

La-M-O 系 (M=Ni,Co) 難焼結性層状ペロブスカイト型酸化物群の
緻密化と導電率及び酸素不定比性の評価

足立善信

目次

第一章 序章

- 1.1 燃料電池全般の現状と課題
- 1.2 SOFC の作動温度低減に向けたカソード材料の開発
 - 1.2.1 作動温度を低減する上での課題
 - 1.2.2 低温域で使用するカソード材料の研究動向
- 1.3 La-M-O 系 ($M=Co, Ni$) の層状ペロブスカイト型酸化物群
 - 1.3.1 安定温度域
 - 1.3.2 導電特性および酸素不定比性
- 1.4 本研究の概要

第二章 La-M-O 系 ($M=Co, Ni$) 層状ペロブスカイト型酸化物群の速度論的安定性

- 2.1 緒言
- 2.2 実験方法
- 2.3 結果と考察
- 2.4 結論

第三章 $La_4Co_3O_{10}$ の緻密体作成および導電率・酸素不定比性測定

- 3.1 緒言
- 3.2 熱力学的考察
- 3.3 実験方法
 - 3.3.1 試料作製
 - 3.3.2 相同定、格子定数解析、体積膨張係数評価
 - 3.3.3 密度測定
 - 3.3.4 電気伝導率測定
 - 3.3.5 酸素不定比性測定
- 3.4 実験結果
 - 3.4.1 相転移と熱膨張
 - 3.4.2 焼結体の相対密度および微小構造、結晶相
 - 3.4.3 導電率測定
 - 3.4.4 酸素不定比性
- 3.5 考察
 - 3.5.1 ペロブスカイト層と岩塩層が担う伝導特性
 - 3.5.2 酸素不定比性と導電率の関係
- 3.6 小括

第四章 La-Ni-O 系層状ペロブスカイト型酸化物群の緻密体作成および導電率と酸素不定比性測定

4.1 緒言

4.2 理論的背景

4.2.1 熱力学的考察

4.2.2 前駆体酸化工程の律速過程

4.3 実験手順

4.3.1 緻密前駆体の作成

4.3.1.1 固相反応法

4.3.1.2 硝酸塩凍結乾燥法

4.3.2 緻密前駆体の酸化

4.3.3 相同定と密度測定

4.3.4 組織観察と組成分析

4.3.5 導電率測定

4.3.6 ヨウ素滴定

4.4 実験結果および考察

4.4.1 緻密前駆体酸化によるランタンニッケレートの緻密体作成

4.4.1.1 酸化工程における律速過程の解明

4.4.1.2 低温合成による緻密前駆体の粒径低減

4.4.1.3 微小結晶粒の緻密前駆体の酸化

4.4.1.4 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の導電率

4.4.1.5 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の酸素不定比性

4.5 小括

4.6 補足資料

第五章 ランタンニッケレートフェライト、 $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ の $x \leq 0.4$ における導電率の再評価

5.1 緒言

5.2 実験方法

5.2.1 緻密体作成

5.2.2 相同定および密度測定、組織観察

5.2.3 電気伝導率測定

5.3 実験結果と考察

5.3.1 緻密体作成

5.3.2 導電率測定

5.3.2.1 Fe 濃度依存性

5.3.2.2 温度依存性

5.4 小括

第六章 総括

6.1 結論

6.2 出版物リスト

6.3 口頭発表リスト

第1章 序論

1.1 燃料電池全般の現状と課題

近年、化石燃料の枯渇や環境破壊が社会問題となっており、エネルギーの有効利用や地球温暖化ガス排出量低減の観点から燃料電池が注目され、燃料電池自動車「MIRAI」や家庭用燃料電池「ENE・FARM」が実用化されている（図 1-1）。しかしながら、価格の高さから社会へ広く普及するに至っておらず、コスト削減が望まれている（図 1-2）。

表 1-1 に示すように、現在開発中の燃料電池は作動温度や電解質材料によりいくつかの種類に分類される⁴⁾。その中で、AFC, PAFC, MCFC は腐食性液体を電解質としているため取り扱いや部材の保守に難点があり、固体の電解質を用いた燃料電池の開発が望まれている。固体の電解質を用いた燃料電池として PEFC と SOFC が挙げられ、特に SOFC は全ての構成部材が固体材料のみであるうえ高価な貴金属触媒が不要である⁴⁾。更に水素ガスだけでなく炭化水素ガスを改質器なしに燃料として利用できる。これらの特性から、火力発電に代わる低コストな定置型燃料電池の候補として研究が進められている。しかし、作動温度が低くとも 700 °C に達する⁵⁾ため高価な耐熱部材が必要となりセル自体の耐久性も問題となる。これらの問題を克服するため、SOFC の作動温度の低減が望まれている。

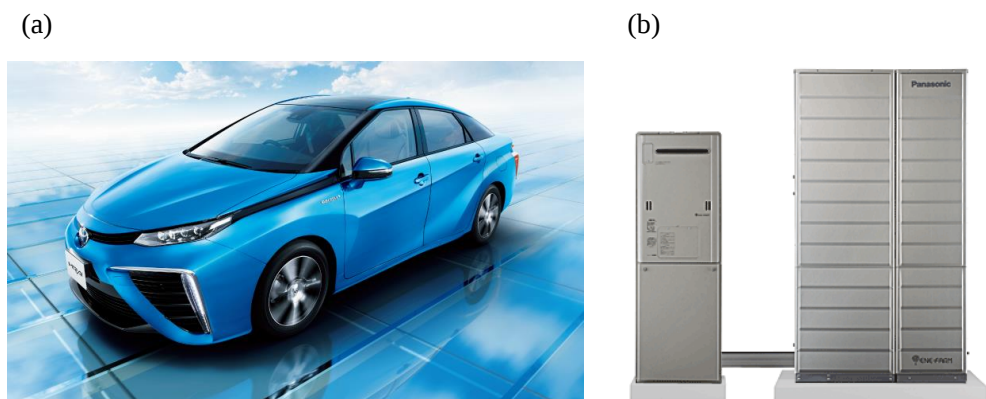


図 1-1 (a) トヨタ自動車製「MIRAI」¹⁾、(b) Panasonic 製「ENE・FARM」²⁾

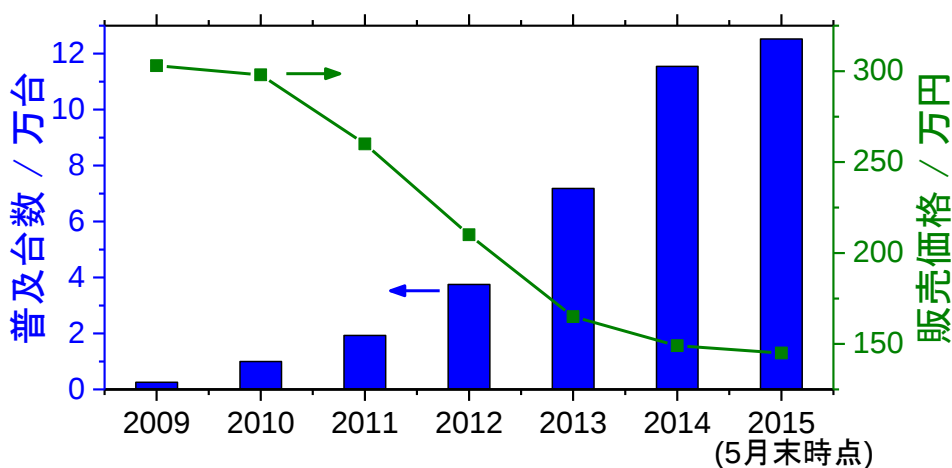


図 1-2 家庭用燃料電池の普及台数と販売価格 ³⁾

表 1-1 代表的な燃料電池の種類とその作動温度 ⁴⁾

分類	電解質	作動温度 / °C	実用化例と問題点
固体高分子型 (PEFC)	高分子電解質膜	70 - 100	ENE-FARM、MIRAI 貴金属触媒が必要
アルカリ型 (AFC)	水酸化カリウム水溶液など	100 - 250	スペースシャトルの電源 大気中の二酸化炭素と反応し劣化
リン酸型 (PAFC)	リン酸水溶液	150 - 200	火力代替電源 貴金属触媒が必要
溶融炭酸塩型 (MCFC)	溶融炭酸塩	600 - 700	火力代替電源 溶融塩による部材の腐食
固体酸化物型 (SOFC)	ジルコニア系酸化物など	750 - 1000	ENE-FARM、火力代替電源 作動温度が 750 °C 以上

1.2 SOFC の作動温度低減に向けたカソード材料の開発

1.2.1 作動温度を低減する上での課題

電力中央研究所などによって評価された 800 °C における SOFC の電圧ロスの内訳の例を 図 1-3 に示す⁵⁾。SOFC ではアノード側で水が生成するため、燃料ガスの希釈による電圧ロスであるネルンストロスが大きくなる。内部抵抗による電圧ロスは電解質を薄くするなどの工夫により低減が試みられている。更に、アノードとカソードの過電圧による電圧ロスも問題となり、特にカソードでの電圧ロスはアノードでの電圧ロスの 2 倍以上となるため SOFC セル内部に大きな抵抗を生じさせやすくなる。

カソード側で電圧ロスが大きい原因は以下のように考えられている。まず、SOFC カソード上では酸素還元反応 (ORR) が進行し結晶中に酸素が取り込まれる。



ORR は活性化エネルギーが高いため⁶⁾ SOFC の作動温度を低減するとカソード過電圧が大きく上昇する。そこで過電圧低減のため、ORR の活性化エネルギーの低減および反応面積の増大が試みられている。

カソード材料として純粋な電子伝導体を用いた場合、図 1-4 (b-1) のように気相・カソード・電解質の全てが接する三相界面上でしか ORR が起こらない。それに対して、カソード材料が電子と酸化物イオンの混合伝導性を有する場合、図 1-4 (b-2) のように ORR が気相とカソードの二相界面上でも起こることができ、二相界面上で生成した酸化物イオンがカソード材料中を拡散することにより電解質に達することができる。これにより、ORR の反応面積が増大しカソード過電圧が減少すると考えられる。そこで、電子と酸化物イオンの混合伝導体をカソードとして用いる研究が活発に行われている⁷⁾。また、ORR が気相とカソードの二相界面上で起こる場合、その活性化エネルギーは電解質材料に依存せずカソード材料に固有の値になると考えられ、混合伝導体の ORR の活性化エネルギーを評価する研究が行われている⁸⁾。

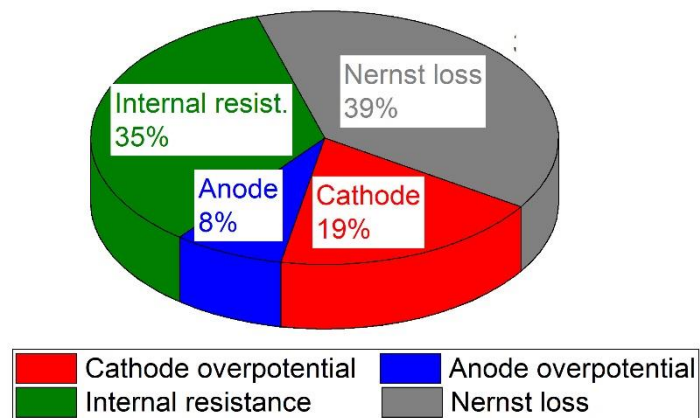


図 1-3SOFC セルの電圧ロスの内訳⁵⁾

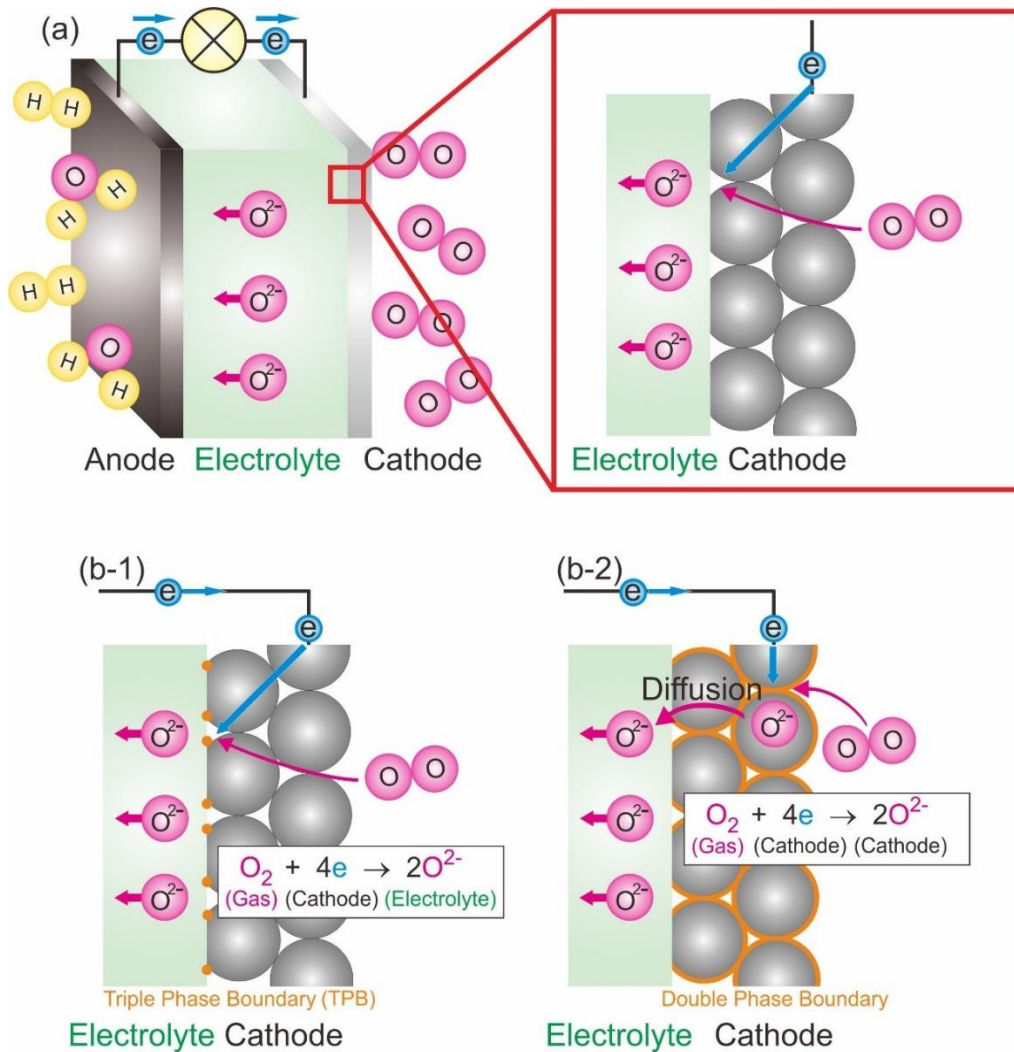


図 1-4 (a) 燃料電池セル模式図、(b-1) 純粋な電子伝導性カソード材料および (b-2) 電子/酸化物イオン混合伝導性カソード材料を用いた場合のカソード反応模式図

1.2.2 低温域で使用するカソード材料の研究動向

現在まで広く使用されてきたカソード材料は図 1-5 に示すペロブスカイト型の結晶構造を有する酸化物であり、代表的なものは $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ や $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ を基にして結晶中の原子の一部を他原子で置換したものであった⁹⁾。特に、 $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ の La サイトを Sr で部分置換した化合物である $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ を LSM と呼び、同様に $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ を LSC、 $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ を LSCF、 $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ を BSCF と呼ぶ。これらの化合物の ORR の活性化エネルギーと熱膨張率を表 1-2 に示す。多くの場合、活性化エネルギーが 1 eV 以上と大きく⁸⁾、 $\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ (YSZ) などの電解質材料に比べて熱膨張率が二倍近いものもあり問題となっている。更には置換原子であるアルカリ土類金属の偏析により化学的安定性にも問題が生じる場合がある⁽¹⁴⁾。

それに対して、層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する La_2CoO_4 や La_2NiO_4 は ORR の活性化エネルギーが 1 eV 以下と低いことが報告されている⁸⁾。いずれの化合物も結晶中にアルカリ土類金属を含まずとも混合伝導性を示すことが知られており⁸⁾、特に La_2NiO_4 は YSZ などの電解質材料と近い熱膨張率を有することも利点として挙げられる。これらの理由から、層状ペロブスカイト型酸化物の研究が活発になりつつある⁸⁾。しかしながら、その合成や焼結の難しさが物性評価を行う上での課題となっている。

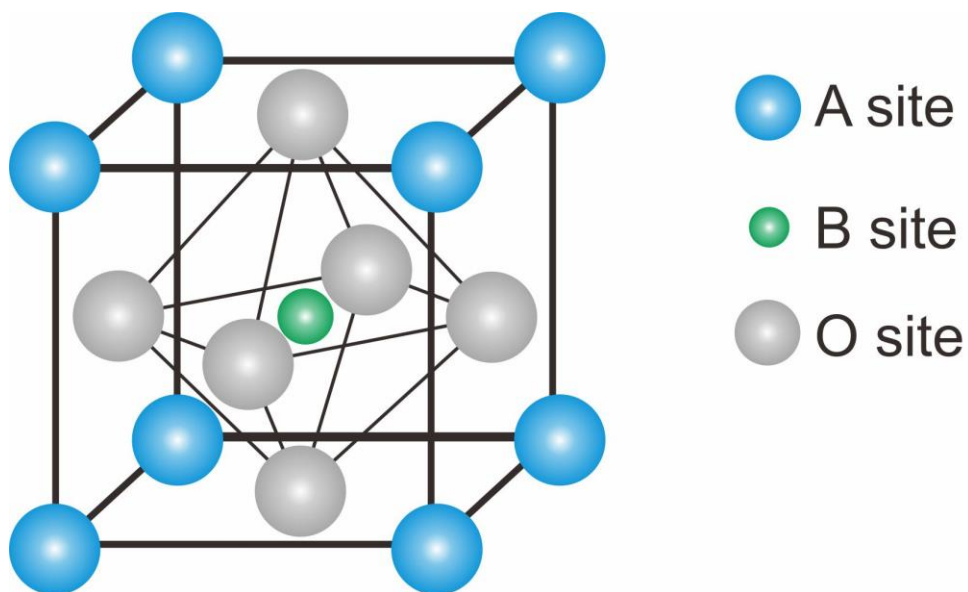


図 1-5 ペロブスカイト型化合物の結晶構造模式図

表 1-2 代表的なカソード材料の 500 °C における ORR の活性化エネルギー

Compound			Activation energy of ORR at 500 °C / eV ⁽⁸⁾	Thermal expansion coefficient/10 ⁻⁶ K ⁻¹
Electrode	Perovskite	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	1.30	13.1 ⁽¹⁰⁾
		La _{0.8} Sr _{0.2} CoO _{3-δ}	1.32	-
		La _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	0.81	22.3 ⁽¹¹⁾
		La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} /Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	1.60	17.5 ⁽¹¹⁾
		Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	1.76	19.95 ⁽¹²⁾
	Layered perovskite	La ₂ NiO _{4+δ}	0.60	13.8 ⁽¹³⁾
		La ₂ CoO _{4+δ}	0.03	-
Electrolyte	Perovskite	Zr _{0.82} Y _{0.18} O _{1.91}	-	10.6 ⁽¹⁰⁾
		Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	-	12.5 ⁽¹⁰⁾
		La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.9} Mg _{0.1} O _{1-x}	-	10.4 ⁽¹⁰⁾

1.3 La-M-O 系 (M=Co,Ni) の層状ペロブスカイト型酸化物群

1.3.1 安定温度域

本研究では低温で使用するカソード材料候補として $\text{La}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ に着目した。 La_2CoO_4 と La_2NiO_4 は層状ペロブスカイト型酸化物であり、図 1-6 に示すようにその結晶中ではペロブスカイト層と岩塩層が交互に積層している。岩塩層一層に対するペロブスカイト層の数を積層比 (n) と定義すると、 La_2CoO_4 と La_2NiO_4 は $n=1$ の層状ペロブスカイト型酸化物に相当する。La-Co-O 系や La-Ni-O 系には他にも積層比の異なる 5 つの複合酸化物 ($\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, LaCoO_3 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3) が存在し^(15,16)、積層比と結晶中の Co や Ni の平均価数 (Z_M , $M=\text{Co or Ni}$) の関係は以下のように表され、積層比の増大と共に平均価数が増大する。

$$Z_M = 3 - \frac{1}{n} \quad (n = 1, 2, 3, \infty) \quad (\text{Equation 1-2})$$

各化合物ごとに熱力学的に安定な温度や酸素分圧の範囲が異なる。図 1-7 に La_2O_3 -MO-O 系の化学ポテンシャル図を示しており、一定温度においては積層比が大きい化合物ほど高い酸素分圧において安定となりうる。また、図 1-8 に $p_{\text{O}_2}=0.2\text{atm}$ における各化合物の安定温度域を示しており定酸素分圧においては積層比が大きい化合物ほど低い温度において安定となる。従って、これらの酸化物群の合成や焼結時には温度や酸素分圧を熱力学的な安定範囲内に制御する必要がある。その難しさから上記の酸化物群の単相の緻密体は、 LaCoO_3 と La_2CoO_4 , La_2NiO_4 を除きほとんど作成されていない。

また、図 1-8 から分かるように LaCoO_3 と LaNiO_3 を除く全ての複合酸化物は大気中の 750°C 以下で熱力学的に不安定となるため、SOFC カソードの使用条件下では下記の反応式に従い分解する可能性がある。実際に、 La_2NiO_4 は大気中の 900°C で 168 時間保持することで一部分解することが報告されている¹³⁾。

$$\text{La}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1} + \frac{1}{4}\text{O}_2 = n\text{LaMO}_3 + \frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 \quad (\text{Equation 1-3})$$

上記の反応には La や Ni の原子拡散が伴うため、低い温度域では分解反応が遅い可能性がある。実際、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ を熱力学的に不安定となる大気中の 900 °C で 1 週間保持しても XRD により検出可能な量の分解生成物が現れないことが報告されている⁽¹³⁾。従って、上記の複合酸化物群を SOFC カソードとして使用するためには、カソードの使用温度において、それらの分解反応が有意な速度で進行するかどうか調査する必要がある。

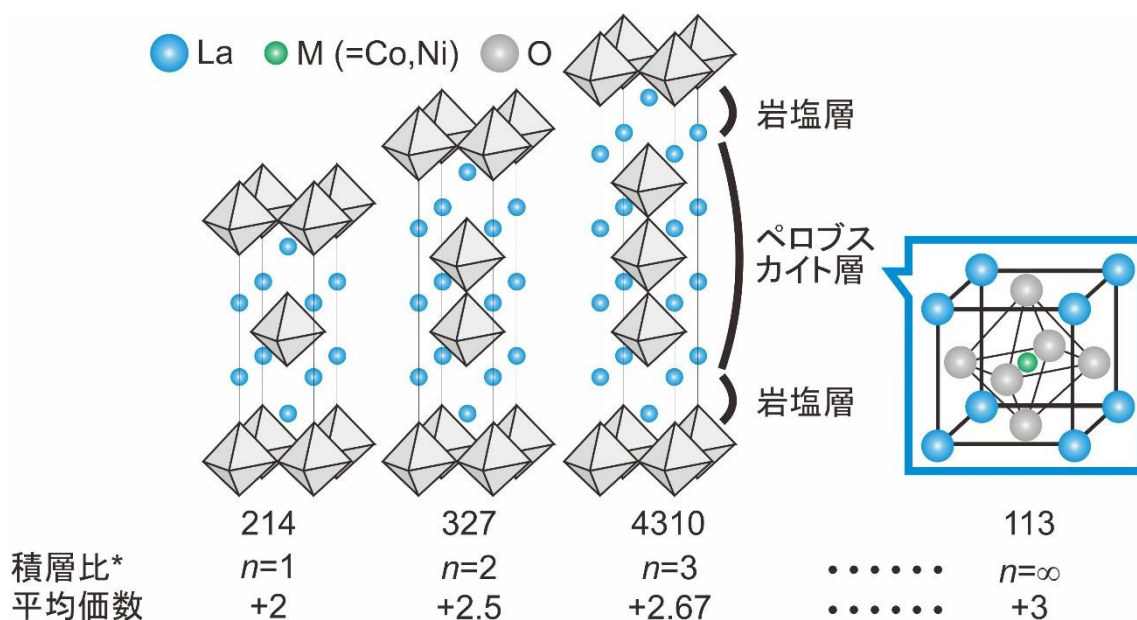


図 1-6 層状ペロブスカイト型化合物の結晶構造模式図

積層比: 岩塩層一層に対するペロブスカイト層の数。ペロブスカイト型構造は積層比が無限大の層状ペロブスカイト型構造に相当する

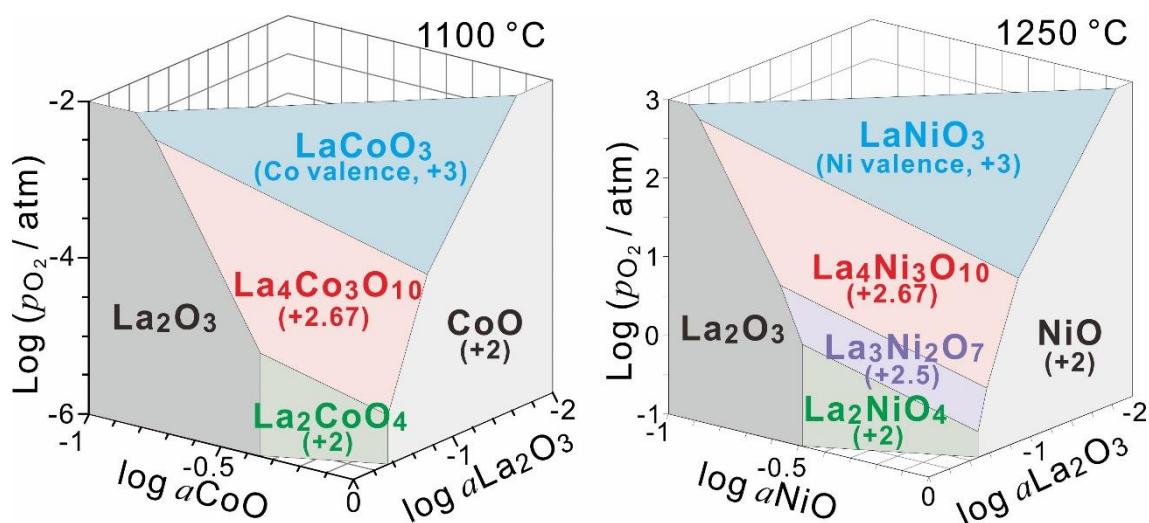


図 1-7 La-Co-O 系および La-Ni-O 系の化学ポテンシャル図。
熱力学データは文献[17-19]から引用した。

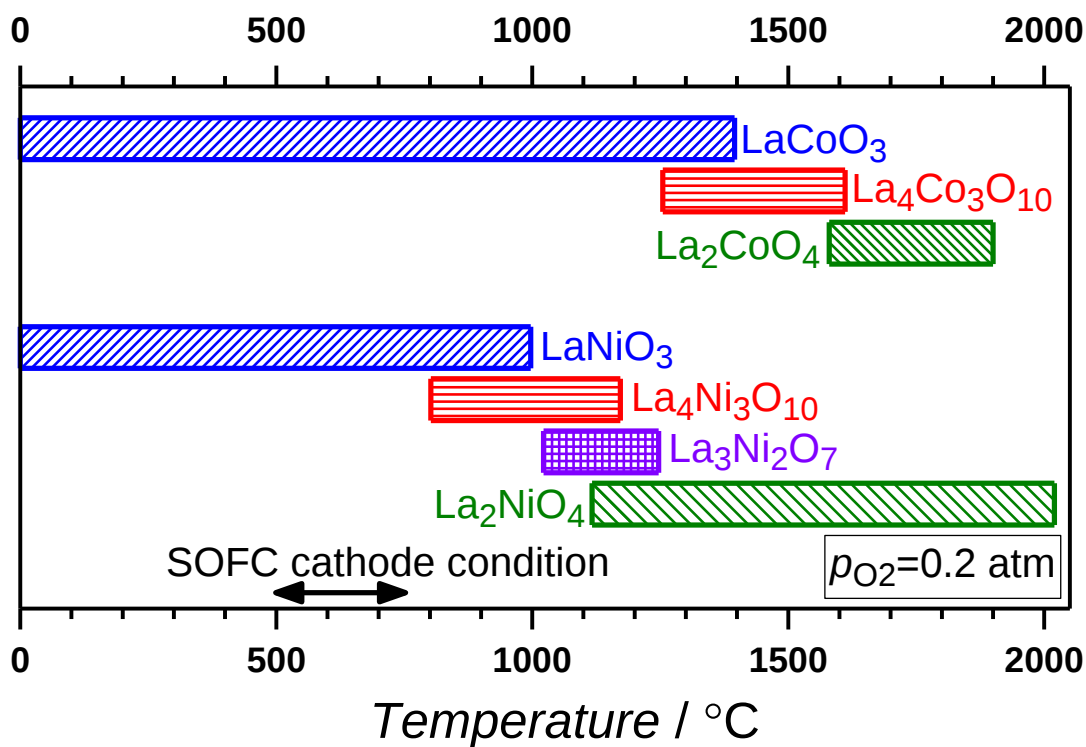


図 1-8 La-Co-O 系および La-Ni-O 系複合酸化物の酸素分圧 0.2 atm における熱力学的安定温度域。La₂CoO₄ と La₂NiO₄ の融点はそれぞれ 1600 °C¹⁵⁾ と 1684 °C¹⁶⁾ と報告されている。従って、融点以上では La₂CoO₄ と La₂NiO₄ の液相の熱力学データを用いなければならないが報告されていないため、固相の熱力学データを用いて計算した。

