

LaCrO₃ の熱膨張性と導電性に及ぼす Ti 置換の影響

佃 洋・井上好章・内山休男*

三菱重工業(株)技術本部長崎研究所, 851-0392 長崎市深堀町 5-717-1
*長崎大学工学部材料工学科, 852-8521 長崎市文教町 1-14Influence of Ti Substitution on the Thermal Expansion and Electrical Conductive Properties of LaCrO₃

Hiroschi TSUKUDA, Yoshiaki INOUE and Yasuo UCHIYAMA*

Nagasaki Research & Development Center, Technical Headquarter, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.,
5-717-1, Fukahori-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 851-0392

*Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521

Linear thermal expansion and electrical conductivity of titanium substituted LaCrO₃ have been studied as ceramic interconnect materials in high-temperature solid oxide fuel cells. The transition temperature from orthorhombic to rhombohedral symmetry has a tendency to increase with decreasing Ti content in the perovskites. At Ti content ≥ 0.2 , the phase transition was not observed in the temperature range from room temperature to 1273 K. Average linear thermal expansion coefficient of the Ti substituted perovskites increased with increasing Ti content and approaches that of 8 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ electrolyte. Electrical conductivity of the lanthanum chromites decreased with increasing Ti content.

[Received August 12, 2003; Accepted December 9, 2003]

Key-words: Solid oxide Fuel cell, Interconnector, LaCrO₃, Ti, Thermal expansion, Electrical conductivity, Activation energy

1. 緒 言

BaTiO₃ を代表とするペロブスカイト型化合物は、機能性セラミックスとして広く実用されており、今後更に広範な応用が期待されている。ペロブスカイト型化合物に属する LaCrO₃ は、高温の酸化・還元両雰囲気下において安定で比較的高い導電性 (1000 K において約 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) を示す¹⁾。更に、固体電解質である Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (YSZ) に近い熱膨張係数を持つことから、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell 以下 SOFC と略す) 用インターコネクター²⁾として期待されている。

LaCrO₃ 実用化上の課題の一つに、難焼結性が挙げられる。Tsukuda らは、LaCrO₃ に Ti を置換することで高温下 (約 1873 K) において蒸気圧が高い CrO₃ の生成を抑制し、大気中において焼結が促進されることを報告した³⁾。

しかし、LaCrO₃ は約 550 K に斜方晶系から菱面体晶系への相変態があり、更に、熱膨張係数が固体電解質や他の構成材料と完全に一致していないために、SOFC 用インターコネクターとして用いた場合にセルを損傷する可能性があることが指摘されている⁴⁾。また、LaCrO₃ の高温での導電性に関しては多くの研究があるが、Ti 置換の影響については Bansal らの大気中下での報告⁵⁾があるのみである。そこで、本研究では Ti 置換が LaCrO₃ の熱膨張性と導電性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

試料は、図 1 に示す酸化物混合法により調製した。出発原料は、La(OH)₃ (高純度化学工業製, 99.9%) と Cr₂O₃ (高純度化学工業製, 99.9%) ならびに TiO₂ (高純度化学工業製, 99.9%) を用いた。LaCr_{1-x}Ti_xO₃ において x が 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 となるように各原料を秤量後、ボールミルを用いて湿式混合を行った。このとき、溶媒はエタノールを用いた。乾燥後、1423 K、

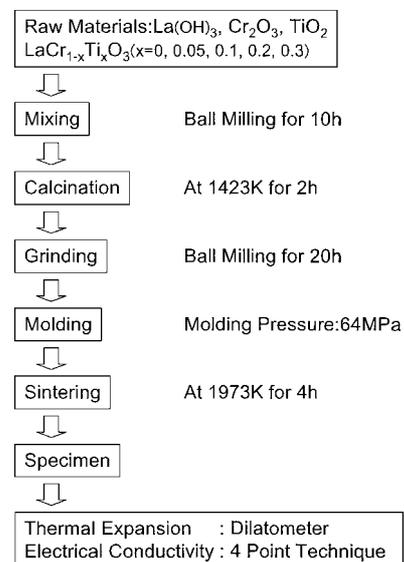


Fig. 1. Procedure for the experiment.

