

LaMnO₃ペロブスカイトの不定比性と ZrO₂との反応に関する熱力学的解析

横川 晴美*, 酒井 夏子, 川田 達也, 土器屋正之

Thermodynamic Analysis on Relation between Nonstoichiometry of LaMnO₃ Perovskites and Their Reactivity with ZrO₂

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

Received March 2, 1989 ; Accepted May 1, 1989

1. はじめに

LaMnO₃ にアルカリ土類イオンのCa, Srをドーブしたペロブスカイト化合物は、固体電解質燃料電池用空気極として注目を集めてきた。¹⁾ 特に、

- 1) 電気伝導度が高く
 - 2) 1300 K、空気中での化学的安定性も良好であり、
 - 3) 電解質のY₂O₃安定化ZrO₂ (YSZ) とほぼ同じ熱膨張係数(10/MK)を示し、
 - 4) 電極性能としても良い
- などのため、LaCoO₃系、LaFeO₃系ペロブスカイトよりもより高い評価を受けている。

但し、LaMnO₃系電極に関する研究が進むにつれ次のことが明らかになってきた。固体電解質のYSZに電極のLaMnO₃系ペロブスカイトを高温で焼きつける時に、YSZと反応してLa₂Zr₂O₇が生成する可能性が指摘されている。²⁻⁶⁾ Srドーブ量が多くなるとLa₂Zr₂O₇に代わってSrZrO₃が生成する。La₂Zr₂O₇は電気伝導性が悪いので、電解質と電極との界面にできると電極特性が劣化する原因となるのでその生成挙動の把握が重要となる。今までに明らかになったLa₂Zr₂O₇の生成挙動についての知見をまとめると次のようになる。

- 1) Aサイト金属及びBサイト金属が定比組成となるLa(Sr)MnO₃を製造し、ZrO₂との反応を実験的に検討すると、1700 Kの温度領域でもペロブスカイト相は反応し、La₂Zr₂O₇あるいはSrZrO₃を生成することがわかった。^{3,4)}
- 2) 他方、LaMnO₃ではAサイトのLaが不足するハイポステイキオメトリー(hypo-stoichiometry)の可能性が中性子回折パターン解析から指摘されていたが、⁷⁾ 下山ら⁸⁾は熱重量法によってより直接的にA

サイト金属イオンの欠損量を実験的に約0.1と評価した。

- 3) このことを考慮して合成したマンガン酸化物過剰なペロブスカイト(La_{1-x}Sr_x)_yMnO₃ (y < 1) は1870 KでもZrO₂と反応しなかった。^{5,6)}

これらはいずれもLa-Mn-Zr-O系での相平衡に関連したものであるため、熱力学的に反応の性質を明確にすることが固体電解質燃料電池の電極材料の最適化を図っていく上で極めて重要となる。特に我々は平型燃料電池の開発研究を行っているので、ペロブスカイト型電極とYSZ電解質との良好な界面をつくる条件を明らかにすることを目的として、その反応性を熱力学的に解析する一連の計算を行ってきた。^{9,10)}

前報では、¹⁰⁾ LaMnO₃系とLaCoO₃系のYSZとの反応性の違いを考察し、両者の違いはLa₂Zr₂O₇の生成と平行して起こるペロブスカイト中遷移金属イオンの還元の起こり易さの違いに起因することを明らかにした。すなわち、LaMnO₃とZrO₂とがLa₂Zr₂O₇とMnOに分解する反応は空気中では2000 K以上の高温にならないと進行しないことが示された。

この解析では、ペロブスカイト相は定比化合物として取り扱った。LaMnO₃系で特に顕著に現れている上述の実験的事実1)~3)をより合理的に説明するためにはAサイト金属イオンの欠損を含めた取扱が必要となる。このため実際に非化学量論性を考慮に入れて相平衡を解析した結果、上述の実験的事実が無理なく説明することができることがわかった。更にAサイト金属イオンの欠損が、YSZとの反応性ばかりでなく、電極性能の長期的安定性にも関連していることが示唆された。この熱力学的解析の細部が確定した訳ではないが、定性的な傾向としては把握できたと考えられる。本報告では、LaMnO₃の不定比性とYSZとの反応に関する熱力学的解析の結果を報告するとともに、電極材料調製法に影響する点をAサイト金属欠損との関係で指摘し、実用上重要であるSr, Caドーブの効果は次報以下で報告する。

2. LaMnO₃とZrO₂との反応性と Mn₃O₄-La₂O₃-ZrO₂系の相関係

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 word : Solid Oxide Fuel Cell, Electrode-electrolyte reaction, Nonstoichiometric lanthanum manganates, YSZ

