域での酸素欠陥量の算出

次に、ヨードメトリー法から得られた室温での酸素欠陥量と、熱重量測定より得られた 450°C、500°C、550°C、600°C で各温度 5 時間保持した時の試料の重量をもとに、式 3.11 を用いて各温度での酸素欠陥量を算出した。

$$\delta_t = \delta_0 + \frac{(m_0 - m_t) \times (M - 15.9994\delta_0)}{15.9994m_0} \quad (3.11)$$

ここで、 δ_t は測定温度での酸素欠陥量、 δ_0 はヨウ素滴定から得られた酸素欠陥量、 M は試料の化学量論比での分子量[g mol⁻¹]、 m_0 は吸着物を除いた試料の初期重量[g]、 m_t は測定温度での試料の重量[g]である。また、熱重量測定は、合成 Air を 100 ml min⁻¹ で流し、昇温・降温速度 2°C min⁻¹、各温度で 5 時間保持して測定を行った。

Fig.3.5 に BLF 及び BLFC の 450°C-600°C での酸素欠陥量の組成依存性を示す。また、先程と同様に比較のために、BLF-La0.05 の酸素欠陥量を基準にし、Fe を 3 価、Cu を 2 価と仮定したときの電荷補償から予想される酸素欠陥量を点線で示す。Fig.3.5 より、BLF、BLFC いずれの場合も、室温と同様に置換量増加に伴い酸素欠陥量が減少することが確認された。各温度域において、BLFC 系の方が BLF 系より、酸素欠陥量が多いことが確認された。したがって、室温を含めたすべての温度域において Cu 置換による、La 置換での酸素欠陥量の減少を抑制できることが示された。しかしながら、温度が高くなるにつれて BLF と BLFC 酸素欠陥量の差が小さくなっていくことが確認された。また、BLF、BLFC いずれの場合も、電荷補償から予想される酸素欠陥量を

