# 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

古崎　睦

(1)

# 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

平成 6 年 12 月

北海道大学 大学院 工学研究科
応用化学専攻
工業分析化学第一講座

古崎 睦

# 目　次

## 第 1 章　序論



## 第 2 章　La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合塩前駆体からの $LaCrO_3$ の合成反応の解析

## 第 3 章　$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応機構の解析



## 第 4 章　スプレーパイロリシス法による $LaCrO_3$ 薄膜の形成

# 第 1 章　序論

## 1. はじめに

近年、化石燃料の大量使用を原因とした地球の温暖化や酸性雨、資源の枯渇など、地球環境の悪化が切迫した問題として再認識され、その対応策が日夜模索されている。これらの問題が科学技術の進歩に伴う副産物であることが否めない以上、その解決もまた科学の力に依らねばならないことは明白である。現在のこの危機を打開するキーワードは「資源のリサイクル」、「既存エネルギーの高効率化」、「新規クリーンエネルギーの開発」にあり、これらに関する技術をいかに進歩させるかが重要な課題となってきている。既存エネルギーの高効率化に関しては、特に自動車および発電における化石燃料の有効利用が強く要望されている。この要望に答える一手段として近年、化学エネルギーから機械エネルギー、さらに熱エネルギーへの変換過程を経ずに直接電気エネルギーを得る各種の直接発電方式が脚光を浴びつつある。中でも燃料電池は高エネルギー効率、高エネルギー密度、低公害性など多くの利点を持ち、研究開発が盛んに行われている。しかしながら、比較的最近まで開発の必要性がそれほど緊急なものでなかったこと、電池反応の機構や電池構成材料の選択に関する知識が基本的に不足していたことなどから、現在までに実用化に至った例は人工衛星や深海探査船の電源のような特殊用に限られる。今後、民生用としての実用化を図るためには、構造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、そのためには機能材料として優れた性質を有する新規材料の開発が急務である。

ランタンクロム複合酸化物 $LaCrO_3$ はその優れた耐熱性と電子伝導性から、MHD 発電（Magneto hydro dynamic generation）用電極材料に関する開発研究の一環として 1960 年代に世界各地で開発・研究が行われた新材料である。$ABX_3$ の一般組成式で表されるペロブスカイト型構造（Fig.1-1）を有し、希土類クロム複合酸化物中で最も高い融点（約 2490℃）を持つ。室温における導電率はおよそ $10^{-3}$～$10^{-2}Scm^{-1}$ で、温度が高くなるにつれて導電率が増加する、半導体的性質を示す。また一般に A サイトと呼ばれる La(Ⅲ) の一部を Ca(II) や Sr(II) などのアルカリ土類金属で置換すると、導電率、特に低温域での導電率が大幅に向上することが知られ、またB サイトと呼ばれる Cr(Ⅲ) の一部を Co(Ⅲ) や Mn(Ⅲ)、Fe(Ⅲ) などの他の遷移金属で置換することによって、様々な触媒能の発現や焼結性、熱膨張率の向上など、諸性質の改善が図れる。このような特性から各種置換型を含むランタンクロム系複合酸化物は、その合成法についての検討、諸物性の測定はもちろんのこと、抵抗炉の発熱体や各種触媒、センサー、固体電解質燃料電池の電極材料および構造材料として多くの研究がなされている。

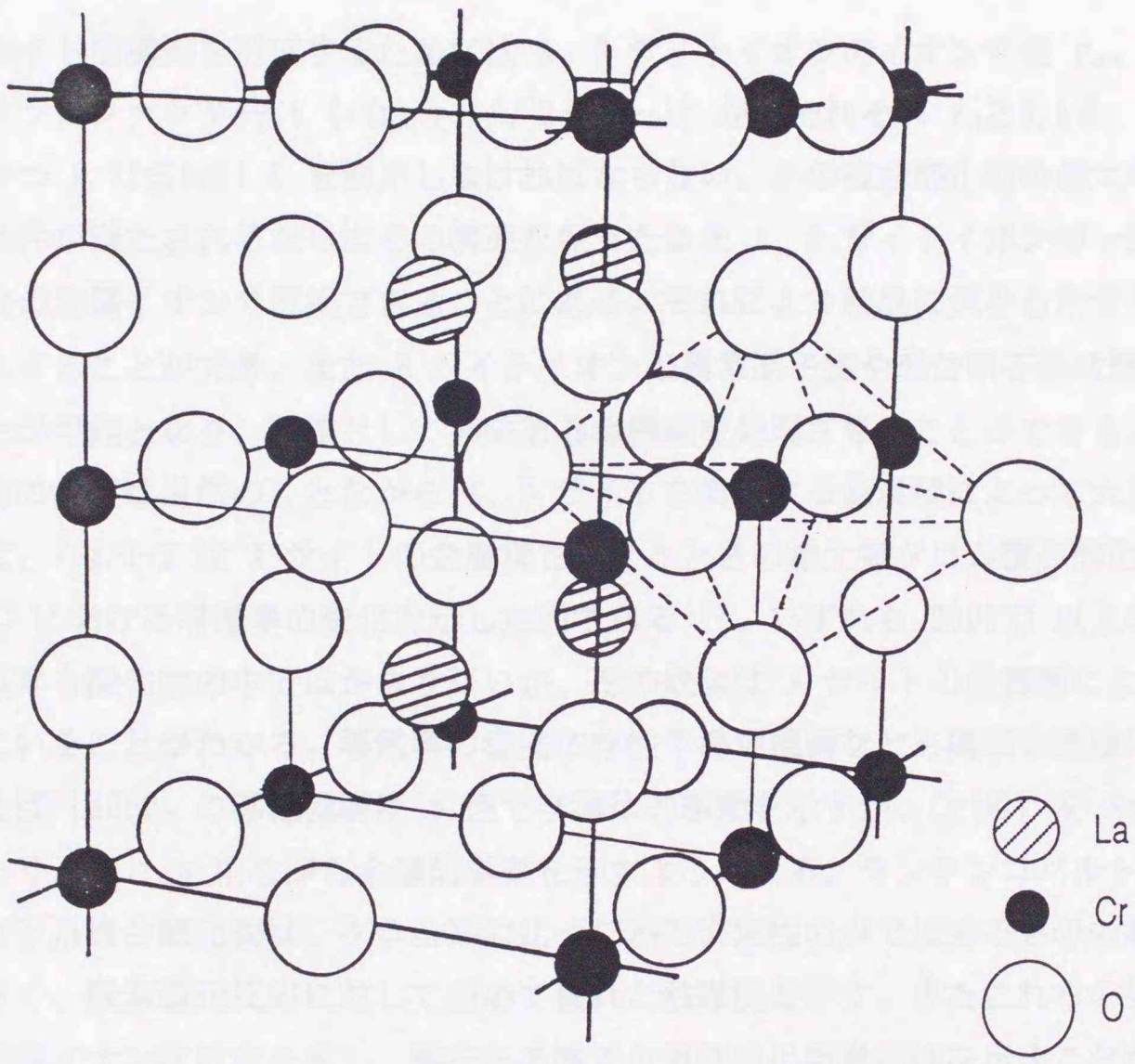



Fig.1-1 Crystal structure of $LaCrO_3$.

## 2. 従来の研究の概要

### 2.1 ペロブスカイト型希土類複合酸化物の特徴

ペロブスカイト型希土類複合酸化物の合成に関する報告例は 1950 年代にさかのぼるが、その物質が本格的に注目され出したのは、白金に匹敵する酸素電極触媒活性を示すと報告されてからである[1]。それ以来、高活性で大きな比表面積を持つ複合酸化物を調製するため、水熱反応法[2]、酢酸塩の熱分解法[3),4)]、硝酸塩とシュウ酸の錯体[5)] やクエン酸との錯体[6)-8)]、グリシンとの錯体[9)] の熱分解法、さらには共沈法[10)]、フリーズドライ法やスプレードライ法[11)]、ミスト熱分解法[12)]、ゾル-ゲル法[13),14)] など、多くの合成法が検討されている。

ペロブスカイト型構造を形成するためには A、B サイトイオンのイオン半径 $r_A$、$r_B$ およびトレーランスファクター t $[=(r_A+r_O)/\sqrt{2}(r_B+r_O)]$ が、それぞれ $r_A \geqq 0.5$Å、$r_B \geqq 0.9$Å で、かつ $0.75 \leqq t \leqq 1.0$ を満足しなければならない。この複合酸化物の最大の特徴は、上記の条件が満たされるならばその構造を保ったまま A、B サイトイオンの一部あるいは全部を他の金属イオンで置換できることにある。それにより結晶に歪をもたせたり酸素欠陥を導入することができ、また B サイトイオンの異常原子価や混合原子価状態を安定化させることが可能となり、結果として興味ある諸機能を発現させることができる。個々の複合酸化物の性質は当然のことながら A、B サイトを構成する金属種によって大きく異なる。例えば、Fig.1-2 は A サイトの金属種を変えたときの希土類クロム複合酸化物の融点と、1400℃ における導電率の変化を示した図である[15)]。いずれも 2300℃ 以上の融点を有し、導電率も酸化物の中ではかなり高いが、その数値は A サイトの金属種によって大きく異なっていることがわかる。導電率の温度依存性や導電機構なども構成金属種により異なり、例えば $LaCrO_3$ の導電機構は p 型で半導体的挙動を示すが、Cr(Ⅲ) を Mn(Ⅲ) で置換していくと同じ p 型ながら金属的挙動を示すようになる。ランタンコバルト系やランタンマンガン系複合酸化物は、クロム系に比べて熱的安定性の点では劣るものの導電率が非常に大きく、酸素還元反応に対して極めて優れた触媒能を示す。またこれらの複合酸化物は高い酸素イオン拡散率を有し、興味ある酸素欠損型非化学量論性を示すことが知られている。このようにペロブスカイト型複合酸化物の持つ一連の特性は、格子欠陥や異常原子価の導入、相転移、酸素空孔の発現などに関連していると考えられているが、未だ不明な点も多く、現在も盛んに研究が行われている。

### 2.2 各種触媒としてのペロブスカイト型希土類複合酸化物

ペロブスカイト型希土類複合酸化物 $LnMO_3$ (Ln(Ⅲ):希土類元素, M(Ⅲ):遷移金属) の多くは $Ln_2O_3$ や $M_2O_3$ などの単体酸化物ではみられない触媒活性を示す。触媒としての本格的な研究は先に述べた Meadowcroft[1)] の論文に端を発し、その後、自動車排気ガスの処理触媒として高活性を示すことがわかり[16)]、研究に一層の弾みがかかった。この複合酸化物

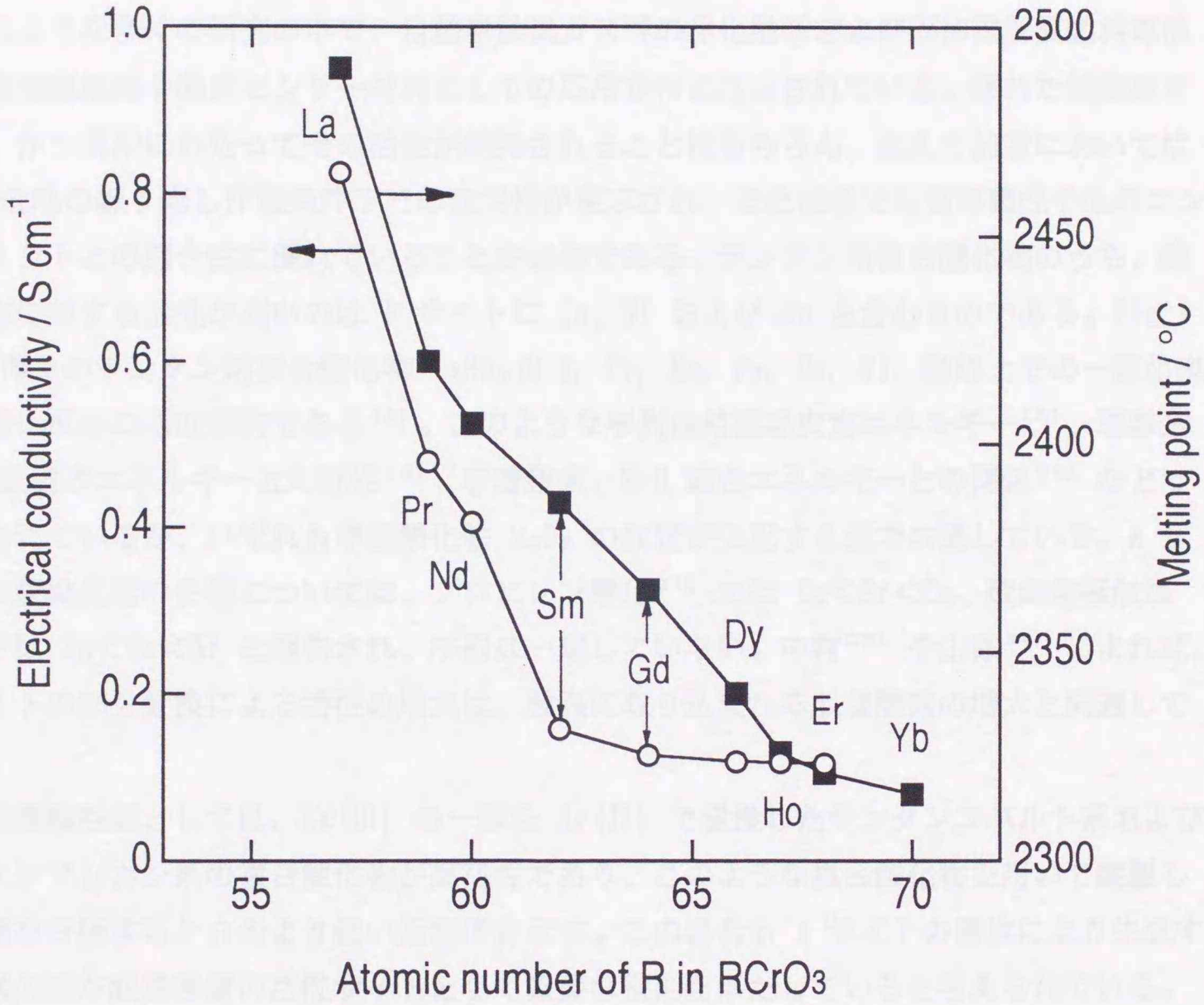



Fig.1-2 Melting point and electrical conductivity (at 1400°C) of the rare-earth chromites.

