

解 説

熱分析による B-site 混合系ペロブスカイト酸化物の 合成プロセスの最適化

丹羽 栄貴
日本大学文理学部物理学科

(受取日 : 2013 年 8 月 25 日, 受理日 : 2013 年 9 月 24 日)

Optimization of Preparation Procedure of B-site Mixed Perovskite-Type Oxides by Thermal Analyses

Eiki Niwa
Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received Aug. 25, 2013; Accepted Sep. 24, 2013)

The sintering temperature dependence of the porosity, specific surface area and electrical conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, which is one of the candidate materials for solid oxide fuel cells (SOFC) cathodes, prepared by Pechini method has been investigated. From a comparison of the sintering property, specific surface area and electrical conductivity with those of specimens prepared by other preparation methods, it has been revealed that the Pechini method and co-precipitation (CP) route are the most suitable methods for the preparation of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic for SOFC cathode. The superior properties of the specimens prepared by the Pechini method and CP route can be attributed to the homogeneous cation distribution in the precursor, resulting in lower temperature required for sintering, at which the abnormal grain growth does not occur and a homogeneous grain size can be obtained.

Keywords: SOFC cathode, Perovskite-type oxide, Thermogravimetry, Sintering property, Specific surface area, Electrical conductivity



丹羽 栄貴
Eiki Niwa
E-mail: e-niwa@phys.chs.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

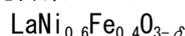
現在、地球温暖化がより深刻化する中、CO₂やNO_xなど温室効果ガスを排出しないクリーンな発電方法への注目が集まっている。特に、日本では2011年の東日本大震災による福島原子力発電所の事故により、新たな発電技術の確立は急務である。その中の一つとして、電解質に酸化物イオン伝導体を用いた酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) がある。日本では、2011年11月より家庭用コージェネレーション型 SOFC のリース販売が開始された。¹⁾ また、自動車業界でも、現在1台1億円とも言われている燃料電池車を500万円程度に引き下げ、2015年を目途に発売予定であることが注目されている。²⁾ しかしながら、SOFCは、長期的安定性の向上やコストカット、コンパクト化など、未だ他の発電方法との優位性を見出すには課題が山積している。

課題の一つとして、電極材料、特にカソード (空気極) 材料の性能向上が望まれている。カソード材料の問題点として、他の構成材料に比べ SOFC の発電密度の損失要因となるオーム抵抗と反応過電圧が高いことが挙げられる。まず、カソード材料に求められる条件を以下に示す。

- ・酸化物型燃料電池作動条件下での高い熱力学的安定性
- ・電解質材料との界面での高い化学的安定性
- ・電解質材料と近い熱膨張率
- ・高い電子/酸化物イオン導電性
- ・酸素に対する高い触媒活性
- ・高温下でも焼結し難く、多孔質維持であること

これらを満たす酸化物として、ABO₃型のペロブスカイト型酸化物があり、実際の SOFC カソード材料でも、La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (LSM) や La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) などのペロブスカイト構造を有する酸化物が多く採用されている。組成に着目すると、La³⁺サイトに Sr²⁺イオンを固溶したサンプルが使用されている。これは Sr 固溶はホール密度と酸素欠損量を増加させる効果があるためであり、SOFC カソード材料の電気化学的性能を上げる手法として広く行われている。しかし、Sr イオンは最も代表的な電解質材料イットリア安定化ジルコニア (YSZ, (Y₂O₃)_{1-x}(ZrO₂)_x) と反応しやすく、SOFC 作動条件下で電解質/カソード電極界面で SrZrO₃ が生成してしまい、酸化物イオンの輸送量が減少してしまうという問題点がある。他にも、Sr イオンは反応活性が高く、気相の CO₂ や H₂O と反応し、炭酸塩や水酸化物が生成しやすいことも挙げられ、これらの酸化物は、長期的安定性に難があることが知られている。

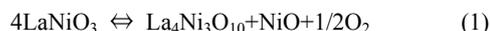
2. B-site 混合系ペロブスカイト酸化物



1999年、千葉らは Sr フリーで LSM や LSCF などに匹敵する電気伝導率を持つ LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} を提案した。³⁾ LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} は、歪んだペロブスカイト構造を有し、代表的な電解質材料である YSZ との熱力学的両立性が高い酸化物である。⁴⁻¹²⁾ La_{0.99}Ni_{0.59}Fe_{0.41}O₃ と YSZ では 1300 °C 以上で La₂Zr₂O₇ が生成してしまうものの、1200 °C 以下では界面での反応がないと報告されている。^{9,10)} それに対し、同じカソード候補材料の一つである La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ では 1050 °C で SrZrO₃ や La₂Zr₂O₇ が生成してしまう。^{11,12)}

LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} の空気中での導電率の組成依存性を Fig.1 に示す。Fe rich なサンプルは Ni 量増大と共に導電率が増加する。これは、LaFeO₃ の Fe サイトに Ni イオンを固溶するにしたがって、結晶構造の対称性が向上し、ホールの易動度とキャリア密度が増加するからである。^{13,14)} しかしな

がら、 $x \leq 0.3$ では、安定性や焼結性の低下に伴い Ni 量上昇と共に導電率が低下する。^{3,15)} Ni 量の増加に伴って LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} の熱力学的安定性が低下する原因は、Ni の価数に起因する。LaNiO₃ はペロブスカイト構造内で Ni の価数が +3 価でなければならないが、定常状態では Ni³⁺ より Ni²⁺ が安定である。温度上昇による Ni イオンの還元は、(1) に示すように LaNiO₃ を La₄Ni₃O₁₀ や NiO など Ni の価数が +3 価より低い酸化物へ分解してしまう。



