

# ペロブスカイト酸化物電極のジルコニアとの 反応性に関する化学熱力学的考察

横川 晴美\*, 酒井 夏子, 川田 達也, 土器屋正之

## Chemical Thermodynamic Considerations on Reactivity of Perovskite Oxide Electrodes with Zirconia

Harumi YOKOKAWA\*, Natsuko SAKAI, Tatsuya KAWADA and Masayuki DOKIYA

Received February 14, 1989 ; Accepted May 1, 1989

### 1. はじめに

ランタン系のペロブスカイト  $\text{LaMO}_3$  (M: 遷移金属元素) は、

- 1) 金属伝導を示すものがあり、半導体的なものでもアルカリ土類イオンをドーブすることによって、電子伝導性を高めることが可能であり、
  - 2) 更にイオン伝導性を示すものがある
- などの導電特性を示すため種々の分野で注目されている。その中でも、電子伝導性がよいことを利用して固体電解質燃料電池用の空気極材料としても検討されてきた<sup>1)</sup>。電極材料として用いるためには更に、
- 3) 電極特性が良好であるとともに、
  - 4) 固体電解質のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) との電気化学的接触が良好であること、
  - 5) 熱膨張率がYSZとほぼ同じであること、
  - 6) YSZとの化学的両立性が良いこと、
  - 7) 作動温度で焼結が進まないこと、
- などが必要とされる。

最近のペロブスカイト酸化物電極の研究で次のことが明らかになってきた。<sup>2-7)</sup>

- 1)  $\text{La}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CoO}_3$  は、電子伝導性が金属的であり、電極活性も高いことが知られているが、熱膨張係数が比較的大きく、更に  $\text{ZrO}_2$  との反応性も高いことが明らかになってきた、
- 2) また  $\text{La}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  は、Ca, Srのドーブ量をあたる程度大きくすれば、電子伝導性も向上し、電極特性も良いと報告されている。但し、YSZと反応するとの報告例もあるので今後の検討が必要である、
- 3)  $\text{LaFeO}_3$  も半導体的であるが、Ca, Srをドーブ

すると電極特性も良くなるが、YSZと反応して  $\text{SrZrO}_3$  を生成し劣化することが認められている、このようにペロブスカイト酸化物電極とYSZとが反応する傾向を示すことが認められているものは、どのような温度領域・酸素分圧領域で反応が進行するかの熱力学的条件ははっきりとしていない。このような条件は、当然遷移金属に何を選ぶかにも依存するし、原子価制御のために添加するアルカリ土類金属イオンの種類にも依存するものと思われる。

われわれの研究室では平型固体電解質燃料電池の開発に必要な材料上の諸問題を熱力学的に考察するために

- 1) ペロブスカイト型化合物の安定性に関する考察<sup>8)</sup>
- 2)  $\text{LaCrO}_3$  系ペロブスカイトの焼結性の化学熱力学的考察<sup>9)</sup>
- 3)  $\text{ZrO}_2-\text{MO}_x$  ( $\text{MO}_x=\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{ScO}_{1.5}, \text{YO}_{1.5}, \text{LaO}_{1.5}$ ) 系の状態図計算<sup>10)</sup>
- 4) YSZとペロブスカイト電極との反応性の検討<sup>11)</sup>を行ってきた。

本報告ではペロブスカイト酸化物電極とジルコニアとの反応性に焦点を当て、この種の反応性が熱力学的にはどのように特徴付けられるか、その特徴をより一般化すると電極材料の最適化を図る上でどのような指針が導かれるかを考察するものである。YSZとペロブスカイトの反応の固溶現象等も含めた詳細な検討は別に報告する。

### 2. $\text{LaMO}_3$ と $\text{ZrO}_2$ との反応性

YSZは  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  との蛍石型結晶構造内での固溶体であるが、YSZと  $\text{LaMO}_3$  との反応を化学平衡計算の SOLGASMIX プログラム<sup>12,13)</sup> を用いて調べてみると、

- 1)  $\text{LaCrO}_3, \text{LaFeO}_3$  とはほとんど反応しない、
- 2)  $\text{LaMnO}_3$  は高温で反応する、
- 3)  $\text{LaCoO}_3, \text{LaNiO}_3$  等では  $1000^\circ\text{C}$  近辺でも反応することが明らかになった。さらに、固溶反応は無視できること (ペロブスカイト中の  $\text{La}_2\text{O}_3$  成分はYSZにあまり固溶しないし、YSZ中の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  はペロブスカイト相に固溶しないこと) が分かった<sup>11)</sup>。

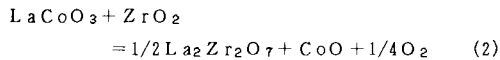
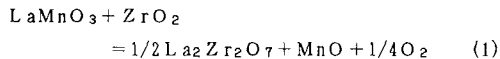
化学技術研究所材料化学部エネルギー材料課 (〒305 つくば市東1-1) National Chemical Laboratory for Industry (Tsukuba Research Center, Ibaraki-305, Japan)

Key words : Solid Oxide Fuel Cell, Electrode-electrolyte reaction, Perovskites, YSZ, cathode degradation

