

課題番号 : 2019B-E04
利用課題名 (日本語) : 中温域作動型燃料電池応用に向けた水酸化物イオン伝導性層状ペロブスカイト化合物の局所構造解析
Program Title (English) : Local structure analysis of OH⁻ conductive layered perovskite for application to solid oxide fuel cells operated in the middle temperature range
利用者名(日本語) : 渡邊 佑哉, 八木 祐太郎, 谷川 諒, 籠宮 功
Username (English) : Y. Watanabe, Y. Yagi, R. Tanikawa, I. Kagomiya
所属名(日本語) : 名古屋工業大学 大学院工学研究科
Affiliation (English) : Nagoya Institute of Technology

キーワード : XAFS, 層状ペロブスカイト

1. 概要 (Summary)

本研究では、水酸イオン、水分子がインターカレーションした鉄層状ペロブスカイト(LSF(OH)H₂O)について、in-situ XAFS 測定により、室温から 350°Cの温度範囲で構成イオンの価数、局所構造の変化を調査した。これより、約 150°Cまでインターカレーションした鉄層状ペロブスカイト(LSF(OH)H₂O)を維持し、さらなる昇温により、水分子、水酸化物イオンが脱離し、さらに試料が酸化されることで、試料内の Fe³⁺の割合が減少し、Fe⁴⁺の割合が増加する結果を得た。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

[目的] 近年、貴金属触媒が不要かつ廉価な材料でシステムを構築でき、廃熱利用による総合効率の高効率化が望める中温域作動型の燃料電池の開発が切望されている。この開発が遅れている一因は、200-500°Cの中温域で高いイオン伝導性を示す電解質材料が見出されていないことにある。中温域で高イオン伝導性を示す新規材料の創出を目的として、本研究では層状ペロブスカイト化合物に注目する。これまで鉄系層状ペロブスカイト化合物に、水酸イオン、水分子がインターカレーションし、これより 200°C付近で高い水酸イオン輸率を示すことを見出した。これより中温域作動型燃料電池用の固体電解質への応用が期待できる。しかし、この化合物のイオン伝導条件下でのイオンの価数、構造が不明なため、この系のイオン伝導機構の詳細が不明であり、イオン伝導性向上の学術的指針が立っていない。本研究では、この系の in-situ XAFS 測定により構成イオンの価数、局所構造の変化を捉えることで、この系のイオン伝導機構の解明の手がかりとすることを目的とする。

[方法] 原料粉 La₂O₃(4N)、SrCO₃(3N)、Fe₂O₃(3N)を目的組成 LaSr₃Fe₃O₁₀(LSF)となるように秤量し、1300 °C×12h の条件で焼成を行った後、600 °C×10h で還元アニールを行った。その後大気下で静置することで水酸イオン、水分子をインターカレーションさせ、LaSr₃Fe₃O_{10-2δ}(OH)_{2δ}·xH₂O(LSF(OH)H₂O)への変化を確認した。この粉体を BN と混合して一軸加圧することでペレット状に成型した。この試料について、

BL14B1にて透過法により X線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。特に FeK吸収端に着目し、試料温度を室温から 350°Cまで変化させたときの吸収端の変化を測定した。ここで試料周囲に 20%O₂-He 混合ガスを流し、このガスの湿度を制御することで、乾燥雰囲気(dry)、湿潤雰囲気(wet)の違いが、FeK 吸収端に与える影響について調査した。湿潤雰囲気の露点温度は 30°Cとした。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

FeK 吸収端エネルギーは、温度上昇に伴い、150°Cで一度を低下したが、その後再度増大した。吸収端のエネルギーが大きいとき、電子は原子核により強く束縛され、金属元素の価数が大きい状態を意味する。すなわち、この層状ペロブスカイト化合物の Fe の平均価数は、150°Cで一度 3+に近づくが、さらに温度を上げると 4+に近づくことを示唆する。水酸化物イオン、水分子をインターカレーションした(LSF(OH)H₂O)では、Fe の平均価数は 3+、LSF では平均価数が 4+であることが知られている[1]。したがって、200°C程度まで(LSF(OH)H₂O)を維持し、さらなる昇温により、水分子、水酸イオンが脱離し、さらに試料が酸化されることで、試料内の Fe³⁺の割合が減り、Fe⁴⁺が増えた結果であると考え。乾燥雰囲気(dry)、湿潤雰囲気(wet)の条件の違いにより、150°Cでは大きな変化はなく、350°Cでは dry の条件の方がより Fe⁴⁺の割合が増加した。このことは Dry の雰囲気下でより水分子、水酸イオンが脱離しやすいことを示唆する。この際の Fe 周囲の局所構造の温度変化についても調べたが、大きな変化は見られなかった。今後は、Sr、La イオン周囲の局所構造についても詳しく解析する予定である。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献

[1] V. Øygarden, H. Fjellvåg, M. H. Sørby, A. O. Sjøstad, Crystal structure of LaSr₃Fe₃O₈(OH)₂·xH₂O, Inorg. Chem., 55 (2016) 7630–7636.

謝辞

本研究は、日本原子力研究開発機構の松村大樹博士のご協力の下行われた。ここに感謝致します。