解説

# 固体酸化物形燃料電池空気極材料の酸素量変化に伴う 構造・機能変化の熱力学的研究

丹羽 栄貴

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 (前 東京工業大学理学院化学系)

(受取日:2019年2月10日,受理日:2019年5月23日)

# Thermodynamic Analyses of Structural and Functional Changes of Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells Involving the Change of Oxygen Content

Eiki Niwa

Department of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University (Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology)

(Received Feb. 10, 2019; Accepted May 23, 2019)

Solid oxide fuel cell, SOFC, is expected as high-temperature electrochemical devise with the high energy conversion efficiency. In this study, new SOFC cathode materials were explored and their characters were investigated. The perovskite-type (or -related) oxides including 3d transition metal (Mn, Fe, Co, Ni) are usually utilized as SOFC cathode materials. The change of the physical properties such as structural phase transition and thermal expansion of these oxides are more complex than that of standard oxide materials, because oxygen contents of these oxides change by temperature and oxygen partial pressures,  $P(O_2)$ . In this article, the investigation of the functional changes of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta}$ </sub> with oxygen nonstoichiometry at high temperature were reviewed. The temperature and  $P(O_2)$  dependence of the oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta}$ </sub> are smaller than that of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CO<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta}$ . This is caused by the small change of average valence of Ni and Fe ions for the change of temperature and  $P(O_2)$  owing to continuous hole exchange between Ni and Fe ions in LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta}$ . Small change of oxygen nonstoichiometry of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta}$  was also confirmed by other evaluation procedure such as dilatometry.  $P(O_2)$  dependence of the total linear thermal expansion of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub></sub></sub></sub>

Keywords: SOFC cathode, LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Oxygen partial pressure dependence, Thermogravimetry, Oxygen nonstoichiometry, Electrical conductivity, Thermal expansion.

#### 1. 固体酸化物燃料電池(SOFC)について

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)は クリーンなエネルギー変換デバイスとして期待されており, 家庭用コージェネレーションや車載用など様々な利用形態 での開発が試みられている。燃料電池の利点は、化学エネ ルギー(SOFC では酸素ポテンシャル勾配)を直接,電気 エネルギー(電位差)に変換可能で、これまでの発電方法 よりも高効率となる点である(Fig.1)。14)現在,製品とし て出回っている燃料電池のほとんどは、固体高分子形燃料 電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEFC) であるが, SOFC は燃料電池の中でも作動温度が高いため、アレニウスの式 に従い、大きな電位差を取り出すことができる。また、PEFC では CO 改質器や電極材料として白金 (Pt) が必要あるが、 SOFC の場合には、これらが不要のため低コスト化や省ス ペース化、大量生産が可能である。また、燃料として水素 だけではなく,ガソリンなどの炭化水素も利用可能であり, 次世代型の発電装置として期待されている。5-9)しかしなが

ら、実際に SOFC を実用化するにあたり、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。例えば、 コストの面では、現在発売されている家庭用 SOFC は、地 方自治体からの補助金ありきで成立している感は否めず、 長期的信頼性の向上なども含め、構成材料の最適化が急務 である。そのような SOFC 開発の課題の一つとして Pt に代 わる電極材料の探索、特に空気極材料の性能向上がある。 空気極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や反応過電圧が高い ことが挙げられる。また具体的な例については下記に示し たが、SOFC は作動温度が高いことにより電解質材料との 化学的な両立性も問題となっている。材料探索や物性評価 するために必要な情報として、これまで説明したものも含 め SOFC 空気極材料に求められる条件を以下に示す。

- ① 高い電子(ホール)伝導度及び酸化物イオン伝導度
- ② 酸素に対する高い触媒活性
- ③ 電解質材料と反応しないこと(化学的両立性)
- ④ 電解質材料と近い熱膨張率(熱機械的両立性)
- ⑤ 高温下でも焼結し難く、多孔質維持であること

© 2019 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis 103

これらの条件は、SOFC 単セルで考えた場合に要求される 条件であり、実際に SOFC スタックを組むとなると、単セ ル同士のセパレーターとなるインタコネクタ材料との化学 的・熱機械的な両立性が高いことも求められる。このよう な物性を兼ね備えた SOFC 空気極の候補材料として,3d 遷 移金属(Mn, Fe, Co, Ni)を含んだペロブスカイト(関連) 型酸化物がある。温度や酸素分圧の変化に伴ってカチオン の価数変化が起こり、それによって酸素量の変化(酸素不 定比性)を示す。酸素不定比性は、イオン伝導度や触媒活 性を決める大きなファクターで、SOFC 空気極材料として のポテンシャルを評価するために必要不可欠な情報である。 特に SOFC の作動温度である 600 ℃~800 ℃での情報が応 用の際に重要となる。著者らは、新しい SOFC 空気極材料 の探索及び候補材料の物性評価を行ってきており、その中 でもペロブスカイト型の LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-ð</sub> <sup>10-19)</sup> や層状ペロブ スカイト型 (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型)を有する Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>(Ln; Pr, Nd)<sup>20-23)</sup> について詳しく研究してきた。Ln2NiO4+&(Ln; Pr, Nd)の酸素 量変化に伴う構造相転移の研究に関しては、以前に熱測定 誌<sup>23)</sup>で詳しく解説したので、本解説では、LaNi1-xFexO3-&に ついて総括的に説明する。



Fig.1 Schematic of a single cell of SOFC.

