

解 説

## ITG の応用：ランタンクロマイト系酸化物における 欠陥化学平衡と物質輸送特性

酒井夏子

(受取日：1999年4月10日，受理日：1999年5月21日)

### Application of Isothermal Thermogravimetry: Effect of Defect Chemistry on Transport Properties in Lanthanum Chromites

Natsuko Sakai

(Received April 10, 1999, Accepted May 21, 1999)

The application of isothermal thermogravimetry (ITG) was introduced as a powerful technique for the case of the determination of oxide ion vacancy concentration in perovskite-type lanthanum chromites,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ . The defect equilibrium was discussed by using both ideal and regular solution models, and it was rather well explained by using regular solution model. The obtained data of defect concentration were very useful to investigate the diffusion mechanism of oxide ion and vacancies in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ . The oxygen vacancy diffusion coefficient ( $D_v$ ) of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  is constant at  $T = 1273$  K and it does not depend on the oxygen vacancy concentration ( $\delta$ ). This fact makes it possible to explain the electrochemical oxygen permeation mechanism through a  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  dense plate in which the surface reaction of oxygen is considered to be the rate determining step.

#### 1. はじめに — ITG について

本稿は熱重量測定(TG)についての解説である。しかし一般的な熱分析機器を用いて昇降温状態における重量変化を測定するTG (Dynamic thermogravimetry)ではなく、一定温度・雰囲気中で平衡にある試料の重量を測定するTGを紹介する。これは等温熱重量測定(Isothermal thermogravimetryあるいはStatic thermogravimetry)とよばれる

もので、本稿ではITGと略すことにする。ITGは金属のガス腐食や酸化還元および固体の熱分解・揮発現象の反応機構を求めるのに有用な手段であるが<sup>1)</sup>近年のDynamic TGの性能向上と、定速昇温法による様々な反応解析手法の開発<sup>2)</sup>などにより、ITGを用いなくとも反応機構の解明が可能になってきたため、近年は熱分析の手法としてほとんど用いられていないのが現状である。

しかし、近年特に電子材料などで注目されているペロブスカイト、スピネル、パイロクロアなどの複合酸化物にお

いては、全く別の視点からITGが非常に有用な手段であることが古くから認識されている。ITGを用いると、酸化物中に生じる点欠陥(特に酸素空孔, 格子間金属イオンなど)の種類および絶対量を温度および圧力の関数として求めることができる。これらは物質の電気的性質や拡散に直接関連する非常に重要なものであり、材料の性能や耐久性を評価する為に不可欠である。実際ITGはBa<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>などの超電導物質<sup>3)</sup>や巨大磁気抵抗をしめす(La, Sr)MnO<sub>3+δ</sub>など<sup>4,6)</sup>電子・イオン伝導性酸化物を対象として、主に固体化学に携わる研究者によって進められている物性測定の一つである。本稿では、混合伝導性複合酸化物であるランタンクロマイトについて、ITGが果たしている重要な役割および筆者らが進めている研究の紹介を行う。

2. ITGによるランタンクロマイトの欠陥平衡の研究

表記の研究は現在東北大学科学計測研究所の河村・水崎らによって精力的に進められている。Fig.1にKawamuraら<sup>7)</sup>が構築した測定装置の概略図を示す。試料は天秤に接続された系の中に設置される。試料周辺は電気炉でT=873~1473 Kの高温に保たれるため、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)管を接続している。酸素分圧は、系内にAr-O<sub>2</sub>, CO-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oなどの混合ガスを流すことによってコントロールし、入口と出口にある酸素センサーで分圧をモニターする。高精度天秤の出力は電気炉の温度のみならず、設置場所の湿度やガスの流束に大きく影響されるので、測定条件の厳密な管理と装置の較正が必要である。この装置でΔm/m<sub>0</sub> ≈ 10<sup>-5</sup>程度のわずかな重量変化を測定することができる。

尾沼はこの装置を用いてカルシウム置換ランタンクロマ

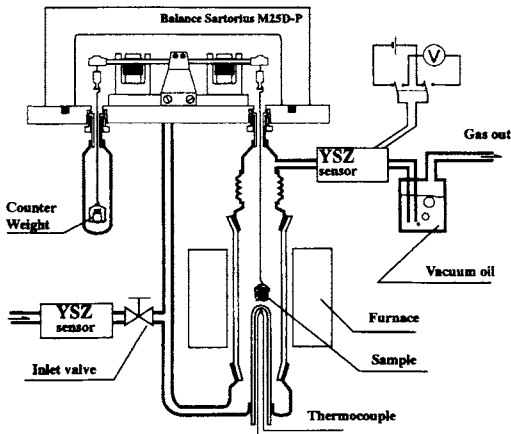
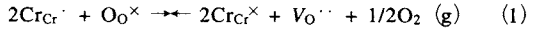


