

SOFC用 $(La_{1-x}Sr_x)_y MnO_3$ ペロブスカイト空気極の 相安定性と ZrO_2 電解質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 Chemical Stability of $(La_{1-x}Sr_x)_y MnO_3$ Perovskite Air Electrode against Reaction with ZrO_2 Electrolyte in SOFC

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

Received June 15, 1989 : Accepted September 13, 1989

1. はじめに

近年固体電解質燃料電池の開発研究が盛んになり、様々な電池様式が提案・検討されるようになってきた。¹⁾我々は固体電解質燃料電池の中でも発電効率を高くでき、出力密度も高くできる可能性が大きい平型燃料電池の開発研究を行ってきた。²⁾このような燃料電池をテープキャスト法等の製膜法を用いて作製するためにはいくつかの課題を解決しなければならない。特に高温(約1700 K)空气中での熱処理で電解質 (Y_2O_3 stabilized ZrO_2) と化学的に反応することなく良好に接着ができ、なおかつ作動温度(約1300 K)で長期間経ても焼結が進まない電極材料を開発する必要がある。

電極材料の最適化を図る一連の研究のひとつとして、電解質と電極界面でどのような反応がどのような条件下で起こりえるかを明らかにするため、 $LaMO_3$ 系ペロブスカイト電極と ZrO_2 との反応性を化学熱力学的に考察してきた。^{3,4)} その結果次のことが明らかになった。

- (1) ランタン系ペロブスカイト $LaMO_3$ が ZrO_2 と反応するときにはパイロクロア $La_2Zr_2O_7$ の生成とともに遷移金属イオンの還元も起り、ペロブスカイト相は分解する。従って、この反応は遷移金属イオンが還元されやすいほど ($LaCoO_3$ など)、温度が高いほど、雰囲気が還元性であるほど起こりやすい。³⁾ この解析結果は $(La, Sr)FeO_3$ 、 $(La, Ca)CoO_3$ 電極が ZrO_2 と反応して電極性能が悪くなるとの実験結果^{5,6)} と良く合う。 ZrO_2 と反応・還元分解しにくいペロブスカイトとしてマンガン酸化物および

クロム酸化物が有力であることがこの解析結果で示された。

- (2) 比較的電極性能が良い $LaMnO_3$ 系では還元分解反応は高温にならないと生じないが、Aサイトに欠陥があるために⁷⁾ Aサイト欠陥濃度が変化する反応およびMnイオンの酸化を伴う反応が起こりえる。^{4,8)} このようなAサイト欠陥に起因する反応ではMnイオンはペロブスカイト相の中にそのまま残り、余分な La_2O_3 成分が ZrO_2 と反応して $La_2Zr_2O_7$ を生成する。この反応は前項と異なり低温ほど酸素分圧が高いほど反応が起こりやすいという平衡論的性質を示すことが明らかになった。低温ではイオンの拡散速度が遅く反応速度も遅いため、この種の反応を考察するには速度論的効果を十分に考慮する必要があることが示唆された。

このように実用的には最も有力視されているマンガン系ペロブスカイトでAサイト欠陥の存在が ZrO_2 との反応性に大きく影響していることが明らかになったので、このような現象が SrO 、 CaO などをドープした場合どのように変化するかを明らかにすることが重要となってきた。 $LaMnO_3$ 系ペロブスカイトではアルカリ土類イオンをAサイトに置換固溶させると電気伝導性が良くなるので、0.1 から 0.4程度置換させた試料の電極性能が良く研究されている。しかし、アルカリ土類イオンとしてカルシウムとストロンチウムとどちらが良いか、置換量はどの程度が望ましいか、Aサイト占有率をどれくらいにすべきかなど電極材料の最適化を図って行く上で必要とされる系統的な知見は未だ得られていない。本研究は化学熱力学的観点からこのような最適化に関する知見を得ることを目的としている。本報告ではストロンチウム添加の場合の解析結果を取扱い、カルシウム添加との比較については別に報告する。

2. 熱力学的解析法について

前報⁴⁾で行ったような考察を SrO を含んだ系に拡張

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, Nonstoichiometric lanthanum manganites, YSZ

するためには、Sr-Zr-O系、Sr-Mn-O系等の3元素の相平衡を熱力学的に記述する必要があり、更にLa-Sr-Mn-O系などに拡張する必要がある。Sr-Zr-O系については SrZrO_3 の熱力学関数の実験的確定度が良いので、^{9,10)}相平衡関係を熱力学的に記述するのに困難はない(詳細は別に報告する予定である¹¹⁾)。しかしながら、Sr-Zr-O系以外では熱力学的諸量の測定はほとんどないので次のような方法を採用した。

実験的に熱力学関数が求められていない系の相平衡を計算する場合には、たとえ相平衡関係の実験値を良く再現できたとしても、用いた熱力学データが必ずしも正確であるとは限らないことに注意する必要がある。これは、特定の相平衡をある程度の誤差範囲内で再現するには各相のギブズエネルギーの相対的關係がある条件を満足していればよく、各相のギブズエネルギーの大きさは直接にはきいてこないことによる。本研究のように相平衡関係を再現するばかりでなく、 ZrO_2 との反応性などの化学的性質を問題にするときには、ギブズエネルギーの大きさが決定的に重要となる。したがって、対象となる化合物の熱力学データを最も妥当と思われる方法で推算することが本研究のキーポイントになる。

本研究で最も重要な化合物はペロブスカイト型酸化物である。我々は種々の系でのペロブスカイト型酸化物の熱力学的性質と安定性を考察し、各ペロブスカイトを構成イオンの大きさで特徴付けるトレランス因子を用いると生成エンタルピーに対して良い相関係が得られることを見いだした。^{12,13)}本報告におけるSr-Mn-O系の相平衡の考察でもこの相関係を参考にすることにした。更にRuddlesden-Popper相¹⁴⁾の各系における出現状況の違いを考察すると、Caイオンの半径が配位数に対して大きく変化することが、カルシウムイオンが9配位位置に入る K_2NiF_4 型の安定化を小さくしていることが明らかになった。¹⁵⁾このことがペロブスカイト相における酸素空格子生成量とも関係付けられることが示唆されたので、本研究でも SrMnO_3 の酸素の不定比性について陽に取扱ひ、後にカルシウム系と比較できるようにした。

