解 説

熱重量-示差熱分析による気相-固相反応を利用した 機能性セラミックスの開発及び評価

藤代 史

高知大学 理工学部 数学物理学科

(受取日:2018年1月25日,受理日:2018年3月15日)

Evaluation and Development of Functional Ceramics Utilizing Gas-Solid Reaction by Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis

Fumito Fujishiro

Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science and Technology, Kochi University

(Received Jan. 25, 2018; Accepted Mar. 15, 2018)

Absorption/desorption property of In-doped BaFeO_{3- δ}, which are candidates for CO₂ absorbents and oxygen storage materials, was evaluated using thermogravimetry–differential thermal analysis (TG–DTA). X-ray diffraction measurements revealed that the crystal structure changed by 10% In substitution from BaFeO_{3- δ} with ordered distribution of oxide ion vacancy to cubic perovskite structure with random arrangement of oxide ion vacancy and increase in the average valence of Fe ions. From TG–DTA under CO₂ flow, it was found that the CO₂ absorption property could be controlled by the substitution, indicating that CO₂ absorption property would be tunable to required operating condition. Oxygen desorption behaviour of perovskite BaFe_{1-x}In_xO_{3- δ} was evaluated using TG–DTA under various oxygen partial pressures and iodometry. It was found that the amount of oxygen desorption improved by the substitution, which could be attributed to the random distribution of oxide ion vacancy in the lattice. Keywords: In-doped BaFeO_{3- δ}, CO₂ absorbents, Oxygen storage materials, Thermogravimetry–differential thermal analysis

1. はじめに

機能性セラミックスとは、物質(主に酸化物)の光学的、 電気的、磁気的、化学的特性などを利用したセラミックス のことであり、蛍光体や電池材料、各種センサー等に応用 されている。この中で、気相-固相反応を利用した機能性セ ラミックスは物質の化学的特性を利用しており、高い反応 選択性や反応の可逆性等の利点から注目されている。固体 が気相中のガスと反応する際には必ず重量変化が生じるた め、その変化量の定量による化学反応の推定、重量変化の 温度依存性や経時変化を解析する平衡論・速度論的評価は、 このような機能性セラミックスの特性を明らかにする上で 非常に重要である。このことはまさに熱重量-示差熱分析

(Thermogravimetry-differential thermal analysis: TG-DTA) に合致した事象であり、化学熱力学の基礎から材料科学ま での幅広い知見が得られる研究の好例の一つである。本稿 では、TG-DTA による気相-固相反応を利用した機能性セ ラミックスの開発及び評価について紹介する。

CO₂吸収セラミックス: 固溶体合成による CO₂吸収特性の制御

2.1 はじめに

二酸化炭素(CO₂)等の温室効果ガスの排出量削減は地

球環境保全における緊急課題の一つであり、工場や発電所 等の排出ガスから CO2のみを選択的に分離・回収する技術 が検討されている。また、燃料電池発電システムにおいて 発電に必要な水素を都市ガスから生成する際に、反応生成 物の一つとして CO₂が生成・排出されるため,この CO₂を 分離できれば水素生成効率の向上が期待される。このよう に混合ガスから CO2のみを選択的に分離・回収する技術の 確立は、エネルギー・環境分野で克服すべき重要な課題の 一つである。これまでに CO₂の分離・回収技術として、物 理吸着法、化学反応法及び高分子膜分離法などが検討され ている。中でも化学反応法は、化学反応を利用して気相中 の CO₂を固体や液体に取り込む方法であり、CO₂に対する 選択性が高いことや化学反応が可逆的であれば材料を再利 用できること等の観点から注目を集めている。1-3)また,化 学反応を利用する場合,反応場の温度や CO2 分圧 P(CO2) により反応の向き(吸収 or 放出)が決まるため、材料の物 性を制御できればオンサイトで材料を使用できる利点があ る。

これまでに $Li_4SiO_4^{460}$ や $Na_2ZrO_3^{7-90}$ 等のセラミックスが 可逆的かつ多量の CO_2 吸収/放出反応を示すと報告されて きた。これらのセラミックスでは、物質中のアルカリ金属 が炭酸塩を生成することで CO_2 吸収を実現している。筆者 はこれまでに、より安価で入手しやすいユビキタス元素よ りなる単相 $Ba_2Fe_2O_5$ について、本物質が CO_2 との間で可逆 的な反応を示すこと,¹⁰⁾ この反応は拡散律速モデルで説明 可能であり,実用的な $P(CO_2)$ (0.02~0.1 bar)の下でも CO_2 吸収反応を示すこと¹¹⁾を明らかにしてきた。これらの成果 については,本誌 Vol.40, No.1 の特集解説記事として紹介 した。¹²⁾ここでは $Ba_2Fe_2O_5$ について,固溶体を合成するこ とで CO_2 吸収特性を制御した試みについて紹介する。

