

$(\text{Sm}_x, \text{Ca}_{1-x})_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ のバルク拡散および表面反応特性

名古屋工業大学 恒川恭介 籠宮功 柿本健一

【緒言】

電子-酸化物イオン混合導電性酸化物(MIEC)は、酸化物周囲の酸素分圧差のみを駆動力として酸素透過が可能であり、酸素分離膜への利用が期待されている。MIECの酸素透過過程はバルク拡散機構と表面反応機構の二つに分けられる。これまで、前者に着目した研究は多く行われてきたが、後者に着目した研究は少なく、表面反応を支配する主因子が不明のままである。そこで、我々は具体的に $(\text{Sm}_x, \text{Ca}_{1-x})_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (以下 SCFO) を取り上げ、その表面反応に着目した。

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (以下 CFO) はイオン伝導性が高い材料^[1]である。Sm は CeO_2 にドーピングすることで表面反応特性が向上するとの報告^[2]がある。本研究では Sm ドープ量の異なる CFO を作製することで、表面反応係数 $k_{\text{chem}}[\text{cm/s}]$ の異なる試料を作製し、表面反応に影響を与える因子を調べることを目的とした。

【実験方法】

$(\text{Sm}_x, \text{Ca}_{1-x})_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) となるよう、 Sm_2O_3 (99.9%)、 CaCO_3 (99.99%) および Fe_2O_3 (99.9%) を秤量・混合し、 $1150\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ の焼成を行った。作製した試料に Au 電極を塗布した後、試料周囲の酸素分圧を $1.0 \times 10^{-4}\text{ atm}$ から $2.5 \times 10^{-1}\text{ atm}$ に急激に切り替えた際の導電率の経時変化を測定した。得られた緩和曲線を最小二乗法を用いてフィッティングを行い、 k_{chem} およびバルク拡散係数 $D_{\text{chem}}[\text{cm}^2/\text{s}]$ を算出した。印加電流値は 0.1 mA とし、 N_2 ガスの流量は 300 sccm 、空気の流量は 100 sccm とした。測定温度は $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ および $900\text{ }^\circ\text{C}$ とした。

【結果】

Fig.1 に導電率緩和法を用いて算出された k_{chem} のアレニウスプロットを示す。Sm をドーピングするにつれて、 k_{chem} が小さくなり、表面反応の活性化エネルギーが増加することが分かった。Fig.2 に同様に算出された D_{chem} のアレニウスプロットを示す。 k_{chem} と同様に、Sm ドープに伴い D_{chem} は減少し、バルク拡散の活性化エネルギーが増加することが分かった。本発表では、SCFO の結晶構造および試料表面の分析結果とあわせて表面反応に影響を与える主因子を議論する。

[1] Daisuke Hirabayashi et al, *Catalysis Letters* **110** (2006) 269-274.

[2] Nan Yang et al, *ACS Nano* **8**(12) (2014) 12494-12501.

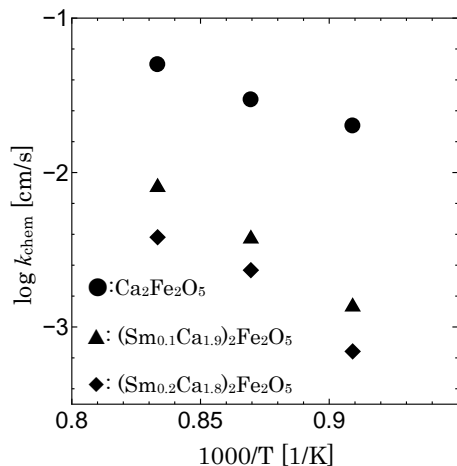


Fig.1 The arrhenius plot of k_{chem}

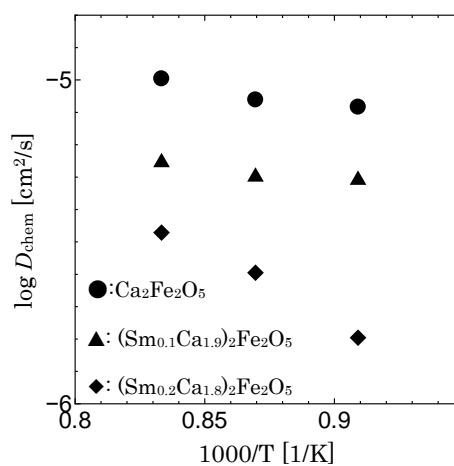


Fig.2 The arrhenius plot of D_{chem}