

LaCrO₃ の焼結挙動に及ぼす Ti 置換と雰囲気の影響

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 1-14Effect of Ti Substitution and Atmosphere on Sintering 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

In order to improve the sinterability of LaCrO₃, which is one of candidate materials for interconnector of Solid Oxide Fuel Cell, the effect of sintering in reducing atmosphere and Ti substitution of Cr on the sinterability was investigated. Judging from the sintering temperature dependence of density, both of sintering in reducing atmosphere and Ti substitution of Cr improved the sinterability of LaCrO₃. Compared with the sample sintered in air, sinterability of the samples sintered in reducing atmosphere was most promoted in a case of small amount of Ti substitution. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the surface of the sample revealed an existence of Cr⁶⁺ ion in LaCrO₃ sintered in air. On the contrary, Cr⁶⁺ ion was not obviously observed in LaCrO₃ sintered in reducing atmosphere as well as LaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃ sintered in air and in reducing atmosphere. Therefore, Ti substitution of Cr and sintering in reducing atmosphere have the same effect on suppression of CrO₃ generation, which is harmful for sintering of LaCrO₃. Microstructure observation revealed that grain growth of LaCrO₃ sintered in air was pronounced, while that of LaCrO₃ sintered in reducing atmosphere and LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ sintered in air was negligible. Activation energy for shrinkage of LaCrO₃ and LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ sintered in reducing atmosphere was 262 kJ·mol⁻¹ and 153 kJ·mol⁻¹, while that of LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ sintered in air was greater than those of LaCrO₃ and LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ sintered in reducing atmosphere. The effect of Ti substitution on sintering of LaCrO₃ should be different in rate controlling process from the effect of sintering under reducing atmosphere.

[Received June 7, 2004; Accepted February 17, 2005]

Key-words: Solid oxide fuel cell, Interconnector, LaCrO₃, Ti, Reducing atmosphere, Density, Sinterability, Microstructure, XPS, Isothermal shrinkage

1. 緒 言

LaCrO₃は高温の酸化・還元雰囲気において安定であり、また比較的高い導電率を有し(1000 Kにおいて約10⁻² S·cm⁻¹), 更に固体電解質の完全安定化 ZrO₂ (平均熱膨張係数: 9.8 × 10⁻⁶ K⁻¹) に近い線膨張係数であることから、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) 用インターコネクタ材料として期待されている。しかし、Cr を含有する酸化物に共通した難焼結性が実用化の課題の一つとなっている。LaCrO₃ の難焼結性は、高温 (1673 K 以上) において蒸気圧の高い CrO₃ が生成し、焼結温度以下で気化-凝縮機構により LaCrO₃ 粒子が粗大化して粉体活性が低下するとともに、物質移動機構が気化-凝縮等の緻密化を生じさせにくいものであるためと説明されている¹⁾。

LaCrO₃ の緻密化には多くの研究があり、Pechini 法をはじめとする原料粉体調製法の検討²⁾ や Ca 等の昇温過程で液相を生じる添加物の検討^{3,4)} が行われている。また、Cr を含有する酸化物の焼結現象が酸素分圧の影響を受けることから、LaCrO₃ においても Cr(S) と Cr₂O₃(S) が平衡である酸素活量の条件下で焼結すると最も緻密化が進行することが報告されている⁵⁾。これは、焼結時の酸素分圧を下げることで、蒸気圧の高い CrO₃ の生成を抑制し、気化-凝縮機構での粒子の粗大化が抑制されるためと説明されている。しかし、LaCrO₃ の緻密化への取り組みは多いにもかかわらず、焼結機構は十分に解明されておらず、そのため添加物が焼結現象に及ぼす効果の体系化も十

