

La_{1-x}Sr_xMnO₃ の粉末合成と発電特性

北川賀津一・山名一男・中村静夫・北川和夫*

石川県工業試験場, 920-02 石川県金沢市戸水町ロ-1

*金沢大学工学部, 920 石川県金沢市小立野 2-40-20

Synthesis of La_{1-x}Sr_xMnO₃ Powder and Its Power Generation Property

Kazuichi KITAGAWA, Kazuo YAMANA, Sizuo NAKAMURA and Kazuo KITAGAWA*

Industrial Research Institute of Ishikawa, Ro-1, Tomizu-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-02

*Faculty of Engineering, Kanazawa University, 2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa 920

[Received November 29, 1993; Accepted January 27, 1994]

In order to raise the power generation efficiency on a fuel cell, a perovskite type oxide powder was prepared using metal acetate. The synthesis was carried out at compositions between $X=0.1$ and 0.4 in La_{1-x}Sr_xMnO₃. The average size of primary particles was $0.1\ \mu\text{m}$. La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($X=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) were rhombohedral phases. The composition with $X=0.3$ showed the highest power generation activity. It was assumed that the power generation efficiency was raised by increase in the amount of oxygen vacancies and by improvement of p-type semiconductor characteristics.

Key-words: Perovskite type oxide, Acetate, Rhombohedral, P-type semiconductor, Oxygen vacancies

1. 緒言

安定化ジルコニアを固体電解質に使用した燃料電池は高い発電効率が得られるので、将来の分散型電源として研究が進められている。一般に固体電解質型燃料電池には燃料極に NiO とジルコニアの複合体であるサーメット、空気極にペロブスカイト酸化物が使用されている¹⁾。

ペロブスカイト酸化物としてアルカリ土類元素 (Sr) で希土類元素 (La) の一部を置換固溶したランタンマンガナイト (La_{1-x}Sr_xMnO₃) が使用される²⁾。ランタンマンガナイトは酸化物試薬から調製されるほか、高い表面積を得るために酢酸塩³⁾、硝酸塩⁴⁾及び金属錯塩の熱分解⁵⁾でも調製されている。一方、La が一部欠損したカチオン空孔の不定比構造が高温で安定なことが熱力学的に明らかにされ⁶⁾、その不定比性に基づく結晶構造や電気的性質が研究されている⁷⁾。このように多くの研究が進められているが、燃料電池の実際の発電特性との関係で、ランタンマンガナイトが十分に研究されているとはいえない。

本研究ではランタンマンガナイトでの Sr 含有量を変えて、酢酸塩から合成した 4 種類の空気極電極の結晶構造、微構造、粉体物性を調べ、実際の発電特性との関係で酸素活性に必要な電極の触媒特性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 ランタンマンガナイト粉末の合成と物性評価

La_{1-x}Sr_xMnO₃ の $X=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ の 4 種類に対応

する組成の粉末を以下の方法で合成した。各組成のモル比の酢酸ランタン・1.5水 (関東化学製試薬を使用)、酢酸ストロンチウム、酢酸マンガ (以上、和光純薬工業製試薬特級を使用) に少量の水を加え、粘ちょう性のゾル状態で乳鉢にて混合を行い、80°C で約 12 時間乾燥後、300°C で 10 時間加熱して酢酸塩を分解、その後、900°C で 30 時間焼成してランタンマンガナイト粉末とした³⁾。物質同定は理学電機製の粉末 X 線回折装置 (XRD, RAD-rR 型) で行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は日立製作所製の H-800 形透過型電子顕微鏡を用いた。理学電機製の X 線光電子分光装置 (XPS-7000S) を使用し Pt をスタンダードに、束縛エネルギーから Mn の 3 価と 4 価を観察した。BET 比表面積は柴田化学機械工業製の比表面積測定装置 (P-850) で測定した。粒度分布は堀場製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置 (LA-700)、粒子密度はピクノメーター法 (水を溶媒) で測定した。