Table 1. Thermodynamic properties of transition metal binary oxides and double oxides used in the present study. Quantities, a to d, are coefficients for the following heat capacity equation:  $C_p / J K^{-1} mol^{-1} = a + b \cdot 10^{-3} T/K + c \cdot 10^5 (T/K)^2 + d \cdot 10^{-6} (T/K)^2$

substance	state	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	a	b	c	d	T K	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	ref
MnO	c	-385.22	59.710	46.48	8.12	-3.68		2058(mp)	54.4	(14)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c	-959.00	110.50	103.06	35.06	-13.51		1350(dp)		(14)
MnO <sub>2</sub>	c	-520.03	53.05	69.45	10.21	-16.23		780(dp)		(14)
LaMnO <sub>3</sub>	c	-1425.10	130.5	117.35	16.50	-16.31		2500		(17)
CaMnO <sub>3</sub>	c	-1285.12	102.8	117.63	15.86	-27.35		1861(dp)		Est.
CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	c	-1714.00	163.45	165.52	22.63	-27.66		1700(mp)		Est.
SrMnO <sub>3</sub>	c	-1250.03	117.5	117.03	18.47	-19.72		2013(mp)		Est.
SrMn <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	c	-2208.30	231.5	232.13	36.96	-38.89		1488(mp)		Est.
CoO	c	-237.94	52.97	55.10	-4.60	-1.67	5.94	2078(mp)		(14)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	c	-891.03	102.50	136.65	27.53	-22.89	47.53	1220(dp)		(14)
LaCoO <sub>3</sub>	c	-1257.00	100.00	-6.17	282.64	23.59		550(1tp)	0.0	(15)
	c2			127.35	16.5	-16.31		1220(tp)	3.0	(15)
	c3			117.35	16.5	-16.31		2500		(15)
La <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	c	-4555.50	408.00	402.00	54.30	-51.32		2500		(15)
CaO	c	-635.09	39.75	50.42	4.14	-8.49		2500		(14)
SrO	c	-592.00	54.40	50.57	6.46	-10.91		2938(mp)		(14)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c	-1793.70	127.32	119.60	14.51	-13.45		2313(tp)		(14)
ZrO <sub>2</sub> cubic	c	-1079.16	61.07	68.33	9.08	-13.44		2983(mp)		(10)
CaZrO <sub>3</sub>	c	-1776.40	100.08	119.24	12.05	-21.00		2640(mp)		(14)
SrZrO <sub>3</sub>	c	-1767.30	115.10	121.25	12.22	-21.62		2919(mp)		(14)
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	c	-4082.90	238.08	256.26	32.68	-40.33		2553(mp)		(10)

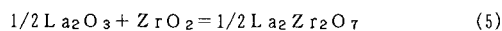
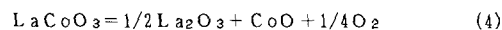
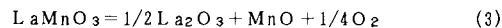
上記2)および3)項を具体的に反応として書き下す次のようになる。



これらの反応に伴うギブズエネルギー変化、 $\Delta_r G^\circ$ 、の温度変化を、Fig. 1に示す。用いた生成ギブズエネルギーはTable 1に示してある生成エンタルピー、エントロピー及び熱容量より求めた。これらの値は「熱力学データベースMALT」<sup>14)</sup>より引用したものであり、複合酸化物でMALTに収録されていないものは、我々が評価・推算した値である(算出の詳細は別に報告する予定である、またTable 1に用いた記号は電気化学便覧<sup>15)</sup>と同じものを採用した)。

Fig. 1を見ると、LaMnO<sub>3</sub>がZrO<sub>2</sub>と反応するのは約2100 K、LaCoO<sub>3</sub>が反応するのが約1200 Kとなり、LaCoO<sub>3</sub>の方がはるかに反応しやすいことが分かる。

次に何故このような反応性の差が生じるのかを考察してみよう。(1)、(2)式を分析してみると、この反応がLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成反応と、LaMO<sub>3</sub>の還元分解反応とから成り立っていることが分かる。すなわち、反応式で書くと



となる。(5)式のLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成反応のギブズエネルギー変化を示すとFig. 2及びFig. 3の⑤のよう

にほとんど温度変化を示さない。また、(5)式はMn系およびCo系に共通であるから、(1)(2)式の違いは(3)(4)式のペロブスカイトの分解過程より生じていることがわかる。

Fig. 1は標準状態でのギブズエネルギー変化を示しているので、LaCoO<sub>3</sub>は1273 Kでも空気中でZrO<sub>2</sub>と反応すると分解してしまうことになる。この現象を選元雰囲気下での分解と比較してみよう。1273 K近辺で酸素分圧を下げてゆくとLaCoO<sub>3</sub>は