逆に、熱力学的安定性の低い LaNiO₃ 側から考えると、Ni サイトに Fe を固溶することで熱力学的安定性が向上する。これは Ni イオンが還元されたとき、電荷補償により Fe イオンの価数が +4 価寄りになり、B-site の平均価数を +3 価に保とうとするためである。

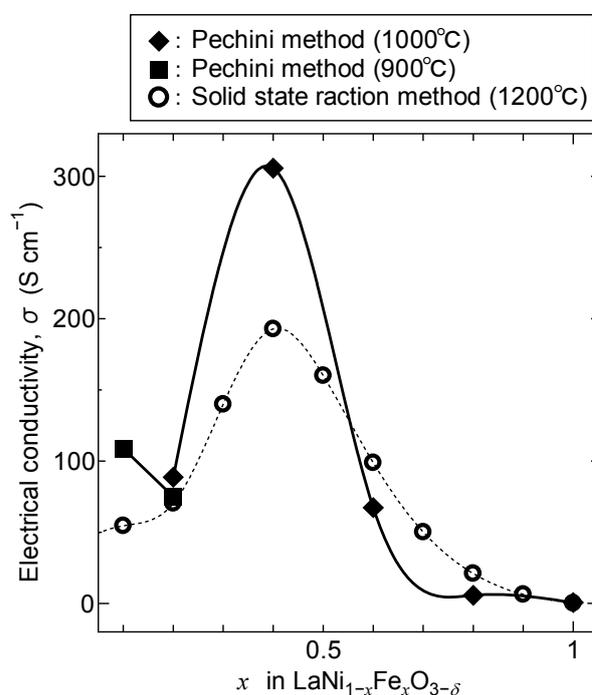


Fig.1 Compositional dependence of electrical conductivity of LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} in air prepared with Pechini and solid state reaction method. The number which is shown in parentheses is sintering temperature.

以上に示したように、安定性・焼結性・電気伝導性の観点から、LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} の中でカソード材料として最も良い組成は、LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} であると示されている。^{3,13-20)} また、LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} は、室温から SOFC 運転作動温度まで構造相転移がないことも電気化学デバイスへの応用を考慮する際の利点の一つである。^{6,15)} 一方、Fe rich なサンプルは、斜方晶から菱面体晶への 1 次相転移がある。相転移温度で熱膨張以外の急な膨張が発生し、熱サイクルにより SOFC の破損や破壊の可能性がある。言い換えると、LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} は Fe rich なサンプルに比べ、熱機械的な安定性も高いとも言える。

3. SOFC カソード材料の電気伝導性と焼結性

先ほど箇条書きしたように、SOFC カソード材料では、高い導電率だけでなく、高温下での多孔質維持も大事な因

子となる。通常の場合、材料の焼結密度が高い方が、導電パスが増加するため、導電率が向上する。しかしながら、カソード材料の場合、気相の酸素を酸化物イオンとして固体内に取り込み、電解質へと輸送する働きが必要であり、比表面積を稼ぐために、ある程度の物理的空隙が必要となる。例えば、カソードの導電率を高くするために、材料の密度を高くすると、比表面積は減少し、酸素との反応場が減少することとなり、SOFC カソード性能としては下がってしまう可能性がある。本研究では、このトレード・オフの関係にあるカソード材料の電気伝導性と焼結性の関係について調査し、新たな SOFC カソード評価方法の確立を試みた。LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} の焼結温度を変えて、様々な密度の焼結体を作製、これらの試料の焼結性の評価と導電率測定を行った。また LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} は様々な液相法で作製されている。^{16,17)} 本研究で採用したペチーニ法 (Pechini method)²¹⁾ と、先行研究で行われたグリシン硝酸塩法 (Glycine-nitrate (GN) method)、クエン酸ゲル化法 (Gel-citrate (GC) complexation route)、共沈法 (Co-precipitation (CP) route)、クエン酸ゲル燃焼法 (Citric-gel (CG) combustion synthesis route)、及び、尿素燃焼法 (Urea combustion synthesis route) との比較も行い、作製方法による違いやどの作製方法が焼結性や電気伝導性において優れたサンプルが作製できるのか評価も行った。

焼結性の評価方法として最もシンプルな方法は、アルキメデス法や乾式密度計などの密度測定である。しかし、焼結密度は細孔の形状や分散具合を測定できておらず、正確に焼結性を評価できていない (後述で詳しく解説する)。また、電子顕微鏡やプローブ顕微鏡などにより観察するという方法もあるが、これらの方法は観察した部分の局所的な情報しか得られないだけでなく、二次元の投影的形状しか観察できず、三次元的な形状は特殊な方法を使用しないと測定することができないという問題点がある。本研究では SOFC 電極材料の焼結性の評価方法として、密度測定の他にガス吸着法による比表面積測定を行い、どちらが電極材料の焼結性評価法として適切かについても評価した。

4. 実験方法

4.1 試料作製方法

本研究では、LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} をペチーニ法にて作製を行い、原料は La₂O₃ を希硝酸に溶解した溶液と Fe(NO₃)₃·9H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O の水溶液を用いた。¹³⁻¹⁵⁾ これらを混合し、クエン酸およびエチレングリコールを加えて加熱した。溶媒を蒸発させた後、発火して得た前駆体を 750 °C で仮焼きした。この仮焼粉を静水圧プレスで 200 MPa 加圧し、直径と高さが各々 5 mm と 11-12 mm の円柱状に成型した。プレス成型後、900 °C から 1300 °C まで 100 °C おきに焼結温度を変えた 5 種類の焼結体を作製した。先行研究にて実施された他の液相法の手順に関しては、文献を参照されたい。^{16,17)}