2 h で仮焼した。仮焼後、ボールミルにて 20 h 粉碎し、 $5 \times 4 \times 20 \text{ mm}$ の形状に 1 軸成形した。焼結は、大気中 1973 K, 4 h で行った。得られた焼結体の密度と結晶相を表 1 に示す。粉末 X 線回折測定を用いてすべての試料においてペロブスカイト相のほかに微小な La₂Zr₂O₇ が認められた。これは、混合と粉碎に使用したジルコニア製ボールから混入した ZrO₂ が、La と反応した結果と考えられる。更に、LaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃ では Ti の固溶限界を超え、微小な La₂Ti₂O₇ の回折が認められた。焼結体を用いて、熱膨張計により室温から 1273 K までの熱膨張挙動を計測

Table 1. Density and Crystal Phases of Specimens

Specimen	Density g·cm ⁻³	Crystal Phase		
		Perovskite	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Ti ₂ O ₇
LaCrO ₃	4.6	◎	△	
LaCr _{0.95} Ti _{0.05} O ₃	4.9	◎	△	
LaCr _{0.9} Ti _{0.1} O ₃	5.0	◎	△	
LaCr _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	6.0	◎	△	
LaCr _{0.7} Ti _{0.3} O ₃	6.1	◎	△	△

◎:Main Peak, △:Trace Peak

した。標準試料はAl₂O₃を用い、昇温速度は300 K·h⁻¹とした。測定雰囲気は、大気中ならびに60% H₂と40% N₂の混合ガスを50 ml·min⁻¹の速度で供給した還元雰囲気とした。還元雰囲気では、酸素分圧を調整するために、303 Kの飽和水蒸気をバブリングにより混合した。このときの酸素分圧は、1173 Kにおいて約10⁻¹⁴ Paと推定される。本計測では、同一試料について大気雰囲気下ならびに還元雰囲気下で2回の計測を行うとともに、同じ原料粉末を用いて作製した別の試料についても計測を行うことにより再現性を確かめた。その結果、いずれの雰囲気下でも再現性が得られた。

3. 熱膨張挙動に及ぼすTi置換の影響

3.1 相転移温度の変化

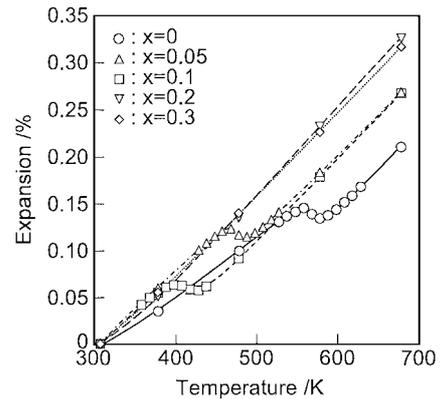
測定した雰囲気におけるLaCr_{1-x}Ti_xO₃の熱膨張挙動を図2に示す。図2より、Ti置換量が増加するといずれの雰囲気下でも相変態温度が低下し、Ti置換量x=0.2以上では相変態が観察されなくなる。これは、相変態温度が室温以下に低下したためと考えられる。図3にTi置換量と相変態温度の関係を示すが、Ti置換量が増加すると直線的に相変態温度は低下する。相変態開始温度をTi置換量x=0.2まで外挿すると、相変態開始温度は約220 Kと推定される。また、図3では計測雰囲気毎に相変態温度の変化を示しているが、相変態開始温度・終了温度ともに雰囲気の影響は少ない。

相変態挙動は、温度に対する結晶の安定性が影響すると考えられる。Hieiらは、結晶安定性の指標としてトレランスファクターに注目し、定性的に相変態挙動との関係を議論した⁶⁾。そこで、文献値^{7)~10)}と本研究において得た値からトレランスファクターと相変態温度の変化の関係を検討し、図4に結果を示す。図4は、LaCrO₃のLa又はCrの10%を他の陽イオン(X=Mg, Ca, Sr, Cr, Co, Ni, Ti, Cu, Zn)に置換した場合について示した。トレランスファクターは(1)式と表2に示すイオン半径と価数¹¹⁾を用いて算出した。ここで、陽イオンを置換した場合は、相加平均したイオン半径を用いた。相変態温度の変化は、相変態開始温度について陽イオンを置換した際に発生する変化を、開始温度が上昇する場合を正として表記した。