本報告でも前報同様Erikssonの開発したSOLGASMIX¹⁶⁾とデータベースを統合した化学熱力学計算(CTC)システム¹⁷⁾を用いて熱力学計算を行った。本報告で取り扱う相平衡は、マンガンイオンの平均価数が異なる化合物が関与するため、酸素分圧依存性あるいは温度依存性がかなり複雑になる。したがって通常の状態図計算法¹⁸⁾ではなく、酸素分圧、温度等を一定にして行った化学平衡計算の一連の結果から平衡図を構築するのに必要な情報を抽出してプロットする方法を採用した。また、本解析では細部にあまりこだわらず全体的な化学的傾向をまず最初に明らかにすることに注意した。前報でも指摘したようにペロブスカイト型固溶体に関してどの熱力学的

モデルが最良かは未だ明かではないが、本解析でも前回同様CTCシステムで取扱ひが可能である会合溶体モデル(Associated Solution Model^{19,20)})を用いることにした。

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ 系ペロブスカイトと ZrO_2 との反応性に対しては1673 Kでの反応実験結果⁸⁾があるので、計算結果と比較しその化学熱力学的特徴を明らかにした。

3. Sr-Mn-O系の相平衡

Sr-Mn-O系の相平衡の実験的検討は、水谷らおよびNegasの一連の研究で詳細に検討されている。²¹⁻²⁹⁾但し、熱力学諸量に関する報告はほとんどないので、まず最初に、 SrMnO_3 の酸素不定比性を考察し、次に SrO-MnO_x 擬二元系の相平衡を考察する。

3.1 SrMnO_3 の酸素不定比性と熱力学関数の推算

空気中および低酸素分圧下での $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ の酸素不定比量 $3-\delta$ が黒田ら²⁴⁾およびNegas²⁶⁾によって測定されているので熱力学関数を次のような手順で推算した。

$\alpha-\text{SrMnO}_3$ は低温安定型であり、結晶構造は4H型をとる。²⁵⁾この α 相はトレランス因子が1より大きく、結晶構造が通常のペロブスカイト構造と異なる点では BaMnO_3 、 BaTiO_3 とよく似ている。 BaTiO_3 はトレランス因子(t)が1.062で構成酸化物からの生成エンタルピー変化(δ)が-162 kJ/molである。⁹⁾他方、通常のペロブスカイトの構成酸化物からの安定化エネルギーは次のように与えられる。¹²⁾

$$\delta = 2(-60 + 500(1-t)) \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

この2点を考慮して $\alpha-\text{SrMnO}_3$ の生成エンタルピー変化を-146.5 kJ/molと推算した。ペロブスカイト相の $\beta-\text{SrMnO}_3$ についてはトレランス因子が1を越えてしまうので、今までに得られている実験値の中では相関性が悪い領域に属することになるが、¹²⁾トレランス因子が1のときの値-121 kJ/molを採用することにした。エントロピー変化は通常のペロブスカイトでは10 J/K mol程度であるのに対し BaTiO_3 ではマイナスとなっている。このことを考慮して、 $\beta-\text{SrMnO}_3$ ではエントロピー変化を10 J/K molとし、 $\alpha-\text{SrMnO}_3$ ではゼロとした。

α 、 β 相はともに酸素の不定比性を示すので、前報と同じ不定比性の取扱ひを採用し $\text{SrMnO}_{2.5}$ と SrMnO_3 の理想混合溶体として取り扱うことにした。 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ を $(\text{SrMnO}_3)_{1-z}(\text{SrMnO}_{2.5})_z$ と表現すれば、そのギブズエネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G(\text{SrMnO}_{3-\delta}) \\ = (1-z)\{\Delta_f G(\text{SrMnO}_3) + RT \ln(1-z)\} \end{aligned}$$

$$+ z \{ \Delta_f G(\text{SrMnO}_{2.5}) + RT \ln(z) \}, \quad (2)$$

$$3 - \delta = 3(1 - z) + 2.5z \quad (3)$$

のように表される。SrMnO_{2.5}のギブズエネルギーはエンタルピー値とエントロピー値を試行錯誤的に変えて、酸素の不定比性の温度依存性の実験結果を再現できるようにした。

このようにして求めた熱力学関数を Table 1 に示す。以上の操作で求めた SrMnO₃ の挙動を Fig. 1 に示すとともに Negas²⁶⁾ 及び黒田ら²⁴⁾ のデータと比較してある。以下で述べるように概ね実験結果をよく再現していると言える。

- (1) 空気中での測定値は Negas²⁶⁾ と黒田ら²⁴⁾ のデータはよく一致している。今回の計算値もほぼ α , β 2 相共存温度・組成をよく再現できている。
- (2) 低酸素分圧領域 ($P(\text{O}_2) = 10^{-6}$ bar) では、Negas²⁶⁾ と黒田ら²⁴⁾ の測定値間の不一致が認められる。ここでは Negas²⁶⁾ の値をおもに参考にした。
- (3) 低酸素分圧における α 相の酸素欠損量の黒田らの測定値の温度依存性は計算値よりも激しいが、この傾向を忠実に再現するには Table 1 に記載されている α 相の SrMnO_{2.5} のエンタルピー値とエントロピー値を更に最適化する必要がある。しかし、低酸素分圧領域では必ずしも黒田らと Negas との一致がよくないこと、および前報の LaMnO₃ の場合でも最適化は行っていないことを考慮して Table 1 の値をそのまま以下でも用いることにした。
- (4) 黒田らは、低酸素分圧領域で β 相がブラウンミラー

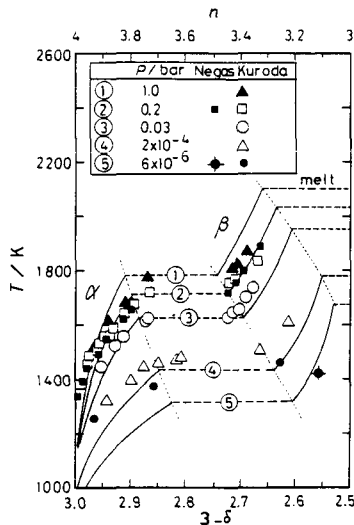


Fig. 1 Calculated oxygen nonstoichiometry ($3 - \delta$) and averaged valence number of manganese ion (n) in α -SrMnO₃ (4H-structure) and β -SrMnO₃ (perovskite structure) compared with experimental results by Kuroda et al.²⁴⁾ and Negas.²⁶⁾