また、ペチーニ法での前駆体の生成メカニズムを明らかにするために、Fe(NO₃)₃·9H₂O と Ni(NO₃)₂·6H₂O にクエン酸を添加した水溶液の熱重量測定 (TG8120, リガク製) を行った。混合液にエチレングリコールを添加した溶液と無添加の溶液を用意し、熱重量挙動の違いを調査した。測定雰囲気は空气中、走査速度は 5 °C min⁻¹ で実施した。

4.2 キャラクターゼーション

得られた焼結体を用いて SOFC カソード材料の物性評価を行った。試料を乳鉢で粉碎し、粉末化したものの X 線回折測定により、第 2 相の生成の有無を確認した。さらに、焼結体の

重さとサイズから焼結密度及び気孔率を算出した。計算に必要な LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} の理想密度は、式量と X 線回折パターンにより求めたモル体積から 7.020 g cm⁻³ と求められた。¹⁵⁾ 焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) により、焼結状態を観察した。得られた SEM 画像から平均粒径を求めた。また、比表面積を BET 吸着等温式解析 (BELSORP-nimi II, 日本ベル製) により求めた。吸着ガスは N₂、測定温度は 77.4 K である。吸着平衡時間は 300 秒、N₂ 分子 1 個当たりの吸着断面積は 0.162 nm² とした。導電率測定は直流 4 端子を用いて測定した。電極には白金ペースト及び白金線を用いた。これら測定から得られた結果から、LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} の焼結密度、気孔率、導電率の焼成温度依存性を評価し、作製方法による違い等を検討した。

5. 結果と考察

5.1 X 線回折測定

Fig.2 にペチーニ法を用いて作製した LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} の X 線回折パターンの焼成温度依存性を示す。750 °C 仮焼きのサンプルは、全てのピークが菱面体晶 (R3c(No.167)) で指数付けが可能であった。1300 °C 焼成ではペロブスカイト構造のピークの他に、NiO のピークが観察された。高温焼成によりペロブスカイト構造内の Ni³⁺ が還元され、その一部が NiO として析出したと考えられる。1000 °C から 1200 °C 焼成のサンプルは、2θ = 42 ° 付近に NiO のメインピークが微小ながら観察された。少量の NiO は析出していると考えられるが、導電率測定に影響のないレベルであると考え、900 °C から 1200 °C で焼成したサンプルを用いてカソード材料評価を行った。

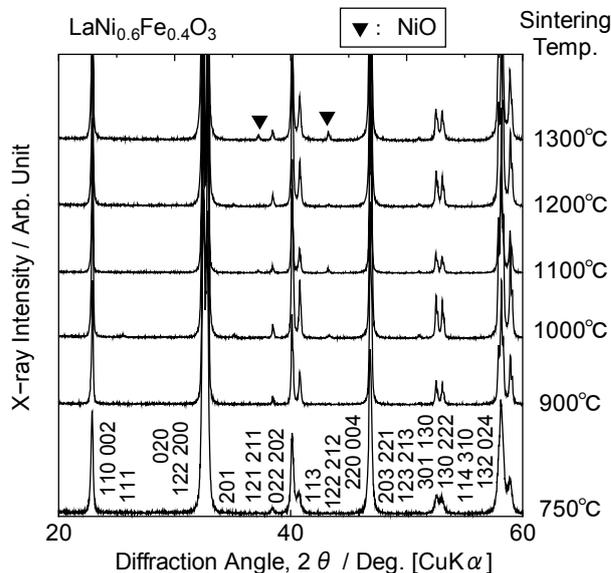


Fig.2 XRD patterns of LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} sintered at various temperatures in air. ▼ exhibits the peak of NiO.

5.2 SEM 観察と密度測定による焼結性の評価

Fig.3 に焼結体の破断面の SEM 画像の焼成温度依存性を示す。焼成温度が上がるにつれて、焼結が進行することで粒径が大きくなっており、細孔容積が減少していることが観察された。ペチーニ法で作製した LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} は、細孔が均一に分布していることから、カソード材料として利用の際に要求される高い導電率と広い表面積を持った焼結体が作製できていることが期待される。

これらの画像から一次粒径を算出し、焼成温度と粒径の関係を Fig.4 に示した。さらに、焼結体のサイズと重さから算出した焼結密度との関係も同じグラフに示した。これらの結果から、密度は焼結温度に依存しており、粒成長を温度によって制御可能であることが分かった。SOFC カソード材料としては、焼結密度 70 %程度が適当である^{11, 15)}とされているが、このグラフから適当な焼きつけ温度は、1050 °Cから 1100 °C程度であると示唆される。

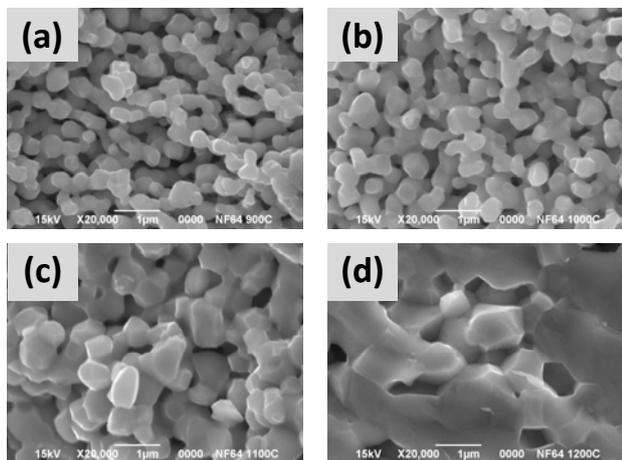


Fig.3 SEM image of fracture cross-section of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ with Pechini method sintered at (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C and (d) 1200 °C.

