

学位論文題名

La(III)-Cr(VI) 混合塩からの LaCrO_3 の
合成反応および薄膜形成に関する研究

学位論文内容の要旨

ペロブスカイト型構造を持つランタンクロム複合酸化物 (LaCrO_3) は高温において化学的に安定で、かつ高い電子伝導性を示す機能性材料である。酸化性雰囲気における、その際立った熱的安定性は他の希土類複合酸化物には見られない性質であり、これまで MHD 発電用電極材料、電気炉の抵抗発熱体、各種触媒などとしての応用が検討されている。さらに、この酸化物は、高いエネルギー効率と低公害性などから実用化への研究が進められている、固体電解質燃料電池 (SOFC) のカソード電極およびセパレーターとしても有力な材料である。SOFC の電池特性を改善し、民生用としての実用化を図るためには、構成材料の高機能化およびシステムとしての高性能化が必要であり、 LaCrO_3 に関しては低温における焼結性の向上と緻密な薄膜の形成が課題とされている。本来難焼結性である LaCrO_3 の緻密性を向上させるためには、焼結促進効果を持つ異種元素による置換を行うとともに、微細で粒径のそろった一次粒子を調製することが必要である。

これまでに報告されている LaCrO_3 の合成法は、そのほとんどが出発物質として La(III) と Cr(III) の化合物を用いている。この La(III)-Cr(III) 系を用いた合成法の多くは、複合酸化物への転換温度が高いために一次粒子が大きく、また薄膜化の方法はスバタリング法などの限られた方法に限定され、薄く均質な膜を形成することが困難である。これに対し La(III)-Cr(VI) 系からの合成に関する研究例は極めて少ないが、低い温度での焼結性に優れた LaCrO_3 が、従来法よりかなり温和な条件で合成できる可能性が示唆されている。しかし、La(III)-Cr(VI) 系を用いた合成反応のプロセスについて系統的に検討した報告はほとんどなく、また、電気化学的な方法を除いてはこの系から LaCrO_3 薄膜の形成を試みた研究も見当たらない。

そこで、本研究においては La(III)-Cr(VI) 混合塩前駆体から LaCrO_3 への熱分解反応プロセスを、熱分析、X 線回折、光電子分光分析、電子スピン共鳴などの手法を用いて詳細に検討し、さらに速度論的な解析を行うことによってその反応機構を明らかにすることを目的とした。また、La(III)-Cr(VI) 系溶液からスプレーパイロリシスの手法を用いて LaCrO_3 薄膜を形成することを試み、薄膜生成に及ぼす溶液濃度、基板温度、析出時間などの諸因子の影響を検討するとともに得られた酸化物薄膜のキャラクタリゼーションを行った。

本論文は 5 章から構成されている。

第 1 章は緒言である。本章では各種ペロブスカイト型希土類複合酸化物の一般的な特性および応用例を概説し、さらに、その中で本研究で取り扱う LaCrO_3 の特徴と合成法に関する既往の報告を総括し、本研究の背景、意義および目的を述べた。

第 2 章では、La(III)-Cr(VI) 系からのランタンクロム複合酸化物の合成と熱分解過程の解析結果について述べている。まず La(III)-Cr(VI) 系溶液から調製した混合塩前駆体について、化学分析、元素分析、熱重量分析、X 線回折、赤外分光分析などによりキャラクターゼーションを行った。次にこの前駆体を種々の条件下で熱分解し、LaCrO₃ への転換反応プロセスに及ぼす前駆体の調製条件と熱分解条件の影響を検討した。La(III) と Cr(VI) とを等モル含む混合塩前駆体を熱分解すると、窒素中では 625°C、5 時間という従来に比べ温和な条件で直接 LaCrO₃ が生成するが、酸素分圧 $p_{O_2} \geq 0.10 \text{ atm}$ の雰囲気下では Cr(V) を含む LaCrO₄ が準安定相として生成することを見いだした。さらに、酸素分圧が高くなると LaCrO₃ への転換速度は減少することがわかった。雰囲気による熱分解反応の機構および速度の変化は、主に、準安定相である LaCrO₄ の分解反応が酸素分圧に依存することに起因していることを結論した。また、A サイトカルシウム置換型や B サイトマンガン置換型複合酸化物の合成反応についても同様の検討を行った結果、熱分解反応の酸素分圧依存性はクロムを多く含む複合酸化物に固有の性質であることを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で述べた LaCrO₄ 準安定相から LaCrO₃ への脱酸素・相転移反応に関する解析結果について述べている。単離した LaCrO₄ について化学分析、元素分析、光電子分光分析、電子スピン共鳴、および *ab initio* 分子軌道計算などの手法によりそのキャラクターゼーションを行うとともに、LaCrO₃ への転換反応について速度論的なモデリングを行うことにより、その酸素分圧依存性の詳細を検討した。脱酸素反応は未反応核モデルに従って 3 次元的に進行し、その律速段階は p_{O_2} の増加とともに「LaCrO₃/LaCrO₄ 界面反応過程」から「LaCrO₃ 層中を通る酸素種の拡散過程」へと移行することがわかった。また、高 p_{O_2} 下での転換反応においては、本来の脱酸素過程のほかに LaCrO₃ 生成物表面における拡散酸素種の一時吸着などの付加的な過程を経ていることが示唆された。