の触媒活性は概ね B サイトイオンの性質で決まり、A サイトイオンは、イオン半径、電気陰性度などの違いによって B サイトイオンの電子状態などを変化させ、間接的に活性に影響を及ぼすと考えられている。また、前述したように A、B サイトの部分置換を行うと、B サイトイオンの異常原子価の導入や酸素空孔の生成などによって数倍から数十倍の活性向上が可能となる特徴を持つ。

Table 1-1 に、ペロブスカイト型希土類複合酸化物触媒に関する研究例を示した[17]。

このような多くの研究の中で、自動車排気ガス等の浄化触媒および固体電解質燃料電池の酸素電極触媒や酸素センサー材料としての応用が特に注目されている。優れた触媒能を持ち、かつ長期にわたってその活性が維持されることはもちろん、加えて前者においては高温-低温の繰り返し作動条件下での安定性が要求され、また後者では高導電性や他のコンポーネントとの適合性に優れていることが必要である。ランタン系複合酸化物のうち、酸化反応に対する活性が高いのは B サイトに Co、Ni および Mn を含むものである。Fig.1-3 は種々のランタン系複合酸化物 $LaMO_3$(M:V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 触媒上での一酸化炭素の酸化反応の活性序列である[18]。このような序列は結晶場安定エネルギー[18]、遷移金属 d 軌道のエネルギーと対称性[19]、吸着酸素、M-O 結合エネルギーとの関係[20] などで説明されているが、いずれも単独酸化物 $M_2O_3$ の性質が支配する点で共通している。A サイトの置換元素の影響については、プロピレン酸化[21] では Ba<Sr<Ca、酸素電極触媒[22] では Ba<Ca<Sr と報告され、序列は一定していない。中村[23] や山添[24] によれば、A サイトの部分置換による活性の増大は、触媒に取り込まれる収着酸素の増大と関連している。

酸素電極触媒としては、La(Ⅲ) の一部を Sr(II) で置換したランタンコバルト系およびランタンマンガン系の複合酸化物が高活性であり、このような複合酸化物を用いて調製した電極を分極すると白金より低い過電圧を示す。この場合も A サイトの置換により生成する酸素欠陥が酸素吸着の活性サイトとして重要な役割を果たしていると考えられている。

Table 1-1 Perovskite type rare-earth composite oxides for catalysis.

| Reaction | | Catalysis |
|---|---|---|
| a) Oxidation | | |
| CO and hydrocarbon | $LaMO_3$ | (M:Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) |
| | $LnCoO_3$ | (Ln:La, Pr, Nd, Gd, Ho) |
| | $La_{1-x}A_xMnO_3$ | (A:Sr, K, Ce, Pb) |
| | $La_{1-x}A_xCoO_3$ | (A:Ca, Sr, Ba, Ce) |
| | $La_{1-x}A_xMnO_3$ + Pt | (A:Pb, Sr) |
| | $LaMn_{1-y}B_yO_3$ | (B:Co, Ni, Cu, Mg, Li) |
| | $LaFe_{1-y}B_yO_3$ | (B:Co, Ni, Cr, Mn) |
| Methyl alchol ····· | $LnFeO_3$ | (Ln:La～Gd) |
| Anmonia ····· | $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ | |
| b) Removal of $NO_x$ | | |
| Reduction | $LaMO_3$ | (M:Co, Mn, Fe, Ni, Rh) |
| | $La_{1-x}A_xMnO_3$ | (A:Sr, Pb, Na, K, Rb) |
| | $La_{1-x}A_xCoO_3$ | (A:Ca, Sr, Ba, Hf) |
| | $La_{1-x}A_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ | (A:K, Pb) |
| Decomposition | $LaMO_3$ | (M:Cr, Mn, Fe, Co, Ni) |
| | $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ | |
| c) Oxygen electrode | | |
| Reduction | $LaMO_3$ | (M:Cr, Co) |
| | $Ln_{1-x}A_xCoO_3$ | (Ln:La, Nd, Pr, Sm, A:Ca, Sr, Ba) |
| | $La_{1-x}A_xMnO_3$ | (A:Sr, K, Pb) |
| | $Nd_{1-x}Sr_xCo_{1-y}B_yO_3$ | (B:Al, V, Mn, Ni) |
| Generation ····· | $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_3$ | |
| d) The rest | | |
| Hydrogenation and hydrogenolysis | $La_{1-x}A_xMnO_3$ + Pt | (A:Pb, Sr) |
| | $LnCoO_3$ | (Ln:La, Nd, Dy) |
| | $LaMO_3$ | (M:Co, Fe, Al) |
| Equilibration of isotope | $LaMO_3$ | (M:Cr, Mn, Fe, Co, Ni) |
| Reduction of $SO_x$ | $LaTiO_3$ | |

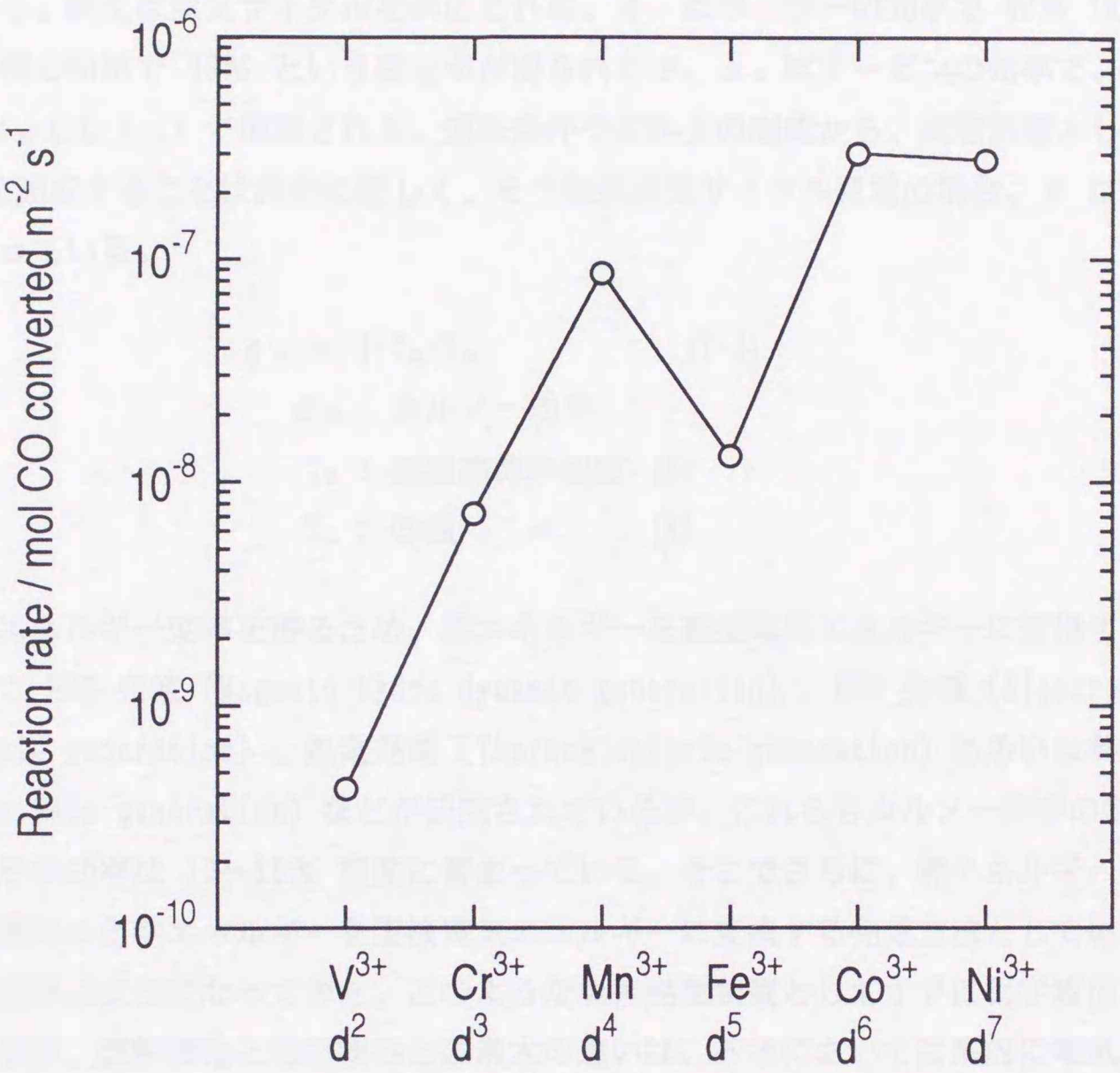



Fig.1-3 Catalytic activity pattern of $LaMO_3$ (M:V-Ni) perovskites for CO oxidation.

## 2.3 固体電解質燃料電池とペロブスカイト型希土類複合酸化物

燃料電池（Fuel Cell）とは、水素などの燃料ガスと、酸素、空気などの酸化性ガスとを電気化学的に反応させて発電する装置である。現在の火力発電では、化学エネルギーを熱エネルギーに変換し（効率 $\varepsilon_1$）、それを一旦機械エネルギーへと変換（$\varepsilon_2$）してから電気エネルギーにする（$\varepsilon_3$）が、このときの全エネルギー変換効率 $\varepsilon$ は $\varepsilon_1 \times \varepsilon_2 \times \varepsilon_3$ で与えられる。例えば蒸気サイクルを例にとれば、$\varepsilon_1$ はボイラーの効率で 90% 以上、$\varepsilon_3$ は発電機の効率で 99% という高効率が得られるが、$\varepsilon_2$ はタービンの効率で、カルノー効率 $\varepsilon_0$（式 1-1）で極限される。運転条件や材料上の制約から、実際問題として $\varepsilon_0$=50% を達成することは非常に難しく、その結果蒸気サイクル発電の場合、$\varepsilon$ は 40% 前後に留まっている。

$$\varepsilon_0 = 1 - T_L/T_H \qquad (1\text{-}1)$$

$\varepsilon_0$ : カルノー効率

$T_H$ : 高温熱源の温度 [K]

$T_L$ : 低温 〃 [K]

より高いエネルギー効率を得るため、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電方式として MHD 発電（Magneto hydro dynamic generation）、EFD 発電（Electro fluid dynamic generation）、熱電発電（Thermoelectoric generation）あるいは熱電子発電（Thermionic generation）などが研究されているが、これらもカルノー効率の制限を受けるためその効率は 10～20% 程度に留まっている。そこでさらに、熱エネルギーをも経由せず、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電方法として燃料電池が脚光を浴びるようになってきた。このような直接発電装置としてすでに化学電池が利用されているが、燃料電池と化学電池との最大の違いは、前者においては系内に電気エネルギーに変換されるべき化学エネルギーを持つ物質は存在せず、系外部から燃料および酸素を供給して初めて電気エネルギーが得られる形態をとっている点にある。種々の電解質を用いたときの水素の燃焼反応について、電極反応を記すと次のようになる。

| | | | |
|---|---|---|---|
| 陰極 | : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | (1-2a) | : 酸性電解液 |
| | $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ | (1-2b) | : アルカリ性電解液 |
| | $O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$ | (1-2c) | : 固体電解質 |
| 陽極 | : $1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ | (1-3a) | : 酸性電解液 |
| | $1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ | (1-3b) | : アルカリ性電解液 |
| | $1/2\ O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$ | (1-3c) | : 固体電解質 |
| 全反応 | : $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$ | (1-4) | |