表 1-3 文献中の層状ペロブスカイト型酸化物の相対密度一覧

Authors	Relative density / %	Conductivity at 600 °C	
		Value / S cm ⁻¹	atmosphere
La ₄ Co ₃ O ₁₀			
Amow <i>et al.</i> ⁽²⁰⁾	~40	43	air
Miyashita <i>et al.</i> ⁽²¹⁾	NA	16	Unknown
La ₃ Ni ₂ O ₇			
Amow <i>et al.</i> ⁽¹³⁾	54-58	59	air
Takahashi <i>et al.</i> ⁽²²⁾	53 ^{*1}	101	air ^{*2}
Lou <i>et al.</i> ⁽²³⁾		62	air
Savchenko <i>et al.</i> ⁽²⁴⁾		31	air
Bannikov <i>et al.</i> ⁽²⁵⁾	NA	55	air
Singkha <i>et al.</i> ⁽²⁶⁾		65	air
Yoo <i>et al.</i> ⁽²⁷⁾		29	air
La ₄ Ni ₃ O ₁₀			
Amow <i>et al.</i> ^(13,20)	40-58	100	air
Takahashi <i>et al.</i> ⁽²²⁾	53 ^{*1}	230	air ^{*2}
Chokkha <i>et al.</i> ⁽²⁸⁾	48	76	air
Lou <i>et al.</i> ⁽²⁹⁾	56	100	air
Alexander <i>et al.</i> ⁽³⁰⁾	62	190	Unknown
Savchenko <i>et al.</i> ⁽²⁴⁾		57	air
Bannikov <i>et al.</i> ⁽²⁵⁾		98	air
Yoo <i>et al.</i> ⁽²⁷⁾	NA	19	air
Vashuk <i>et al.</i> ⁽³¹⁾		66	Unknown
LaNiO ₃			
Kononyuk <i>et al.</i> ⁽³²⁾	55	381	air
Höfer <i>et al.</i> ⁽³³⁾	52	347	1 atm O ₂
Kadam <i>et al.</i> ⁽³⁴⁾	69.9 ^{*3}	-	Unknown
Obayashi <i>et al.</i> ⁽³⁵⁾	>85 ^{*4}	74	air
Nagamoto <i>et al.</i> ⁽³⁶⁾		799	Unknown
Bannikov <i>et al.</i> ⁽²⁵⁾	NA	117	air
Audinot <i>et al.</i> ⁽³⁷⁾		190	air

1.3.2 導電特性および酸素不定比性

La-Co-O 系および La-Ni-O 系の酸化物群の中で、 La_2NiO_4 は緻密多結晶体や単結晶体の作成が容易であるため、その導電特性が多く研究されている。 La_2NiO_4 の導電特性には異方性があり (図 1-9)³⁸⁾、結晶を構成するペロブスカイト層と岩塩層がそれぞれ電子伝導²²⁾と酸化物イオン伝導を担うことで、結晶全体で電子と酸化物イオンの混合伝導性を示すと考えられている。また、第一原理計算の結果から酸化物イオン伝導を担う電荷担体は岩塩層中に存在する格子間酸素であると報告されている³⁹⁾。結晶中に格子間酸素を含むため La_2NiO_4 は酸素過剰な不定比性をとり⁴⁰⁾、その化学式は正の数 δ を用いて $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ と表される。

構成元素や結晶構造の類似性から、他の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ も岩塩層に格子間酸素を有し混合伝導性を有すると期待される。また、積層比 n が大きくなるにつれて電子伝導率が上昇し (表 1-3)、格子間酸素の濃度や酸化物イオン伝導率は減少すると考えられる。しかし、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性の測定値は、過剰型⁴¹⁾と欠損型^{42,43)}に分かれており議論の余地がある。また、導電率の正確な評価のためには測定対象の酸化物の緻密体が必要である⁴⁴⁾が、SOFC 作動温度域でこれらの緻密体を用いて導電率測定が測定されたことはなく、正確な電子伝導率や酸化物イオン伝導率は不明である。特に LaNiO_3 の結晶中の Ni の一部を Fe で置換した化合物である $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ の場合、 $x=0.4$ の組成で導電率が最大となることが報告されている⁴⁵⁾が、緻密体を用いての導電率の精密な評価が行われていないため、この結果には議論の余地がある。また、La-Ni-O 系の酸化物群の場合、積層比 n の増大と共にカソード過電圧が減少することが報告されている²²⁾が (図 1-10)、その理由は未だ不明となっている。

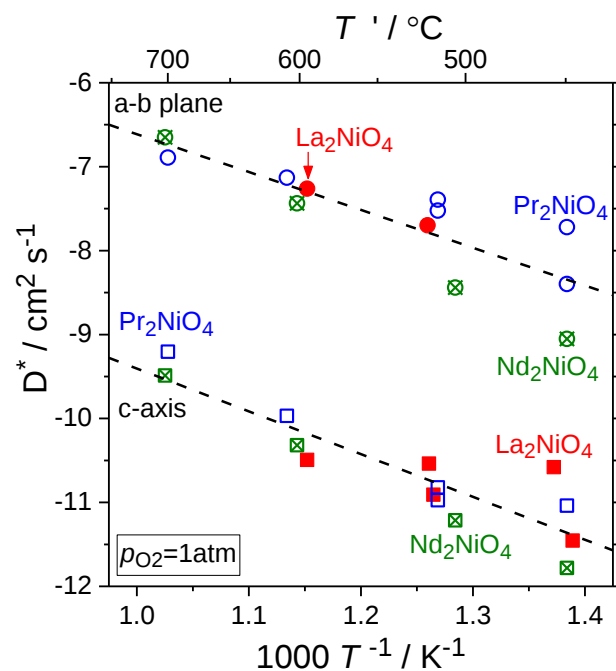


図 1-9 La_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 , Nd_2NiO_4 の a-b 面内方向および c 軸方向の酸素自己拡散係数の温度依存性³⁸⁾

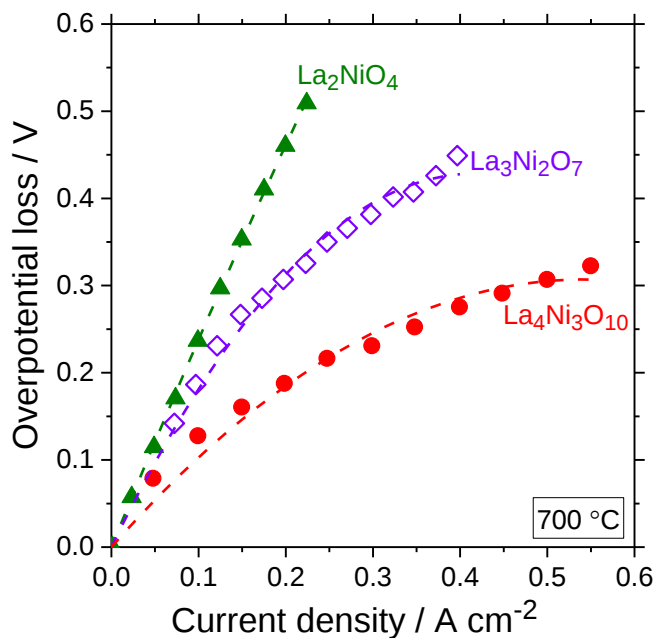


図 1-10 La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ をカソードとして用いた SOFC セルの 700 °C における過電圧の電流密度依存性²²⁾。電解質に SDC をアノードに Ni 50mass%SDC コンポジット電極を使用し、燃料ガスとしてアノードに $\text{H}_2\text{-3\%H}_2\text{O}$ をカソードに大気を供給している。

1.4 本研究の概要

本研究では、これまで物性調査が十分に行われてこなかった層状ペロブスカイト型化合物 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 の安定性および導電特性、酸素不定比性を調査した。第 2 章において、上記の酸化物群の安定性を燃料電池カソード材料の使用条件下で調査した。次に、導電特性や酸素不定比性を調査するため温度および酸素分圧を上記の酸化物群の安定域内に制御してそれぞれの緻密体を作成した。第 3 章では気相中の酸素ガスによる酸化分解が問題となる $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ を $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の平衡を用いて酸素分圧を制御した不活性ガス中で焼結することで $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ を緻密化した。第 4 章では熱処理時に高い酸素分圧が求められる $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 の緻密体を酸素分圧 1 atm 以上の高酸素分圧下で作成した。得られた緻密体を用いて各化合物の導電率をより正確に評価し、層状ペロブスカイト型酸化物の場合に積層比 n が大きくなるにつれて電子伝導率が上昇することを確かめた。次に、酸素不定比性をヨウ素滴定により測定し $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性が過剰型であるか欠損型であるか調査した。第 5 章で、これまで定説となっていた $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ の導電率が $x=0.4$ において極大値をとるという報告が正しいかどうか緻密体を用いた導電率測定により検証した。

参考文献

- 1) <http://toyota.jp/mirai/performance/>
- 2) http://panasonic.co.jp/ap/FC/about_01.html
- 3) 経済産業省 水素・燃料電池戦略協議会 (第 4 回)-配布資料 1
http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/pdf/004_01_00.pdf
- 4) 工藤徹、山本治、岩原弘, *燃料電池*, 第一版, 内田老鶴圃, (2005).
- 5) Y. Mugikura, *水素エネルギーシステム*, **35** (2), 50-56 (2010).
- 6) J. Fleig, *Annual Review of Materials Research*, **33**, 361-382 (2003).
- 7) W.C. Chueh and S.M. Haile, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **3**, 313-341 (2012)
- 8) A. Tarancón, M. Burriel, J. Santiso, S. J. Skinner and J. A. Kilner, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 3799-3813 (2010).
- 9) S.J. Skinner, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 113-121 (2001).
- 10) F. Tietz, *Ionics*, **5**, 129-139 (1999).
- 11) H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138**, 79-90 (2000).
- 12) B. Wei, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin and W. Su, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 2827-2832 (2006).
- 13) G. Amow, I. J. Davidson, and S. J. Skinner, *Solid State Ionics*, **177**, 1205-1210 (2006).
- 14) Y. Chen, W. Zhou, D. Ding, M. Liu, F. Ciucci, M. Tade and Z. Shao, *Advanced Energy Materials*, **5**, 1500537 (2015).
- 15) J. J. Janecek and G. P. Wirtz, *Journal of The American Ceramic Society*, **61**, 242-244 (1978).
- 16) M. Zinkevich, and F. Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds*, **375**, 147-161 (2004).
- 17) M. Seppänen, M. Kytö and P. Taskinen, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **8**, 199-204 (1979).

- 18) M. Zinkevich, N. Solak, H. Nitsche, M. Ahrens and F. Aldinger, 'Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates' *Journal of Alloys and Compounds*, **438**, 92-99 (2007).
- 19) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, third ed., 1995.
- 20) G. Amow, J. Au and I. Davidson, *Solid State Ionics*, **177**, 1837-1841 (2006).
- 21) T. Miyashita, Y. Kobayashi, T. Fukamachi, H. Masuda and M. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan*, **71**, 3043-3046 (2002).
- 22) S. Takahashi, S. Nishimoto, M. Matsuda, and M. Miyake, *Journal of the American Ceramic Society*, **93** (8) 2329-2333 (2010).
- 23) Z. Lou, J. Peng, N. Dai, J. Qiao, Y. Yan, Z. Wang, J. Wang and K. Sun, *Electrochemistry Communications*, **22**, 97-100 (2012).
- 24) V.F. Savchenko, L.S. Ivashkevich and I. Ya. Lyubkina, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **33** (1) (1988).
- 25) D.O. Bannikov, and V.A. Cherepanov, *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 2721-2727 (2006).
- 26) W. Singkha and S. Kuharungrong, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **18** [2], 77-82 (2008).
- 27) S. Yoo, S. Choi, J. Shin, M. Liu and G. Kim, *RSC Advances*, **2**, 4648-4655 (2012).
- 28) S. Chokkha, and S. Kuharungrong, *Key Engineering Materials*, **608**, 264-273 (2014).
- 29) Z. Lou, N. Dai, Z. Wang, Y. Dai, Y. Yan, J. Qiao, J. Peng, J. Wang, and K. Sun, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 2703-2709 (2013).
- 30) S.J. Alexander, T. Lin, D.J.L. Brett, J.R.G. Evans, G. Cibir, A. Dent, G. Sankar, and J.A. Darr, *Solid State Ionics*, **225** [4], 176-181 (2012).
- 31) V.V. Vashuk, O.P. Ol'shevskaya, V.F. Savchenko and E. Ya. Puchkaeva, *Inorganic Materials*, **30** [11], 1454-1456 (1994).

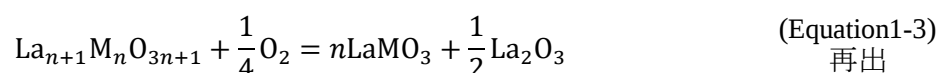
- 32) I.F. Kononyuk, N.G. Surmach, S.P. Tolochko, and T.V. Kugan, *Inorganic Materials*, **20** [7] 1036-1039 (1984).
- 33) H.E. Höfer, and R. Schmidberger, *Journal of The Electrochemical Society*, **141** [3], 782-786 (1994).
- 34) M.R. Kadam, R.P. Patil and P.P. Hankare, *Solid State Sciences*, **14**, 964-970 (2012).
- 35) H. Obayashi and T. Kudo, *Japanese Journal of Applied Physics*, **14** [3], 330-335 (1975).
- 36) H. Nagamoto, I. Mochida, K. Kagotani, H. Inoue and A. Negishi, *J. Mater. Res.*, **8** [12], 3158-3162 (1993).
- 37) J.-N. Audinot, J.-M. Bassat, A. Wattiaux, J. C. Grenier and M. Pouchard, *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Serie II c*, 69-73 (1999).
- 38) J.-M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin and M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **167**, 341-347 (2004).
- 39) L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner, and K.E. Sickafus, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2349-2354. (2000).
- 40) T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato and J. Mizusaki, *Solid State Ionics*, **180**, 368-376 (2009).
- 41) T. Kyomen, M. Oguni and M. Itoh, *Netsu Sokutei*, **27** (2) 67-76 (2000).
- 42) Z. Zhang, M. Greenblatt and J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, **108**, 402-409 (1994).
- 43) Z. Zhang and M. Greenblatt, *Journal of Solid State Chemistry*, **117**, 236-246 (1995).
- 44) J. Mizusaki, S. Tsuchiya, K. Waragai, H. Tagawa, Y. Arai and Y. Kuwayama, *Journal of the American Ceramic Society*, **79** [1], 109-113 (1996).
- 45) R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, **124**, 281-288 (1999).

第2章 La-M-O 系 (M=Co,Ni) 層状ペロブスカイト型酸化物群の速度

論的安定性

2.1 緒言

1.3.1 で述べたように、LaCoO₃ と LaNiO₃ を除く La-M-O 系の層状ペロブスカイト型酸化物群は SOFC カソードの使用条件である温度 750 °C 以下の酸素分圧 (p_{O2}) 0.2-1 atm において熱力学的に安定ではなく、次式に従い酸化分解することが予想される。



しかしながら、上記の反応には La や Co, Ni の原子拡散が伴うため、低い温度域では原子の拡散が律速し、分解反応が遅くなる可能性がある。実際に、La₃Ni₂O₇ が熱力学的に不安定となる大気中の 900 °C において、La₃Ni₂O₇ を 1 週間保持しても XRD により検出可能な量の分解生成物が生成しないことが報告されている¹⁾。そこで、上記の層状ペロブスカイト型酸化物群を大気中の温度 600-1300 °C で 100 時間保持し上記の分解反応が有意な速度で進行するかどうか調査した。

2.2 実験方法

La₄Co₃O₁₀ の粉末は第 3 章で述べる手順で固相反応法により作成し、La₄Ni₃O₁₀ の粉末は硝酸塩凍結乾燥法を用いて得た乾燥粉末を 900 °C、1225 °C の順に酸素中で熱処理して作成した。硝酸塩凍結乾燥法の具体的な手順は第 4 章で述べる。La₂NiO₄ および La₃Ni₂O₇、LaNiO₃ は第 4 章で作成した各酸化物の緻密体を粉砕して用いた。その際、La₂NiO₄ 緻密体は固相反応法により作成し、La₃Ni₂O₇ と LaNiO₃ の緻密体は硝酸塩凍結乾燥法により作成した La₂NiO₄ と NiO の混合相の緻密体を 1200-1275 °C で酸化することに

より作成した。

速度論的安定性を調査するための熱処理前に、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 、 La_2NiO_4 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 、 LaNiO_3 の単相粉末を 105 MPa で一軸成型した。 $\phi 11\text{mm}$ の成型体を大気中の 600-1300 °C の各温度でそれぞれ 100 時間保持したあと粉砕し、X 線解析法により試料の構成相を分析することで分解生成物が形成されているか調査した。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の X 線解析には PANalytical 社製 X'Pert-ProMPD を使用し、その他は PANalytical 社製 X'Pert-Pro Alpha-1 を使用した。

2.3 結果と考察

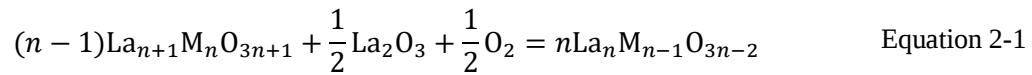
図 2-1 に大気中の 600-1000 °C で $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ を熱処理した後の XRD パターンを示す。800 °C 以上では $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ に加えて分解生成物として LaCoO_3 と La_2O_3 の回折ピークが見られたが、700 °C 以下ではいずれの分解生成物の回折ピークも見られなかった。従って、700 °C 以下では $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の分解反応は速度論的に少なくとも 100 時間は制限されると考えられる。

それに対して、図 2-2-図 2-4 の XRD パターンから分かるように La_2NiO_4 と $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は大気中の 1000 °C 以下の温度域では分解生成物が全く見られなかった。従って、これらの酸化物は 1000 °C 以下の温度域では少なくとも 100 時間は分解せず^a、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ よりも高い安定性を有すると考えられる。しかし、過去の研究では La_2NiO_4 を大気中の 900 °C で 168 時間保持したところ分解生成物^bが形成されることが報告されている^{1,2)}。従って、燃料電池カソードとして実用的に使用するためには 100 時間以上の長期的安定性も調査する必要がある。

^a 本研究で使用した試料粉末の粒径は図 2-7 に示すように 0.1-10 μm 程度であったが、試料の酸化分解反応に依存する可能性がある。

^b 分解生成物によると考えられる回折ピークは $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と一致しているが、文献中で不純物の化学式や生成量は明記されていない¹⁾。

また、図 2-2-図 2-6 に示すように何れの酸化物も熱力学的安定温度域よりも高い温度域では、積層比 n の化合物が積層比 $n-1$ の酸化物に分解する反応が進行した。



これは、熱力学データから予想される分解反応と一致するため報告された熱力学データ³⁻⁵⁾の有用性を示している。ただし、大気中の 1200 °C での $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の分解において熱力学的には $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と NiO のみが生成するはずであるが、本研究ではそれらに加えて La_2NiO_4 も生成している (図 2-4)。この La_2NiO_4 の生成理由は熱力学データでは説明できないため、更なる調査が必要となる。

2.4 結論

La_2NiO_4 と $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の熱力学的安定温度域および大気中の 600-1300 °C での熱処理結果を図 1-7 にまとめる。いずれの酸化物も SOFC の目標動作温度である 750 °C 以下において 100 時間の熱処理では酸化分解生成物が確認されずカソード材料として安定的に使用できる可能性があるが、SOFC セルは数万時間の耐久性が求められるためより長期的な安定性も調査する必要がある。ただし、第 4 章と第 5 章で行った 100 時間程度のバルク物性評価実験においては、これらの酸化分解を無視することができると考えられる。

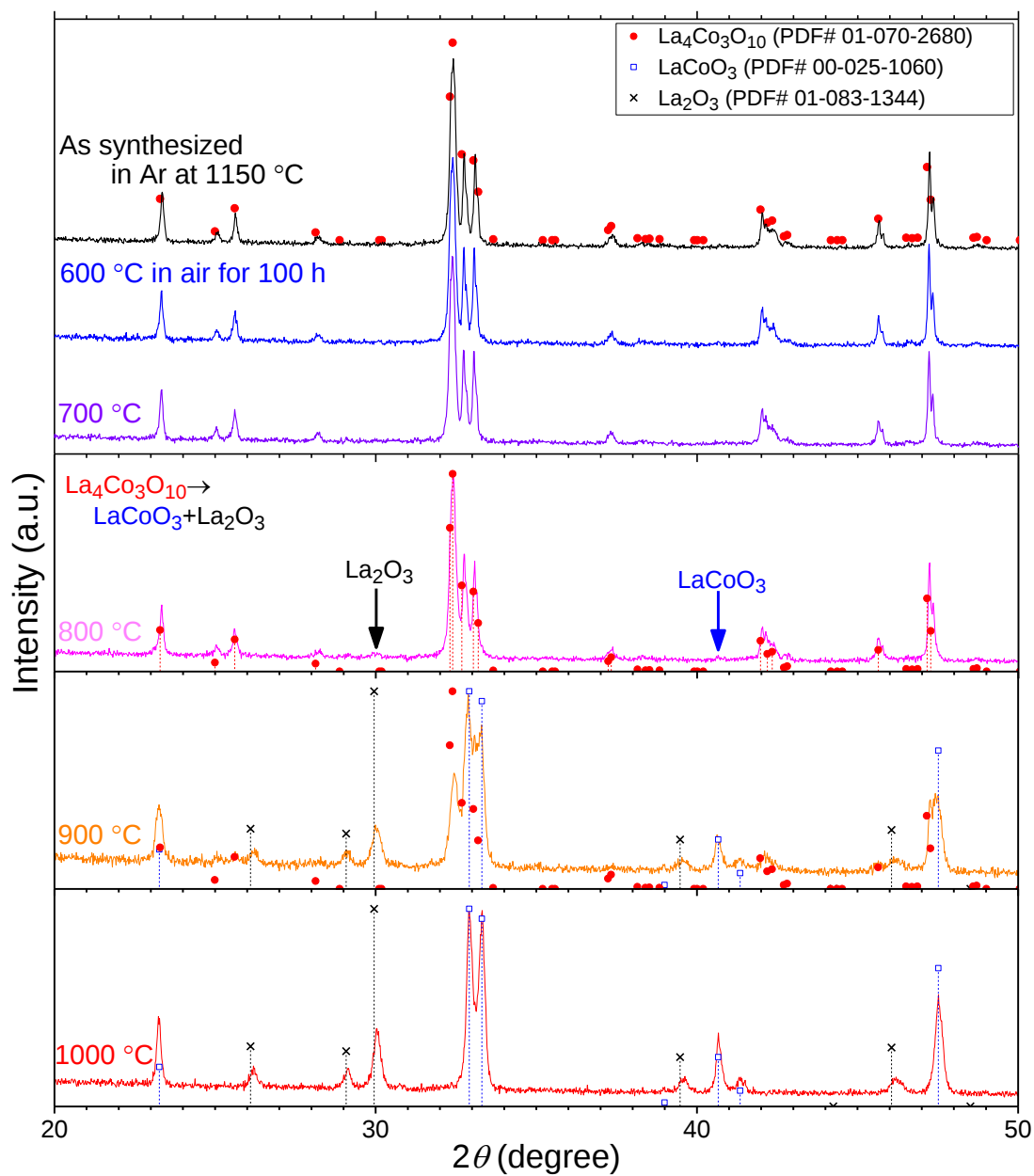


図 2-1 合成後および大気中 600-1000 °C で 100 時間熱処理後の $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の XRD パターン。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の分解反応により LaCoO_3 と La_2O_3 が生成するが、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ と LaCoO_3 の回折ピークは回折角が近いので分離が難しい。そこで、 La_2O_3 の回折ピークから分解生成物の有無を判断した。

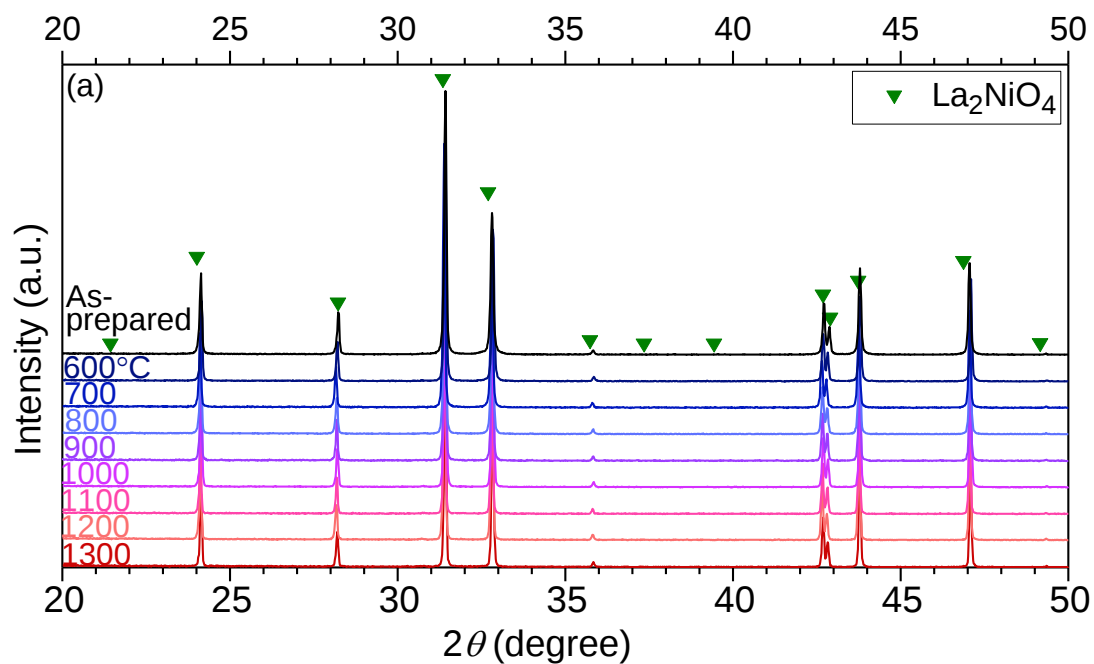


図 2-2 合成後および大気中 600-1300 °C で 100 時間熱処理後の La_2NiO_4 の XRD パターン。図中の三角印は La_2NiO_4 (PDF#01-080-0065) の回折パターンを示している。この熱処理のため、 La_2NiO_4 Batch2 の緻密体を粉砕し、ペレット成型した。

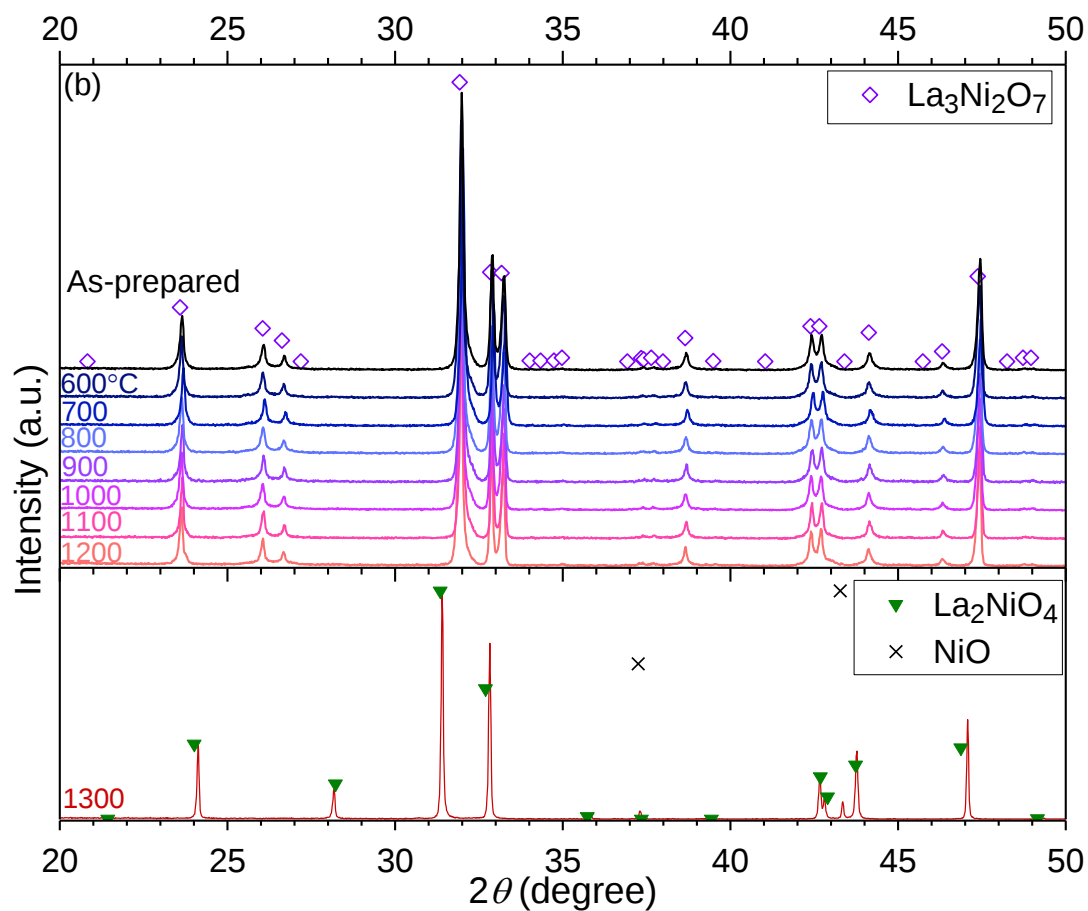


図 2-3 合成後および大気中 600-1300 °C で 100 時間熱処理後の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の XRD パターン。図中の菱形、三角、バツ印は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (PDF#01-070-5843) と La_2NiO_4 (PDF#01-080-0065)、NiO (PDF#01-071-1179) の回折パターンを示している。この熱処理のため、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ Batch1 の緻密体を粉砕し、ペレット成型した。