Ba₂**Fe**₂**O**₅はCO₂との間で以下の式で表される可逆的な反応を示す。

$$Ba_2Fe_2O_5 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + BaFe_2O_4 \tag{1}$$

この反応が左から右へ進行する場合が CO2吸収, その逆反 応が CO2放出に対応する。この反応の自発的な向きを決め る反応 Gibbs エネルギーは,反応に関わる各化学種の熱力 学パラメータにより決定されるため,反応の向きが逆転す る温度は反応式が与えられると一意的に決まってしまう。 また,最大 CO2吸収量も材料の式量をもとに計算されるの で反応式が与えられれば決定される。この研究では, Ba2Fe2O5と同様に室温で酸素欠損が規則配列した構造を持 ち,約 900 ℃ で欠損配列が不規則な構造へと相転移する Ba2In2O5 との間で固溶体 Ba2(Fe1-xInx)2O5 の合成を試み, CO2 吸収特性が制御可能か否かを調査した。¹³⁾

2.2 実験方法

Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ は固相反応法により合成した。原料試薬 は BaCO₃ (99.9%), Fe₂O₃ (99.99%)及び In₂O₃ (99.9%)であり, BaCO₃ と In₂O₃ は吸着した水などの不純物を取り除くため 150 °C で乾燥させた後に秤量を行った。所望の化学量論比 になるよう秤量した試薬を、メノウ乳鉢を用いてエタノー ル中で混合した後、150 MPa で加圧型成しペレットを作製 した。空気中、1000 °C で 12 時間仮焼し、その後、粉砕し て再び 150 MPa で加圧型成し、N₂気流中、1200 °C で 12 時 間本焼成を行った。合成後の試料と CO₂吸収/放出反応後 の試料は、粉末 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) (RINT2200, リガク、CuKa: 40 kV-40 mA) により同定を行った。CO₂吸 収特性は、CO₂及び N₂気流中(~300 mL/min) での TG–DTA (TG-DTA2000, マックサイエンス) により評価した。

2.3 結果および考察

Fig.1に Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅の XRD パターンを示す。エンド メンバーである Ba₂Fe₂O₅ と Ba₂In₂O₅ は, それぞれ単斜晶系 空間 群 $P2_1/c$ (no. 14)^{14,15)} と直方晶系空間 群 *Icmm* (no. 74)¹⁶⁾ を仮定することで全てのピークに指数付けが可能で あったため、単相試料であることが分かった。挿入図に格 子定数計算に用いたピークを示す。固溶体にすると回折パ ターンのピーク数が減少し、結晶構造の対称性が向上した 立方晶ペロブスカイト構造(空間群 $Pm\bar{3}m$, no. 221) にな ることが判明した。また、回折パターンから算出したモル 体積は、In 濃度 x の増加とともに線形に増加して Vegard 則 を示したことから、In は Fe サイトにランダムに固溶して いると考えられる。なお、Fe³⁺、In³⁺のイオン半径(6 配位) は、それぞれ 0.785 Å と 0.940 Å である。¹⁷⁾

固溶体 Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ でも CO₂ との間で可逆的な反応を 示すか否かを調査するため、以下のような実験を行った。 まず、TG 装置内に試料をセットし、N₂ 気流中で 1000 °C まで昇温する。その後、CO₂ 気流へと切り替えて、CO₂ と の反応による重量増加の経時変化を観測した。反応が飽和 したところで測定をやめ、試料を回収し XRD により反応 生成物の同定を行った。次に、この回収した試料粉末を再 び TG 装置内にセットし、CO₂ 気流中で 1000 °C まで昇温し た後、N₂ 気流に切り替えて脱ガスによる重量減少を観測し た。重量変化が観測されなくなったところで試料を回収し、 その試料粉末の結晶構造を XRD により同定した。



Fig.1 XRD patterns of $Ba_2(Fe_{1-x}In_x)_2O_5$. In the insets, the peaks used to calculate the lattice parameters are shown for (a) $Ba_2Fe_2O_5$ and for (b) $Ba_2In_2O_5$, respectively.