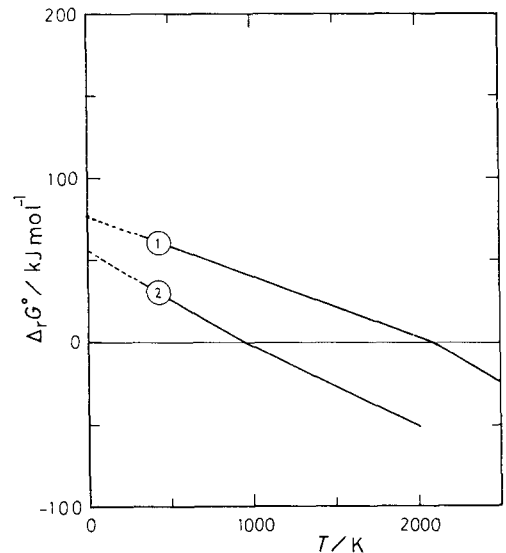


Fig. 1 Thermodynamic Reactivities of LaMnO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> with ZrO<sub>2</sub>:  
(1) LaMnO<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>=1/2La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+MnO+1/4O<sub>2</sub>  
(2) LaCoO<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>=1/2La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CoO+1/4O<sub>2</sub>

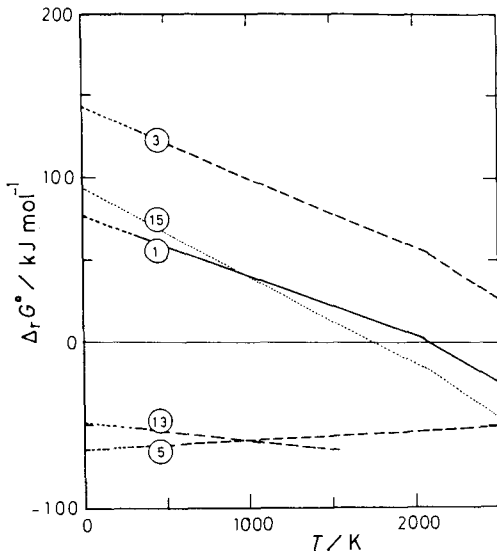


Fig. 2 Thermodynamic Stability of LaMnO<sub>3</sub>: The Gibbs energy of the following reactions are plotted as a function of temperature:

- (1)  $\text{LaMnO}_3 + \text{ZrO}_2 = 1/2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{MnO} + 1/4\text{O}_2$
- (3)  $\text{LaMnO}_3 = 1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + 1/4\text{O}_2$
- (5)  $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 = \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- (13)  $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{LaMnO}_3$
- (15)  $1/2\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{MnO} + 1/4\text{O}_2$

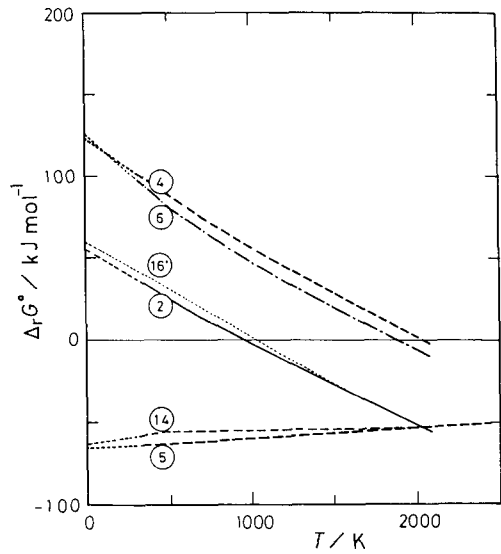
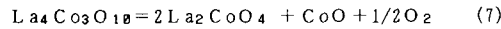
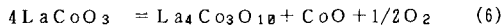


Fig. 3 Thermodynamic Stability of LaCoO<sub>3</sub>: The Gibbs energy of the following reactions are plotted as a function of temperature:

- (2)  $\text{LaCoO}_3 + \text{ZrO}_2 = 1/2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{CoO} + 1/4\text{O}_2$
- (4)  $\text{LaCoO}_3 = 1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + 1/4\text{O}_2$
- (5)  $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 = \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
- (6)  $2\text{LaCoO}_3 = 1/2\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10} + 1/2\text{CoO} + 1/4\text{O}_2$
- (14)  $1/2\text{La}_2\text{O}_3 + 1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/12\text{O}_2 = \text{LaCoO}_3$
- (16)  $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoO} + 1/6\text{O}_2$



のように順次還元されていくことが知られている。<sup>16)</sup>この場合、最後はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCoとまでに分解している。他方、ZrO<sub>2</sub>との反応では、空气中で起こるので、CoOまでの還元になっている。Fig. 3には(4)と(6)式の双方を示してある。

LaMnO<sub>3</sub>とLaCoO<sub>3</sub>の分解を比較するとLaCoO<sub>3</sub>の方が反応しやすいことはギブズエネルギー上はFig. 1で示されるように明白である。(3)、(4)式のギブズエネルギーが温度とともに減少してゆく傾向は両者に共通している。ギブズエネルギー変化は、

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (9)$$

で表されるので、(3)(4)式のエントロピー項はほぼ同じとみて良い。したがって、LaMnO<sub>3</sub>とLaCoO<sub>3</sub>との安定性の相違は、両ペロブスカイトの生成エンタルピーに起因することになる。