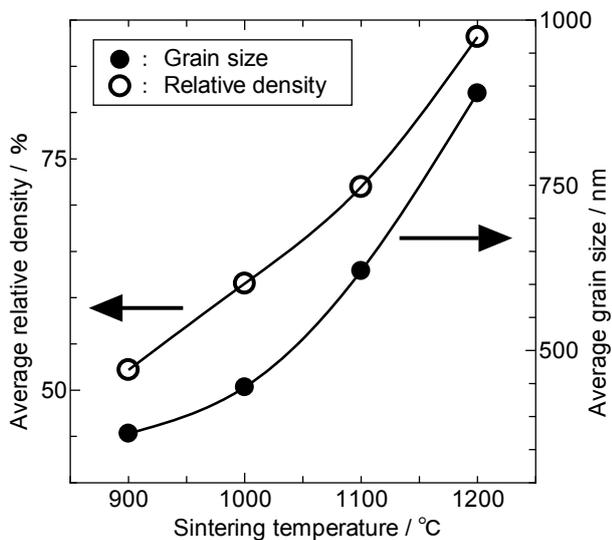


Fig.4 Sintering temperature dependence of average grain size and relative density of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ with Pechini method.

Fig.5 に気孔率の焼成温度依存性を示す。また、Bevilacqua らによって報告されたグリシン硝酸塩法 (GN process)、クエン酸ゲル化法 (GC complexation)、共沈法 (CP route)¹⁶⁾と Basu らによりグリシンと尿素での燃焼法 (CG and Urea combustion)¹⁷⁾を用いて作製された $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ の気孔率も同一のグラフに示した。このグラフから、作製方法によって、密度が大きく変化することが分かる。また、各焼成温度で比較した際に密な焼結体を作製可能な方法は、ペチーニ法と共沈法であることが分かり、この 2 つの方法が有用性の高い作製方法であると考えられる。

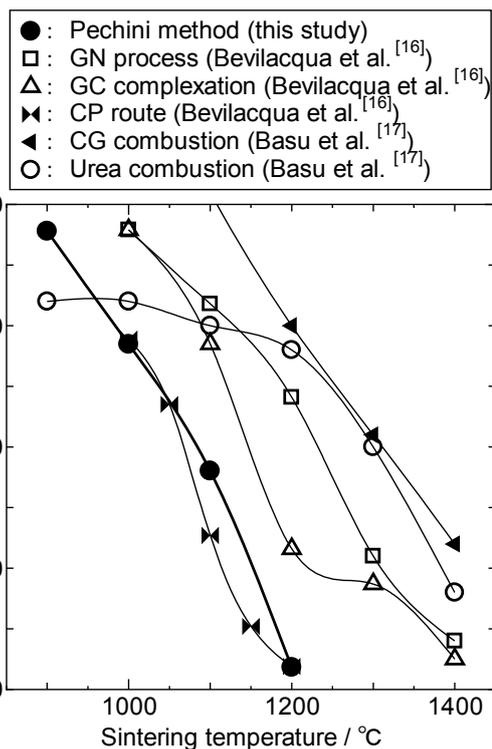


Fig.5 Sintering temperature dependence of porosity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ with various solution mixing method.

5.3 BET 吸着等温式解析による比表面積の算出

比表面積の算出には BET 法を用いて行った。²²⁾BET 法とは、マクロポアと呼ばれる 50nm 以上の細孔が存在する粉体や焼結体などの吸着媒に、吸着質となる不活性ガスを Fig.6 のように物理吸着させ、吸着ガス 1 個の占有面積と固体表面に直接吸着しているガス(単分子層)の全分子数を掛け算することで表面積を算出する方法である。吸着質として一般的には、窒素、アルゴン、クリプトンなどが使用される。BET の式を(2)に示す。

$$\frac{P}{V(P^{\circ}-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P^{\circ}} \quad (2)$$

ここで、 P, V は各平衡圧での圧力と体積、 V_m は単分子層吸着量、 P° は吸着質の飽和蒸気圧、 C は吸着エネルギーに関する定数である。実際の測定は、吸着媒となるサンプルを試験管の中に入れ、試験管の中に徐々に不活性ガスを導入させていき、試験管内の不活性ガスの圧力と吸着した不活性ガス吸着量から単分子層吸着量を算出する。BET 式では、単分子層ではない第 2 層以上に積層したガスの吸着エネルギーは、単分子層と吸着媒との吸着エネルギーに比べ無視できるほど小さいと仮定することで単分子層吸着量を算出している。

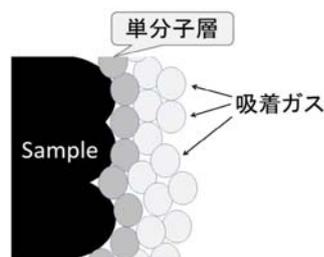


Fig.6 Schematic of physical adsorption of inert gases to adsorbent.