#### 新規 SOFC 空気極材料 LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>

LaNi1-xFexO3-6は、他の SOFC 空気極材料(La1-xSrxMnO3+6 やLa1-xSrxCo1-yFeyO3-a)と同程度の高い導電率を示すにも関 わらず, Sr-free であることが特徴である。24-33) Sr を含んだ SOFC 空気極材料を用いた場合, SOFC 作動温度で一般的な 電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ; ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>)) と反応し, SrZrO<sub>3</sub>が生成してしまうとい う問題点がある。34-37) SrZrO3は、酸化物イオン伝導度は非 常に低く、生成量に従い酸化物イオン伝導性が低下するの で,現在,SOFC 空気極材料として Lai-xSrxCoi-yFeyO3-&など の Sr を含むペロブスカイト型酸化物を用いる場合には, CeO2 系酸化物の中間相を電解質との界面に挿入すること で SrZrO3の生成を軽減させるという対策がとられている。 <sup>38-41)</sup> しかしながら, Sr は活性が高いため, 長期的な界面安 定性が保持できるかどうかについては更なる検討が必要で ある。この問題の解決策の一つとして、Sr-freeのLaNilxFexO3-δを空気極材料として採用するという方法が考えら れる。42-44) Fig.2 に示したように、実際に作製した焼結体 の場合,空気中 800℃では,LaNi1-xFexO3-6は Ni 量が増加す る(Fe 量が減少する)につれて導電率が増加するが, LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>(x=0.4)を極大値として,その後は低下する。 <sup>10,45)</sup> Fig.2(b)より導電に要する活性化エネルギーEaはNi量 が増加するにつれて単調減少していることから、 LaNi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>が LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>より導電率が低い理由は, 焼結性の低下による粒界抵抗の増加や伝導経路の減少によ るものであると考えられる[10,16]。ゆえに、LaNio<sub>4</sub>Feo<sub>4</sub>O<sub>3-δ</sub> は、電気伝導性・安定性・焼結性のバランスが良く、SOFC 空気極材料としての応用が期待される材料である。本解説 では、LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>の中でもLaNio<sub>4</sub>Feo<sub>4</sub>O<sub>3-δ</sub>の高温下での 遷移金属イオンの価数変化による酸素不定比性について、 またそれに伴う機能変化について研究した成果について解 説する。



**Fig.2** (a) Arrhenius plots of electrical conductivity for hopping conduction of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8). (b) Compositional dependence of  $E_a$  for hopping conduction and electrical conductivity of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  at 800 °C in air.

#### LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>の酸素量の温度・酸素分圧依存性

得られた LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>のX線回折パターンは菱面体晶 系 $R\bar{3}c$ で指数付け可能であり、不純物相の生成は確認され なかった。<sup>10,14,15</sup>) Fig.3 に平衡熱重量天秤で測定した LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>の酸素量の温度及び酸素分圧依存性を示す。 比較のため、La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>の酸素不定比性も同図 に示した。<sup>46)</sup> La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>では、温度や酸素分圧の 変化によって Co イオンの+3 価と+4 価の間の価数変化に 伴う大きな酸素不定比性が示された。一方、LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> では、酸素量 3- $\delta$  が 2.9 程度で、温度や酸素分圧によって 還元されると、酸素量が減少する傾向はあるものの、 La0.6Sr0.4C00.2Fe0.8O3.8 に比べ酸素量変化が極端に小さかった。酸素量の絶対値は、熱重量測定した後に強還元下での強熱減量法によって見積もった。ヨウ素滴定の結果とも一致しており、LaNio.6Fe0.4O3.6 内のNi イオンは、+2 価と+3 価の混合原子価状態であることが分かった。また酸素量変化が小さい理由に関しては、Ni<sup>3+</sup>が還元されると Fe<sup>3+</sup>が電荷補償のために酸化され Fe<sup>4+</sup>になることで遷移金属イオンの平均価数の変化が小さいためであり、以下の式で示すことができる。<sup>15,47-52)</sup>

$$\begin{array}{l} \operatorname{Ni}_{\mathrm{Fe}}^{\times} + \operatorname{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\times} \rightleftarrows \operatorname{Ni}_{\mathrm{Fe}}^{\prime} + \operatorname{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\bullet} & (1) \\ (\operatorname{Ni}^{3+} + \operatorname{Fe}^{3+} \rightleftarrows \operatorname{Ni}^{2+} + \operatorname{Fe}^{4+}) & (1') \end{array}$$

また,メスバウアー分光測定より見積もった異性体シフト (Isomar Shift)の組成依存性は、Ni 量が増加するにつれて, 低速側にシフトしていることが確認された(Fig.4)。これは Ni 量が増えると Fe<sup>4+</sup>の割合が増加していることを示唆して おり,(1)式の反応の妥当性を支持している。

#### 4. LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>の導電率の温度・酸素分圧依存性

温度や酸素分圧の変化に対する LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>の導電率 の変化は,酸素量変化と同様小さいことが分かった(Fig.5)。



**Fig.3** Temperature and  $P(O_2)$  dependence of oxygen nonstoichiometry of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>.