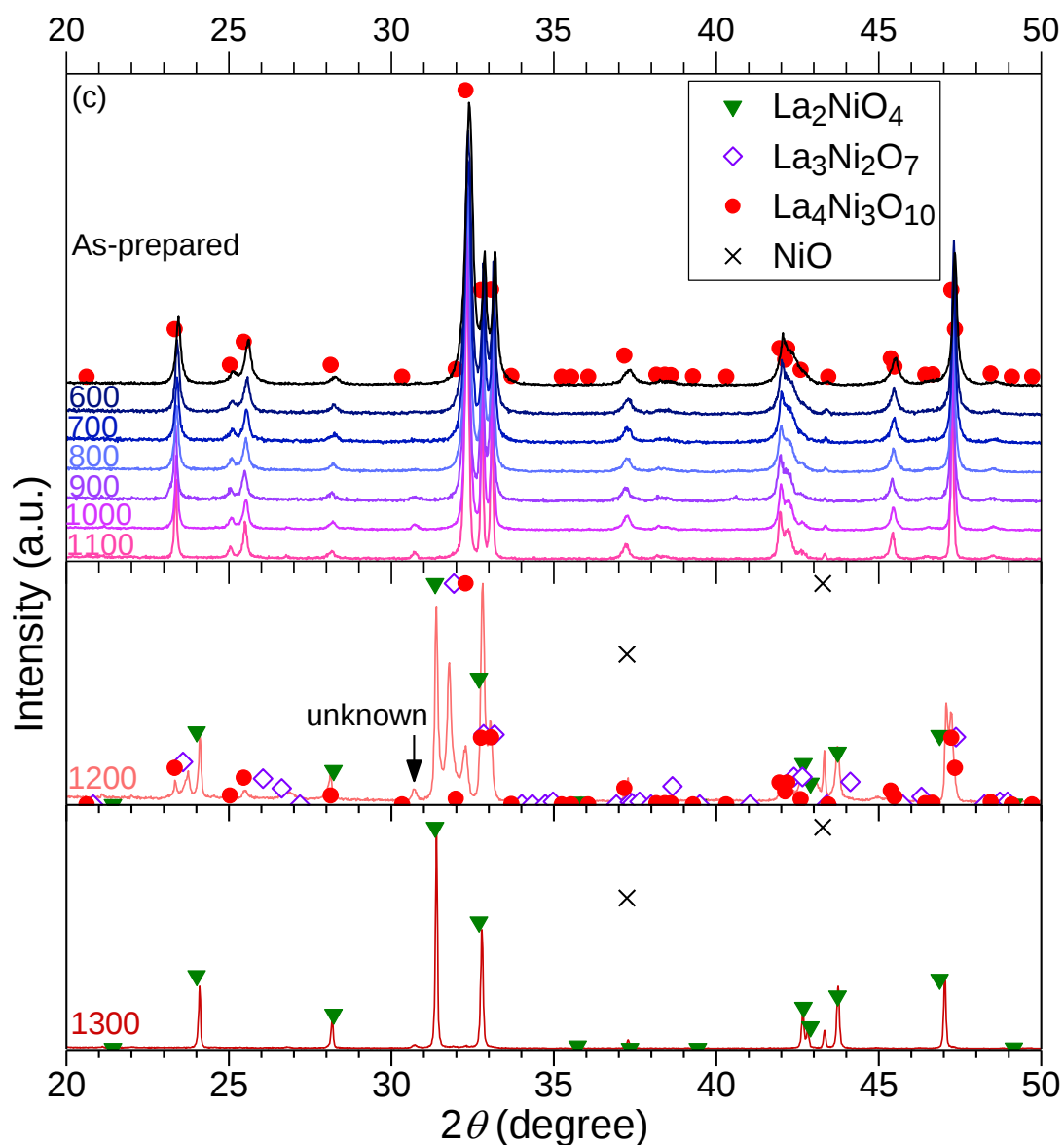


図 2-4 合成後および大気中 600-1300 °C で 100 時間熱処理後の $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の XRD パターン。図中の丸と菱形、三角、バツ印は $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (PDF#01-070-5844) と $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (PDF#01-070-5843)、 La_2NiO_4 (PDF#01-080-0065)、NiO (PDF#01-071-1179) の回折パターンを示している。 $2\theta = 30.7^\circ$ 付近に不明ピークが見られるが回折強度が弱いために無視した。この熱処理のため硝酸塩凍結乾燥法で作成した粉末を真空中の 500 °C 酸素中の 900 °C 酸素中の 1200 °C で各 5 時間ずつ熱処理し、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の多孔体を得た。その多孔体は 50 時間熱処理した後、ペレット成型した。

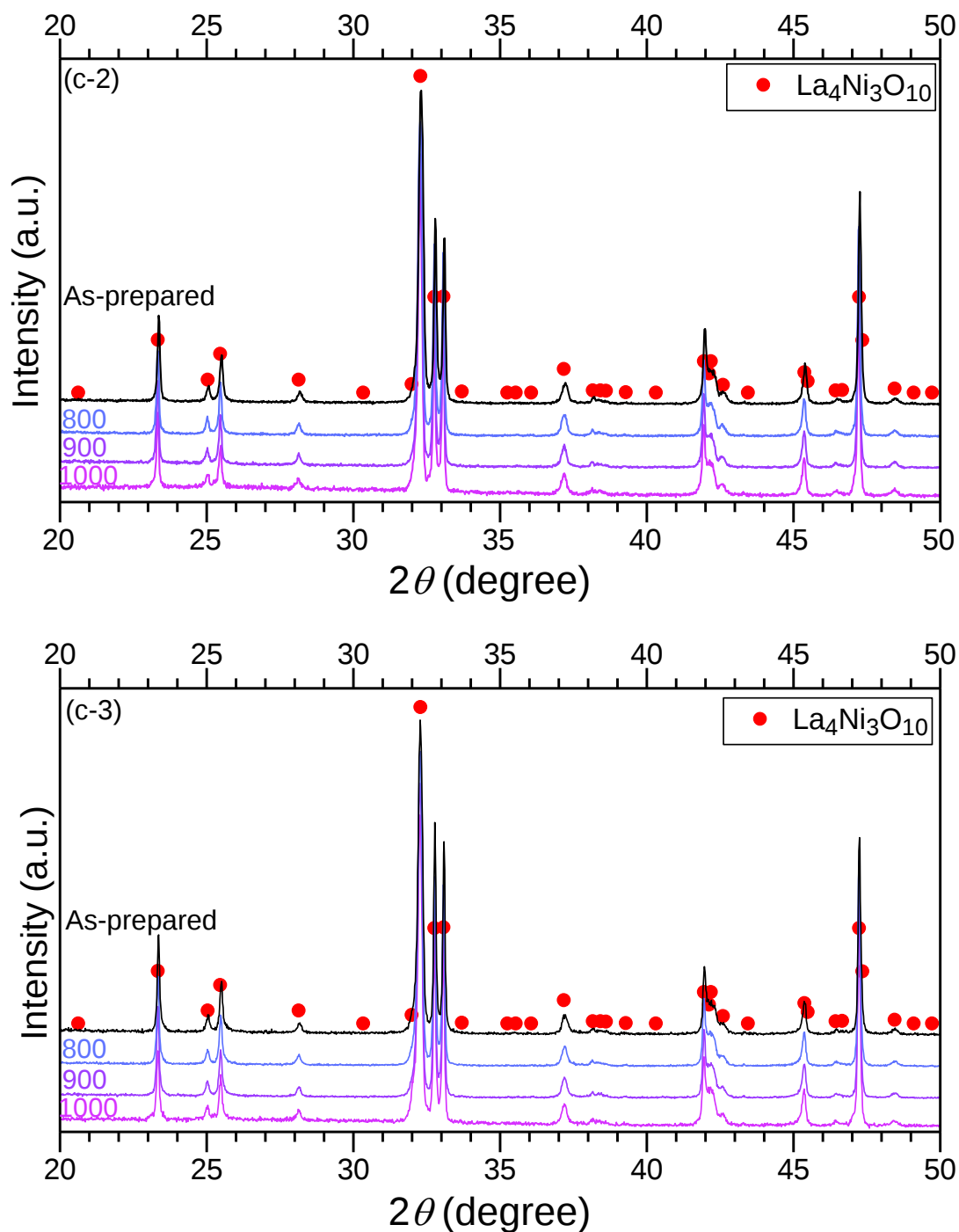


図 2-5 合成後および大気中 800-1000 °C で 100 時間熱処理後の $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の XRD パターン。図中の丸印は $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (PDF#01-070-5844) の回折パターンを示している。この熱処理のため、(c-2) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ Batch1 と (c-3) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ Batch5 の緻密体を粉碎し、ペレット成型した。図(c-3)において、 $2\theta = 32^\circ$ 付近の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の回折ピークの強度が 1000 °C 熱処理後に増大しているが、図(c-1) と図 (c-2) では同様の現象が見られなかったため無視した。

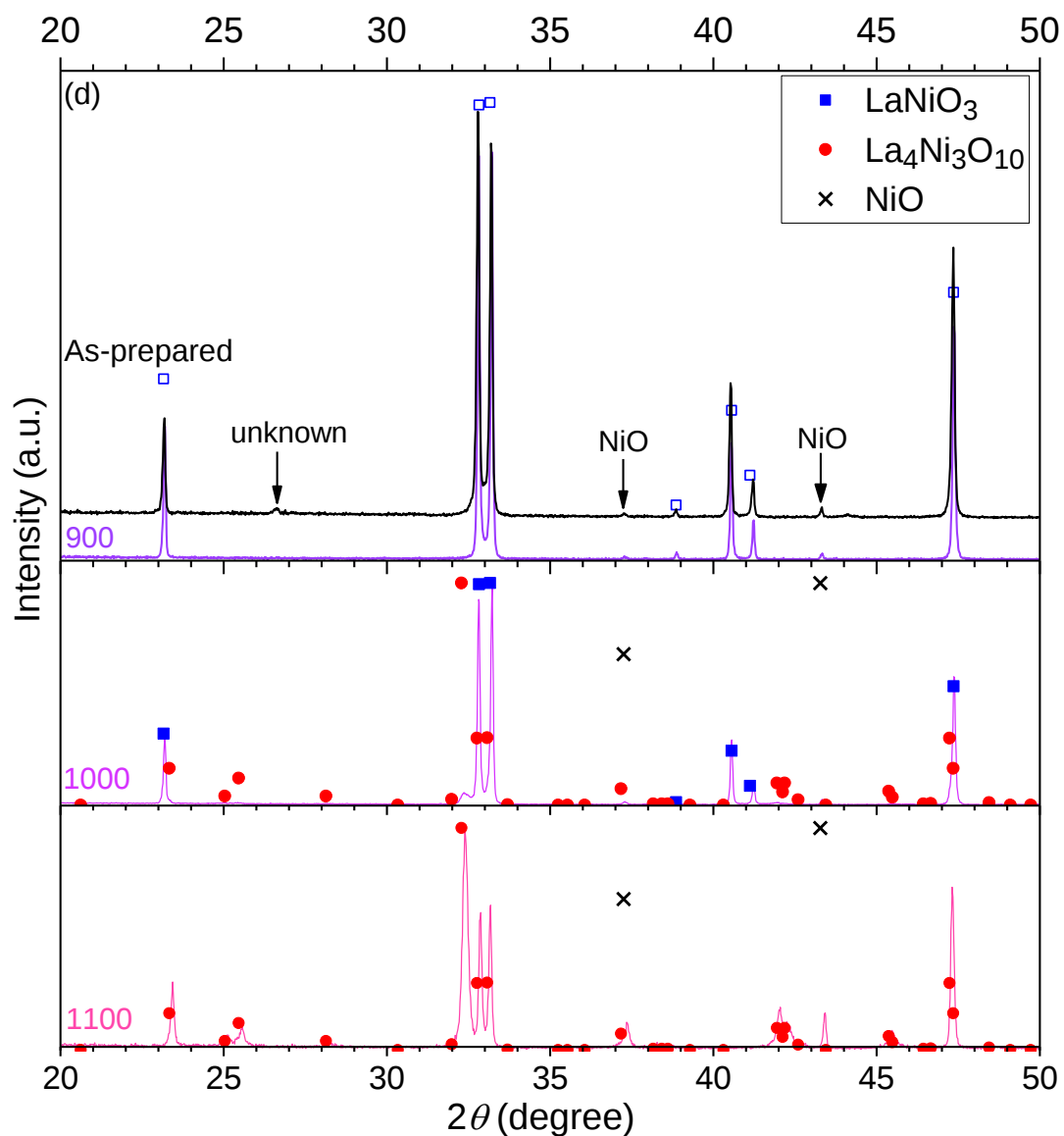


図 2-6 合成後および大気中 900-1100 °C で 100 時間熱処理後の LaNiO_3 の XRD パターン。四角と丸、バツ印はそれぞれ LaNiO_3 (PDF#01-070-5757) と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (PDF#01-070-5844) and NiO (PDF#01-071-1179) の回折パターンを示している。この熱処理のため、 LaNiO_3 Batch4 の緻密体を粉砕し、ペレット成型した。不純物相に由来する回折ピークの強度が弱かったため無視した。

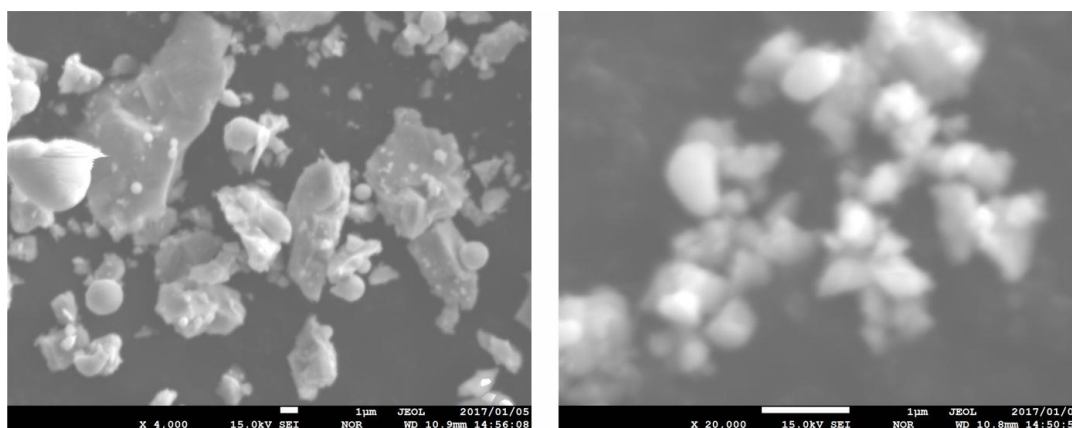


図 2-7 (左) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ Batch1 をジルコニア乳鉢で粉碎後、(右) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の多孔体を 50 時間ボールミル後の粉末の SEM 画像

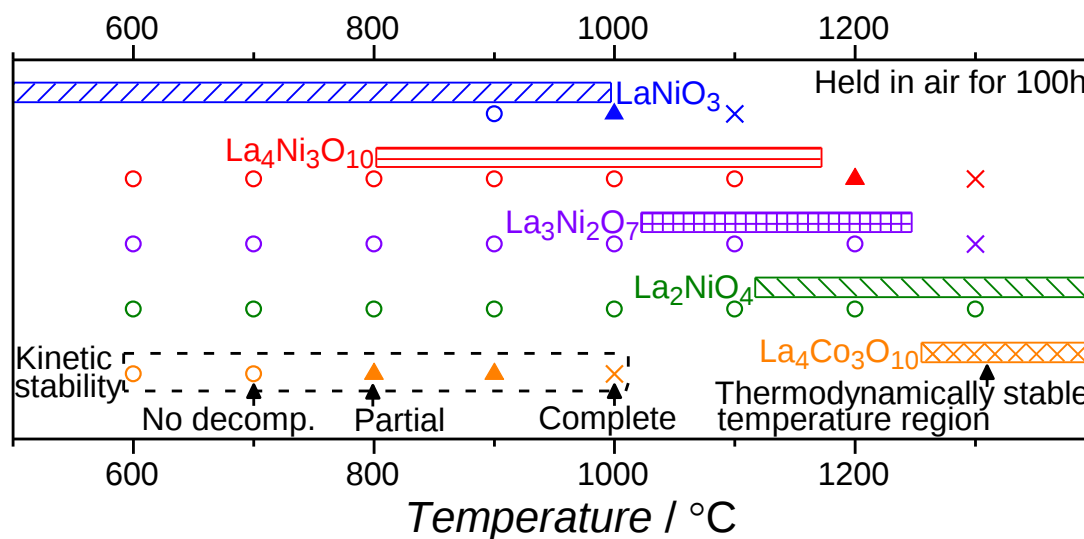


図 2-8 大気中 600-1300 °C における La-M-O 系層状ペロブスカイト型酸化物群の熱力学的および速度論的安定性。横棒および各種シンボルがそれぞれ熱力学的および速度論的安定領域を示している。

参考文献

- 1) G. Amow, I. J. Davidson, and S. J. Skinner, *Solid State Ionics*, **177**, 1205-1210 (2006).
- 2) G. Amow and S.J. Skinner, *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 538-546 (2006).
- 3) M. Seppänen, M. Kytö and P. Taskinen, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **8**, 199-204 (1979).
- 4) M. Zinkevich, N. Solak, H. Nitsche, M. Ahrens and F. Aldinger, 'Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates' *Journal of Alloys and Compounds*, **438**, 92-99 (2007).
- 5) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, third ed., 1995.

第3章 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の緻密体作成および導電率・酸素不定比性測定

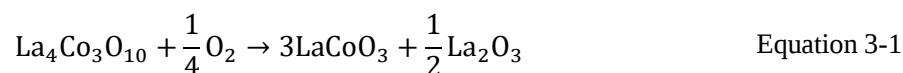
3.1 緒言

La-Co-O 系には LaCoO_3 , $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, La_2CoO_4 の三つの層状ペロブスカイト型酸化物が属している¹⁾。 LaCoO_3 と La_2CoO_4 は安定な温度や酸素分圧 (p_{O_2}) の範囲が広い¹⁾ため緻密多結晶体や単結晶を用いての物性評価が盛んに行われ、いずれも電子と酸化物イオンの混合伝導性を示す。それに対して $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は安定領域が狭いため合成や緻密化が難しく、物性も断片的にしか報告されていない。SOFC カソードに関する物性としては、熱膨張係数²⁻³⁾と酸素不定比性²⁻⁴⁾、導電率⁵⁻⁶⁾が報告されている。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の導電率は相対密度 40% 程度のペレットで測定されており⁶⁾、SOFC の作動条件において $16\text{--}43 \text{ S cm}^{-1}$ と報告されている⁵⁻⁶⁾。しかし、みかけの導電率は相対密度と共に大きく増大するため報告値は過小評価されている可能性がある⁷⁾。

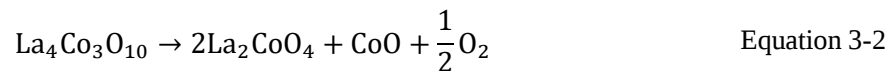
本研究では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ の平衡を用いて p_{O_2} を $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の安定領域内に制御しながら焼結することで $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の緻密体の作成を目指した。作成した緻密体を用いて、導電率と酸素不定比性を再評価した。また、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の相転移や熱膨張係数も高温 XRD 分析により再評価した。

3.2 熱力学的考察

$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は大気中の 1400°C 以下では不安定となることが報告されている⁸⁾。従って、たとえ大気中の 1400°C 以上の温度域で $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ を合成したとしても、室温への冷却時に次式に示す酸化分解反応が進行し LaCoO_3 と La_2O_3 が生成する可能性がある。



この酸化分解反応を抑制するため、過去の研究では Ar や N₂ のような不活性ガス中で La₄Co₃O₁₀ が合成されてきた^{3-6,9)}。しかし、不活性ガス中での合成や焼結では p_{O2} を La₄Co₃O₁₀ の安定領域内に制御する必要がある。図 3-1 (a) は 1100 °C における La₂O₃-CoO-O₂ 系の化学ポテンシャル図を示している。この図に基づくと、La₄Co₃O₁₀ の安定領域の最高酸素分圧と最低酸素分圧はそれぞれ Equation 3-1 と Equation 3-2 により決定される。



上記の二式から計算される平衡酸素分圧を図 3-1 (b) に実線で示す。この二つの実線で挟まれた領域が La₄Co₃O₁₀ の安定領域となる。Fe₂O₃ / Fe₃O₄ の平衡酸素分圧は図 3-1 (b) 中の破線のようになり La₄Co₃O₁₀ の安定領域内に収まる。従って、Fe₂O₃ / Fe₃O₄ の平衡を用いれば La₄Co₃O₁₀ の焼結時に p_{O2} をその安定領域内に制御できる。

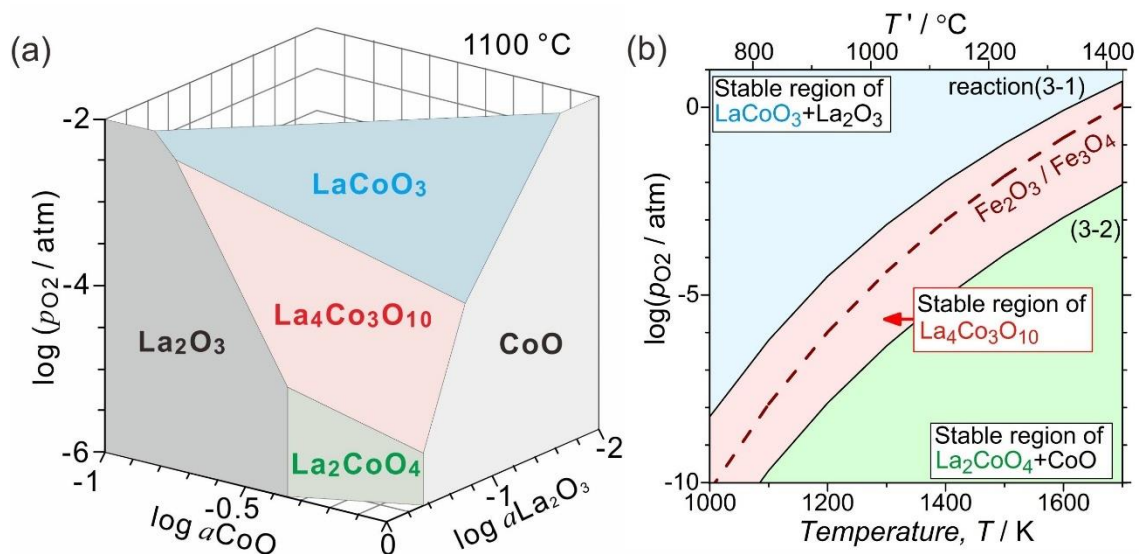


図 3-1 (a) 1100 °C における La₂O₃-CoO-O₂ 系の化学ポテンシャル図。(b) La₄Co₃O₁₀ の安定温度および酸素分圧領域。Fe₂O₃ / Fe₃O₄ の平衡酸素分圧は図 (b) 中に破線で示してある。熱力学データは文献[10,11] から引用した。

3.3 実験方法

3.3.1 試料作成

$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の粉末は固相反応法により作成した。初めに La_2O_3 (99.99% 信越化学または 99.9% 日本イットリウム) と Co_3O_4 (95% ナカライテスク) を大気中の 800 °C で 24 時間以上熱処理したのち、化学量論比で混合した。それを 5-16 時間ボールミルし、圧力 10 MPa で一軸成型した。成型体は p_{O_2} を 10^{-4} - 10^{-3} atm に制御した^c Ar 中の 1100-1150 °C で 5 時間熱処理した。ボールミルと熱処理を計 1-5 回繰り返すことで $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 粉末を作成した。

作成した $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 粉末は 20-50 時間ボールミルした後、10 wt% のバインダー (DIC 株式会社 NCB166) と混合した。混合物は目開き 75 μm または 150 μm の篩で造粒し 37mm×3mm×(1-5)mm の直方体状に 200 MPa で一軸成型した。成型体は大気中の 600 °C まで 1 °C min⁻¹ で昇温し、600 °C で 5-10 時間保持することで除去した。その後、図 3-2 のように酸素分圧制御用の Fe_2O_3 (95% 和光純薬) と共に炉心管内に配置し Ar ガスを流しながら 1000-1400 °C で 10-20 時間焼結した^d。焼結時の昇降温速度および Ar ガスの流量は図 3-3 に示す。

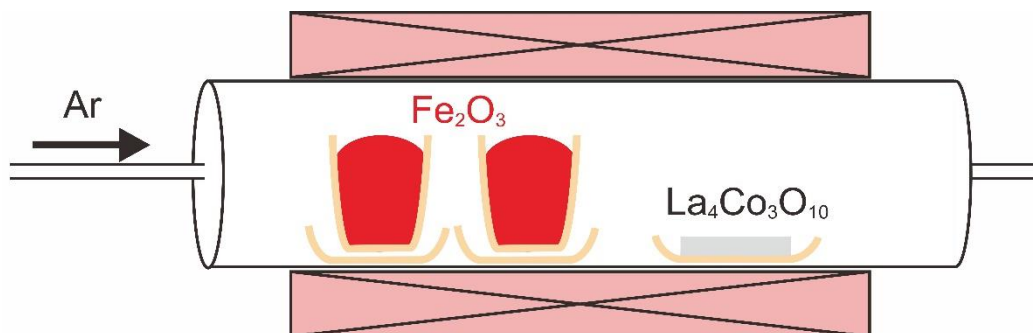


図 3-2 焼結時の炉心管内の模式図

^c Ar 中の酸素分圧は $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ の平衡を利用する、または Ar-1% O_2 ガスを純 Ar ガスで希釈することにより制御した。

^d 焼結中に還元された Fe_2O_3 は大気中の 1000 °C で 10 時間以上再酸化して再利用した。本研究で使用した Ar ガスは不純物として酸素を 10^{-4} atm 程度含んでいたため、焼結温度が 1200 °C 以下では Fe_2O_3 を使用しない場合もあった。

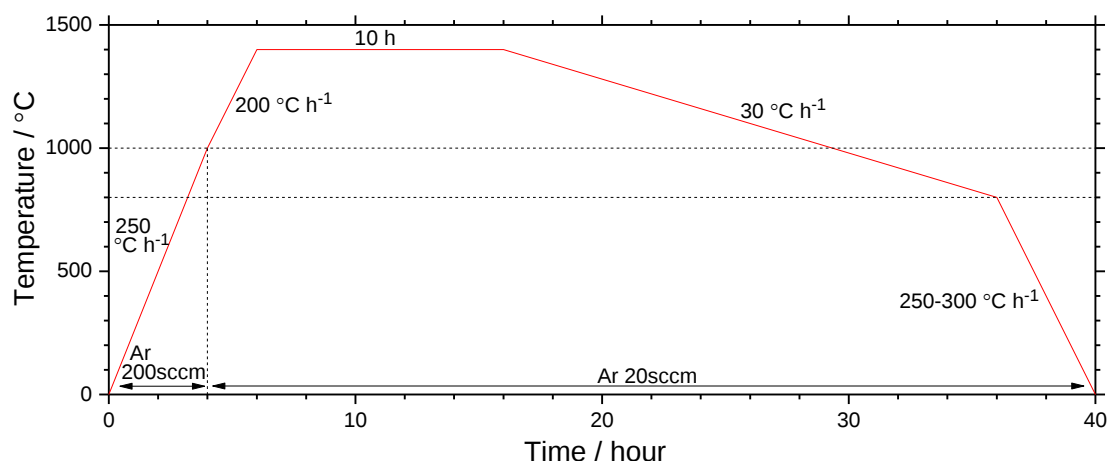


図 3-3 1400 °C で $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ を焼結した際の昇降温速度および Ar ガス流量

3.3.2 相同定、格子定数解析、体積熱膨張係数評価

試料の相同定は $\text{CuK}\alpha$ を線源とし Panalytical 社製 X'Pert-ProMPD を用いて X 線解析法により行った。室温以上の温度域では Anton Paar 社製 HTK 1200N high-temperature chamber を使用し、大気中の 30-700 °C において高温 XRD を行った。昇降温速度は 300 °C 以下では 3-50 °C min⁻¹ とし 300 °C 以上では 25-100 °C min⁻¹ とした。各温度で 60 分間保持した後、30 分かけて XRD 分析を行った。

格子定数の評価はリートベルト法により行った。解析の際には、単斜晶を仮定し初期構造として単斜晶 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造ファイル (ICSD#98-005-6272) を用いてソフトウェア X'Pert High Score Plus ver 2.2c により、 $2\theta=20-90^\circ$ の範囲の XRD パターンをフィッティングした。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の体積熱膨張係数 (VTEC) は、温度 30-700 °C の範囲において一定であると仮定し、次式より求めた。

$$\text{VTEC} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{d \ln(V)}{dT} \quad \text{Equation 3-3}$$

3.3.3 密度測定

以下の二通りのいずれかの方法でペレットの体積を見積もることにより密度を測定した。

- 1) 直方体状のペレットの三辺をノギスにより測定して求めた。
- 2) イソプロパノールを媒液としてアルキメデス法により測定した。

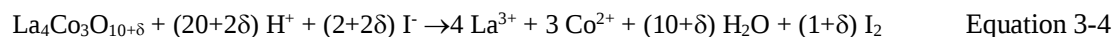
相対密度に換算する際の理論密度は文献値の 7.21 g cm^{-3} ⁽⁹⁾を用いた。

3.3.4 電気伝導率測定

直方体状の $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の焼結体に銀ワイヤー (Nilaco $\phi 0.2\text{mm}$) と銀ペースト (藤倉化成ドータイト 550) を用いて四個の電極を作成し、直流四端子法により電気伝導率を求めた。測定にはポテンショガルバナスタット Solartron 1285 または Solartron 1287 を使い、10-200 mA の直流電流を印加した。また、測定温度は 500-700 °C とし、大気中または Ar - O₂ 混合ガス中で測定した。