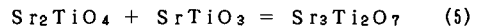
ライト型結晶構造へ変化することを見だしているが、ここでは無視した。

3. 2 SrO-MO_x擬二元系状態図

SrMnO₃ 以外の化合物はすべて定比化合物として取り扱った。 α -Sr₂MnO₄、 β -Sr₂MnO₄、Sr₃Mn₂O₇ の推算値を Table 1 に示す。これらの SrO-リッチ側の複合酸化物の熱力学関数の推算に当たってもトレランス因子との相関を考慮した。すなわち、K₂NiF₄ 型化合物についても (1) 式と同様に安定化エネルギーがトレランス因子を用いて次のように与えられる。¹¹⁾

$$\delta = 3\{-65 + 400(1 - t)\} \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

ただし t は 9 配位半径を用いて導出した K₂NiF₄ 型化合物である。また Sr₃Mn₂O₇ の推算に当たっては次式で与えられる SrO-TiO₂系²⁸⁾ の値を参考にした。



$$\Delta_f G^\circ(5) = -10 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Mn リッチ側では、SrMn₃O₈ の存在が報告されているが、高温では α -SrMnO₃ と Mn₃O₄ に分解する。この分解挙動を再現できるように SrMn₃O₈ の熱力学関数を推算した。

更に高温になると空気中 1833 K で Mn₃O₄ は融解する。SrMnO₃ は前述の通り空気中約 2000 K で融解する。両者は約 1600 K で共融する。この融体の安定存在領域は次のようにして求めた。

- (1) SrO-MnO_x 擬二元系に現れる融体中の Mn の価数

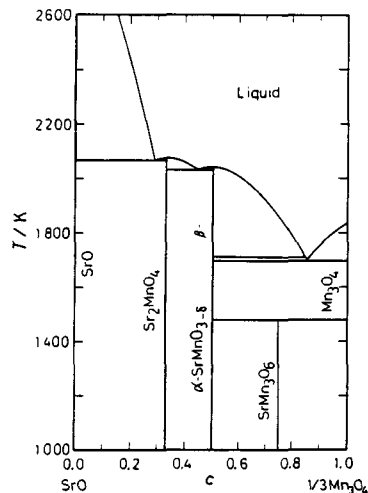


Fig. 2 Calculated phase diagram for SrO-Mn₃O₄ pseudobinary system in air. The averaged valence number of manganese ions is not necessarily constant. Sr₃Mn₂O₇ and Sr₄Mn₃O₁₀ phases are neglected.

Table 1. Thermodynamic properties of individual compounds(c), solid solutions(sol) and liquid solution(l) used in the present study. Solid solutions are represented as ideal association solutions consisting of listed constituents. Liquid solutions are represented as subregular solutions among listed binary oxides (interaction parameters between these oxides are given in Table 2). Quantities, a to d, are coefficients for the following heat capacity equation:
 $C_p / J K^{-1} mol^{-1} = a + b \cdot 10^{-3} T/K + c \cdot 10^5 (K/T)^2$.

substance	state	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	a	b	c	Remarks
SrMn ₃ O ₈	c	-2208.30	231.5	232.13	36.96	-38.89	melting point = 1488 K low temperature phase
α -Sr ₂ MnO ₄	c	-1871.6	169.85	166.85	25.22	-25.58	
α -SrMnO ₃	sol1	-1258.5	107.5	117.03	18.47	-19.72	4H structure(low temp. phase) Mn(III) + oxygen vacancy
SrMnO _{2.5}	sol1	-1169.0	95.0	107.37	16.00	-15.44	
perovskite							
β -SrMnO ₃	sol2	-1233.03	117.5	117.03	18.47	-19.72	normal perovskite Mn(III) + oxygen vacancy
SrMnO _{2.5}	sol2	-1158.03	110.0	107.37	16.00	-15.44	
β -Sr ₂ MnO ₄	sol3	-1868.0	171.85	166.85	25.22	-25.58	K ₂ NiF ₄ -type(high temp. phase) Mn(III)
LaSrMnO ₄	sol3	-2065.0	179.0	167.17	23.26	-22.17	
La ₂ MnO ₄	sol3	-2178.9	187.0	167.49	21.29	-18.76	Mn(II)
Sr ₃ Mn ₂ O ₇	sol4	-3111.0	289.35	283.88	43.69	-45.30	a Ruddlesden Popper phase
LaSr ₂ Mn ₂ O ₇	sol4	-3333.1	299.4	284.20	46.09	-45.33	
La ₂ SrMn ₂ O ₇	sol4	-3500.1	309.5	284.52	48.48	-47.75	
La ₃ Mn ₂ O ₇	sol4	-3614.0	317.5	284.84	37.79	-35.07	
liquid ^{*1}							
SrO	l	-535.0	55.3	66.9			oxide liquid solution
MnO	l	-362.3	54.74	60.7			
MnO _{1.5}	l	-439.6	64.68	74.6			

*1 interaction parameters among oxides are given in Table 2.

Table 2. Interaction parameters ($\omega = \Delta_{mix}H / x(1-x)$) among SrO, MnO and MnO_{1.5} composing oxide melts.

system	$\omega / kJ mol^{-1}$
MnO - MnO _{1.5}	0
SrO - MnO	-140 - 40 {x(SrO) - x(MnO)}
SrO - MnO _{1.5}	-120 - 20 {x(SrO) - x(MnO _{1.5})}

は必ずしもはっきりしていないが、温度・酸素分圧・組成によって当然変化するものと考えられる。このような現象を熱力学的に表現するには、種々の方法が可能であると思われるが、ここではMnO(1)とMnO_{1.5}(1)及びSrO(1)の混合物として取扱うことにし、酸化物融体中でMnのとり得る価数を2から3まで変化可能と仮定した。