理想状態では、この電池から水素の燃焼における自由エネルギー変化分に相当する電気エネルギーが得られる。いま種々の燃料について、その燃焼反応の標準自由エネルギー変化を $\triangle G^\circ$、標準エンタルピー変化を $\triangle H^\circ$、標準起電力を $E^\circ$ $(=-\triangle G^\circ/nF)$、理想的熱効率を $\varepsilon^\circ$ $(=\triangle G^\circ/\triangle H^\circ)$として、種々の温度における各値を計算すると Table 1-2 のようになる[25)]。表からわかるように、理想的な熱効率は非常に大きな値となっている。

Table 1-2 Electromotive force and theoretical thermal efficiency.

| Reaction | Temp. /℃ | $\triangle G^\circ$ /kJmol$^{-1}$ | $\triangle H^\circ$ /kJmol$^{-1}$ | $E^\circ$ /V | $\varepsilon^\circ$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(l)$ | 25 | -237.2 | -285.9 | 1.230 | 0.830 |
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$ | 25 | -228.6 | -241.8 | 1.185 | 0.945 |
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$ | 127 | -223.8 | -242.7 | 1.160 | 0.922 |
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$ | 150 | -221.6 | -243.3 | 1.148 | 0.911 |
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$ | 227 | -219.2 | -243.5 | 1.136 | 0.900 |
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$ | 427 | -209.2 | -245.6 | 1.084 | 0.852 |
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$ | 727 | -192.5 | -248.1 | 0.998 | 0.776 |
| $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O(g)$ | 1027 | -176.1 | -249.8 | 0.913 | 0.705 |
| $CO + 1/2\ O_2 = CO_2(g)$ | 25 | -257.2 | -283.1 | 1.333 | 0.909 |
| $CO + 1/2\ O_2 = CO_2(g)$ | 150 | -243.8 | -283.7 | 1.263 | 0.860 |
| $CO + 1/2\ O_2 = CO_2(g)$ | 727 | -195.4 | -283.3 | 1.013 | 0.69 |
| $CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O(g)$ | 25 | -818.3 | -890.7 | 1.060 | 0.919 |
| $CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O(g)$ | 150 | -800.6 | -801.2 | 1.037 | 0.999 |
| $CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O(g)$ | 727 | -802.5 | -800.4 | 1.039 | 1.00 |

燃料電池はその運転温度によって、低温燃料電池（300℃以下）と高温燃料電池（300℃以上）とに大別され、さらに電解質の種類によって Table 1-3 のように分類されている。現在のところ、りん酸型が最も実用に近く、溶融炭酸塩型、固体電解質型がその後に続いている。

Table 1-3 Types of fuel cells.

| Type | Operation temperature | Electrolyte |
|---|---|---|
| **Low temperature** ····· | ～300℃ | |
| Hydrogen F.C. | 60～90℃ | 25～50% KOH |
| Ammonia F.C. | 80℃ | 35% KOH |
| Hydrazine F.C. | 60～65℃ | 30% KOH |
| Methanol F.C. | 230℃ | 85% KOH |
| SPE*1 F.C. | 80℃ | Nafion*2 |
| Super acid F.C. | 60℃ | 50% TFMS*3 |
| Phosphoric acid F.C. | 170～220℃ | 95%～ $H_3PO_4$ |
| **High temperature** ····· | 300℃～ (600～1000℃) | |
| Fused carbonate F.C. | 650℃ | $Li_2CO_3:K_2CO_3 = 62:38$ |
| Solid oxide F.C. | 1000℃ | $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ |

*1 Solid polymer electrolyte.

*2
$$-\left[\begin{array}{c} CF_3 \quad CF_3 \\ | \quad | \\ -(CF-CF)_m-CF_2-CF- \\ | \\ SO_3^-\text{-}H^+\cdot H_2O \end{array}\right]_n -$$

*3 Tri-fluoromethane sulfonic acid.

固体電解質燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell : SOFC）は高温でイオン導電性（主として酸素イオン導電性）を示す酸化物を電解質に用いるタイプのもので、1000℃ という高温で作動するので高効率で、水素や一酸化炭素のみならずメタンも直接燃料として使えるなど、いくつかの特長を備えている。実験段階での固体電解質燃料電池システムのいくつかは発電効率 40～60% を示している。Fig. 1-4 にその概略図を示す[26]。カソードでイオン化した酸素は酸化物イオンの形で電解質を通ってアノードへ移動し、そこで水素や一酸化炭素と反応して電子を放出し、水や炭酸ガスとなる。このときの起電力はネルンストの式（式 1-5）にしたがい、酸化剤に酸素（酸素分圧 $pO_2$=1.0atm）、燃料側の $pO_2$ を $10^{-17}$ atm 程度としたときの E は約 1V になる。

$$E = (RT/4F)\ln[pO_2(\text{酸化剤})/pO_2(\text{燃料})] \qquad (1\text{-}5)$$

E : 起電力 [V]
R : 気体定数 [$Jmol^{-1}K^{-1}$]
T : 絶対温度 [K]
F : ファラデー定数 [$Cmol^{-1}$]
$pO_2$ : 酸素分圧 [atm]

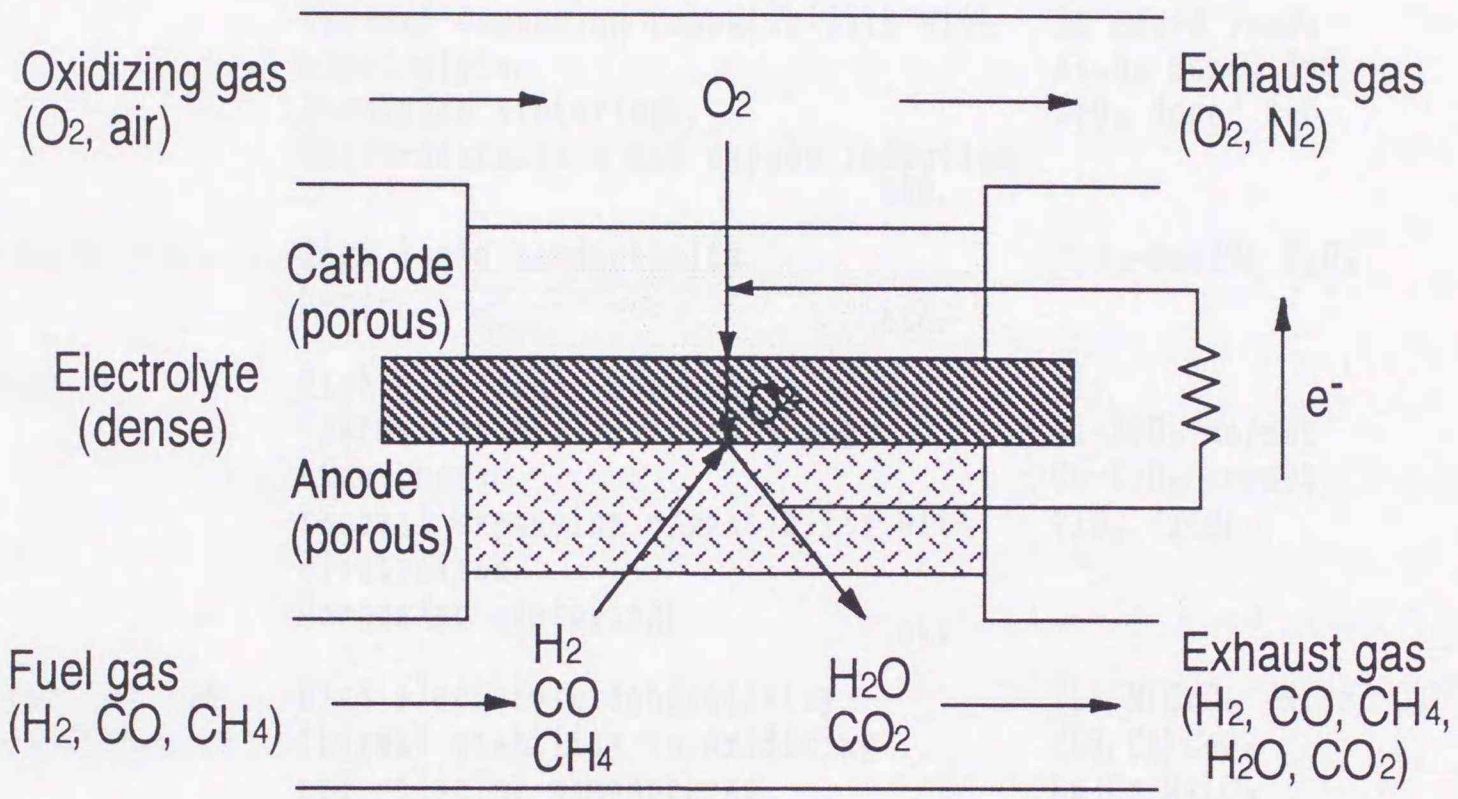



Fig.1-4 Schematic diagram of solid oxide fuel cell.

固体電解質燃料電池はその形状によって大きく円筒形と平板形に分けられ、またセルの数や焼結の方法によっても多くのタイプに分けられる。Table 1-4 に各コンポーネントについて、要求される諸特性および現在主に研究が進められている代表的な材料をまとめた。

Table 1-4 Components of solid oxide fuel cell.

| Component | Required properties | Material |
|---|---|---|
| **Cathode** | ·High electronic conductivity.<br>·Thermal stability in oxidizing atmosphere.<br>·Thermal expansion compatibility with electrolyte.<br>·Porous (no sintering).<br>·Electrocatalysis for oxygen reduction.<br>etc. | $(La,M)MnO_3$ (M:Sr, Ca)<br>$(La,M)CoO_3$ (M:Sr, Ca)<br>Li doped NiO<br>Sn doped $In_2O_3$<br>$Al_2O_3$ doped ZnO<br>$ZrO_2$ doped ZnO |
| **Electrolyte** | ·High ionic conductivity.<br>·Dense.<br>etc. | $ZrO_2$-8mol% $Y_2O_3$ |
| **Anode** | ·High electronic conductivity.<br>·Thermal stability in reducing atmosphere.<br>·Thermal expansion compatiblity with electrolyte.<br>·Porous (no sintering).<br>etc. | Ni<br>Ni-$ZrO_2$ cermet<br>Co-$ZrO_2$ cermet<br>$TiO_x$ ($x<2$) |
| **Separator and Interconnector** | ·High electronic conductivity.<br>·Thermal stability in oxidizing and reducing atmospheres.<br>·Thermal expansion compatiblity with cathode and anode.<br>·Dense (no gas leak).<br>etc. | $(La,M)CrO_3$ (M:Sr, Ca)<br>$(La,Ca)CoO_3$<br>$La(Cr,Mg)O_3$<br>$CoCr_2O_4$ |

上表からもわかるように、固体電解質燃料電池のなかでペロブスカイト型複合酸化物はカソードおよびインターコネクター（平板形ではセパレーター）材料として使用されている。カソード材料としては、[1] 高温酸化雰囲気で化学的に安定である、[2] 導電率が高い、[3] 酸素還元能が高い、[4] 電解質とのマッチングが優れている、[5] 作動温度で焼結が進まない、などの性質が要求される。現在のところ、Sr(II) や Ca(II) をドープした多孔質の $LaCoO_3$ および $LaMnO_3$ が最も適した材料であるとされている。しかし、コバルト系複合酸化物は導電性と酸素還元能が非常に優れている一方で、電解質（$ZrO_2$-8mol% $Y_2O_3$）の熱膨張係数との差が大きく、またジルコニアと 1000℃ で容易に反応して導電率の小さな $La_2Zr_2O_7$ を生成してしまう欠点をもつ（式 1-6）。

$$LaMO_3 + ZrO_2 = 1/2\ La_2Zr_2O_7 + MO + 1/4\ O_2 \quad [M:Mn,\ Co] \qquad (1\text{-}6)$$

マンガン系酸化物はこの程度の温度ではジルコニアと反応しないが、長時間の使用によって 1100℃ 付近で焼結が進むとの報告もあり、また、ニッケル系や銅系に至っては還元雰囲気に極めて弱いため、固体電解質燃料電池の材料としては不適当とされている。最近では A サイト欠損のランタンマンガン系酸化物 $(La,Sr)_{1-x}MnO_3$ を用いるとジルコニアとの反応が抑制されるとの報告[27] やプラセオジムマンガン系複合酸化物 $(Pr,Sr)MnO_3$ がランタンマンガン系より優れた電極特性を示すとの報告[28] がある。一方、高温の還元性および酸化性の両雰囲気に耐え、緻密で、かつ高い電子導電性が要求されるインターコネクター（セパレーター）材料としては、ランタンクロム系複合酸化物が使われている。実際には焼結性や導電性の向上を図り、クロム成分の蒸発を防ぐため A サイトに Ca(II) や Sr(II) を添加したり、また、熱膨張係数を電解質のそれに近づけるため B サイトに Mg(II) を添加して用いられている。