Fig.7 に各焼成温度で作製した $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ の焼結体の吸着/脱着等温線を示す。各々、吸着等温線は黒塗り、脱着等温線を白抜ききのシンボルで示した。全ての焼成温度の吸着等温線と脱着等温線がほぼ一致していることから、 N_2 ガスと $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ との相互作用は物理吸着のみであることが分かった。よって、これらの等温線を用いて、BET 法を用いた比表面積算出が可能であることが示された。

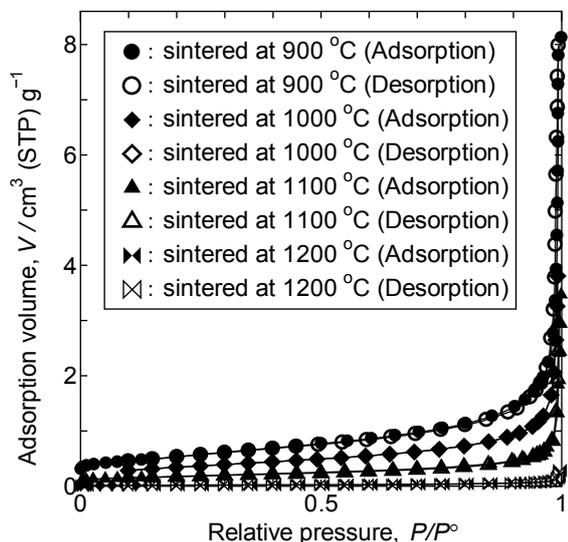


Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms for $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramics prepared with Pechini method at various sintering temperatures.

Fig.8 に $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ の BET プロットを示す。これは、先ほどの Fig.7 の結果から BET 式を用いて、単分子層吸着量を算出するために行った操作である。BET 式の左辺と相対圧力の関係をプロットし、線形近似することで傾きが $(C-1)/C V_m$ で切片が $1/C V_m$ の直線が得られる。傾きと切片の値を連立させて解くことで単分子層吸着量を算出することができる。

単分子層吸着量から $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ の比表面積を求めた結果を Fig.9 に示す。比較のため、他の方法で作製した焼結体の比表面積もプロットした。密度だけでなく、比表面積の結果からも焼結性の高い作製方法はペチーニ法と共沈法であることが分かる。特にペチーニ法で作製したサンプルは、焼成温度と比表面積の関係が線形であるため、焼成温度により比表面積の制御が容易であることが示唆された。

5.4 電気伝導性と焼結性による SOFC カソード材料評価

Fig.10 に様々な液相法で作製した $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ の 700 °C、空気中での導電率と焼結温度との関係を示した。どの作製方法のサンプルでも焼結温度が増加するにしたがって密度が向上することで導電率が増加する傾向が確認され、特にペチーニ法と共沈法で作製したサンプルが高い導電率を示した。

Fig.11 に $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ の比表面積と 700 °C 空気中の導電率の関係を示した。SOFC のカソード材として有用な材料は、広い表面積を確保しながら、高い導電率を持つサンプルということになり、この図では右上の方向にプロットがあるほど優れたカソード材としてのポテンシャルを持っていることに相当する。グラフより、ペチーニ法で作製した $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 焼結体が高い SOFC カソード性能を持つことが確認された。

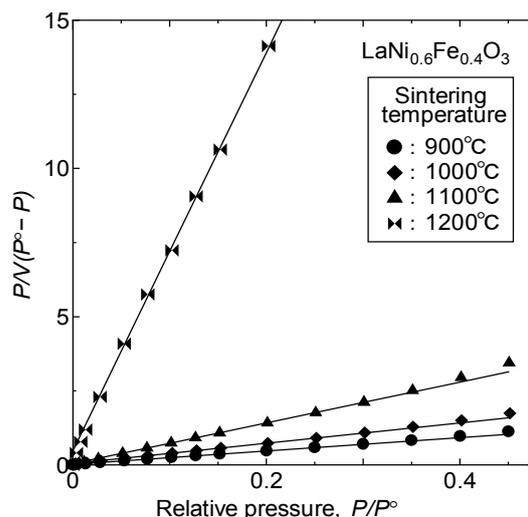


Fig.8 BET-plot for $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics prepared with Pechini method at various sintering temperatures.

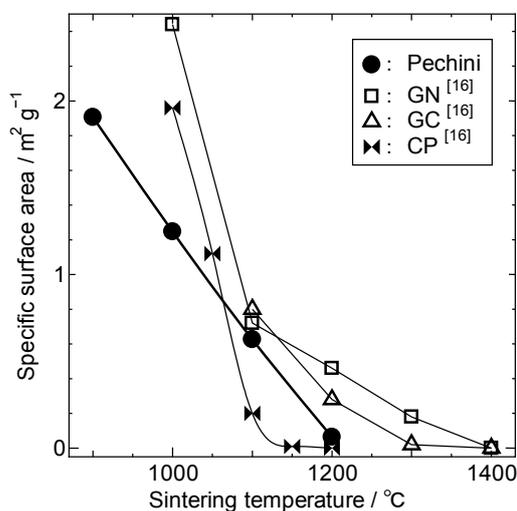


Fig.9 Sintering temperature dependence of specific surface area of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ with various solution mixing method.

