研 究

二酸化炭素の高温還元のためのペロブスカイト混合導電体

石田 潤, 市川 貴之, 武田 保雄, 今西 誠之, 山本 治

三重大学工学部分子素材工学科, 〒514-8507 三重県津市上浜町 1515.

Mixed Oxide-ion and Electrical Conductive Perovskite Type Oxide
for High Temperature Reduction of CO₂

Jun Ishida, Takayuki Ichikawa, Yasuo Takeda, Nobuyuki Imanishi and Osamu Yamamoto

Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, 1515 Kamihama-cho, Tsu 514-8507.

Received September 20, 1999

SYNOPSIS

Using a good mixed oxide ion and electrical conductor makes it possible to reduce CO₂ to CO even by the unelectrical methods. The La(Sr)CrO₃-based perovskite oxide was chosen as the mixed conductor because these oxides are stable under a reduced condition. In order to increase the oxide ion conductivity, Ga was doped for Cr site synthesizing La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}(Ga_{1-z}Mg_z)_yO_{3-δ}. La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}(Ga_{1-z}Mg_z)_yO_{3-δ} exhibit high electronic and oxide ionic conductivity, thermal stability and stability in the wide oxygen partial pressure. Oxygen permeation rate was increased with temperature and increasing Ga rate.

KEY WORDS

mixed conductor, electrical conductivity, oxygen permeability, perovskite type oxide

1 緒 言

温室効果ガスのCO₂は地球温暖化を引き起こし、様々な環境問題の原因となるため世界的に排出量の削減が求められている。現在、CO₂処理法のひとつに高温で混合導電体を用いてCO₂を燃料のCOに分解する方法が考えられている。CO₂の平衡反応 $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ は高温になるに従いCO側に平衡が移ることが知られており、このCO₂解離反応による酸素分圧差を駆動力とすれば電気エネルギーを使用することなくCOを取り出すことが可能である。また、還元剤を用いる方法も考えられている(Fig.1参照)。これらのことからCO₂の高温電解に用いる混合導電体の開発が求められており、これらの物質には反応の条件である高温での安定性、酸化・還元両雰囲気での安定性、高い酸素イオン伝導性及び電子伝導性、気体を隔てる気密性などが必要とされている。

当研究室ではこれらの条件に合う材料について研究してきたが、優れた混合導電体として知られるLaCoO₃やLaFeO₃は高温かつ還元雰囲気下において分解することが知られている¹⁾。このため温度と雰囲気の大範囲で安定に動作する混合導電体が必要であると考え、広い温度範囲と広い酸素分圧下で安定であり、電子導電性に優れるLaCrO₃系ペロブスカイト酸化物

と同条件で安定かつ高い酸化物イオン伝導性を有するLaGaO₃系ペロブスカイト酸化物のLa_{1-x}Sr_xGa_{1-z}Mg_zO₃に着目し、類似構造である利点を生かして相互に固溶させ、双方の利点を併せ持つ混合導電体の作製を目指した。

2 実 験

La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}(Ga_{1-z}Mg_z)_yO_{3-δ} (x=0.2, y=0.0~1.0, z=0.2) の(以下LSCGMyとする)合成は固相反応法により行った。La₂O₃, SrCO₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃, MgOを出発原料としたが、La₂O₃は水や二酸化炭素の吸収してできる水酸化物や炭酸塩の影響を避けるために1000°C、1時間乾燥後、真空中で冷却したものを出発物質として使用した。これらの出発物質をそれぞれの組成になるように秤量し、めのう乳鉢でよく混合し加圧成形した後1000°Cで空气中12時間仮焼を行った。仮焼後の試料は冷却後に粉碎混合して再び加圧成形した後、焼成後の密度を高めるため150MPaでCIP(Cold Isostatic Press)を行いそれぞれ空气中でLSCGM0.0については1700°C、LSCGM0.1~0.9は1600°Cと1500°C、LSCGM1.0は1450°Cで本焼を行った。

合成した試料は理学電機社製「ローターフレックス RU-200B」回転陰極型強力X線装置を用いてX線回折測定をおこ

ない、試料の同定と格子定数の算出を行った。また、アルキメデス法による密度測定とXRD測定で得られた理論密度を比較して緻密性(気孔率)を検討し、熱膨張測定を行い体積変化について調べた。

CO₂の還元特性を調べるためには実際にCO₂を分解する必要があるが、高圧下でのCO₂還元測定が困難であるため電子と酸化物イオンの伝導度より求めることとした。電子、ならびに酸化物イオンの伝導性は直流四端子法による導電率測定と酸素の透過量測定から検討した。直流四端子法による電子伝導性の測定は室温～1000°Cまでの間で測定した。