Fig.1 Schematic view of experimental apparatus for determination of oxygen vacancy content in La<sub>1-x</sub>Ca<sub>2</sub>CrO<sub>3-δ</sub> by using ITG. <sup>6)</sup>

イト (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>2</sub>CrO<sub>3-δ</sub>) の酸素欠損量(δ)測定を行った<sup>8)</sup>。Fig.2にその実験結果の一部を示す。ランタンクロマイト(LaCrO<sub>3</sub>)は絶縁体であるが、La<sup>3+</sup>をCa<sup>2+</sup>で置換すると同量のCr<sup>3+</sup>がCr<sup>4+</sup>になってホール(正孔)のキャリアとして働くことにより電子伝導性が発現する。しかし、酸素分圧p(O<sub>2</sub>)を下げていくとCr<sup>4+</sup>は再びCr<sup>3+</sup>に還元され、同時に電気的中性条件を満たすため酸素空孔が生じる。



この欠陥平衡はKröger-Vinkの表記によるもので、Cr<sub>Cr</sub><sup>·</sup>は格子中のCr<sup>4+</sup>イオン、O<sub>o</sub><sup>×</sup>は酸化物イオン、Cr<sub>Cr</sub><sup>×</sup>はCr<sup>3+</sup>イオン、V<sub>o</sub><sup>··</sup>は酸素空孔を表す。Fig.2からわかるように、酸素分圧が小さくなるほど、酸素空孔の総量=酸素欠損量(δ)は増加する。同じ酸素分圧で比較すると、カルシウム置換量が多い試料ほど、欠損量も大きくなっている。

反応(1)の平衡式は以下のように表される。

$$K = p(O_2)^{1/2} \cdot \frac{(1-x+2\delta)^2\delta}{(x-2\delta)^2(3-2\delta)} \cdot \frac{\gamma_1^2\gamma_4}{\gamma_2^2\gamma_3} \quad (2)$$

ここでKは平衡定数、xはカルシウム置換量、γ<sub>1</sub>, γ<sub>2</sub>, γ<sub>3</sub>, γ<sub>4</sub>はそれぞれCr<sub>Cr</sub><sup>×</sup>, Cr<sub>Cr</sub><sup>·</sup>, O<sub>o</sub><sup>×</sup>, V<sub>o</sub><sup>··</sup>の活量係数である。式中の活量係数の項(γ<sub>1</sub><sup>2</sup>γ<sub>4</sub>/γ<sub>2</sub><sup>2</sup>γ<sub>3</sub>)は各イオンおよび空孔の相互作用を表すものであり、理想溶液近似ではイオンや空孔の濃度変化に依存せず一定である。

ランタンクロマイトの欠陥平衡については、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub><sup>9)</sup> およびLaCr<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>10)</sup> について同

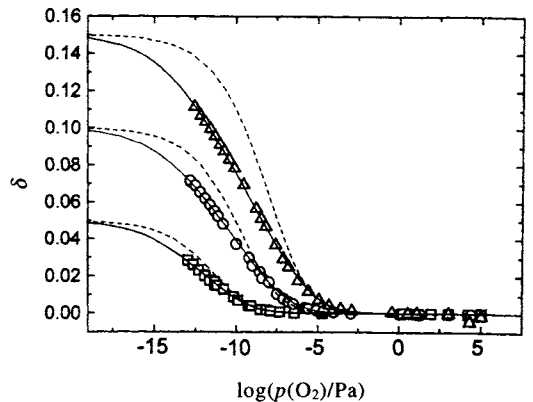


Fig.2 Oxygen vacancy content (δ) in La<sub>1-x</sub>Ca<sub>2</sub>CrO<sub>3-δ</sub> at T = 1273 K as a function of oxygen partial pressure<sup>7)</sup>: ITG data □ x = 0.1, ○ x = 0.2, △ x = 0.3, - - - - fitting curves by ideal solution model, — fitting curves by regular solution model.