我々は、既にペロブスカイト型化合物においてトレランス因子(t)と安定化エネルギー(δ)との間に良い相関が成り立つことを見出している。<sup>8)</sup> LaMO<sub>3</sub>系についていえば、

$$\delta / \text{kJ mol}^{-1} = -90 + 720(1-t) \quad (t \leq 1) \quad (10)$$

で表される。ここにδは構成酸化物からのペロブスカイト相生成のエンタルピー変化であり、

$$\delta = \Delta_r H^\circ (\text{ABO}_3)$$

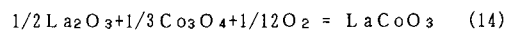
$$- \{ \Delta_r H^\circ (\text{AO}_n) + \Delta_r H^\circ (\text{BO}_{3-n}) \} \quad (11)$$

で与えられる(ランタン系ではn=3/2となる)。他方、トレランス因子は

$$t = (r_n + r_o) / \sqrt{2(r_B + r_o)} \quad (12)$$

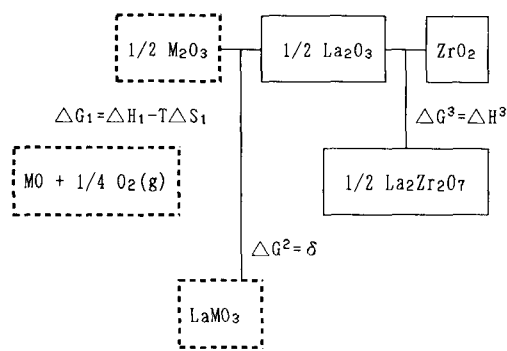
のようにイオン半径rによって決まる。(10)式はペロブスカイト構造が幾何学的に最も都合が良くなるイオン半径比(t=1)の時熱化学的な安定エネルギーが大きくなり、tが減少するにしたがって安定化エネルギーも急速に小さくなることを意味している。

LaMnO<sub>3</sub>とLaCoO<sub>3</sub>のトレランス因子は、それぞれ0.954と0.971なので、δの安定度の観点から云うと両者はそれほど違わない。次のLaMnO<sub>3</sub>とLaCoO<sub>3</sub>の生成反応



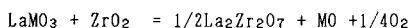
のδは、それぞれ -48. と -63. kJ/mol である。

ここでもう一度(10)式の算出過程を振り返って見る。La-Co-O系ではCoの3価の2元酸化物は存在せずCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>がCoの平均原子価が最大となる化合物である。従って、(10)式の安定化エネルギーδを評価する際に



when  $(\Delta G^2 - \Delta G^3) > \Delta G^1$ , reaction proceeds.

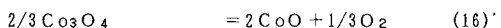
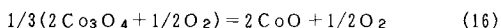
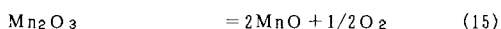
Fig. 4 Schematic energetic diagram for relative stability among binary oxides, perovskite, and pyrochlore associated with reaction:



The stability of  $(MO + 1/4 O_2)$  increases considerably with temperature.

$1/3(2Co_3O_4(s) + 1/2O_2(g))$  のエンタルピー値をコバルト酸化物の基準とした。

(10)式で表される  $\delta$  が  $LaMnO_3$  と  $LaCoO_3$  系で差が 15 kJ/mol も無いので(3)と(4)式の 40-50 kJ/mol にも達する違いは次のように



2元酸化物の還元反応の違いにまでたどり着くことができる。この違いは Fig. 2 と 3 に示した。

以上の考察を整理すると、Fig. 4 のように基本的には、2種類の複合酸化物の安定化過程と、2元酸化物間の安定性の変化とに分解することができる。この解析図より次のことを指摘できる。

- 1)  $LaMO_3$  の安定化度は前述のように、トレランス因子でほぼ定まる。トレランス因子は、今ランタンのペロブスカイトのみ考えているので、遷移金属元素のイオン半径によって定まる。遷移金属の第1列元素の3価イオンの6配位半径はそれほど激しくは変化しないので、 $LaMO_3$  の構成酸化物からの安定化エネルギーは元素によってそれほど大きく変化することにはならない。
- 2) 従って、 $LaMO_3$  の還元雰囲気下での分解に対する安定性の遷移金属元素による違いを決めているのは、各元素の2元酸化物の安定性の違いに帰着できる。
- 3)  $La_2Zr_2O_7$  の安定化エネルギーは  $LaMO_3$  の安定化エネルギーとほぼ同じであるので、 $ZrO_2$  との反応を考慮に入れると、2元酸化物系で安定な原子価状態(例えばMOの2価)よりもより高い原子価(

すなわちペロブスカイト相内の3価)が  $ZrO_2$  との反応に対して不安定化する。

以上の考察をもとにして、再度  $LaMnO_3$  と  $LaCoO_3$  とを比較してみる。

Co-O系では、Coの3価は安定ではない。しかし、ペロブスカイト中では(10)式で表される安定化が得られるので、ペロブスカイト中で  $Co^{3+}$  が安定な領域が1000℃近辺まで及んでいることになる。しかし、 $ZrO_2$  が共存すると、ペロブスカイト相中の  $La_2O_3$  成分は  $ZrO_2$  と結合して  $La_2Zr_2O_7$  を生成してしまうので、ペロブスカイト中で安定であったCoの異常原子価3+はもはや安定にならず、 $CoO$  に分解してしまうことになる。