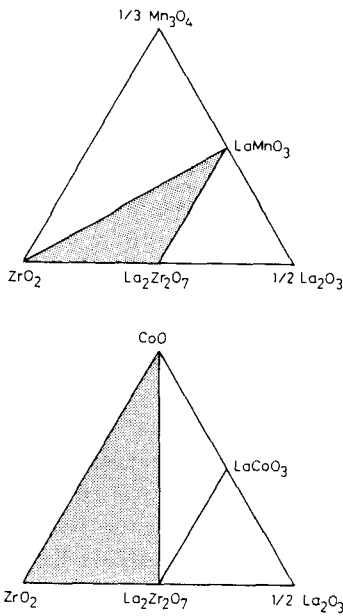
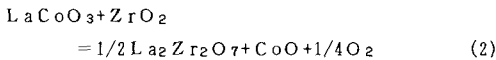
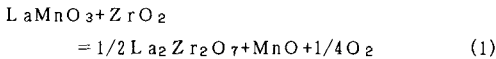


Fig. 1 Phase relations of a) $Mn_3O_4-La_2O_3-ZrO_2$ and b) $CoO-La_2O_3-ZrO_2$ systems at 1273 K in air: Compatibility lines reflect the difference in reactivities with ZrO_2 between $LaMnO_3$ and $LaCoO_3$.

2. 1 定比化合物間の反応

前報で報告したように、¹⁰⁾ ランタン系ペロブスカイトと ZrO_2 の反応性を化学熱力学的に考察した結果、次のような結論を得た。 $LaMnO_3$ と ZrO_2 とは 2000 K 以下では反応せず、他方 $LaCoO_3$ は ZrO_2 と 1300 K でも反応して $La_2Zr_2O_7$ と CoO とに変化する。このようなペロブスカイトと ZrO_2 の反応性は次の反応式で記述することができる。



これらを $MnO-La_2O_3-ZrO_2$ 系、 $CoO-La_2O_3-ZrO_2$ 系の相平衡として考察すると、Fig. 1 および Fig. 2 のような三角図として表される。このような図は化合物間の化学的両立性を示しているので Compatibility Diagram と呼ばれる。(1)(2)式の反応が右側に進行するかしないかは、Fig. 1 における相関係(特に Compatibility を示す線)の違いに明瞭に表されている。すなわち、1273 K の $Mn_3O_4-La_2O_3-ZrO_2$ 系では(空气中では MnO は不安定で Mn_3O_4 が安定となっている)、 ZrO_2 と $LaMnO_3$ は相平衡線で結ばれており、両化合物の混合物は安定に共存できることを示している。他方 $CoO-La_2O_3-ZrO_2$ 系では平衡を表す線が $LaCoO_3$ と ZrO_2 との間にかかれておらず、 CoO と

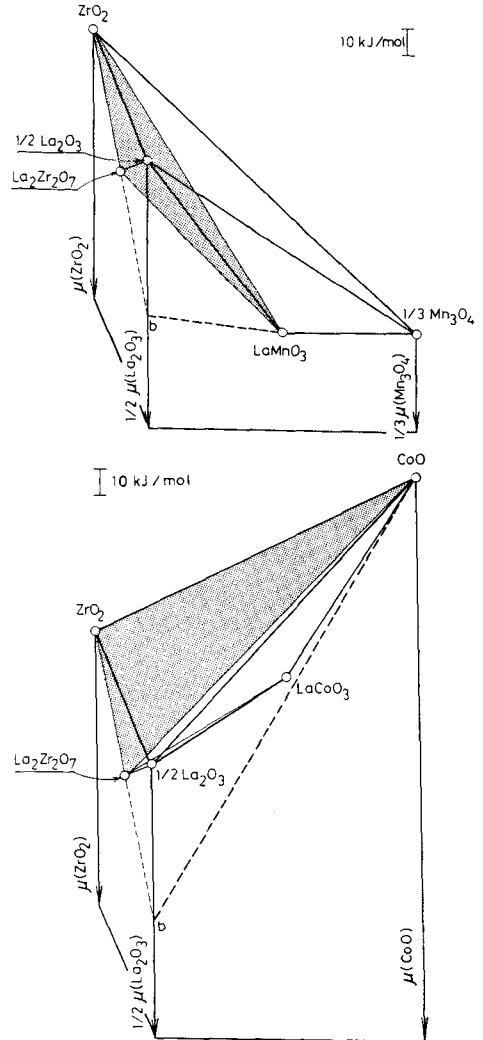


Fig. 2 Gibbs energy vs. composition relation among a) $Mn_3O_4-La_2O_3-ZrO_2$ and b) $CoO-La_2O_3-ZrO_2$ systems and its relation with reactivity with ZrO_2

$La_2Zr_2O_7$ との間を通っている。したがって $LaCoO_3$ と ZrO_2 とが反応するときにはどちらかがなくなるまで反応することが明白に示されている。

この相平衡図とギブズエネルギーとの関係を Fig. 2 に示した。

La_2O_3 と遷移金属酸化物 MO_n (ここでは Mn_3O_4 あるいは CoO) から $LaMO_3$ が生成する反応のギブズエネルギーが負のときには Fig. 2 のように $LaMO_3$ のギブズエネルギーは La_2O_3 と MO_n のギブズエネルギーを結んだ線よりも下になる。

(1)(2)式のようなペロブスカイト相と ZrO_2 との反応が起こるかは、Fig. 1 では $ZrO_2/La_2Zr_2O_7$ の混合物が MO_n と平衡関係をもつか $LaMO_3$ と平衡関係をもつかのどちらになるかで表されている。この事実を