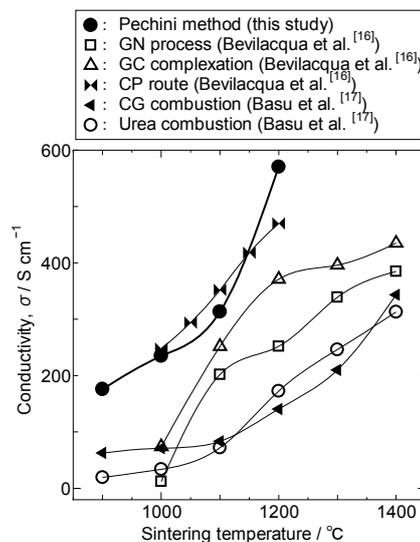


Fig.10 Sintering temperature dependence of electrical conductivity at 700 °C in air of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ with various solution mixing method.

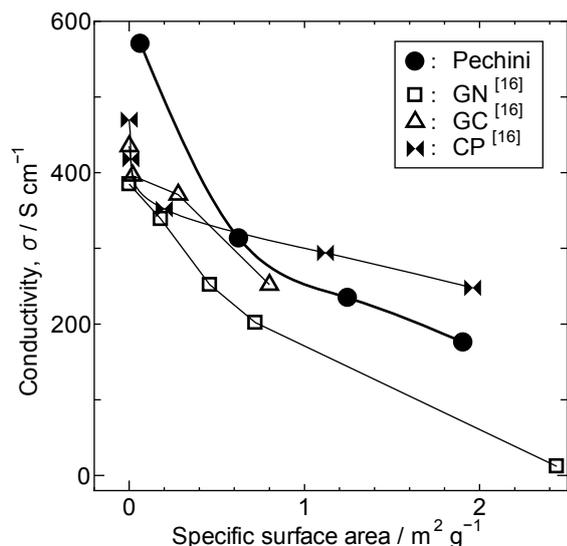


Fig.11 Relationship between specific surface area and electrical conductivity at 700 °C in air of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ prepared at various sintering temperatures with various solution mixing method.

Fig.12 に **Fig.5** と **Fig.10** から算出した気孔率と導電率の関係を示した。このグラフも **Fig.11** と同様に焼結性と導電率の関係をプロットしたグラフである。しかしながら、**Fig.12** では作製方法による違いはほとんど見られなかった。気孔率は、空隙の量のみを示す値である。それに対し、比表面積は、細孔のサイズ分布も含めた状態を示す値である。よって、比表面積測定は密度測定よりもカソード材として要求される気相酸素と電極との反応面積を正確に測定できていることを示唆しており、比表面積と導電率の関係は、SOFC カソード特性評価として有用な方法であることが確認された。

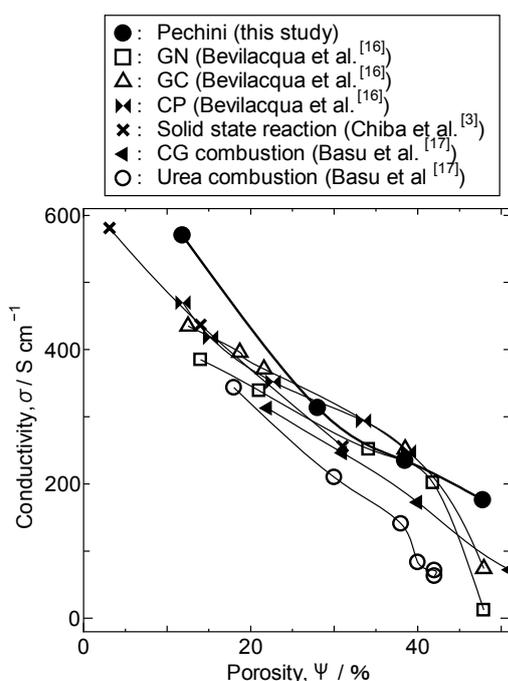


Fig.12 Relationship between porosity and electrical conductivity at 700 °C in air of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ prepared at various sintering temperatures with various solution mixing method.

5.5 作製方法の違いによる前駆体生成メカニズムの比較

最後に、なぜ作製方法によって同じ焼成温度のサンプルでも焼結性や導電率に差が出たのか考察していく。先行研究で行われたグリシン硝酸塩法、クエン酸ゲル化法、クエン酸ゲル燃焼法、尿素燃焼法、及び、本研究で行われたペチーニ法は温度制御によって前駆体を得ているのに対して、共沈法は pH 制御である。温度での制御だと、溶媒を蒸発させ、前駆体を得る際に、たとえ、溶液中でカチオンが均一で分散していたとしても、グリシンやクエン酸に取り込まれている金属イオンによって固体として落ちる温度に違いが出る可能性がある。**Fig.13(a)**と**(b)**に、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のクエン酸水溶液の熱重量測定の結果を示した。重量が極端に振動しているところが、水の蒸発によってゲル化したサンプルの熱分解温度であり、 $\text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_x$ などが気相へ放出され、ゲルが固体化し、前駆体が生成された温度であると考えられる。重量の増減は急激な気体の発生により天秤が振動したためと考えられる。実際に、Fe イオンと Ni イオンをクエン酸に取り込ませた際の前駆体生成温度には違いがあることが分かる。

Fig.13(c)が $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のクエン酸溶液を混合させたものの熱重量曲線であるが、重量が極端に増減する温度がいくつも存在している上、**Fig.13**の(a)と(b)を足し合わせたような重量の増減が見られる。これは、Fe イオンと Ni イオンが異なる温度で前駆体を生成したと考えられる。ペチーニ法以外に温度制御によって前駆体を得た作製方法では、Ni イオンと Fe イオンが均一分散していない前駆体を加熱することによって、焼結体の細孔分布が不均一になるのではないかと考えられる。それに対し、共沈法のような pH で制御することによって、硝酸塩を急に塩基性に持っていくと、同時に固体として落ちる。ようするに、焼結性や導電率の違いは、前駆体の状態でのカチオンの均一性に違いが出ているためではないかと考えることができる。