Mn-O系では、Mnの価数は4+から2+までとることができ、温度が上がるにしたがって減少してゆく。従って、2元酸化物系での  $M^{3+}$  イオンが比較的安定であるので、ペロブスカイト中での  $Mn^{3+}$  の安定性は非常によいと云える。実際  $ZrO_2$  が共存していても  $LaMnO_3$  の安定域が比較的高温にまで続いている。

このような考察をFe, Cr系にも適用すると、どちらも2元酸化物系で3価が安定であるため、 $LaFeO_3$ ,  $LaCrO_3$  の安定性は極めて高く、還元雰囲気に対しても安定であるばかりでなく、 $ZrO_2$  との反応においても安定であることが理解される。

$LaTiO_3$ ,  $LaVO_3$  はともに空気中では不安定なので空気極としては候補とはならない。

次に  $LaNiO_3$ ,  $LaCuO_3$  を考えてみよう。これらのペロブスカイトは  $LaCoO_3$  と比較すると更に還元に対して弱いので  $ZrO_2$  と容易に反応すると思われる。更に、これらの系では  $K_2NiF_4$  型化合物に属する  $La_2NiO_4$ ,  $La_2CuO_4$  が存在する。これらの化合物もアルカリ土類イオンの置換固溶で電気伝導度を上げることができる。実際に、Steeleら<sup>17)</sup> は固体電解質燃料電池の電極材料として注目している。しかしながら、これらの化合物の構成酸化物からの安定性はペロブスカイトに比べて小さいので、 $ZrO_2$  と容易に反応するので高温用の電極材料としては無理であろう。

### 3. アルカリ土類イオン添加効果

通常、ペロブスカイトを電極材料に用いる場合には、Bサイトに入る遷移金属元素の原子価制御を行って伝導キャリアの濃度を増やし、電気伝導度を上げることが行われる。このためには、アルカリ金属イオンより  $CaSr$  などのアルカリ土類イオンをLaサイトに置換固溶させることが多い。したがって、ペロブスカイト電極とジルコニアとの反応性を化学熱力学的に検討するためにはアルカリ土類の効果をも考察対象とする必要がある。

ここで指摘しておかなければならない事として  $La-M-O$  系に比較して、 $A-M-O$  系(A: Ca, Sr)の

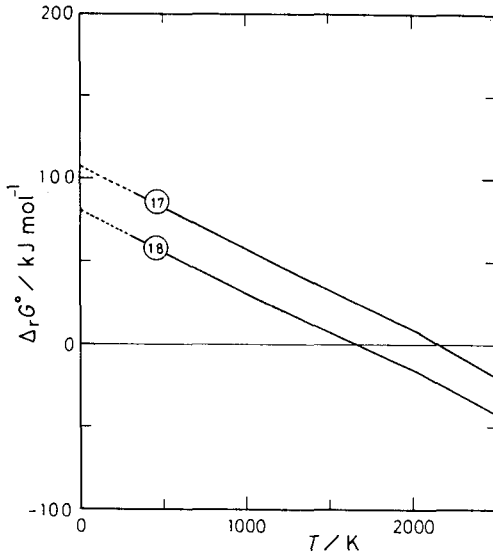


Fig. 5 Reaction between  $ZrO_2$  and  $AMnO_3$  ( $A=Ca, Sr$ )  
 (17)  $1/2CaMnO_3 + 1/2ZrO_2 = 1/2CaZrO_3 + 1/2MnO + 1/4O_2$   
 (18)  $1/2SrMnO_3 + 1/2ZrO_2 = 1/2SrZrO_3 + 1/2MnO + 1/4O_2$

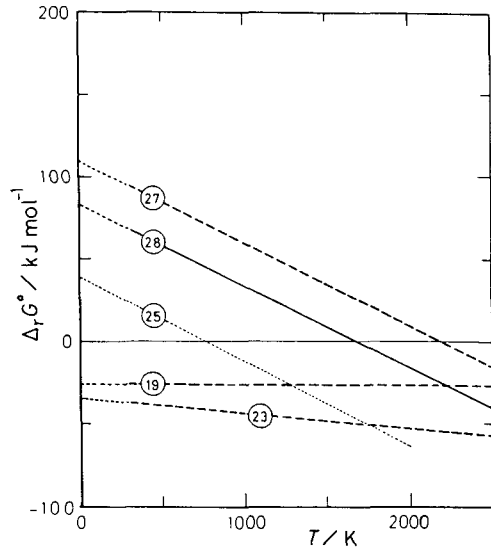
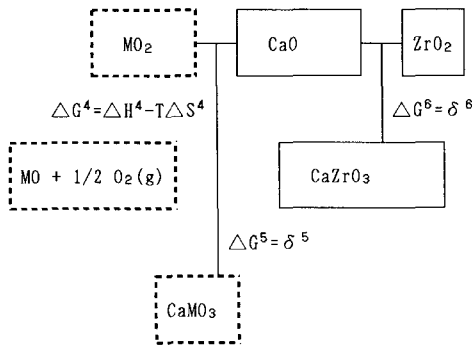


Fig. 6 Thermodynamic Stability of  $CaMnO_3$ : The Gibbs energy of the following reactions are plotted as a function of temperature:

- (27)  $CaMnO_3 = 1/2CaO + 1/2CaMn_2O_4 + 1/4O_2$
- (28)  $CaMnO_3 + 1/2ZrO_2 = 1/2CaZrO_3 + 1/2CaMn_2O_4 + 1/4O_2$
- (19)  $1/2CaO + 1/2ZrO_2 = 1/2CaZrO_3$
- (23)  $1/2CaO + 1/2MnO_2 = 1/2CaMnO_3$
- (25)  $1/2MnO_2 = 1/2MnO + 1/4O_2$



when  $(\Delta G^5 - \Delta G^6) > \Delta G^4$ , reaction proceeds.