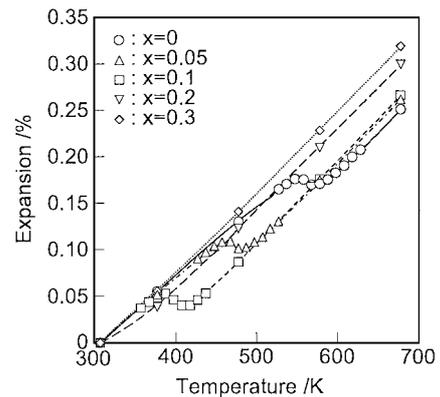
$$t = \left[\frac{R_a + R_o}{\sqrt{2}(R_b + R_o)} \right] \quad (1)$$

ここで、tはトレランスファクターを示し、R_a・R_b・R_oはそれぞれLaCrO₃のLaの位置に入るイオン・Crの位置に入るイオン・酸素イオンのイオン半径を示す。

図4より、トレランスファクターが1に近づくに従い、相変態温度が低下することが分かる。これは、トレランスファクターが1に近づくことで、結晶歪みが小さくなって、結晶の安定度が向上し高温相である菱面体系の安定領域が広がったこと



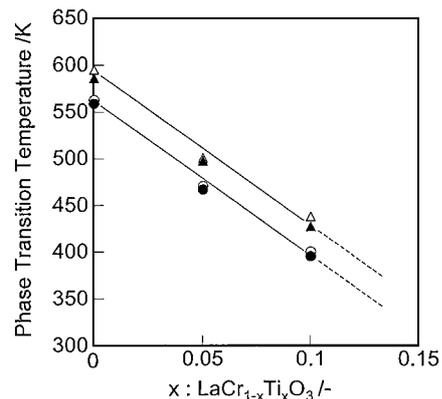
(a) in Air



(b) in Reducing Atmosphere

Fig. 2. Thermal expansion of LaCr_{1-x}Ti_xO₃ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) in various atmospheres.

○:Initial Temperature in Air
△:Final Temperature in Air
●:Initial Temperature in a Reducing Atmosphere
▲:Final Temperature in a Reducing Atmosphere

Fig. 3. Phase transition temperature of LaCr_{1-x}Ti_xO₃ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) in various atmospheres.

を示すと考えられる。図4中の直線は、最小二乗法による近似線を示す。その相関係数は0.8とこの数値は大きな数値ではなく、相関性を低下させる因子が存在すると思われる。この阻害因子については現状知見がなく、更に検討が必要である。また、図4より室温以下に相変態温度を低下させるには、トレランスファクターが0.975以上でなければならず、これを満たす

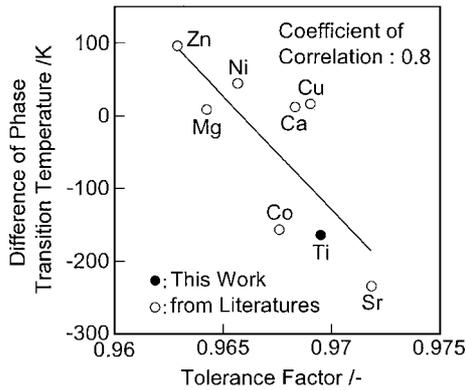


Fig. 4. Relationship between difference of phase transition temperature and tolerance factor of various substituted ions in $\text{LaCr}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_3$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{Zn}$).

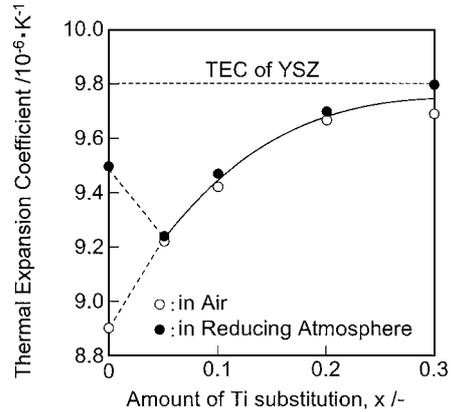


Fig. 5. Thermal expansion coefficient of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) in various atmospheres (temperature range: 673 K–1273 K).