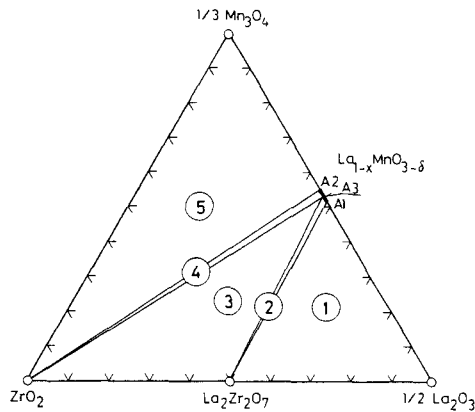
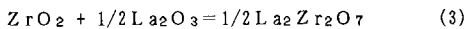


Fig. 3 Phase relations of $Mn_3O_4-La_2O_3-ZrO_2$ with consideration of La deficiency in perovskite phase

Fig. 2 で示されているギブズエネルギーを用いて考察する。いま ZrO_2 が過剰にあるとして、 La_2O_3 と次のように反応して $La_2Zr_2O_7$ が生成したとする。



このときの La_2O_3 の化学ポテンシャルは 2 相共存で決まる次の値をもつ。

$$\mu(La_2O_3) =$$

$$\Delta_f G^*(La_2Zr_2O_7) - 2 \Delta_f G^*(ZrO_2) \quad (4)$$

この La_2O_3 の化学ポテンシャルは当然 $\Delta_f G^*(La_2O_3)$ よりもより低くなり $La_2Zr_2O_7$ の安定度が高いほど低くなる性質を持つ (Fig. 2 では点 'b' で表されている)。この La_2O_3 の化学ポテンシャルと MO_n のギブズエネルギーを結ぶ線が $LaMO_3$ のギブズエネルギーより下を通る時、 $LaMO_3$ と ZrO_2 は反応し、 $LaMO_3$ は完全に分解して $La_2Zr_2O_7$ と MO_n とが生成するため、 ZrO_2 と $La_2Zr_2O_7$ の混合物は MO_n と共存することになる。

ここで注意すべき点として、次のことを指摘しておく。Fig. 1 に表されている相平衡に関する限り、 $LaCoO_3$ あるいは $LaMnO_3$ が ZrO_2 と反応するしないに関わらず、両者ともに平衡状態として $La_2Zr_2O_7$ と共存できることである。したがって、 $La_2Zr_2O_7$ が $LaMnO_3$ と共存している状態が見いだされたとしても、 $LaMnO_3$ が (1) 式のように反応して、 $La_2Zr_2O_7$ が生成したとは限らないということである。(1) 式に従って $LaMnO_3$ と ZrO_2 が反応した場合必ず $La_2Zr_2O_7$ の生成とともに MnO の生成 (遷移金属イオンの還元過程) をともなっているはずである。

2.2 $LaMnO_3$ の不定比性

$LaMnO_3$ の酸素の不定比性については多くの研究がなされ、温度が上がるほど還元雰囲気になるほど酸素の欠損側に移行することが明かになっている。¹¹⁻¹⁴⁾ 但し、

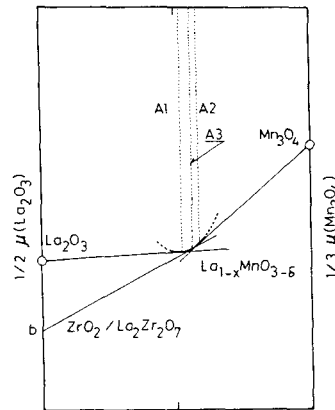


Fig. 4 Schematic Gibbs energy vs. composition relation in $Mn_3O_4-La_2O_3-ZrO_2$ system with consideration of La-deficient perovskite phase.

酸素分圧に依存せずに酸素の化学量論数が一定となる領域は還元側に寄っている。つまり空気中ではこの量よりもさらに酸素が格子中に入る。従来の熱力学的取扱では、A サイトイオン B サイトイオンの欠損量が不明であったので便宜上酸素のハイパーストイキオメトリー (hyperstoichiometry) として取り扱われてきた。しかし、下山らは、より低温まで測定領域を下げてと更に平坦部分がでてくることなどの実験的事実より A サイト La の欠損量を実測値より直接導出している。⁸⁾

2.3 $LaMnO_3$ の不定比性と ZrO_2 との相関係

このように $LaMnO_3$ の安定存在領域は金属成分も含めて定比組成よりずれている場合には、必ず安定組成域に幅ができると考えるのが妥当であろう。次に、 ZrO_2 との反応がどうなるかを前節と同じく三角相平衡図を用いて考えて見よう。

Fig. 3 は温度一定酸素分圧一定下での相平衡を示している。定量的には必ずしも正確ではないが概念的に理解しやすいように作図してある。

まず最初に $La-Mn-O$ 系で、組成幅がある時には、 La_2O_3 共存平衡下にある組成点 "A1" と Mn_3O_4 と共存する組成 "A2" とでは異なってくる。