固体電解質燃料電池の最大の欠点は電解質の導電率がかなり低いということである。抵抗過電圧が無視できないために作動温度を 1000℃ 程度まで上げなければならず、材料の選択などの点で種々の不利を免れない。この問題を克服するため、新規材料の開発と並行して従来の材料の様々な改良が進められている。例えば、プラズマスプレー法、化学蒸着（Chemical vapor deposition, CVD）法、電気化学蒸着（Electrochemical vapor deposition, EVD）法、フレームスプレー法、RF スパッタ法などによる電解質および電極の薄膜化や、分級した懸濁液を用いて均一な多孔度と孔径を持った緻密な電極膜を調製する試みがなされている。また、インターコネクター（セパレーター）においては、焼結促進性の元素で置換を行う、微細で粒径の揃った酸化物粒子を用いて成形を行う、種々の焼結助剤を添加する、などによって導電率や熱膨張率、機械的強度などを劣化させることなく緻密性を高めることが試みられている。

## 2.4 ペロブスカイト型希土類複合酸化物薄膜

上述のように、ペロブスカイト型希土類複合酸化物薄膜の調製は固体電解質燃料電池の性能向上には欠かすことのできない技術であるばかりか、種々の機能を持つ複合酸化物を薄膜化することによって、酸素選択透過膜[29] や高温におけるステンレス鋼の耐酸化性皮膜[30] 等への応用も可能となる。ペロブスカイト型希土類複合酸化物薄膜の合成法としてこれまで報告されている方法を Table 1-5 にまとめた。

Table 1-5 Formation methods of perovskite type rare-earth composite oxide films.

| Method | Film | Substrates |
|---|---|---|
| **A. Physical method** | | |
| Vacuum evaporation (Electron beam deposition) | $LaCoO_3$[31] | YSZ ($ZrO_2$-8% $Y_2O_3$) |
| | $LaMnO_3$[32] | YSZ |
| RF sputtering[33] | $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M:Cr, Mn, Fe, Co) | YSZ |
| RF magnetron sputtering | $LaNiO_3$[34] | Si, MgO, Quartz |
| | $LaCoO_3$[35] | Si, Quartz |
| Dip coating | $La_{1-x}Sr_xMO_3$, $LaNiO_3$[36] (M:Co, Mn) | Quartz |
| | $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$[37] | YSZ |
| Spray deposition[29] | $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ | Porous $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ |
| RF plasma spray deposition[38] | $LaMO_3$ (M:Co, Mn, Ni) | Alumina |
| Laser abration[39] | La(Sr)$CrO_3$ | Porous $LaMnO_3$ |
| **B. Chemical method** | | |
| Electrochemical deposition | $La_{1-x}M_xCrO_3$[30] (M:Sr, Ca) | Pt, SUS 304, SUS 430 |
| | $La_{1-x}Sr_xMnO_3$[40] | Pt |
| | $LaCoO_3$[41] | Pt |
| Photoelectrochemical deposition[42] | $LaMnO_3$ | $SrTiO_3$, $TiO_2$ single crystal |
| Pyrosol[43] (Spray pyrolysis) | $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ | Alumina |

## 2.5 ランタンクロム系複合酸化物の特徴

ペロブスカイト型希土類複合酸化物について一般な性質を述べてきたが、その中にあってランタンクロム系複合酸化物は非常に興味ある酸化物の一つであると言える。その最大の特長は際立った熱的安定性にあると言えよう。1000℃ においては $0 \leqq -\log(pO_2) \leqq 21$ の範囲で安定であり[44]、固体電解質燃料電池のカソード極として用いる場合にも電解質のジルコニア成分とは全く反応しない。式 1-6 に記した $LaMO_3$ (M:Mn, Co) とジルコニアとの反応は $LaMO_3$ の還元反応（式 1-7）と $La_2Zr_2O_7$ の生成反応（式 1-8）とから成り立っており、クロム系複合酸化物の示す際だった安定性は二元酸化物の安定性、すなわち Cr(Ⅲ) の安定性に起因すると言われている[45]。

$$LaM(III)O_3 = 1/2\ La_2O_3 + M(II)O + 1/4\ O_2 \quad [M:Mn,\ Co] \qquad (1\text{-}7)$$

$$1/2\ La_2O_3 + ZrO_2 = 1/2\ La_2Zr_2O_7 \qquad (1\text{-}8)$$

一方、その最大の欠点は難焼結性で緻密体を作ることが難しいことと、導電率が低く、電極特性が悪いということである。一般に $LaCrO_3$ の焼結性を高めるには 1600℃ 以上で長時間の熱処理を行うことが必要とされており、1300℃ 程度のより低い温度で焼結を進めるため、ランタンの一部をカルシウムで置換したり、クロムの一部をマンガンで置換することが行われている。また桜田ら[46] によれば La(III)-Ca(II)-Cr(III) 硝酸塩溶液にクエン酸やリンゴ酸などの有機酸を添加して調製した $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ [x=0.2, 0.3] は比較的低温での焼結性が改善されることが報告され、また Sakai ら[47] は B サイトクロム欠損型の $La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.98}O_3$ が "liquid-phase-assisted" 焼結機構を経ることによって 1300℃ で理論密度の 94% まで焼結可能であることを報告している。

また、アルカリ土類金属によるランタンの部分置換は導電性の増大を引き起こす。例えば La(III) の一部を Ca(II) で置換すると、生成する複合酸化物は熱処理の雰囲気によって次のいずれかの組成を有していると思われる。

還元性雰囲気 : $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-(x/2)} + (x/2)V_o$ [$V_o$:酸素空孔]

酸化性雰囲気 : $La_{1-x}Ca_xCr(III)_{1-y}Cr(IV)_yO_3$

還元性雰囲気で調製した酸化物には移動度の小さな酸素空孔が多数存在するため、電子伝導性が失われて導電率は低下するが、酸化処理によってこの空孔を埋めると、Cr(III) の一部が Cr(IV) となりこれらの間で電子のホッピングが可能となって、その結果導電率は飛躍的に増加する[48]。

$LaCrO_3$ の合成はほとんどの場合、出発物質として La(III) と Cr(III) の化合物を用いて行われる。La-Cr 系は La-Mn 系や La-Co 系などに比べて複合酸化物への転換温度が高く、その結果、得られる酸化物の一次粒子は大きく比表面積はかなり小さい。最近、グリシン/硝酸塩法によって 650℃・5 時間というかなりマイルドな熱分解条件で、一次粒子サイズ 0.1$\mu$m、比表面積 $20m^2g^{-1}$ を有する $LaCrO_3$ 粉末が合成されたとの報告[9] がなされ、注目された。

## 2.6 La(III)-Cr(VI) 系からの $LaCrO_3$ の合成

一方、La(III)-Cr(VI) 系化合物を原料とする $LaCrO_3$ の合成例は P.E.D.Morgan ら[49-51] と Konno ら[52] の報告に見られる程度である。Morgan らは MHD 発電用電極材料としての応用を目的として、酸化ランタン、三酸化クロムおよびドーピング成分（炭酸ストロンチウム）の混合溶液から $LaCrO_3$ および $La_{0.84}Sr_{0.16}CrO_3$ を合成した。この報告の中で彼は、La(III)-Cr(VI) 系溶液を蒸発乾固して得られた "active precursor powder" を

600℃ で熱分解するとペロブスカイトの単一相が生成し、それを 1500℃ で焼成するとその密度は、$LaCrO_3$ で理論密度の 92%、$La_{0.84}Sr_{0.16}CrO_3$ では 97% となることを指摘している。焼結実験に関する情報や具体的な実験データが欠落しているが、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ)系化合物を用いる合成法の有利性を示唆していると言えよう。

また、Konno らは電気化学的な手法を併用して La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系溶液から $LaCrO_3$ 薄膜を合成する方法について報告している。この方法は、[1] ランタンを含む弱酸性のクロム酸溶液の中で適当な不溶性の電極を対極として金属またはその他の導電性物質をカソード分極し、それらの表面に La(Ⅲ) と Cr(Ⅵ) を含む化合物を析出させる、[2] 析出物を熱処理によって $LaCrO_3$ に転換する、というもので、下記のような反応が起きていると推定されている。

$$La(OH_2)_m^{3+} \rightarrow La(OH)(OH_2)_n^{2+} + H^+ + (m-n)H_2O \qquad (1\text{-}9)$$

$$La(OH)(OH_2)_n^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow La(OH)(CrO_4)xH_2O + qH_2O \qquad (1\text{-}10)$$

$$La(OH)(CrO_4)\cdot xH_2O \longrightarrow La(OH)(CrO_4) \longrightarrow La_2O_2(Cr_2O_7) \longrightarrow LaCrO_3 \qquad (1\text{-}11)$$

この方法によれば、白金等の金属電極上に析出したアモルファスオキシ水酸化物皮膜は 600℃・60 分または 800℃・20 分という温和な条件で $LaCrO_3$ の単一相薄膜へと転換する。これまで La(Ⅲ)-Cr(Ⅲ) 系化合物を出発系とした場合には、薄膜の形成法はスパッタリング法など、ターゲットの調製を必要とする限られた方法に限定されており、薄く均質な膜を形成することは難しいとされていた。La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系化合物を用いることによって $LaCrO_3$ 膜を比較的低い温度で合成できる可能性を示した点において、この報告は重要な示唆を与えている。

このように、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系化合物を出発原料とする $LaCrO_3$ の合成法は注目すべき多くの有利性を備えていると言える。しかし、クロムの還元反応を含む合成反応のプロセスについて系統的に検討を行った報告はなく、また、上記の電気化学的な方法のほかに La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系から $LaCrO_3$ 薄膜の形成を試みた研究も見当たらない。

### 3. 本研究の目的

そこで本研究においては、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合塩前駆体から $LaCrO_3$ を合成する際の熱分解反応のプロセスについて、熱分析、X 線回折、X 線光電子分光分析、電子スピン共鳴などの方法を用いて詳細に検討し、その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 $LaCrO_3$ 薄膜を形成する方法を確立することを目的として、薄膜生成に及ぼす溶液濃度、基板温度、析出時間などの諸条件の影響を検討するとともに、得られた前駆体膜および酸化物薄膜のキャラクタリゼーションを行った。

以下に本論文の構成を概略する。

第 2 章では、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合塩前駆体から $LaCrO_3$ への合成反応について解析を行った結果を述べた。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、赤外分光分析などの手法によりキャラクタリゼーションを行った。続いてこの前駆体を種々の条件下で熱分解して生成物をキャラクタライズすることにより、$LaCrO_3$ 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。

第 3 章では、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合塩前駆体の熱分解過程において、準安定相として生成した $LaCrO_4$ を単離して、それから $LaCrO_3$ への転換反応のプロセスを解析した結果を述べた。まず、$LaCrO_4$ を化学分析、元素分析、X 線光電子分光分析、電子スピン共鳴および ab initio 分子軌道計算などの方法を用いてキャラクタライズした。次に $LaCrO_3$ への転換反応速度に及ぼす酸素分圧の影響を熱分析（等温 TG, TG-DTA, DSC）によって調べ、速度論的なモデリングを行うことにより反応機構の推定を試みた。

第 4 章では、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系溶液からスプレーパイロリシス法を用いて各種基板上に $LaCrO_3$ および置換型複合酸化物薄膜の形成を試みた結果について述べた。溶液濃度、基板温度、析出時間などの前駆体膜の形成条件が、生成した前駆体膜および酸化物薄膜の構造、形態、性質に与える影響を調べ、また、ステンレス鋼に酸化物薄膜を形成したときの耐酸化性皮膜としての効果を検討した。

第 5 章は総括である。

**引用文献**


1) D. B. Meadowcroft; Nature, **226**, 847 (1970).
2) M. Yoshimura, S. Soh and S. Somiya; "Proceedings of the 3rd International Conference on Ferrites", (1981) p. 429.
3) H. Obayashi, T. Kudo and T. Gejo; Jap. J. App. Phys., **13**, 1 (1974).
4) 中村悌二, 御園生誠, 内島俊雄, 米田幸夫; 日本化学会誌, **1980** (1), 1679 (1980).
5) M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya; DENKI KAGAKU, **58**, 528 (1990).
6) D. J. Anderton and F. R. Sale; Powder Metall., **22**, 14 (1979).
7) M. S. G. Baythoun and F. R. Sale; J. Mater. Sci., **17**, 2757 (1982).
8) J. M. D. Tascon, S. Mendioroz and L. G. Tejuca; Z. Phys. Chem. Neue Folge, **124**, 109 (1981).
9) L. A. Chick, J. L. Bates, L. R. Pederson and H. E. Kissinger; "Proceedings of the 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells", (1989) p. 170.