下回っていることから、置換量に応じて、B サイトの Fe または、Cu の価数が増加していると推察される。

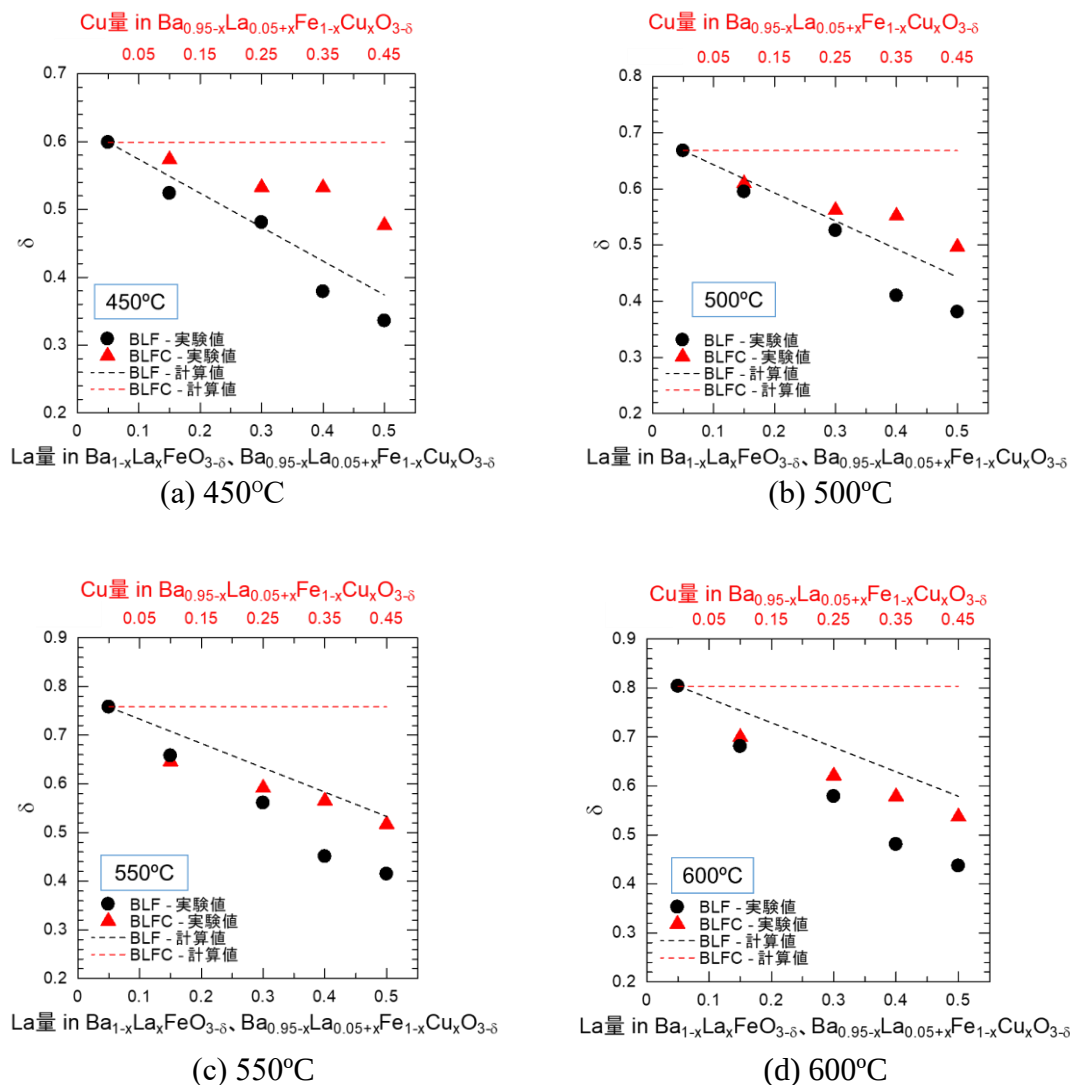


Fig3.5 各温度域におけるBLFとBLFCの酸素欠陥量

3.3.3 各温度域での酸素欠陥量を用いた酸素欠陥の生成エンタルピーの算出

最後に、450-600°Cでの酸素欠陥量を用いてBLF及びBLFCの酸素欠陥の生成エンタルピーを算出した。酸素欠陥の濃度は、高純度に対応する場合、式3.12で表される。

$$[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = A \exp\left(-\frac{1000H_f}{2RT}\right) \quad (3.12)$$

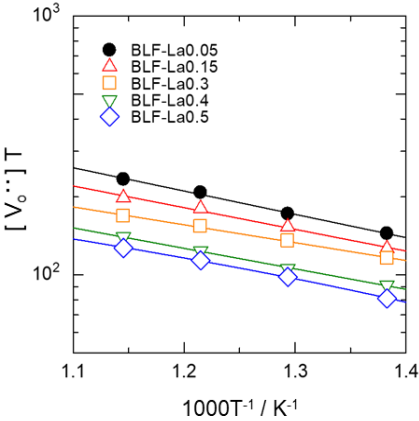
ここで、 $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ は酸素欠陥濃度 ($C = \delta/3$)、 H_f は酸素欠陥の生成エンタルピー、 R は気体定数、 A は前指数項、 T は絶対温度である。