Table 2. Valence Number and Ionic Crystal Radii for Tolerance Factor Calculation

	Valence Number	Ion Radius (nm)
O	-2	0.140
La	+3	0.136
Cr	+3	0.062
Ti	+4	0.061
Co	+2	0.065
Ni	+2	0.069
Mg	+2	0.072
Zn	+2	0.075
Ca	+2	0.134
Sr	+2	0.144
Cu	+2	0.073

Jia, Y. Q., J. Solid. State. Chem., Vol. 95, pp. 184-187 (1991)

置換元素として Al 等が挙げられる。

3.2 熱膨張係数の変化

図 2 では、Ti 無置換の LaCrO_3 の熱膨張曲線は計測雰囲気が変わると傾きが変化しており、計測雰囲気が熱膨張挙動に影響することが分かる。斜方晶系から菱面体系への相変態温度以上である 673 K から 1273 K の平均熱膨張係数と、Ti 置換量の関係を図 5 に示す。図 5 は、雰囲気の違いによる影響も同時に示している。図 5 より、Ti 無置換の LaCrO_3 は大気中の平均熱膨張率と比較して還元雰囲気での値が大きくなっている。複数回の計測、ならびに試料を変更した計測においても同様の数値が計測された。この現象は、従来データと異なる⁶⁾が、本実験で用いた試料で含有される $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の影響を受けた可能性がある。しかし、Ti 置換量 0.05 以上では、大気中と還元雰囲気中の平均熱膨張係数はほぼ一致しており、Ti 置換により、雰囲気に対する安定性が向上する。また、Ti 置換量を増加すると平均熱膨張係数は大きくなり、Ti 置換量 0.2 以上で一定値に近付き、8 mol% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (平均熱膨張係数: $9.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) と同等の値となる。SOFC 用インターコネクターへの適用を想定すると、固体電解質として用いられる安定化 ZrO_2 に熱膨張係数が近付くことは、昇降温を繰り返した場合に発生する応力が低下し、燃料電池損傷の可能性が減少すると考えられる。

Ti 置換量の増加により、平均熱膨張係数が大きくなること

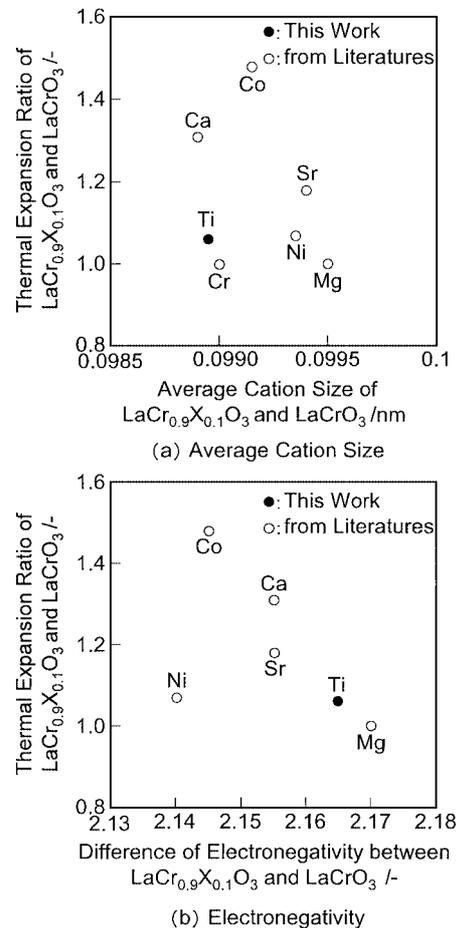


Fig. 6. Relationship between thermal expansion ratio and various parameters of $\text{LaCr}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_3$ and LaCrO_3 ($X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}$).

明らかとなったが、熱膨張係数の支配因子として二つの仮説が提案されている。一つは、構成する陽イオンの半径に依存するとした仮説⁶⁾であり、他は構成陽イオンと陰イオンとの電気陰性度差が支配因子とした仮説¹⁰⁾である。図 6 にそれぞれの仮説に基づく文献に示された陽イオンを置換した材料と無置換材料

の熱膨張^{7)~9)}の比率と本研究において得られたTi置換材料と無置換材料の熱膨張の比率との関係を示す。図6において、陽イオンの置換量は0.1とし、陽イオンのイオン半径と電気陰性度¹³⁾はそれぞれの数値を相加平均して求めた。また、熱膨張挙動はLaCrO₃の平均熱膨張係数に対する陽イオンを置換した際の平均熱膨張係数の比としている。図6より、平均熱膨張係数比の陽イオン半径に対する依存性はHieiらも示しているように認められない¹⁴⁾。しかし、電気陰性度差については、Niを除き電気陰性度差が大きくなると平均熱膨張係数比が小さくなることから分かる。これは、電気陰性度差が大きくなると結晶の凝集エネルギーが大きくなり、平均熱膨張係数が小さくなるとした仮説を検証しているものと考えられる。また、Niが電気陰性度差と平均熱膨張係数比の関係から外れる原因は今後検討が必要である。