- (2) 通常の個別化合物の熱力学表においてはMnO(s)およびMn₃O₄(s)の融解においてはマンガンの価数は変化しないと仮定して記述されている。いま、酸化物融体がMnO(1)とMnO_{1.5}(1)間の相互作用パラメーター($\omega = \Delta_{mix}H / x(1-x)$)をゼロとする理想混合溶液モデルを採用する。この時のギブズエネルギーはMnOの組成をxとすると、

$$\Delta_{mix}G = x\Delta G(MnO) + (1-x)\Delta G(MnO_{1.5}) \quad (7)$$

で与えられる。MnO(1)とMnO_{1.5}(1)の熱力学関数(エンタルピーとエントロピー)を決めるに際して

は少なくとも空気中でのMnO(s)およびMn₃O₄(s)の融解温度を再現できるようにした。

- (3) 次にストロンチウムを添加した時の組成依存性を考える。前項で定められたMnO(1)とMnO_{1.5}(1)にSrO(1)を追加して得られる理想混合溶液近似が最も単純なモデルであるが、この近似の範囲内では実験的に報告されている液相線を求めることはできなかった。液相線の実測値を計算上で再現するためには、SrMnO₃(1)などのような複合酸化物の液相種を導入する理想混合溶液モデルか、SrO-MnO間及びSrO-MnO_{1.5}間の相互作用パラメーターにゼロでない値を採用する準正則溶液近似を適用する方法の2通り考えられるが、ここでは後者を採用し、共融温度、共融組成がNegas²⁹⁾の実験値となるべく一致するように相互作用パラメーターの値を定めた。その結果をTable 2に示す。

このようにして求めたSrO-MnO_x系の空気中での状態図をFig. 2に示す。

Negasの測定では、SrMnO₃の α - β 間の相変態温度が共融温度よりも低くなっているが、計算値ではこの関係が逆転している。この程度の差は全体的な相平衡の傾向から見ると僅かな差であるので、これ以上の最適化は行わなかった。また、酸化物融体およびSrMnO₃相はともに酸素分圧に依存した不定比性を示すので、この共融温度・組成は同様に酸素分圧依存性を示すものと思われる。

水谷ら²¹⁾によると $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相は高温になると安定になることが実験的には確認されているが、本研究では、この傾向を再現することはできなかった。この原因としては、 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相にも SrMnO_3 相と同様に酸素の不定比性が高温で現れるためと考えられる。たとえば、 Ca_2MnO_4 では CaMnO_3 同様、実際に低温還元雰囲気中で不定比性化合物が合成されている。³⁰⁾

$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 相は本研究の初期段階ではその存在を考慮した計算を行っていたが、その出現領域が狭いことおよび $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相の高温挙動も上述のように現在の段階では満足に再現できないことなどの理由で、途中から考察の対象から外した。

4. $\text{SrO}-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{La}_2\text{O}_3$ 系相平衡

$\text{SrO}-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{La}_2\text{O}_3$ 系には、ペロブスカイト相 ($\text{La, Sr})\text{MnO}_3$ ^{31, 32)} の他に ($\text{La, Sr})_2\text{MnO}_4$ ^{33, 34)} K_2NiF_4 型溶体 ($\text{La, Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 等²⁴⁾ の Ruddlesden-Popper 相¹⁴⁾ などが存在する。前報で考察したように、 LaMnO_3 は酸素の不定比性ばかりでなく、A サイトに欠陥を持ちそれが ZrO_2 との反応性にも大きく影響していることがあきらかになったが、ここでは、最初に A サイトの欠陥は考慮せずに相平衡の概略を調べ、その後 A サイト欠陥が存在する効果を調べることにする。

4. 1 定比化合物間の平衡

擬三元系の相平衡を計算するために Table 1 に記載されている Ruddlesden-Popper 相の各固溶体の熱力学関数を用いた。これらの値は以下のように定めた。

ペロブスカイト相固溶体 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 の熱力学関数は理想会合溶液近似を用いて表した。 SrMnO_3 を前述のごとく SrMnO_3 と $\text{SrMnO}_{2.5}$ の混合物として酸素の不定比性を考慮したので、($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 固溶体は、 SrMnO_3 と $\text{SrMnO}_{2.5}$ 及び LaMnO_3 より構成される理想混合溶液として表され、その熱力学関数は各々の組成 (x_1, x_2, x_3) を用いて次のように表される。

$$\mu(\text{SrMnO}_3) = \Delta_f G^\circ(\text{SrMnO}_3) + RT \ln x_1 \quad (8)$$

$$\mu(\text{SrMnO}_{2.5}) = \Delta_f G^\circ(\text{SrMnO}_{2.5}) + RT \ln x_2 \quad (9)$$

$$\mu(\text{LaMnO}_3) = \Delta_f G^\circ(\text{LaMnO}_3) + RT \ln x_3 \quad (10)$$

この場合、A サイトの Sr 置換量 (x) 及び酸素の化学量論数 ($3 - \delta$) は

$$x = x_1 + x_2 \quad (11)$$

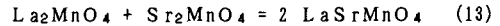
$$3 - \delta = 3(x_1 + x_3) + 2.5x_2 \quad (12)$$

のように与えられる。

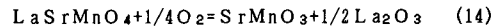
($\text{La, Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相および ($\text{La, Sr})_2\text{MnO}_4$ 相については La と Sr の特定組成比の化合物が合成されているが各相が相互にどのような平衡関係を示すかは実験的

に求められていない。ここでは、次のような手順で熱力学関数を推算した。

La_2MnO_4 の熱力学関数は、他の K_2NiF_4 型化合物の値 ((4) 式) を参考にして Borlera と Abbattista³⁵⁾ による相平衡の実験結果 (酸素が過剰な $\text{La}_2\text{MnO}_{4.15}$ が 1650 K 以上で生成するがその温度以下では不安定になること) から決めた。($\text{La, Sr})_2\text{MnO}_4$ 固溶体は LaSrMnO_4 で Mn が 3 価をとり、実際に合成されていること³³⁾ を考慮して、 La_2MnO_4 、 LaSrMnO_4 及び Sr_2MnO_4 で構成される理想会合溶液近似で取扱った。 LaSrMnO_4 の熱力学関数は



の安定化が LaSrMnO_4 1 モル当り -42 kJ/mol (金属イオン当り約 -13 kJ/mol) になるように推算した。この程度の安定化エネルギーがないと、



で典型的に示されるような還元分解反応に対して安定でなくなり、実際にこの相が合成されている事実と合わないためである。

($\text{La, Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 固溶体も同様に、 $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の安定化が金属イオン当り -13 kJ/mol として求めた。また、 $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の熱力学関数は



の安定化が、 $\text{Sr}-\text{Ti}-\text{O}$ 系と同じように反応当り約 -10 kJ/mol とした¹¹⁾ ((5), (6) 式参照)。

$P(\text{O}_2) = 0.2 \text{ bar}$, 1673 K の場合の平衡計算結果を Fig. 3 に示す。他の条件での計算結果をあわせると次のような特徴が認められる。