Fig.2 Weight variations of (a) $Ba_2(Fe_{0.5}In_{0.5})_2O_5$ under CO_2 flow and (b) reaction product of $Ba_2(Fe_{0.5}In_{0.5})_2O_5$ and CO_2 under N_2 flow. The XRD pattern obtained after CO_2 absorption is shown in the inset of (a). XRD patterns of the as-prepared specimen and the specimen after CO_2 desorption are shown in the inset of (b). The peaks denoted by the open and closed diamonds are due to $BaCO_3$ and In_2O_3 , while the peaks denoted by the triangle represent $BaFe_2O_4$, respectively.

Fig.2 に Ba₂(Fe_{0.5}In_{0.5})₂O₅ に対して行った結果を示す。 **Fig.2(a)**は CO₂吸収に, **Fig.2(b)**は CO₂放出にそれぞれ対応 する。挿入図には各 TG 測定終了後に回収した試料の XRD パターンを示す。**Fig.2(a)**の挿入図に示すように, CO₂吸収 後の XRD パターンより, Ba₂(Fe_{0.5}In_{0.5})₂O₅は CO₂ と反応し, BaCO₃(\Diamond), BaFe₂O₄(\bigtriangledown)及び In₂O₃(\blacklozenge)の混合物になること が分かった。また, CO₂放出後の試料は元のペロブスカイ ト相であることが確認された(挿入図 Fig.2(b))。このこと から固溶体にしても CO₂との間で可逆的な反応を示し,そ の反応は以下の式で表されることが分かった。

$$Ba_{2}(Fe_{1-x}In_{x})_{2}O_{5} + (1+x)CO_{2} \rightleftharpoons (1+x)BaCO_{3} + (1-x)BaFe_{2}O_{4} + xIn_{2}O_{3}$$
(2)

(2)式をもとに本反応の重量変化の飽和値 Δw_{sat} (最大 CO₂ 吸収量)を計算すると、CO₂ 吸収時では $\Delta w_{sat} = 12.6$ %、CO₂ 放出時では $\Delta w_{sat} = -11.2$ %となり、Fig.2 に示す実験結果と 一致した。また、この式より In 濃度 x が増加すると、最大 CO₂ 吸収量が増加することが分かる。このことは、Fe (55.845)より原子量の大きい In (114.82)を固溶しているにも かかわらず、Ba₂In₂O₅ (x = 1.0) 1 mol に対し、2 mol の CO₂ が反応するためであり、即ち、

 $Ba_2In_2O_5 + 2CO_2 \rightleftharpoons 2BaCO_3 + In_2O_3 \tag{3}$

が生じるからである。13)

Fig.3 に Ba₂(Fe_{1-r}In_r)₂O₅の CO₂気流中での走査型 TG 測定 (昇温速度:10°C/min)の結果を示す。昇温とともにCO₂ との反応による重量増加が 450 ℃ 付近から観測され、約 800 ℃ でその増加傾向に変化が現れた。さらに温度が上昇 すると、それぞれ矢印で示した温度で重量変化が減少に転 じた。この測定範囲(≤1200 °C)では、Ba₂In₂O₅が重量減 少を示さなかったため,1300 ℃ で再度焼成した試料を用意 して 1300 ℃ まで TG 測定を行ったところ,挿入図に示す ように、約1210 ℃ で重量減少へと転じる温度が観測され た。また, 固溶体では In 濃度に依らずほぼ一定で約 1050 ℃ であった。Ba₂Fe₂O₅では約 1100 ℃ で重量減少が観測され たため、固溶体化により CO2放出温度を低温化させること に成功した。材料を再利用する場合には反応後の粉末から CO,を脱離させる必要があるが、この CO, 放出温度((2)式の 反応が与えられた P(CO₂)下で平衡になる温度)は, P(CO₂) の低下とともに Ba₂Fe₂O₅では低温側へシフトするので,¹¹⁾ 実用的にはBa₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅でもCO₂吸収後の粉末を空気中 (P(CO₂)~4×10⁻⁴ bar)で加熱すれば, 500-600 °C 程度で CO₂ の回収が可能になることが期待できる。



Fig.3 Weight variations of $Ba_2(Fe_{1-x}In_x)_2O_5$ under CO_2 flow. Temperatures at which the weight decrease due to CO_2 desorption occurred are denoted by the arrow. In the inset, the weight variation of $Ba_2In_2O_5$ sintered at 1300 °C is shown up to 1300 °C.