3.3.5 酸素不定比性測定

$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ の酸素不定比性, δ はヨウ素滴定により求めた^(12,13)。まず、直方体状の $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の緻密な焼結体を一辺が 3-5 mm の直方体状にダイヤモンドカッターを用いて切断した。それらは温度 500-700 °C、 $p_{\text{O}_2}=10^{-3}\text{-}1\text{atm}$ で 20 時間以上熱処理したのち氷水にクエンチした。クエンチした緻密体はジルコニア乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、フラスコ内で 2-3g の KI (99.5% 和光純薬) と混合した。それらから表面吸着種を除去するため、フラスコ内を 10 分以上真空引きした後⁽¹⁴⁾、Ar ガスで満たした。続いて 100 mL の HCl を加えて蓋をした。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 粉末の HCl への溶解に伴い、 Co^{3+} が Co^{2+} に還元され、以下の式に従い量論比の I_2 が生成する。



生成した I_2 は 0.01 または 0.1 mol L⁻¹ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いて還元滴定した。



滴定の際には溶液を 600 rpm で攪拌し終点付近で 0.5 wt% のでんぷん溶液を 1mL 投入

し指標とした。溶存酸素を除去するため、全ての溶液は滴定に先立ち 15 分間 200sccm の Ar ガスでバブリングした。

また、空気中の酸素の混入や溶存酸素の影響を調査するため、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 粉末なしでのブランク測定を三回行った。その結果、それぞれ 3.4 または 5.6, 22.1 μmol の I_2 が混入した酸素により生成した。特に 22.1 μmol の I_2 は今回の素不定比性測定において 8-64% の誤差に相当する。ただし、試料重量や各条件での酸素不定比性の大きさにより、その寄与の大きさは異なる。

3.4 実験結果

3.4.1 相転移と熱膨張

$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の相転移に関して次の報告がある。室温において $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は単斜晶構造を有する ($a=5.4179\text{nm}$, $b=5.4756\text{nm}$, $c=27.805\text{nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=90.2^\circ$)³。温度上昇と共に、 a , b 軸の格子定数が互いに近づき、570 $^\circ\text{C}$ 以上ではほぼ同じ大きさとなるため、高温相は正方晶型構造とみなされてきた^{2,3}。しかし、正方晶と断定するためには格子角 β を分析する必要があるが文献では報告されていないため、本研究では高温 XRD で格子角 β を分析した。

リートベルト解析による格子定数の解析結果を図 3-4 に示す。昇温時と降温時で格子定数に明確な違いは見えず、図中に示す文献値^{2,3}とも整合性の取れる値となった。室温から 600 $^\circ\text{C}$ まで昇温する際、格子角 β は 90° から減少し、600 $^\circ\text{C}$ 以上ではほぼ 90° で一定となった。従って、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の高温相は正方晶と考えられる。

代表的な電解質と電極材料の VTEC を表 3-1 に示す。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の VTEC は代表的な電解質材料 (YSZ, GDC) の二倍近い大きさであり、 LaCoO_3 の場合と同様に深刻な格子定数のミスマッチを生じる可能性がある¹⁵。

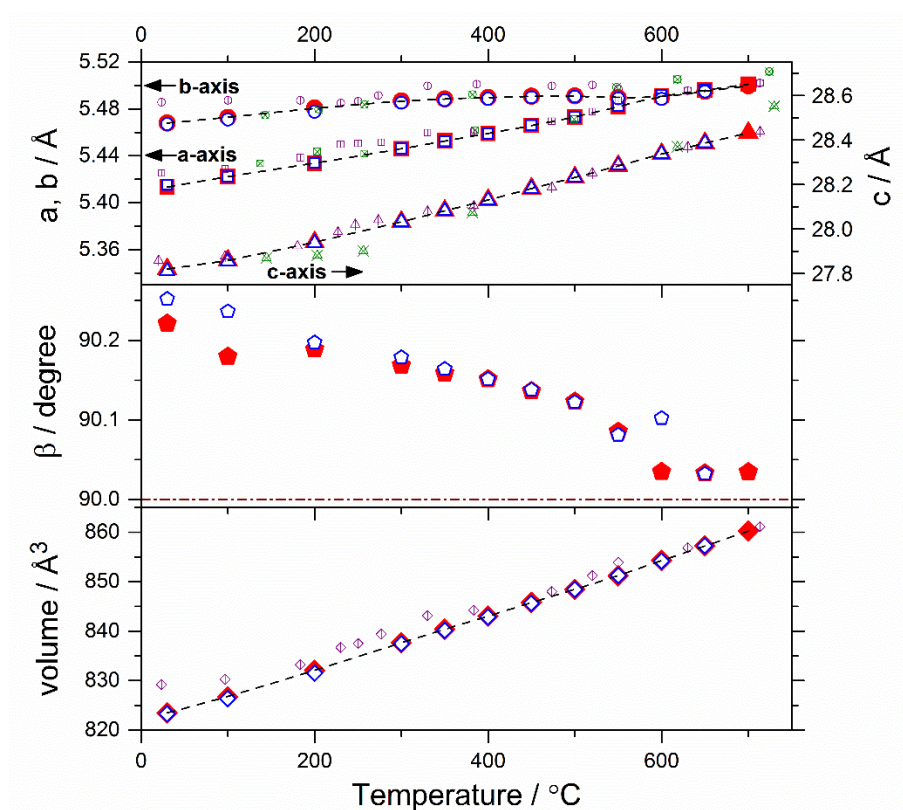


図 3-4 大気中における $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の格子定数の温度依存性 (塗りつぶし: 室温からの昇温時、白抜き: 700 °C からの降温時)。Le Coustumer 氏ら (酸素中、塗りつぶし) や Hansteen 氏ら (大気中または真空中、縦棒付き印) による文献値も共に示す。

表 3-1 SOFC の代表的な電解質または電極材料の体積膨張係数 (VTEC)

	Material	VTEC / 10^{-6} K^{-1}	Temperature range / °C	Reference
Electrolyte	$\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$	31.8 ^{*1}	30-800	[16,17] ^{*3}
	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	37.5 ^{*1}	30-800	[16,17] ^{*3}
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	31.2 ^{*1}	30-800	[16,18] ^{*3}
Electrode	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$	36.9 ^{*1}	30-1000	[19]
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$	52.5 ^{*1}	30-1000	[19]
	LaCoO_3	68.2 ^{*1*2}	70-900 ^{*2}	[19]
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$	61.5 ^{*1}	30-1000	[19]
	$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$	65.4	30-700	This study
		55	unknown	[3]

^{*1} 体積膨張係数の文献値は線膨張係数を 3 倍することで求めた。

^{*2} 線膨張係数は文献 [15] に記載されていないが、文献内の膨張率の温度依存性から求めた。

^{*3} 文献[17]と[18]は入手困難だったため文献[16]から孫引きされた。

3.4.2 焼結体の相対密度および微小構造、結晶相

相対密度は焼結温度と共に増大し、図 3-5 (a) に示すように 1400 °C で 99% に到達した。この高い相対密度は焼結体の断面 SEM 画像 (図 3-5 (b)) から確認できる。しかしながら、図 3-5 (c) の XRD パターンに示すように得られた緻密体は完全な $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の単相ではなく微量の La_2O_3 と LaCoO_3 を含んでいた。導電率測定や酸素不定比性測定ではこのような微量の不純物の影響は無視し単相とみなして解析した。

注目すべきことに、Amow 氏らの作成した焼結体に比べ、本研究で作成した焼結体は同程度の焼結温度でさえ 2 倍程度高い相対密度を有していた。これは、Amow 氏らが焼結前にボールミルを行っておらず⁶、一次粒子径が大きかったことに起因すると考えられる。

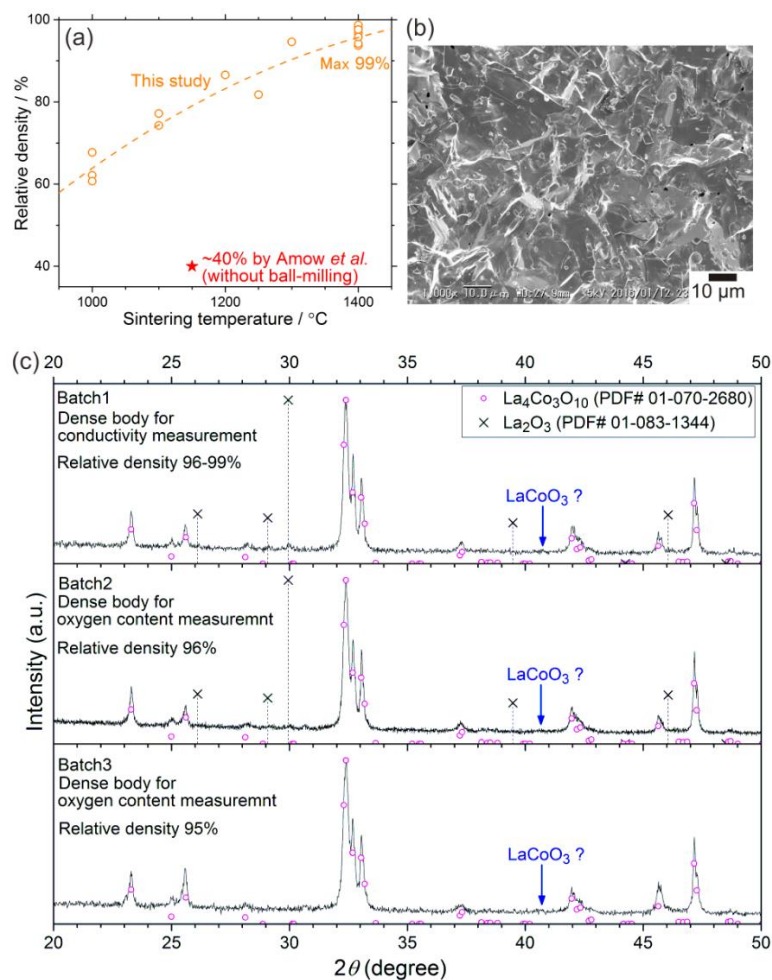


図 3-5 (a) 相対密度と焼結温度の関係。Amow 氏らによる文献値⁶もまた示す。相対密度 95-99% の $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 緻密体の (b) 破断面の SEM 画像と (c) XRD パターン

3.4.3 導電率測定

図 3-6 に種々の相対密度を有する $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の見かけの導電率を示す。見かけの導電率は相対密度と共に増大し、約 230 S cm^{-1} に達した。これは、相対密度 40% の焼結体を用いた文献値である約 40 S cm^{-1} ⁽⁶⁾ に比べ 5 倍程度高い値である。

$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の緻密体を用いて、導電率の温度および p_{O_2} 依存性を測定した結果を図 3-7 に示す。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の導電率は温度および p_{O_2} とともに増大した。 p_{O_2} の増大により結晶中のホール濃度は増大すると考えられ、 p_{O_2} と導電率の正の相関は $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ が p -type の電子伝導体であることを示している。



ここでは、Kröger-Vink の表記法を用いており、3.4.4 節の結果から酸素過剰な不定比性を仮定している。また、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の導電率はペロブスカイト型のカソード材料に匹敵しており、500-700 °C において 100 S cm^{-1} を上回っている。これは、SOFC カソード材料の目標導電率⁽²⁰⁾を上回っている。

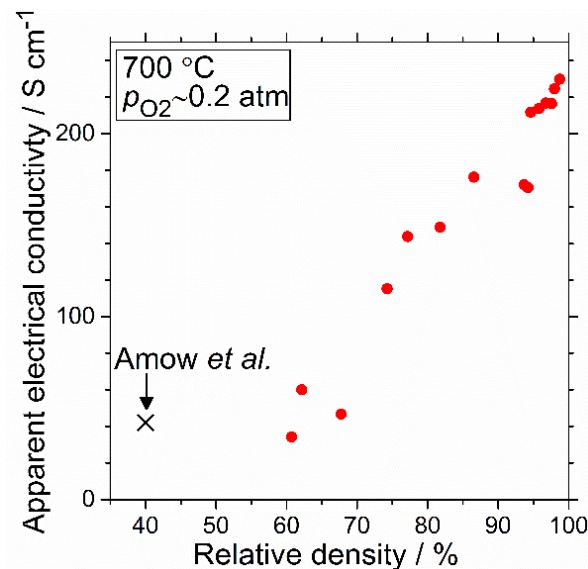


図 3-6 700 °C, $p_{\text{O}_2}=0.2\text{atm}$ における $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の見かけの導電率の相対密度依存性。不純物として La_2O_3 や LaCoO_3 を含んでいる焼結体もある。試料抵抗は 100 または 200 mA の定電流を印加することにより測定した。Amow 氏らによる文献値⁽⁶⁾ もともに示すが、相対密度 40% という値は大きな誤差を有している可能性がある。

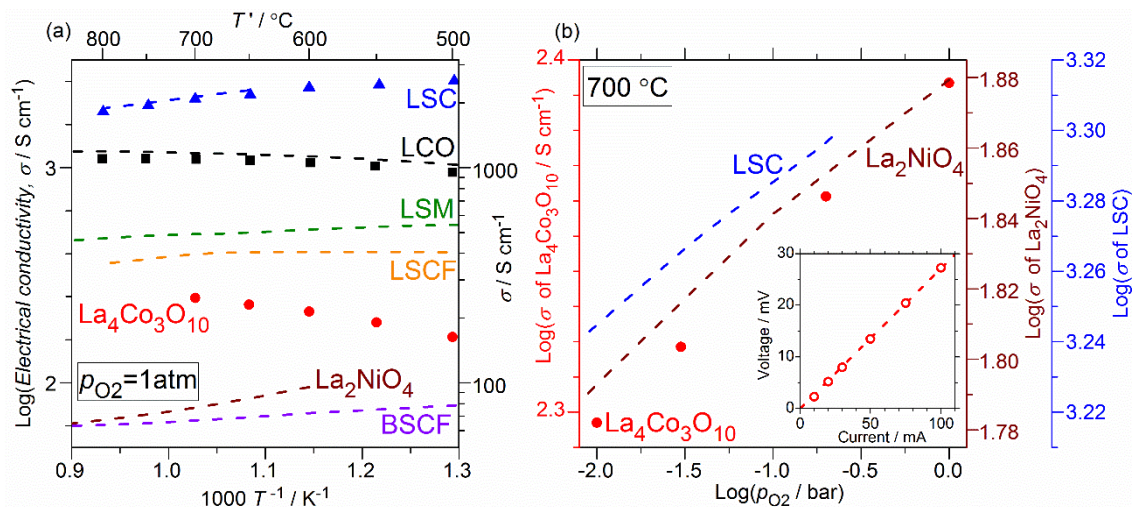


図 3-7 相対密度 99% の $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の導電率の (a) 温度依存性および (b) 酸素分圧依存性。図 (b) 中の挿入図は 700 °C, $p_{\text{O}_2}=0.2\text{atm}$ における印加電流と電圧の関係を示している。LSC ($\text{La}_{0.594}\text{Sr}_{0.396}\text{CoO}_{3-\delta}$, R.D.>99%)⁽²¹⁾ と LCO (LaCoO_3 , 単結晶)⁽²²⁾, LSM ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$, R.D.>93%)⁽²³⁾, LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, R.D.=95.5%)⁽²⁴⁾, La_2NiO_4 (R.D.>95%)⁽²⁵⁾, BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, R.D.=94.1%)⁽²⁴⁾ の文献値もまた破線で示す。 $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ における LSC の導電率は文献[21]に記載されていないため、文献中に掲載されている LSC の導電率の酸素分圧依存性を直線外挿して求めた。三角印および四角印は本研究で作成した LSC ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, R.D.=95%) と LCO (LaCoO_3 , R.D.=96%) の導電率を示しており、文献値とよく一致した。LSC と LCO は La_2O_3 と SrCO_3 、 Co_3O_4 を出発材料として固相反応法により 1100 °C 大気中で合成し、1400 °C 大気中で焼結した。

3.4.4 酸素不定比性

図 3-8 はヨウ素滴定により求めた $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ の酸素不定比性 δ を示しており、ヨウ素滴定の測定値の妥当性を確かめるため LSC の δ も測定した。ヨウ素滴定による測定値は、熱重量天秤を用いた文献値と温度依存性や p_{O_2} 依存性が一致しているが、絶対値を比較した場合熱重量天秤による測定値よりも高くなる傾向があった。また、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ の δ は正の値をとることも確認された。従って、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性は層状ペロブスカイト型構造を有する La_2CoO_4 と同じく酸素過剰型⁽²⁶⁾であり、酸素欠損型となる LaCoO_3 ⁽²⁷⁻²⁹⁾とは異なる。

また、ヨウ素滴定による酸素不定比性の測定値は焼結の Batch2 と 3 により異なっており、これは不純物量の違いに起因すると考えられる。

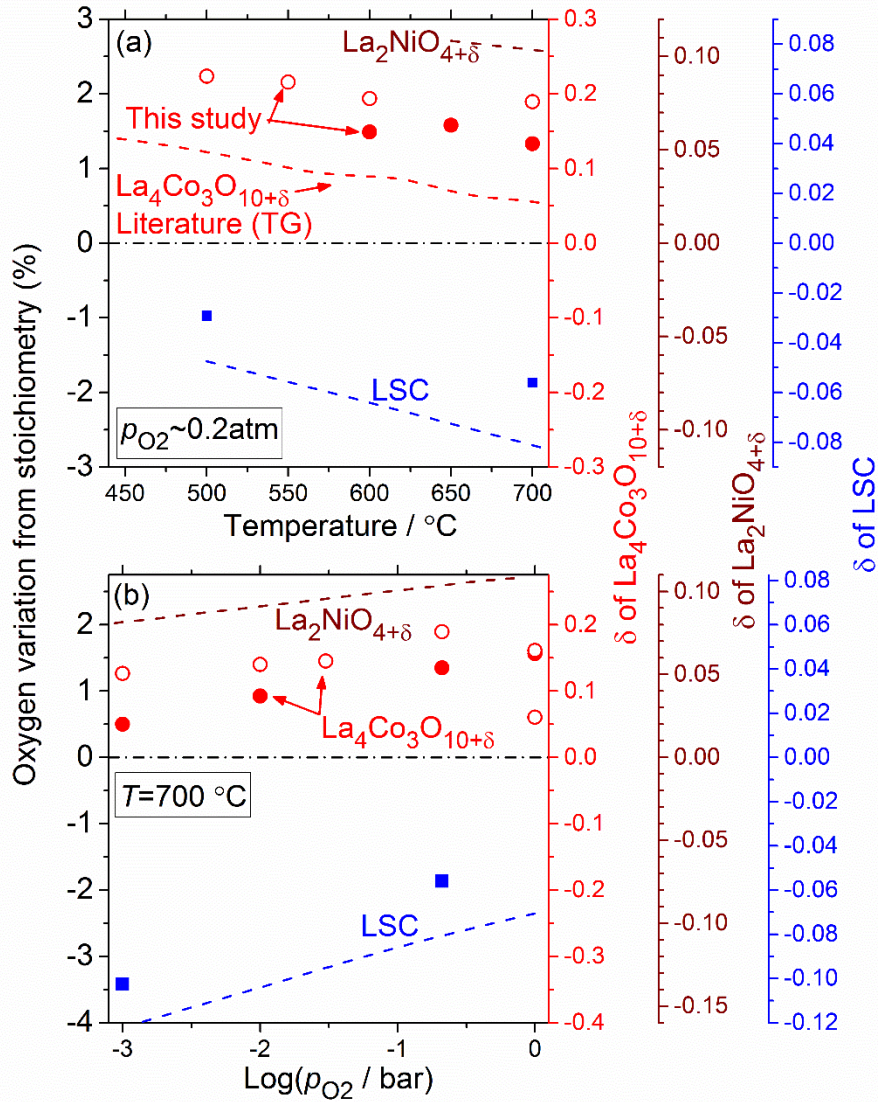


図 3-8 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ の酸素不定比性の (a) 温度および (b) p_{O_2} 依存性。塗りつぶし及び白抜き丸はそれぞれ $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ 緻密体の batch2 と batch3 を示しており、四角は LSC ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3+\delta}$) を示している。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ ³⁾ と LSC²⁹⁾、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ³⁰⁾ の文献値は破線により示す。LSC および $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ の $p_{\text{O}_2} \sim 0.2 \text{ atm}$ における酸素不定比性は文献[29]や[3]に記載されていない。LSC の酸素不定比性は酸素分圧依存性を 0.2 atm に内奏することにより求めており、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ の酸素不定比性は $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10.00}$ の相対重量の温度依存性から求めた。本研究で用いた LSC は La_2O_3 と SrCO_3 、 Co_3O_4 を出発材料として固相反応法により 1100 °C で合成し、酸素中の 1300 °C で焼結した。

3.5 考察

3.5.1 ペロブスカイト層と岩塩層が担う伝導特性

図 3-9 のように、3 つの層状ペロブスカイト型ランタンコバルタイトの導電率はペロブスカイト層の割合と共に増大する。この傾向は La-Ni-O 系の層状ペロブスカイト型化合物群にも見られ、層状ペロブスカイト型構造においてペロブスカイト層が電子伝導を担うことを支持している⁽³¹⁾。

3.4.4 章「酸素不定比性」で述べた通り、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は La_2CoO_4 と同じく酸素過剰な不定比性を有する。 La_2CoO_4 は岩塩層に格子間酸素を有し^(30,32)、高い酸素拡散係数^(26,32-35)と導電率⁽³⁶⁾を示す。この類似性から $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の岩塩層の格子間酸素もまた高速拡散し、カソード材料に求められる電子と酸化物イオンの混合伝導性⁽³⁷⁾を示すことが期待できる。

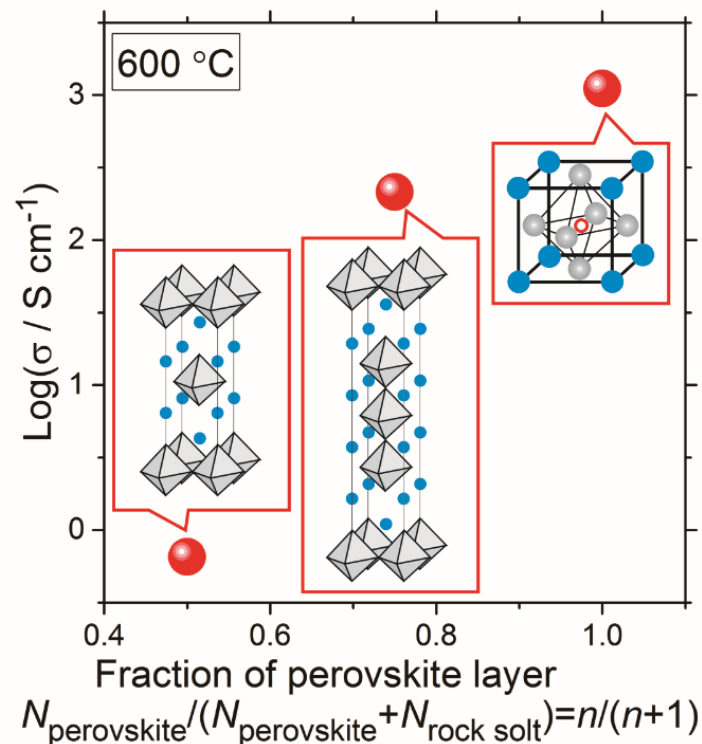


図 3-9 600 °C におけるペロブスカイト層の割合と導電率の関係。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の導電率は相対密度 99% の緻密多結晶を用いて $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ で測定し、 LaCoO_3 と La_2CoO_4 の導電率は単結晶を用いて $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ ⁽²²⁾ または $p_{\text{O}_2}=10^{-22}\text{atm}$ ($\text{CO}_2\text{-1\%CO}$)⁽³⁶⁾。特に、 La_2CoO_4 単結晶はペロブスカイト層に平行となる $\langle 110 \rangle$ 軸方向に沿って導電率を測定されている。

3.5.2 酸素不定比性と導電率の関係

3.4.3 章「導電率」で述べたように $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は p 型電子伝導体と見なすことができ、Equation 3-6 に基づくと酸素不定比性とホール濃度の間に線形関係が成り立つ。



ホール濃度に対してホールの移動度が一定となると仮定すると導電率, σ は酸素不定比性, δ の一次関数となる。

図 3-10 は 700 °C における $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の δ と σ の関係を示している。外れ値を除外した場合、 δ と σ の間には直線関係が成り立っていたが、二つのバッチの間には系統的とみられる誤差があった。

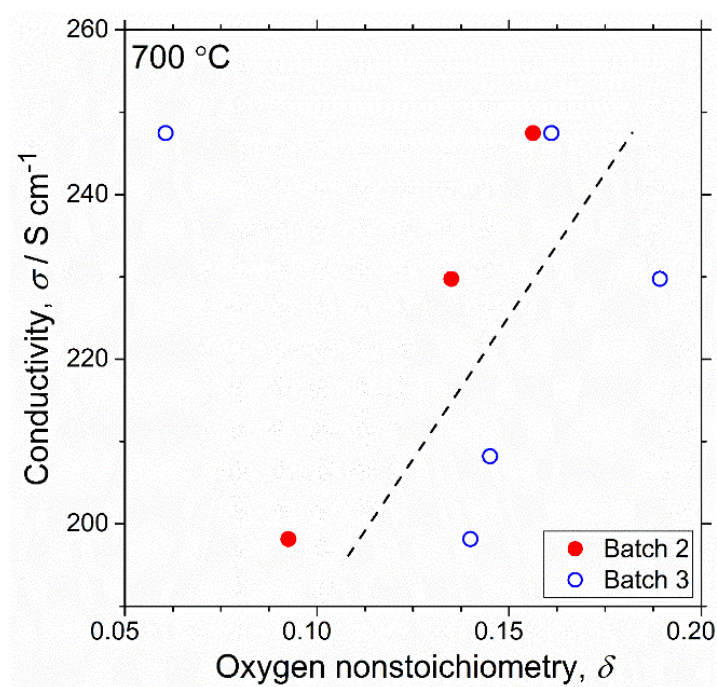


図 3-10 700 °C における $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の導電率と酸素不定比性の関係。導電率の値は Batch1 から、酸素不定比性は Batch2 と Batch3 からとっている。白抜きと塗りつぶしは $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10+\delta}$ 緻密体の batch2 と batch3 を示している。破線は外れ値を除外し恣意的に引いている。

3.6 小括

$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は 570 °C 付近で単斜晶から正方晶へ相変態する。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の体積膨張係数は代表的な電解質材料の 2 倍近い値であり、この深刻なミスマッチは LaCoO_3 の場合と同様に大きな問題となる可能性がある。 Fe_2O_3 / Fe_3O_4 の平衡を利用して p_{O_2} を $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の安定領域内に制御することで緻密体の作成に成功した。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 緻密体の導電率はペロブスカイト型酸化物に匹敵し、酸素過剰な不定比性を取った。これらの La_2CoO_4 との類似性から $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は電子と酸化物イオンの混合伝導性を示すことが期待できる。

参考文献

- 1) J. J. Janecek and G. P. Wirtz, *Journal of The American Ceramic Society*, 61, 242-244 (1978).
- 2) L. R. Le Coustumer, Y. Barbaux, J. P. Bonnelle, P. Conflant, J. Loriers and F. Clerc, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II*, 292, 953-955 (1981).
- 3) O. H. Hansteen and H. Fjellvåg, *Journal of Solid State Chemistry*, 141, 212-220 (1998).
- 4) H. Fjellvåg, O. H. Hansteen, B. C. Hauback and P. Fischer, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 749-754 (2000).
- 5) T. Miyashita, Y. Kobayashi, T. Fukamachi, H. Masuda and M. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan*, 71, 3043-3046 (2002).
- 6) G. Amow, J. Au and I. Davidson, *Solid State Ionics*, 177, 1837-1841 (2006).
- 7) J. Mizusaki, S. Tsuchiya, K. Waragai, H. Tagawa, Y. Arai and Y. Kuwayama, *Journal of The American Ceramic Society*, 79, 109-113 (1996).
- 8) A. N. Petrov, V. A. Cherepanov and A. Yu. Zuev, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 517-537 (2006).
- 9) M. Seppänen and M. H. Tikkanen, *Acta Chemica Scandinavica*, 30, 389-390 (1976).
- 10) M. Seppänen, M. Kytö and P. Taskinen, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 8, 199-204 (1979).
- 11) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, third ed., 1995.
- 12) M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki and H. Yamauchi, *Journal of Materials Chemistry*, 12, 1761-1764 (2002).
- 13) G. D. Christian, P.K. Dasgupta and K.A. Schug, *Analytical Chemistry*, 7th edn., John Wiley & Sons Inc., New York, 2014.
- 14) H.B. Sachse, *Analytical Chemistry*, 32 (4) 529-530 (1960).

- 15) S. Uhlenbruck and F. Tietz, *Materials Science and Engineering*, **B107**, 277-282 (2004).
- 16) F. Tietz, *Ionics*, **5**, 129-139 (1999).
- 17) F. Tietz, G. Stochniol, A. Naoumidis, Proc. 5th Eur. Conf. on Advanced Materials, Processes and Applications (Euromat '97), eds.: L. A. J. L. Sarton, H. B. Zeedijk, Netherlands Society for Materials Science (1997), Vol. 2, p. 271.
- 18) F. Tietz, in: Proc. 9th CIMTEC - World Ceramic Congress and Forum on New Materials, ed. P. Vincenzini, Techna Publishers S.r.l., Faenza, Italy, Vol. 24: Innovative Materials in Advanced Energy Technologies (1999), p. 61.
- 19) H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138**, 79-90 (2000).
- 20) S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **53-56** 597-605 (1992).
- 21) M. Søgaaard, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, F.W. Poulsen and E. Skou, *Solid State Ionics*, **177**, 3285-3296 (2006).
- 22) J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi and K. Fueki, *Journal of The Electrochemical Society*, **136**, 2082-2088 (1989).
- 23) J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba and T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **132**, 167-180 (2000).
- 24) P. Ried, P. Holtappels, A. Wichser, A. Ulrich and T. Graule, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, B1029-B1035 (2008).
- 25) M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki and H. Yamauchi, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 1761-1764 (2002).
- 26) C.N. Munnings, S.J. Skinner, G. Amow, P.S. Whitfield and I.J. Davidson, *Solid State Ionics*, **176**, 1895-1901 (2005).