(1) 1673 K, 0.2 bar では $\alpha-\text{SrMnO}_3$ がまだ安定なので、ペロブスカイト相の安定領域は SrMnO_3 まで延びていない。ペロブスカイト相中の SrMnO_3 の最大含有量は 1273 K になると更に減少し、約 0.3 程度となる。他方、酸素分圧を 10^{-5} bar まで下げると、ペロブスカイト相安定組成域は SrMnO_3 側に延びていく。このことは、Fig. 1 で示されている $\alpha-\beta$ 相変態温度が低酸素分圧になると低くなることと対応している。

(2) ($\text{La, Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相、($\text{La, Sr})_2\text{MnO}_4$ 相は Sr 成分がないと不安定であるが、ある程度 Sr 成分が増えてくると安定に存在するようになる。 La_2O_3 は吸湿性が強いので、 La_2O_3 と共存するペロブスカイト相の組成領域が重要であるが、Fig. 3 で示されている条件下では、 La_2O_3 と接しているペロブスカイト相の Sr 置換領域は狭いことがわかる。La と Sr の比を固定して比較すると、ペロブスカイ

ト相より K_2NiF_4 相の方がマンガンの平均原子価は小さくなるため、高温ほど、低酸素分圧であるほど K_2NiF_4 相の安定性が増してくる。それに応じて La_2O_3 の存在領域が狭くなる。

(3) Mn_3O_4 -リッチ領域には $SrMn_3O_8$ 相が存在するが1673 Kでは分解しているので(Fig. 2参照)、ペロブスカイト相よりも Mn_3O_4 リッチ側には1673 Kでは複酸化物はない。

4. 2 Aサイト欠陥の効果

下山ら⁷⁾が指摘したAサイト欠陥の存在が $LaMnO_3$ 系ペロブスカイト電極と ZrO_2 との反応に対して重要な効果を及ぼすことが前報で明らかになったので、本報告でもAサイト欠陥を取り入れた計算も行うことにする。同様な金属イオンの欠陥は他の相にもあると思われるが、ここでは固体電解質型燃料電池用空気極として重要なペロブスカイト相に焦点を当てる。

$LaMnO_3$ 関係では前報で報告した化学種($LaMnO_3$ 、 $La_{0.667}MnO_3$ 、 $La_{0.667}MnO_{2.5}$ 及び $LaMnO_{2.5}$)、 $SrMnO_3$ 関係では $SrMnO_3$ と $SrMnO_{2.5}$ からなる理想混合溶体として取り扱った。結果をFig. 4に示し、Aサイト欠陥を考慮に入れていない結果(Fig. 3)と比較する。Fig. 5には、前報と同じ計算方法で算出したペロブスカイト相中のAサイト占有率 (y)、酸素の非化学量論数 ($3-\delta$) 及びマンガンの平均価数 (n) を示した。

Aサイト欠陥の効果として、ペロブスカイト相の安定組成域が大きくマンガン酸化物側にずれ、マンガン含有量に幅ができることが指摘できる。この現象に対するストロンチウムの添加効果は次のようになる。

- (1) ストロンチウム添加量が大きくなると組成幅が狭くなり、Aサイト占有率も1に近づく。
- (2) 1673 Kと1273 Kの相平衡を比較すると、低温ほど組成の偏位が大きくなっている。これはストロンチウム無添加の場合とほぼ同程度である。但し、ストロンチウムを過剰に添加すると、低温で $\alpha-SrMnO_3$ を析出するようになる。
- (3) $LaMnO_3$ ではAサイト欠陥を形成してMnイオンが4価になるのに対して $SrMnO_3$ では酸素空格子ができることでMnが3価になるため、固体中の酸素空格子と平均原子価の組成依存性、温度依存性は興味ある変化を示す。

5. ZrO_2 との反応性

5. 1 定比化合物近似

ZrO_2 と $SrO-Mn_3O_4-La_2O_3$ 系の複酸化物との反応性を調べてみると次のような傾向がわかった。

ペロブスカイト相 $(La, Sr)MnO_3$ 以外の複酸化物(Ruddlesden-Popper相)は、全て ZrO_2 と反応してしま

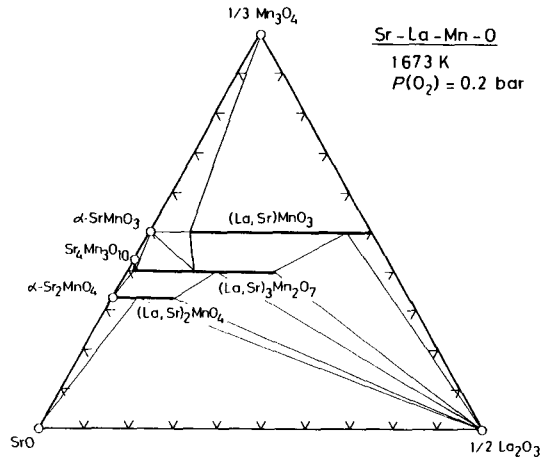


Fig. 3 Calculated phase diagram for $SrO-Mn_3O_4-La_2O_3$ system at 1673 K and $P(O_2) = 0.213$ bar. Ruddlesden-Popper series compounds $\{(La, Sr)MnO_3, (La, Sr)_3Mn_2O_7$ and $(La, Sr)_2MnO_4\}$ are shown as solid lines and other individual compounds are shown as open circles. Effects of A-site deficient in perovskite phase are neglected (compare with Fig. 4)

い、ペロブスカイト相と $SrZrO_3$ 、 $La_2Zr_2O_7$ となってしまう。反応式で表すと、

$$(La_{1-x}Sr_x)_3Mn_2O_7 + ZrO_2 + 1/4 O_2 = 2(La_{1-x'}Sr_{x'})MnO_3 + 1/2 La_2Zr_2O_7 \quad (16)$$

$$3(1-x) = 2(1-x') + 1 \quad (17)$$

あるいは

$$(La_{1-x}Sr_x)_3Mn_2O_7 + ZrO_2 = 2(La_{1-x''}Sr_{x''})MnO_3 + SrZrO_3 \quad (18)$$

$$3(1-x) = 2(1-x'') \quad (19)$$

となる。

このように反応が起こると、相平衡関係としてはペロブスカイト相が ZrO_2 と安定に共存するのか、あるいはどのように反応するかが焦点となる。このような関係を $SrO-Mn_3O_4-La_2O_3-ZrO_2$ 系の相平衡として図示するとFig. 6のようになる。Fig. 6の中で、ペロブスカイト相が $SrZrO_3$ 及び $La_2Zr_2O_7$ と平衡する3相共存点が、ペロブスカイト相と ZrO_2 との反応性を考える上で重要である。この3相共存点より $LaMnO_3$ 側では他の複酸化物は上の(16)式の反応によって $La_2Zr_2O_7$ を生成し反対側では(18)式により $SrZrO_3$ が生じる。

