

## 低熱膨張材料混合ペロブスカイト型酸化物の高温 X 線回折法による 結晶構造解析

### Structural Study on Perovskite-type Oxides Mixed with Low-thermal Expansion Materials by High Temperature X-ray Diffraction

西堀 麻衣子<sup>a</sup>, 金子 智也<sup>a</sup>, 二宮 翔<sup>a</sup>, 神谷 和孝<sup>a</sup>, 犬飼 浩之<sup>b</sup>  
Maiko Nishibori<sup>a</sup>, Tomoya Kaneko<sup>a</sup>, Kakeru Ninomiya<sup>a</sup>, Kazutaka Kamitani<sup>a</sup>, Koji Inukai<sup>b</sup>

<sup>a</sup>九州大学, <sup>b</sup>(株)ノリタケカンパニーリミテド  
<sup>a</sup>Kyushu University, <sup>b</sup>Noritake Co.,Ltd

本課題では、混合導電性材料を用いた酸素分離膜に対し熱膨張による破壊を防ぐことを目的として、ペロブスカイト型酸化物に低熱膨張係数材料を混合した材料の温度や雰囲気における構造安定性を検討した。A サイトに La および Sr を含む LSCF ペロブスカイト型酸化物と低熱膨張係数を示す SiO<sub>2</sub> との混合材料を対象として、その場 X 線回折実験により昇温過程における混合物中の反応に伴う結晶構造変化を追跡し、酸化物・混合物間相互作用や構造変化の酸素分圧依存性を検討した。その結果、LSCF の結晶構造と反応雰囲気によって、昇温にともなう結晶構造変化および反応生成物が生じることが示唆された。

**キーワード：** ペロブスカイト型酸化物、相転移、高温 X 線回折測定

#### 背景と研究目的：

固体電解質を用いた酸素分離膜は、高濃度酸素製造が可能なポータブル酸素製造装置に不可欠であり、医療用酸素吸入を必要とする患者の生活の質を向上させつつ経済的負担を軽減し、国の医療費削減にも直結する重要な技術である。1985 年に在宅酸素療法 (High Oxygen Therapy, HOT) が保険適用されて以降、超高齢化社会に備え「在宅医療」が重要視されており、現在 HOT を利用する患者はおおよそ 16 万人に達している[1]。HOT の対象となるのは、主に近年増加傾向にある呼吸器系疾患の患者であり、患者の約 95% が酸素濃縮器と酸素ボンベを使用するため今後さらなる利用者数の増加が見込まれる[2]。このような状況の中で、患者からは酸素供給・製造装置の小型化・軽量化・省電力化が望まれている。

HOT 患者が利用する酸素供給装置として、吸着剤を用いて空気から酸素のみを分離する吸着分離方式の酸素濃縮器と酸素ボンベが挙げられる。酸素濃縮器では、酸素分離後に窒素を脱着・排出するための吸着塔を 2 本備えた装置が必要であるため、大型かつ消費電力が大きくなる。一方、酸素ボンベは電気を使わず容易に酸素を供給できるものの、定期的なボンベの交換や輸送に手間とコストがかかる。特に、今後需要の増大が見込まれる離島や山間部など高齢者比率の高い過疎地域においては、輸送コストとエネルギー削減、災害による供給路途絶時の安定供給の観点から、小型で安定した酸素供給が可能な装置が求められることは明らかである。

申請者らの研究グループでは、混合導電性ペロブスカイト型酸化物からなる酸素分離膜を酸素製造装置へ応用することを目指した研究開発を推進している。混合導電性ペロブスカイト型酸化物を酸素分圧の異なる 2 室の隔壁膜として使用すると、酸素分圧差を駆動力として、高酸素分圧側 (空気側) から低酸素分圧側 (酸素取り出し側) へ電気化学的に酸素が透過し、理論的には 100% の酸素選択性が達成できる。これまでも様々な組成について数多くの報告がなされている[3]にも関わらず、本材料を用いた酸素分離膜は未だ実用化には至っていない。その原因として、セラミック膜とシーリング材の熱膨張係数が適合せず、昇降温中に膜が破壊されることが挙げられる。このセラミック膜破壊現象を抑制することが、実用化に向けて不可避な課題である。

本課題では、A サイトに La および Sr を含む LSCF ペロブスカイト型酸化物と低熱膨張係数物質との混合材料を対象として、その場 X 線回折実験により昇温過程における混合物中の反応に伴う結晶構造変化を明らかにし、酸化物・混合物間相互作用について定量的に理解することを目的とする。特に、実応用条件下での反応を再現するために、これら構造変化の酸素分圧依存性を検

討した。

### 実験：

本課題では、混合導電性ペロブスカイト型酸化物の組成を  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$  (熱膨張係数 20 ppm/°C) に固定し、混合する低熱膨張係数物質を  $\text{SiO}_2$  (熱膨張係数 0.5 ppm/°C) とした。本課題での目標熱膨張係数を 14.7 ppm/°C とし、LSCF1991 に対し 9wt.% の  $\text{SiO}_2$  を混合することとした。