**Fig.4** Isomar shift, IS, of paramagnetic LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (0.2  $\leq$  x  $\leq$  0.6) at room temperature, which were estimated by Mössbauer spectroscopy.

また、酸素分圧が増加するにつれて導電率が増加している ことから、測定条件下において正の有効電荷をもつキャリ アが支配的であることが示唆された。導電率の値からイオ ン伝導である可能性は非常に低いと考えられ、支配的な伝 導種はホールであると示唆された。また、これらの結果か ら、以下のスモールポーラロンのホッピングモデルのアレ ニウスの式を用いて、導電に要する活性化エネルギーEaを 見積もると、後述の Table 1 に示したように、おおよそ 0.049 eV であり、酸素分圧の変化に対して Ea の変化も小さかっ た。

$$\sigma \propto \mu = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{a}}{kT}\right)$$
 (2)

ここで, µ, A, T, k は移動度, 頻度因子, 絶対温度, ボルツ マン定数である。この結果は, 酸素分圧に対して, 酸素量 や導電率の変化が小さいことと対応した結果が得られた。



**Fig.5** Temperature and  $P(O_2)$  dependence of electrical conductivity,  $\sigma$ , of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>.

#### 5. LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>の欠陥化学モデル及び導電機構

Fig.3 と Fig.5 の LaNio.6Feo.4O3.3 の酸素量と導電率の温度 及び酸素分圧依存性から対応する酸素量と導電率の関係を プロットしたものを Fig.6 に示す。測定温度や酸素分圧の 違いに関わらず酸素量と導電率には、一つの線形な関係が 得られることが分かった。これは、酸素(欠損)量に依存 するキャリア密度の変化に対し、温度のみの関数である移 動度の変化は無視できるほど小さいことを意味する。また、 酸素欠損量が増加すると導電率が減少しており、この酸化 物の支配的なキャリアはホールであることが明らかとなっ た。これは、Fig.5 からの考察と対応している。(3)式に示す ように、酸素欠損が生成すると、ホールのキャリア密度が 低下し、導電率も減少していると考えられる。

$$0_0^{\times} + 2h^{\bullet} \rightleftharpoons V_0^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2$$
 (3)

また、このグラフの近似直線式の $\sigma=0$ 、つまりは、キャリ アが消失する際の酸素量を求めると、3- $\delta\approx2.7$ になること が分かった。この酸素量(LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>2.7</sub>)では、全てのFe イオンと Ni イオンの価数がそれぞれ+3 価と+2 価になる。 言い換えると、キャリアとなるホールは、以下の式に示す ように Ni<sup>3+</sup>と Fe<sup>4+</sup>の周りに局在していると考えられる。

#### Netsu Sokutei 46 (3) 2019

$$\begin{array}{l} \operatorname{Ni}_{\operatorname{Fe}}^{\times} \rightleftharpoons \operatorname{Ni}_{\operatorname{Fe}}' + h^{\bullet} \quad (\operatorname{Ni}^{3+} \rightleftharpoons \operatorname{Ni}^{2+} + h^{\bullet}) \quad (4) \\ \operatorname{Fe}_{\operatorname{Fe}}^{\times} + h^{\bullet} \rightleftarrows \operatorname{Fe}_{\operatorname{Fe}}^{\bullet} \quad (\operatorname{Fe}^{4+} \rightleftharpoons \operatorname{Fe}^{3+} + h^{\bullet}) \quad (5) \end{array}$$

改めて(1)式に着目すると、この式はホール伝導の反応式で もあり、左辺と右辺の間の反応が連続的に起こると、キャ リアとなるホールが Ni イオンと Fe イオンの間を往来しな がらホッピングしていることを示している。さらに、全て のホールがホッピング可能で固体内を伝導していると仮定 すると、LaNio.6Feo.4O3-*a*のホールのキャリア密度 *p* は Ni<sup>3+</sup>と Fe<sup>4+</sup>の濃度と等しいと示すことができるので、以下のよう な式が成立する。

$$p = [h^{\bullet}] \frac{N_{\rm A}}{V_{\rm m}} = ([{\rm Ni}_{\rm Fe}^{\star}] + [{\rm Fe}_{\rm Fe}^{\bullet}]) \frac{N_{\rm A}}{V_{\rm m}} = 2(0.3 - \delta) \frac{N_{\rm A}}{V_{\rm m}}$$
(6)

ここで $N_A$ および $V_m$ は, それぞれアボガドロ数とモル体積 である。また, [A]はAのモル濃度を示す。モル濃度 (mol%) に ( $N_A/V_m$ )をかけることで cm<sup>-3</sup> への単位変換をしている。 この式は, 酸素欠損量 $\delta$ が 0.3 (ようするに, 酸素量 3- $\delta$  = 2.7) でホールのキャリア密度pが0になることを示してお り, 前述の説明と対応する。また, 導電率 $\sigma$ は, ホールが 支配的な伝導種であることから(6)式を用いて, 以下のよう に示すことができる。

$$\sigma = \sum_{i} \sigma_{i} \cong \sigma_{h} = pe\mu_{h} = 2(0.3 - \delta) \frac{N_{A}}{V_{m}} e\mu_{h} \quad (7)$$