4. 導電性に及ぼすTi置換の影響

4.1 導電率の温度依存性

直流4端子法で求めた導電率の温度依存性を図7に、また1173 Kでの導電率を図8に示す。温度依存性は、Webberらが示した(2)式のスモールポーラロンによるホッピング導電機構により整理した¹²⁾。

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 σ は導電率を、 E は活性化エネルギーを、 A は比例定数をそれぞれ示す。

図7より、大気中での導電率の温度依存性は、Ti置換量にかかわらず(2)式に関してほぼ直線を示し、スモールポーラロンによる導電機構が成立しているものと考えられる。図8より、導電率はTi置換量が増加するのに従って低下し、置換量 $x=0.2$ 以上ではほぼ一定となる。

LaCrO₃において、スモールポーラロンによる導電機構が成立するには、Cr⁴⁺が存在する必要があるが、HowngとThornはX-ray photoelectron spectroscopyのデータを解析し、LaCrO₃中にCr⁴⁺が存在すると結論付けている¹⁵⁾。更にTripathiらも導電率やゼーベック係数等の計測から、LaCrO₃中にCr⁴⁺が存在するとしている¹⁾。したがって、図8における導電率の変化は、+4価のTiをCr位置に置換することで、Cr⁴⁺の生成量が減少しキャリアに関するスモールポーラロンの生成が抑制されたためと定性的に説明される。しかし、LaCrO₃は雰囲気に対して安定で、重量の変化がないことから、Crの価数変化の原因となる酸素量の変化がないことが知られている。Bansalらは、Srを置換した試料のLa_{1-x}Sr_xCrO₃中のキャリア濃度を計測し、La_{0.95}Sr_{0.05}CrO₃はLaCrO₃の約100倍であることを示している¹⁶⁾。したがって、LaCrO₃に生成するCr⁴⁺は極めて微量で酸素量に影響を与えず、Ti置換によりこの微量のCr⁴⁺をCr³⁺に還元していると考えられる。

大気中の挙動に対して、図7から還元雰囲気での導電性は大きく低下し、その温度依存性はTi置換量0.05と0.1で(2)式で整理した場合に直線を示さなくなり、導電機構が変化していると考えられる。還元雰囲気における導電率の低下は、Cr⁴⁺の生成が抑制されることで説明される。また、Ti置換量を更に増加すると、導電率が向上し大気中での導電率に近付くとともに(2)式における直線性を回復する。しかし、Ti置換により導電率が低下しており、SOFC用インターコネクタへの適用を考えると薄肉化などの形状的な工夫や、導電率の向上を目指した他の陽イオンの複合置換が必要と考えられる。また、Ti置換量

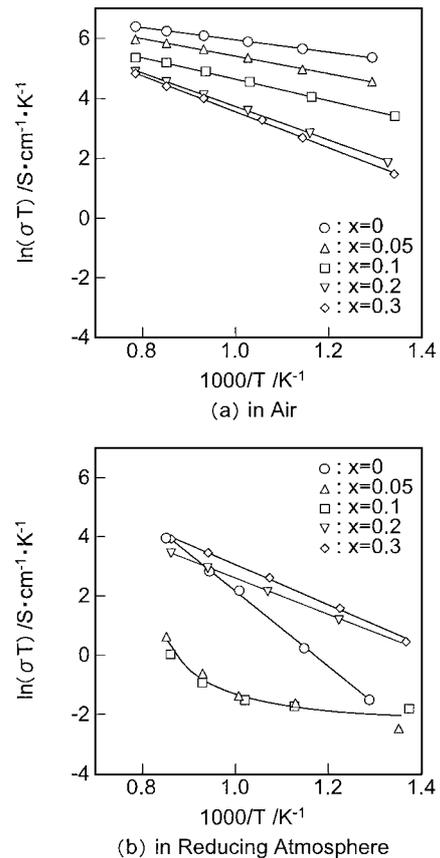


Fig. 7. Arrhenius plot of σT for LaCr_{1-x}Ti_xO₃ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) in various atmospheres.