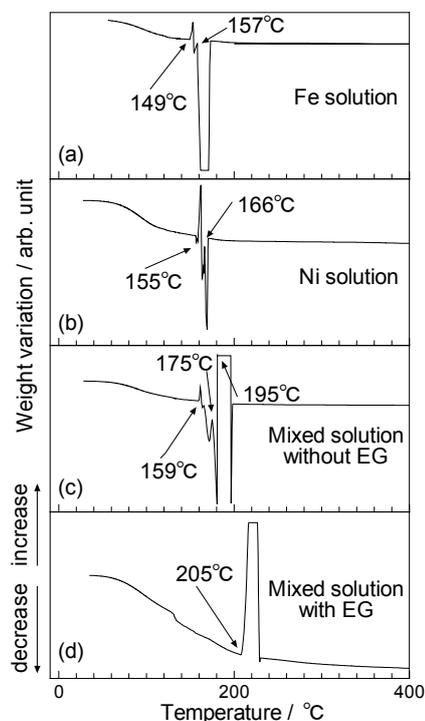


Fig.13 TG curves of aqueous solutions of (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with citric acid. TG curves of mixed solution of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and citric acid (c) without and (d) with ethylene glycol.

では、なぜ本研究で行った温度制御であるペチャーニ法が共沈法と同様の焼結特性のサンプルが作製できたのか。ペチャーニ法ではカチオンをクエン酸水溶液に溶かした後、エチレングリコールを添加している。エチレングリコールを大量に入れることによって、加熱時に Fig.14 に示したような脱水重合反応の一つであるポリエチレン反応が起こり、金属イオンが取り込まれたクエン酸塩は、一つの高分子になる。温度で制御してもカチオン分散の均一性が損なわれずに前駆体を得ることができる。実際、Fig.13(d)のように、TG 曲線で捉えた前駆体生成温度は1つになっており、高分子化による効果であると考えられる。先行研究で行われたペチャーニ法以外の温度制御による作製法では、グリシンやクエン酸などキレート錯体になる有機物は添加しているが、ペチャーニ法でいうエチレングリコールのような高分子化を促進するようなものは加えておらず、Fig.13(c)のようにイオンによって前駆体生成温度が異なることで、カチオンの均一性に違いが出ていると考えられる。^{15,16)}

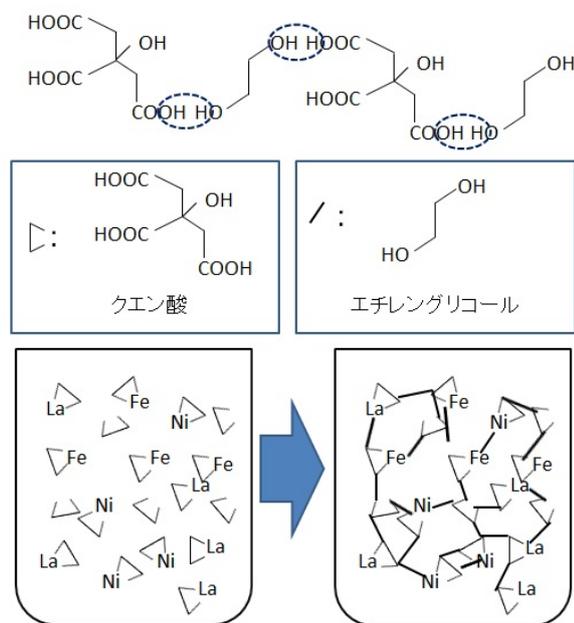


Fig.14 Schematic of condensation polymerization between citrate and ethylene glycol.

ペチャーニ法と共沈法では、カチオン分散の均一性が高い前駆体を作製することで焼結性や導電率の高い焼結体を作製できることは分かった。しかしながら、なぜ前駆体のカチオン分散の均一性が、焼成後のサンプルの物性に影響したのかという疑問が残る。これは、 ABO_3 で示されるペロブスカイト型構造に起因すると考えられる。Fig.15 にペロブスカイト型結晶構造を示す。実際の $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ は Fig.2 に示したように菱面体晶だが、イメージしやすいように立方晶ペロブスカイト構造を示した。体心の位置にあるイオン半径が小さいものが B-site であり、Fe イオンや Ni イオンが配置されている。その周りを八面体状に囲っており、図の面心の位置に配置されているのが酸化物イオンである。B-site カチオンと酸化物イオンは共有結合性が強く、結合力の高い八面体を形成している。その BO_3^{3-} 八面体と A-site カチオンはイオン結合性が強く、これらの積み重ねでペロブスカイト型構造は形成している。この場合の Fe イオンや Ni イオンに相当する B-site イオンは、共有結合に

よって酸化物イオンに囲まれているため、共有結合性よりもイオン結合性の方が強い A-site イオンに比べ、結晶内の拡散係数は低い。つまり B-site 混合ペロブスカイト酸化物では、原料の混合粉や前駆体を加熱し、ペロブスカイト型構造が形成した際の金属カチオン分散がその後も保持されることになるため、前駆体のカチオン分散の均一性が、高温加熱後の焼結体の物性に影響を与えたものと考えられる。逆に、始めに示した A-site に Sr イオンを固溶させた酸化物では、Sr イオンがペロブスカイト構造内を比較的速く拡散できるため、今回の実験のような作製法による焼結体の物性を比較しても、焼成時に Sr イオンがエントロピーの高い配置へ拡散することで、今回の実験のような違いはあまり見られず、このような現象は、 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ のような B-site 混合系ペロブスカイト酸化物特有であると考えられる。