3.酸素貯蔵物質: 欠損配列の不規則化と酸素放出特性の向上

3.1 はじめに

遷移金属を含むある種の複合酸化物は、物質周りの酸素 分圧 P(O₂)の変化や温度変化により遷移金属イオンの価数 変化 (redox 反応) を利用した酸素の吸収/放出が可能であ る。このような機能性セラミックスは酸素貯蔵物質とよば れ,自動車の三元触媒に用いられている CeO₂-ZrO₂ 固溶体 などに見られる触媒作用や,¹⁸⁻¹⁹) 水から酸素を還元脱離し て水素を生成する物質変換²⁰⁾ などのエネルギー・環境分野 での応用が検討されており,本誌でも BaLnMn₂O_{5+∂} (Ln: ランタノイド)の酸素吸収放出反応の熱力学についての解 説が寄稿されている。²¹⁾ これらの材料による酸素の吸収放 出反応では,特定サイトの酸素が遷移金属イオンの酸化還 元に応答して出入りし,また,吸収/放出の各状態におい て酸素量に対応した異なる結晶構造を有する特徴がある。 即ち,遷移金属イオンの redox 反応と結晶構造変化が同時 に起きていることになる。

筆者らは前章でも述べたように、酸素欠損配列が規則的 な単斜晶 Ba₂Fe₂O₅のFe サイトに In を部分置換することで、 酸素欠損が不規則に配列した立方晶ペロブスカイト構造 BaFe1-xInxO3-6 (この章では、ペロブスカイト構造の一般式 ABO_3 にならって"BaFe_{1-x}In_xO_{3- δ}"と表記する)になることを 見いだしてきた。本物質は電子(ホール)-酸化物イオン 混合導電性を示し、^{22,23)}また、高温下で酸素欠損配列の不 規則化を保ったまま可逆的な酸素の出入りを示す。24)加え て, Fig.4 に示すように,本物質は異なる P(O₂)下で焼成す ると, XRD では同一の結晶構造と同定できるが, 試料中に 含まれる酸素量 3-δ は大きく異なる試料が得られる (under O_2 flow: 2.84, under N_2 flow: 2.47)。また, これに伴って 格子定数も P(O₂)の低下とともに a = 4.018 Å (O₂ flow)から a = 4.116 Å (N₂ flow)へ還元膨張を示す。つまり、本系は結 晶内での酸化物イオンの拡散が速く、結晶構造を保ったま まで格子中に含むことができる酸素量に大きな幅があり, 遷移金属イオンの redox 反応の際に結晶構造変化を伴わな い新たな酸素貯蔵特性を有すると予想される。ここでは、 BaFe1---InrO3-の酸素放出特性について, XRD, TG-DTA 及 びヨウ素滴定により調査した結果²⁵⁾を紹介する。



Fig.4 XRD patterns of $BaFe_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ sintered under O_2 flow and N_2 flow. The peak denoted by the triangle represents orthorhombic $BaFe_2O_4$.

3.2 実験方法

この研究では、B サイトカチオンの原料試薬として硝酸 塩 (Fe(NO₃)₃·9H₂O, In(NO₃)₃·3H₂O)を使用し、全ての金属 イオンを水溶液にすることにより、組成制御性・均質性に 優れたペチーニ法²⁰⁾を用いて BaFe_{1-x}In_xO_{3- δ}の合成を行っ た。なお、硝酸塩は強熱減量法による純度計算を行った後 に秤量した。BaCO₃は秤量した後、希硝酸中にクエン酸と ともに溶解させ、硝酸塩はクエン酸とともに水に溶解させ た。得られた金属イオン水溶液をトールビーカーに入れ混 合し、さらにエチレングリコールを加えて加熱した。縮退 重合反応後に得られた前駆体を大気中で 700 ℃、3 時間の 条件で煆焼した。得られた粉末は、150 MPa で加圧型成し ペレットにして、空気中、1000 ℃ で12 時間仮焼した。そ の後、粉砕して再び 150 MPa で加圧型成して空気中で 1200 ℃、12 時間の本焼成を行った。酸素放出特性の評価は、空 気中での TG-DTA (昇温速度:10 ℃/min)により行った。 測定は室温から 700 ℃ の間で 3 サイクル実施し、2、3 サイ クル目の結果の再現性を確認して、2 サイクル目のデータ を実験結果として採用した。