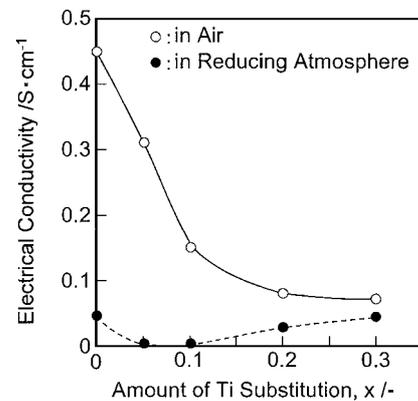


Fig. 8. Electrical conductivity of LaCr_{1-x}Ti_xO₃ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) in various atmospheres at 1173 K.

$x=0.2$ もしくは $x=0.3$ の試料において、酸素分圧が変化すると導電機構が変化している可能性があり、本研究での計測酸素分圧の中間的な領域で、導電性が低下する可能性があり注意が必要である。

4.2 導電率活性化エネルギーのTi置換量依存性

(2)式における導電率の活性化エネルギーと、陽イオン置換量の関係を文献値とともに図9に示す^{17)~20)}。Tiを除き、置換により導電率は向上することが報告されている^{17)~20)}。大気中での導電率の活性化エネルギーは、CaとSrならびにCu置換において低下する。また、TiとCo置換では、活性化エネル

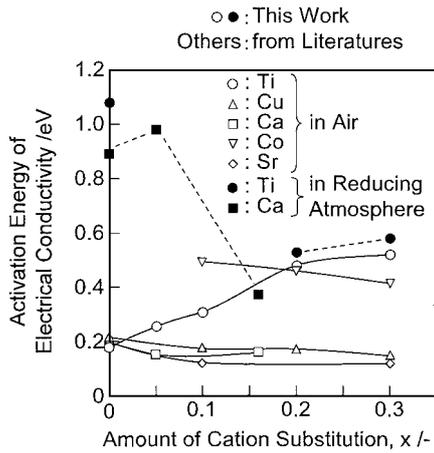


Fig. 9. Relationship between amount of cation substitution and activation energy of electrical conductivity of $\text{LaCr}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_3$ ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Cu}$).

ギーは陽イオン無置換の LaCrO_3 に比較して大きくなる。還元雰囲気下での報告は少ないが、同様に大気中での導電率の活性化エネルギーに比較して、Ca 及び Ti の置換で活性化エネルギーは増大する。

活性化エネルギーは、キャリアの移動のしやすさを表すと考えられ、導電率の向上する Ca と Sr ならびに Cu 置換での活性化エネルギーの低下は、キャリアが格子点への束縛から逃れやすいことを意味していると考えられる。逆に、同様に導電率が向上し活性化エネルギーが増大する Co 置換ではキャリアが格子点へ強く束縛されていることを示唆していると考えられる。また、Co 置換の場合では、電荷補償によるキャリア濃度の上昇によりキャリア間の相互作用やキャリアと Co との相互作用によるキャリア移動の方が影響を受けることが活性化エネルギー増大の原因と考えられる。

Ti 置換の場合には、Ti 価数が重要となるが、Hiei らは、 LaCrO_3 系セラミックス中に Ti を置換した際に、 Cr^{4+} は Ti^{4+} より還元されやすいことを示している⁶⁾。更に、Callister らは Cr_2O_3 に Ti を置換した場合、 Ti^{4+} が Cr^{3+} と置換する可能性について示している²¹⁾。このことから、導電率の低下と活性化エネルギーの上昇を示した Ti 置換試料は、 Ti^{4+} の導入により Cr^{4+} の生成が抑制され、キャリア生成に必要なエネルギーが新たに必要になったことが考えられ、更に格子点への強い束縛が考えられる。

これに対して、還元雰囲気下での活性化エネルギーは置換量 $x = 0.2$ から $x = 0.3$ でわずかに増えるが、 Cr^{3+} から Cr^{4+} への変化が抑制されることから、Ti 置換の場合と同様にキャリア生成に必要なエネルギーが新たに必要になったことと、酸素欠陥の生成で結晶構造に歪が発生し格子点への束縛が変化したこと等が考えられる。

5. 結 言

SOFC 用インターコネクターとして実用化が期待される LaCrO_3 に、Ti を置換し熱膨張特性ならび導電率に及ぼす影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) 斜方晶系から菱面体系への変態温度は、Ti 置換量 $x = 0.2$ 以上で約 220 K に低下すると推定され、室温では観察されなくなる。