酸素透過量測定に用いたセラミック分離膜は上記焼成条件で直径15mmのコイン型に焼成したものを1mmの厚さに研磨してもちいた。酸素透過測定はFig.2に示すようにシール剤にパイレックスガラスを用い、スプリングとPtワイヤを用いて試料に1kgの圧力がかかるように調整して固定した。そして試料の一方に空気、他方表面にHeをそれぞれ50ml/minの流速で流し、酸素分圧差によりHe側に透過した酸素量をTCDガスクロマトグラフで定量した。

3 実験結果

LSCGM0.1～0.9の焼成温度は1500°Cと1600°Cで検討したが、1500°Cで十分に密な焼結体が得られ、また1600°Cで焼成したもののいくつかの不純物ピークが確認されたためLSCGM

0.1～0.9は1500°Cで焼成したものを測定に用いることとした。また、これらの試料のうち $y=0.0$ と $y=1.0$ を除く全てについて表面にLa₄SrO₇等の不純物が析出していることが、試料表面のXRD測定の結果確認された。このため試料表面を研磨して不純物を除去したものを測定に用いた。ただし、この不純物の量はいずれの場合も微量であり組成比を大きく変えるほどのものではない。1500°Cで焼成した試料のXRD測定の結果をFig.3に示す。LSCGM1.0にはLa₄SrO₇の不純物ピークが確認されたが、これは合成時に出発物質の混合が十分でなかった可能性が考えられる。それ以外の組成については不純物ピークが見られないことからペロブスカイト単一相が得られたものと考えられ、6配位でほぼ同一イオン半径のCr³⁺とGa³⁺が容易に相互置換されたことを示している。LSCGM0.0は菱面体相、LSCGM0.1は菱面体相と立方晶の混晶、LSCGM1.0は立方晶のペロブスカイト構造で、それ以外は正方晶であると考えられる。酸化物イオン導電性は格子の歪みが少なく、対称性が高いほど上昇する傾向があるため少量のGa(Mgを含む)の添加により立方晶に近付いたことで高い酸化物イオン導電性が期待できる。Ga量増加に伴うピークの低角度側へのシフトはイオン半径の大きいMgがCrと置換されて格子が増大したこと起因している。またXRD測定から求めた理論密度と実測値の比較から本系は全域で90%以上の高い相対密度を有しており気体分離膜として十分な緻密性を有していることがわかった(Table 1参照)。

Fig.1 Schematic diagram of oxygen extraction from the CO₂ using oxide ionic conductor (A) and mixed conductor (B).

Fig.2 Schematic diagram of oxygen permeation measurements.

一般的にイオンは格子にとらえられているため酸素欠陥の存在や伝導のための活性化エネルギーが低いなどの条件が揃わないと伝導に関与しにくい。本試料のうち LSCGM0.0 は Cr^{3+} と Cr^{4+} 間での電子のホッピング伝導が主要な伝導である。一方, LSCGM1.0 はイオンの価数が容易に変化する元素が存在しないため電子の伝導は起こりにくく, また Sr と Mg によ

る酸素欠損が多数存在し高対称の立方晶であるため, イオン伝導のための活性化エネルギーが低く比較的容易に酸化物イオンが伝導する。本試料の系は Cr と Ga を相互置換させるためこれら相反する導電特性が影響を与えると考えられる。Fig.4 に直流四端子法による大気中での導電率の Ga 量に対する依存性を示した。本試料は全て半導体的挙動を示し温度上昇に伴い導電率は増加し, Ga 量の増加に伴い導電率は減少する傾向が確認された。この減少は Ga がドーブされることにより Cr^{3+} と Cr^{4+} によるホッピング伝導が抑制されるためである。また菱面体相が完全に消失する 0.2 以降は導電機構が変化して低温での導電率の低下が著しくなり, 活性化エネルギーが増

Fig.3 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}(\text{Ga}_{1-z}\text{Mg}_z)_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2$, $y=0.0\sim 1.0$, $z=0.2$).

Fig.4 Temperature dependence of electrical conductivity for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}(\text{Ga}_{1-z}\text{Mg}_z)_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2$, $y=0.0\sim 1.0$, $z=0.2$).

Table 1 Crystal data and relative density of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}(\text{Ga}_{1-z}\text{Mg}_z)_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2$, $y=0.0\sim 1.0$, $z=0.2$).

	structure type	a-axis	c-axis	d_{cal}	d_{obs}	$d_{\text{obs}}/d_{\text{cal}}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	Rhombo	5.495	6.649	6.553	6.149	93.8%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.853	3.863	6.647	6.126	92.2%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.884	3.889	6.521	6.127	93.9%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.7}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.884	3.894	6.540	6.235	95.3%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.6}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.878	3.899	6.576	6.426	97.7%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.885	3.899	6.575	6.537	99.4%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.883	3.897	6.609	6.534	98.9%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.3}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.889	3.897	6.614	6.192	93.6%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.894	3.911	6.600	6.500	98.5%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	Tetragonal	3.904	3.911	6.589	6.460	98.0%
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Cubic	3.9137		6.575	6.179	94.0%