第 4 章では、La(III)-Cr(VI) 系溶液からスプレーパイロリシスを用いて、石英ガラス、安定化ジルコニア、ステンレス鋼などの各種基板上に LaCrO₃ および置換型複合酸化物の薄膜の形成を試みた結果を述べている。溶液濃度、基板温度、析出時間など前駆体皮膜の形成条件が酸化物薄膜の構造、形態および性質に与える影響を明らかにした。この方法を用いると溶液組成を変化させることによって膜組成を容易に制御することができ、複雑な組成を持つ複合酸化物薄膜を形成する上でこの方法が極めて有用であることを示した。また、この方法を用いて複合酸化物薄膜を被覆したステンレス鋼について高温湿潤雰囲気中で加速酸化試験を行い、これらの皮膜がステンレス鋼の高温耐食性を著しく改善することを確かめた。

第 5 章は総括である。本研究を総括し、その成果を要約するとともに今後の課題についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 古 市 隆三郎
副 査 教 授 小 平 紘 平
副 査 教 授 稲 垣 道 夫
副 査 助 教 授 金 野 英 隆

学位論文題名

La (III)-Cr (VI) 混合塩からの LaCrO_3 の 合成反応および薄膜形成に関する研究

ペロブスカイト型構造を持つランタンクロム複合酸化物 (LaCrO_3) は高温において化学的に安定で、かつ高い電子伝導性を示す機能性材料である。近年、この酸化物は高いエネルギー変換効率と低公害性などから実用化への研究が進められている、固体電解質燃料電池 (SOFC) のカソード電極およびセパレーター材料として有望視されている。SOFCの電池特性を改善し、民生用としての実用化を図るためには、構成材料の高機能化およびシステムとしての高性能化をはかる必要があり、 LaCrO_3 に関しては低温における焼結性の向上と緻密な薄膜の形成が重要な課題である。本来難焼結性である LaCrO_3 の緻密性を向上させるためには、焼結促進効果を持つ異種元素による置換を行うとともに、微細で粒径のそろった一次粒子を調製する必要がある。

これまでに報告されている LaCrO_3 の合成法は、そのほとんどが出発物質として La(III) と Cr(III) の化合物を用いている。この La(III)-Cr(III) 系を用いた合成法の多くは、複合酸化物への転換温度が高いために一次粒子が大きく、また薄膜化の技術もスパッタリング法などの方法に限定され、薄く均質な膜を形成することが困難であった。これに対し La(III)-Cr(VI) 系からの合成に関する研究は極めて少ないが、この系では低い温度での焼結性に優れた LaCrO_3 が、従来法よりかなり温和な条件で合成できる可能性が示唆されている。しかし、La(III)-Cr(VI) 系を用いた合成反応プロセスについて系統的に検討した報告はほとんどなく、また、電気化学的な方法を除いてはこの系から LaCrO_3 薄膜の形成を試みた研究はない。

本研究においては La(III)-Cr(VI) 混合塩前駆体から LaCrO_3 を合成するための熱分解反応機構を明らかにすることを目的とし、熱分析、X 線回折、光電子分光分析、電子スピン共鳴などの手法を用いてこの反応を詳細に検討し、さらに速度論的な解析を行っている。また、La(III)-Cr(VI) 系溶液からスプレーパイロリシスの手法を用いて LaCrO_3 薄膜を形成することを試み、薄膜形成に及ぼす溶液濃度、基板温度、析出時間などの諸因子の影響を検討するとともに得られた酸化物薄膜のキャラクタリゼーションを行っている。