- 27) M. Seppänen, M. Kytö and P. Taskinen, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **9**, 3-11 (1980).
- 28) J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi and K. Fueki, *Journal of solid state chemistry*, **80**, 102-111 (1989).
- 29) M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro and J. Mizusaki, *Journal of Solid State Chemistry*, **197**, 38-45 (2013).
- 30) E.N. Naumovich, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, D.I. Logvinovich and F.M.B. Marques, *Solid State Sciences*, **7**, 1353-1362 (2005).
- 31) S. Takahashi, S. Nishimoto, M. Matsuda and M. Miyake, *Journal of the American Ceramic Society*, **93** (8), 2329-2333 (2010).
- 32) A. Kushima, D. Parfitt, A. Chroneos, B. Yildiz, J.A. Kilner and R.W. Grimes, *Physical chemistry chemical physics*, **13**, 2242-2249 (2011).
- 33) J.M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin and M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **167**, 341-347 (2004).
- 34) Z. Li and R. Haugrud, *Solid State Ionics*, **206**, 67-71 (2012).
- 35) S.J. Skinner and J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **135**, 709-712 (2000).
- 36) T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi and K. Fueki, *J. Phys. Chem. Solids*, **49** (12), 1403-1408 (1988).
- 37) A. Tarancón, M. Burriel, J. Santiso, S. J. Skinner and J. A. Kilner, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 3799-3813 (2010).

第4章 La-Ni-O 系層状ペロブスカイト型酸化物群の緻密体作成および導電率と酸素不定比性測定

4.1 緒言

La-Ni-O 系には La_2NiO_4 と $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 の四つの複合酸化物が属しており⁽¹⁻⁴⁾、図 0-1 に示すように全てが層状ペロブスカイト型またはペロブスカイト型の結晶構造をとる⁽⁵⁻⁷⁾。それらの中で La_2NiO_4 は電子と酸化物イオンの混合伝導性を示し⁽⁸⁻¹⁰⁾、酸素透過膜や燃料電池カソードとして有名である。そのため、 La_2NiO_4 は多くの研究者により研究されてきた^(11,12)。類似して、他のランタンニッケレートもまた優秀な混合伝導体であると期待できる。しかしながら、導電率の評価に必要な緻密体を得ることが難しいことから、それらの伝導特性の評価は進んでいない。

緻密化の困難さはそれらのニッケレートの熱力学的安定温度域が狭いことに起因する⁽¹⁻⁴⁾。酸素分圧 (p_{O_2}) 0.2 atm の大気中では La_2NiO_4 は最高 2020 °C^e まで安定であり、その緻密体は単純な焼結工程で作成できる⁽⁹⁾ のに対し、他のランタンニッケレートは安定温度域が 1250 °C 以下であるため緻密化が難しい。実際、単純な焼結工程を用いた過去の研究ではペレットの相対密度は 40-62% 程度であった⁽¹³⁻²⁰⁾。それらの安定温度域は p_{O_2} の増大と共に高くなるため、緻密化には p_{O_2} を高くすることでより高温で安定化する必要がある。

^e この分解温度は固相の La_2NiO_4 のものであり、実際には 1684 °C で融解し液相となる⁽¹⁾。

この考えに基づき、 LaNiO_3 の緻密体は熱間等方等圧成型 (HIP) を用いた緻密前駆体の酸化法により既に作成されている⁽²¹⁾。本研究ではこの工程を緻密前駆体酸化工程と呼ぶ。初めに La_2O_3 と NiO を化学量論比で混合し、混合物を大気中の $1300\text{ }^\circ\text{C}$ で焼結する。結果として得られる焼結体は緻密であったが La_2NiO_4 と NiO で構成されており、その理由はこの焼結条件では LaNiO_3 が安定に存在しないからである。この緻密前駆体を $1400\text{ }^\circ\text{C}$ の $p_{\text{O}_2}\sim 200\text{ atm}$ で保持することで LaNiO_3 に転換した。この緻密前駆体酸化工程は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ や $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ にも応用できる。しかしながら、過去の研究では⁽²¹⁾ LaNiO_3 の緻密体は無視できない量の不純物相を含んでいたため、導電特性の正確な評価のためには不純物相を緻密前駆体の低温焼結などにより減らさなければならない。

また、 La_2NiO_4 は酸素過剰型の不定比性⁽²²⁾ をとり岩塩層中に格子間酸素を有する⁽²³⁾ のに対し、 LaNiO_3 は酸素欠損型の不定比性を有する⁽²⁴⁾ ことが報告されている。それに対し、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性は過剰型⁽²⁵⁾ と欠損型⁽²⁶⁻²⁸⁾ に意見が分かれており更なる調査が必要である。

本研究では、緻密前駆体酸化工程の条件を修正することによりランタンニッケレートの緻密体を作成した。また、作成した緻密体を用いてそれらの導電率は測定し文献値と比較した⁽²¹⁾⁽²⁹⁻³⁹⁾。更に、それらの酸素不定比性をヨウ素滴定により評価した。

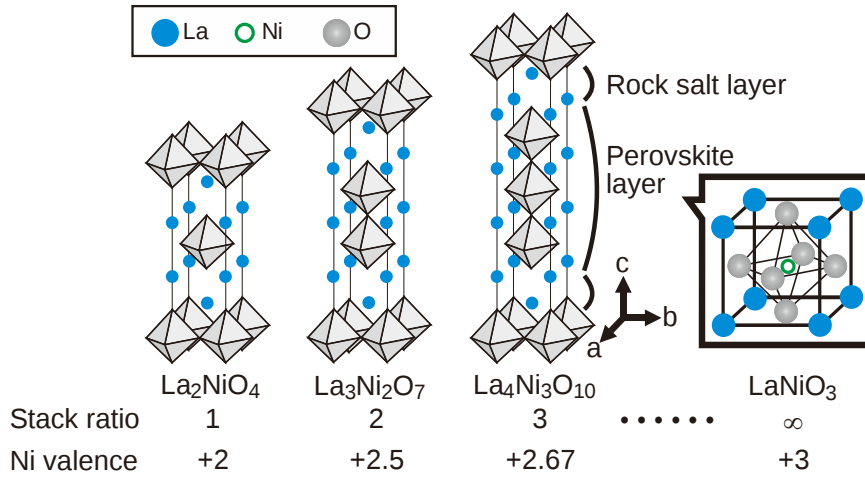


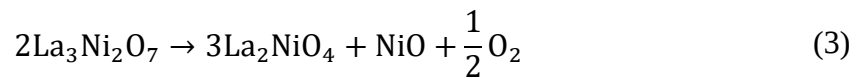
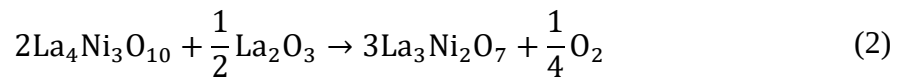
図 0-1 ランタンニッケレートの結晶構造とニッケルの平均価数。層状ペロブスカイト型構造⁽⁵⁻⁷⁾ではペロブスカイト層と岩塩層が交互に積層している⁽⁴⁰⁾。積層比, n は岩塩層一層に対するペロブスカイト層の数として定義され、化学式 $(\text{LaNiO}_3)_n(\text{LaO})$ または $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1,2,3,\infty$) として定義される。特に、ペロブスカイト型構造は $n=\infty$ の層状ペロブスカイト型構造に相当する。結晶中でのニッケルの平均価数 Z_{Ni} は以下の式で与えられ、 n と共に増大する。

$$Z_{\text{Ni}} = 3 - \frac{1}{n} \quad (1)$$

4.2 理論的背景

4.2.1 熱力学的考察

図 0-2 (a-1) と (a-2) は 1250 °C における La_2O_3 -NiO- O_2 系のポテンシャル図を示している。この図に基づく、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の安定温度域における最高と最低 p_{O_2} はそれぞれ以下の反応式から求められる。



式(2), (3) の平衡酸素分圧は図 0-2 (b) の実線で表されており、その二つの間の傾

域が $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の安定領域となる。この図から、安定領域が p_{O_2} が増大するにつれより高い温度域へと移行することが分かる。図 0-2 (c) は $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ での四つのランタンニッケレートの安定温度域を示しており、 LaNiO_3 と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ はそれぞれ 1080 と 1280, 1360 °C まで安定化される。 LaNiO_3 をより高い温度まで安定化するためには 1 atm 以上の p_{O_2} が必要となり、これが LaNiO_3 の緻密体作成に HIP が使用される理由である^f。

4.2.2 前駆体酸化工程の律速過程

前駆体酸化工程では La_2NiO_4 と NiO から構成される前駆体の結晶中に、次式に従い気相中の酸素が取り込まれ目的のランタンニッケレートつまり LaNiO_3 と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ になる。

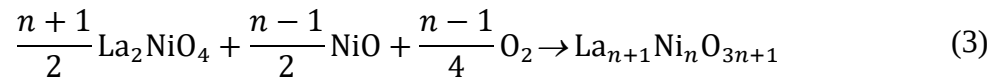


図 0-3 に酸化工程の模式図を示しており、生じうる二つの律速過程を示している (rds)。一つは酸素の取り込みと拡散であり、もう一つは La と Ni の拡散となる。前者の律速過程を仮定すると厚い緻密前駆体ほどペレットの中心部に十分な酸素が供給されないため有限時間内に酸化が完了しにくくなり、不純物の量が増える。それに対し後者の律速過程では不純物の量はペレットの厚さにほぼ依存しないことが予想され

^f LaNiO_3 の緻密体は Na_2CO_3 のフラックスとホットプレスを用いて 1040 °C, $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ で作成可能であると報告されている⁴¹⁾。

る。従って、異なる厚さのペレットの不純物量を比較することにより酸化工程の律速過程を特定できる可能性がある。

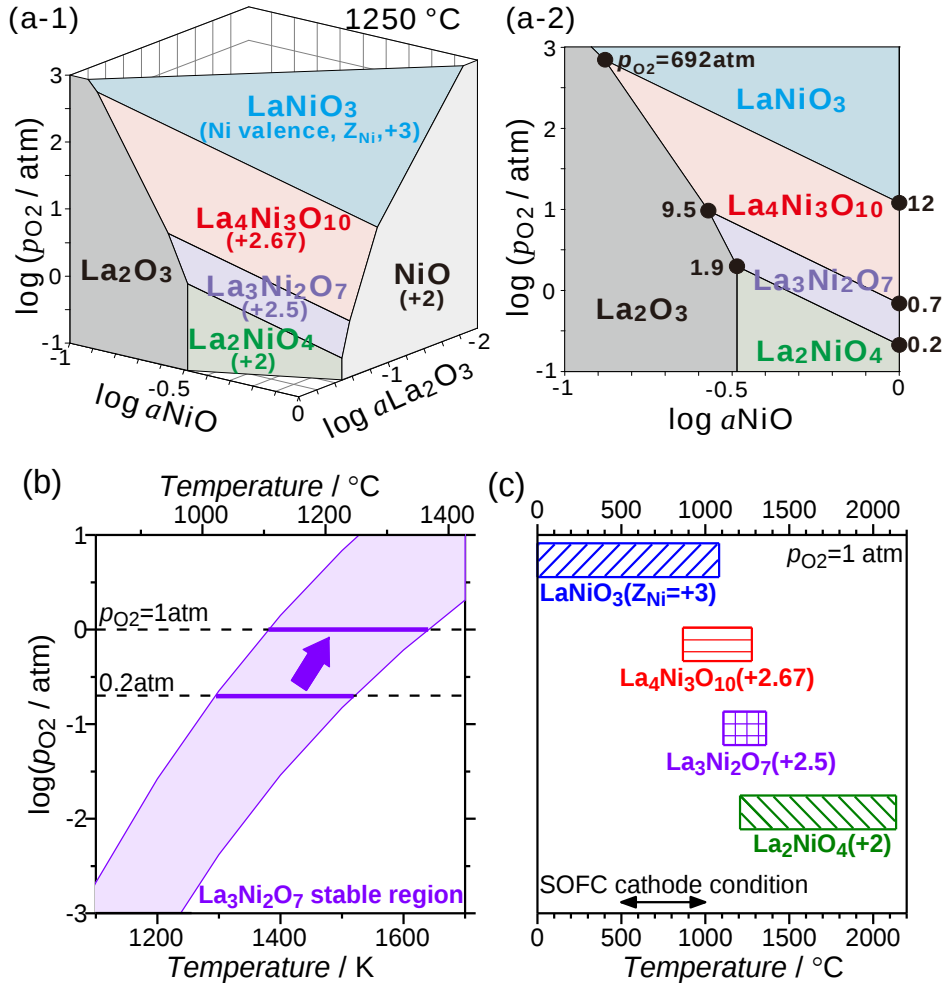


図 0-2 (a-1) La_2O_3 - NiO - O_2 系の 1250 °C におけるポテンシャル図と (a-2) その $\log(p_{\text{O}_2})$ - $\log(a_{\text{NiO}})$ 平面への投影図。 (b) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の安定温度と p_{O_2} 。 (c) $p_{\text{O}_2}=1\text{ atm}$ における四つのランタンニッケレートの安定温度域。 p_{O_2} 一定の条件化における安定温度域は平均ニッケル価数が小さくなるにつれて高くなる。 NiO と La_2O_3 の熱力学データは Ref.[42] から、 LaNiO_3 と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, La_2NiO_4 の熱力学データは Ref.[4]からそれぞれ引用した。

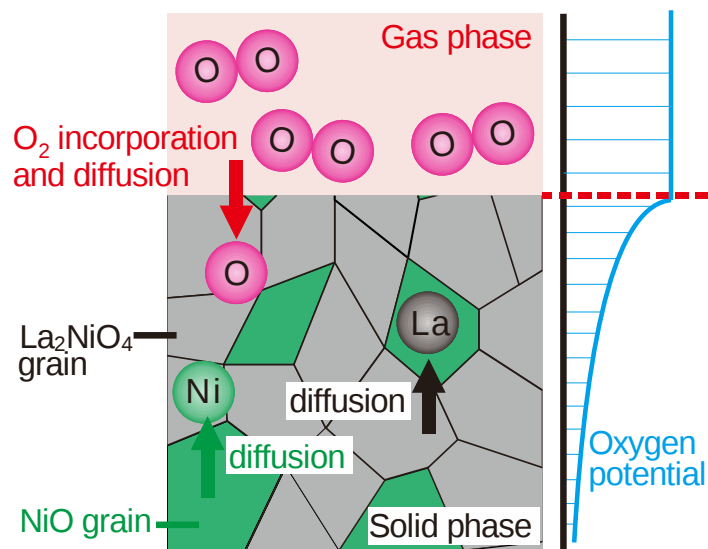


図 0-3 酸化工程における各原子の取り込みと拡散。酸素ポテンシャルは恣意的に引いた。

4.3 実験手順

4.3.1 緻密前駆体の作成

La_2NiO_4 と NiO から構成される緻密な前駆体ペレットは固相反応法 (SSR) または硝酸塩凍結乾燥法 (FD) により作成した。

4.3.1.1 固相反応法

初めに、 La_2O_3 (99.99% 信越化学) を大気中の $800\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間以上熱処理することで水酸化物と炭酸塩を除去した⁴³⁾。それを NiO (99.9% 和光純薬、97% ナカライテスク) と化学量論比で混合した。混合物はイソプロパノール中で 5 時間ボールミルし、 10 MPa で一軸成型した。これらのペレットは大気中の $1100\text{ }^\circ\text{C}$ で 5 時間仮焼した。仮焼粉末は 50 時間ボールミルし、続いて 10wt% の有機バインダー (DIC 株式会社 NCB166) と混合した。その混合粉末は見開き $150\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて造粒し、 200 MPa で直方体状にペレット成型した ($37\times 5\times (1-10)$)。これらのペレットは大気中で $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で $600\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、5 時間保持してバインダーを除去した。その後、ペレットは真空中、Ar 中、大気中の $1200-1350\text{ }^\circ\text{C}$ で 2-10 時間保持した。

4.3.1.2 硝酸塩凍結乾燥法

硝酸塩凍結乾燥法の詳細は文献[44]を参照。初めに、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% 和

光純薬) と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% 和光純薬) をそれぞれ脱イオン水に La または Ni が 1 mol L^{-1} となるよう溶解させ、それらの溶液の正確なカチオン濃度は ICP-AES (Seiko Instruments SPS3500) で分析した。これらの溶液は化学量論比で混合し、その溶液は超音波ノズル (Sonotek, 06-5108) で噴霧し液体窒素で凍結させた。その凍結溶液は真空乾燥機 (DRC-1100 と FDU-2100, EYELA) で 30 Pa 以下に保持し、 -40°C から室温まで序昇温した。その凍結乾燥粉末は真空中で 500°C まで $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温し 5 時間保持することで NO_x を除去した[§]。得られた黒色粉末は 10-20 MPa で一軸成型し、Ar ガス中の 800°C で 5 時間仮焼した。

その仮焼粉末は 50 時間ボールミルした後 10 wt% の有機バインダーと混合し、造粒した後 200 MPa で直方体状に一軸成型した。バインダーを除去するため乾燥酸素中で $0.5-1^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温し 100, 200, 600°C でそれぞれ 5 時間保持した。そののち大気中、Ar 中、真空中の $1150-1225^\circ\text{C}$ で 2-20 時間焼結した。

4.3.2 緻密前駆体の酸化

緻密前駆体を $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 に転換するため、それぞれ $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ の 1275°C で 100 時間、 $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ の $\sim 1225^\circ\text{C}$ で 120 時間、 $p_{\text{O}_2}=387\text{atm}$ の 1250°C で 1-5 時間熱処理した。ここで、 $p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ または 387atm はそれぞれ酸素

[§] NO_x 除去の際、真空度が 20 Pa 以上になると凍結乾燥粉末が自身の水と水に自己溶解する可能性があり、自己溶解が起こった場合には熱処理後のペレットに不純物相が残りやすい傾向があった (4.6.3 節参照)。

ガスをフローする、または Ar-20%O₂ ガスをカプセルフリーの HIP (Kobelco O₂-Dr.HIP) を用いて圧縮することで達成した。

4.3.3 相同定と密度測定

試料の相同定は粉末 X 線解析法により室温で X'Pert-Pro Alpha-1 (PANalytical, Netherlands) に CuK α 管球とモノクロメータを装着して行った。相の割合は X'Pert HighScore Plus software (Version2.2c) を用いてリートベルト法により算出した。ペレットの相対密度を評価するため、その体積を以下の二通りの方法で測定した。

- ペレットが直方体状であると仮定しノギスで各辺の長さを測定することにより算出。
- イソプロパノールを媒液としてアルキメデス法により測定

また、La₂NiO₄, La₃Ni₂O₇, La₄Ni₃O₁₀, LaNiO₃, NiO の理論密度は文献[45-48] から引用し、La₂NiO₄ と NiO から構成される前駆体の理論密度はそれらの相分率を考慮して求めた。

4.3.4 組織観察と組成分析

ペレットの微構造は走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、それらの組成は波長分散型 X 線分光測定 (WDX) を用いて測定した。またこれらの測定には電子プローブマイクロアナライザ (JEOL JXA-8530F) を用いた。組成分析のために試料を樹脂埋めし回転研磨機で用いて研磨した。

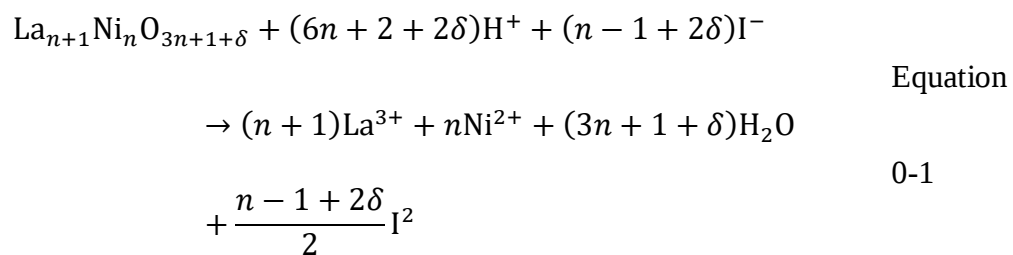
4.3.5 導電率測定

導電率は大気中または酸素中の 25-800 °C で直流四端子法により測定した。銀ペースト (藤倉化成ドータイト 550) を用いて銀線 (Nilaco corporation, $\phi 0.20\text{mm}$) をペレットに取り付けて電極を作成した。測定にはポテンショガルバナスタット Model 1285 または 1287 (Solartron Analytical) または ブースター (Kepco Inc.) を装着した BOP20-20MVersaSTAT 3F (Princeton Applied Research) を用い 2-5000 mA の直流電流を印加した。試料抵抗は電流-電圧プロットの傾きから求めた。

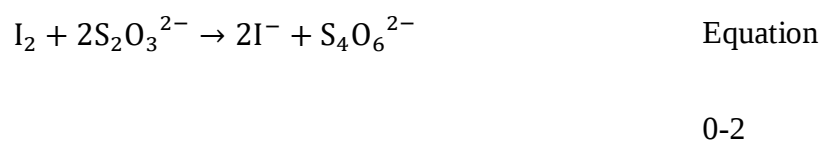
4.3.6 ヨウ素滴定

$\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ の酸素不定比性, δ はヨウ素滴定により求めた^(49,50)。まず、直方体状の $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ の緻密な焼結体を一辺が 3-5 mm の直方体状にダイヤモンドカッターを用いて切断した。それらは温度 600-800 °C、 $p_{\text{O}_2}=10^{-3}\text{-}1\text{atm}$ で 100 時間以上熱処理したのち氷水にクエンチした^h。クエンチした緻密体はジルコニア乳鉢と乳房を用いて粉碎し、フラスコ内で 2-3g の KI (99.5% 和光純薬) と混合した。それらから表面吸着種を除去するため、フラスコ内を 10 分以上真空引きした後⁽⁵¹⁾、Ar ガスで満たした。続いて 100 mL の HCl を加えて蓋をした。 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ の粉末の HCl への溶解に伴い、 Ni^{3+} が Ni^{2+} に還元され、以下の式に従い量論比の I_2 が生成する。

^h ある条件下において La_2NiO_4 は直方体一つ、他の場合は直方体二つを使用した。



生成した I_2 は 0.01 または 0.1 mol L^{-1} の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いて還元滴定した。



滴定の際には溶液を 600 rpm で攪拌し終点付近で $0.5 \text{ wt\%}$ のでんぷん溶液を 1mL 投入し指標とした。溶存酸素を除去するため、全ての溶液は滴定に先立ち 15 分間 200sccm の Ar ガスでバブリングした。

4.4 実験結果および考察

4.4.1 緻密前駆体酸化によるランタンニッケレートの緻密体作成

4.4.1.1 酸化工程における律速過程の解明

緻密前駆体酸化工程に関する過去の研究^[21]では、無視できない量の不純物が残存していた。その不純物を排除するため酸化工程における律速過程を調査した。

文献[21]に示されている手順を模倣して、 $\text{La}:\text{Ni}=1:1$ となるように La_2O_3 と NiO を混合し大気中の $1300\text{ }^\circ\text{C}$ で焼結し、厚さ 1.8 mm または 4 mm の緻密前駆体を作成した。続いて前駆体を $p_{\text{O}_2}=387\text{ atm}$ の $1250\text{ }^\circ\text{C}$ で 5 時間酸化した。図 0-4 は酸化工程後の XRD パターンと各相の存在割合を示している。これら二つのペレットは目的の LaNiO_3 だけではなく不純物として $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ と NiO を含んでいた。不純物の量がペレットの厚さにほとんど依存しなかったため、酸化工程における律速過程がおそらく La や Ni の拡散であると考えられる (4.2.2 節 前駆体酸化工程の律速過程を参照)。従って、この不純物相を排除するには緻密前駆体の粒径を低減することにより La と Ni の拡散距離を短くすることが有効と考えられる。

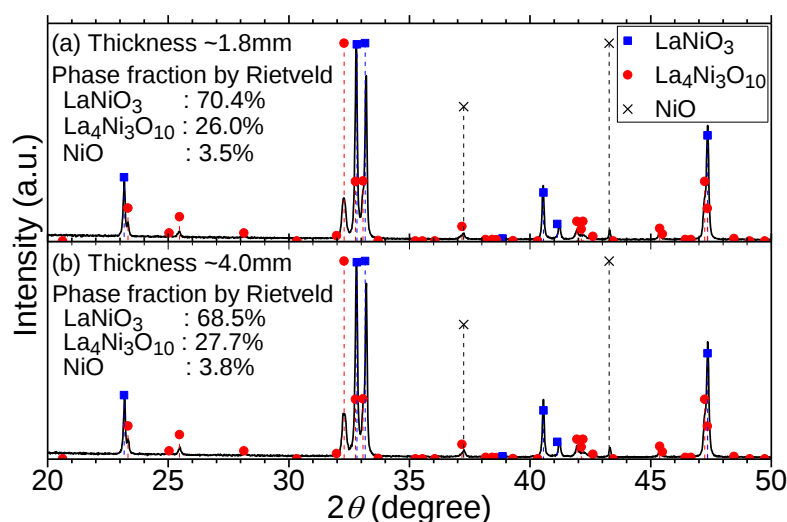


図 0-4 緻密前駆体を $p_{O_2}=387 \text{ atm}$ の $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 時間 HIP 処理した後の XRD パターン。緻密前駆体は大気中の $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で作成し、それらの厚さは (a) 1.8mm と (b) 4mm であった。相の存在割合はリートベルト法により評価した。四角、丸、バツ印はそれぞれ LaNiO_3 (PDF#01-070-5757), $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (PDF#01-070-5844), NiO (PDF#01-071-1179) に対応する。

4.4.1.2 低温合成による緻密前駆体の粒径低減

緻密前駆体の粒径を低減するため、焼結温度を $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から $\sim 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで低くした。低い焼結温度でも 90% 以上の相対密度を確保するため、固相反応法 (SSR) や 硝酸塩凍結乾燥法 (FD) により様々な雰囲気下で前駆体を作成した。前駆体中の La と Ni のモル比は 1:1 とした。図 0-5 は SSR または FD を用いて大気中または Ar 中、真空中の $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で焼結した前駆体の XRD パターンと相対密度を示している。SSR の場合には相対密度が 72-76% であり焼結雰囲気にほとんど依存しなかったのに対し、FD の場合には Ar 中または真空中で焼結することで相対密度が 95 % 以上となった。焼結温度を $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から $\sim 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで低くすると前駆体の粒径は約 $2 \mu\text{m}$ から $0.5 \mu\text{m}$ になった (図 0-6 (b))。

図 0-6 (a) は $\text{La:Ni}=4:3$ 又は $3:2$ の前駆体の相対密度を示している。これらの場合でも、FD を用いて真空中の $1150\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で焼結することで相対密度 90% 以上を達成できた。

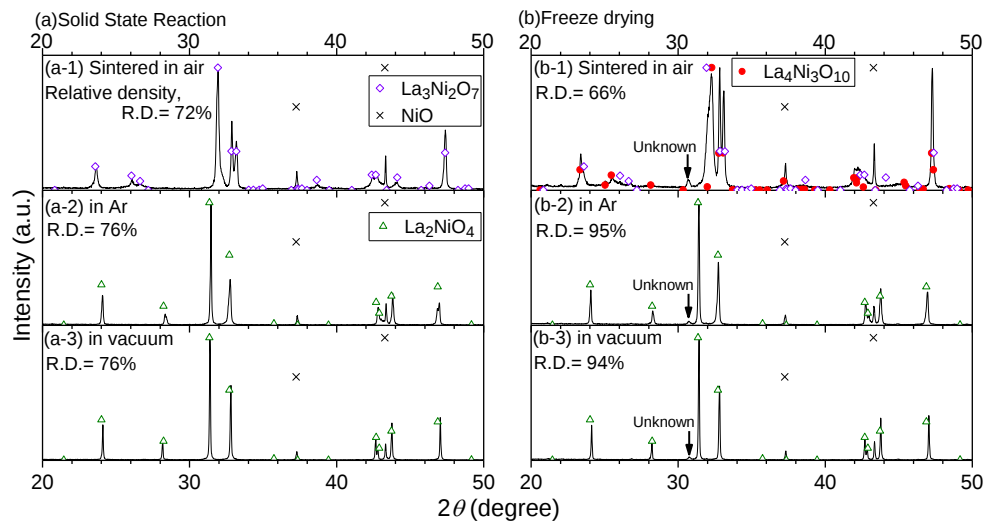
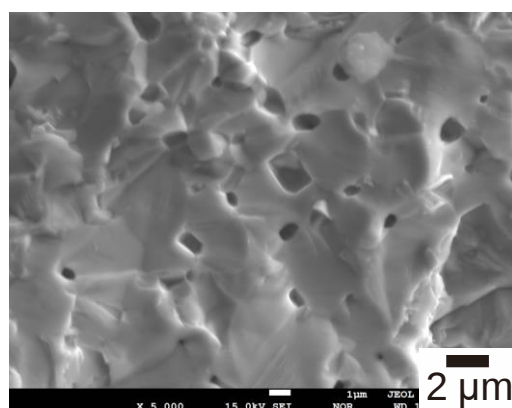
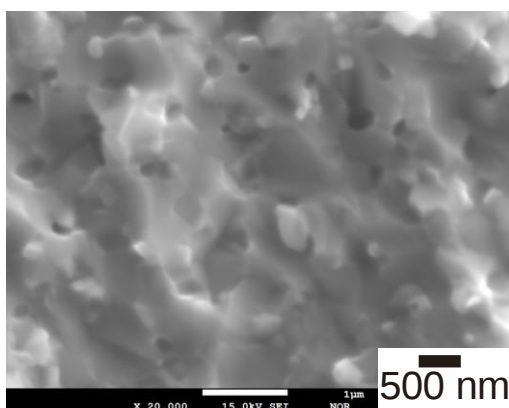
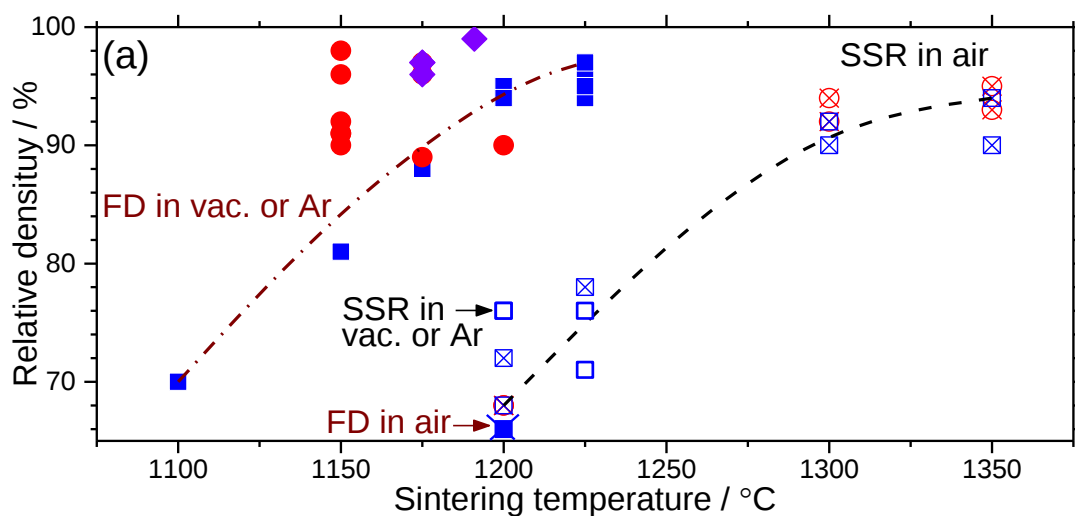