LSCF1991 の多結晶粉末は、各種金属硝酸塩とリンゴ酸の混合水溶液を蒸発乾固し、空气中 1050°C で 5 時間焼成することで得た。LSCF ペロブスカイト型酸化物と  $\text{SiO}_2$  を一定量比で混合したものをプレス成型 ( $\phi 10$  mm, 40 MPa) し XRD 測定用試料として用いた。XRD 測定での温度・雰囲気制御は、アントンパール社製の平板加熱ヒーター (DHS1100) を用い、カプトン膜製ドーム中に対象ガス流通させることで行った。

XRD 測定は、BL19B2 に備え付けられた Huber 社製多軸回折計を用いて実施した、X 線のエネルギーは 12.4 keV (1 Å) とし、シンチレーションカウンタにより入射角 3° で  $2\theta$  スキャン (10°-100°) することでデータを取得した。

### 結果および考察：

図 1 に条件 1 における昇温プロファイルを示す。この条件では、昇温前の LSCF1991 は立方晶ペロブスカイト型構造である。図 2 に本条件で測定した LSCF1991-9wt.% $\text{SiO}_2$  の昇温下での X 線回折パターン変化を示す。測定①の室温では立方晶ペロブスカイトのみのピークが確認でき、 $\text{SiO}_2$  に由来するピークは見られなかった。昇温にともない 500°C 以上

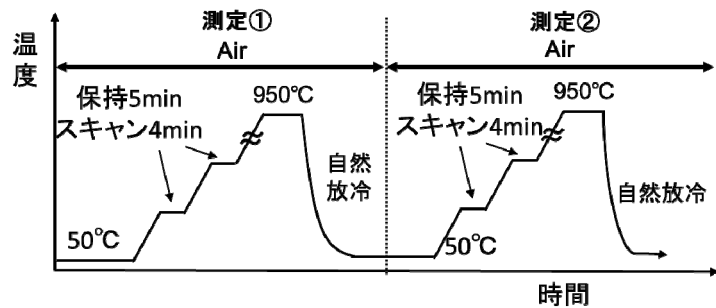


図 1. 条件 1 における昇温プロファイル

で回折パターンに変化が生じており、LSCF1991 に結晶構造変化が生じていることがわかった。これは、測定雰囲気中の酸素分圧により、LSCF1991 からの酸素脱離が生じたことによると示唆される。また、850°C 以上で  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の生成が確認されており、高温で反応生成物を生じることがわかった。測定②の室温では測定①の昇温後の回折パターンを保持しておらず、降温中に酸素収着が生じ構造変化が生じることがわかった。一方で、測定②でも測定①と同様に、500°C 以上で回折パターンに変化が生じており、LSCF1991 に結晶構造変化が生じていることがわかった。

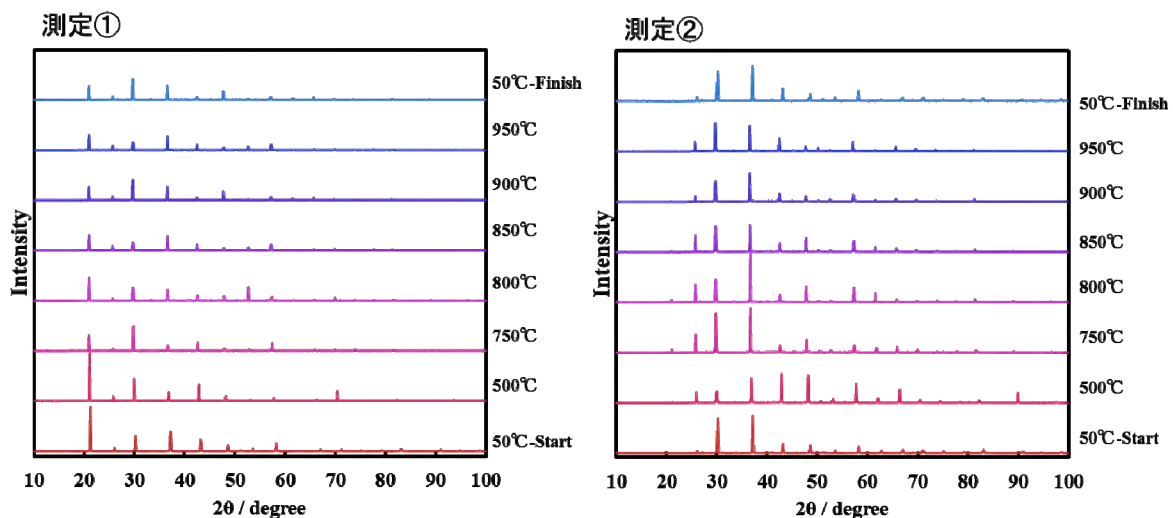


図 2. LSCF1991-9wt.% $\text{SiO}_2$  の空気流通下における昇温下での X 線回折パターン。このときの LSCF1991 は室温で立方晶ペロブスカイト型構造である。入射 X 線は 12.4 keV (1 Å) を用いた。