このような不定比 $La_{1-x}MnO_{3-\delta}$ と ZrO_2 とが共存するときには、その相平衡関係は、Fig. 1 よりも複雑になって、共存領域が細分化される。Fig. 3 では $Mn_3O_4-La_2O_3-ZrO_2$ 系の相関係が $LaMnO_3$ の不定比性のために 5 領域に分かれている。

領域 1: $La_2Zr_2O_7$ と La_2O_3 と $LaMnO_3$ の 3 相が共存する領域であり、 $LaMnO_3$ の組成は A1 をとる。

領域 2: $La_2Zr_2O_7$ と $LaMnO_3$ の 2 相共存域であり、この領域では $LaMnO_3$ の組成は A1 から

A3へ変動する。

領域3: ZrO_2 と $La_2Zr_2O_7$ と $LaMnO_3$ との3相共存域である。 $LaMnO_3$ の組成はA3で不変である。但し、A3は温度とともに変化してゆくものと思われる。

領域4: ZrO_2 と $LaMnO_3$ との2相共存域であり、 $LaMnO_3$ の組成はA3からA2まで変化する。

領域5: ZrO_2 - MnO - $LaMnO_3$ の3相共存域であり、 $LaMnO_3$ の組成はA2である。

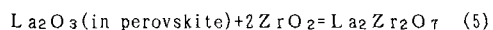
Fig. 1と比較すると、 $LaMnO_3$ が不定比幅をもつために領域2と4が直線であったものが3角領域となり、領域3の3相共存状態での $LaMnO_3$ の組成が定比よりずれることになる。

Fig. 4には不定比性を考慮した場合のギブズエネルギー組成線図を示す。不定比化合物のギブズエネルギーは図のように組成依存性を示す曲線として表される(但し、Fig. 4は理解し易いように大きめに示しているため定量的には不正確である)。 La_2O_3 と共存する組成A1上では La_2O_3 と点A1を結ぶ線が曲線の接線になっている。 Mn_3O_4 からの直線が接する点A2が Mn_3O_4 側の安定域を限っている。 $La_2Zr_2O_7/ZrO_2$ 2相共存下で La_2O_3 の化学ポテンシャルと共通接線を持つ $LaMnO_3$ の組成はA3となり、この組成で ZrO_2 、 $La_2Zr_2O_7$ 、ペロブスカイト相の3相共存状態となる。

2. 4 不定比 $LaMnO_3$ と ZrO_2 との反応性

$LaMnO_3$ 系電極と ZrO_2 電解質との反応性の観点から再考察してみよう。通常電極と電解質は別々に製造されたのち高温で接合される。この時安定組成域としてはA1からA2までである $LaMnO_3$ が ZrO_2 と共存した場合、次のように異なる挙動をする。

(1) 組成域A1~A3: この領域の $LaMnO_3$ は ZrO_2 とは共存できないので $LaMnO_3$ 中の La_2O_3 成分が ZrO_2 と反応し、



のようにパイロクロアが界面に生成する。生成する量は、 $LaMnO_3$ 中の La_2O_3 成分が減少して、組成がA3になるまで反応する。

(2) 組成域A3~A2: もともと ZrO_2 と共存可能であるので、何も反応は起こらない。

以上の考察より、実験的に明かになっている次の事実に対する相平衡の観点からの説明が与えられる事になる。
すなわち

- (1) 定比組成で作製した $LaMnO_3$ は ZrO_2 と反応し一部分 $La_2Zr_2O_7$ が生成するが、 MnO の生成は認められない。
- (2) La 不足にすると ZrO_2 との反応は生じない。

3. 不定比性の化学的意味

前章では、ペロブスカイトの不定比性と ZrO_2 との反応性について定性的に考察してきたが、電極と電解質の高温(1673 K)での接合時にどのような現象が起こるか及び1273 K近傍での長期間操業後に界面がどの様になるかをより詳しく熱力学的に明らかにすることが必要となる。ここではペロブスカイトの非化学量論性を熱力学的モデルを用いて定量的に記述し化学平衡計算を行い化学的意味を明らかにする。

熱力学モデルをたてる時に考慮すべき実験的事実は、

(1) $LaMnO_3$ の還元分解と、(2) 熱重量法による重量減少の酸素分圧依存性である。前報で用いた $LaMnO_3$ の熱力学関数は還元分解反応の結果より導出したものなので、ここでは重量法の結果をまず最初に考察する。

3. 1 下山らの解釈

下山らは不定比性について次の様な考察をしている。

- (1) 定比混合物を高温処理しても単相にならない。
- (2) 1573 Kで合成した試料では、酸素分圧を幾分下げたところに重量減少が酸素分圧に依存しないフラットな領域が現れ、この領域でマンガンイオンがすべて Mn^{3+} になっていると考えられる。従って、空気中では Mn^{4+} イオンを含む。
- (3) 773 Kまで温度を下げると、上記フラット領域よりも高酸素圧側にあらたな重量変化上のフラット部分が現れる。この領域で酸素格子欠陥がなくなると仮定して上記 Mn^{3+} のフラット部分との差から La の欠損量を約0.1と評価した。