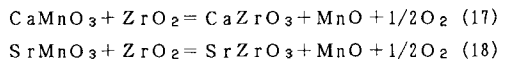
Fig. 7 Schematic energetic diagram for relative stability among binary oxides and perovskites associated with reaction:  
 $1/2 CaMO_3 + 1/2 ZrO_2 = 1/2 CaZrO_3 + 1/2 MO + 1/4 O_2$

熱力学関数の決定度が著しく悪いことである。

従って、ここでは具体例としてはMn-O系を取り上げるにとどめ、前節で行った基本的性質への解析をアルカリ土類へも応用して一般的傾向を導くことに焦点を当てることにする。実用的には  $La_{1-x}AxMO_3$  の固溶体として電極材料として用いる訳であるが、固溶体の熱力学的

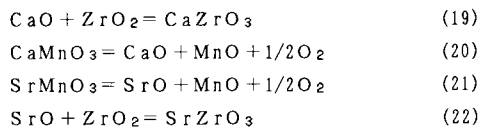
解析は別にゆずり、ここでは基本的な特徴だけを取り扱う。

Fig. 5 に  $CaMnO_3$ 、 $SrMnO_3$  と  $ZrO_2$  との反応に伴うギブズエネルギー変化を示す。反応式としては次のように表される。

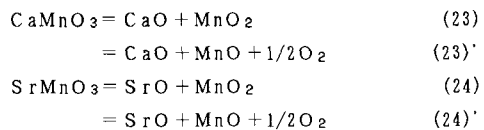


$CaMnO_3$  の  $CaO$  成分は立方晶ジルコニアに固溶することが知られておりその効果は無視できないが、ここでは上の反応のみを考察の対象とする。

ランタン系の場合と同様に、(17)、(18)式を以下のような基本的反応に分解することができる。



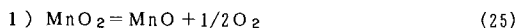
更に  $CaMnO_3$ 、 $SrMnO_3$  の分解反応を分けると



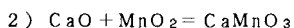
のようになる。

ランタン系と同様に Fig. 7 のような安定化エネルギーの解析図を書くことができる。

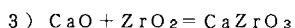
基本的な反応過程は、



であり、ペロブスカイト中で4価となる金属が2元酸化物系ではどれだけの安定性あるいは不安定性をもっているかを表している。還元反応であるので、酸素分圧に依存し、温度にも依存する。



ペロブスカイト中で4価の状態がどれだけ安定であるかを示している。

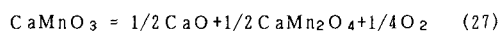


アルカリ土類金属酸化物とジルコニアからペロブスカイト構造ができるときの安定化エネルギーである。アルカリ土類系のペロブスカイトでもランタン系と同様に構成酸化物からの安定化エネルギーとトレランス因子との間に、次のような式が成り立つことを我々は見だしている。<sup>8)</sup>

$$\delta / \text{kJ mol}^{-1} = -125 + 1000(1 - t) \quad (26)$$

$\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ はそれぞれ  $t = 0.914$  で  $\delta = -40.8$  kJ/mol,  $t = 0.947$  で  $\delta = -86.4$  kJ/mol である。他方  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$ の生成エンタルピーは知られていないが、トレランス因子はイオン半径よりそれぞれ  $t = 1.004$ ,  $t = 1.041$ と求められる。いずれもジルコネートに比較するとトレランス因子は1により近く、より大きな安定性をもっていると期待される (Table 1の値及び Fig. 5と6は(26)式を参考にして推算したものであり、 $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$ に対してそれぞれ  $\delta = -121.$ ,  $-130$  kJ/molとした)。

以上のことは、Mnが4価でありさえすれば  $\text{AMnO}_3$ の方が  $\text{AZrO}_3$ よりも安定であることを示している。但し、前述の理由によりマンガンの4価は温度が上昇するとともに、また還元雰囲気になるにしたがって不安定になる。Fig. 5では、 $\text{CaMnO}_3$ と  $\text{ZrO}_2$ との反応は、2000 K以上にならないと進行しないことになるが、今までの議論は、A-M-O (A=アルカリ土類)系では単純化し過ぎているところがある。Ca-Mn-O系を例にとれば、実際の反応は



のように進行すると思われる。Fig. 7では、Mnの複合酸化物としてはMn(IV)のペロブスカイト相のみを考慮した訳であるが、実際には4価より低原子価の複合酸化物がMn-リッチ側に存在すると、 $\text{CaZrO}_3$ の生成反応とペロブスカイト中の  $\text{MnO}_2$ 成分の還元反応がより進行し易くなる。Ca-Mn-O系では  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ が1700 Kまで安定であるので(27)式の反応がより進みやすい事になる。Sr-Mn-O系でも  $\text{SrMn}_3\text{O}_6$ が存在するので同様な効果が期待されるが、他にも多くの化合物