分ではない。著者らは、Cr₂O₃⁶⁾ や Cr₂O₃-Al₂O₃⁷⁾ の緻密化に有効性が報告されている Ti に着目した研究を行い、Ti 置換により LaCrO₃ の緻密化が促進されることを報告する⁸⁾ とともに、Ti 置換が LaCrO₃ の熱膨張挙動と導電性に及ぼす効果を調査し、LaCrO₃ を SOFC に適用した場合の有効性を示した⁹⁾。本報告では、LaCrO₃ の焼結性をさらに向上させるために、Ti 置換と還元雰囲気下での焼結を同時に行い、相互の効果について検討した。

2. 実験方法

実験方法を図 1 に示す。試料は、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 10 h 行った。このとき、溶媒にはエタノールを用いた。混合粉末を乾燥後、大気中 1423 K で 2 h の条件で仮焼して、ペロブスカイト相を合成した。合成粉体について粉末 X 線回折法により結晶相を同定した。仮焼後の粉末をボールミルにて 20 h 粉碎し、5 × 4 × 20 mm の形状に 64 MPa で一軸成形し、1673 K から 1973 K で 4 h の条件で焼結した。焼結は、60% H₂ と 40% N₂ の混合ガスを 50 ml·min⁻¹ の速度で供給し、303 K の飽和水蒸気をバブリングすることにより酸素分圧を調整した雰囲気下で行った。このときの酸素分圧は、1673 K において約

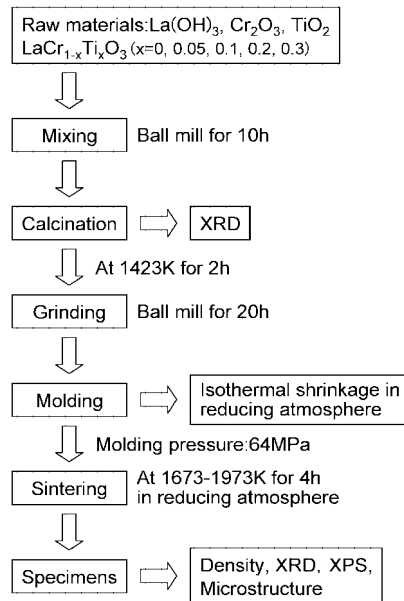


Fig. 1. Procedure for the preparation of specimens.

10^{-7} Pa と推定される。焼結体の寸法と質量を計測し、密度を求めた。焼結温度1973 Kの試料について粉末X線回折法により構成結晶相を同定した。焼結体微構造の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、1873 Kで4 hの条件で焼結した試料を用いて、焼結時の重量変化を計測した。重量変化は、400 Kで5 h保持した成形体の重量を計測後、所定の温度と時間で保持し、降温後重量を再度計測して得た。LaCrO₃とLaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃について、等温収縮挙動を1623 Kから1773 Kの温度範囲で熱膨張計を用いて測定した。還元雰囲気下1873 Kで焼結したLaCrO₃ならびにLaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃の焼結体表面をX線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, 以後XPSと略す) を用いて、Crの価数変化を観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 合成粉体の構成結晶相

LaCrO₃とLaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ならびにLaCr_{0.9}Ti_{0.1}O₃の合成粉体粉末X線回折法の計測結果を図2に示す。LaCrO₃とLaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ではペロブスカイト単相が確認されたが、LaCr_{0.9}Ti_{0.1}O₃では第2相としてLa₂Ti₂O₇が存在した。このことから、LaCr_{1-x}Ti_xO₃の $x \geq 0.1$ の領域では、本研究の仮焼条件である1423 Kの2 h保持では、Tiがペロブスカイト相中に固溶されず、低温で安定なLa₂Ti₂O₇が第2相として存在すると考えられる。

3.2 焼結体の密度変化と結晶相

焼結体の密度変化を、大気中焼成の密度変化と併せて図3に示す。大気中で焼結した試料の密度に比較して、還元雰囲気中で焼結した試料の密度は低温から高く、低温での緻密化が促進されている。また、大気中では緻密化が進む1873 K以上の焼結温度でLaCr_{1-x}Ti_xO₃の $x=0.2, 0.3$ において最大の密度を示したのに対し、還元雰囲気では $x=0.05, 0.1$ の組成で焼結温度1773 K以上において高い密度を示した。逆に $x=0.2, 0.3$ の組成ではむしろ密度が低下し、Ti無置換のLaCrO₃より低い値を示した。したがって、還元雰囲気とTi置換はそれぞれ独立に焼結を促進するが、Ti置換した試料を還元雰囲気下で焼結した場合にはTi置換量が少ない ($x=0.05, 0.1$) 領域で最も焼結が