ここで、の<sub>h</sub>, e, µh はそれぞれホール伝導度,電気素量,ホール移動度である。よって, Fig.6 で得られた線形関係の傾きは以下のように記すことができる。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \delta} = -2 \frac{N_{\rm A}}{V_{\rm m}} e \mu_{\rm h} \quad (8)$$

上式を用いて、ホール移動度を見積もると $0.257 \text{ cm}^2 \text{V}^1 \text{s}^{-1}$ となった。また、温度や酸素分圧の変化に対して移動度の変化は非常に小さいので、得られたホール移動度と(7)式からホールのキャリア密度 pを求めることができ、おおよそ $3-4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。各雰囲気下のホールのキャリア密度pは、Fig.5の右側の縦軸に示した。



**Fig.6** Relationship between oxygen content,  $3-\delta$ , and electrical conductivity,  $\sigma$ , of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>.

#### LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>の酸素欠損生成の熱力学的解析

酸素欠損生成反応を示す(3)式の平衡定数 Kox は、以下の

ように記すことができる。

$$K_{\rm ox} = \frac{\delta}{3p^2} \frac{N_{\rm A}}{V_m} P(0_2)^{\frac{1}{2}} = K_{\rm ox}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\rm ox}}{kT}\right) \tag{9}$$

ここで、 $\Delta H_{ox}$  は酸素欠損生成反応のエンタルピー変化であ る。これまでの解析で得られた  $\delta/3$  (mol%)及び p (cm<sup>3</sup>)を用 いて  $K_{ox}$  を求め、各酸素分圧下でのアレニウスプロットを Fig.7 に示した。また、Fig.7 及び(9)式より LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>の  $\Delta H_{ox}$  を見積もり、Table 1 に示した。酸素量や導電率と同 様、変化量は小さいが、酸素分圧が低下するにつれて、 $\Delta H_{ox}$ の絶対値が大きくなっており、酸素欠損生成に要するエネ ルギー障壁が高くなることが分かった。これは、酸素欠損 量が増加するほど、酸素欠損生成が起こりにくくなってい ることを示唆している。



**Fig.7** Arrhenius plots of the equilibrium constant for oxygen vacancy formation,  $K_{\text{ox}}$ , of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> under different *P*(O<sub>2</sub>).

**Table 1** Activation energy for hopping conduction,  $E_a$  and the enthalpy change for oxygen vacancy formation,  $\Delta H_{ox}$ , of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> under different  $P(O_2)$ .

log( <i>P</i> (O <sub>2</sub> ) / bar)	<i>E</i> <sub>a</sub> / eV	$\Delta H_{\rm ox}$ / kJ mol <sup>-1</sup>
-0.03	0.050	-4.64
-1.09	0.049	-4.71
-1.96	0.049	-5.00
-2.95	0.049	-5.86
-4.22	0.048	-6.03

#### 7. LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>の高温安定性

**Fig.8**に空気中における LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>の Ni 量が多い組成 の走査型 TG の結果を示した。x = 0.0 (LaNiO<sub>3-δ</sub>)の TG 曲線 に着目すると、880 ℃まで緩やかに重量が減少しており、 この変化は酸素不定比性に起因するものである。矢印で示 した880 ℃からと 1125 ℃からと 2 段階の急な重量減少が 観測された。これは、高温 X 線回折測定の結果や過去の報 告と照らし合わせると、以下のような分解反応であること が分かった。<sup>18,52-54)</sup>

 $8 \text{LaNiO}_{3-\delta} \rightarrow 2 \text{La}_4 \text{Ni}_3 \text{O}_{10} + 2 \text{NiO}_2 + (1 - 4\delta) \text{O}_2$  (10)

#### $2La_4Ni_3O_{10} \rightarrow 4La_2NiO_4 + 2NiO_2 + O_2$ (11)

要するに、ペロブスカイト型の LaNiO3 を温度が上げていく と層状ペロブスカイト型(Ruddlesden-Popper 相 (n=3))の La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>へ, さらに K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型 (Ruddlesden-Popper 相 (*n*= 1))のLa2NiO4へと分解している。La(Ni,Fe)O3内のLaとO はそれぞれ+3価と-2価で価数が変化しないと仮定すると、 定比組成の LaNiO3, La4Ni3O10 及び La2NiO4の Ni イオンの 価数は、それぞれ+3 価、+3/8 (≈ 2.667)価、+2 価となる。 要するに,温度を上げていくと Ni 還元に伴い上記のような 分解が起きている。組成ごとに見ると、Fe 量x が増加する につれて, TG 曲線上の変曲する温度が上がっている。これ は、Fe 量が増加するにつれて、ペロブスカイト相 (La(Ni,Fe)O<sub>3</sub>)から層状ペロブスカイト相(La<sub>4</sub>(Ni,Fe)<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) への分解する温度が上昇していることを示しており、ペロ ブスカイト相の高温安定性が高くなっていることが分かっ た。これは、これまでも説明しているように、Ni<sup>3+</sup>の還元を Fe が+4 価になることで補償し、カチオンの平均価数が変 化しにくいためであり、(1)式に起因している。また、 LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>では、1200 ℃程度までペロブスカイト相が 安定であり,600 ℃から800 ℃が作動温度である SOFC の 空気極材料として、熱力学的安定性の観点からも十分利用 可能であることも分かった。