が報告されているのでここでは詳しい熱力学的な考察は省略する。

#### 4. $\text{ZrO}_2$ に対して安定なペロブスカイトについて

$\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$ を例にとってペロブスカイト相とジルコニアとの反応性について熱力学的に検討してきた。その基本的特徴は

1) 複合酸化物の安定性としては、遷移金属ペロブスカイトは反応生成物となるべき  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /パイクロア相、 $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ よりも高いか、少なくとも同程度である。

2) 但し、ペロブスカイトを構成している遷移金属の3価、4価イオンは、温度上昇とともに不安定化し、還元過程が生じて分解してしまう。

3) 特に  $\text{Co}^{3+}$ のように異常原子価と呼ばれるもの(2元酸化物系では現出せずペロブスカイト相中でのみ現出する原子価)では、ペロブスカイト相自身としては還元雰囲気に対してある程度安定ではあっても、 $\text{ZrO}_2$ との反応性に対しては不安定となってしまふ。

遷移金属ペロブスカイトの安定化エネルギーは元素毎にそれほどおおきくは変化しないので、結局ペロブスカイトと  $\text{ZrO}_2$ との反応性を見極める最も有力な方法は、2元酸化物の原子価とその安定性がどうなっているかを調べることでありと指摘することができよう。Fig. 8には、遷移金属2元酸化物の生成エンタルピーを平均原子価に対してプロットしてある。室温において3価、

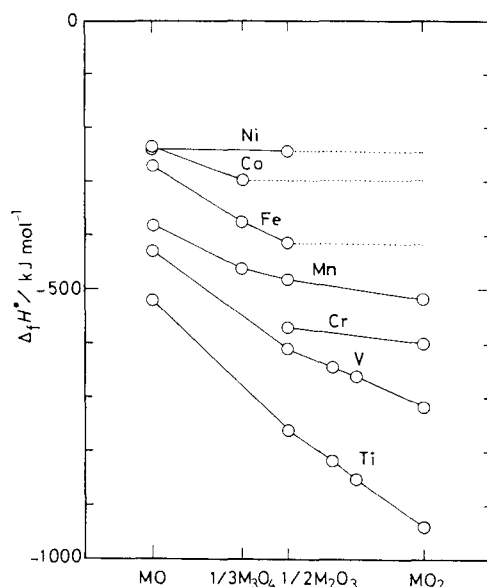


Fig. 8 The enthalpy of formation of transition metal binary oxides as a function of valence number.

Table 2. Stability of lanthanum-transition metal perovskites and their reactivity with  $ZrO_2$ : The left-hand-side marks represent their stability at 1273 K in air, the right-hand-side ones being their reactivity with  $ZrO_2$ .

	$La_2O_3$	Ca, Sr addition	remarks
Cu	× ×		
Ni	△ ×		
Co	○ ×	○ ×	
Fe	○ ○	○ ×	
Mn	○ ○	○ △	sintering
Cr	○ ○	○ ○	low cond.
V	×		
Ti	×		

4 価の酸化物が存在しないものは点線で示した。前述の考察を参考にして、ペロブスカイト自身の1300 Kでの安定性、 $ZrO_2$ との反応に対する安定性、アルカリ土類添加に対する同様な安定性についてTable 2にまとめた。 $Fe^{4+}$ はペロブスカイト中で安定であり、 $La(Sr)FeO_3$ ペロブスカイトを合成することができるが、堀内らによって報告されているように、<sup>6)</sup> 1273 Kで $ZrO_2$ と反応して $SrZrO_3$ の生成と $Fe^{4+}$ の還元が起こってしまう。

## 5. 考察

### 5.1 固体電解質用空気極の最適化についての指針

今まで検討されてきた電極を $ZrO_2$ との反応性の観点から整理すると次のようになる。

$La(Sr)CoO_3$ : 電気伝導度が最も優れているが

$La_2Zr_2O_7$ , あるいは $SrZrO_3$ が生成してしまう

$La(Sr)MnO_3$ : 一部に $ZrO_2$ と反応するとの報告もあるがまだはっきりとはしていない。但し、今回の熱力学的解析では、燃料電池を作製するのに用いる温度・酸素分圧領域ではアルカリ土類イオンの添加が多くなければ反応は起こらないとの結論を得た。

$La(Sr)FeO_3$ :  $SrZrO_3$ が生成してしまう

$La(Sr)CrO_3$ : 反応性は認められないが、伝導度が他に比べて低いためあまり良い電極特性は報告されていない。

従って、 $La(Sr, Ca)MnO_3$ が最も可能性が高いということが出来るが、この系の電極には

- 1) 温度を1700 K程度に上げると焼結が進み表面積が減少する。
- 2) 長時間操業する場合は、1300 K近辺でも表面積が

減少する可能性がある。

ことが指摘できる。

他方、 $La(Sr, Ca)CrO_3$ は難焼結性であり $ZrO_2$ との反応性の心配も無いので、 $La(Sr, Ca)MnO_3$ の欠点を補うには最適であると思われる。したがって、今後の固体電解質型燃料電池用の空気極材料の研究課題として $La(Sr, Ca)(Cr, Mn)O_3$ 系を詳細に検討してゆくことが必要であると思われる。