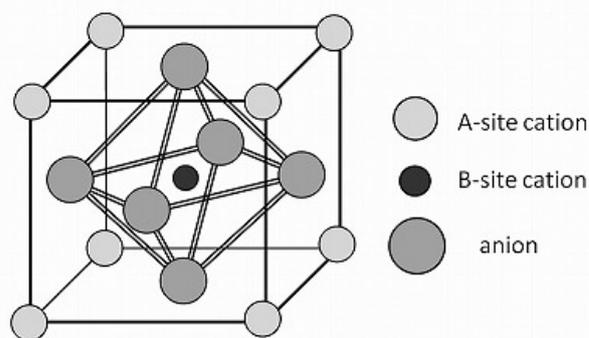


Fig.15 Crystal structure of cubic perovskite-type structure.

6. まとめ

ペチャーニ法で作製した $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ の気孔率、比表面積、導電率の焼成温度依存性を調査し、他の作製方法の試料との比較を行った。これらの測定の結果、ペチャーニ法及び共沈法が SOFC カソード材料合成に適した作製方法であることが分かった。同じ焼成温度でも焼結性や電気伝導性に違いが現れる原因は、得られた前駆体のカチオン分散の均一性であることが示唆された。ペチャーニ法の場合、クエン酸水溶液にエチレングリコールを添加することによって、溶液内のカチオンが高分子化し、カチオン分散の均一性が固体化しても保たれることが明らかとなった。今回の試料作製方法は、実際の電極作製とプロセスが違う点もあるので、より実用的な焼成方法での実験も必要であることも付け加えておきたい。しかし、 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ のような B-site 混合ペロブスカイト酸化物では、作製方法による前駆体のカチオン分散の均一性の違いが物性に効いてくることは明らかであり、本研究で試みた評価方法は SOFC カソード性能を調査する上で有効な方法であると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、有益な助言をいただいた日本大学文理学部物理生命システム科学科橋本拓也教授、 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ の試料作製及び導電率測定を行ってくださった同学科卒業生植松千絵氏、比表面積測定にご協力いただいた㈱日本ベルの中野宗治氏には、この場を借りて深く感謝を申し上げます。また、本研究は日本大学 N.研究プロジェクト「ナノ物質を基盤とする光・量子技術の極限追求」及び、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「構造制御及

び電子状態制御に基づく新物質の開発」の補助を受けた。

文 献

- 1) JX 日 鋳 日 石 エ ネ ル ギ ー ニ ュ ー ス リ リ ー ス
<http://p.tl/EZkE>
- 2) HONDA ニュースリリース <http://bit.ly/1amV6nH>
- 3) R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, **124**, 281-288 (1999).
- 4) K. Świerczek, J. Marzec, D. Pałubiak, W. Zajac, and J. Molenda, *Solid State Ionics* **177**, 1811-1817 (2006).
- 5) H. Falcon, A. E. Goeta, G. Punte, and R. E. Carbonio, *Solid State Chem.* **133**, 379-385 (1997).
- 6) T. Ohzeki, T. Hashimoto, K. Shozugawa, and M. Matsuo, *Solid State Ionics* **181**, 1771-1782 (2010).
- 7) H. Orui, K. Watanabe, R. Chiba, and M. Arakawa, *J. Electrochem. Soc.* **151** (9), A1412-A1417 (2004).
- 8) T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa and K. Sato, *Electrochem. and Solid-State Letters* **9** (1) A9-A12 (2006).
- 9) S. Lee, M. Bevilacqua, P. Fornasiero, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Power Sources* **193** (2), 747-753 (2009).
- 10) J. Knudsen, P.B. Friehling and N. Bonanos, *Solid State Ionics* **176**, 1563 -1569 (2005).
- 11) S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, and J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* **161**, 11-18 (2003).
- 12) M. D. Anderson, J. W. Stevenson, and S. P. Sminner, *J. Power Sources* **129**, 188-192 (2004).
- 13) E. Niwa, H. Maeda, C. Uematsu, and T. Hashimoto, *ECS Trans.* **50** (27), 117-124 (2013).
- 14) E. Niwa, C. Uematsu, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *ECS Trans.* **57** (2013) in press.
- 15) E. Niwa, C. Uematsu, E. Miyashita, T. Ohzeki, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **201**, 87-93 (2011).
- 16) M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, G. Vicario, P. Fornasiero, and M. Graziani, *Solid State Ionics* **177**, 2957-2965 (2006).
- 17) R. N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, *Mater. Res. Bull.* **39**, 1335-1345 (2004).
- 18) J. Y. Chen, J. Rebello, V. Vashook, D. M. Trots, S. R. Wang, T. L. Wen, J. Zosel, and U. Guth, *Solid State Ionics* **192**, 424-430 (2011).
- 19) T. Montini, M. Bevilacqua, E. Fonda, M. F. Casula, S. Lee, C. Tavagnacco, R. J. Gorte, and P. Fornasiero, *Chem. Mater.* **21**, 1768-1774 (2009).
- 20) E. Niwa, C. Uematsu, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* **48**, 1-6 (2013).
- 21) C. Pechini, US Patent 3,330,697 (1967).
- 22) S. Brunauer, P. H. Emmelt and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- 23) E. Niwa, C. Uematsu, and T. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (12), 3802-3806 (2012).