11) D.W.Johnson, Jr., P.K.Gallagher, F.Schrey and W.W.Rhodes; Am.Ceram.Soc.Bull., **55**, 520 (1976).
12) 今井久雄、高見敬一、折戸文夫; 触媒, **24**, 94 (1982).
13) H.Taguchi, D.Matsuda and M.Nagao; J.Am.Ceram.Soc., **75**, 201 (1992).
14) S.Bilger, E.Syskakis, A.Naomidis and H.Nickel; J.Am.Ceram.Soc., **75**, 964 (1992).
15) A.M.Anthony, G.Benezech, F.Cabannes, M.Faucher, M.Foex, Vutien Loc and D.Yerouchalmi; "Proceedinds of the IUPAC 3rd International Symposium on High Temperature Technology" (1969).
16) L.A.Pedersen and W.F.Libby; Science, **175**, 1355 (1972).
17) 山添　昇、寺岡靖剛; 触媒, **25**, 196 (1983).
18) J.M.D.Tascon and L.G.Tejuca; React.Kinet.Xatal.Lett., **15**, 185 (1980).
19) R.J.H.Voorhoeve, J.P.Remeika and L.E.Trimble; Ann.N.Y.Acad.Sci., **272**, 3 (1976).
20) 清水　崇; 日本化学会誌, **1981**, 1525 (1981).
21) N.C.Jhaveri, L.S.Caretto and K.Nobe; Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev., **14**, 142 (1975).
22) T.Kudo, H.Obayashi and M.Yoshida; J.Electrochem.Soc., **124**, 321 (1977).
23) T.Nakamura, M.Misono and Y.Yoneda; Bull.Chem.Soc.Jpn., **55**, 394 (1982).
24) N.Yamazoe, Y.Terada and T.Seiyama; Chem.Lett., **1981**, 1767 (1981).
25) 朝倉祝治, 柴田俊夫, 高橋武彦, 小沢昭弥, 鈴木周一, 相沢益男, 田島　栄; 共立化学ライブラリー 6, 「電極反応の応用」, p.65, 共立出版.
26) 仲西恒雄; セラミックス, **25** 巻, (1990) p.614.
27) H.Yokokawa, N.Sakai, T.Kawada and M.Dokiya; Denki Kagaku, **57**, 829 (1989).
28) 石原達己, 工藤貴也, 佐藤敬二, 水原由加子, 滝田祐作; 第33回 電池討論会要旨集, (1992) p.47.
29) 寺岡靖剛, 福田泰三, 三浦則雄, 山添　昇; 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 533 (1989).
30) H.Konno, M.Tokita and R.Furuichi; J.Electrochem.Soc., **137**, 361 (1990).
31) H.Michibata, T.Namikawa and Y.Yamazaki; Denki Kagaku, **57**, 255 (1989).
32) 道畑日出男, 並河　健, 山崎陽太郎; 電気化学, **57**, 1010 (1989).
33) Y.Takeda, R.Kanno, M.Noda, Y.Tomida and O.Yamamoto; J.Electrochem.Soc., **134**, 2656 (1987).
34) 山田　智, 稔野宗次, 松本泰道, 本坊寿吉, 佐藤栄一, 白樫高史, 吉原左知雄; 電気化学, **61**, 1011 (1993).

35) 山田　智，稔野宗次，松本泰道，N.Indayaningsih，本坊寿吉，佐藤栄一，白樫高史，吉原左知雄；電気化学，**62**，1011 (1994).
36) 熊谷俊弥，横田　洋，進籐勇治，近藤和吉，水田　進；電気化学，**55**，269 (1987).
37) L.G.J.de Haart and K.J.de Vries; Mat.Res.Bull., **26**, 507 (1991).
38) H.R.Khan and H.Frey; J.Alloys and Comp., **190**, 209 (1993).
39) 一本松正道，佐々木博一，平野　光，大蔵正司，鈴木　稔，梶村敦子，杉浦のぞみ，竹原知恵；第 33 回電池討論会要旨集，125 (1992).
40) T.Sasaki, T.Morikawa, J.Hombo and Y.Matsumoto; Denki Kagaku, **58**, 567 (1990).
41) Y.Matsumoto, T.Sasaki and J.Hombo; Inorg.Chem., **31**, 738 (1992).
42) Y.Matsumoto, T.Sasaki and J.Hombo; J.Electrochem.Soc., **138**, 1259 (1991).
43) B.Gharbage, M.Henault, T.Pagnier and A.Hammou; Mat.Res.Bull., **26**, 1001 (1991).
44) T.Nakamura, G.Petzow and L.J.Gauckler; Mat.Res.Bull., **14**, 649 (1979).
45) 横川晴美，酒井夏子，川田達也，土器屋正之；電気化学，**7**，821 (1989).
46) 桜田敏生，江口浩一，荒井弘通；'94 電気化学協会 春季大会予稿集，p.85 (1994).
47) N.Sakai, T.Kawada, H.Yokokawa, M.Dokiya and I.Kojima; J.Am.Ceram.Soc., **76**, 609-616 (1993).
48) D.B.Meadowcroft; Energy Convers., **8**, 185 (1968).
49) P.E.D.Morgan; Bull.Am.Ceram.Soc., **56**, 432 (1977).
50) P.E.D.Morgan and R.Staut; U.S.Patent 3,974,108, August 10, 1976.
51) F.J.Brodmann and P.E.D.Morgan; "Proceedings of Conference on High Temperature Sciences Related to Open Cycle Coal Fired MHD Systems", Argonne National Laboratory, Argonne, IL, ANL-77-21, 135-41 (1977).
52) H.Konno, M.Tokita, S.Kitazaki and R.Furuichi; J.Surf.Finish.Soc.Jpn., **40**, 825 (1989).

## 第 2 章　La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合塩前駆体からの $LaCrO_3$ の合成反応の解析

### 1. はじめに

ランタンクロム複合酸化物 $LaCrO_3$ は天然には存在せず、これを合成するためにはランタン化合物とクロム化合物とを高温下で直接反応させるか、またはそれらから一旦前駆体を調製した後、熱処理を行うかのいずれかの方法による。第 1 章で述べたように $LaCrO_3$ の合成法としてこれまでに報告されている方法の大部分は La(Ⅲ)-Cr(Ⅲ) 系を出発系とする方法であり、これに対して La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系化合物からの合成に関する研究は極めて少ない。また、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系から $LaCrO_3$ への合成反応のプロセスに対する系統的な検討は全くなされていない。

本章においては、まず La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 溶液から調製した混合塩前駆体を種々の条件下で熱分解し、熱分解反応のプロセスおよび速度に及ぼす前駆体の調製条件および熱分解の雰囲気・温度・時間の影響を調べた。同様に、A サイトカルシウム置換型、および B サイトマンガン置換型ランタンクロム複合酸化物についてもその熱分解過程を検討した。マンガン置換系については、置換量 y を 0～1 まで変えた試料を調製して、熱分解プロセスに及ぼす置換量の影響について検討を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 試薬の分析

ランタン試薬には半井化学薬品製の酢酸ランタン 1.5 水和物（特級）を用い、使用に際して試薬中のランタン量を EDTA によるキレート滴定で求めた。分析操作を Fig.2-1 のフローチャートに示す。クロム試薬としては関東化学製の三酸化クロム（特級）を用いた。適当量の三酸化クロムを蒸留水に溶かして 2M 前後の溶液を調製し、その濃度を Fig.2-2 の手順にしたがって測定した。なお、濃度を求めるにあたってはあらかじめ吸光度測定用の検量線を以下のようにして作成した。すなわち、精秤した約 1.425g の二クロム酸カリウム［和光純薬製，特級］を蒸留水に溶かして $1dm^3$ とし、さらに 100 倍に希釈した。その溶液を 0～$20cm^3$ の適当量ピペッティングし、それぞれに 1M 硫酸 $5cm^3$ を加えてさらに蒸留水で約 $45cm^3$ まで希釈した。これにジフェニルカルバジド溶液（ジフェニルカルバジド［MERCK 製，特級］1g ＋ アセトン $50cm^3$ ＋ 蒸留水 $50cm^3$）を $2cm^3$ 加えると赤紫色を呈するので、蒸留水で $50cm^3$ とした後、光路長 1cm の光学セルに入れ、蒸留水をブランクとして 540nm における吸光度を測定した［日立製 101 型］。検量線の傾きから求められたモル吸光係数は $42.0\times10^3 mol^{-1}dm^3cm^{-1}$ であった。

カルシウム試薬およびマンガン試薬には炭酸カルシウムおよび酢酸マンガン［ともに関東化学製，特級］を用い、使用に際して試薬中のカルシウム量およびマンガン量を EDTA

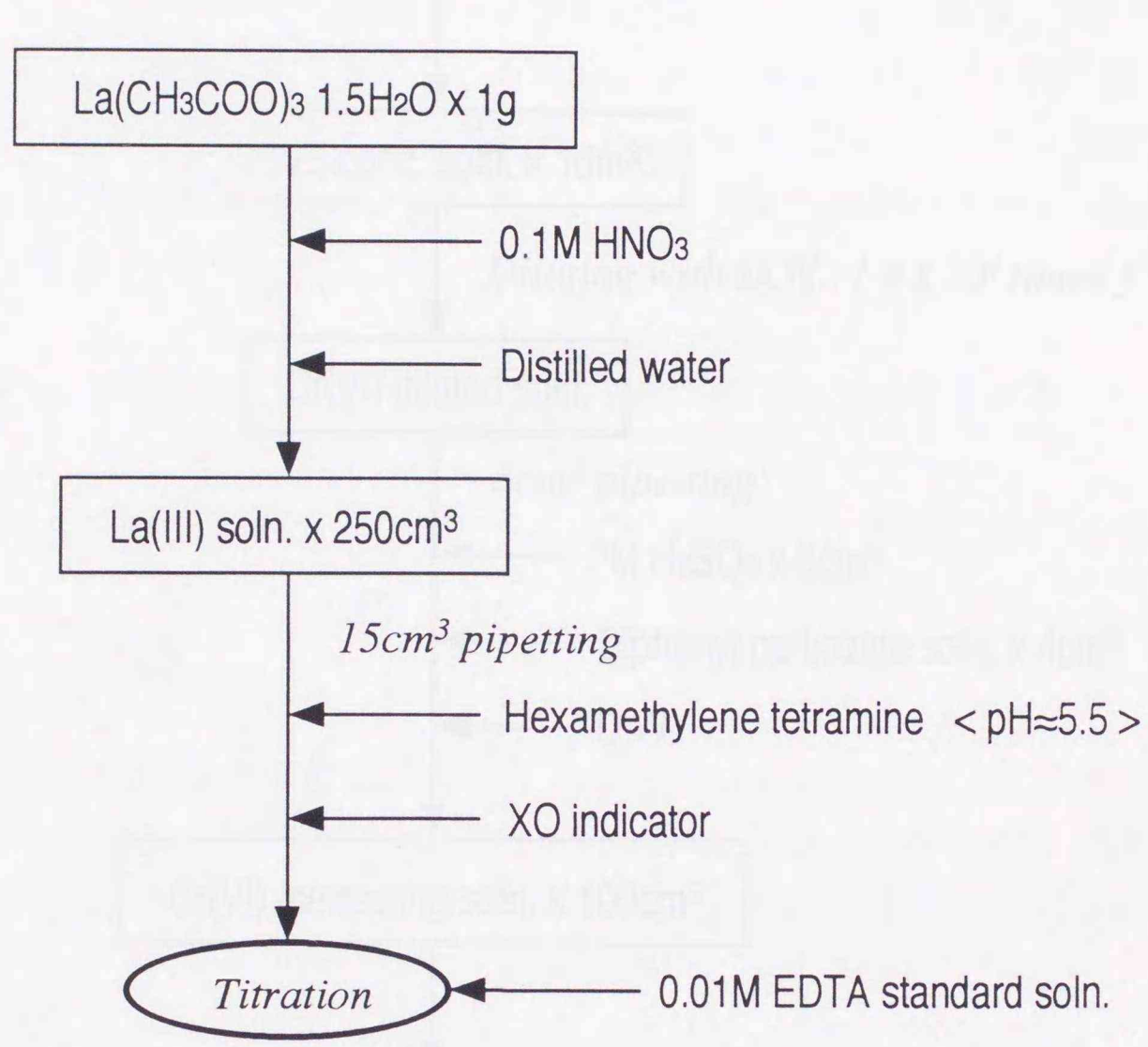



Fig.2-1 Flow chart of analysis of $La(CH_3COO)_3\ 1.5H_2O$ reagent.