3.3 結果および考察

Fig.5に BaFe_{1-x}In_xO_{3-δ} (0.0 ≤ x ≤ 0.5)の XRD パターンを示す。 **Fig.1** で示した N₂ 雰囲気下で焼成した試料と同様に, In を 置換した系では立方晶ペロブスカイト構造を有することが 分かった。他方, x = 0.0 の試料では,主な結晶相は単斜晶 Ba₂Fe₂O₅ として同定可能だが,六方晶 BaFeO_{3-δ}²⁷⁾も第二相 として現れることが分かった (BaFe₂O₄相も観測されたが, この相は x = 0.1 の試料でも観測されており,これは試料合 成時のわずかな組成ムラによると考えられる)。Ba-Fe-O 系 の三元化合物では, 0.0 ≤ δ ≤ 0.5 の範囲内に不定比性を持つ 複数の相が報告されており, それらの相では Fe の一部が Fe⁴⁺として存在している。²⁸⁻³⁰⁾ つまり,空気中での焼成に より試料中にわずかに Fe⁴⁺ができたため, Fe³⁺の化合物で ある Ba₂Fe₂O₅に加え Fe⁴⁺を含む BaFeO_{3-δ}も合成されたと考 えられる。しかしながら, ヨウ素滴定の結果からこの試料

(x = 0.0)のFeの平均価数が3+であること(Fig.6 を参照) 及び回折線のピーク強度から予想されるこの相の割合が単 斜晶相に比して十分に少ないことから、本試料を単斜晶 Ba₂Fe₂O₅として酸素放出特性の評価を行った。また、回折 線より算出したモル体積がIn置換量xの増加とともに線形 に増加したため、前章のN₂雰囲気下で焼成した試料と同様 に、空気中で焼成した試料でもInはFeサイトにランダム に置換されていると考えられる。



Fig.5 XRD patterns of $BaFe_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ ($0.0 \le x \le 0.5$) prepared in air. The peaks denoted by the circle are due to monoclinic $Ba_2Fe_2O_5$, while the peaks denoted by the triangle and diamond represent orthorhombic $BaFe_2O_4$ and hexagonal $BaFeO_{3-\delta}$, respectively. The patterns with x = 0.1 - 0.5 can be indexed as a cubic perovskite structure.

合成した試料中に含まれる酸素量 $3-\delta$ を決定するため, 得られた試料に対しヨウ素滴定を行った。滴定の結果から Fe の平均価数 V_{Fe} を算出し,その V_{Fe} の値から(4)式で表さ れる電気的中性条件,

$$2 + (1 - x)V_{\rm Fe} + 3x - 2(3 - \delta) = 0 \tag{4}$$

を用いて 3- δ の値を求めた。ここで Fe イオンを除く各イオンは、 Ba^{2+} , In^{3+} , O^{2-} として計算した。



Fig.6 (a) Average valence of Fe ions, V_{Fe} , and (b) oxygen content $3-\delta$ for $\text{BaFe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ (0.0 $\leq x \leq 0.5$), determined by iodometry.

Fig.6 に V_{Fe} と 3- δ の値を In 置換量 x に対してプロットした。この図より, Ba₂Fe₂O₅ (x = 0.0)に対し In が 10%程度置換されるだけで V_{Fe} の値が 3+から 3.35+に増加することが分かった。これは XRD の結果から分かった酸素欠損配列の不規則化を伴って立方晶に構造変化したことと対応しており、ペロブスカイト構造 ABO_3 の B サイトカチオンの価数が通常4価であること(こでAサイトはBa²⁺のようなアルカリ土類金属とする)に起因していると考えられる。また、In を含む試料(0.1 ≤ x ≤ 0.5)では、 V_{Fe} がほぼ一定の値(~3.4+)になることから、Fe の価数は構造的な要因で決まると推測される。これに対し、3- δ の値は x の増加とともに減少したが、これはFe^{3.4+}よりも価数の小さいIn³⁺の含有量が増え、B サイトカチオンの平均的な価数が低下したためである。



Fig.7 Weight variation Δw of BaFe_{0.9}In_{0.1}O_{3- $\delta}$ with heating rate of 10 °C/min. The DTA curve is shown in the inset. The solid and dotted curves represent results obtained during heating and cooling processes, respectively.}