大していることが確認できた。さらに LSCGM0.8 では 1000°C 付近, 0.9 では 600°C 付近に活性化エネルギーの変化が見られ, 導電機構の変化に対応していると考えられる。

導電率測定で見られた LSCGM0.8, 0.9 の活性化エネルギー変化は構造の大きな変化を伴って生じている可能性がある。このような相変化により急激な体積膨張があると機械的強度に問題が出るため熱膨張率測定を行い調査した。しかし膨張率の急激な変化は見られずこの変化による機械的強度への問題はないことがわかった。また, これらの物質の線膨張係数が $8.5 \sim 9.3 \times 10^{-6}$ であることも明らかとなった (Fig.5 参照)。

二酸化炭素の分解反応は試料界面での分解反応, 分解反応で生じた酸化物イオンの分離膜内の拡散, そして試料表面での酸化物イオンの還元反応による酸素の発生と拡散からなるが, 酸素透過反応はそのうち後者 2 つの反応を含む類似反応であるため間接的な二酸化炭素の還元能測定として有効である。この測定の結果が二酸化炭素の還元能に反映されるものと考えられる。Ga の量による酸素透過能の変化を Fig.6 に示した。酸素透過量は Cr が Ga に置換されるに従い増加し, 0.6, 0.7 で最大となっている。これは Cr が Ga に置き換わったことで Cr による酸素欠損分の電荷補償が追いつかなくなり酸素欠損が出現して酸化物イオンの拡散が容易になったためと考えられる。一方, 0.7 以上 Ga を添加すると酸素透過能は減少した。これは Cr が Ga や Mg に置換されたことにより酸素欠陥の増加で酸化物イオン導電性は増加したが, 逆に $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ のホッピング伝導が抑制され電子伝導が減少したためと考えられる。また, 温度が増加するに従い透過量は増加しており, これらのことから二酸化炭素の還元に適した組成は 0.6 もしくは 0.7 であり, 高温で動作させるほどふさわしいことが分かった。

Fig.5 The rate of thermal expansion for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}(\text{Ga}_{1-z}\text{Mg}_z)_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2, y=0.4 \sim 1.0, z=0.2$).

全導電率は $\sigma_{\text{all}} = \sigma_e + \sigma_i$, 酸素透過能試験の結果は $\sigma_{\text{permeability}} = \sigma_e \sigma_i / (\sigma_e + \sigma_i)$ で表されることが理論上可能であるが導電率と酸素透過能の測定結果に開きがあり, 十分に分離することはできなかった。おそらく実際に酸素を透過させている透過能試験結果には導電だけでなく反応の様々な要素が含まれているためだと考えられる。Fig.7 に全導電率と酸素透過量から導いた酸化物イオン導電性を示す。

Fig.6 Variation of oxygen permeability for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}(\text{Ga}_{1-z}\text{Mg}_z)_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2, y=0.3 \sim 1.0, z=0.2$).

Fig.7 Variation of electrical conductivity and oxygen permeability for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}(\text{Ga}_{1-z}\text{Mg}_z)_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2, y=0.3 \sim 1.0, z=0.2$).

4 ま と め

良電子導体の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ と, 良酸化物イオン導体の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ を混合させた組成比である LSCGM の混合導電特性を調べた結果次のようなことがわかった。

- (1) LSCGM は $y=0.1\sim0.9$ の間については固相反応法を用いてペロブスカイト単一相として合成可能である。
- (2) 密度測定の結果から相対密度が 90% 以上と高く気体分離膜として必要な緻密性を満たしており, また高温, 雰囲気に対する安定性も高く優れた混合導電体であるため CO_2 分解用のとしての条件を満たしている。
- (3) 酸素透過量は Ga を添加するに従い向上し, $y=0.6, 0.7$ で最大となった。
- (4) 導電率測定と酸素透過能試験の結果より酸化物イオン導電性と電子伝導性の成分に分離することはできなかった。

文 献

- 1) T.Nakamura, G.Petzow and L.J.Gauckler: "Stability of perovskite phase LaBO_3 in reducing atmosphere ($B=\text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$)", Mater. Res. Bull., 14(1979)649-659.
- 2) T.Ishihara, H.Matsuda and Y.Takita: "Effects of rare earth cations doped for La^{3+} ", Solid State Ionics, 79(1995)147-151.
- 3) K.Huang, M.Schroeder and J.B.Goodenough: "Oxygen permeation through composite oxide-ion and electrical conductivity", Electrical and Solid-State Lett., 2(1999)375-378.
- 4) A.A.Yaremchnko, V.V.Kharton, A.P.Viskup, E.N.Naumovich and N.M.Lapchuk: "Oxygen ionic and electronic transport in $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite", J. of Solid State Chem., 142(1999) 325-335.