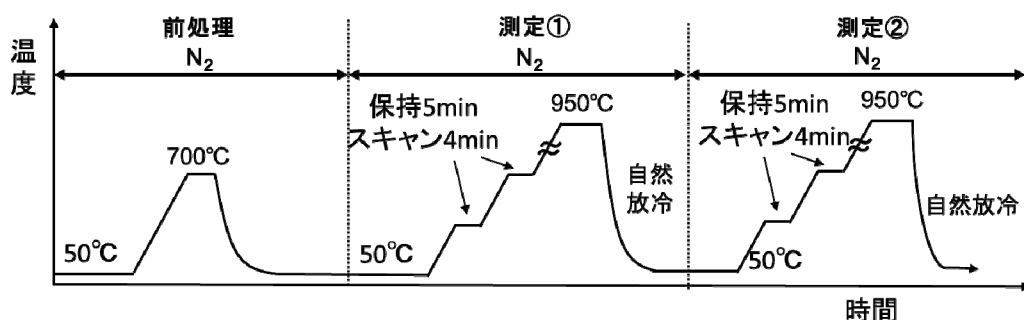


図 3. 条件 2 における昇温プロファイル

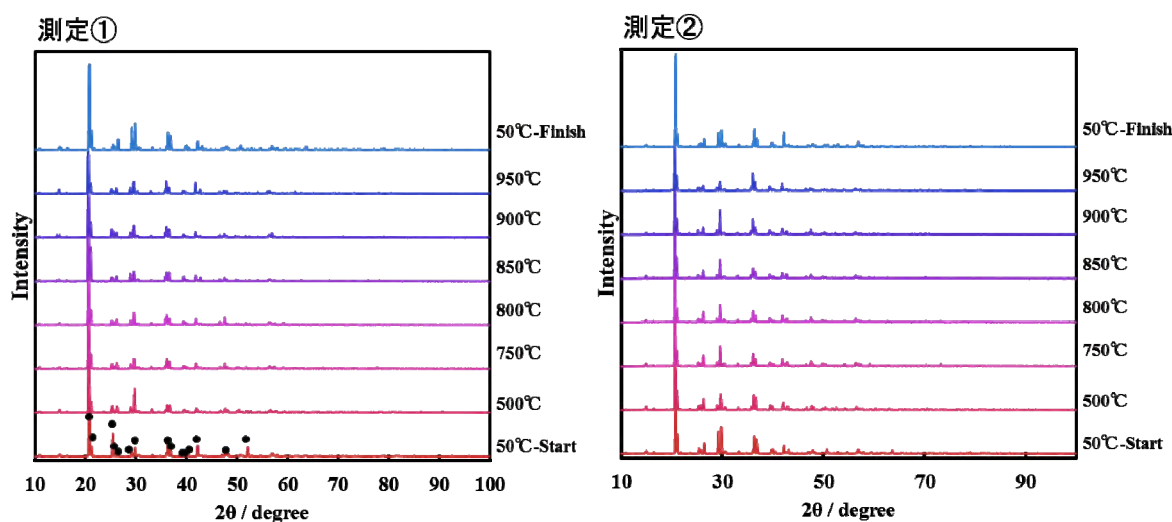


図 4. LSCF1991-9wt.%SiO<sub>2</sub> の窒素流通下における昇温下での X 線回折パターン。このときの LSCF1991 は室温でブラウンミラライト型構造である。入射 X 線は 12.4 keV (1 Å) を用いた。

図 3 に条件 2 における昇温プロファイルを示す。この条件では、LSCF1991 を立方晶ペロブスカイトからブラウンミラライト型構造へ相転移させるための前処理を実施しており、結晶構造により SiO<sub>2</sub> との反応に差が生じるか確認することを目的として実施した。

図 4 に本条件で測定した LSCF1991-9wt.%SiO<sub>2</sub> の昇温下での X 線回折パターン変化を示す。測定①の室温ではブラウンミラライトのみのピークが確認でき、SiO<sub>2</sub> に由来するピークは見られなかった。昇温にともない 500°C で回折パターンに変化が生じるが、条件 1 での測定とは異なりそれ以上ではほとんど変化しないこと、測定②の室温では測定①の昇温後の回折パターンを保持することがわかった。これは、ブラウンミラライト構造がそれ以上酸素を脱離できず、また、窒素雰囲気での測定であり酸素吸着を生じることなく構造が変化しないためであると考えられる。さらに、Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の生成も確認できず、繰り返し昇温(測定②)を実施しても回折パターンに変化は見られなかった。

#### 今後の課題：

今後、 $\theta$ -2 $\theta$  スキャンによる定量的な解析とダブルスリット光学系によるより高分解能な測定により、酸化物・添加物質二相間反応、添加物質の分解反応の進行を詳細に解析する。また、酸素分圧を制御し任意の酸素分圧下における変化を正しく追跡するために、流通ガスの酸素分圧を定量分析する必要がある。

#### 参考文献：

- [1] 慢性呼吸器疾患の患者に関するアンケート調査報告書、日本呼吸器障害者情報センター (2015)
- [2] 我が国の人口動態、厚生労働 (2015)
- [3] Y. Teraoka et al., Chemistry Letters 1743 (1985)