様にITGを用いた研究・解析が行われている。また、電気伝導度の酸素分圧依存性を用いて解析した例も見られる<sup>11)</sup>。第一近似として実験値を理想溶液近似 ( $\gamma_1^2\gamma_4/\gamma_2^2\gamma_3 = \text{一定}$ ) で(2)式にフィッティングさせている文献が多いが、Fig.2中に破線で示したように、実際には低酸素分圧側でのずれが大きく、十分な近似とはいえない。前述の尾沼は、 $H_{ex} = RT(\delta\gamma_2^2\gamma_3/\gamma_1^2\gamma_4)$  が $\delta$ に対して一定ではなく、直線的な依存が得られることから、理想溶液でなく正則溶液近似が適当であると結論づけている。活量係数の項の濃度依存性を考慮してフィッティングさせた値はFig.2中に実線で表されているが、実験値と全酸素分圧領域で良い一致を示している。この精密な取り扱いが、後に重要な役割を果たすことになる。

### 3. 欠陥平衡が輸送性質に及ぼす影響

前項で紹介したランタンクロマイトの欠陥量および欠陥平衡のデータは、電子・ホール、およびイオンの輸送特性に重要な関係をもつ。例えば、Nernst-Einsteinの法則を適用することにより、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ のホール伝導度 $\sigma_h$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) および酸化物イオン伝導度 $\sigma_{\text{O}_2}$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) は以下のように決定される。

$$\sigma_h = \frac{F^2(x-2\delta)^2D_h}{RTV_m} \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{O}_2} = \frac{4F^2(3-\delta)fD^*_\text{O}}{RTV_m} \quad (4)$$

$$\text{or } \sigma_{\text{O}_2} = \frac{4F^2\delta D_V}{RTV_m} \quad (4')$$

ここで、 $F$ はファラデー定数 ( $\text{C mol}^{-1}$ )、 $D_h$ 、 $D_V$ はそれぞれホール、酸素空孔の拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )、 $D^*_\text{O}$ は酸化物イオンの同位体拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )、 $f$ は相関係数(格子の種類によって決まっており、ペロブスカイトでは約0.69の値をとる)、 $R$ は気体定数 ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )、 $T$ は絶対温度(K)、 $V_m$ はモル体積 ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )である。(3)、(4)式から、伝導度は酸素欠損量 $\delta$ とカルシウム置換量 $x$ によって決まるキャリア濃度と、各キャリアの拡散係数によって決まることわかる。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ をはじめアルカリ土類金属等を置換したランタンクロマイトは、常にホール伝導度がイオン伝導度よりも数桁大きいので、通常の電気伝導度測定ではイオン伝導度の絶対値を直接測ることができない。しかし、(4)式を使えば、イオン伝導度の大きさや輸率について推算することが可能になる。

また $\delta$ をITGで精確に求めることにより、拡散係数および拡散機構についても重要な知見を得ることができる。酸

化物イオン伝導を議論する場合、酸化物イオンは酸素空孔を介して移動すると考えられるため、酸化物イオンの流速 $j_{\text{O}_2}$ と酸素空孔 $j_{\text{VO}}$ の流速は向きが正反対で同じ大きさをもつと考えられる。

すなわち(4)と(4')は等価であり、よって

$$f(3-\delta)D^*_\text{O} = \delta D_V \quad (5)$$

の関係が成立する。

温度を一定としたときに、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ の酸化物イオン拡散係数 $D^*_\text{O}$ は酸化物イオンの量(3- $\delta$ )に対して大きな依存性をもつ。これは固体内の酸化物イオンが濃厚溶液と同じ状態にあることを示唆している。一方、空孔濃度は酸化物イオン濃度に比べ遙かに小さいので、希薄溶液近似により空孔拡散係数 $D_V$ は $\delta$ の量に依らずほぼ一定という仮定が可能であり、実験でも確かめられている例がある<sup>12)</sup>。そのためイオン伝導度を取り扱った文献においては、推算の難しい $D^*_\text{O}$ の代わりに $D_V$ を用いた(4')式を使って議論されることが一般的である。

しかし、実際に実験法の工夫などにより、酸化物イオン伝導が中心的役割を果たす種々の物質輸送現象が研究対象になると、上述の仮定の詳細な検証が必要とされるようになってきた。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ の酸素欠損量は $x = 0.3$ の組成で最大 $\delta = 0.15$ まで達し、相対濃度で5%強になるので、果たして希薄溶液近似が適用できるのかという問題が生じる。もし酸素空孔同士の相互作用が起こると、 $D_V$ はもはや一定ではなく、欠陥量が増えると減少する傾向が出るであろう。