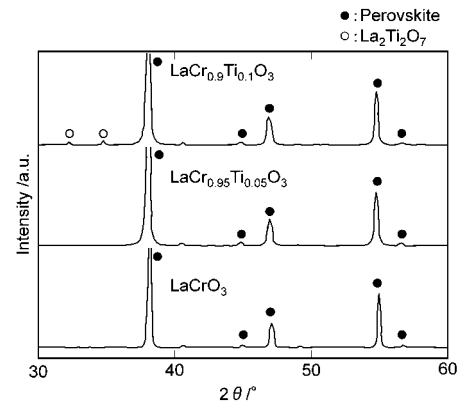
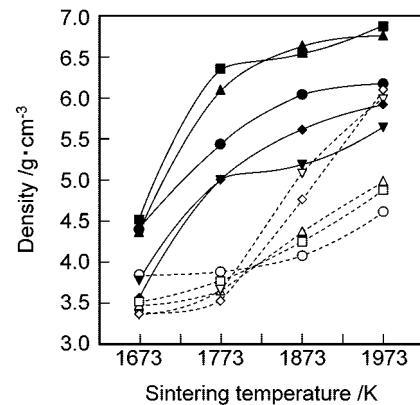


Fig. 2. XRD patterns of powder synthesized at 1423 K for 2 h.

- : LaCrO₃(Air)
- : LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃(Air)
- △: LaCr_{0.9}Ti_{0.1}O₃(Air)
- ▽: LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃(Air)
- ◇: LaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃(Air)
- : LaCrO₃
- : LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃
- ▲: LaCr_{0.9}Ti_{0.1}O₃
- ▼: LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃
- ◆: LaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃

Fig. 3. Relationship between density of LaCr_{1-x}Ti_xO₃ and sintering temperature in air and in reducing atmosphere ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$).

促進される。

1973 Kで焼結した試料の構成結晶相を図4に示す。主たる結晶相はペロブスカイト相であるが、大気中で焼結したLaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃は高温型の菱面体晶系であり、大気中で焼結したLaCrO₃と還元雰囲気中で焼結したLaCrO₃ならびにLaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃は低温型の斜方晶系である。焼結雰囲気が、相変態現象に影響している可能性があり今後検討が必要であると考えられる。また、すべての試料でLa₂Zr₂O₇が同定された。La₂Zr₂O₇のZrは、粉碎に用いたジルコニアボールから混入したものである。また、La₂Ti₂O₇が大気中焼成したLaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃において観察された。還元雰囲気中において焼成した試料では観察されておらず、La₂Ti₂O₇が本雰囲気において不安定である可能性がある。

3.3 焼結体表面におけるCr価数の変化

LaCrO₃とLaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃焼結体表面でのCrの価数について、XPSを用いて計測し図5に示す。図5より、大気中で焼成したLaCrO₃ではCr⁶⁺を観察することができる。これに対して、還元雰囲気中で焼結したLaCrO₃と還元雰囲気ならびに大気中で焼結したLaCr_{0.7}Ti_{0.3}O₃ではCr⁶⁺の明瞭なピークを観

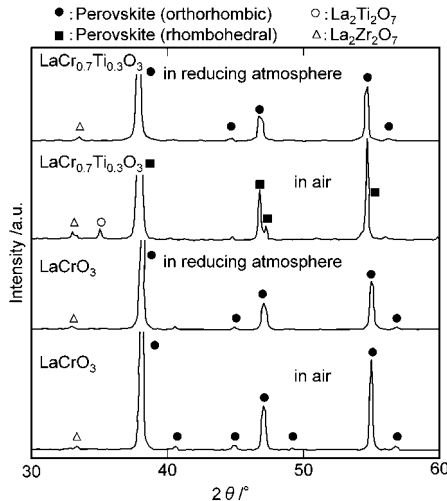


Fig. 4. XRD patterns of LaCrO_3 and $\text{LaCr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ sintered at 1973 K for 4 h in air and in reducing atmosphere.