図 0-5 (a) 固相反応法または (b) 硝酸塩凍結乾燥法を用いて (1) 大気中または (2) Ar 中、(3) 真空中の $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で焼結した後のペレットの相対密度と XRD パターン。 La と Ni のモル比は $1:1$ とした。丸、菱形、三角、バツ印はそれぞれ $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (PDF#01-070-5844), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (PDF#01-070-5843), La_2NiO_4 (PDF#01-080-0065), NiO (PDF#01-071-1179) に対応している。硝酸塩凍結乾燥法で作成したサンプルの XRD パターンには不明ピークが見られるが、同様の条件下で作成したサンプルにおいて必ずしも見られるわけではなかった。硝酸塩凍結乾燥法で作成したペレットは LaNiO_3 batch1 に対応している。



(b-1) 1225 °C in vacuum by FD

(b-2) 1300 °C in air by SSR

図 0-6 (a) 緻密前駆体の相対密度の焼結温度、焼結雰囲気、合成法に対する依存性。四角、丸、菱形印は $\text{La}:\text{Ni}=1:1, 4:3, 3:2$ の前駆体の相対密度を表している。白抜きと塗りつぶしはそれぞれ固相反応法と硝酸塩凍結乾燥を示しており、バツ印の有無は大気中での焼結または中性雰囲気 (Ar または真空) での焼結を示している。前駆体の密度はノギスで測定され、不純物を含んでいる場合でも理論密度は La_2NiO_4 と NiO のみの混合相を仮定して求めた。(b) $\text{La}:\text{Ni}=1:1$ のペレットの破断面の SEM 画像。

4.4.1.3 微小結晶粒の緻密前駆体の酸化

低温焼結により作成した微小結晶粒の緻密前駆体は、図 0-7 に示す温度および p_{O_2} のプロファイルで酸化した。図 0-8 と表 0-1 に酸化後の緻密前駆体の XRD パターンと破断面の SEM 画像と相対密度を示す。酸化後、各緻密前駆体は目的の相である $La_3Ni_2O_7$ と $La_4Ni_3O_{10}$, $LaNiO_3$ のほぼ単相になっていた。相対密度は酸化によって増大する傾向にあり、90% を超えていた。この手法の再現性はいくつかのバッチで確かめられている。

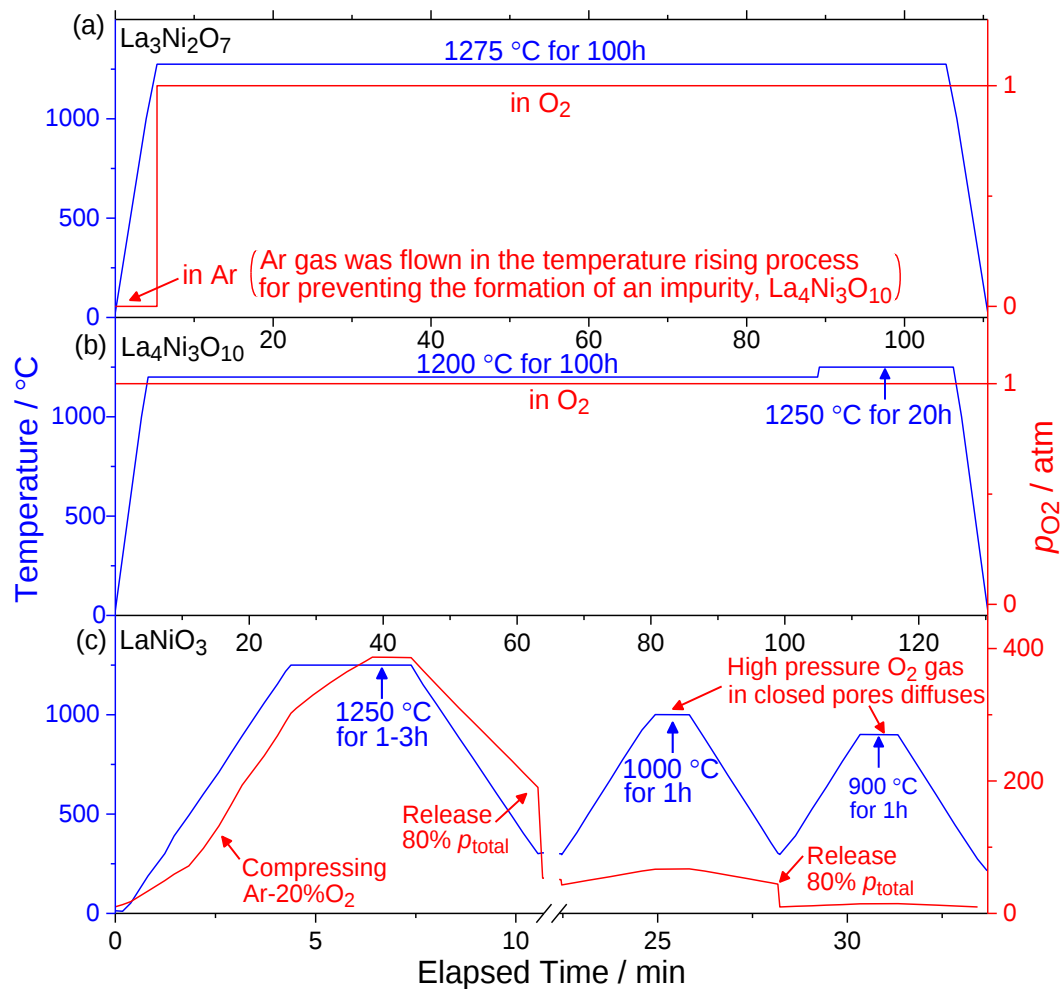


図 0-7 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と (b) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, (c) LaNiO_3 の酸化工程の温度と p_{O_2} の例。図 (c) 中には三つの連続した昇降温過程があるが、一つ目は前駆体の酸化工程を示しており、残りは閉気孔内に残存した高圧酸素ガスの除去工程を示している (4.6.1 節参照)。熱力学的には $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は最高で $1360\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで安定であるが、 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上での前駆体酸化は不明相の生成につながった(4.6.2 節参照)。

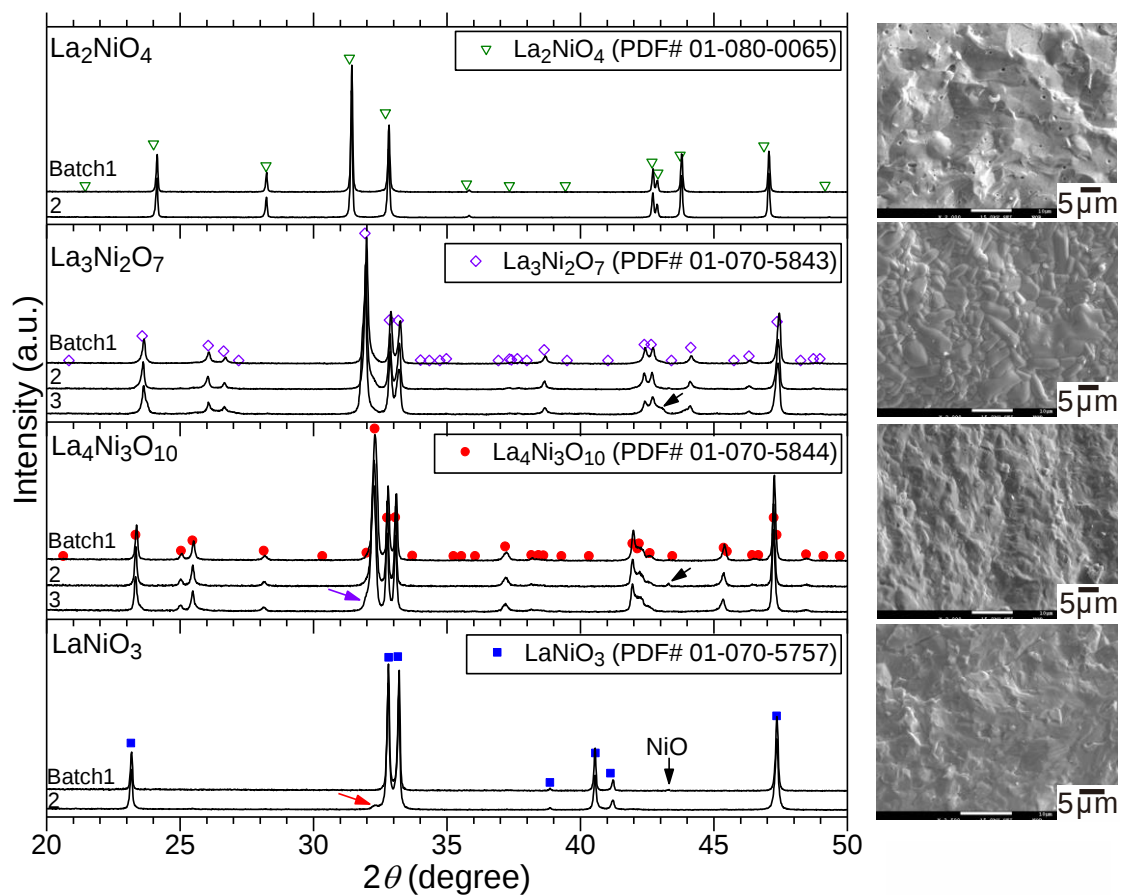


図 0-8 温度 1200-1275 °C の $p_{\text{O}_2} = 1$ または 387 atm で酸化後のペレットの (a) 粉末 XRD パターンと (b) 破断面の SEM 画像。 La_2NiO_4 の緻密体は参考のため掲載する。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 を作成するための前駆体はそれぞれ真空中の 1175 または 1150, 1225 °C で凍結乾燥法により作成した。 LaNiO_3 batch1 の XRD パターンには不明ピークが見られるが、酸化前から存在した (図 0-5)。不純物の回折ピークは矢印により示してある。

表 0-1 焼結後と酸化後の緻密前駆体の相対密度

Material	Batch	Relative density ^{*A} / %			Pellet thickness / mm ^{*B}	Oxidation period / hour	Impurity / wt%
		Befor	After oxidation				
		Micro	Micro	Arch			
		.	.	i			
La ₂ NiO ₄	1	100	-	-	-	-	No impurity
	2	100	-	-	-	-	No impurity
La ₃ Ni ₂ O ₇	1	97	98	99	4.0	100	Slight La ₄ Ni ₃ O ₁₀ ^{*C}
	2	97	100	99	5.5	83 ^{*F}	8.3%La ₄ Ni ₃ O ₁₀ ^{*C}
	3	-	99	100	7	100	unknown
	4	99	100	99	4.5	100	21.9%La ₄ Ni ₃ O ₁₀ ^{*C}
La ₄ Ni ₃ O ₁₀	1	91-92	95	99	1.2	120	No impurity
	2	85	96	97	5.5	120	1.9%NiO
	3	91	97	-	3.8	120	Slight La ₃ Ni ₂ O ₇ ^{*C}
	4	90	91	97	1.9	120	Slight La ₃ Ni ₂ O ₇ ^{*C}
	5 ^{*E}	85-89	96-97	96-97	0.48-3.0	120	No impurity
LaNiO ₃	1	94-97	>99	99	2.6	1-3 ^{*G}	1.7%NiO
	2	95	96	>99 ^{*D}	1.5	2.5	Slight La ₄ Ni ₃ O ₁₀ ^{*C}
	3	94	97	99	0.94	3 ^{*H}	2.5%NiO+unknown
	4	94	95	>98 ^{*D}	1.3	2	1.1%NiO+unknown
	5	96	98	99	4.0	2	6.6%La ₄ Ni ₃ O ₁₀ +0.2%NiO

*A 相対密度は四捨五入し整数とした。その際、理論密度は不純物の影響を無視した。

*B ペレットの厚さは大まかな値であり、ヒビを含むものもあった。

*C リートベルト解析が正しく収束しなかった。

*D 同一ペレットの相対密度を二回測定し、より低い値のみを示す。

*E このバッチのペレットは Ar 中の 800-900 °C で 5 時間仮焼し真空中の 1175 °C で 2 時間焼結した。その後、それらは酸素中の 1225 °C で 100 時間保持し

1250°C で 20 時間保持した。.

*^F 昇温過程から Ar ガスを流し 1275 °C に到達後も 17 時間流し続けた。その後、酸素ガスに切り替えた。

*^G 図 0-7 (c) に示すように LaNiO₃ batch1 は 1250 °C の $p_{O_2}=302-387\text{atm}$ で 3 時間熱処理された。

*^H LaNiO₃ batch4 は 1200-1250 °C の $p_{O_2}=321-387\text{atm}$ で 3 時間熱処理された。

4.4.1.4 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の導電率

酸素中の 500-800 °C で緻密体を用いて測定した $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の導電率の温度依存性を図 0-9 に示す。いずれの導電率も代表的なカソード材料に匹敵し、特に LaNiO_3 の導電率はカソード材料中で最高値であった。また、25 °C における LaNiO_3 緻密体の導電率⁹を文献値と共に表 0-2 に示す。本研究で作成した LaNiO_3 緻密体の導電率は最高で 10000 S cm^{-1} に達し、バルクの LaNiO_3 の導電率では最高値であった。これはおそらく本研究で作成した試料の密度や純度の高さによると考えられ、PLD で作成した高純度な LaNiO_3 薄膜の導電率と整合性が取れる値であった。

⁹酸化物の導電率は酸素不定比性に依存する。酸素不定比性は温度や酸素分圧に依存するため導電率の測定前には、酸素不定比性が測定条件下における平衡状態に達していなければならない。しかしながら、酸化物の結晶中での酸素拡散は室温では遅く平衡に達することは稀となる。従って、導電率測定時の酸素不定比性は、そのペレットの熱履歴に依存すると考えられ、室温での導電率は参考値として取り扱うべきである。

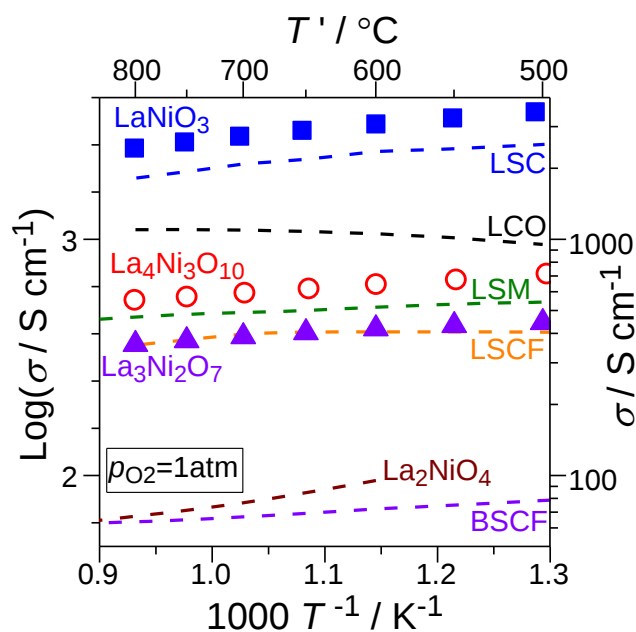


図 0-9 La_2NiO_4 (Batch1, 相対密度, R.D.=100%), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (Batch1, R.D.=99%), $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (Batch1, R.D.=99%), LaNiO_3 (Batch3, R.D.=99%) の導電率の温度依存性。LSC ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, R.D.=95%)⁵²⁾ と LCO (LaCoO_3 , R.D.=96%)⁵²⁾, LSM ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$, R.D.>93%)⁵³⁾, LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, R.D.=95.5%)⁵⁴⁾, La_2NiO_4 (R.D.>95%)⁵⁵⁾, BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, R.D.=94.1%)⁵⁴⁾ の文献値もまた破線で示す。

表 0-2 25°C における LaNiO₃ の導電率のまとめ

Morphology	Conductivity / S cm ⁻¹	Preparation procedure	Relative density	Temperature	Sources
Bulk	~10000	Hot isostatic pressing	99%	25 °C	This study
	4,500* ^B		95%	RT	Kamata ⁽²¹⁾
	110* ^C		>85%	RT	Obayashi ⁽²⁹⁾
	1,200	Sintering	55%	~21 °C	Konyonuk ⁽²⁰⁾
	970		52%	~29 °C	Höfer ⁽¹⁹⁾
Thin film* ^A	1,200	Spin coat	-	RT	Ling ⁽³⁰⁾
	2,400				Hwang ⁽³¹⁾
	2,900				Li ⁽³¹⁾
	1,300	Metalorganic deposition			Meng ⁽³³⁾
	20,000				Guo ⁽³⁴⁾
	10,000				Sanchez ⁽³⁵⁾
	3,300	Pulsed laser deposition			Zhu ⁽³⁶⁾
	2,500				Detalle ⁽³⁷⁾
	1,400				Yang ⁽³⁸⁾
	3,600				Liu ⁽³⁹⁾

*^A 薄膜の LaNiO₃ の導電率は熱処理温度に依存するため、文献中の最高値のみを示す。

*^B この緻密体は LaNiO₃ 単相ではない。

*^C Obayashi 氏ら⁽²⁴⁾ の報告した LaNiO₃ のバルク導電率は、他の低密度ペレットに比べても導電率がおよそ 1 桁低いため信頼性が低い。

4.4.1.5 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ の酸素不定比性

700 °C の $p_{\text{O}_2}=10^{-3}\text{-}1\text{atm}$ における La_2NiO_4 と $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性, δ のヨウ素滴定による測定値を図 0-10 に示す。 La_2NiO_4 の δ の測定値はヨウ素滴定と TG⁽²²⁾ でよく一致し、ヨウ素滴定による測定値の妥当性を示している。

また、 La_2NiO_4 が酸素過剰型の不定比性を有するのに対し、他のランタンニッケレートは全て酸素欠損型となった。ペロブスカイト型酸化物 LaNiO_3 は酸素欠損型となり酸素空孔を有する²⁴⁾ことが予想されるのに対し、層状ペロブスカイト型酸化物 La_2NiO_4 は酸素過剰型となり岩塩層中に格子間酸素を有する²³⁾ことが報告されている。他の層状ペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ や $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は酸素欠陥型であることが判明したが、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ と同じ結晶構造を有する $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は酸素過剰型⁵¹⁾であるため岩塩層に格子間酸素を有することが予想される。仮に、層状ペロブスカイト型酸化物中では岩塩層の格子間酸素とペロブスカイト層の酸素空孔という二種類の欠陥が共存し、それらの濃度の大小により酸素過剰となるか欠陥となるかが決まるという考えれば今回の実験結果を説明できる。また、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は岩塩層が存在するにもかかわらず、 LaNiO_3 と同じく酸素欠損型である。酸素不定比性の大きさが異なるのは岩塩層の存在によりペロブスカイト層中の酸素空孔濃度が変化しているためと考えることができる。

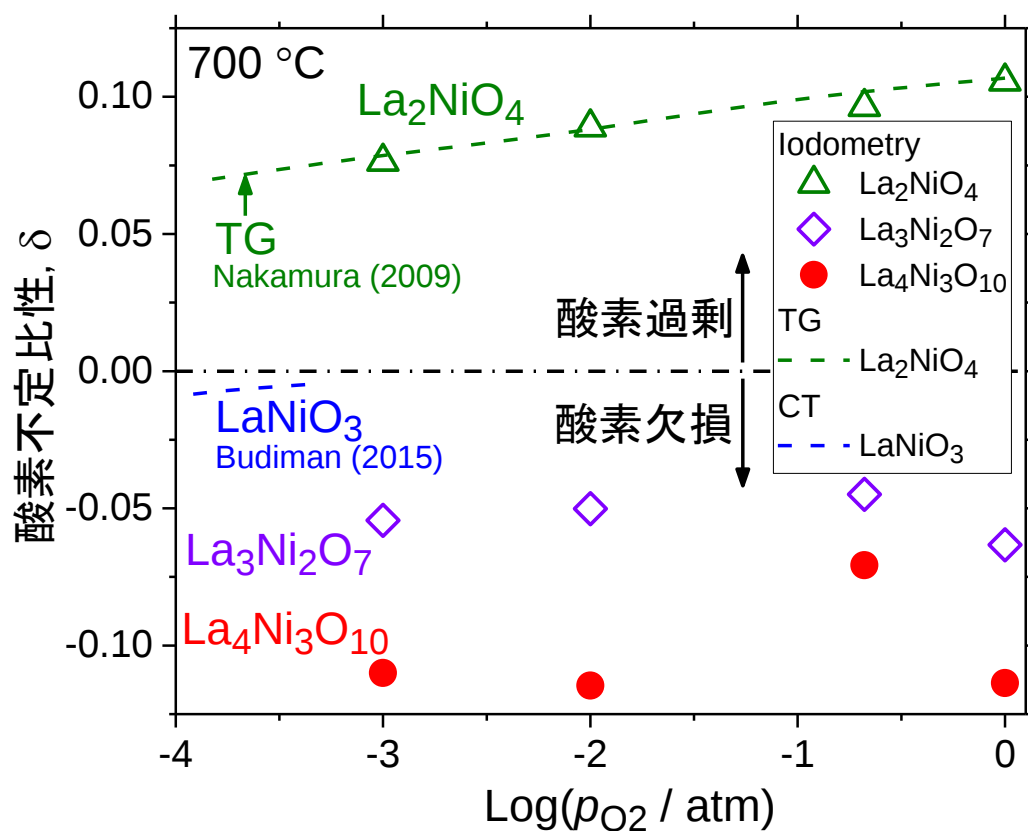


図 0-10 700 °C の $p_{O_2}=10^{-3}$ -1atm における $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1+\delta}$ の酸素不定比性, δ のヨウ素滴定による測定値。熱重量天秤による La_2NiO_4 の酸素不定比性の測定値²²⁾と、クーロン滴定による $LaNiO_3$ の酸素不定比性の測定値²⁴⁾を共に示す。

4.5 小括

緻密前駆体酸化工程により $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 の緻密多結晶体を作成した。作成した緻密体を用いて導電率測定を行った結果、低密度ペレットを用いた文献値よりも 6-8 倍程度高い導電率が得られ、いずれも代表的なカソード材料に匹敵する値であった。特に LaNiO_3 の導電率は燃料電池カソード材料中で最高であり、室温での導電率は $\sim 10000 \text{ S cm}^{-1}$ に達した。また、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性をヨウ素滴定により測定した結果、酸素欠損型であった。ペロブスカイト型酸化物 LaNiO_3 は酸素欠損型となり酸素空孔を有することが予想されるのに対し、層状ペロブスカイト型酸化物 La_2NiO_4 は酸素過剰型となり岩塩層中に格子間酸素を有することを踏まえると、層状ペロブスカイト型酸化物中では岩塩層の格子間酸素とペロブスカイト層の酸素空孔という二種類の欠陥が共存し、それらの濃度の大小により酸素過剰となるか欠損となるかが決まる可能性がある。

4.6 補足資料

4.6.1 HIP 処理したペレットに封入された高压ガスの除去

HIP 処理により作成した酸化物の緻密体は大気圧化で再加熱する際に破碎する場合がある⁵⁶⁾、本研究で作成したペレットも例外ではなかった。この現象は HIP 処理中に緻密体中の閉気孔内に閉じ込められた高压ガスによるもので、高温での導電率測定の際にはこの高压ガスを除去しなければならない。

閉気孔内に高压ガスが閉じ込められるメカニズムとして以下の二つが考えられる。一つは HIP 処理による気孔の収縮に伴う、閉気孔内の残留ガスの圧縮である。この問題を解決するためにはペレットの真空中焼結か密度増大により残留ガスを減らす必要がある。もう一つは HIP 処理中に酸化物の結晶中を酸素ガスが拡散することであり、HIP 前に真空中焼結を行ったとしても閉気孔中に高压酸素ガスが充填される可能性がある。そこで、この高压酸素ガスの除去手法を提案する。ここで、HIP 処理条件は Ar-20%O₂ ガスを圧力伝達媒体として 1250 °C の総圧 (p_{total})=2000 atm とする。

HIP 前に真空中で酸化物を焼結した場合、閉気孔中にはほとんど気体は残存しない。続くカプセルフリーの HIP 処理では酸化物のペレットは 400 atm の p_{O_2} に曝され、 p_{O_2} の大小関係は以下のように表される。

$$p_{\text{O}_2 \text{ in closed pore }} = \sim 0 \text{ atm} < p_{\text{O}_2 \text{ in sample chamber }} = 400 \text{ atm} \quad (\text{S1})$$

この p_{O_2} 勾配は酸素拡散の駆動力となり、1250 °C での HIP 処理において閉気孔

に 400 atm の酸素が充填される¹⁰。室温 (~25 °C) への冷却するとガス圧は約 5 分の 1 に低下し、閉気孔内の p_{O_2} は 80 atm、サンプルチャンバ内の p_{total} は 400 atm となる。一度、サンプルチャンバ内の p_{total} が閉気孔内の p_{O_2} を下回れば¹¹、閉気孔内に残存した高圧ガスによりペレットは破碎の危機に陥る。従って、サンプルチャンバ内の p_{total} と p_{O_2} はそれぞれ 80 atm と 16 atm まで破碎なしに下げられる。そうすると、 p_{O_2} 勾配は以下のように逆転する。

$$p_{O_2 \text{ in closed pore}} = 80\text{atm} > p_{O_2 \text{ in sample chamber}} = 16\text{atm} \quad (S2)$$

この p_{O_2} 勾配は閉気孔からチャンバへの酸素拡散の駆動力となるため、サンプルチャンバ内でペレットを再加熱し閉気孔内の残留酸素ガスを部分的に除去する¹²。このプロセスを繰り返すことで、閉気孔内の残留酸素ガスを除去できる。実際に本研究で用いた温度と p_{O_2} のプロファイルを図 0-7 (c) に示す。HIP 処理後のペレットにこの処理を行うと、大気圧下で室温から 800 °C まで 5 °C min⁻¹ で昇温しても破碎は起きなかった¹³。