この式3.12は式3.13になり、欠陥濃度のアレニウスプロットをとり、傾きを求めることに

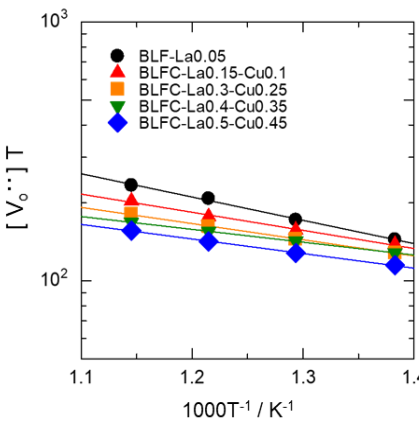
より酸素欠陥の生成エンタルピーを算出できる。

$$\ln[V_{O''}] = \ln A - \frac{1000 \times H_f}{2RT} \quad (3.13)$$

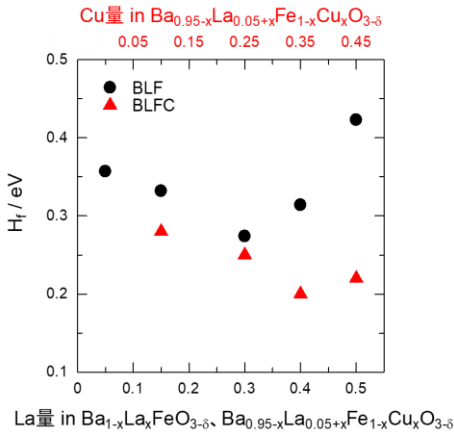
Fig.3.6-(a)には、BLF の欠陥濃度のアレニウスプロットを示しており、Fig.3.6-(b)には、BLFC の欠陥濃度のアレニウスプロットを示している。この Fig.3.6-(a)と Fig.3.6-(b)と式 3.13 を用いて算出した BLF 及び BLFC の酸素欠陥の生成エンタルピーを Fig.3.6-(c) に示す。また欠陥の生成エンタルピーは eV で表している。BLF においては、La 置換量の増加に伴い BLF-La0.3 まで酸素欠陥の生成エンタルピーが減少する傾向が確認されたが BLF-La0.4 以降において酸素欠陥の生成エンタルピーが増加することが確認された。一方、BLFC においては置換量の増加に伴い酸素欠陥量の生成エンタルピーが減少する傾向が確認された。



(a) BLF の酸素欠陥濃度のアレニウスプロット



(b) BLF の酸素欠陥濃度のアレニウスプロット



(c) BLF と BLFC の酸素欠陥の生成エンタルピー

Fig.3.6 BLF 及び BLFC の酸素欠陥量のアレニウスプロットと酸素欠陥の生成エンタルピー

3.4 電極材料の電子伝導性の評価と酸素欠陥量との関係

本節では、BLF 及び BLFC の電子伝導性を 2 端子法により評価した。さらに、BLF 及び BLFC の電子伝導性と酸素欠陥量との相関についても述べる。

まず、BLF 及び BLFC 粉末を用いて、一軸加圧成型を行った後に、静水圧プレス (SIP)を行うことで圧粉体を成型し、箱型電気炉を用いて大気中 900°C で 5 時間(昇温速度:5 °C/min)した。その後、電極表面に Pt ペーストを手塗で塗布し、箱型電気炉を用いて大気中 750°C で 1 時間(昇温速度:5 °C/min)焼成して電子伝導率評価用の圧粉体を得た。作製した電子伝導率評価用の圧粉体を Fig.3.7 に示す。この圧粉体を用いて、Fig.3.8 に示すような 2 端子法を用いて測定を行い、BLF 及び BLFC の電子伝導性(σ)を評価した。測定条件は、Air(100ml min⁻¹)中、測定温度 600°C、印加電圧 10mV~25mV(ステップ 5mV)とした。Fig.3.9 に示すように、印加電圧を y 軸に、得られた電流密度を x 軸にプロットし、式 3.14 のオームの法則より最小二乗法から得られた傾きを用いて算出した傾きから抵抗値を得た。その後、算出した抵抗値と、Fig.3.7 で定義した圧粉体の厚みと電極面積を用いて、式 3.15 により電子伝導率を算出した。Fig.3.10 に、BLF 及び BLFC の電子伝導率の組成依存性を示す。