2.2 電池セルの作製と発電評価

発電評価に使用したジルコニア薄板は以下の手順で作製した。原料の安定化ジルコニア粉末 (YSZ) は共沈法によりイットリアを 8 mol% 均一に分散させた東ソー製 (TZ-8Y) を使用した。ジルコニア原料に、中京油脂製の解膠剤 (セルナ D-305) と中京油脂製のバインダー (セルナ WD-830) をボールミルにて混合し、乾燥後、円形にプレス成形して、電気炉 (モトヤマ製) で 1450°C にて焼結後 (直径 42 mm)、厚さ 1 mm に研削した。このジルコニア薄板は使用の際にフッ化水素酸で表面処理を施した。燃料極に使用した NiO-YSZ サーメットは TZ-8Y を 1300°C で 3 時間仮焼した粉末と、和光純薬工業製 NiO 粉末を重量比で 40 : 60 に混合し 1400°C で 3 時間焼成して作製した。

両電極粉末は、田中貴金属インターナショナル社製のエチルセルロースを主成分としたビークル (TMC-10TA) と等重量比で混練ペースト化し、ジルコニア薄板に直径 20 mm の大きさで塗った。ランタンマンガナイトは 1200°C で、NiO-YSZ サーメットは 1400°C で焼き付けた。発電評価装置は図 1 のように試作した。両電極に白金線 (1 mmφ) をつけて外部回路に取り出した。電解質はリング (マイカガラスセラミック) で密閉して反応管 (アルミナセラミック管、ステンレス管で構成) に固定した。

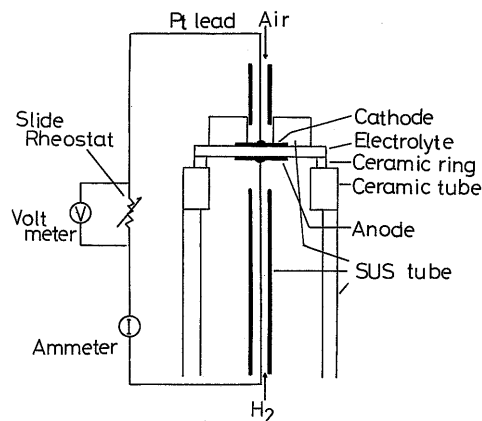


Fig. 1. Experimental apparatus of solid oxide fuel cell performance measurement.

セル上部に空気を，セル下部には窒素ガス（流量10 l/h）を流し1000°Cまで3時間で昇温した．窒素ガスを水素ガス（流量30 l/h）に切り替えて30分間発電を行った後，外部抵抗を変化させて電流-電圧値を測定した．

3. 結果及び考察

3.1 ランタンマンガナイトの粉末特性

焼成温度の異なるランタンマンガナイト ($X=0.3$) の X 線回折パターンを **図 2** に示す．500°Cの焼成では大きなピークが存在せず，ほぼアモルファス状態であった．600°Cから結晶化が進み，焼成温度が高くなるとピーク強度が強くなった．900°Cで観察されたのはペロプスカイト単相であった．

図 3 に Sr 含有量を変えて900°Cで焼成したランタンマンガナイトの X 線回折パターンを示す．Takeda らは⁷⁾ $X=0.1$ で，1000°Cまでは菱面体晶系，1000°Cから1150°Cまでは見掛けが正方晶の斜方晶系，1300°Cからは斜方晶

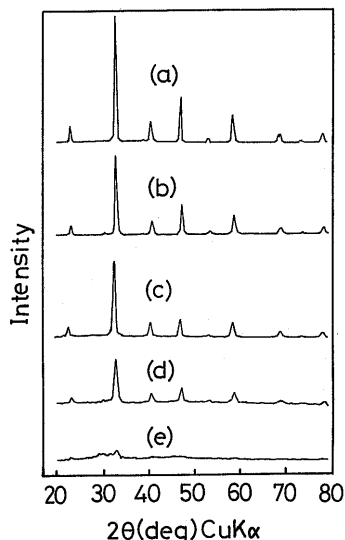


Fig. 2. XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtained by firing at different temperatures. (a) 900°C, (b) 800°C, (c) 700°C, (d) 600°C, (e) 500°C.