(2) トレランスファクターが大きくなると、相変態温度は

低下する傾向が認められ、例えば Al の 10 mol% 以上の置換により室温以下に低下できることが予想される。

(3) Ti 置換量が増加するに従い、平均熱膨張係数は大きくなり、置換量 $x = 0.2$ 以上ではほぼ安定するとともに、SOFC 用電解質の安定化 ZrO_2 の平均線膨張係数に近づく。

(4) Ti を置換した LaCrO_3 はスモールポーラロンによるホッピング導電機構と推定され、置換量の増加に従い導電性は低下するとともに活性化エネルギーは上昇する。これは、キャリア生成に必要なエネルギーが新たに必要になったことと、格子点への強い束縛が原因と考えられる。

したがって、SOFC 用インターコネクターへの適用を考えると、Ti 置換量 $x = 0.2$ 以上で相変態が抑制され、熱膨張係数が電解質のそれに近付き、セル損傷の可能性は低下できる。導電性も雰囲気によらず安定するが、導電率は低下するので、薄膜化等で電気抵抗を低減する必要がある。また、導電率向上の効果が報告されている Ca や Sr 等を同時に添加することも考えられるが、熱膨張挙動や電気的特性への影響を検討する必要がある。

References

- 1) Tripathi, A. K. and Lal, H. B., *J. Mater. Sci.*, Vol. 16, pp. 1994-1998 (1981).
- 2) Dokiya, M., *Fine Ceramics*, Vol. 11, pp. 21-27 (1990) [in Japanese].
- 3) Tsukuda, H. and Inoue, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 109, pp. 777-781 (2001) [in Japanese].
- 4) Yasuda, I. and Hishinuma, M., Ex. Abst. 5th Symp. SOFC Soc. of Japan (1996) pp. 129-136 [in Japanese].
- 5) Bansal, K. P., Kumari, S., Das, B. K. and Jain, G. C., *J. Mater. Sci.*, Vol. 16, pp. 1994-1998 (1981).
- 6) Hiei, Y., Mori, M., Yamamoto, T. and Itoh, H., *Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka Research Laboratory Rep.*, No. W98023, pp. 1-12 (1999) [in Japanese].
- 7) Gilbu, B. and Kjekshus, A., *Acta Chem. Scand.*, Vol. 48, pp. 37-45 (1994).
- 8) Hofer, H. E. and Kock, W. F., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, pp. 2889-2894 (1993).
- 9) Mori, M., Yamamoto, T., Itoh, H. and Watanabe, T., *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 2423-2431 (1997).
- 10) Hayashi, S., Fukaya, K., Kajima, H. and Saito, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 101, pp. 1409-1414 (2001) [in Japanese].
- 11) Jia, Y. Q., *J. Solid State Chem.*, Vol. 95, pp. 184-187 (1991).
- 12) Webber, W. J., Griffin, C. W. and Bates, J. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, pp. 265-270 (1987).
- 13) Pauling, L., "The Nature of The Chemical Bond, Third Edition," Cornell University Press, Ithaca, New York (1960) pp. 79-83.
- 14) Hiei, Y., Mori, M., Yamamoto, T. and Itoh, H., *Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka Research Laboratory Rep.*, No. W97003, pp. 1-14 (1997) [in Japanese].
- 15) Howng, W. Y. and Thorn, R. J., *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol. 41, pp. 75-81 (1980).
- 16) Bansal, K. P., Kumari, S., Das, B. K. and Jain, G. C., *J. Mater. Sci.*, Vol. 18, pp. 2095-2100 (1983).
- 17) Song, S. T., Pan, H. Y., Wang, Z. and Yang, B., *Ceram. Int.*, Vol. 10, pp. 143-146 (1984).
- 18) Karim, D. P. and Aldred, A. T., *Phys. Rev. B.*, Vol. 20, pp. 2255-2263 (1979).
- 19) Hiraki, Y. and Kubota, K., *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, pp. 3051-3056 (1988).
- 20) Koc, R. and Anderson, H. U., *J. Mater. Sci.*, Vol. 27, pp. 5477-5482 (1992).
- 21) Callister, W. D., Johnson, M. L. and Cutler, I. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 62, pp. 208-211 (1979).