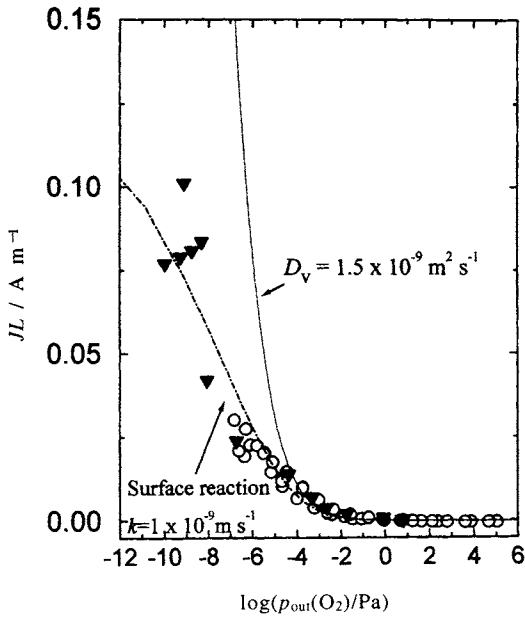
実際に筆者らが携わる $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ の酸素透過率測定の研究については、この影響を直接検証せざるを得ない状況になった。この酸素透過とは普通の気体の透過とは違い、固体内におけるホールと酸化物イオンの双方向拡散により、完全緻密体であっても酸素が透過する現象のことである。近年酸素分離膜やメンブレンリアクターとしての応用が注目されている性質である。酸素分圧勾配下に厚み $L$ の $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 緻密体をおいた場合の酸素透過流速を酸化物イオン電流密度 $J_{\text{O}_2}$  ( $\text{A m}^{-1}$ )として表すと、酸化物イオン伝導が律速となるので以下のように表される<sup>13)</sup>。

$$J_{\text{O}_2} = \frac{1}{4FL} \int_{\mu_{\text{O}_2}(z=L)}^{\mu_{\text{O}_2}(z=0)} \sigma_{\text{O}_2} \cdot d\mu_{\text{O}_2} \quad (8)$$

$$\text{ただし } \sigma_{\text{O}_2} = \frac{4F^2\delta D_V}{RTV_m} \quad (4')$$

ここで $\mu_{\text{O}_2}$ は酸素の化学ポテンシャルである。

実際に電子プロッキング法などの特殊な方法を使って、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ の酸素透過流速を酸素分圧の関数として測



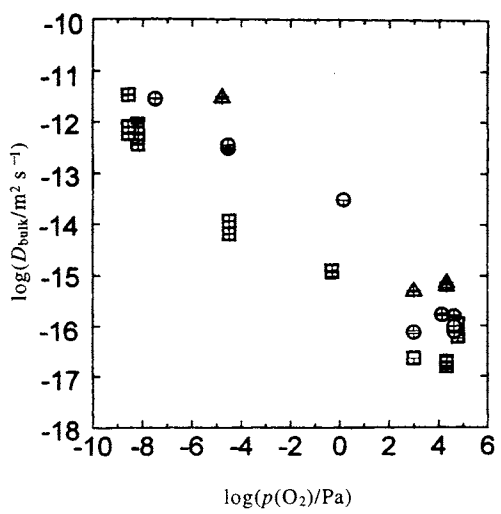
**Fig.3** Oxygen permeation flux through  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_{3-\delta}$  at  $T = 1273 \text{ K}$  as a function of oxygen partial pressure of one side. The oxygen partial pressure of the other side was fixed to  $4.5 \text{ Pa}$ .  $\circ$ ,  $\blacktriangledown$  Experimental data, — theoretical value calculated by eq.(6) with  $D_v = 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , - - - - theoretical value when the surface reaction is the rate determining step.

定した例を **Fig.3** に示す<sup>14)</sup>。(6)式によって計算された理論値は図中実線で示されるが、 $\circ$ 、 $\blacktriangledown$ で示される実測値は、酸素分圧が下がるにつれ、理論値を大きく下回っている。この現象は、カルシウム置換量の多い試料に顕著に見受けられた。この原因としては、

- (a) 実験装置によるもの。
- (b) 試料表面の変化。
- (c) 表面反応律速により、酸素透過流速が抑えられる。
- (d) 酸素欠損量 ( $\delta$ ) が大きくなるため、欠陥の相互作用により  $D_v$  が減少する

などが考えられる。(a)、(b)については、実際に実験装置を改良したり、表面を分析することによって解決できるが、(c)、(d)については実際に  $D_v$  の  $\delta$  に対する依存性を明らかにしないと結論づけることができない。ここで (5) 式の両辺の対数をとって整理すると、以下の式が得られることに注目されたい。

$$\log D^*o = \log \{\delta/(3-\delta)\} + \log D_v - \log f \quad (7)$$



**Fig.4** Tracer diffusion coefficient of oxide ion in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  at  $T = 1273 \text{ K}$  as a function of oxygen partial pressure;  $\square$   $x = 0.1$ ,  $\circ$   $x = 0.2$ ,  $\triangle$   $x = 0.3$ .