本論文は上記の実験的研究をまとめたものであり、以下のように5章から構成されている。

第1章は緒言である。本章では各種ペロブスカイト型希土類複合酸化物の一般的な特性および応用例を概説し、さらに、その中で本研究で取り扱う LaCrO_3 の特徴と合成法に関する既往の研究を総括し、本研究の背景、意義および目的を述べた。

第2章では、 La(III)-Cr(VI) 系からのランタンクロム複合酸化物の合成と熱分解過程の解析結果について述べている。まず、 La(III)-Cr(VI) 系溶液から調製した混合塩前駆体について、化学分析、元素分析、熱重量分析、X線回折、赤外分光分析などによりキャラクタリゼーションを行った。次に、この前駆体を種々の条件下で熱分解し、 LaCrO_3 への転換反応プロセスに及ぼす前駆体の調製条件と熱分解条件の影響を検討した。その結果、 La(III) と Cr(VI) とを等モル含む混合塩前駆体を熱分解すると、窒素中では 625°C 、5時間という従来法に比べ温和な条件で直接 LaCrO_3 が生成するが、酸素分圧 $p_{\text{O}_2} \geq 0.10\text{atm}$ の雰囲気下では Cr(V) を含む LaCrO_4 が準安定相として生成することを見いだした。さらに、酸素分圧が高くなると LaCrO_3 への転換速度は減少することがわかった。雰囲気による熱分解反応の機構および速度の変化は、主に、準安定相である LaCrO_4 の分解反応が酸素分圧に依存することに起因していることを結論した。また、Aサイトカルシウム置換型やBサイトマンガン置換型複合酸化物の合成反応についても同様の検討を行った結果、熱分解反応の酸素分圧依存性はクロムを多く含む複合酸化物に固有の性質であることを明らかにした。

第3章では、第2章で述べた LaCrO_4 準安定相から LaCrO_3 への脱酸素・相転移反応に関する解析結果について述べている。単離した LaCrO_4 について化学分析、元素分析、光電子分光分析、電子スピン共鳴、およびab initio分子軌道計算などの手法によりそのキャラクタリゼーションを行うとともに、 LaCrO_3 への転換反応について速度論的なモデリングを行うことにより、その酸素分圧依存性の詳細を検討した。脱酸素反応は未反応核モデルに従って3次元的に進行し、その律速段階は p_{O_2} の増加とともに「 $\text{LaCrO}_3/\text{LaCrO}_4$ 界面反応過程」から「 LaCrO_3 層中を通る酸素種の拡散過程」へと移行することがわかった。また、高 p_{O_2} 下での転換反応においては、本来の脱酸素過程のほかに LaCrO_3 生成物表面における拡散酸素種の一時吸着などの付加的な過程を経ていることが示唆された。

第4章では、スプレーパイロリシス法を用いて、 La(III)-Cr(VI) 系溶液からの石英ガラス、安定化ジルコニア、ステンレス鋼などの各種基板上に LaCrO_3 および置換型複合酸化物の薄膜の形成を試みた結果を述べている。溶液濃度、基板温度、析出時間など前駆体皮膜の形成条件が酸化物薄膜の構造、形態および性質に与える影響を明らかにした。この方法を用いると溶液組成を変化させることによって膜組成を容易に制御することができ、複雑な組成を持つ複合酸化物薄膜を形成する上でこの方法が極めて有用であることを示した。また、この方法を用いて複合酸化物薄膜を被覆したステンレス鋼について高温湿潤雰囲気中で加速酸化試験を行い、これらの皮膜がステンレス鋼の高温耐食性を著しく改善することを確かめた。

第5章は総括である。本研究を総括し、その成果を要約するとともに今後の課題についてまとめた。

これを要するに、著者は La(III)-Cr(VI) 化合物前駆体を用いて温和な条件下での LaCrO_3 複合酸化物の優れた合成法を提案し、また、合成反応機構を多くの計測法を駆使して速度論的に解明し、さらに、各種基板上への薄膜状複合酸化物の形成へと応用して成功してお

り、その成果は、無機機能性材料の合成と評価の進歩に寄与するところが大きい。よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。