¹⁰ 目的の酸化物が極端に低い酸素拡散係数を有しない限り。

¹¹ 例えば、HIP 処理後にサンプルチャンバから高圧ガスを開放するときなど。

¹² 室温では酸化物の結晶中を酸素が十分早く拡散しないため、酸素拡散係数が十分に大きくなる温度まで昇温しなければならない。

¹³ 相対密度が 90% 以下のペレットでは閉気孔内の残留酸素ガスを除去してもペレットが破碎する場合があった。

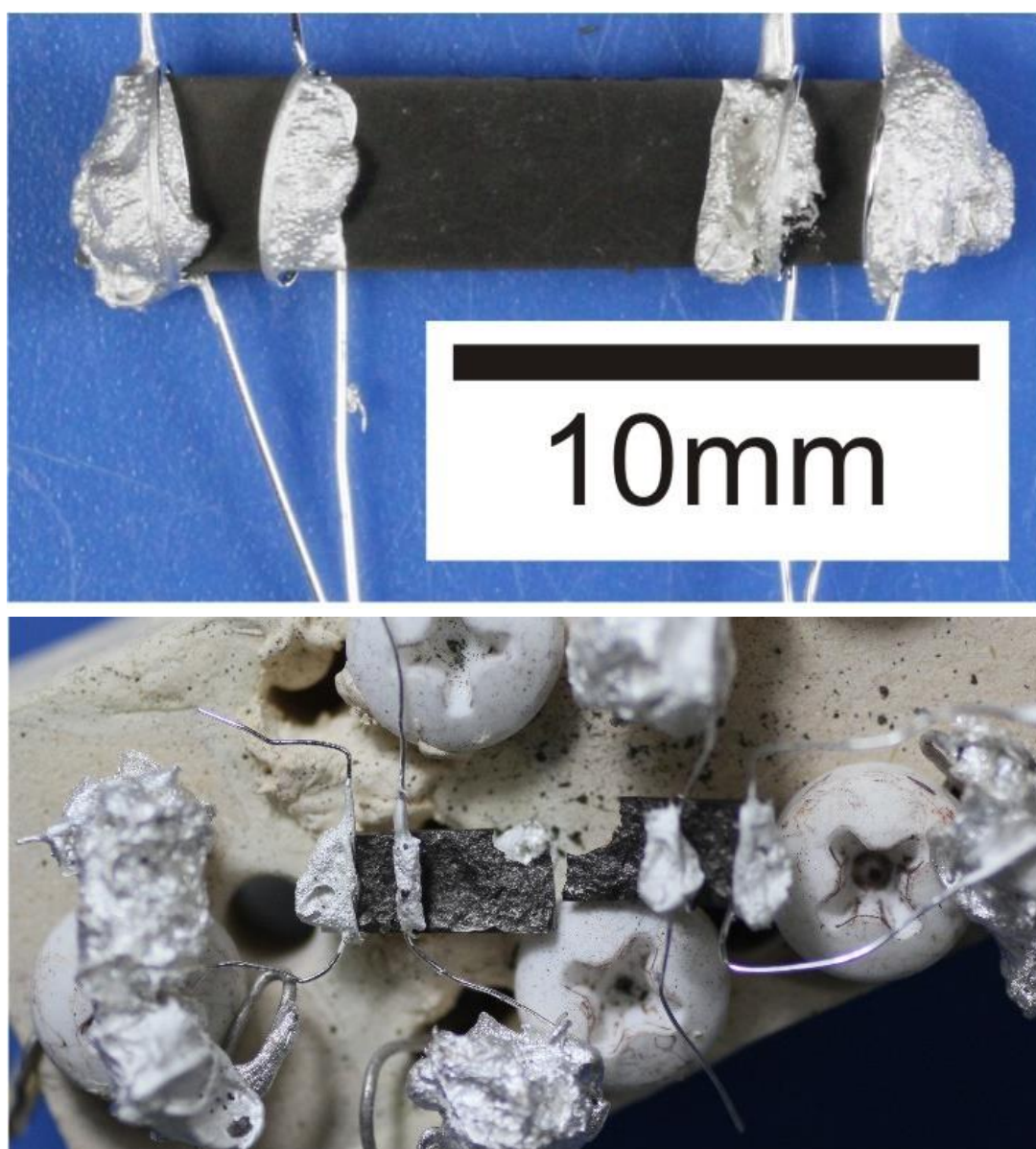


図 0-11 (上) 破碎前と (下) 破碎後の LaNiO_3 緻密体の実体写真

4.6.2 La-Ni-O 系に属する不明相

以下に示す XRD パターンは、酸素中の 1300-1325 °C において未だ報告されていない不明相が La-Ni-O 系に存在する可能性を示している。ただし、この不明相は 1275 °C でも生成することがあった (図 0-13)。

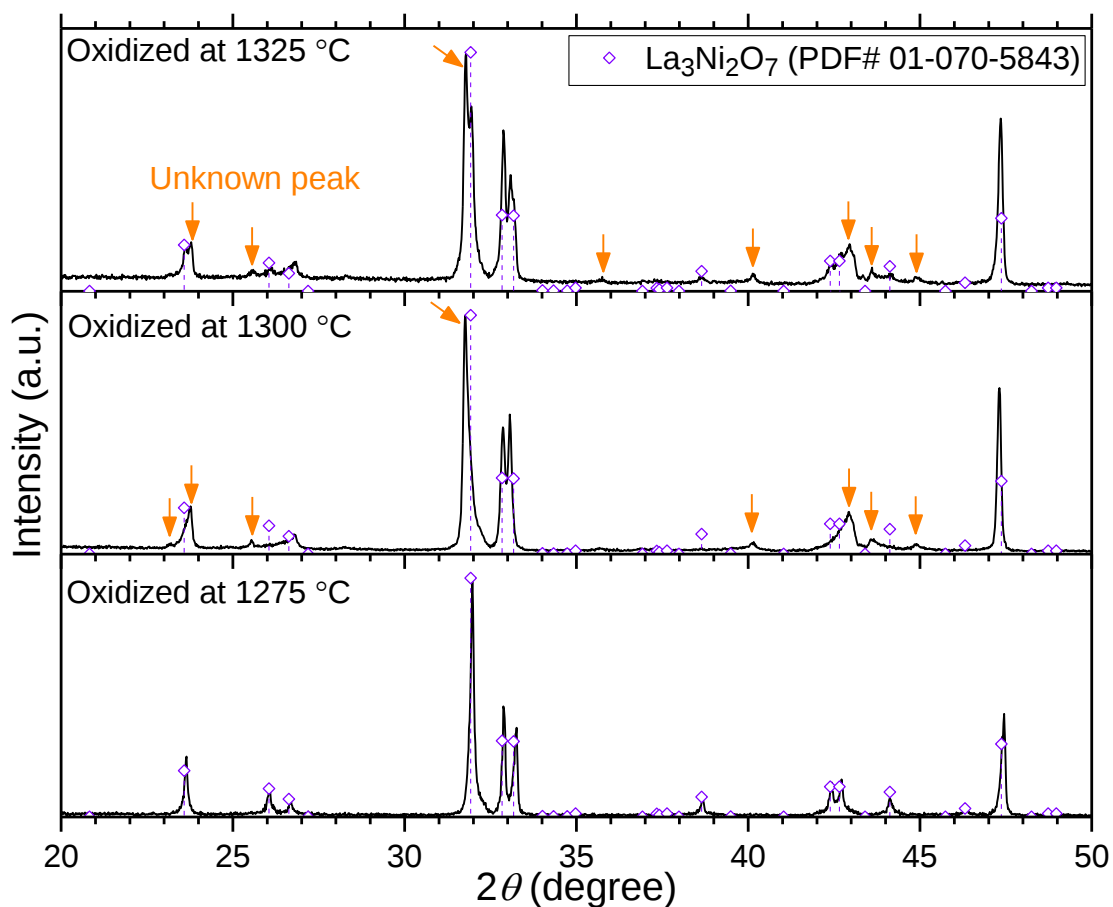


図 0-12 La:Ni=3:2 の緻密前駆体を酸素中の 1275-1325 °C で 50 時間酸化した後の粉末 XRD パターン。1325 °C で酸化した緻密前駆体は真空中の 1250 °C で焼結して作成し、他の二つは真空中の 1175 °C で焼結して作成した。1325 °C で酸化した緻密前駆体は昇温中も酸素中に保持したのに対し、他の二つは昇温中に Ar ガスを流した。

4.6.3 脱 NO_x 処理中の自己溶解による不純物の残存

凍結乾燥後の試料粉末を真空中で熱処理し NO_x を除去する場合、真空度が 20 Pa を超えることがあった。その場合、凍結乾燥粉末が自身の水和水に溶解している可能性があり、その後の前駆体酸化処理工程の後により多くの不純物を含んでいる場合があった。

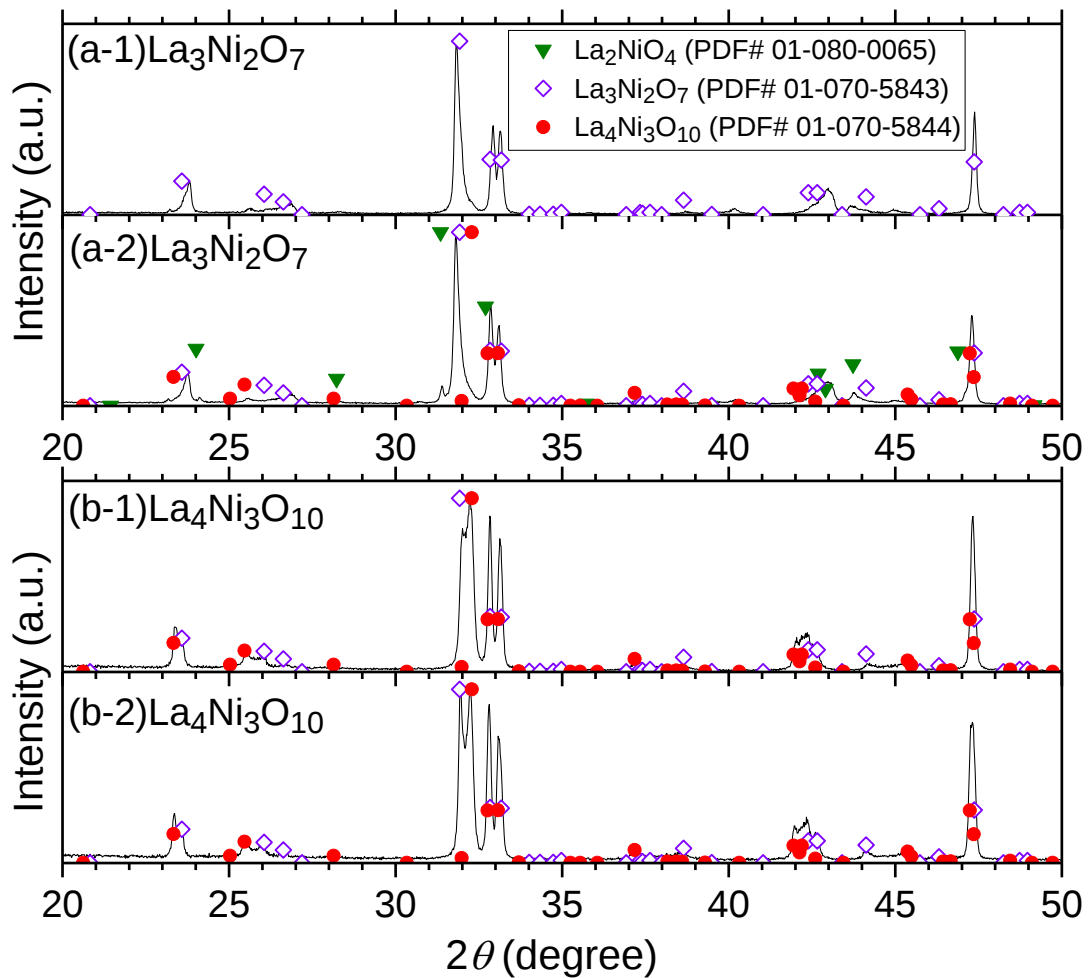


図 0-13 La:Ni= (a) 3:2 または (b) 4:3 の緻密前駆体を図 0-7 に示すプロフィールで酸化した後の粉末 XRD パターン

4.6.4 ヒーターからの Pt と Rh のコンタミ

LaNiO₃ batch4 のペレット最表面には La₂NiPtO₆ が不純物として生成しており、この Pt は HIP の Pt ヒーターからコンタミしたものと考えられる。WDX による組成分析の結果を図 0-15 に示しており、Pt は表面から 2-3 μm にしか存在していないことを示している。

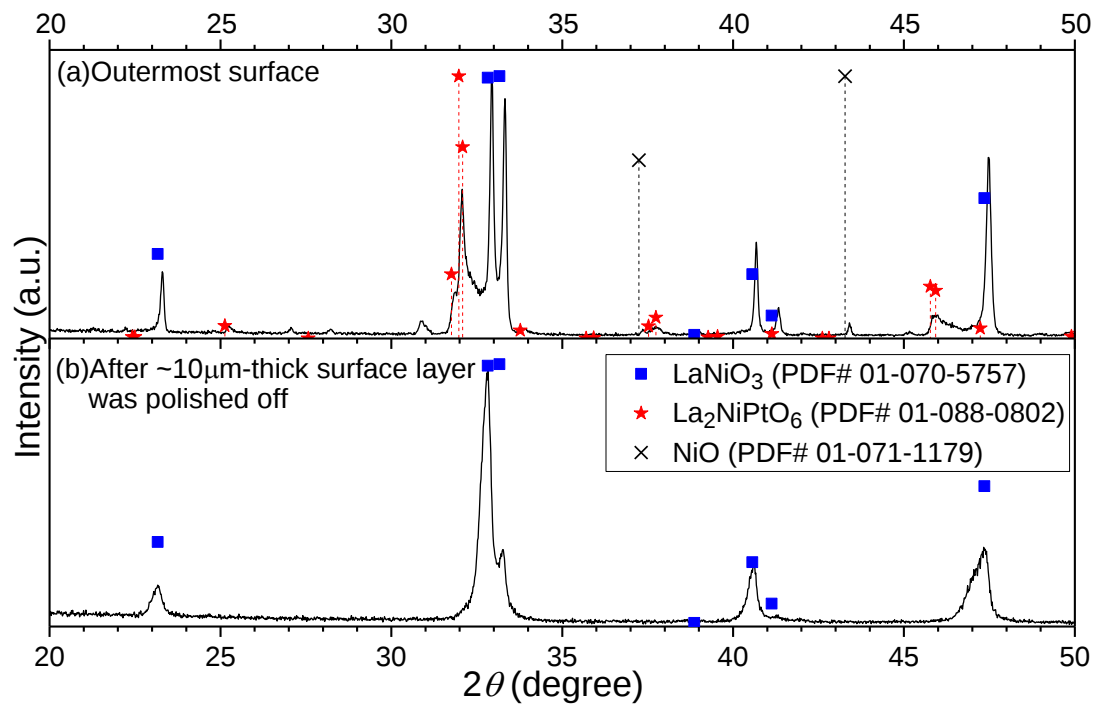


図 0-14 LaNiO₃ batch4 を酸化した後の (a) 最表面と (b) 最表面から約~10 μm 削ったのちの表面の XRD パターン。

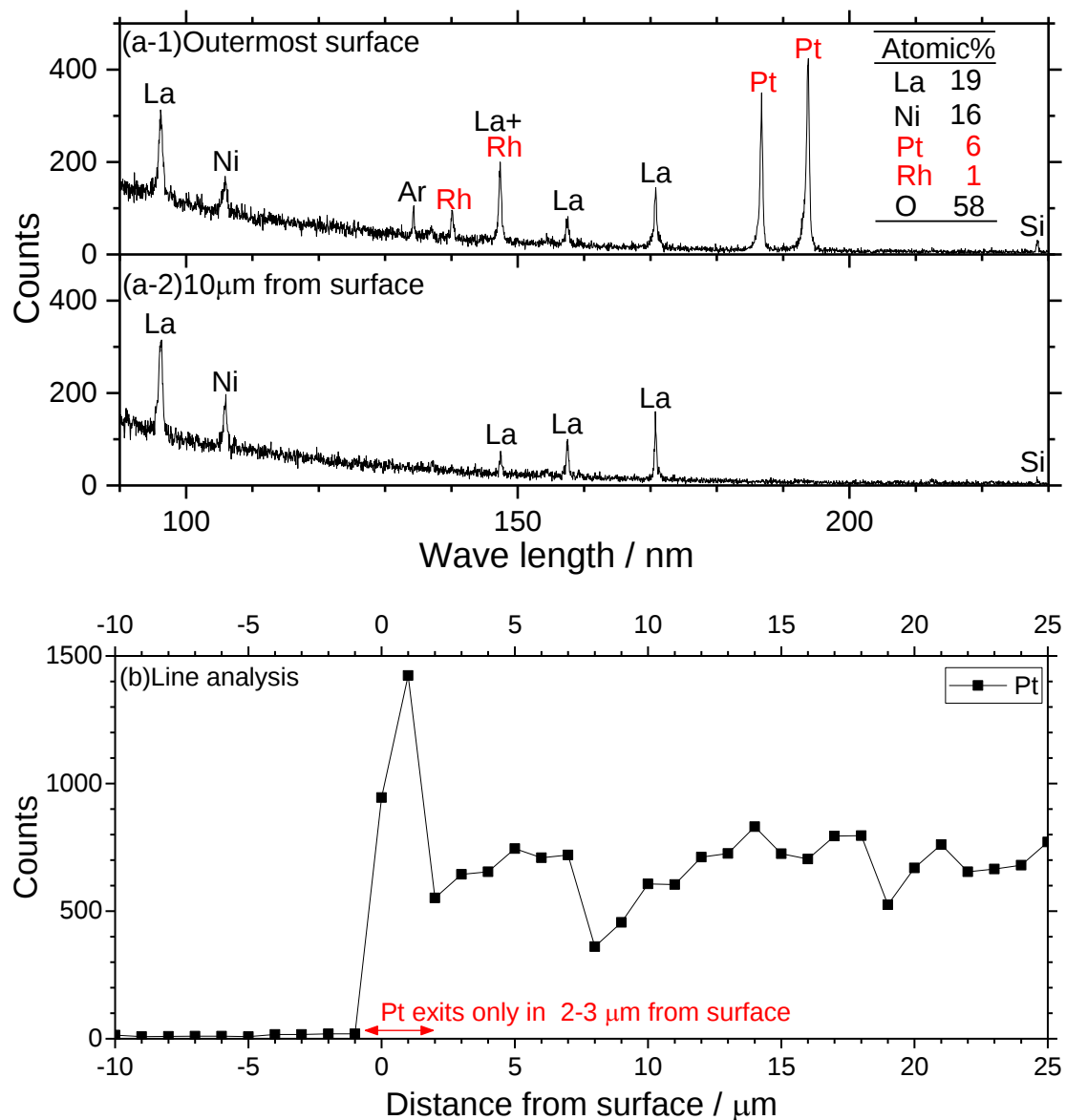


図 0-15 LaNiO₃ batch4 を酸化した後の (a-1) 最表面と (a-2) 最表面から約 10 μm 内側の点の WDX 定性分析結果。図 (a-1) に定量結果も示す。Si や C もまた検出されているがそれらは研磨紙からもコンタミしうるため定量結果から除外した。Ar は HIP 処理中に閉気孔に封入されたものと考えられる。(b) 最表面からの線分析結果。コンタミした Pt は最表面からおおよそ 2-3 μm までにはしか存在していないことが分かる。

4.6.5 導電率測定

緻密体を用いて測定した $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 、 LaNiO_3 の室温での導電率を表 0-3 に示し、代表的な試料の電圧-電流図を図 0-16 に示す。HIP 処理により作成した LaNiO_3 の緻密体を酸素中の 800 °C で一週間保持しても導電率は大きく変化しなかったため、高酸素分圧化で作成したことにより特異な酸素不定比性となり、高酸素分圧下でのみ示すような特異な導電率となっているわけではない。

表 0-3 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 、 LaNiO_3 緻密体の室温における導電率

Phase	Pellet	Batch	Conductivity / S cm^{-1}		Temperature / °C	Atmosphere
			Solartron	VersaSTAT		
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	1	1	100	-	26	air
	2	2	29	-	25	air
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	1	1	2100	-	25	1atm O_2
	2	3	1700	-	25	air
LaNiO_3	1	1	8200	-	25	air
	2	2	6100	-	25	air
	3	3	9500	8100	25	air
	4	3	10000	-	25	air

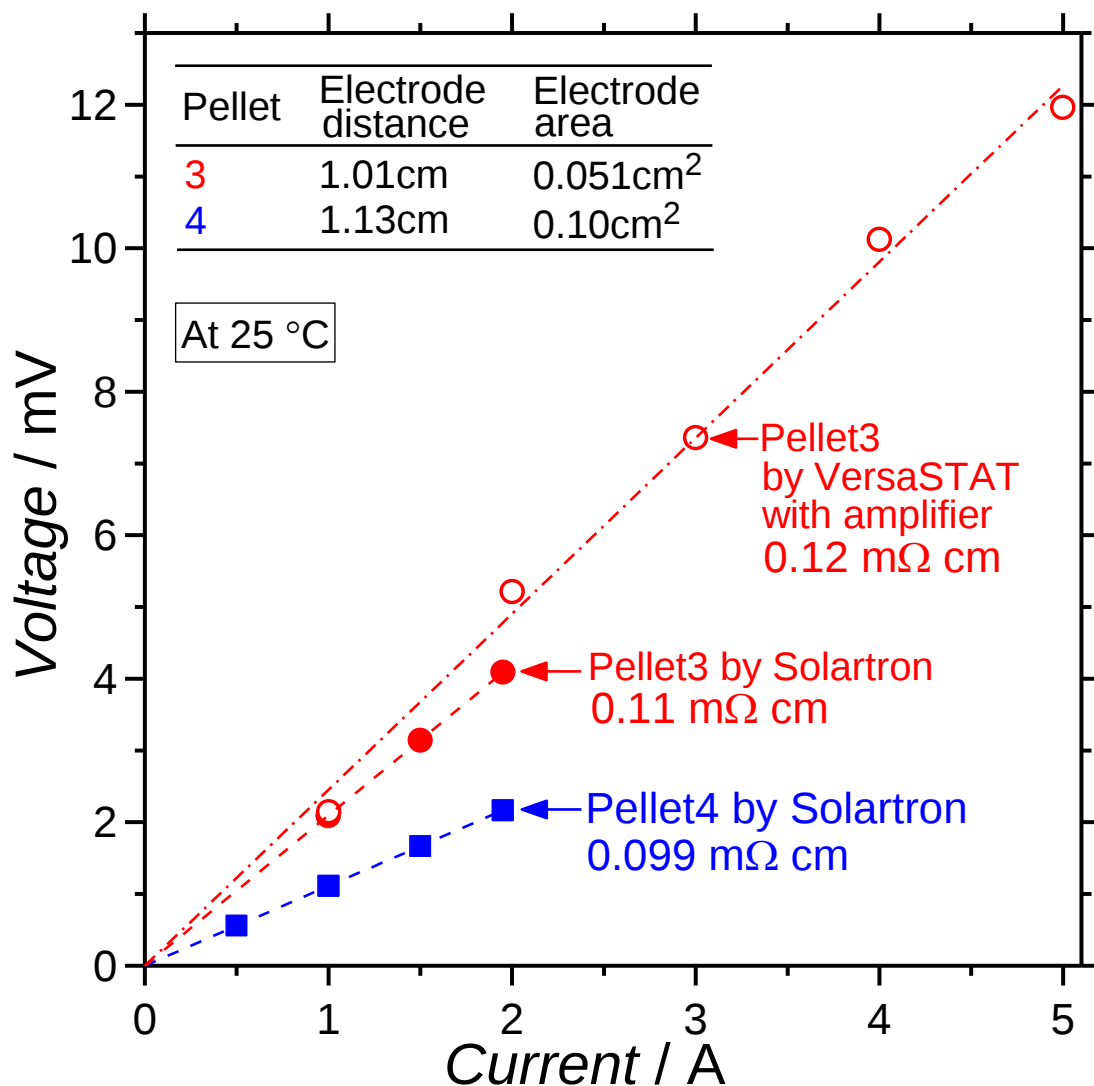


図 0-16 Solartron 1287 または VersaSTAT 3F で測定した LaNiO_3 batch 3 の 25 °C における電流-電圧図。破線は各データの直線回帰を示している。電極間距離と電極面積もともに示す。Solartron 1287 による測定値は VersaSTAT 3F による測定値とよく一致した。

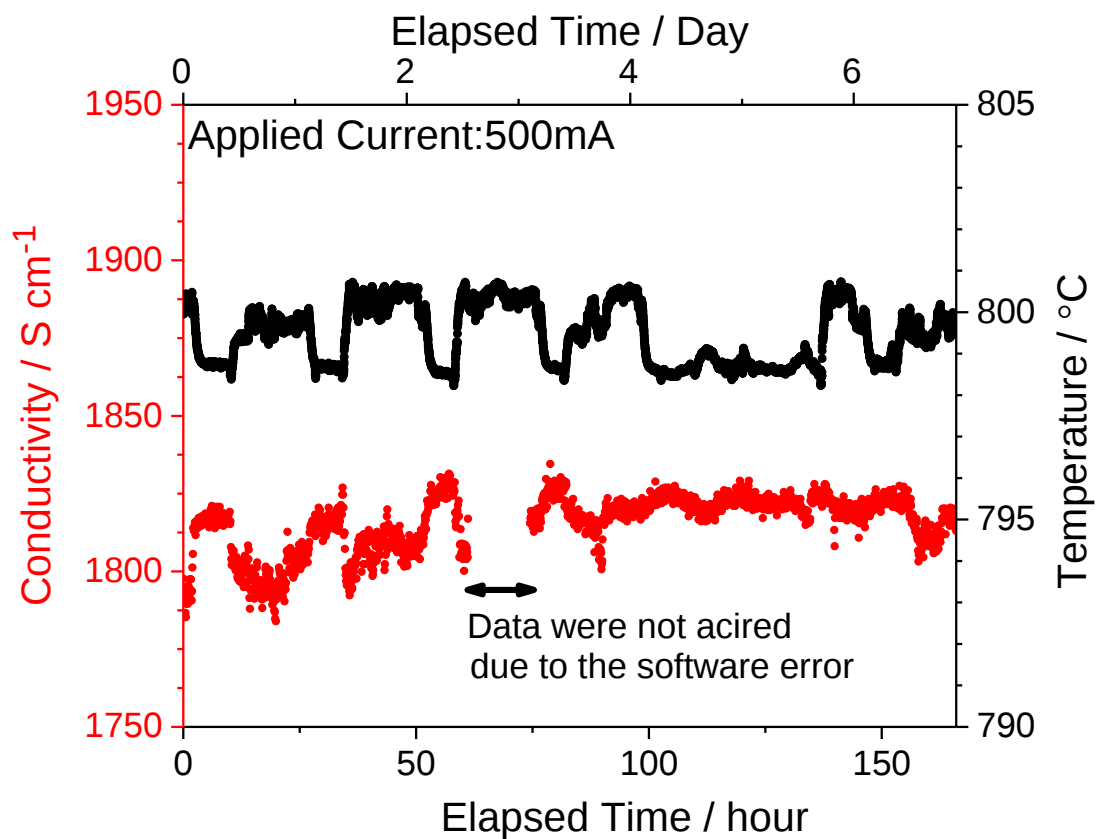


図 0-17 HIP 処理後の LaNiO_3 pellet2 を酸素中の 800°C で保持した際の導電率の経時変化。ペレットは 800°C まで $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温し、およそ 1 週間保持した。データの一部は測定用ソフトウェアの停止により取得できていない。

参考文献

- 1) M. Zinkevich, and F. Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds*, **375**, 147-161 (2004).
- 2) D.O. Bannikov, A.P. Safronov, and V.A. Cherepanov, *Thermochimica Acta*, **451**, 22-26 (2006)
- 3) D.O. Bannikov, and V.A. Cherepanov, *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 2721-2727 (2006).
- 4) M. Zinkevich, N. Solak, H. Nitsche, M. Ahrens and F. Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds*, **438**, 92-99 (2007).
- 5) A. Rabenau, and P. Eckerlin, *Acta Crystallogr.*, **11**, 304-306 (1958).
- 6) C. Brisi, M. Vallino, and F. Abbattista, *J. less common Metals*, **79**, 215-219 (1981).
- 7) A. Wold, B. Post, and E. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4911-4913 (1957)
- 8) L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner, and K.E. Sickafus, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2349-2354. (2000).
- 9) J.M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, and M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **167**, 341-347 (2004).
- 10) S. Takahashi, S. Nishimoto, M. Matsuda, and M. Miyake, *Journal of the American Ceramic Society*, **93** (8) 2329-2333 (2010).
- 11) V.V. Kharton, Solid State Electrochemistry. John Willey & Sons, inc., New York City, U.S., 2011.
- 12) A. Tarancón, M. Burriel, J. Santiso, S. Skinner, and J.A. Kilner, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3799-3813 (2010).
- 13) G. Amow, I.J. Davidson, and, S.J. Skinner, *Solid State Ionics*, **177**, 1205-1210 (2006)
- 14) G. Amow, and S.J. Skinner, *Journal of Solid State Electrochem.*, **10**, 538-546 (2006)
- 15) G. Amow, J. Au, and I. Davidson, *Solid State Ionics*, **177**, 1837-1841 (2006)
- 16) Z. Lou, N. Dai, Z. Wang, Y. Dai, Y. Yan, J. Qiao, J. Peng, J. Wang, and K. Sun, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 2703-2709 (2013).
- 17) S. Chokkha, and S. Kuharuangrong, *Key Engineering Materials*, **608**, 264-273 (2014).
- 18) S.J. Alexander, T. Lin, D.J.L. Brett, J.R.G. Evans, G. Cibir, A. Dent, G. Sankar, and J.A. Darr, *Solid State Ionics*, **225** [4], 176-181 (2012).
- 19) H.E. Höfer, and R. Schmidberger, *Journal of The Electrochemical Society*, **141** [3], 782-786 (1994).
- 20) I.F. Kononyuk, N.G. Surmach, S.P. Tolochko, and T.V. Kugan, *Inorganic Materials*, **20** [7] 1036-1039 (1984).
- 21) K. Kamata, S. Ohshio, K. Tanaka, K. Kawai, T. Yamada, and J. Nishino, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100** [7], 972-974 (1992).
- 22) T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato and J. Mizusaki, *Solid State Ionics*, **180**, 368-376

(2009).

23) E.N. Naumovich, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, D.I. Logvinovich and F.M.B. Marques, *Solid State Sciences*, **7**, 1353-1362 (2005).

24) R.A. Budiman, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Yashiro, K. Amezawa and T. Kawada, *ECS transactions*, **66** (2), 177-183 (2015).

25) T. Kyomen, M. Oguni and M. Itoh, *Netsu Sokutei*, **27** (2) 67-76 (2000).

26) Z. Zhang, M. Greenblatt and J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, **108**, 402-409 (1994).

27) Z. Zhang and M. Greenblatt, *Journal of Solid State Chemistry*, **117**, 236-246 (1995).

28) R.J. Woolley, B.N. Illy, M.P. Ryan and S.J. Skinner, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 18592 (2011).

29) H. Obayashi and T. Kudo, 'Some Crystallographic, Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_3$ (M: Ca, Sr and Ba),' *Japanese Journal of Applied Physics*, **14** [3], 330-335 (1975).

30) Y. Ling, W. Ren, X.-Q. Wu, L.-Y. Zhang, and X. Yao, 'Preparation and properties of conductive LaNiO_3 thin films by a thermal decomposition of water-based solution,' *Thin Solid Film*, **311**, 128-132 (1997).