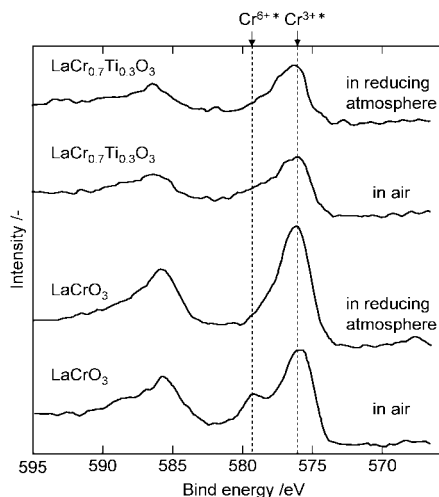


Fig. 5. XPS patterns of LaCrO_3 and $\text{LaCr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ specimen's surface sintered at 1973 K in air and in reducing atmosphere.¹⁰⁾

察することができず、 Cr^{6+} の生成が抑制されていると考えられる。これは、大気中では LaCrO_3 中のCrが高温において酸化し、3価から6価に変わり蒸気圧の高い CrO_3 が生成するが、 Ti^{4+} を置換することならびに酸素分圧を下げることで、Crの酸化が抑制されることを示している。すなわち、低酸素分圧下で焼結することと、CrをTiで置換することは、 LaCrO_3 中Crの酸化抑制に関して同じ効果を持つと考えられる。酸素分圧を低下させることは、 LaCrO_3 中のCrの酸化を抑制することは明白である。これに対して、Callisterら⁶⁾は Cr_2O_3 中にTiを添加した場合に Ti^{4+} は Cr^{3+} の位置に置換するとしてしたが、 LaCrO_3 においても同様に Ti^{4+} は Cr^{3+} の位置に置換すると考えられる。この場合には、 Cr^{3+} は酸素分圧が高くなっても、 Ti^{4+} の存在により高い価数に酸化するためにより多くのエネルギーが必要となると推定される。この結果、酸素分圧を低下させることとTiを置換することが、 Cr^{6+} の生成を抑制することに関し同じ効果を示したと考えられる。

3.4 微構造の変化

還元雰囲気下での焼結で密度が最も大きくなった $\text{LaCr}_{0.95}$

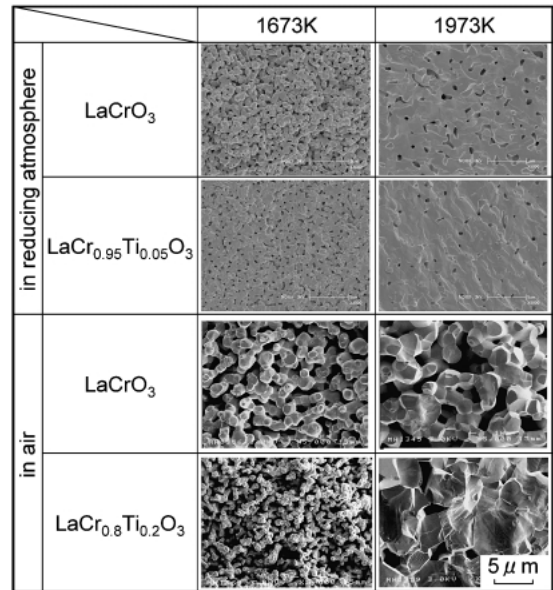


Fig. 6. Microstructures of LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ and $\text{LaCr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ sintered at 1673 K and 1973 K in air and in reducing atmosphere.