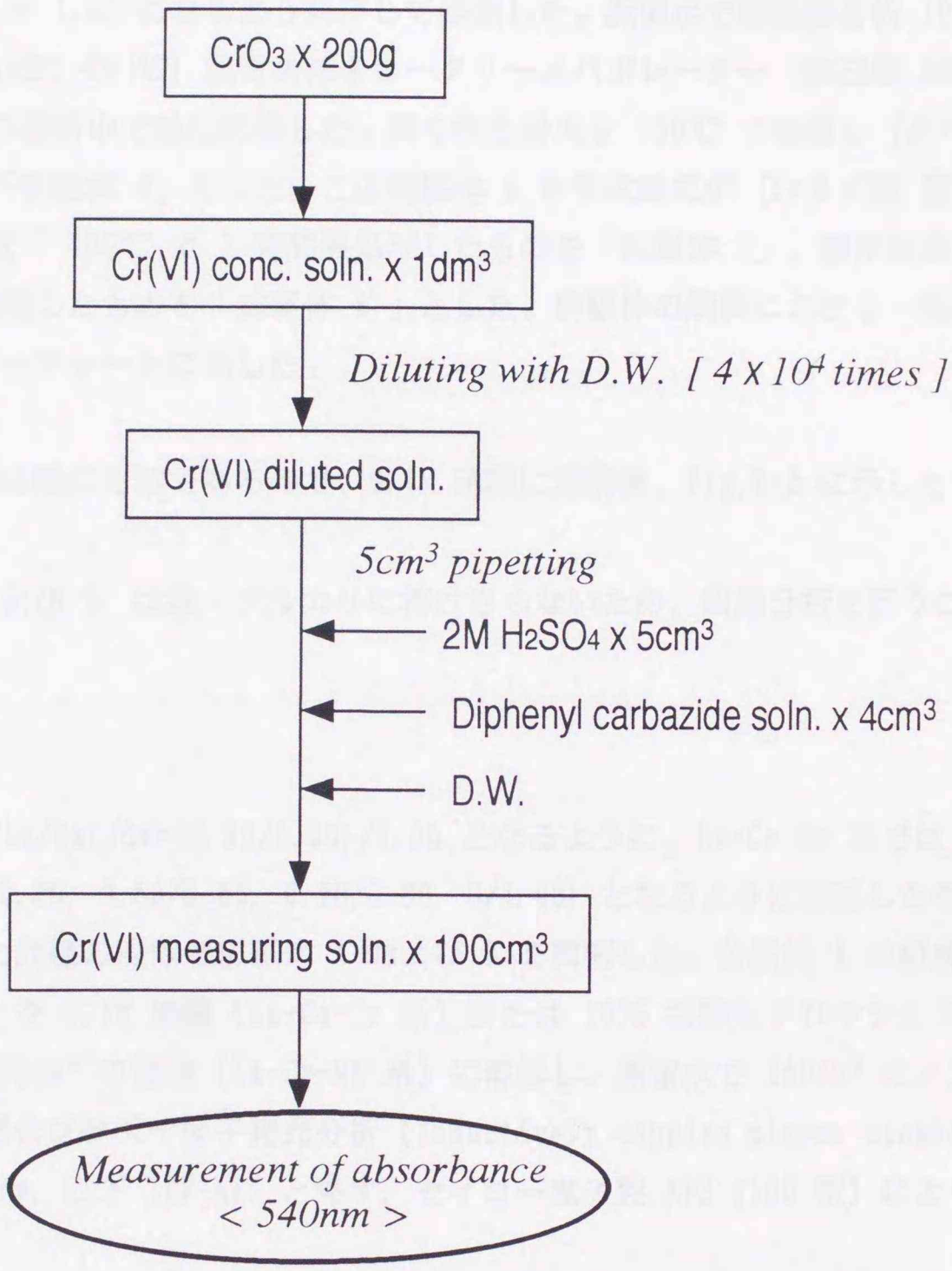



Fig.2-2 Flow chart of analysis of $CrO_3$ reagent.

によるキレート滴定で求めた。分析操作を Fig.2-3 および Fig.2-4 に示した。

## 2.2 前駆体の調製および組成分析

### 2.2.1 非置換型

濃度既知（約 2M）の三酸化クロム濃厚溶液 20cm³ をなす形フラスコに入れ、これに酢酸ランタンを Cr/La ＝ 1.00 になるよう精秤して添加した。蒸留水で総容量を約 100cm³ としたのち、この La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合溶液をロータリーエバポレーター［柴田製 RE-111 型］を用いて 75℃ の湯浴中で減圧乾燥した。得られた粉末を 130℃ で乾燥し［タバイ製 LC-110 型］、これを「前駆体 A」とした。この前駆体 A を管状電気炉［いすず製 型式不明］を用いて大気開放下 400℃ で 1 時間熱処理したものを「前駆体 B」、窒素流通下 400℃ で 1 時間熱処理したものを「前駆体 B'」とした。前駆体の調製における一連の操作を Fig.2-5 のフローチャートに示した。

調製した前駆体 A は酸に可溶であるので、0.1M 硝酸に溶解後、Fig.2-6 に示した手順で分析を行った。

一方、前駆体 B および B' は酸・アルカリに溶けきらないため、組成分析を行うことはできなかった。

### 2.2.2 置換型

La-Ca-Cr 系では (La/Ca)/Cr=(0.80/0.20)/1.00 となるように、La-Cr-Mn 系では La/(Cr/Mn)=1.00/(0.80/0.20, 0.50/0.50, 0.20/0.80, 0/1.00) となるように前述した各試薬を混合し、非置換型と同様の操作で前駆体 A および B を調製した。前駆体 A の組成分析は、精秤した約 0.1g を 0.1M 硝酸（La-Ca-Cr 系）または 10% 塩酸ヒドロキシルアミン 5cm³ ＋ 0.2M 硝酸 100cm³ の溶液（La-Cr-Mn 系）に溶解し、蒸留水で 250cm³ にメスアップしたのち、誘導結合プラズマ原子発光分析（Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 以下 ICP-AES と略す, セイコー電子製 SPS 1100 型）により行った。

## 2.3 前駆体のキャラクタリゼーション

調製した前駆体 A、B および B' について、赤外分光分析（Infrared spectroscopy, 以下 IR と略す, JASCO 製 IR-810 型）および X 線回折（X-ray diffraction, 以下 XRD と略す, 東芝製 ME-412C 型）の測定を行った。XRD 測定においては、線源として Cu Kα 線を用い、印加電圧 30kV、電流 24mA、ディテクター走査速度 2° $min^{-1}$、時定数 1、チャートスピードは 20mm$min^{-1}$ とした。IR スペクトルは、およそ 0.6% の試料を含む試料-臭化カリウムの混合粉末約 0.2g を 200kg$cm^{-2}$ で錠剤化し（直径 10mm, 厚さ 0.7～0.8mm）、

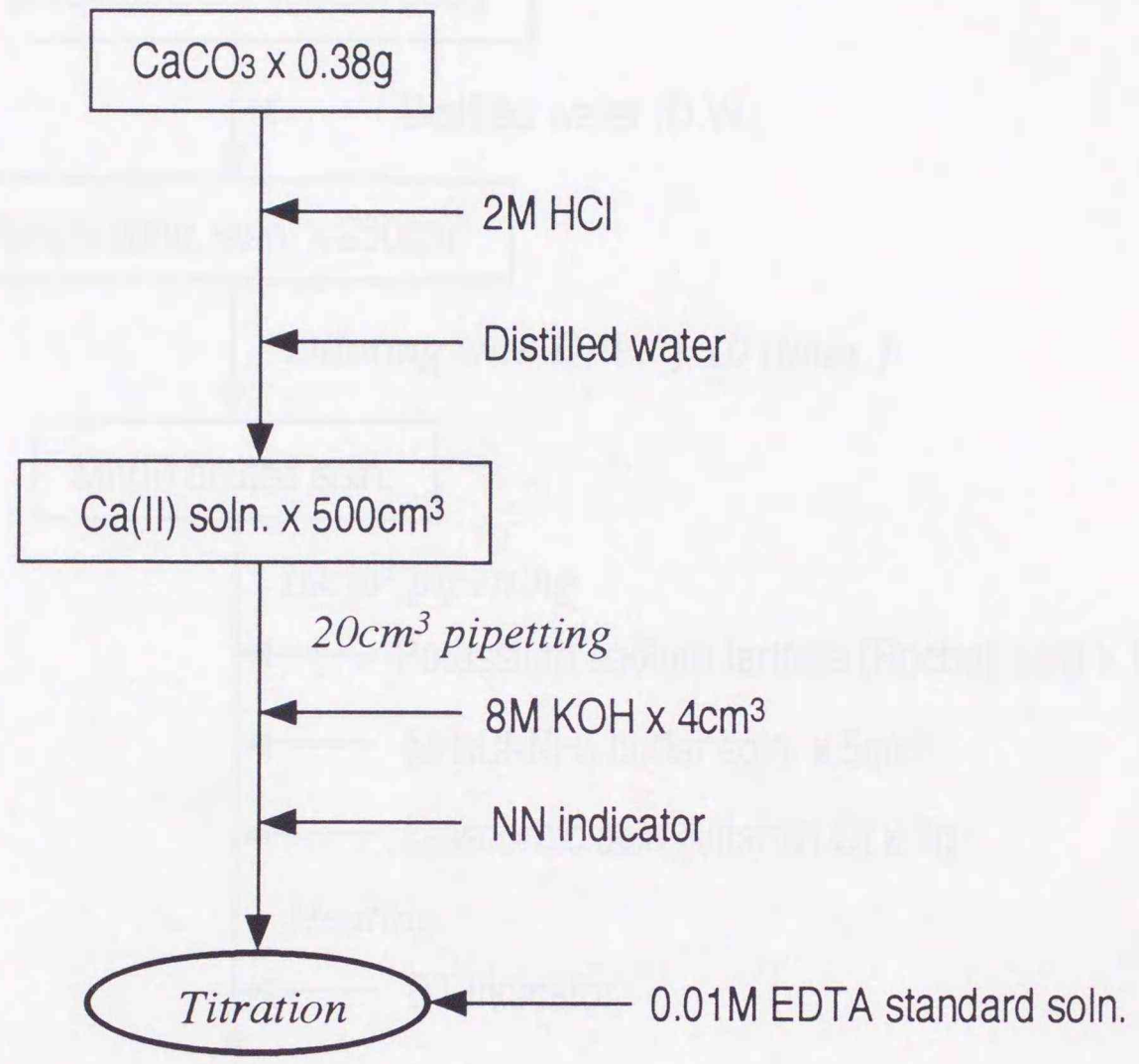



Fig.2-3 Flow chart of analysis of $CaCO_3$ reagent.

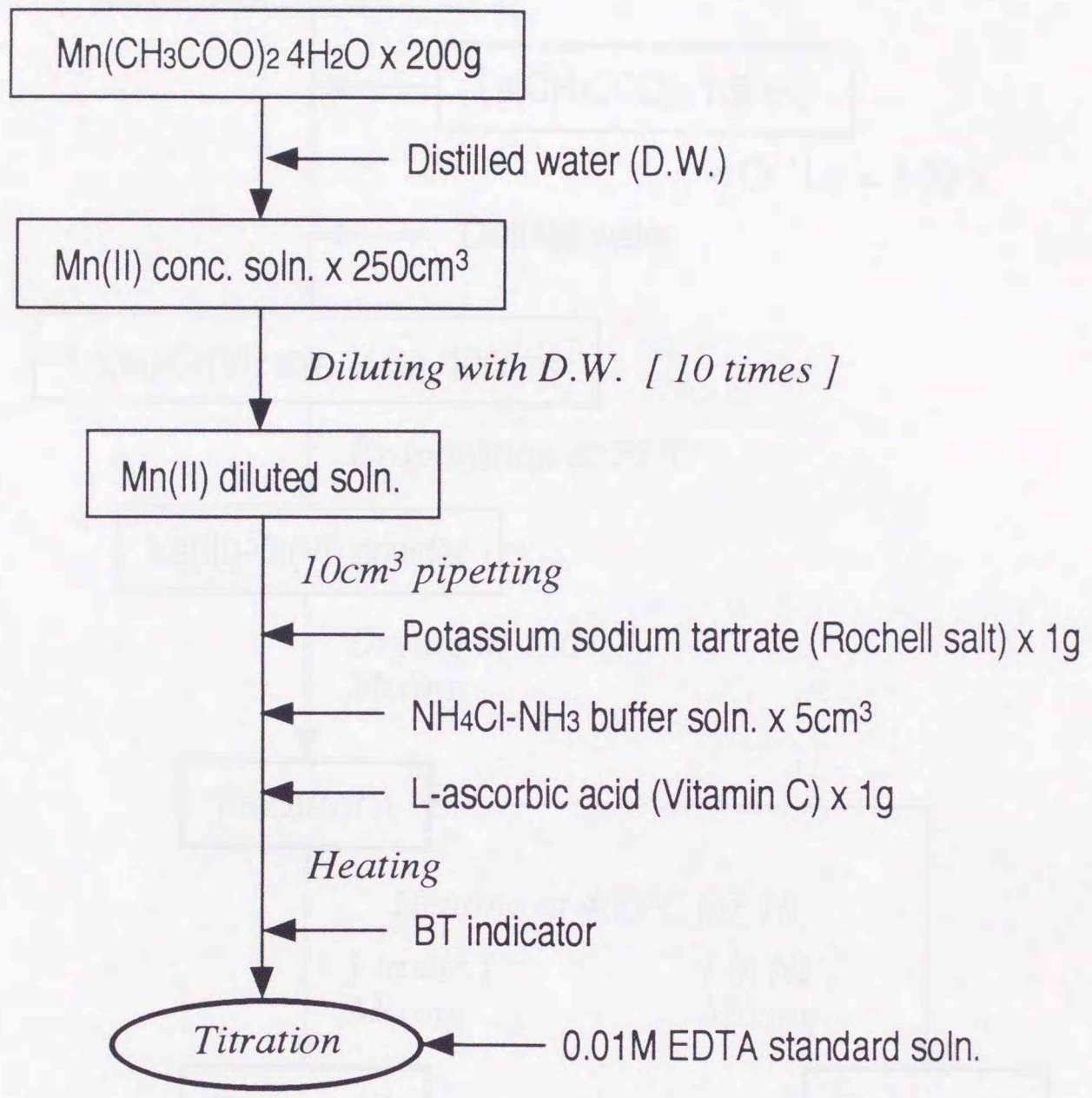



Fig.2-4 Flow chart of analysis of $Mn(CH_3COO)_2\ 4H_2O$ reagent.