31) K. Hwang, Y. Lim and B. Kim, 'Epitaxially Grown LaNiO_3 Thin Films on SrTiO_3 (100) Substrates by the Chemical Solution Method, *Materials Research Bulletin*, **34**, 2069-2074 (1999).

32) A.-D. Li, C.-Z. Ge, D. Wu, P. Lü, Y.-Q. Zuo, S.-Z. Yang and N.-B. Ming, 'Conductive metallic LaNiO_3 films from metallo-organic precursors, *Tin Solid Films*, **298**, 165-169 (1997).

33) X.-J. Meng, J.-L. Sun, J. Yu, H.-J. Ye, S.-L. Guo and J.-H. Chu, 'Preparation of highly (100)-oriented metallic LaNiO_3 films on Si substrates by a modified metalorganic decomposition technique,' *Applied Surface Science*, **171**, 68-70 (2001).

34) X. Guo, C. Li, Y. Zou and Z. Chen, 'High-quality LaNiO_3 thin-film electrode grown by pulsed laser deposition,' *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **17**, 917-920 (1999).

35) F. Sánchez, C. Ferrater, C. Guerrero, M.V. García-Cuenca and M. Varela, 'High quality epitaxial LaNiO_3 thin films on SrTiO_3 (100) and LaAlO_3 (100),' *Applied Physics A*, **71**, 59-64 (2000).

36) J. Zhu, L. Zheng, Y. Zhang, X.H. Wei, W.B. Lou and Y.R. Li, 'Fabrication of epitaxial conductive LaNiO_3 films on different substrates by pulsed laser ablation,' *Materials Chemistry and Physics*, **100**, 451-456 (2006).

37) M. Detalle and D. Rémiens, 'Chemical and physical characterization of LaNiO_3 thin

- films deposited by sputtering for top and bottom electrodes in ferroelectric structure,' *Journal of Crystal Growth*, **310**, 3596-3603 (2008).
- 38) L. Yang, G. Wang, C. Mao, Y. Zhang, R. Liang, C. Soyer, D. Rémiens and X. Dong, 'Orientation control of LaNiO_3 thin films by RF magnetron sputtering with different oxygen partial pressure,' *Journal of Crystal Growth*, **311**, 4241-4246 (2009).
- 39) S. Liu, B. Ma, M. Narayanan, S. Tong, R. Koritala, U. Balachandran, 'Microstructure and electrical properties of LaNiO_3 thin films by RF sputtering for the growth of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$ films on silicon and nickel substrates,' *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **30**, 061505 (2012).
- 40) S.N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Crystallographica*, **11**, 54-55 (1958).
- 41) M.C. Kim, S.J. Park, H. Haneda, A. Watanabe, J. Tanaka and S. Shirasaki, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97** [10], 1129-1133 (1989).
- 42) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, third ed., 1995.
- 43) S. Bernal, F.J. Botana, R. García and J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Reactivity of Solids*, **4**, 23-40 (1987).
- 44) S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, and Y. Awakura, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 3872-3879 (2011).
- 45) C. Rial, U. Amador, A. Várez, E. Morán, and M.A. Alario-Franco, *Solid State Ionics*, **63-65**, 907-914 (1993).
- 46) C.D. Ling and D.N. Argyriou, *Journal of Solid State Chemistry*, **152**, 517-525 (1999).
- 47) R.D. Sánchez, M.T. Causa, A. Seoane, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, J.J.P. Cacho, J. Blasco, and J. García, *Journal of Solid State Chemistry*, **151**, 1-11 (2000).
- 48) S. Sasaki, K. Fujino, and Y. Takeuchi, *Proc. Japan Acad.*, **55** Ser.B, 43-48 (1979).
- 49) M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki and H. Yamauchi, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 1761-1764 (2002).
- 50) G. D. Christian, P.K. Dasgupta and K.A. Schug, *Analytical Chemistry*, 7th edn., John Wiley & Sons Inc., New York, 2014.
- 51) H.B. Sachse, *Analytical Chemistry*, **32** (4) 529-530 (1960).
- 52) Y. Adachi, N. Hatada and T. Uda, *Journal of The Electrochemical Society*, **163** [9] F1084-F1090 (2016).
- 53) J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba and T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **132**, 167-180 (2000).
- 54) P. Ried, P. Holtappels, A. Wichser, A. Ulrich and T. Graule, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, B1029-B1035 (2008).

- 55) T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato and M. Junichiro, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 3055-3062 (2009).
- 56) C.L. Hogg, R.K. Stringer and M.V. Swain, *Journal of the American Ceramic Society*, **69** [3] 248-251 (1986).

第5章 ランタンニッケレートフェライト、 $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ の $x \leq 0.4$ における導電率の再評価

5.1 緒言

LaNiO_3 と LaFeO_3 の固溶体である $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ (LNF) はクロム被毒に強いことから固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の代表的なカソード材料となっている¹⁾。過去の研究では²⁻⁸⁾ LNF の導電率が x に大きく依存し、 $x=0.4$ 付近に極大値を有する ($400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) ことが報告されている²⁾。そのため、 $x=0.4$ の LNF の物性が多く調査されてきた⁴⁾。

第5章で示すように⁹⁾、 LaNiO_3 つまり $x=0$ の LNF の緻密体が作成され、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ における従来の導電率の文献値が一桁程度過小評価されていることが判明した。この導電率の過小評価は、 LaNiO_3 が大気中の $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上において不安定であり、導電率測定に用いたペレットが焼結時に分解したり密度が低くなったりしたことが原因と考えられる。 $x \leq 0.4$ では他の組成の LNF も安定性が悪く、 $x=0.36$ の LNF を大気中の $1400\text{ }^\circ\text{C}$ で焼結すると分解生成物として $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ が生成することが報告されている²⁾。従って、 $x \leq 0.4$ となる組成の LNF は従来の導電率が過小評価されている可能性がある。

本研究では熱間等方等圧成型 (HIP) を用いて $x \leq 0.4$ の LNF の緻密体を作成し、その導電率を再評価した。

5.2 実験方法

5.2.1 緻密体作成

$x=0$ の LNF つまり LaNiO_3 の緻密体は第 4 章に示す方法で作製した。 $x=0.2, 0.36, 0.4$ の LNF 緻密体は La_2O_3 (99.99% 信越化学または 99.9% 日本イットリウム) と NiO (99.9% 和光純薬)、 Fe_2O_3 (95% 和光純薬) を出発材料にして固相反応法により作成した。初めに、 La_2O_3 を大気中の $800\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間以上熱処理したのち、 NiO や Fe_2O_3 と化学量論比で混合した。それを 5 時間ボールミルし、圧力 10 MPa で一軸成型した。成型体は大気中の $1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ で 5 時間熱処理した。この熱処理とボールミルの工程を 1 回から 2 回繰り返した。

熱処理後の粉末は 50 時間ボールミルした後、10 wt% のバインダー (DIC 株式会社 NCB166) と混合した。混合物は目開き $150\text{ }\mu\text{m}$ の篩で造粒し $37\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times (1\text{--}5)\text{ mm}$ の直方体状に 200 MPa で一軸成型した。成型体は大気中の $600\text{ }^\circ\text{C}$ まで $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温し、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ で 5 時間保持することで除去した。その後、ペレットは大気中または酸素中の $1300\text{ }^\circ\text{C}$ で 10 時間焼結した。ペレットが $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ や NiO といった還元分解生成物を含んでいた場合、 $\text{Ar-20\%O}_2$ ガスを圧力媒体として HIP (Kobelco O_2 Dr.-HIP) により $1250\text{ }^\circ\text{C}$ の $p_{\text{O}_2}=387\text{ atm}$ で 5 時間カプセルフリー熱処理を行った。その際、試料をアルミナるつぼに入れ、Pt-Rh ヒーターを用いて加熱した。

5.2.2 相同定および密度測定、組織観察

試料の相同定は $\text{CuK}\alpha$ を線源とし Panalytical 社製 X'Pert-ProAlpha-1 を用いて X 線解析法により行った。格子定数の評価は X'Pert High Score Plus ver 2.2c を使用してリートベルト法により行った。焼結体の密度を評価するため、以下の二通りのいずれかの方法でペレットの体積を見積った。

- 3) 直方体状のペレットの三辺をノギスにより測定して求めた。
- 4) イソプロパノールを媒液としてアルキメデス法により測定した。

LNF の理論密度は式量とリートベルト法により評価した格子体積から求めた。ペレットの微構造は走査電子顕微鏡 (SEM, KEYENCE VE-7800 または JEOL JXA-8530F) により観察した。

5.2.3 電気伝導率測定

直方体状の LNF の焼結体に銀ワイヤー (Nilaco $\phi 0.2\text{ mm}$) と銀ペースト (藤倉化成 ドータイト 550) を用いて四個の電極を作成し、直流四端子法により電気伝導率を求めた。測定にはポテンショガルバナスタット Solartron 1285 または Solartron 1287、VersaSTAT 3F を用い、 $25\text{--}2000\text{ mA}$ の直流電流を印加した。また、測定温度は $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ とし、大気中または酸素中で測定した。試料抵抗は、印加電流と端子間電圧

の直線回帰から求めた。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 緻密体作成

大気中または酸素中の 1300 °C で焼結した後の $x=0.2, 0.36, 0.4$ の LNF の XRD パターンを図 0-18 (a-1) に示す。 $x=0.36$ と $x=0.4$ の焼結体はペロブスカイト層のほぼ単相となったのに対し、 $x=0.2$ の焼結体はペロブスカイト相に加えて還元分解生成物である $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ と NiO を含んでいた。そこで、 $x=0.2$ の LNF の焼結体は HIP を用いて酸化した。1250 °C の $p_{\text{O}_2}=387\text{atm}$ で酸化した後の $x=0.2$ の LNF の XRD パターンを図 0-18 (a-2) に示す。この酸化処理によってペレットはペロブスカイト相のほぼ単相になった。

$x=0.2, 0.36, 0.4$ の LNF ペレットの破断面の SEM 画像を図 0-18 (b) に相対密度を表 0-4 に示している。破断面には気孔がほとんど見られず、焼結や HIP 処理により相対密度が 97% 以上になっていた。

表 0-4 焼結後と HIP 後の LNF のペレットの相対密度

Fe content, <i>x</i>	Relative density / %				Impurity Phase* ^A
	After sintering		After HIP		
	Micrometer	Archimedes	Micrometer	Archimedes	
0.4	97	98	Without HIP		NiO
0.36	99	98	Without HIP		NiO
0.2* ^B	88	91	97	99	Unknown
0* ^C	94-97	98	>99	99	NiO

^{*A} 図 0-18 に示すように各ペレットは微量の不純物を含んでいるが相対密度の評価の際にはその寄与を無視した。

^{*B} 焼結後と HIP 後の相対密度は同じバッチの異なるペレットで測定した。HIP 処理中にペレット内の閉気孔が収縮したことにより $x=0.2$ の LNF の相対密度は顕著に増大した。

^{*C} $x=0$ の LNF のデータは第四章の LaNiO_3 緻密体 Batch1 からとっている。

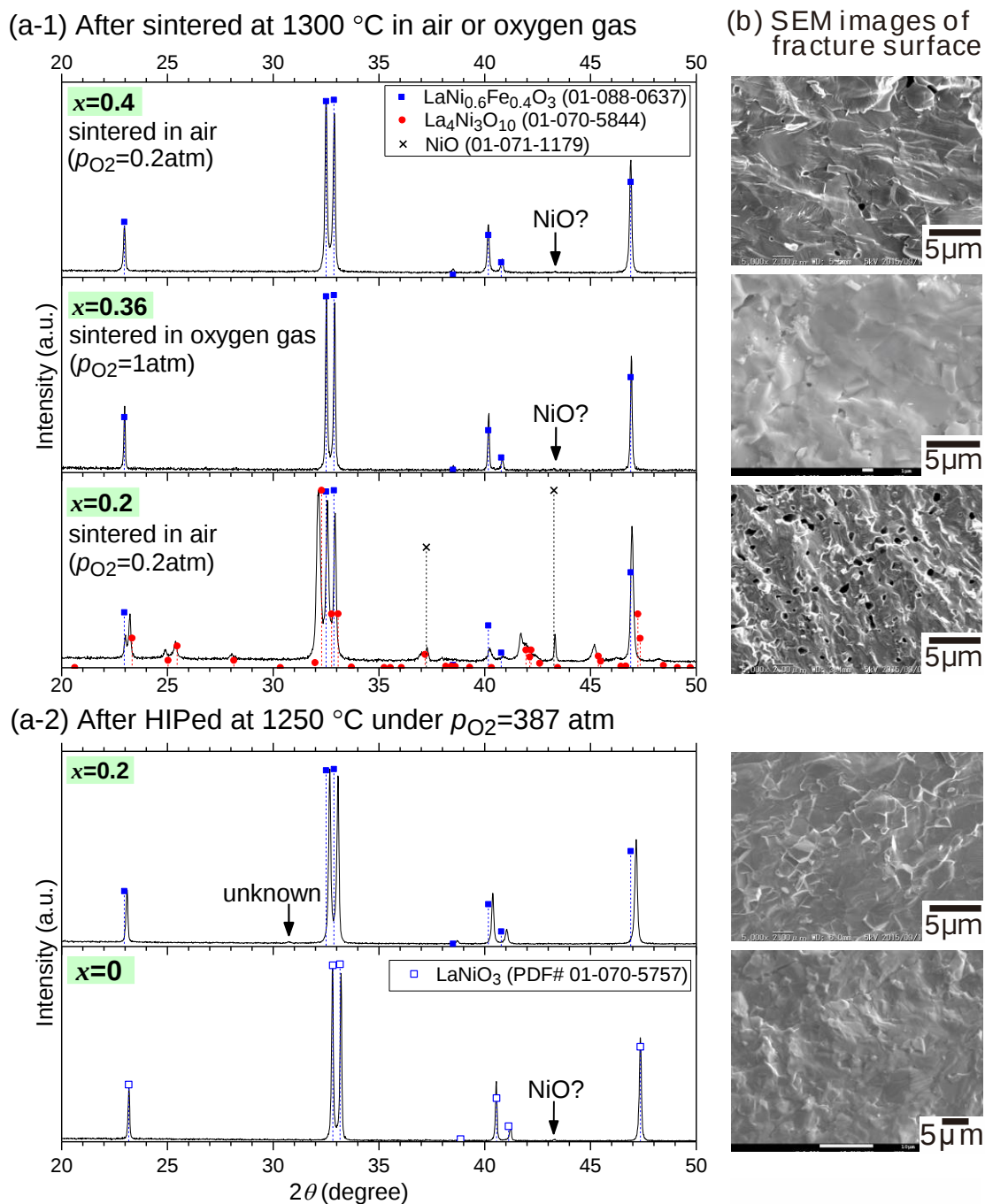


図 0-18 (a-1) 大気中または酸素中の 1300 °C で焼結した後と (a-2) 1250 °C の $p_{\text{O}_2}=387\text{ atm}$ で HIP 処理した後の LNF の XRD パターン。(b) 破断面の SEM 画像。 $x=0$ の LNF は第四章の LaNiO_3 緻密体 Batch1 からとっている。 $x=0$ と 0.36, 0.4 の LNF は微量の NiO を、 $x=0.2$ の LNF は不明相を不純物として含んでいた。これらの不純物の影響は相対密度や導電率の測定において無視した

5.3.2 導電率測定

5.3.2.1 Fe 濃度依存性

図 0-19 (a) に LNF の導電率の Fe 濃度依存性を示す。過去の報告では図中の破線のように $x=0.4$ 付近に LNF の導電率の極値が存在すると考えられてきたが、今回測定した結果から LNF の導電率は x と共に単調減少であることが判明した。

5.3.2.2 温度依存性

LNF と代表的なカソード材料の導電率を図 0-19 (b) に示す。LNF の導電率は温度の上昇と共に減少した。この挙動は一般的に金属的な伝導と呼ばれる。この図から、 $x=0$ の LNF は SOFC カソード材料中で最高クラスの導電率を示すことが分かる。

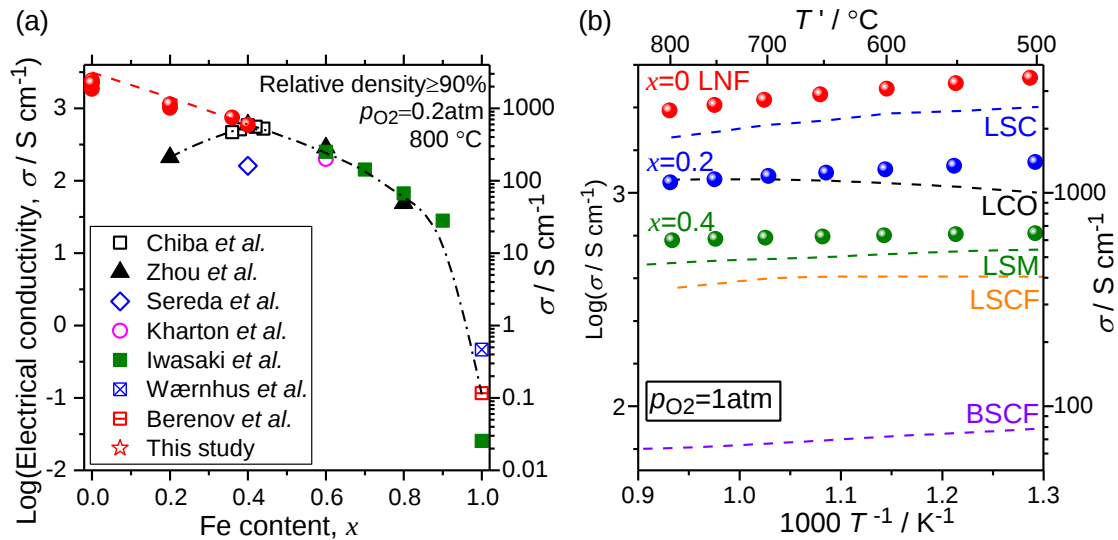


図 0-19 LNF の導電率の (a) Fe 濃度および (b) 温度依存性。相対密度 90% 以下の LNF の導電率は掲載していない。図 (a) において Chiba 氏ら²⁾, Zhou 氏ら³⁾,

Sereda 氏ら⁴⁾, Kharton 氏ら⁵⁾, Iwasaki 氏ら⁶⁾, Wærnhus 氏ら⁷⁾, Berenov 氏ら⁸⁾ の文献値を各種シンボルで示す。図 (b) には LSC ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$)¹¹⁾, LCO (LaCoO_3)¹¹⁾, LSM ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$)¹²⁾, LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$)¹³⁾, BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)¹³⁾ の文献値は破線で示す。

5.4 小括

LNF の焼結時に還元分解により生成する不純物相を除去するため高酸素分圧下での HIP 処理を行い $x=0, 0.2$ の LNF の緻密体を作成することに成功した。作成した緻密体を用いて導電率測定を行った結果、LNF の導電率は $x=0.4$ 付近に極値を持たず、 x と共に単調減少であることが判明した。

参考文献

- 1) T. Komatsu, R. Chiba, H. Arai and K. Sato, *Journal of Power Sources*, **176**, 132-137 (2008).
- 2) R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, **124**, 281-288 (1999).
- 3) X.-D. Zhou, J.B. Yang, E.-C. Thomsen, Q. Cai, B.J. Scarfino, Z. Nie, G.W. Coffey, W.J. James, W.B. Yelon, H.U. Anderson and L.R. Pederson, *Journal of The Electrochemical Society*, **153** (12), J133-J138 (2006).
- 4) V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov, I.L. Ivanov and A.Yu. Zuev, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 6028-6037 (2015).
- 5) V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich and V.N. Tikhonovich, *Materials Research Bulletin*, **34** (8) 1311-1317 (1999).
- 6) K. Iwasaki, T. Ito, M. Yoshino, T. Matsui, T. Nagasaki and Y. Arita, *Journal of Alloys and Compounds*, **430**, 297-301 (2007).
- 7) I. Wærnhus, T. Grande and K. Wiik, *Solid State Ionics*, **176**, 2609-2616 (2005).
- 8) A. Berenov, E. Angeles, J. Rossiny, E. Raj, J. Kilner and A. Atkinson, *Solid State Ionics*, **179**, 1090-1093 (2008).
- 9) Y. Adachi, N. Hatada, K. Hirota, M. Kato and T. Uda, to be submitted (2016).
- 10) E.A. Kiselev and V.A. Cherepanov, *Journal of Solid State Chemistry*, **183**, 1992-1997 (2010).
- 11) Y. Adachi, N. Hatada and T. Uda, Sintering, *Journal of The Electrical Society*, **163** [9], F1084-F1090 (2016).
- 12) J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, 13) T. Sasamoto, H. Inaba and T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, **132**,

167-180 (2000).

14)P. Ried, P. Holtappels, A. Wichser, A. Ulrich and T. Graule, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, B1029-B1035 (2008).

第6章 総括

6.1 結論

エネルギーの有効利用や地球温暖化ガス排出量低減の観点から燃料電池が注目されている。特に全固体酸化物型燃料電池 SOFC は全ての構成部材が固体材料のみであるうえ高価な貴金属触媒が不要であるため注目されている。SOFC セルのうち、カソードでの電圧ロスは一アノードでの電圧ロスの 2 倍以上となるためセル内部に大きな抵抗を生じさせやすい。この問題を解消するため電子と酸化物イオンの混合伝導体のカソードとして用い反応面積を増大させる研究が活発に行われている。本研究では、高い化学的安定性を有し優れた混合伝導性を有する化合物として La-Co-O 系および La-Ni-O 系の層状ペロブスカイト型酸化物群 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ と La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 に着目し、それらの緻密体の作成および導電率測定、酸素不足比性測定を行った。

第 2 章では SOFC の使用条件となる大気中 750 °C において熱力学的に不安定となる $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ と La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の速度論的な安定性について調査した。これらの酸化物群の粉末を大気中の 600-700 °C で 100 時間保持しても分解生成物が形成されなかった。従って、SOFC カソードの使用条件下で少なくとも

100 時間は使用できると考えられるが、実用的な使用には長期的な安定性について更なる調査が必要となる。

第 3 章では新規カソード材料として $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の物性評価を行った。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は 570 °C 付近で単斜晶から正方晶へ相変態する。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の体積膨張係数は代表的な電解質材料の 2 倍近く、この深刻なミスマッチは LaCoO_3 の場合と同様に大きな問題となる可能性がある。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ の平衡を利用して p_{O_2} を $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の安定領域内に制御し 1400 °C で焼結することで緻密体の作成に成功した。 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 緻密体の導電率は 500-800 °C で LaCoO_3 などのペロブスカイト型酸化物に匹敵し、酸素過剰な不定比性を取った。 La_2CoO_4 との導電率や酸素不定比性の類似性から $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は電子と酸化物イオンの混合伝導性を示すことが期待できる。

第 4 章では緻密化が困難であった $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 の緻密多結晶体を、 La_2NiO_4 と NiO の混合相により形成される緻密前駆体を高酸素分圧下で酸化処理することにより作成した。作成した緻密体を用いて 500-800 °C の酸素中で導電率測定を行った結果、低密度ペレットを用いた文献値よりも 6-8 倍程度高い導電率が得られ、いずれも代表的なカソード材料に匹敵する値であった。特に LaNiO_3 の導電率は SOFC カソード材料中で最高であり、室温での導電率は $\sim 10000 \text{ S cm}^{-1}$ に達した。また、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性をヨウ素滴定により測定した結果、酸素欠損型であった。ペロブスカイト型酸化物 LaNiO_3 は酸素欠損型となり酸

素空孔を有するのに対し、層状ペロブスカイト型酸化物 La_2NiO_4 は酸素過剰型となり岩塩層中に格子間酸素を有することを踏まえると、層状ペロブスカイト型酸化物中では岩塩層の格子間酸素とペロブスカイト層の酸素空孔という二種類の欠陥が共存し、それらの濃度の大小により酸素過剰となるか欠損となるかが決まる可能性がある。

第 5 章では LaNiO_3 と LaFeO_3 の固溶体である $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ の導電率の再評価を行った。この固溶体は LNF と呼ばれ、代表的なカソード材料の一つである。LNF の焼結時に還元分解により生成する不純物相を除去するため高酸素分圧下での HIP 処理を行い $x=0, 0.2$ の LNF の緻密体を作成することに成功した。作成した緻密体を用いて導電率測定を行った結果、LNF の導電率は $x=0.4$ 付近に極値を持たず、 x と共に単調減少であることが判明した。

以上のように、本論文は難焼結性層状ペロブスカイト型酸化物群の緻密化手法を確立したものであり、電子伝導性酸化物の導電率評価における緻密体作成の必要性を示した。

6.2 出版物リスト

第 3 章

[1] “Sintering, Electrical Conductivity, Oxygen Nonstoichiometry, Thermal Expansion and Thermal Stability of Ruddlesden-Popper Type Cobaltite $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$.”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Tetsuya Uda.

Journal of The Electrochemical Society, **163** (9), F1084-F1090 (2016).

第 4 章

[2] “Dense Body Preparation and Room Temperature Electrical Conductivity Measurement of Lanthanum Nickelates, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1,2,3,\infty$), and Their Kinetic Stability”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Ken Hirota, Masaki Kato, Tetsuya Uda.

Submitted

[3] “Re-evaluation of Electrical Conductivity and Oxygen Nonstoichiometry of Lanthanum Nickelates, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1,2,3,\infty$) at Intermediate-Temperature”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Tetsuya Uda.

In preparation

第 5 章

[4] “Re-Evaluation of the Electrical Conductivity of Lanthanum Nickellate Ferrite, $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ where $x \leq 0.4$ ”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Ken Hirota, Masaki Kato, Tetsuya Uda.

In preparation

関連する出版物リスト

[5] “Attempt to Dopant Concentration in Lanthanum Polyphosphate by Triple-Element Co-Doping.”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Tetsuya Uda.

In preparation

[6] “Comprehensive evaluation of dopant solubility, proton concentration, proton mobility and phase stability of lanthanum polyphosphate for conductivity improvement.”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Tetsuya Uda.

International Journal of HYDROGEN ENERGY, **41** (46) 21450-21460 (2016).

[7] ”Exploration of Dopant Species for Lanthanum Polyphosphate.”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Akiko Kuramitsu, Tetsuya Uda.

Journal of The Electrochemical Society, **162** (6), F596-F602 (2015).

[8] “Growth of Thin, C-axis Oriented Sr-doped LaP_3O_9 Electrolyte Membranes in Phosphoric Acid Solutions.”

Naoyuki Hatada, Kota Takahashi, **Yoshinobu Adachi**, Tetsuya Uda.

Journal of Crystal Growth, **448**, 58-63 (2016).

[9] “Fast and Anisotropic Proton Conduction in a Crystalline Polyphosphate.”

Naoyuki Hatada, Kazuaki Toyoura, Takayuki Onishi, **Yoshinobu Adachi**, Tetsuya Uda.

Journal of Physical Chemistry C, **118**, 29629-29635 (2014).

[10] “Evaluation of Electrode Overpotentials on Yttrium-Doped Barium Zirconate Electrolyte by Current Interruption Using Three-Electrode Cell.”

Takayuki Onishi, Donglin Han, Naoyuki Hatada, Yohei Noda, **Yoshinobu Adachi**, Masatoshi Majima, Tetsuya Uda.

Journal of The Electrochemical Society, **162** (3), F250-F257 (2015).

6.3 口頭発表リスト

[1] “Electrical Conductivities and Cathode Performances of Lanthanum Nickelates, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$.”

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, Yohei Noda, Ken Hirota, Donglin Han, Yuki Otani, Masaki Kato, Tetsuya Uda.

18th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Oslo Norway, September 2016.

[2] “La-Ni-O 系複合酸化物群の導電特性、化学的安定性および酸素不定比性の包括的調査”

足立 善信, 畑田 直行, 宇田 哲也

第 42 回固体イオニクス討論会, 名古屋, 2016

[3] “燃料電池カソード材料 $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ の $x \leq 0.4$ における導電率の再評価”

足立 善信, 畑田 直行, 廣田 健, 加藤 将樹, 宇田 哲也

電気化学会 83 回大会, 大阪大学, 2015

[4] “La-Ni-O 系、La-Co-O 系層状ペロブスカイトの緻密体作成および安定性”

足立 善信, 畑田 直行, 廣田 健, 加藤 将樹, 宇田 哲也

第 41 回固体イオニクス討論会, 北海道, 2015

[5] “ $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の導電率測定、及び導電率緩和法による酸化物イオンの拡散係数と酸素の表面交換反応係数の評価”

足立 善信, 畑田 直行, 宇田 哲也

電気化学会 82 回大会, 横浜国立大学, 2014

[6] “ランタンポリリン酸塩の水和・プロトン伝導特性”

足立 善信, 畑田 直行, 宇田 哲也

電気化学会 81 回大会, 関西大学, 2013

[7] “Direct Precipitation of Sr-doped LaP_3O_9 Thin Film Electrolytes for Intermediate-temperature Fuel Cells in Condensed Phosphoric Acid Solutions”

K. Takahashi, Y. Adachi, N. Hatada, T. Uda,

TMS 2014 143rd Annual Meeting & Exhibition, California USA, February 2014

[8] “La-Ni-O 系、La-Co-O 系層状ペロブスカイトの導電率、酸素の表面交換反応係数、拡散係数”

足立 善信, 畑田 直行, 宇田 哲也

第 41 回固体イオニクス討論会, 北海道, 2015

[9] “リン酸溶液中での炭素繊維上への LaP_3O_9 薄膜の析出”

高橋耕大, 足立 善信, 畑田 直行, 宇田 哲也

資源・素材学会 関西支部「第 10 回若手研究者・学生のための研究発表会」, 京都, 2013

[10] “縮合リン酸溶液中でのランタンリン酸塩の結晶成長と組成制御”

畑田 直行, 大西 崇之, 足立 善信, 野瀬 嘉太郎, 宇田 哲也

資源・素材学会 平成 25 年度春季大会, 千葉工業大学, 2012