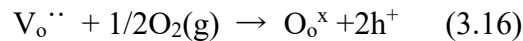
$$R = \frac{V}{I} \quad (3.14)$$

ここで、R は抵抗値[Ω]、V は印加電圧[V]、I は電流値[A]である。

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{d}{S} \quad (3.15)$$

ここで、 σ は電子伝導率[S cm⁻¹]、d は電極厚み[cm]、S は電極面積[cm²]である。

Fig.3.10 より、BLF 系では、La 置換量増加に伴い電子伝導性が増加することが確認された。一方、BLFC では、La と Cu の置換量の増加に伴い、電子伝導率は減少することが確認された。BLF 系においては、La 置換量の増加に伴い酸素欠陥が減少するため式 3.16 で表される欠陥式に従ってキャリア濃度が増加したために、置換量の増加に伴い、電子伝導率が増加したものと推察される。



一方、BLFC 系においては、置換量の増加に伴い酸素欠陥が減少したのにもかかわらず、電子伝導率は減少したことから、欠陥量増加に伴うキャリア濃度の増加以上の因子が寄与していると考えられる。BLF においては電子伝導を担う価電子帯が Fe3d 軌道と O2p 軌道が縮退し、これが電子伝導を担っている。一方 Cu²⁺においては、Cu-O のバンド構造において、Cu の上部 3d 軌道と下部 3d 軌道に分裂し、その間に O2p 軌道が存在することが Ghijsen らによって報告されている[79]。したがって、Cu²⁺を置換により、Fe3d 軌道と O2p 軌道の縮退がほどけるために、電子伝導率は低下したことが推察される。

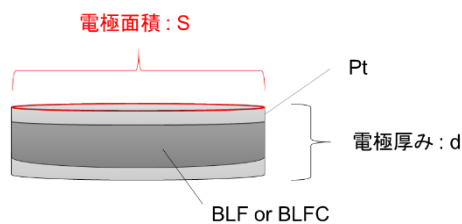


Fig.3.7 電子伝導性評価用の
圧粉体の概略図

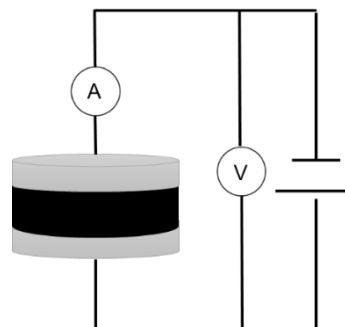


Fig.3.8 二端子法

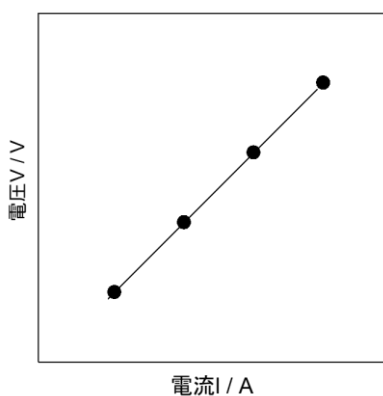


Fig.3.9 V-I プロット

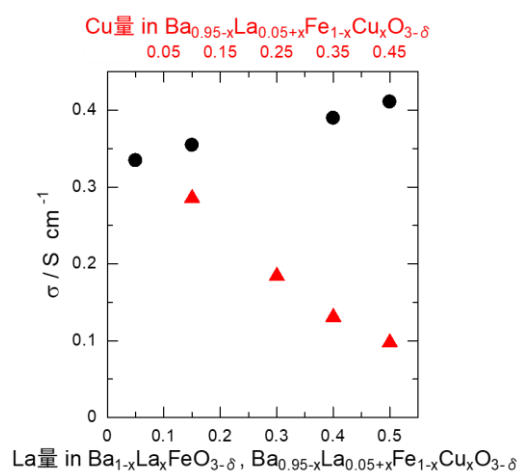


Fig.3.10 BLF 及び BLFC の電子伝導率
の組成依存性(600°C, Air)