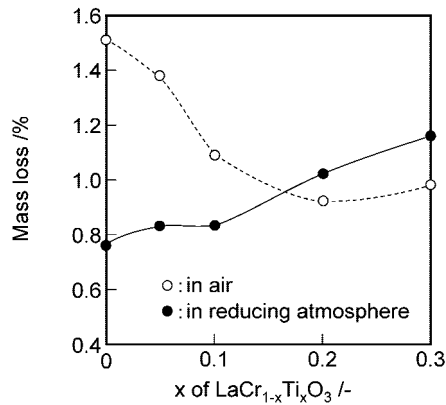
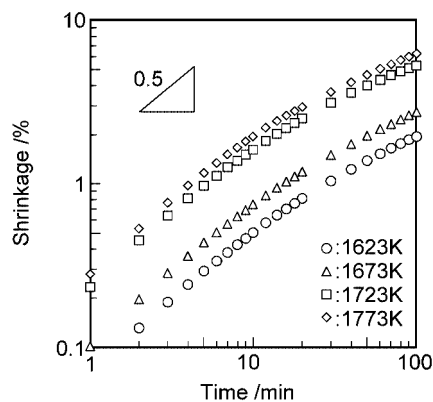
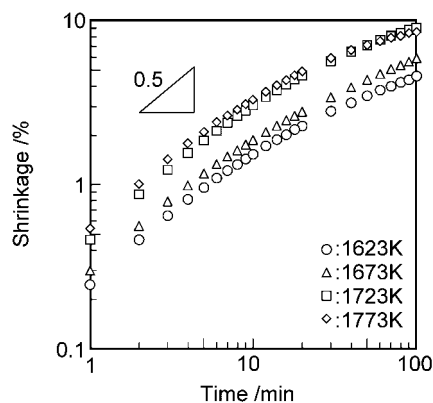
$\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ ならびにTi無置換の LaCrO_3 の微構造を図6に示す。比較のため、大気中焼結した LaCrO_3 と $\text{LaCr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ の微構造を併せて図6に示す。1673 Kにおいて、大気中で焼結した $\text{LaCr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ は LaCrO_3 に比較して粗粒化が抑制されている。更に、還元雰囲気中で焼結した LaCrO_3 と $\text{LaCr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ は、大気中焼結の LaCrO_3 に対して粗粒化が抑制されたのみならず、ネックが成長し緻密化が進行している。これらの焼結体で観察された粗粒化の抑制は、図5で示された Cr^{6+} の生成抑制により、粗粒化の原因である気化-凝縮機構が抑制されたためと考えられる。更に、焼結温度1973 Kの焼結体では、大気中焼結体に比較して還元雰囲気中焼結体は緻密化が進行し気孔も小さくなっている。

3.5 焼結時の重量変化

還元雰囲気下での焼結では、気化-凝縮機構の原因となる CrO_3 の生成が抑制されると予想されることから、重量減少が還元雰囲気下での焼結では大気中焼結に比較して低減すると考えられる。図7に1873 Kでの焼結時の重量変化を示す。図7より、Ti無置換の LaCrO_3 では、予測されたように還元雰囲気下では重量減少が低減されることが分かる。しかし、大気中では $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ でのTi置換量を増やすと、重量減少が小さくなるのに対して、還元雰囲気では逆にTi置換量が増加するに従い、重量減少が大きくなる傾向が認められる。図3に示す密度と焼結温度の関係において、還元雰囲気下で焼結した試料は $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ でのTi置換量が0.05もしくは0.1で最大密度を示し、Ti置換量が増加すると密度が低下する。この密度の低下と焼結時の重量減少量は相関がある可能性があるが、還元雰囲気下でTi置換量の増加によりどの構成元素が揮発しているか不明であり、更に詳細な解析が必要である。

3.6 等温収縮挙動と焼結の活性化エネルギー

LaCrO_3 と $\text{LaCr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ の等温収縮挙動を、図8と図9にそれぞれ示す。図8と図9の等温収縮挙動において傾きは、短時間側ではほぼ0.5であり、主として体積拡散機構による物質移動が生じていると考えられる¹¹⁾。初期焼結では、経験的に以下

Fig. 7. Mass loss of LaCr_{1-x}Ti_xO₃ during sintering at 1873 K for 4 h.Fig. 8. Isothermal shrinkage behavior of LaCrO₃ in reducing atmosphere.Fig. 9. Isothermal shrinkage behavior of LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ in reducing atmosphere.