以上の解釈の背景には次のような前提があるものと思われる。

- (1) 一度ペロブスカイト相が合成された後は、試料が極端に高温まで加熱されない限り、Aサイトの欠陥の数は変化しない(合成時の平衡欠陥濃度が凍結される)。
- (2) 同じく、Bサイトの金属イオンについては欠陥はないものとして取り扱う。
- (3) 他方、酸素イオンの空孔濃度は、温度、酸素分圧の変化に対して追従して変化してゆく。

このような現象は、速度論的な側面を考慮にいれた熱力学的取扱が必要であることを示している。

3. 2 不定比性の熱力学的モデル

本研究では次のような検討を行った。

- (1) 化学技術研究所で開発・利用しているCTC/SOLGASMIX^{15,16)}を大幅なプログラムの書換えを必要としない方法で活用する。 $LaMnO_3$ の不定比性をまずCTC/SOLGASMIXの取り扱える範囲

Table 1. Thermodynamic parameters of lanthanum manganese double oxides forming an ideal association solution of nonstoichiometric perovskite phase. Quantities, a to c, are coefficients for the following heat capacity equation: $C_p / J K^{-1} mol^{-1} = a + b \cdot 10^{-3} T/K + c \cdot 10^5 (K/T)^2$

components	state	$\Delta_f H$ kJ mol ⁻¹	S J K ⁻¹ mol ⁻¹	a	b	c	Remarks
LaMnO ₃	sol	-1425.10	130.5	117.35	16.50	-16.31	Normal perovskite Mn(III)
La _{0.667} MnO ₃	sol	-1106.00	107.29	97.42	14.08	-14.07	La vacancy + Mn(IV)
La _{0.667} MnO _{2.5}	sol	-1180.00	103.50	107.53	16.56	-18.34	La + O vacancies + Mn(III)
LaMnO _{2.5}	sol	-1270.00	123.37	107.69	14.03	-12.04	O vacancy + Mn(II)

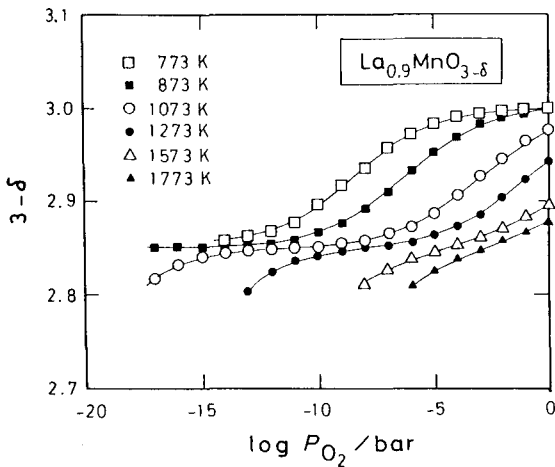


Fig. 5 Calculated Oxygen Nonstoichiometry, $3-\delta$, for La_{0.9}MnO_{3- δ} as a function of oxygen potential at selected temperatures.

内で熱力学的に記述しその妥当性を検討した後ZrO₂等との反応性を計算することにした。

- (2) 現在のCTC/SOLGASMIXでは、複合酸化物の各種の欠陥、及び欠陥平衡は直接取り扱えないのでペロブスカイト中の酸素イオン空格子の存在、La不足ペロブスカイトの存在、Mn²⁺の存在を、表1に示した化合物が理想溶体を形成するとして模擬的に取り扱った。

前報で述べた如く、ペロブスカイト相のエントロピー値は化合物によって大きく変わらないので、下山らの実験値を再現するために、表1に示した化合物の生成エンタルピー値を既報のトレランス因子と生成エンタルピーとの相関関係を参考にしつつ試行錯誤的に求めた。

本研究の目的が微視論的にLaMnO₃の不定比性を議論することではなく、不定比性LaMnO₃とZrO₂等々の反応性がどのようになるかを化学的に明らかにすることにあるので、基本的な性質が再現できたと判断した後は、用いるデータの最適化は行わなかった。したがって数値的には必ずしも今回の計算結果と下山らの実験結果とは一致していない。

計算結果を述べる前に今回採用した熱力学モデルと通常用いられている欠陥の熱力学的モデルの相違点を述べておく。本モデルで採用される混合エントロピーは表1に掲載した各化合物のモル分率より計算するのに対し、通常欠陥の取扱では酸素の占めるサイトでの空格子存在率からの寄与、AサイトLa空格子からの寄与等サイトに別けて混合エントロピーを取り扱う(一般に副格子モデルと呼ばれる)。両者の相違が最も顕著にできるのは希薄溶体領域での組成依存性(例えば欠陥の対酸素分圧依存性)である。逆に濃厚溶体領域はモデル自身に起因する差は少なく、用いるパラメーターの値を調整することで両者の相違点を少なくすることができる。