Fig.7に空気中での BaFe_{0.9}In_{0.1}O₃₋₆ (x = 0.1)の TG-DTA の 結果を示す。昇温及び降温測定の結果は、それぞれ実線と 点線で示されており,昇降温の1サイクルで可逆的な重量 変化を示すことが分かった。昇温時に約150℃と400℃付 近に二つの急な重量減少が観測され、また、これらに対応 する温度で、それぞれ吸熱ピークが DTA 曲線上に観測され た(挿入図)。これまでの研究で、N2雰囲気下で焼成した BaFe_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ}の TG-MS の結果より、この物質は 200 ℃ と 600 ℃ で重量減少を示し、低温での重量減少は水(H₂O, m/z = 18)の脱離, 高温は酸素(O₂, m/z = 32)の脱離によるこ とが明らかになっている。²⁴⁾このことを考慮すると, Fig.7 の重量減少を示した温度のうち、低温側は水の脱離(@150 ℃)と考えられる。しかしながら、高温側は既報の酸素の脱 離温度よりも 200 ℃ 程度低い。そこでこの温度での重量減 少が酸素放出によるものなのかを検証するため、種々の P(O₂)下での走査型 TG 測定を実施した。



Fig.8 Weight variation Δw of BaFe_{0.9}In_{0.1}O_{3- δ} under (a) O₂ flow, (b) air flow, and (c) N₂ flow. The DTA curves obtained for each measurement are shown in the inset. *P*(O₂) at the measurements, monitored by zirconia O₂ sensor, are listed in the figure.

Fig.8 に BaFe_{0.9}In_{0.1}O_{3- δ}に対して行った結果を示す。実験 は、空気中で焼成した as-prepared の試料を TG 装置にセッ トして、種々のガス流下で昇温測定を 1 回行った。いずれ の雰囲気下でも二段階の重量減少が観測された。挿入図に 示した高温側の重量減少に対応する吸熱ピークより、 $P(O_2)$ の低下とともにその温度が低温側へシフトしていることが 分かった。試料から酸素の会合脱離が生じるならば、その 反応は Kröger-Vink notation³¹⁾を用いて以下の式で表される。

$$0_0^x \rightleftharpoons V_0^0 + 1/2 \, 0_2 + 2e' \tag{5}$$

ある温度の下では、雰囲気中の P(O₂)を低下させて気相中 の酸素の化学ポテンシャルを減らすと、固体中の酸素の化 学ポテンシャルも減る方向に動く(Le Chatelier の原理)。

つまり,気相中の P(O₂)を低下させれば,より低温から酸素が抜けることになる。Fig.8(a)-(c)の挿入図を比較すると, P(O₂)の低下とともに矢印で示した吸熱ピークの温度も低

下したため、本物質が示す約 400 °C での重量減少は、結晶 格子からの酸素の脱離によるものと結論付けられる。そこ で 400 °C での Δw の値を酸素放出による重量変化 Δw_{ox} の原 点として、その温度変化を評価した。

Fig.9にBaFe_{1-x}In_xO_{3- δ} (0.0 \leq x \leq 0.5)の空気中でのTG測定 の結果から算出した $\Delta w_{ox}(T)$ を示す。いずれの組成において も、ほぼ同じ温度から酸素放出による重量減少を示すこと が分かった。



Fig.9 Oxygen desorption $\Delta w_{ox}(T)$ estimated by the TG data of BaFe_{1-x}In_xO_{3- $\delta}$} under air flow. The temperature dependence of normalized average valence of Fe ions, $V_{Fe'}(T)$, is shown in the inset.

酸素放出は Fe の還元に起因するので、 $\Delta w_{ox}(T)$ から Fe の 価数の温度変化 $V_{Fe}(T)$ を算出することが可能であり、(4)式 で示した電荷補償の式より、 $V_{Fe}(T)$ は以下のように表される。

$$V_{\rm Fe}(T) = \frac{1}{1-x} \{-2 - 3x + 2(3 - \delta)_T\}$$
(6)