の関係が成立する¹²⁾.

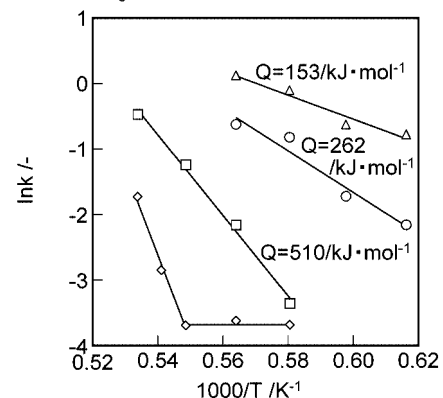
$$\Delta L/L_0 = Kt^n \quad (1)$$

$\Delta L/L_0$: 収縮率, K : 温度依存比例定数, t : 保持時間, n : 0.4 ~ 0.5の指数

また, (1)式が成立する範囲において, K は以下の式に従う.

$$K = K' \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

○: LaCrO₃ in reducing atmosphere
 △: LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ in reducing atmosphere
 □: LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ in air
 ◇: LaCrO₃ in air

Fig. 10. Arrhenius plot for the rate constant of sintering shrinkage of LaCrO₃, LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ and LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ in air and reducing atmosphere. Q and K mean activation energy and rate constant.

Q : 焼結の活性化エネルギー, R : 気体定数

温度依存比例定数 K と温度の関係を図10に示す. 図10は, LaCrO₃ と LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ の大気中における, 等温収縮挙動から求めた温度依存比例定数 K と温度の関係も併せて示す. 図9において, 大気中で焼結した LaCrO₃ の温度依存比例定数 K と温度の関係では, 他の計測と異なり屈曲点が存在したため, 本論文では測定温度域での活性化エネルギー評価を行わなかった. これに対して, 還元雰囲気下で焼結した LaCrO₃ では, 屈曲点は観察されず, 活性化エネルギーは262 kJ·mol⁻¹であった. また, 還元雰囲気で焼結した LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ は, もっとも小さな活性化エネルギーを示し, その値は153 kJ·mol⁻¹であった. いずれも, 大気中で焼結した LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ の活性化エネルギーである510 kJ·mol⁻¹より小さな値を示した. 小さな活性化エネルギーは, 焼結の律速過程に必要なエネルギーが低いことを意味し, 低温から焼結が進行しやすいと考えられ, この結果は図2で示した焼結挙動に合致する. また, 活性化エネルギーが異なることは, 律速となる素反応が変化していることを意味しており, 還元雰囲気での焼結, さらに Ti 置換で律速反応が変化していると考えられる. したがって, 還元雰囲気と Ti 置換は CrO₃ 生成抑制に関しては同様の効果を持っていたが, LaCrO₃ 焼結に関し異なる効果を持っている可能性がある.

Akashi らは拡散対を用いて, 酸素分圧が高い状態で LaCrO₃ 中における La の体積拡散の活性化エネルギーを測定し, その値が482 kJ·mol⁻¹であることを示した¹³⁾. この値は, 図9中 LaCr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ の活性化エネルギーである510 kJ·mol⁻¹に近く, La の体積拡散が関与している可能性が高い. しかし, LaCrO₃ の還元雰囲気下での拡散の活性化エネルギーについては, 文献例がなく直接比較できない. 還元雰囲気で焼結した LaCrO₃ と LaCr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ の焼結の活性化エネルギーは, それぞれ262 kJ·mol⁻¹と153 kJ·mol⁻¹であり, La の体積拡散の活性化エネルギーの1/2もしくは1/3であり, La 以外の元素の拡散が律速になる可能性もある.