3.5 BLF 及び BLFC-LSBO 混合粉末の反応性の組成依存性

本節では、電極/電解質間の反応性を明らかにするために、LSBOとBLF又はBLFCの混合粉末について電極焼き付け温度である 900°C、5 時間での熱処理前後の結晶構造変化から評価した。

Fig.3.11 には、BLF-LSBO 混合粉末と BLFC-LSBO 混合粉末の熱処理前後の XRD パターンを示す。青が熱処理前、赤が熱処理後の XRD パターンである。Fig.3.11 より、BLF-La0.05/LSBO 混合粉末では、熱処理後に BLF-La0.05 と LSBO のピーク強度が減少し、ペロブスカイト相の高角側へのピークシフトが確認された。さらに、Ba 置換 LSBO の生成も確認された。一方、置換量の増加に伴い BLF、BLFC とともにペロブスカイト相のピークシフトと Ba 置換の LSBO の生成が抑制することが確認された。また、BLFC では、Cu の置換量増加に伴い、LSBO 相の低角側へのピークシフトが確認された。以上の結果から、電極/電解質間の La の化学ポテンシャル差を小さくすることで、Ba/La の相互拡散が抑制されることが明らかになった。また、Cu 置換により

BLFC/LSBO 間で Cu/Si の相互拡散が起きている可能性が示唆された。

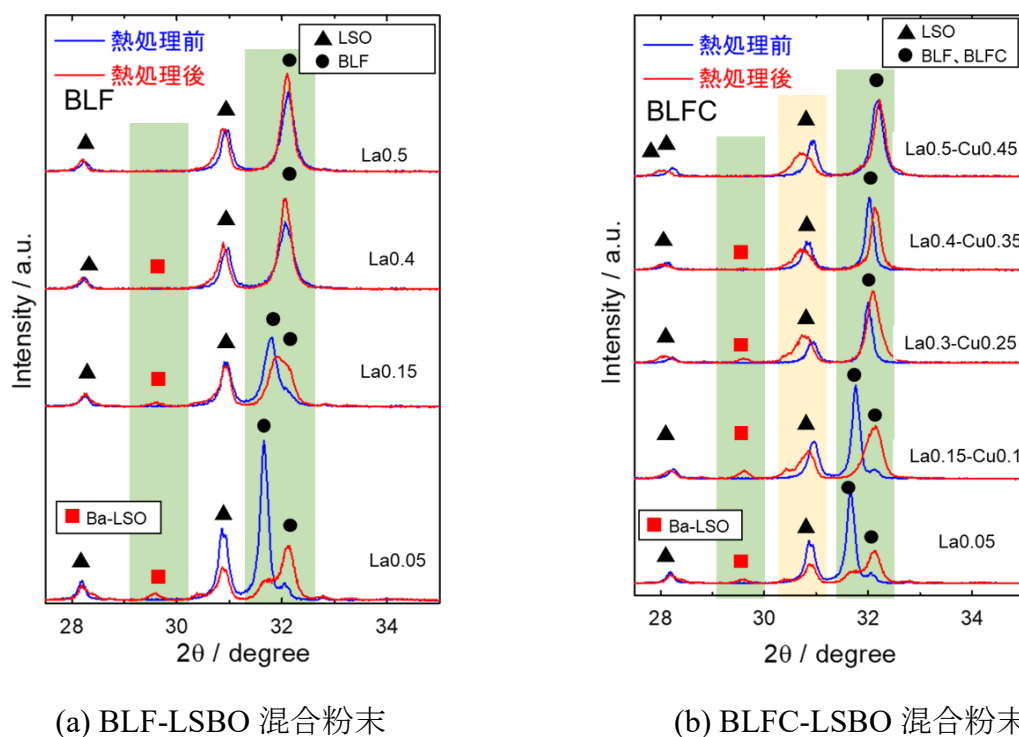


Fig.3.11 900°C で 5 時間熱処理前後の XRD パターン

反応性評価から予想される電極/電解質近傍の模式図を Fig.3.12 に示す。Fig.3.12 に示すように、電極/電解質界面近傍では、電解質側に Ba または、Cu が置換された LSBO が生成し、電極側には、La リッチなペロブスカイト相が形成していることが予想される。