Fig. 5に、表1の各化合物の熱力学関数値を用いて計算したLa_{0.9}MnO_{3- δ} の酸素の化学量論数 $3-\delta$ を酸素ポテンシャルの関数として示した。La/Mn比を0.9にするために、(LaMnO₃)_{0.7}(La_{0.667}MnO₃)_{0.3}を出発原料として計算し、酸素の化学量論数は各化合物の計算平衡組成から求めた。計算の束縛条件として、下山らの解釈通りLaとMnの比率は温度、酸素ポテンシャルには依存しないと、酸素の化学量論数を求めたので、直接下山らの実験結果と比較可能であると考える。

- (1) 低温でMnが4価になるにしたがって酸素空格子がなくなり、プラトーが出現すること
- (2) 中間温度領域ではMnが3価のところではやはりプラトーが出る
- (3) 高温に上げるとMn²⁺の生成が激しくなり、分解側へ大きく傾くことになる

などの実験結果を定性的によく再現していると判断できる。

3.3 不定比幅の温度・酸素分圧依存性

不定比性を考慮に入れた場合、LaMnO₃の安定組成領域は、ZrO₂との反応性によって、2域に分離できることを上で示した。ここでは前節で算出した熱力学関数を用いて、LaMnO₃の安定組成領域がどのように温度・酸素分圧に対して変化し、ZrO₂との反応域がどうなるかを計算する。但し、前節で行ったようなLa/Mn比を固定する条件ははずして計算を行った。つまり、どのような拡散過程でも反応過程でも速やかに起こることを前

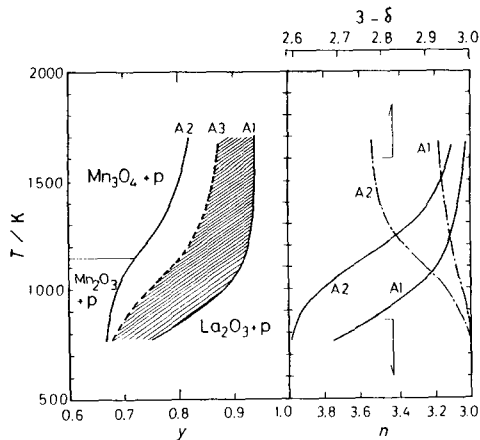


Fig. 6 Calculated stable composition region of La deficient perovskite, $\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$, as a function of temperature: La/Mn ratio, y , averaged valence number of Mn ions, n , and oxygen nonstoichiometry, $3-\delta$ are plotted. Shaded area represents composition region of which perovskites react with ZrO_2 .

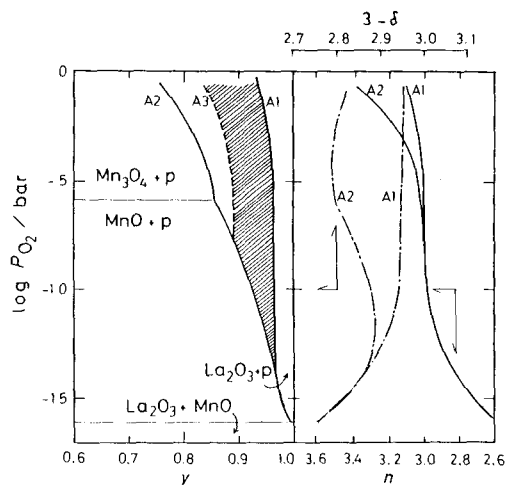


Fig. 7 Calculated stable composition region of La deficient perovskite, $\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$, as a function of oxygen potential: La/Mn ratio, y , averaged valence number of Mn ions, n , and oxygen nonstoichiometry, $3-\delta$ are plotted. Shaded area represents composition region of which perovskites react with ZrO_2 .

提にしていることになる。

空气中での温度変化を Fig. 6 に、1273 K における酸素分圧依存性を Fig. 7 に示す。図には、表 1 に示した化合物の計算平衡組成より算出できる La/Mn 比 ($y = 1 - x$)、酸素の化学量論数 ($3 - \delta$)、及びマンガン平均原子価数 (n) を示してある。A1、A2 で示されているのは、それぞれ、ランタン酸化物側、マンガン酸化物側の相境界線上の値を示している。

Fig. 6 を見ると、低温になるほど、マンガン平均価数は 4 に近づき、組成比も $y(1-x) = 0.667$ に近づくことがわかる。このときマンガンはできるだけ 4 価になろうとするので、酸素空孔はほとんどない。温度が上昇すると安定組成域は 1 に近づいてゆき、平均価数も +3 になる。但し、 La_2O_3 と接する組成境界線は $1-x = 1.00$ に近づかずにはずれている。これは、高温では、La 空格子が酸素空格子とともに安定に存在すると計算結果になることを意味している。

次に 1273 K で LaMnO_3 の安定組成域が酸素ポテンシャルに対して、どのように変化するかを見てみよう。Fig. 7 に示すように酸素分圧が低下するとともに急速にマンガン平均価数は 3 価になる。それに比し、ペロブスカイトの組成域は、主に Mn 酸化物側の境界線が徐々に定比組成に近づくが、 La_2O_3 側はほとんど変化していないことが注目される。