4. 結 言

SOFC インターコネクタ用材料として期待されている LaCrO₃ の焼結性を向上させるために, 還元雰囲気下での焼結

と Cr の Ti 置換が LaCrO_3 の焼結性に及ぼす効果を研究し、以下の結果を得た。

(1) $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ において、焼結密度の焼結温度依存性から、還元雰囲気下での焼結と Cr の Ti 置換はそれぞれ LaCrO_3 の焼結を促進した。Cr を Ti 置換した試料を還元雰囲気下で焼結した場合には、大気中焼結と比較して、Ti 置換量が少ない領域 ($x=0.05, 0.1$) で焼結が最も促進された。

(2) XPS による表面分析から、大気中で焼成した LaCrO_3 では Cr^{6+} を観察することができる。これに対して、還元雰囲気中で焼結した LaCrO_3 と還元雰囲気ならびに大気中にて焼結した $\text{LaCr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ では Cr^{6+} の明瞭なピークを観察することができなかった。それゆえに、焼結を阻害すると考えられている CrO_3 の発生の抑制に関しては、還元雰囲気下での焼結と Cr の Ti 置換は同様の効果を持つと考えられる。

(3) 微構造観察から、大気中で焼結した LaCrO_3 は粗粒化が進んだのに対して、大気中で焼結した $\text{LaCr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ は粗粒化が抑制された。還元雰囲気中で焼結した LaCrO_3 と $\text{LaCr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ は大気中焼結の LaCrO_3 に対して粗粒化が抑制され、かつ緻密化が進行した。

(4) 還元雰囲気中で焼結した LaCrO_3 と $\text{LaCr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ の収縮に対する活性化エネルギーは、それぞれ $262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。大気中焼結した $\text{LaCr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ の収縮に対する活性化エネルギーは、これらの活性化エネルギーより大きな値であった。還元雰囲気での焼結と Ti 置換が LaCrO_3 の焼結に及ぼす効果は、律速反応が異なると考えられる。

References

- 1) Tagawa, H., "Kotaisankabutsu to Chikyukankyo," Agne Shofusha (1998) pp. 206-212 [in Japanese].
- 2) Sakai, N., Kawada, T., Yokokawa, H. and Dokiya, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 101, pp. 1195-1200 (1983).
- 3) Mori, M., Asakawa, C. and Abe, T., Central Research Institute of Electric Power Industry Rep., No. W97003 (1997) [in Japanese].
- 4) Hayashi, S., Fukaya, K. and Saito, H., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 7, pp. 457-458 (1988).
- 5) Group, L. and Anderson, H. U., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 59, pp. 449-450 (1976).
- 6) Callister, W. D., Johnson, N. L., Cutler, I. B. and Ure, R. W., Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 62, pp. 208-211 (1979).
- 7) Hirata, T., Akiyama, K. and Yamamoto, H., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20, pp. 195-199 (2000).
- 8) Tsukuda, H. and Inoue, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 109, pp. 777-781 (2001).
- 9) Tsukuda, H., Inoue, Y. and Uchiyama, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 167-171 (2004).
- 10) Wichterlova, B., Krajcikova, L., Tvaruskova, Z. and Beran, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, Vol. 80, pp. 2639-2645 (1984).
- 11) Hashimoto, K. and Hamano, K., "Ceramics no Kiso," Kyoritsu Shuppan (1975) pp. 250-255 [in Japanese].
- 12) Burke, J. E., "Ceramic Fabrication Processes," Ed. by Kingery, W. D., John Wiley & Sons, New York (1958) pp. 120-131.
- 13) Akashi, T., Nanko, M., Maruyama, T., Shiraishi, Y. and Tanabe, J., Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V) (1997) pp. 1263-1272.