すなわち、 $\log D^*o$  vs.  $\log \{\delta/(3-\delta)\}$  のプロットを作製した時に、 $D_v$  が一定ならば傾きが1になり、 $D_v$  が  $\delta$  に対して減少すれば1よりも小さい値になる。

筆者らはこの問題を検討するため、酸素同位体 ( $^{18}\text{O}$ ) を用いて  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  の  $D^*o$  の測定を行った<sup>15)</sup>。 $\delta$  に対する依存性を調べるため、一定温度 ( $T = 1273 \text{ K}$ ) で酸素分圧を  $10^5 \text{ Pa}$  から  $10^{-10} \text{ Pa}$  まで変化させてデータを収集した。試料組成は  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  の3種類を用いた。得られたデータを **Fig.4** に示すが、これを  $\log \{\delta/(3-\delta)\}$  のプロットに直すにあたって非常に重要となるのが、第2章の (2) 式をもとにして紹介した酸素欠損量  $\delta$  の酸素分圧依存性に関する研究結果である。

**Fig.5** (a) によく用いられている理想溶液近似で計算した  $\delta$  を用いた  $\log D^*o$  vs.  $\log \{\delta/(3-\delta)\}$  プロットを示すが、各データのばらつきが大きいことがわかる。直線近似した傾きは、組成 ( $x$ ) によって  $0.7 \sim 1.0$  の範囲で変化した。この結果からは  $D_v$  の依存性について結論を出せないことはもちろん、組成依存性の説明も困難な状態であった。

**Fig.5** (b) に前述の正則溶液近似をもちいて計算した  $\delta$  を用いたプロットを示す。ばらつきが無くなって、 $\log \{\delta/(3-\delta)\} = -8 \sim -2$  の範囲で試料組成に関係なく全てのデータが傾き1の一本の直線上に乗ることがわかる。これは希薄溶液の仮定が妥当であることを示している。 $\log \{\delta/(3-\delta)\} = 0$  における切片から求めた  $D_v$  の値は  $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  で、この値は電気伝導度緩和法などから求められた値とも良い一

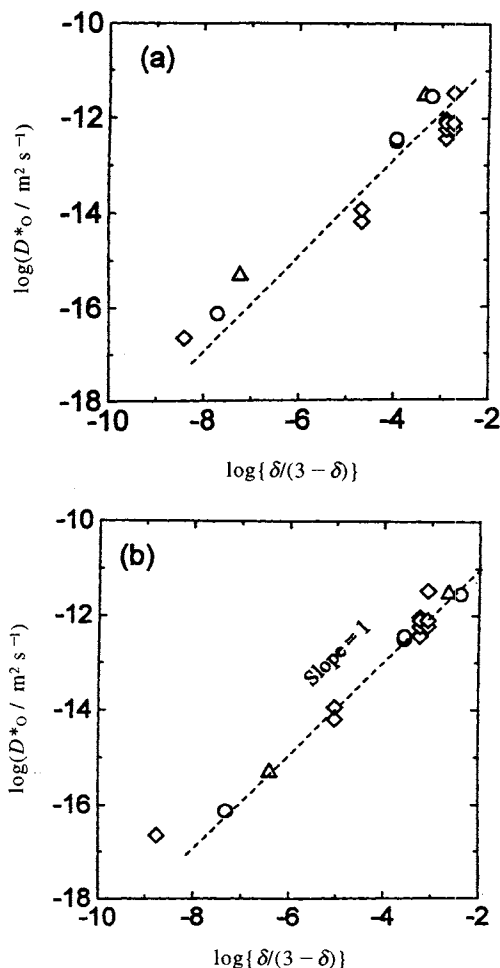


Fig.5 Tracer diffusion coefficient of oxide ion in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-s}$  at  $T = 1273 \text{ K}$  as a function of normalized oxygen vacancy concentration,  $\square x = 0.1$ ,  $\circ x = 0.2$ ,  $\triangle x = 0.3$ , (a)  $\delta$  was calculated by using ideal solution model; (b)  $\delta$  was calculated by regular solution model.