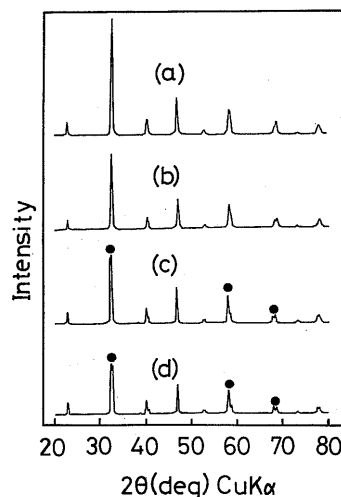


Fig. 3. XRD patterns of four kinds of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ by firing at 900°C. (a) $X=0.4$, (b) $X=0.3$, (c) $X=0.2$, (d) $X=0.1$. ● : rhombohedral phase.

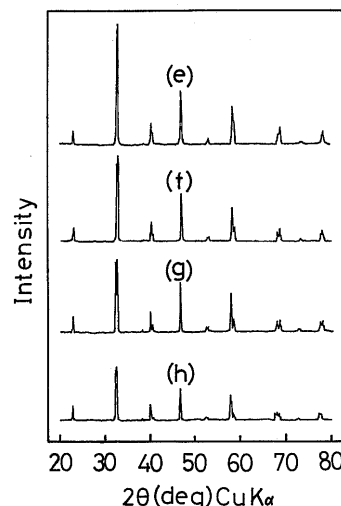


Fig. 4. XRD patterns of four kinds of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ by firing at 1200°C. (e) $X=0.4$, (f) $X=0.3$, (g) $X=0.2$, (h) $X=0.1$.

系の結晶構造を示すと報告している．900°C焼成では $X=0.1$ と0.2で Takeda らの報告する菱面体晶系の結晶構造が観察された．しかし， $X=0.3$ と0.4は結晶構造がはっきりしなかったので，焼成温度を電極焼付け温度と同じ1200°Cに上げた場合の X 線回折パターンを **図 4** に示す．1200°Cの焼成では $X=0.1$ と0.2の結晶化が進んだ．更に $X=0.3$ と0.4も $X=0.1$ と0.2と同様に菱面体晶系の結晶構造を示した．

図 5 に TEM によるランタンマンガナイト粉末 ($X=0.3$) の観察例を示す．一次粒子径は約0.1~0.5 μm で，一次粒子は凝集し多孔質な二次粒子となっていた．表1にランタンマンガナイト粉末の BET 比表面積，粒度分布，粒子密度の測定値を示す．粒度分布による平均粒子径は6~9 μm の範囲で分布し，Sr 含有量に依存しなかった．粒子密度は6.1~6.3の値を示し，Sr 含有量が増すと

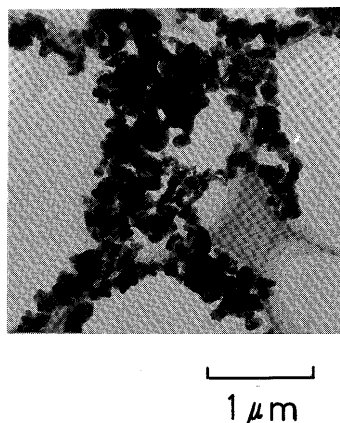


Fig. 5. TEM photograph of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ powder synthesized from metal acetate.

Table 1. The Characters of La_{1-x}Sr_xMnO₃ Powders

sample	BET surface area (m ² /g)	median particle size (μm)	particle density
La _{0.9} Sr _{0.1} MnO ₃	3.7(1.1)	6.3	6.3
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	5.3(1.1)	9.3	6.3
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	5.7(1.3)	6.6	6.2
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	6.2(1.3)	7.7	6.1

The measured samples were fired at 900°C, the data in parenthesis means the samples obtained by firing at 1200°C.

若干減少した。BET 比表面積は Sr 含有量が増すと 3.7 m²/g から 6.2 m²/g に増加した。以上は、900°C で合成した試料の値である。粒子の焼結状態を把握するのに、括弧内に 1200°C で焼成した試料の BET 比表面積を示す。1200°C 焼成では粒子の焼結が進み BET 比表面積が小さくなるが、900°C と比較して急激に小さくはならず多孔性が保持された。900°C 焼成と同様に 1200°C 焼成では、Sr 含有量が 0.1 から 0.4 に増えると BET 比表面積も若干増加した。