5. 2 不定比性と反応性

不定比ペロブスカイト $(La_{1-x}Sr_x)_yMnO_3$ と ZrO_2 との反応性を前報と同様にSOLGASMIXを用いて計算し、その結果をFig. 5の斜線領域で表した。 $LaMnO_3$ の場

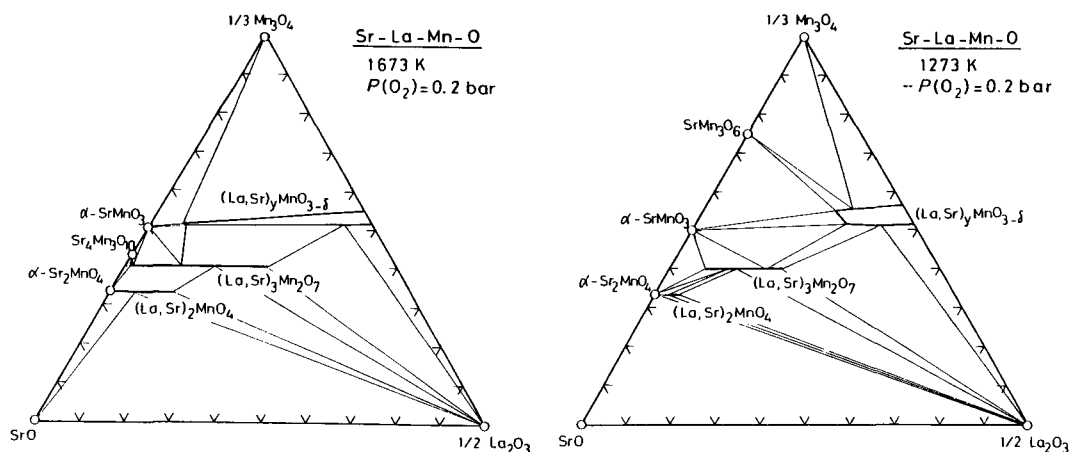


Fig. 4 Phase relations associated with A-site deficient perovskite phase (compare with Fig. 3): a) at 1673 K in air, b) at 1273 K in air. Both $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $(\text{La,Sr})_2\text{MnO}_4$ phases are treated in the same manner as in Fig. 3. The stable composition region of the perovskite phase is characterized in terms of A-site deficiency and Sr substitution ratio.

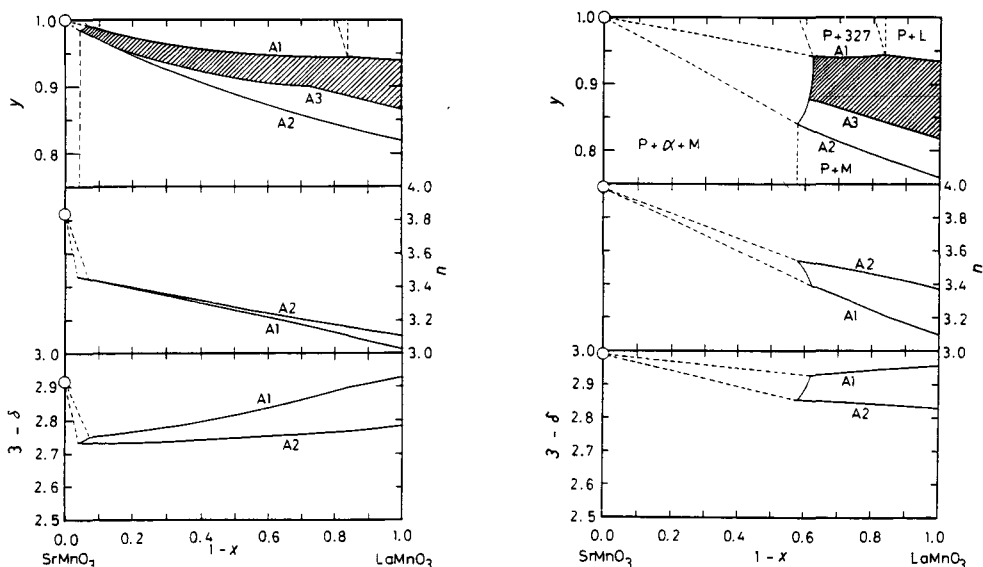


Fig. 5 A-site occupancy (y), oxygen nonstoichiometry ($3-\delta$) and averaged valence number of manganese ions (n) in A-site deficient $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3-\delta}$ perovskite. a) at 1673 K, b) at 1273 K in air. Lines A1 and A2 represent the upper and lower bounds of the perovskite phase and the shaded area between lines A3 and A1 represents the composition region in which the perovskite can react with YSZ.

合と同じく定比近似で安定に共存している相関係でも不定比性を考慮に入ると、 ZrO_2 と安定に接触する組成と一部分反応する組成とに分離する。前報と同じくペロブスカイト相のマンガン過剰側の相境界をA1としランタン(あるいはストロンチウム)側をA2とし、更に ZrO_2 と反応する領域としない領域の境界をA3とした。

1673 KにおけるA3のSr添加量依存性を見てみると、最初は急激に組成変化し、 $x = 0.25$ 近辺でクニックが認

められる。これはペロブスカイトが ZrO_2 と反応した時の生成物がパイロクロア $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ から SrZrO_3 に変化するためである。

このことをより明瞭にするために、Fig. 7に定比組成で製造したペロブスカイトが ZrO_2 と反応した時の生成物のモル数を示した。A3の組成がペロブスカイトとしての安定組成なので余分な La_2O_3 成分及び SrO 成分は ZrO_2 と反応し次のような化合物が生成する。

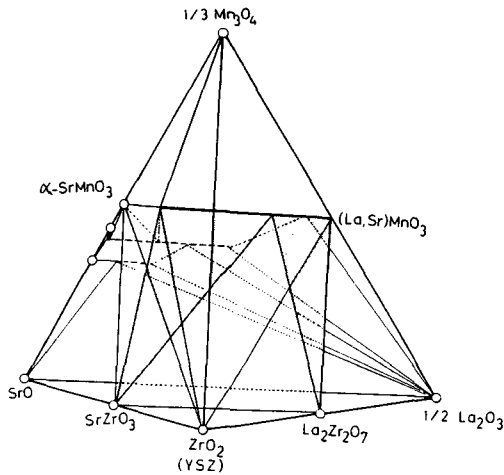


Fig. 6 Phase relations in the $\text{SrO}-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ system at 1673 K in air. The perovskite phase is treated as non A-site deficient one.