Fig. 5 に示した $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}$ の La/Mn 比をも

つペロブスカイトがどのようになるかを Fig. 6 と 7 で再確認してみよう。Fig. 6 を見るとこのペロブスカイトは 1573 K では安定であることがわかるが、低温（例えば 873 K）では、安定組成域からはずれ、 La_2O_3 を析出することが予想される。また 1273 K で酸素分圧を下げると今度は逆に Mn 酸化物が析出することが予想される。つまり低温・高酸素分圧側では La_2O_3 を析出して Mn の 4 価を安定させ、逆に、高温低酸素分圧側では、マンガン酸化物を析出して、マンガン平均価数を下げようとする。

以上の考察から導かれることは、下山らの実験結果は、金属イオンの分布という点では非平衡状態になっている（高温での状態が凍結されている）可能性が大きいということである。また、A サイト金属イオンの欠損量は合成時の平衡濃度が凍結されるとすれば、図より合成温度酸素分圧によって異なる欠損量をもつペロブスカイトが製造される可能性も示唆している。

3.4 ZrO_2 との反応組成領域

ペロブスカイト安定組成域中に現れる ZrO_2 との反応組成域を Fig. 6 と 7 では境界線を破線で、反応域全体を斜線で表した。

酸素分圧の効果から見ていくと、Fig. 7 の ZrO_2 との反応組成域はあまり酸素分圧依存性を示さないため、Mn 酸化物側の安定域境界線とぶつかっている。この交

点では (1) 式で表されるように $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成とともにマンガン成分が還元されて MnO となる。

次に温度変化の効果を見てみよう。Fig. 6 をみると ZrO_2 の反応域はペロブスカイトの組成域の温度変化と同じ変化をしているのが示されている。つまり低温にいけばいくほど、 ZrO_2 と反応するペロブスカイトの組成域が Mn 側に寄っていくことを示している。

この現象を前報で考察した定比の LaMnO_3 と ZrO_2 の反応の化学的傾向と比較すると興味深い。すなわち前報の結論は

- (1) LaMnO_3 と ZrO_2 との反応は $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等のジルコネートの生成と LaMnO_3 の還元分解が複合化したものである。
- (2) このため遷移金属 M の通常より価数の高いものほど、還元を受け易いので、 ZrO_2 との反応性が高い
- (3) この還元反応を避けるためには、なるべく高温・還元側にもっていかないようにすることが重要である。と要約できる。他方、今回明らかになった不定比性を考慮に入れた時の LaMnO_3 との反応の化学的挙動は次のように要約できる。
 - (1) Mn が 3 価の他に 4 価をペロブスカイト中でとれるため、対応して La^{3+} の空格子の生成が起こる。但し、 La^{3+} 空格子の生成を電気的に補償するものとして、 Mn^{4+} の生成の他に酸素イオン空格子の生成も関与する。いずれにしても、 LaMnO_3 の安定組成域は定比組成よりも Mn 側に移行する。
 - (2) 不定比性を示す LaMnO_3 が ZrO_2 と共存すると、ペロブスカイト中のランタン酸化物成分が ZrO_2 と反応して $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成する。この時マンガン成分はペロブスカイト中に残るので、ペロブスカイト中では、La の空格子の他に酸素イオンの空格子が Mn^{4+} が生成される。酸素イオン空格子が反応した La の 1.5 倍生成されれば、Mn 価数の変化は無いが、酸素イオン空格子の生成が少ないと、酸素ガスを吸収して、 Mn^{4+} が生成される。
 - (3) したがって、安定な不定比 LaMnO_3 が ZrO_2 と反応する場合には、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成反応とペロブスカイト中のマンガン成分の酸化が同時に起こっていることになる。

以上のように、 LaMnO_3 と ZrO_2 との反応においては、還元的側面を示す場合と酸化的側面を示す場合とがあるという非常に興味深い現象が明らかになった。

4. 考察

4. 1 電極作製条件について

相平衡関係から固体電解質燃料電池用電極を作製するに当たって留意すべき点が次のように指摘できるであろう。

(1) ペロブスカイト自身として安定であっても、 ZrO_2 と接した場合に反応して、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成し、電極性能を劣化させる要因となる。このため、A1~A3 で示される組成領域を避ける必要があろう。

(2) 領域 A2-A3 のペロブスカイトが YSZ と接触をもっても、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成することは無いので、この組成領域の電極を作製すべきである。

但し、現実の電極では Sr あるいは Ca をドーピングするので、本報告で明らかにした現象が SrO, CaO 添加の系でどのように変化するかを次の報告で検討する。

4. 2 ペロブスカイトの不定比性と電極特性について

ペロブスカイトの一般的特徴として、

- (1) 酸素イオンの非化学量論性は大きく、そのため酸素イオン拡散速度の速いものが多い。
- (2) 他方金属イオンが占める A サイト及び B サイトの欠損は少なく、このため金属イオンの拡散は遅く、良質の固溶体試料を得るためには製造条件を最適化する必要があることが知られている。