致を示した。 $\log\{\delta/(3-\delta)\} < -8$ の領域では直線からずれているが、この領域はかなり酸素分圧の高い条件にあたり、(2)式から計算される $\delta$ の値は非常に小さくなる。実際にこの条件では、表面や粒界における $\text{Cr}^{6+}$ の生成やそれに伴う金属サイトの空孔 ( $V_{\text{La}}$ ) などの生成の可能性があり、欠陥量および欠陥平衡を正確に推算することは困難である。それによる $\delta$ の量のずれが影響しているものと推測される。

よって、上記の酸素透過率の異常な挙動は、 $D_v$ の変化によるものではなく、表面反応が律速となって全体の流束が抑えられるためであることが結論づけられた。Fig.3中の破

線は表面反応の影響を考慮した計算値であり、実験値とよく一致する結果となった。精密なITGの測定および解析と、他の実験手法の組み合わせにより、技術的のみならず学問的にも有用な知見が得られた例である。

#### 4. おわりに

本稿で述べたようなITGは高度な測定技術と、長い時間がかかることなどから、過去数十年にわたる研究報告を見ても、ごくわずかの研究機関でしか行われていないのが事実である。しかし、複合酸化物の多彩な物性が注目され、それが金属の価数変化や欠陥状態に大きく関わっていることが明らかになるにつれ、ITGに新たに挑戦しようとする研究者も増えている。熱測定・熱分析の定義からは若干外れているが、非常に有用な研究手法として、関心をもって頂ければ幸甚である。

#### 文 献

- 1) 齋藤安俊, 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版, (1990) p.252.
- 2) W. W. Wendlandt, Thermal Analysis, John Wiley & Sons Inc. (1986) p.57, 他, 多くの熱分析の叢書で紹介されている.
- 3) K. Kishio, K. Suzuki, T. Hasegawa, T. Yamamoto, K. Kitazawa, and K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **82**, 192 (1989).
- 4) J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.* **83**, 52 (1989).
- 5) J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State Chem.* **110**, 109 (1994).
- 6) H. Tagawa, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Inaba, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, Solid Oxide Fuel Cell V, The Electrochemical Soc., Proceedings Volume **PV97-40** (1997), p.785.
- 7) K. Kawamura, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, *J. Electrochem. Soc.* **146**(4), 1608 (1999).
- 8) 尾沼重徳, 東北大学大学院工学研究科博士論文「固体酸化物燃料電池の材料と電極反応に関する研究」(1999).
- 9) J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, and A. Ishikawa, *Solid State Ionics* **12**, 119 (1984).
- 10) B. F. Flander-mayer, M. M. Nasrallah, D. M. Sparlin, and H. U. Anderson, *High Temp. Sci.* **20**, 259 (1985).
- 11) I. Yasuda and T. Hikita, *J. Electrochem. Soc.* **140** (6), 1699 (1993).
- 12) T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, and K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **73**, 179 (1988).

- 13) B. A. van Hassel, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, *Solid State Ioncs* **66**, 41 (1997).
- 14) N. Sakai, T. Horita, H. Yokokawa, T. Kawada, M. Dokiya, K. Hiwatashi, A. Ueno, and M. Aizawa, *J. Electrochem. Soc.* **146**(4), 97 (1999).
- 15) N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, H. Yokokawa, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **47**(1), 32 (1999).

### 要 旨

ペロブスカイト型複合酸化物である $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ の酸

素欠損量を測定する有用な手段としての定温熱重量測定法 (ITG) を紹介した。欠陥平衡を理想溶液近似モデルおよび正則溶液近似モデルで解析すると、正則溶液近似の方が実験値とよい一致を示した。得られた酸素欠損量は酸素イオンの拡散機構を論ずるのに非常に有用である。同位体を用いて測定した酸素拡散係数( $D_{O^*}$ )をITGで得られた酸素欠損量( $\delta$ )についてプロットした結果から、酸素空孔の拡散係数( $D_V$ )が $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ の組成や $\delta$ に依存せず一定の値であることが明らかになった。これにより、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 中の電気化学的酸素透過流束は、酸素イオン・ホールの双方向拡散の寄与だけではなく、表面反応が律速となって流束が抑えられることが明らかになった。