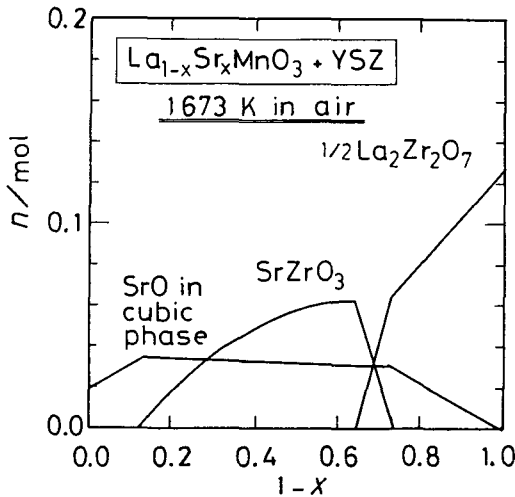


Fig. 7 Calculational results of reactions between $\text{YSZ}((\text{ZrO}_2)_{0.83}(\text{YO}_{1.5})_{0.17})$ and $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ with the nominal stoichiometric composition at 1673 K in air.

- (1) La_2O_3 成分は、YSZ (立方晶) への固溶量はほとんどなく、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を形成する
- (2) SrO 成分は SrZrO_3 の形成と立方晶への固溶の両方が起こっている
- (3) SrO の立方晶への固溶量は温度が下がると小さくなるので高温で固溶した SrO は低温では SrZrO_3 として析出する可能性が高い。

Fig. 7 の計算結果は奥山ら⁸⁾の実験結果と比較すべきであろう。かれらは、反応生成物の組成依存性を X-線回折強度より評価しているが、生成物について

(1) 約 $x=0.25$ で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ から SrZrO_3 に変化する
 (2) この時、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と SrZrO_3 は共存しないことを見いだしている。本計算結果は、(1) 項をほぼ完全に再現できている。(2) 項については一致は余り良くない。奥山らの実験結果では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ も SrZrO_3 も生成しない組成点は、A サイト欠陥の少ない組成であることを示唆しているが本計算結果ではそうはなっていない。この差の原因のひとつとして、 SrO が YSZ に固溶するために化学平衡計算上では、出発モル数の比によって SrZrO_3 の生成量と SrO の固溶量の比が変化することが考えられる。この現象はカルシウム添加の場合により顕著に現れると予想されるので、別に詳しく考察する必要がある。この点を考慮に入れば、今回の計算結果は奥山らの実験結果の組成依存性を良く再現できているものと判断できる。

Fig. 7 と Fig. 5 でもうひとつ重要なことは、1673 K の SrMnO_3 に近い組成領域で、 ZrO_2 との反応域がペロブスカイト相の安定組成域をしめるようになることである。この組成領域では、 ZrO_2 が過剰にある場合にはペロブスカイト相中のある一定量 (図の A2 と A3 の交点で与えられる値) 以上の SrMnO_3 成分はすべて反応してしまうことを意味している。この反応では、マンガンの一部は還元されている (La-Mn-O 系と比較すると元素数が増えているので、マンガンが還元されてもペロブスカイト相は全て分解せずに、Sr 濃度の小さい組成のペロブスカイト相になる)。

前 2 報の結果と総合すると、 LaMnO_3 と ZrO_2 との反応の中でマンガンの還元を伴ってペロブスカイト相が (一部) 分解するものは、高温ほど、低酸素分圧ほど、更に Sr 添加量が多いほど起こり易いことが明らかになった。

6 電極作製条件と反応性

固体電解質型燃料電池を作製・操作するに当たって空気に関係する相平衡が重要となるのは次の 3 点である。

- (1) ペロブスカイト合成時、(2) 電解質との接合時、(3) 稼働時。以下ではそれぞれの段階で問題点を述べる。

6.1 ペロブスカイト合成時の問題点

前報及び本報告で明らかにしてきたように、ペロブスカイト相の安定組成域は、温度とともに、その酸素分圧にも依存する。従って、出発組成が同じであっても、ペロブスカイト合成時の温度酸素分圧の条件の違いによって、素性の異なる物質ができることになる。このことは同一バッチの試料であっても、場所により温度酸素分圧が異なれば不均質になることを意味している。特に、A-サイト欠陥量および La_2O_3 相含有の有無が左右される。還元性雰囲気では、他の Ruddeldsen-Popper 相が比

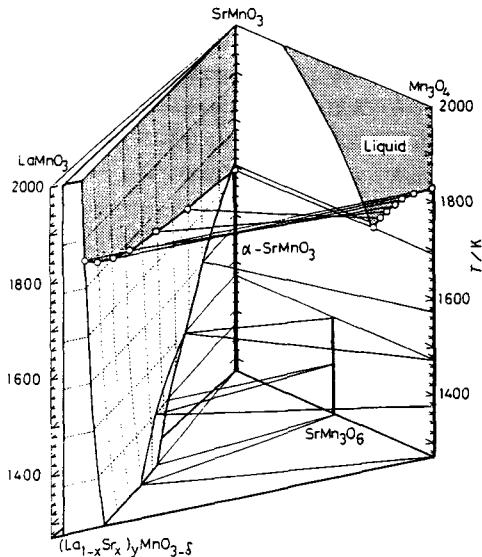


Fig. 8 Phase relations between perovskite phase and SrO-MnO_x liquids as a function of temperature.