図 6 は X 線光電子分光法 (XPS) の測定結果を示す。結合 (束縛) エネルギー 653 eV は Mn 2P_{1/2}, 641 eV は Mn 2P_{3/2} のピークを表す。Mn 2P_{3/2} は 641 eV が Mn³⁺, 642 eV が Mn⁴⁺ のピークを表し、ランタンマンガンナイトの Mn 原子価は大部分が 3 価で、ピーク強度は Sr 含有量が増えると強くなった。

3.2 燃料電池の発電特性及び酸素分子活性化機構

図 7 に発電評価の結果を示す。水素-酸素雰囲気下では濃淡電池により約 1 V の起電力が生じ、電流密度が高くなるにつれて過電圧によって端子電圧が低下した。Sr 含有量が増すと、高い電流密度での過電圧低下が減少し発電特性が向上した。発電特性は再現性のあるデータとして X=0.3 で最大値を示した。

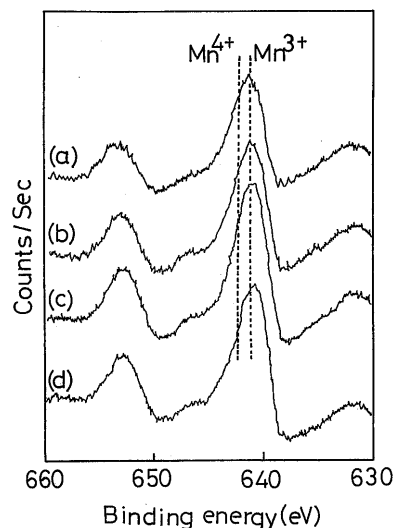


Fig. 6. X-ray photoelectron spectra of La_{1-x}Sr_xMnO₃. The values of 653 and 641 eV correspond to Mn 2P_{1/2} and Mn 2P_{3/2} peaks, respectively. (a) X=0.1, (b) X=0.2, (c) X=0.3, (d) X=0.4.

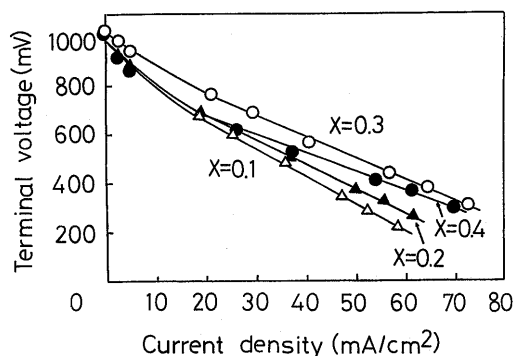


Fig. 7. Current density-voltage characteristics of fuel cell using electrodes (La_{1-x}Sr_xMnO₃) with X=0.1, 0.2, 0.3 and 0.4. Electrolyte: 8 mol% Y₂O₃ stabilized zirconia (1 mm in thickness), Fuel electrode: (40%NiO)/(60%YSZ) cermet, Electrode area: 3.14 cm², Measured temperature: 1000°C, H₂: 30 l/h.

次のような空気極での酸素分子活性化の機構が提案されている (図 8)^{8),9)}。

(1) 気相の酸素分子は電極の一次粒子の空隙を通して活性点に吸着する。

(2) 吸着した酸素分子は原子状に解離する。酸素原子は電極表面又は気相を拡散して電極-YSZ の界面近傍に移動する。

(3) 酸素原子が酸素空孔に取り込まれると O²⁻ と 2h⁺ (ホール) が生成する。酸素がカチオン空孔を生成する場合も O²⁻ と 2h⁺ を生成する。

(4) 外部回路から電子が入り、電極のホールと会合して電荷移動が生じる。

(5) ランタンマンガンナイトの O²⁻ と YSZ の酸素空孔が高速で O²⁻ の受け渡しを行う。

図 9 に 1000°C で発電評価後の空気極表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。一次粒子の空隙の表面積を

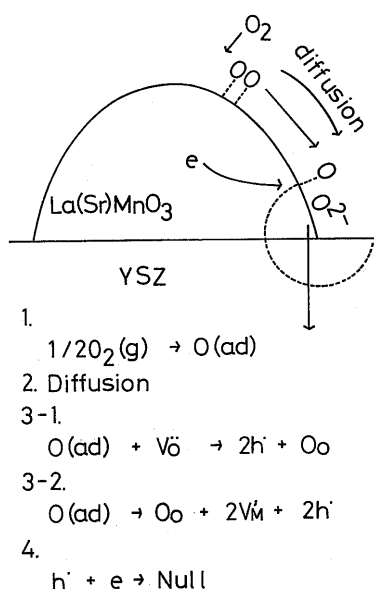


Fig. 8. Schematic model of a reaction mechanism in oxygen molecules over an air electrode.