このように酸素イオンと金属イオンとの易動度に極端な相違があると、金属イオンの構造はそのまま酸素イオンのみを極端に引き抜いた非平衡状態の酸素欠損ペロブスカイトも作成されている。¹⁷⁾ 最近の研究では、金属イオンの欠損に対しても関心が払われるようになってきて、ペロブスカイトあるいは K_2NiF_4 化合物での金属イオンの化学量論比が定比よりも大きくずれている化合物も報告されるようになってきた。¹⁸⁾ この意味で、今回考察したような不定比性が LaMnO_3 系に生じても何ら不思議なことでは無いが、電極材料の観点からみた場合には、重要な点が浮かびあがってきた。すなわち、ペロブスカイト電極が 1300 K での高温でも電極性能が高いことの原因として、混合伝導体としての導電的性質をもつ反面、金属イオンが拡散しにくくその結果として焼結せずに表面積が高いま電極として作動しつづけることができることを挙げるができる。本報告で明らかにしたように LaMnO_3 系ペロブスカイトと ZrO_2 との反応性において A サイト占有金属イオンの欠損が実際の反応過程で問題となるのであれば、A サイトにできた空隙を介しての金属イオンの拡散が 1300 K 程度でも無視できなくなるとの予想を得ることになる。したがって、金属イオンサイトの欠損の多いペロブスカイトは長期間では焼結しやすくなるものと思われる。その電極特性が長期的にどの様に変化してゆくかが重要な問題となろう。

5. 結論

- (1) LaMnO_3 の不定比性を考慮することによって、次のことが明らかになった。
- (1) ペロブスカイトの安定組成領域は定比組成よりもマ

- ンガン酸化物過剰側に位置しある程度の幅がある。
- (2) ペロブスカイト自身の安定組成領域と、ペロブスカイトが ZrO_2 と安定に共存できる組成領域とは必ずしも一致しない。
- (3) 別の言い方をすれば、安定組成領域のマンガン酸化物不足側のペロブスカイトでは、 ZrO_2 と接した場合、ペロブスカイト相中の La_2O_3 成分と ZrO_2 とが反応して $La_2Zr_2O_7$ を形成して、 $La_2Zr_2O_7$ -ペロブスカイト- ZrO_2 の3相共存状態を形成する。但し、この場合はマンガン成分はペロブスカイト中に残る。
- (2) 以上の相平衡に関する考察によって、従来までに提出されてきた $LaMnO_3$ 系ペロブスカイトと ZrO_2 との反応に関する実験結果と熱力学解析結果とが矛盾するようにみえていた事も、不定比性を考慮に入れる事によって説明できることが明らかになった。

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)一固体電解質型燃料電池分科会、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 Electric Corp., presented in Conference held on Nov. 1988 at Imari, Japan.
- 3) S. K. Lau and S. C. Singhal, "High temperature Interactions at Solid Oxide Fuel Cell Interfaces," p107, Proc. 1985 National Fuel Cell Seminar held on May 1985 at Tuscon, Arizona, USA.
- 4) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics* **22**, 241 (1987).
- 5) 奥山良一、速水裕美、福田真央、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回大会講演予稿集 p.195 (1989).
- 6) 川田達也、酒井夏子、横川晴美、土器屋正之、岩田友夫、第15回固体イオニクス討論会講演予稿集 p.125 (1988).
- 7) B. C. Tofield and W. R. Scott, *J. Solid State Chem.* **10**, 183(1974).
- 8) 下山淳一、水崎純一郎、笛木和雄、日本化学会第53秋季年会講演予稿集 I p. 263 (1986).
- 9) 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).
- 10) 横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之 電気化学 投稿中
- 11) M. L. Borlera and F. Abbattista, *J. Less-Common Metals* **92**, 55 (1983).
- 12) O. M. Sreedharan, R. Pankajavalli and J. B. Gnanamoorthy, *High Temp. Sci.* **16**, 251 (1983).
- 13) K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi and T. Nakamura *Mat. Res. Bul.* **13**, 49 (1978).
- 14) N. Kamegashira, Y. Miyazaki and Y. Hiyoshi, *Materials Letters* **2**, 194 (1988).
- 15) G. Eriksson, *Chemica Scripta* **8**, 100 (1975).
- 16) 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).
- 17) K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz and J. M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
- 18) J. T. Lewandowski, R. A. Beyerlein, J. M. Longo and R. A. McCauley, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 699 (1986).

ABSTRACT

The thermodynamic analysis has been made to clarify the stable composition region of $LaMnO_3$ perovskites with taking into consideration nonstoichiometry of A-site La ions. It has been found that the stable composition region is divided into two regions in terms of reactivities with ZrO_2 : La-deficit perovskites in the La_2O_3 -rich side can react with ZrO_2 to form $La_2Zr_2O_7$, whereas perovskites in the Mn oxide-rich side can make a stable contact with ZrO_2 . This feature is originated from the tendency that the manganese ions in perovskite structure exists as a mixture of Mn^{3+} and Mn^{4+} . This implies that with decreasing temperature, the La deficiency should be enhanced while cations can diffuse in the perovskite lattice in an appreciable speed.