また、Fig.3.13 には、電極/電解質界面近傍の BLFC-La0.15-Cu0.1/LSBO 対称セル断面における 1000 倍での反射電子像と各元素の分布を示しているが、電解質上部に Ba リッチ層が形成されていることがわかる。界面近傍に生成が予想される電解質側の反応相は界面抵抗に、電極側の反応相は電荷移動抵抗に影響すると考えられる。また、Tsipis らは、 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ / $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$ ハーフセルを TEM-EDS で観察したところ、電解質近傍の電極層において、XRD では観察できない程度の Si が表面拡散しており、この Si の拡散により、実効的な反応場が少なくなるために電極特性が低下することを報告している[80]。したがって、Cu 置換量増加に伴う Cu/Si の相互拡散は、高抵抗な反応層を形成し、電極特性が低下することが懸念される。しかしながら、今回の断面観察では、電気化学測定後の対称セルを用いたため、電極/電解質界面近傍の状態が変化しているものと推察されるため電気化学測定前の対称セルでの断面観察が必要である。さらに、SEM-EDS での Cu と Si の分布からは、Cu/Si の相互拡散を観察することが困難であったために、今後は TEM-EDS での詳細な界面構造の観察が必要である。

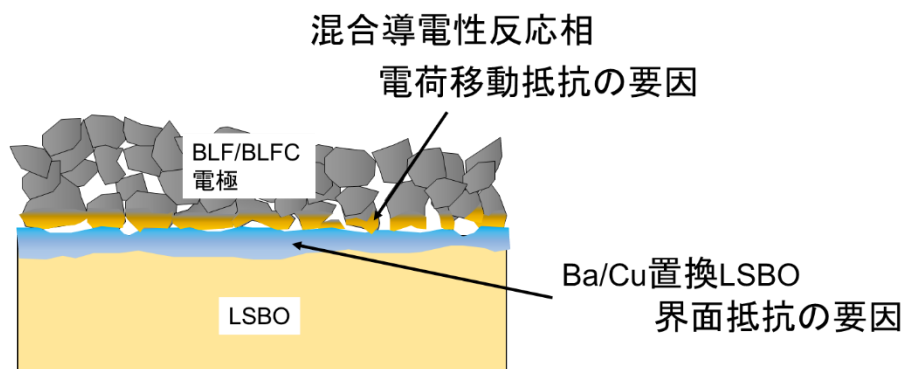
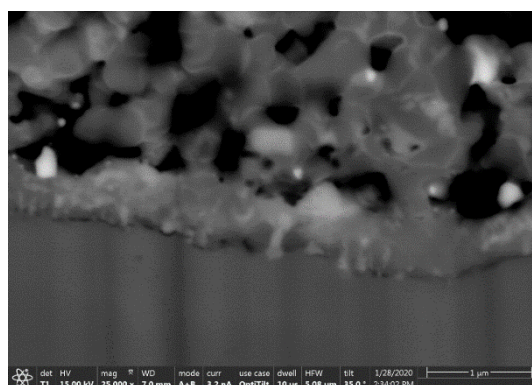
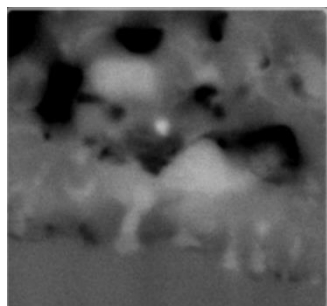