#### 8. LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>の熱膨張率の酸素分圧依存性

3章で解説したように、LaNi0.6Fe0.4O3-6は測定条件下にお いて、3-δ≈2.9かつ温度や酸素分圧の変化による酸素量変 化が小さいことが示された。しかしながら、これまで報告 されている SOFC 空気極の候補材料となるような 3d 遷移 金属を含むペロブスカイト型酸化物の中で、このような酸 素不定比性を示すことは非常に珍しい。しかしながら、本 研究では、導電率とも対応した結果が得られていることと LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-8</sub>は全ての Ni イオンと Fe イオンがそれぞれ +2 価と+4 価とすると,酸素量 3-δ が 2.9 となることから, 2.9 付近で酸素量変化が小さいことが説明できると考えて いる。さらに、LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-6</sub>での電荷補償の反応の妥当性 を確認するため、他の手法でも酸素量変化が小さいことが 示すことはできないか考えた。そこで、高温下での酸化物 の化学(還元)膨張率を評価することにした。還元膨張を 示す酸化物の例として Lao.6Sro.4Coo.2Feo.8O3-δを取り上げ, 擬 立方晶としたときの空気中の格子定数 apc の温度依存性を Fig.9 に示した。室温から 400 ℃まで材料の熱膨張率に従う

線形的な変化を示した。しかしながら,500℃以上では,点 線で示す線形関係から逸脱しており、より大きな熱膨張率 を示した。500℃以上において酸素が欠損すると、電荷補 償のため Co<sup>4+</sup>の一部が Co<sup>3+</sup>へと還元され, Co イオンの平 均イオン半径が大きくなる。これによって、格子が膨張す るため、純粋な熱膨張率よりも高い熱膨張率を示すことが 知られており、これを化学膨張、または還元膨張という。 そこで、酸素分圧を変化させて LaNi0.6Fe0.4O3-6の線熱膨張 測定を行い,酸素分圧の変化に対し,全線熱膨張率(=純粋 な線熱膨張率+化学膨張率)の変化があるか調査した。また, 酸素不定比性の大きな Lao.6Sro.4Coo.2Feo.8O3-8 についても同 様の測定を行い、比較することで全熱膨張率から酸素量変 化についての議論が可能か検討した。LaNi0.6Fe0.4O3-aと La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-aは,酸素の表面交換反応速度定数 k と 自己拡散定数D\*が同程度であること、55)結晶構造が菱面体 晶のペロブスカイト型で同じであることから、比較材料と して適切であると考えた。これまでの説明をまとめると、 純粋な線熱膨張率は、酸素分圧に依存しないので、全線熱 膨張率が酸素分圧によって変化した場合、それは酸素量の 変化を伴った化学膨張の変化に相当する。そのため、全線 熱膨張率の酸素分圧依存性から酸素量の変化について議論 することができるはずである。



**Fig.9** Temperature dependence of lattice parameter of pseudo cubic,  $a_{pc}$  of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> estimated from high-temperature X-ray diffraction analysis.

**Fig.10(a)**に様々な酸素分圧下での LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>の全線 熱膨張率の温度依存性を示す。全線熱膨張率  $\varepsilon_{total}$ の見積も りには、以下の式を用いた。

$$\varepsilon_{\text{total}} = \frac{1}{\ell_0} \left( \frac{d\ell}{dT} \right) \quad (12)$$

ここで、 $\ell$ ,  $\ell_0$  はそれぞれ測定条件下および測定前の(室温 での)試料長である。LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3.6</sub>の全線熱膨張率は酸素 分圧に依存せず、測定した範囲において  $12 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ から  $13.5 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ であり、代表的な電解質材料である YSZ

(9.0×10<sup>-6</sup>から11×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)と同程度の全線熱膨張率を持つ ことが分かった。LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-3</sub>は YSZ との化学的な両立 性も高いが、全線熱膨張率も比較的近い値を示し、熱機械 的な両立性も高いことが明らかとなった。

同様に Lao.6Sro.4Coo.2Feo.8O3-3の全線熱膨張率の温度及び 酸素分圧依存性を Fig.10(b)に示す。Lao.6Sro.4Coo.2Feo.8O3-3の 全線熱膨張率は酸素分圧の変化に大きく依存し、絶対値も 大きかった。また、各酸素分圧の全線熱膨張率において、 矢印で示す温度で急に熱膨張率が変化している傾向が観察 され、一見化学膨張を捉えているかと思われた。しかし、



**Fig.10** Temperature dependence of total linear thermal expansion,  $\varepsilon_{\text{total}}$  of (a) LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta}$  and (b) La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta}$  under different *P*(O<sub>2</sub>).</sub></sub>

酸素分圧が高いほど,変曲点の温度が低く,酸素欠損生成 反応とは,逆の傾向を示していた。

この現象を解明するために, La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>の高温 X線回折測定を実施し,回折パターンから見積もった La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>の格子定数・格子角の温度依存性を Fig.11に示した。格子角の温度依存性から600 ℃と700 ℃ の間で,菱面体晶から立方晶へと構造相転移していること が分かった。この温度は10<sup>-1</sup>から1 bar の酸素分圧下での 線熱膨張の変曲点の酸素分圧依存性と対応した結果となっ た。転移点付近で急な体積変化が観測されておらず,連続 的に変化していることから,この変曲点は菱面体晶と立方 晶の間の2次相転移であることが分かった。