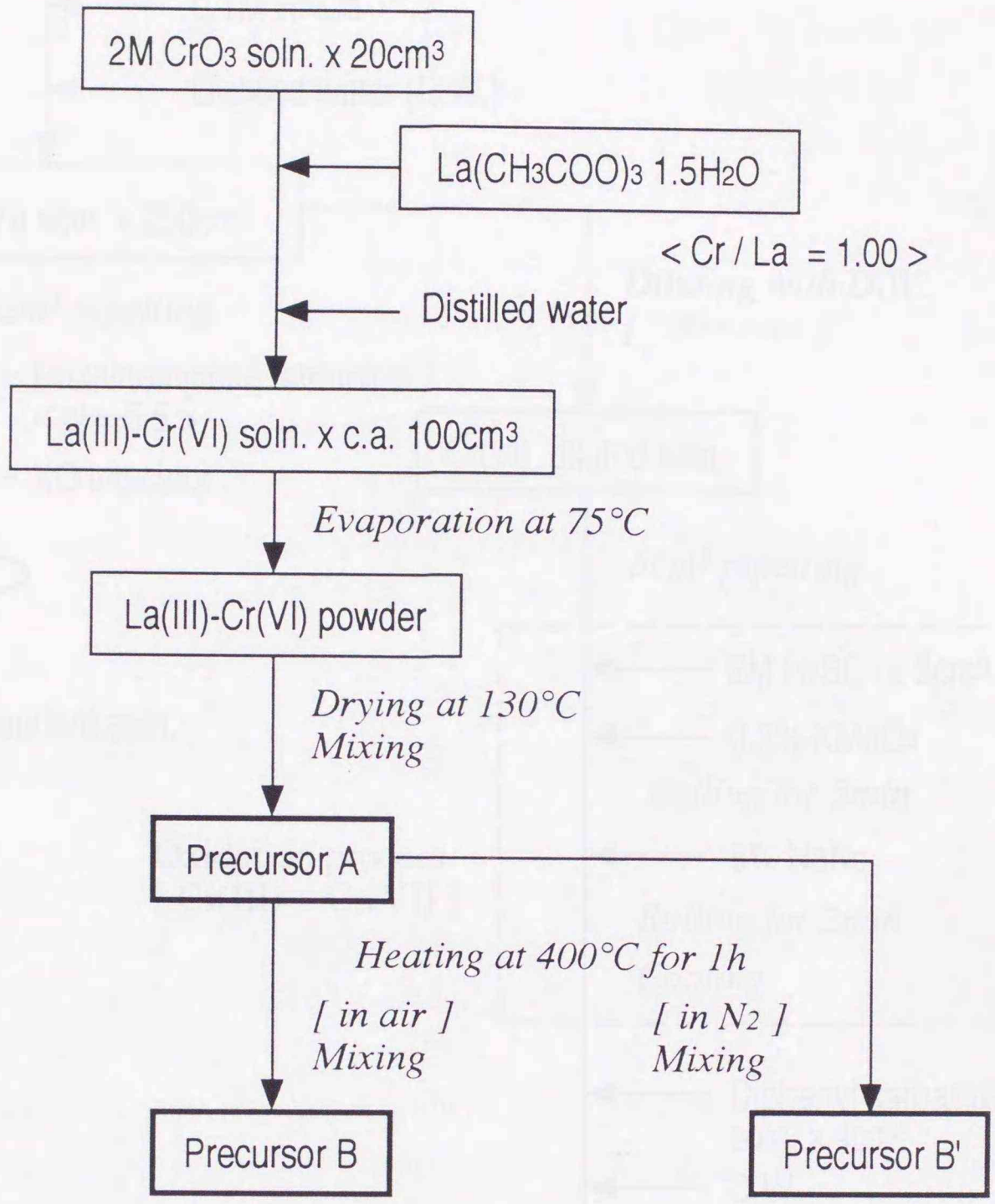



Fig.2-5 Flow chart of preparation of La-Cr precursor A, B and B'.

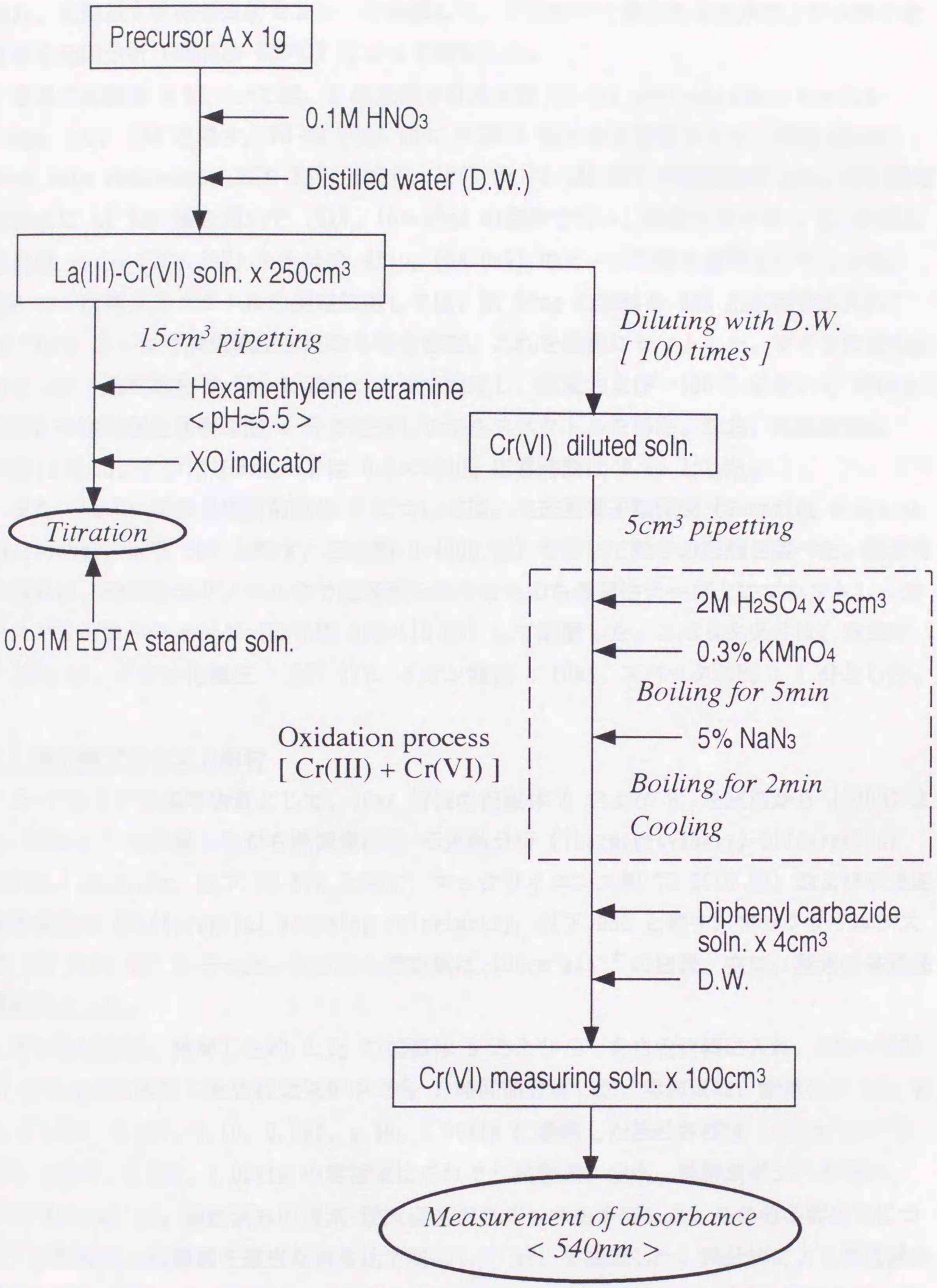



Fig.2-6 Flow chart of chemical analysis of La-Cr precursor A.

純臭化カリウムの錠剤をブランクとして 4000～400cm$^{-1}$ の波数域を走査しながら測定した。また、北海道大学機器分析センターに依頼して、同試料中に含まれる炭素および水素の含有率を元素分析（燃焼法 880℃）によって測定した。

さらに前駆体 B については、X 線光電子分光分析（X-ray photoelectron spectroscopy, 以下 XPS と略す, VG 製 ESCA LAB. MARKII 型）および電子スピン共鳴（Electron spin resonance, 以下 ESR と略す, JOEL 製 FE-1XG 型）の測定を行った。XPS 測定は線源に Al K$\alpha$ 線を用いて 15kV、10～20mA の条件で行い、結合エネルギー $E_b$ の補正は炭素 $1s_{1/2}$（284.8eV）または金 $4f_{7/2}$（84.0eV）のピーク位置を基準として行った。ESR の一次微分スペクトルの測定に際しては、約 30mg の試料を ESR 用石英管に入れて 10$^{-3}$Torr 以下まで脱気減圧したのち管を容封、これを装置にセットした。マイクロ波の出力を 1mW、周波数を 9.35～9.38GHz の間で固定し、室温および -196℃ において 3500±2500G の磁場域を掃引時間 4 分で走査しながらスペクトルを得た。なお、変調磁場は 100kHz 0.5G、アンプリチュードは 6.3×100G、応答時間は 0.1s とした。

また、La-Cr 系非置換型前駆体 B については、走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscopy, 以下 SEM と略す, 日立製 S-4000 型）を用いて粒子の形態を調べた。観察用の試料は、粉末をエタノール中で超音波分散させたのち導電性テープ上にマウントし、金をスパッタコーティング [NEVA製 SPM-112 型] して調製した。スパッタ条件は、真空度 : 20Pa-Ar、イオン化電圧 : DC1.2kV、イオン電流 : 10mA、スパッタ時間 : 1 分とした。

## 2.4 熱分解プロセスの解析

$\alpha$-アルミナを基準物質として、30mg 前後の前駆体 B および B' を室温から 1000℃ まで 10Kmin$^{-1}$ で昇温しながら熱重量測定-示差熱分析（Thermogravimetry-Differential thermal analysis, 以下 TG-DTA と略す, マックサイエンス製 TG 2000 型）および示差走査熱量測定（Differential scanning calorimetry, 以下 DSC と略す, マックサイエンス製 DSC 3300 型）を行った。いずれも雰囲気は 100cm$^3$min$^{-1}$ の窒素、空気、酸素の各流通雰囲気とした。

それとは別に、精秤した約 0.2g の前駆体 B および B' を白金容器に入れ、500～1000℃ の各温度に設定した管状電気炉中で各 1 時間熱分解した。雰囲気は、酸素分圧 $pO_2$ を 0、0.0178、0.050、0.10、0.209、0.50、1.00atm に調整した流通雰囲気（100cm$^3$min$^{-1}$）とし $pO_2$=0、0.209、1.00atm の雰囲気はそれぞれ純窒素、空気、純酸素ボンベを用い、0.0178atm は $pO_2$ 調整済みの窒素-酸素混合ガスボンベを使用した。その他の雰囲気については純窒素と純酸素を適当な流量比で混合して $pO_2$ を調整した。熱分解による質量減少率から温度-質量曲線を作成し、各温度での生成物について XRD および IR 測定を行った。