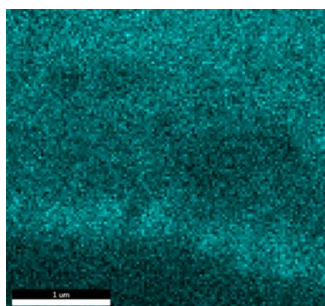
Fig.3.12 反応性評価から予想される電極/電解質近傍の模式図



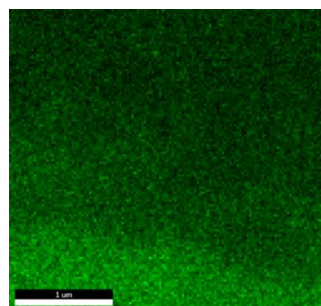
(a) 反射電子像 - 10000 倍



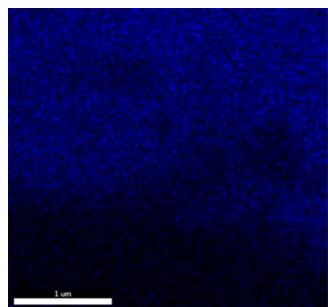
(b) Gray



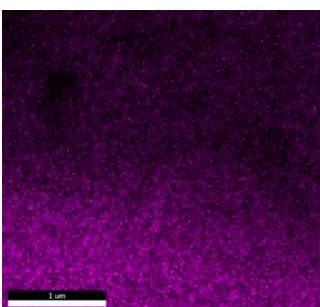
(c) Ba L



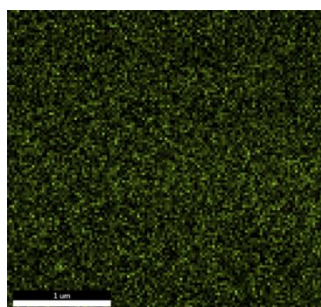
(d) La L



(e) Fe K



(f) Si K



(g) Cu K

Fig.3.13 BLFC-La_{0.15}-Cu_{0.1}/LSBO 対称セル断面の写真

3.6 本章のまとめ

本研究では、まず BLF 及び BLFC の合成を行った。大気中 700 °C、3 時間仮焼成後に 900 °C、5 時間焼成することで得られた BLF および BLFC 電極粉末は、空間群 Pm-3m で表される立方晶ペロブスカイト相が主相として得られ、不純物相としては BaCO₃ がわずかに確認された。また、リートベルト解析の結果から、BLF と BLFC ともに BaCO₃ の存在比は、1-3wt%程度であり、すべての試料において高純度な BLF 及び BLFC が合成できたといえる。

酸素欠陥量においては、BLF、BLFC ともに置換量の増加に伴い酸素欠陥量が減少することが確認された。置換量増加に伴う BLFC の酸素欠陥量の減少は、置換量に応じて、B サイトの Fe あるいは Cu の価数が増加したためだと考えられる。しかしながら、BLF と BLFC の酸素欠陥量を比較すると BLFC の酸素欠陥量の方が多いことから、想定通り Cu 置換により、La 置換による酸素欠陥量の減少を抑制できることが明らかになった。また、酸素欠陥の生成エンタルピーは BLFC の方が BLF より低いことから、BLFC の方が高い電極特性を示すことが期待される。

反応性においては、BLF、BLFC ともに La 置換量の増加に伴い、ペロブスカイト相と Ba 置換の LSBO の生成が抑制され、電極/電解質界面における Ba/La の相互拡散が抑制されることがわかった。したがって、BLF 及び BLFC 中の La 置換量を増加させることにより界面抵抗が低減することが予想される。一方、BLFC においては、Cu 置換量の増加に伴い、LSBO 相が低角側へピークシフトすることから、電極/電解質界面において Cu/Si の相互拡散が示唆され、高抵抗層の形成により界面抵抗が増加する可能性がある。また、対称セルの断面観察においては、SEM-EDS での Cu と Si の分布からは、Cu/Si の相互拡散を観察することが困難であったために、今後は TEM-EDS での詳細な界面構造の観察および反応層の組成分析が必要である。