

D10 酸素透過性 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ の酸化物イオン拡散および表面交換反応特性

(名古屋工業大学¹・東邦ガス技術研究所²) ○恒川恭介¹・籠宮功¹・柿本健一¹・小椋裕介²

E-mail: kagomiya@nitech.ac.jp

【緒言】

電子-酸化物イオン混合導電性酸化物(MIEC)は、酸素分圧差を駆動力として酸素透過性を示す材料である。MIECの酸素透過過程は、バルク内の酸化物イオン拡散(バルク拡散)とMIEC表面で酸素を取り込む、または放出する反応(表面交換反応)に大別される。これまでは、前者に着目した研究が数多く行われてきた。一方で、後者に着目した研究は少なく、表面交換反応を支配する主因子は不明のままである。そのため、更なる酸素透過性能の向上には、この主因子を明らかにすることが重要であると考えられる。本研究では、MIECの一例として $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ (LCF)を取り上げ、拡散係数 $D_{\text{chem}}[\text{cm}^2/\text{s}]$ および表面反応係数 $k[\text{cm}/\text{s}]$ を調べ、Ca固溶量の違いがバルク拡散および表面交換反応に及ぼす影響を明らかにする。

【実験方法】

La_2O_3 (99.9%)、 CaCO_3 (99.9%)および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%)をイオン交換水および硝酸に溶解した後、クエン酸およびエチレングリコールを加えて前駆体溶液を作製した。溶液を $80^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ 加熱しゲル化した後、 $900^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ で焼成を行った。その後、 $1300^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ の焼成を行い焼結体とした。焼結体にAu電極を塗布した後、試料周囲の酸素分圧差を $4.8 \times 10^{-2} \rightarrow 1.8 \times 10^{-1}\text{atm}$ に瞬時に切り替えた際の全導電率の経時変化を測定した。測定温度は $720\text{--}900^\circ\text{C}$ とした。得られた全導電率の経時変化を拡散方程式より導かれる緩和モデルにしたがってフィッティングし、 $D_{\text{chem}}[\text{cm}^2/\text{s}]$ および $k[\text{cm}/\text{s}]$ を算出した。

【結果と考察】

Fig. 1に $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.4\text{--}0.65$)のXRPDパターンを示す。いずれの試料もペロブスカイト構造と一致するピークが存在したことから、ペロブスカイトの単相が得られたと判断した。

Fig. 2に $x=0.65$ の試料を用いた際の全導電率の経時変化およびそのフィッティング曲線を示す。経時変化とフィッティング曲線の残差2乗和は0.070であり、良好なフィッティングを行うことができたと判断した。これより得られた $D_{\text{chem}}=1.12 \times 10^{-5}[\text{cm}^2/\text{s}]$ 、 $k=9.76 \times 10^{-5}[\text{cm}/\text{s}]$ であった。当日は、以上の結果を踏まえ、組成 x の違いによるバルク拡散および表面交換反応の関係について議論する。

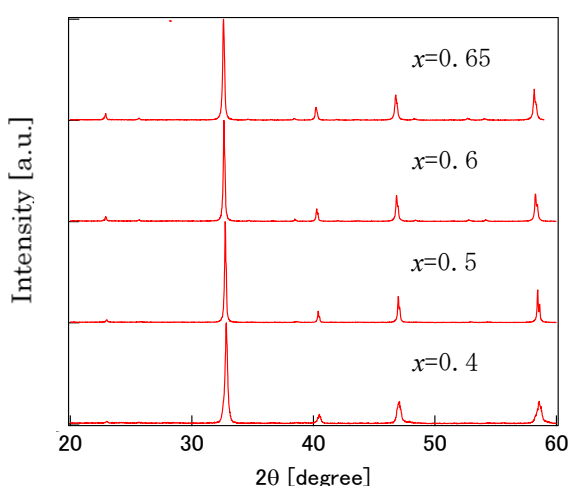


Fig. 1 XRPD patterns of $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.4\text{--}0.65$)

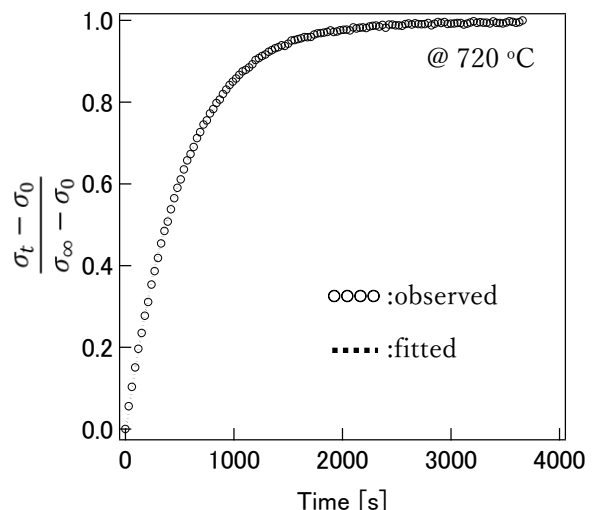


Fig. 2 Relaxation curve of electrical conductivity and fitting curve of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$