酸素分圧 1 bar 下では、全線熱膨張率の温度依存性から 520 ℃で構造相転移による変曲点が観測されたため、化学 膨張を議論するには、この温度以下で比較する必要がある。 そこで、500 ℃で LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> と La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>の 全線熱膨張率の酸素分圧依存性を比較し、Fig.12 に示した。 LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> は酸素分圧に依存しなかったのに対し、 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> は酸素分圧に大きく依存した。また、 酸素分圧が低下するほど、全線熱膨張率が増加しており、 還元膨張を捉えていることが分かった。



**Fig.11** Temperature dependence of (a) lattice constants and (b) lattice angle,  $\alpha$  of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> in air.



Fig.12  $P(O_2)$  dependence of total linear thermal expansion,  $\varepsilon_{total}$  of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> at 500 °C.

#### 9. 酸素不定比性と熱膨張の関係

全線熱膨張率 ( $\epsilon_{total}$ ) は、先ほども説明した通り、純粋な 線熱膨張率 ( $\epsilon_{ther.}$ ) と化学膨張率 ( $\epsilon_{chem.}$ )の関数の和であり、  $\epsilon_{ther.} と \epsilon_{chem.}$ は各々、以下の式のように示すことができる。

$$\varepsilon_{\text{ther.}} = \frac{1}{\ell_0} \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{\delta} \quad (13)$$
$$\varepsilon_{\text{chem.}} = \frac{1}{\ell_0} \left( \frac{\partial \ell}{\partial \delta} \right)_{T} \quad (14)$$

試料の長さ $\ell$ は、温度Tと酸素欠損量 $\delta$ に依存する関数であるとすると、全微分を用いて、

$$d\ell = \left(\frac{\partial\ell}{\partial T}\right)_{\delta} dT + \left(\frac{\partial\ell}{\partial\delta}\right)_{T} d\delta \quad (15)$$

と表すことができる。両辺を ℓ₀で割り,温度について微分 すると,

$$\frac{1}{\ell_0} \left( \frac{d\ell}{dT} \right) = \frac{1}{\ell_0} \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{\delta} + \frac{1}{\ell_0} \left( \frac{\partial \ell}{\partial \delta} \right)_T \left( \frac{d\delta}{dT} \right) \quad (16)$$

を得る。式(12), (13), (14), (16)より全線熱膨張率 *ε*total は、以下のように表すことができる。

$$\varepsilon_{\text{total}} = \varepsilon_{\text{ther.}} + \varepsilon_{\text{chem.}} \left(\frac{d\delta}{dT}\right) \quad (17)$$

比較的低温域では、酸素欠損量 δ の変化が小さいので(17) 式の第2項がほぼ0となり、全線熱膨張率は純粋な線熱膨 張率に等しい。そのため, Fig.9 に示したように, La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-δのような酸素不定比性が大きな酸化 物でも温度と全線熱膨張率に線形関係が得られると考えら れる。また、化学膨張が酸素欠損量の温度依存性(dδ/dT) にも依存することが分かった。Fig.13 に酸素欠損量の温度 依存性を示した。この図の傾きが(do/dT)となる。 LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>は酸素欠損量の温度依存性も小さく,酸素欠 損生成反応による化学膨張は非常に小さいことが分かり, 酸素分圧や温度の変化に対する酸素量変化は小さいことが 分かった。一方, La0.6Sr0.4Coo.2Fe0.8O3-6では, 固体内で酸化 物イオンが動けるようになる高温領域(500 ℃以上)では, 酸素不定比性が大きくなり、 $\epsilon_{chem.}$ や( $d\delta/dT$ )の値が大きく なるため, Etotal が Ether.よりも大きくなり,大きな化学(還元) 膨張を示すことが分かった。よって、両試料の酸素量の温 度および酸素分圧依存性を示した Fig.3 と対応した結果が 得られた。



**Fig.13** Temperature dependence of oxygen vacancy content,  $\delta$ , of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> under different *P*(O<sub>2</sub>).