ここで($3-\delta$)_Tは任意の温度 T での試料の酸素量であり、ヨ ウ素滴定より求まる酸素量($3-\delta$)と $\Delta w_{ox}(T)$ から次式を用い て算出される。

$$(3-\delta)_T = (3-\delta) + \frac{M_s}{M_0} \Delta w_{\text{ox}}(T)$$
⁽⁷⁾

ここで *M*_s, *M*_oは, それぞれ試料と酸素原子のモル質量である。(7)式を(6)式に代入すると,

$$V_{\rm Fe}(T) = \frac{1}{1-x} \{ -2 - 3x + 2((3-\delta) + \frac{M_{\rm s}}{M_{\rm 0}} \Delta w_{\rm ox}(T))$$
(8)

となる。400 °C での V_{Fe} の値を1に規格化(V_{Fe} '(T) = $V_{Fe}(T) / V_{Fe}(400 °C)$)して Fe の還元挙動を比較した結果を Fig.9 の挿 入図に示す。In 置換試料の曲線は置換量 x によらず同じ傾 向を示し,同じ温度で比べると立方晶($x \neq 0.0$)の方が単斜晶 (x = 0.0)よりも Fe の価数の減少量が大きいことが分かる。 これは In 置換による酸素欠損配列の不規則化により結晶 格子内での酸素拡散が容易になり、その結果、酸素放出量 が増加したためと推測される。また、試料中の In 量が変化 しても酸素欠損配列のランダムネスは大きく変化しないた め, $x \neq 0.0$ の試料は同様な Fe の還元傾向を示したと考えら れる。

次に、一式量当たりの酸素放出量 $\Delta\delta$ を評価するため、(9) 式により $\Delta\delta$ を算出した。

$$\Delta \delta = (3 - \delta) - (3 - \delta)_T = -\frac{M_s}{M_0} \Delta w_{\text{ox}}(T)$$
(9)

ヨウ素滴定より求まる試料中の酸素量3-δに対して,700 ℃ での Δδ の値を Fig.10 に示す。この図より,試料中の酸素 量が多いほど放出される酸素量が大きくなり,特に,ペロ

Netsu Sokutei 45 (2) 2018

ブスカイト相では両者に線形の関係があることが分かる。 挿入図にはFe1個当たりの酸素放出量 $\Delta \delta / (1-x)$ をIn置換量 xに対してプロットした。Fe1個当たりの酸素放出量は,In 置換による結晶構造の変化により約3倍に増加し,0.1 $\leq x \leq$ 0.5の試料ではほぼ一定である。この変化はFig.6(a)に示し たFeの平均価数のIn置換量に対する変化と一致しており, また,Fig.9の挿入図に示したFeの還元挙動の分類とも同 様な傾向を示す。このことから、本物質の酸素放出特性に ついて,試料当たりの放出量は酸素量 $3-\delta$ によって決まる が、Fe1個当たりの放出量はFeの価数の大小に依存し、そ の放出のし易さは結晶構造の違い、言い換えると酸素欠損 配列の規則・不規則性に起因すると解釈できる。



Fig.10 Amount of the oxygen desorption $\Delta\delta$ at 700 °C as a function of $3-\delta$ in BaFe_{1-x}In_xO_{3-\delta}. In the inset, the value of the $\Delta\delta$ per Fe content 1-x, $\Delta\delta/(1-x)$, is plotted as a function of In³⁺ content x.

4. おわりに

本稿では TG-DTA による気相-固相反応を利用した機 能セラミックスの特性評価について紹介した。まず、固溶 体合成による Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅の CO₂ 吸収特性の制御につい ては、固溶体化により最大 CO2 吸収量や CO2 放出温度とい った特性がある程度制御可能であることを示した。本物質 を応用する上で、反応速度解析による反応メカニズムの解 明,種々のP(CO₂)下での反応特性や実用環境下に存在する CO2 以外のガス(H2O, H2等)に対する化学的安定性の評価 などが必要不可欠であり, それらについては現在調査中で ある。また,空気中で焼成した BaFe_{1-x}In_xO_{3-ð}は,これまで の酸素貯蔵物質とは異なり、酸素放出前後での結晶構造変 化を示さない新しいタイプの材料である。本物質の酸素貯 蔵特性を決める不規則な酸素欠損配列は, B サイトカチオ ンのランダムネスに起因すると考えられるため, Fe サイト への置換元素を他の元素に置き換えても同様な特性が発現 する可能性がある。応用に向けた本物質の酸素貯蔵特性に 対する反応速度解析やサイクル特性等の評価に加え、更な る酸素貯蔵物質の開発にも、今後、力を注いでいきたい。