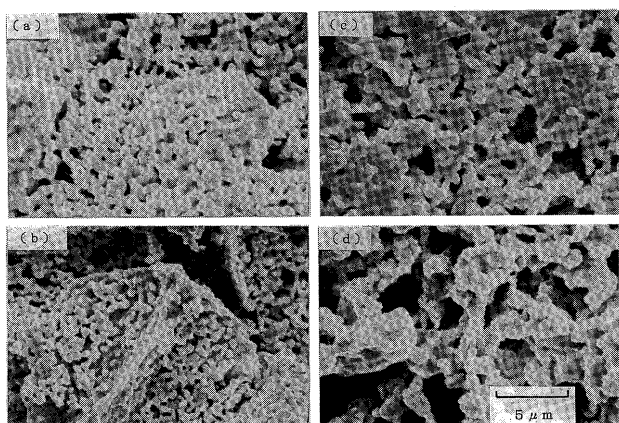


Fig. 9. SEM photographs of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ electrodes on YSZ after fuel cell reaction at 1000°C . (a) $X=0.1$, (b) $X=0.2$, (c) $X=0.3$, (d) $X=0.4$.

示す表 1 の BET 比表面積は明瞭な差が表れなかったが、Sr 含有量が増すにつれてランタンマンガンナイトの形態は明らかに異なり、焼結が進行し二次粒子が粒子成長を起こ

していた。 La^{3+} を Sr^{2+} で置換固溶すると、ランタンマンガンナイトは構造の一部にカチオン空孔や酸素空孔が生成し、p 型半導体特性が向上する。 $X=0.3$ では上記(3)の反応が速やかに進行するカチオン空孔と酸素空孔をバランスよく生成した触媒表面構造が形成されることや、電極表面の Mn 活性点の数が增加すること、及び二次粒子が過度の粒子成長を起こさないことが電極特性を向上させる要因と考えられるが、その詳細は今後の検討を必要とする。

4. 結 言

固体電解質型燃料電池の空気極に使用されるランタンマンガンナイト ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) を酢酸塩から合成した。その物性及び発電特性で以下の知見が得られた。

- (1) 微細な一次粒子からなる多孔質な二次粒子が合成された。
- (2) 900°C で合成した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 粉末は $X=0.1$ と 0.2 では菱面体晶系の結晶構造であった。 1200°C では結晶化が進み、 $X=0.1$ から 0.4 までのいずれもが菱面体晶系の結晶構造を示した。
- (3) Mn の原子価は 3 価が大部分であった。
- (4) Sr^{2+} 含有量が増えると過電圧低下が減少し発電特性が向上し、 $X=0.3$ で最大値を示した。

文 献

- 1) W. J. Dollard, Proceedings of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Nagoya, Science House (1989) pp. 1-11.
- 2) C. S. Temdom, Jr., H. S. Spacil and S. P. Mitof, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1170-75 (1969).
- 3) H. Obayashi, T. Kudo and T. Gejo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**, 1-7 (1974).
- 4) 清水陽一, 三浦則雄, 山添 昇, 日化, 1501-03 (1988).
- 5) 坂本政臣, 高本康弘, 北条寿一, 石森富太郎, 日化, 887-89 (1990).
- 6) 横川晴美, 酒江夏子, 川田達也, 土器屋正之, 電気化学, **57**, 829-36 (1989).
- 7) T. Takeda, S. Nakai, T. Kojima, R. Kanno, N. Imanishi, G. Q. Shen and O. Yamamoto, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 153-62 (1991).
- 8) 山本 治, 武田保雄, 菅野了次, 富田善之, 日化, 1324-28 (1988).
- 9) 山添 昇, 寺岡靖剛, 触媒, **30**, 60-63 (1988).