## 結 言

SOFC 空気極の候補材料である LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>の酸素不 定比性を中心とした高温での機能変化について解説した。 LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>は,温度や酸素分圧の変化に対して,酸素量 や導電率の変化が小さいという 3d 遷移金属を含むペロブ スカイト型酸化物としては珍しい傾向を示し、これは(1)式 に起因していることが示唆された。LaFeO3のFe席にNiイ オンを部分置換すると、Ni イオンは+2 価と+3 価の混合原 子価状態であることが分かった。Ni<sup>3+</sup>はキャリアとなるホ ールが局在した電子状態であるため、Ni<sup>3+</sup>の濃度が増加す ると、ホールのキャリア密度が増加することで導電率が増 加している。また, Ni<sup>2+</sup>は(1)式やメスバウアー分光測定の 結果などから Fe<sup>4+</sup>の濃度を増加させる効果があることが明 らかとなっているので、Fe 周りのホール濃度も増加させて いることも分かった。さらに、Fe<sup>3+</sup>席への Ni<sup>2+</sup>の部分置換 は、酸素欠損量δを増加させる効果もあり、ホール伝導度 と酸化物イオン伝導度のどちらの観点からもキャリア濃度 を増加させる効果があることが明らかとなった。さらに, 今回紹介しきれなかったが、結晶構造解析やメスバウアー 分光測定から見積もった四極子分裂(QS)の組成依存性な どにより、LaFeO3のFe席へのNiイオンの部分置換は、結 晶対称性を向上させる効果もあり,移動度の増加にも効果 があることも分かっている。Fig.2 に示したように、Ni 量が 増加するほど、導電に要する活性化エネルギーEaが減少し ているのもこれが一因となっている。逆に、LaNiO3の定比 組成では Ni イオンは+3 価であるが、この Ni<sup>3+</sup>が還元され やすいため、高温下で酸素欠損量が多くなると(10)式に示 したように、ペロブスカイト型構造が維持できなくなり、 層状ペロブスカイト相へと分解する。Ni 席に Fe イオンを 部分置換すると、(1)式に従い Ni<sup>3+</sup>の還元を Fe<sup>4+</sup>になること で電荷補償し、高温安定性が高くなることも分かった。さ らに、LaNi0.6Fe0.4O3-6は温度や酸素分圧の変化に対して酸素 量の変化が小さいことを確認するため、酸素分圧制御下で の線熱膨張測定を実施した。酸素不定比性が大きく、代表 的な SOFC 空気極材料である La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-6と比較 したところ、両試料とも酸素不定比性の温度および酸素分 圧依存性の結果と対応しており, LaNi0.6Fe0.4O3-&の酸素不定 比性が小さいことを TG 以外の手法からも確認することが できた。

最後に、本解説記事の LaNio.6Feo.4O3-6 の高温機能変化からは蛇足になるが、Fig.10(b)に示すように、線熱膨張測定は、固体材料の2次相転移の研究に対し、強力なツールであることも特筆したい。今後は、これまでの酸素不定比性の熱力学的解析の報告例などを参考にしながら、(17)式をさらに展開させて、全線熱膨張率 Etotal の温度および酸素分 圧依存性から純粋な熱膨張率 Etotal の温度および酸素分可能な手法や装置の開発を試みたいと考えている。

#### 謝 辞

この度,奨励賞受賞の栄誉を賜りまして,日本熱測定学 会の齋藤一弥会長はじめ選考委員や会員の皆様に御礼申し 上げます。本研究は、日本大学文理学部物理学科での研究 員・助手A時代にかけての研究であり、指導教員である橋 本拓也教授,藤代史助教(現 高知大学理工学部・講師)に この場をお借りして感謝申し上げます。また、この記事で 扱っている化学熱力学・電気化学・欠陥化学の礎は東北大 学大学院工学研究科にて博士課程在籍時に築いたものであ り,指導教員の水崎純一郎名誉教授,八代圭司准教授に感 謝申し上げます。また、これらの成果は、日本大学文理学 部物理生命システム科学科の卒業生,及川(旧姓 植松)千 絵氏,前田裕貴氏他 橋本研究室の卒業生との共同研究の成 果であり、改めて感謝申し上げます。また、本解説記事の 後半部分の酸素分圧制御下での線熱膨張の研究では、東京 大学工学部の山口周教授との議論により考察が深まり、充 実した研究成果になりましたことを感謝申し上げます。ま た、その後に研究の機会を与えてくださった東京工業大学 理学院の八島正知教授,藤井孝太郎助教,三重大学の今西 誠之教授,森大輔准教授およびこれらの研究室メンバーに も感謝申し上げます。本研究は、日本大学 N.プロジェクト 「ナノ物質を基盤とする光・量子技術の極限追及」,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」,JAPS 科研費 15H02291, 16H00884,16H06438,16H06440,16K05886,17K17717, 17H06222 および研究拠点形成事業(A.先端拠点形成型)「高 速イオン輸送のための固体界面科学に関する国際連携拠点 形成」の助成を受けたものです。