謝 辞

本研究は,筆者が日本大学文理学部在職中にはじめた研 究に端を発しており,在職中から離職後の現在に至るまで 常に有益な助言をいただいた日本大学・橋本拓也教授に深 く御礼申し上げる。また,ここで紹介した研究は,高知大 学理学部(現理工学部)での筆者の研究室の学生,中澤佑紀 氏,井崎美菜子氏との共同研究の成果である。彼らの献身 的な実験及びデータ整理に感謝します。

文 献

- 1) L. M. P. Romero and H. Pfeiffer, *Chem. Lett.* **37**, 862-863 (2008).
- Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, and K. Oh-ishi, *Chem. Lett.* **39**, 966-967 (2010).
- I. Yanase, H. Otsuka, and H. Kobayashi, J. Ceram. Soc. Jpn. 119, 933-938 (2011).
- 4) T. Okumura, Y. Matsukura, K. Gotou, and K. Oh-ishi, J. Ceram. Soc. Jpn. 116, 1283-1288 (2008).
- 5) S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, M. Yashima, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* **94**, 134-139 (2017).
- S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, and T. Hashimoto, *Mater: Res. Bull.* 97, 56-60 (2018).
- I. A. Corte, E. F. Israel, and H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* 112, 6520-6525 (2008).
- L. Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, J. Solid State Chem. 204, 298-304 (2013).
- D. B. Jiménez, M. A. E. Bretado, D. L. Gutiérrez, J. M. S. Gutiérrez, A. L. Ortiz, and V. Collins-Martínez, *Int. Hydorg. Energy* 38, 2557-2564 (2013).
- 10) F. Fujishiro, K. Fukasawa, and T. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc. 94, 3675-3678 (2011).
- 11) F. Fujishiro, Y. Kojima, and T. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc. **95**, 3634-3637 (2012).
- 12) 藤代 史, 熱測定 40, 10-16 (2013).
- 13) F. Fujishiro and Y. Nakazawa, J. Am. Ceram. Soc. 97, 3034-3036 (2014).
- 14) X. D. Zou, S. Hovmöller, and M. Parras, *Acta Cryst.* A49, 27-35 (1993).
- 15) O. Clemens, M. Gröting, R. Witte, J. M. Perez-Mato, C. Loho, F. J. Berry, R. Kruk, K. S. Knight, A. J. Wright, H. Hahn, and P. R. Slater, *Inorg. Chem.* 53, 5911-5921 (2014).
- 16) P. Berastegui, S. Hull, F. J. G. Gracia, and S. G. Eriksson, J. Solid State Chem. 164, 119-130 (2002).
- 17) R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751-767 (1976).
- 18) J. Kašpar, P. Fornasiero, and N. Hickey, *Catal. Today* **77**, 419-449 (2003).
- K. Beppu, S. Hosokawa, T. Shibano, A. Demizu, K. Kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura, and T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 14107-14113 (2017).
- T. Motohashi, M. Kimura, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, J. George, and R. Dronskowski, *Chem. Mat.* 28, 4409-4414 (2016).
- 21) 本橋 輝樹, 熱測定 44, 9-13 (2017).
- 22) F. Fujishiro, Mater. Chem. Phys. 153, 5-8 (2015).
- 23) C. Sasaoka and F. Fujishiro, *Solid State Ionics* **309**, 118-122 (2017).
- 24) F. Fujishiro, D. Kadota, and T. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc. 99, 1866-1869 (2016).
- 25) F. Fujishiro, M. Izaki, and T. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc., doi: 10.1111/jace.15329 (2017).
- 26) M. P. Pechini, U.S. Patent, no. 3,330,697 (1967).
- 27) A. J. Jacobson, Acta Cryst. B32, 1087-1090 (1976).
- M. Parras, M. Vallet-Regi, and J. M. González-Calbet, J. Solid State Chem. 83, 121-131 (1989).
- 29) J. M. González-Calbet, M. Parras, and M. Vallet-Regi, J. Solid State Chem. 86, 149-159 (1990).
- 30) J. L. Delattre, A. M. Stacy, and T. Siegrist, J. Solid State Chem. 177, 928-935 (2004).
- 31) F. A. Kröger and H. J. Vink, *Solid State Phys.* **3**, 307-435 (1956).



藤代 史 Fumito Fujishiro E-mail: f.fujishiro@kochi-u.ac.jp