### 5.2 他の用途における問題点

ペロブスカイト型化合物は、固体電解質燃料電池の空気極ばかりでなく、センサーなどの電極にも用いられている。このようなセンサーでは、作動温度がより低温であるため、使用中に反応が進行するとは考えられないが、電極焼結時には高温処理を必要とするので、熱力学的に反応が進行する可能性の高い系 (Table 2 参照) では、十分に気を付ける必要があると思われる。

## 6. 結論

ジルコニアと遷移金属ペロブスカイトとの反応性を熱力学的に検討しその基本的性格を

1)  $La_2Zr_2O_7$ あるいは $SrZrO_3$ の生成反応

2) ペロブスカイトの還元分解反応

に分けられることを見いだした。すなわち、反応が起こって $La_2Zr_2O_7$ あるいは $SrZrO_3$ などが生成するときには必ずペロブスカイト中の遷移金属イオンの還元が起こっている。この反応の基本的特徴として次の結論を得た。

1) 複合酸化物の安定性としてはジルコネートよりも遷移金属ペロブスカイトの方が優れている。

2) 但し、ペロブスカイトを構成している遷移金属の3価イオン、4価イオンは温度とともに不安定化するので、高温ほどペロブスカイトとジルコニアは反応しやすくなる。

3) 1300 K近辺での反応性は、ペロブスカイト中でいわゆる異常原子価が安定化されているような化合物は、 $ZrO_2$ と反応して異常原子価は不安定化する。具体的には $Co^{3+}$ 、 $Fe^{4+}$ がその例である。当然 $Ni^{3+}$ 、 $Cu^{3+}$ も同様であろう。

4) 固体電解質燃料電池用の空気極材料としては従来より $La(Sr, Ca)MnO_3$ 系のペロブスカイトが最も有力であるとして多くの研究がなされてきたが、より適した電極材料を探索するためには、 $ZrO_2$ との反応性を考慮して、 $LaCrO_3$ 系との固溶体も含めて検討する必要があるとの指針を得た。

## 文献

- 1) 昭和62年度次世代高効率発電システムの石炭ガス

- 利用調査研究成果報告書（工業技術院ムーンライト計画推進室委託調査）固体電解質燃料電池分科会、日本産業機械工業会、昭和63年3月。
- 2) A. O. Isenberg, "Technology Status of High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells and Electrolyzers," Westinghouse Electronic Corp., presented in Conference held on Nov. 1988 at Imari, Japan.
  - 3) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, 241(1987).
  - 4) 速水諒三、矢吹達美、大阪工業試験所季報、**28**, 98 (1977).
  - 5) H. Tagawa and J. Mizusaki, "Chemistry on Oxide Electrode Materials of High Temperature Solid Oxide Fuel Cells," 第1回S O F C研究会資料、May 23, 1988.
  - 6) 堀内義実、栗田知幸、見城忠男、第28回電池討論会講演予稿集、p. 27(1987).
  - 7) 奥山良一、速水裕美、福田真史、石原毅、浅野幸泰、犬飼英吉、西川信吉、吉田弘、竹内伸二、電気化学協会第56回大会学術講演 2 G 0 2、(1989).
  - 8) H. Yokokawa, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 152 (1989).
  - 9) 横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之、岩田友夫、第27回セラミックス基礎科学討論会講演予稿集、p. 73(1989).
  - 10) 横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之、第24回熱測定討論会予稿集、p. 100(1988).
  - 11) 横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之、第15回固体イオニクス討論会講演予稿集、p. 53(1988).
  - 12) G. Eriksson, *Cehmica Scripta*, **8**, 100(1975).
  - 13) 横川晴美、藤重昌夫、氏家誠一、土器屋正之、化学技術研究所報告、**83**, 別冊号「熱力学データベースの構築とその利用」、p. 1(1988).
  - 14) 日本熱測定学会、「熱力学データベースM A L T」、科学技術社、1986.
  - 15) 電気化学協会編、「電気化学便覧」第4版、丸善、pp 26-61, 1985.
  - 16) M. Seppanen, M. Kyto and P. Taskinen, *Scan. J. Metal.* **8**, 199(1979).
  - 17) B. C. H. Steele, "Ceramic Electrochemical Reactors, Current Status and Application," *Ceramionics*, 1987.

## ABSTRACT

The chemical thermodynamic considerations have been made to clarify the thermodynamic nature of reaction of  $\text{LaMO}_3$  perovskite electrodes with YSZ electrolytes. The thermodynamic origin of driving forces of such a reaction can be attributed to the destabilization of unusual valence states of transition metal ions in the perovskite structure in the presence of zirconia: When zirconia reacts with lanthanum oxide component of  $\text{LaMO}_3$  perovskites to form pyrochlore-type zirconates, the transition metal ions in the perovskite phase is simultaneously reduced to a lower valence state. The present results indicate that  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{LaCrO}_3$  are both stable against attack by zirconia even when alkaline earth ions are substituted in perovskite phases.