## 文 献

- 1) 田川博章,「固体酸化物燃料電池と地球環境」アグネ承 風社 (1998).
- S. C. Singhal and K. Kendall, High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier (2003).
- 3) M. Ormerod, Chem. Soc. Rev. 32, 17-28 (2002).
- N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, Prog. Mater. Sci. 72, 141-337 (2015).
- S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Nature* 404, 265-267 (2000).
- Y. Yamada, R. Okubo, M. Kinoshita, E. Niwa, T. Hashimoto, K. Tomomichi, and K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.* 162 (10), F1107-F113 (2015)
- H. He, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, J. Power Sources 144, 135-140 (2005).
- D. Yoon and A. Manthiram, J. Mater. Chem. A 40, 17041-17046 (2014).
- H. Sumi, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, T. Suzuki, and Y. Fujishiro, J. Power Sources 220, 74-78 (2012).
- E. Niwa, C. Uematsu, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* 201, 87-93 (2011).
- T. Hashimoto, E. Niwa, C. Uematsu, E. Miyashita, T. Ohzeki, K. Shozugawa, and M. Matsuo, *Hyperfine Interact.* 206, 47-50 (2012)
- E. Niwa, C. Uematsu, and T. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc. 95, 3802-3806 (2012).
- E. Niwa, C. Uematsu, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* 48, 1-6 (2013).
- 14) 丹羽栄貴, 熱測定 40 (4), 150-157 (2013).
- E. Niwa, C. Uematsu, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* 274, 119-122 (2015).
- 16) E. Niwa, H. Maeda, C. Uematsu, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* 70, 241-247 (2015).
- E. Niwa and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* 285, 187-194 (2016).
- 18) Y. Morishima, E. Niwa, and T. Hashimoto, J. Mater. Anal. Calorim. 123, 1769-1775 (2016).
- 19) K. Kurata, Y. Toyota, T. Sato, E. Niwa, K. Shozugawa, M. Matsuo, and T. Hashimoto, *J. Ceram. Soc. Japan.* **125** (4), 227-235 (2017).
- E. Niwa, T. Nakamura, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 523, 46-50 (2011).
- E. Niwa, K. Wakai, T. Hori, K. Yashiro, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 575, 129-134 (2014).
- 22) E. Niwa, K. Wakai, T. Hori, K. Yashiro, J. Mizusaki, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **262**, 724-727 (2014).
- 23) 丹羽栄貴,橋本拓也,熱測定 44 (1), 14-19 (2017).
- 24) J. Mizusaki, Y. Yoneyama, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **129**, 163-177 (2000).
- 25) J. Mizusaki, Solid State Ionics 132, 167-180 (2000)
- 26) H. Kamata, Y. Yoneyama, J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Nataya, and T. Sasamoto, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (7), 943-950 (1995).

- S. Wang, M. Katsuki, M. Dokiya, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* 159, 71-78 (2003).
- 28) S. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 186, 37-43 (2011).
- 29) M.-B. Choi et al, D.-K. Lim, E.D. Wachsman, and S.-J. Song, *Solid State Ionics* 221, 22-27 (2012).
- J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, J. Solid State Chem. 67, 1-8 (1987).
- J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, J. Solid State Chem. 58, 257-266 (1985).
- J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, and T. Sasamoto, *Solid State Ionics* 49, 111-118 (1991).
- 33) J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, and K. Fueki, J. Solid State Chem. 80, 102-111 (1989).
- 34) M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, and M. Morgensen, J. Power Sources 61, 173-181 (1996).
- 35) E. Ivers-Tiffee, A. Weber, and D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1805-1811 (2001).
- 36) J. Yang, H. Moroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, J. Power Sources 236, 192-199 (2013).
- 37) J. Yang, H. Moroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, *J. Power Sources* 204, 25-33 (2012).
- 38) T. Park, Y. H. Lee, G. Y. Cho, S. Ji, J. Park, I. Chang, and S. W. Cha, *Thin Solid Films* 584, 120-124 (2015).
- 39) W. Wu, Z. Zhao, X. Zhang, Z. Liu, D. Cui, B. Tu, D. Ou, and M. Cheng, *Electrochem. Commun.* **71**, 43-47 (2016).
- 40) C. Nicollet, J. Waxin, T. Dupeyron, A. Flura, J.-M. Heintz, J. P. Ouweltjes, P. Piccardo, A. Rougier, J.-C. Grenier, and J.-M. Bassat, *J. Power Sources* **372**, 157-165 (2017).
- J. C. De Vero, K. Develos-Bagarinao, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita, and H. Yokokawa, *J. Power Sources* 377, 128-135 (2018).
- 42) S. Lee, M. Bevilacqua, P. Fornasiero, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Power Sources* **193** (2), 747-753 (2009).
- 43) J. Knudsen, P.B. Friehling, and N. Bonanos, *Solid State Ionics* 176, 1563 -1569 (2005).
- 44) R. Chiba, Y. Tabata, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, M. Arakawa, and H. Arai, *Solid State Ionics* 178, 1701-1709 (2008).
- 45) R. Chiba, F. Yonemura, and Y. Sakurai, *Solid State Ionics* 124, 281-288 (1999).
- 46) S. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1713.
- 47) K. Huang, H. Y. Lee, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 145 (9), 3220-3227 (1998).
- 48) E. A. Kiselev and V. A. Cherepanov, *Solid State Ionics* 191, 32-39 (2011).
- 49) A. E. Goeta, G. F. Goya, R. C. Mercader, G. Punte, H. Falcón, and R. Carbonio, *Hyperfine Interact.* 90, 371-375 (1994).
- 50) K. Asai and H. Sekizawa, J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1), 90-98 (1980).
- 51) J. Marzec, J. Power Sources 173, 671-674 (2007).
- M. Zinkevich, N. Solak, H. Nitsche, M. Ahrens, and F. Aldiger, J. Alloys Compd. 438, 92-99 (2007).
- M. Zinkevich, and F. Aldiger, J. Alloys Compd. 375, 147-161 (2004).
- 54) D. O. Bannikov and V. A. Cherepanov, J. Solid State Chem. 179, 2721-2727 (2006).
- 55) M. Nishi, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa, T. Shimonosono, H. Kishimoto, M. E. Brito, D. Cho, F and. Wang, ECS Trans. 45 171-180 (2012).



丹羽 栄貴 Author Eiki Niwa E-mail: niwa@chem.mie-u.ac.jp