較的安定になり、ペロブスカイト相と平衡するようになるので、合成した試料が均質であるかどうかの判定は難しくなるものと思われる。

6.2 高温接合過程

我々の実験の中で、(La, Sr)MnO₃系の電極の特性は高温での熱処理温度によってその性能が左右されることがあることを見だしている。この電極はZrO₂との反応を避けるためにマンガン成分を定比組成より過剰にしてあるため、高温熱処理中に融体が形成され焼結が進んだ可能性もある。融体形成の可能性を見るために、本報告で求めたペロブスカイト相と融体との相関係をFig. 8に示す。この計算では、SrO-MnO_x融体中へのLa₂O₃の溶解を無視した。このため、融体とペロブスカイト相との平衡は図のように2相を結ぶタイラインで表すことができる。図からは、1700 K領域ではペロブスカイト相が直接融体と平衡することはないことがわかる。但し、平衡するMn₃O₄は融解温度の近くなので焼結性がよいと思われる。したがって、この相が析出していると全体としての焼結性も上がる可能性は高いと思われる。また、ランタン成分の溶解を考慮に入れるとペロブスカイト相と平衡する融体ももっと低温で現出する可能性もある。このような融体がどのような条件下（例えば不純物の存在等）で形成されるかを明らかにしてゆくことは今後の重要な課題になるとと思われる。

6.3 長期稼働下での反応性

固体電解質燃料電池は約1300 K近辺で稼働するので、電解質と電極との反応が起こるとしても、1300 Kではイオンの拡散速度が遅く反応速度も遅いので穏やかに進行するものと思われる。このような反応の速度論的データは未だ報告されていないが、YSZを用いた起電力測定法の実験結果が参考になろう。前報³⁾で考察したように多くのペロブスカイト相K₂NiF₄型化合物はYSZと1300 Kで反応する可能性があるが、数日程度の起電力測定実験ではこの反応は進行しないようであり、報告されている平衡酸素分圧値は他の方法で求めたものとよく一致している。他方で、粉末混合試料では1400-1500 Kで反応することが知られている。したがって、電極接合後の稼働時でも長期間になれば反応が更に進行することがありえる。

Fig. 5で注意すべき点は、電解質と電極が1673 Kで反応しない組成を選んで、1273 Kの温度領域では反応領域が高温よりも広がるために、電解質と電極との反応が進行する可能性があることである。

このような反応はかなりの長時間のあとでその有無が判定できる程度に進行するものであろうから、この後適切な方法で実際に反応が進行するかを確認することが重要となろう。

7. まとめと今後の課題

(La_{1-x}Sr_x)_yMnO₃の相平衡関係を化学熱力学的に計算し、固体電解質燃料電池の空気極と電解質との電気化学的に良好な界面をつくるための種々の条件を明らかにした。特に、ペロブスカイト中のAサイト欠損の効果が極めて重要であることを指摘し、その温度変化等を調べることによって、電極としての最適組成、最適温度処理法を決めるに当り注意すべき点を明らかにした。

今後の化学熱力学的課題としては、添加物としてSrOがよいのか、CaOがよいのかを相平衡、欠陥濃度の観点から調べる必要があろう。

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）—固体電解質型燃料電池分科会、日本産業機械工業会、昭和63年3月。
- 2) M. Dokiya, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, T. Iwata, M. Mori, Proceedings of 24th IECEC, August 6-11, 1989, Crystal City, Washington : see also Proceedings of 1st international symposium of SOFC, September 1989, Florida.
- 3) 横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之、電気化学、57, 821 (1989).
- 4) 横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之、電気

- 化学、57, 829 (1989).
- 5) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kannno and M. Noda, *Solid State Ionics* **22**, 241 (1987).
 - 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) 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).
 - 8) 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. 165 (1989).
 - 9) 日本熱測定学会、「熱力学データベースMALT」、科学技術社、1986.
 - 10) V. A. Leviskii, *J. Solid State Chem.* **25**, 9 (1978).
 - 11) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, unpublished work.
 - 12) H. Yokokawa, T. Kawada, M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 152 (1988).
 - 13) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
 - 14) S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **11**, 178 (1969).
 - 15) 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).
 - 16) G. Eriksson, *Chemica Scripta* **8**, 100 (1975).
 - 17) 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、p1 (1988).
 - 18) L. Kaufman, H. Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagram," Academic Press, New York, 1970.
 - 19) A. S. Jordan, "Calculation of phase diagrams and thermochemistry of alloy phases," *The Metallurgical Society of AIME*, New York, p.100, 1979.
 - 20) C. A. Eckert, J. S. Smith, R. B. Irwin, K. R. Cox, *AIChE Journal* **28**, 325 (1982).
 - 21) 水谷惟恭、北沢章生、大隅信行、加藤誠軌、工業化学雑誌 **73**, 1097 (1970).
 - 22) 水谷惟恭、大隅信行、北沢章生、加藤誠軌、工業化学雑誌 **73**, 1103 (1970).
 - 23) K. Kuroda, K. Shinozaki, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 109 (1980).
 - 24) 黒田浩二、篠崎和夫、植松敬三、水谷惟恭、加藤誠軌、日化誌 **11**, 1620 (1977).
 - 25) K. Kuroda, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Solid State Chem.* **38**, 297 (1981).
 - 26) T. Negus, R. B. Roth, *J. Solid State Chem.* **1**, 409 (1970).
 - 27) J.-C. Bouloux, J.-L. Soubeyroux, G. le Flem, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **38**, 34 (1981).
 - 28) V. Caignaert, N. Nguyen, M. Hervieu, B. Raveau *Mat. Res. Bull.* **20**, 479 (1985).
 - 29) T. Negas, *J. Solid State Chem.* **7**, 85 (1973).
 - 30) K.R. Poeppelmeier, M.E. Leonowicz, J.M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
 - 31) G. H. Jonker, *Physica* **22**, 707 (1956).
 - 32) H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 433(1961).
 - 33) A. Benabad, R. Daoudi, R. Salmon, G. le Flem, *J. Solid State Chem.* **22**, 121 (1979).
 - 34) R. A. Ram, P. Ganguly, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **70**, 82 (1987)
 - 35) M. L. Borlera, F. Abbattista, *J. Less-Common Metals* **92**, 55 (1983).

abstract

The investigations have been made to clarify the thermodynamic stabilities of lanthanum strontium manganite electrodes against reaction with ZrO_2 in a high temperature solid oxide fuel cell. Phase relations in the $SrO-Mn_2O_4-La_2O_3$ system have been first calculated from the estimated thermodynamic functions for the nonstoichiometric perovskite phase and other Ruddlesden-Popper phases as well as $SrO-MnO_x$ liquid solutions. The stable composition region of perovskite phases (A-site occupancy, oxygen nonstoichiometry and averaged valence number of manganese ions) has been then derived as functions of Sr composition and temperature. Based on these equilibrium properties, the thermodynamic stability of interface between electrolyte and electrode have been discussed in terms of the formation of $La_2Zr_2O_7$ or $SrZrO_3$.