さらに、複合酸化物への転換率に及ぼす熱分解時間の影響を調べるため、前駆体 B を窒素および空気中、所定の温度で 1～12 時間熱分解し、質量減少率から転換率を求めた。転

換率の算出にあたっては、それぞれの雰囲気中 1000℃ で 1 時間熱分解を行ったときの質量減少量を基準とした。

## 2.5 複合酸化物のキャラクタリゼーション

XRD でペロブスカイト単一相が確認された複合酸化物については、2.3 と同様の条件で XPS および ESR 測定を行うとともに、$2\theta \geqq 60°$ の高角度領域にある回折ピークの位置をディテクターの走査速度を 1/4° $min^{-1}$、時定数を 8 として正確に測定し、格子定数を計算した。複数のピークが重なっている場合には JCPDS-ICDD 発行の PDF カードを参考に、Gauss-Lorentz 関数に基づくコンピュータープログラムを用いてピークの分割を行い、各ピークの頂点の角度を読みとった。

また、電気天秤 [CHAN 製 RG ELECTROBALANCE 2050 型] を用いて -196℃ における窒素吸着量を測定し、複合酸化物の比表面積を求めた（Fig. 2-7）。石英製ホルダーに 0.1～0.2g の精秤した試料を入れ、これに約 30mmHg の窒素ガスを導入した。試料部を液体窒素に浸して窒素ガスを吸着させ、その際の試料の質量増加量を測定した。吸着が終了したら試料部を室温に戻して一旦窒素ガスを脱着させ、窒素圧を変えて同様に吸着を行った。30～200mmHg の範囲で 4 点ほどデータを取り、BET [Brunauer, Emmett, Teller] 式（式 2-1）から単分子吸着量 $W_m$ を求め、さらに式 2-2 にしたがって比表面積を求めた。

$$\frac{pN_2}{W(pN_2^\circ - pN_2)} = \frac{1}{W_mC} + \frac{C-1}{W_mC}\frac{pN_2}{pN_2^\circ} \qquad (2\text{-}1)$$

$pN_2$ : 窒素圧 [Pa]
$pN_2^\circ$ : 大気圧 [Pa]
$W$ : 吸着量 [g]
$W_m$ : 単分子吸着量 [g]
$C$ : 定数

$$S = (W_m/M)N_A\sigma/m \qquad (2\text{-}2)$$

$S$ : 比表面積 [$m^2g^{-1}$]
$W_m$ : 単分子吸着量 [g]
$M$ : 分子量 [$mol^{-1}$] ($N_2$=28)
$N_A$ : アボガドロ数 [$mol^{-1}$] ($6.022\times10^{23}$)
$\sigma$ : 分子断面積 [$m^2$] ($N_2$=$16.2\times10^{-20}$)
$m$ : 試料質量 [g]

一部の試料についてはエタノール中で分散したのち、前述した条件で金をスパッタコーティングし、SEM により粒子の形態を調べた。

さらに、酸化物中に残存する未分解の Cr(VI) 量を調べるため、以下のような化学分析を行った。すなわち、精秤した約 0.1g の試料を 2M 硫酸 40$cm^3$ に入れて 5 分間攪拌し、蒸留水で 100$cm^3$ にメスアップした。この溶液の上澄み液 10$cm^3$ を 25 倍に希釈した後、

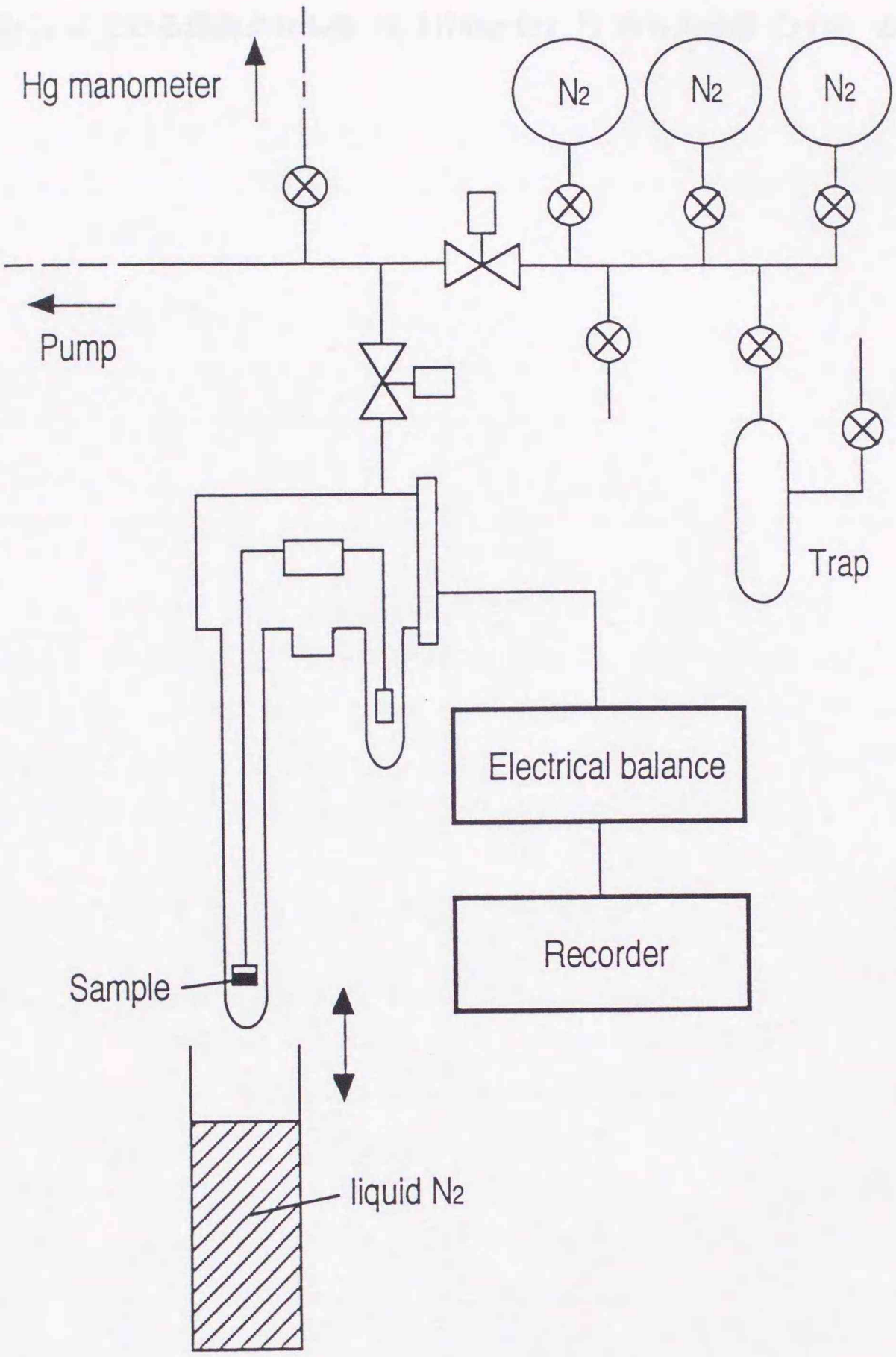



Fig.2-7 Schematic diagram of the experimental set-up for measurement of specific surface area.

その 10cm³ に 2M 硫酸を 5cm³、ジフェニルカルバジド溶液を 4cm³ 加え、蒸留水で 100 cm³ として 540nm における吸光度を測定した。得られた試料単位質量あたりの未分解 Cr (VI) 量と $LaCrO_3$ における理論クロム量 ($0.2176mg\text{-}Cr\,g^{-1}$) から未分解 Cr(VI) の残存率を計算した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 前駆体の分析およびキャラクタリゼーション

#### 3.1.1 非置換型

La-Cr 系の非置換型前駆体 A は黄色を呈し、熱処理後の前駆体 B および B' は暗緑茶色を呈していた。Table 2-1 に、前駆体 A の組成分析の一例を示す。なお表中の分子量はランタン含量をもとに計算した。

Table 2-1 Chemical analysis of La-Cr precursor A.

| La / $mmolg^{-1}$ | Cr / $mmolg^{-1}$ | Cr / La | Molecular weight |
|---|---|---|---|
| 2.858 | 2.87 | 1.00 | 350 |

前駆体 A に含まれるランタンとクロムのモル比はほぼ 1 で、出発溶液の組成比と一致していた。クロムについては酸化プロセスを省いた Cr(VI) のみの分別定量も行ったが（Fig.2-6 参照）、全クロムの定量値と一致していたことから前駆体 A 中のクロムは全て Cr(VI) の状態で存在していると考えられる。バッチによる組成の違いはほとんどなく、その組成式は $La(CH_3COO)(CrO_4)\ nH_2O$ [n=2～3, 式量 350～368] と推定された。

Table 2-2 に前駆体 A、B および B' の元素分析の一例を示す。

Table 2-2 Elemental analysis of La-Cr precursor A, B and B'.

| | C / mass% | H / mass% |
|---|---|---|
| Precursor A | 6.98 | 2.11 |
| Precursor B | 2.89 | 0.19 |
| Precursor B' | 3.14 | 0.38 |

前駆体中に含まれる炭素や水素は、試薬として用いた酢酸ランタンに由来する。前駆体 A における炭素および水素の分析値は、前記の推定組成式から計算される値と良く一致していた。400℃ での熱処理によって前駆体 A は激しく燃焼するが、その結果生成した前駆体 B および B' には依然として 3% 前後の炭素と痕跡量の水素が残存していることがわかる。

Fig.2-8 に前駆体 A、B および B' の IR 吸収スペクトルを示す。いずれの前駆体についても 3400cm$^{-1}$ に O-H 伸縮振動、1640cm$^{-1}$ に H-O-H 変角振動によるピークが認められるが、これは希釈剤として使用した臭化カリウム中に含まれる水分によるものと考えられる。前駆体 A のスペクトルには 1500～460cm$^{-1}$ にかけて $CH_3$ の変角振動（1400, 1350 cm$^{-1}$）やロッキング（1050, 1030cm$^{-1}$）、O-C-O の変角振動（670cm$^{-1}$）、$COO^-$ のロッキング（610cm$^{-1}$）などによる鋭い吸収ピークが多数認められる。また 890cm$^{-1}$ には $CrO_4^{2-}$ 四面体の Cr(VI)-O 振動に由来する吸収ピークが認められ[1)]、この結果は前述の組成式を支持している。

400℃ での熱処理を行うと前駆体 A に見られた多数の鋭いピークは消失し、代わって 1600～1300cm$^{-1}$ にブロードな吸収が現れる。これは Table 2-2 に示した残存炭素や水素に由来するものと思われる。三酸化クロムを単独で加熱した場合には、250℃ 以上で三二酸化クロムへと分解するが、前駆体 B には $CrO_4^{2-}$ による吸収（890cm$^{-1}$）が見られることから、400℃ での熱処理の後も依然としてクロムが Cr(VI) として存在していることが伺える。一方、窒素中で熱処理した前駆体 B' ではそのピークは消失しているが、これは酢酸基の燃焼の際に $CrO_4^{2-}$ 中の酸素が消費されたためと考えられる。

Fig.2-9 は前駆体 A、B および B' の XRD パターンである。前駆体 A は結晶性であるが、400℃ での熱処理によってアモルファス化することがわかる。前駆体 A の回折パターンについては JCPDS カードに該当するものはなく、解析できていない。

前駆体 B の XPS スペクトルを Fig.2-10 に示す。(a) はスペクトルの概観、(b) はクロム 2p スペクトルの拡大図である。結合エネルギー $E_b$ が 0～1000eV の範囲で、ランタン 4d、炭素 1s、酸素 1s、クロム 2p、ランタン 3d などのピークが観察された。炭素のスペクトルは環境からの汚染によるものであり、試料固有のスペクトルとは区別される。クロムの 2p スペクトルにおいては $E_b$=576eV 付近に Cr(III) のピークが、580eV に Cr(VI) に対応するピークが見られる。IR スペクトル（Fig.2-8）によれば前駆体 B 中のクロムは大部分が Cr(VI) であると考えられたが、この XPS の結果は表面層に Cr(III) が存在していることを示唆している。これは、大気中 400℃ での熱処理によって一部 Cr(VI) → Cr(III) への還元反応が進んだか、あるいは XPS 測定の際、$10^{-8}$Pa の真空中に長時間放置したことによって還元が進んだことによると思われる。

Fig.2-11 は前駆体 B の ESR スペクトルである。室温で測定されたスペクトルは中心磁場が 3443G、線幅が 900G であり、一方、-196℃ でのスペクトルのそれらは 3393G および 1125G であった。前駆体 B 中の ESR 活性種としては $[Ar]3d^3$ の電子配置を持つ Cr(III) の他、熱処理によって生成していると考えられる炭素、水素、酸素の各ラジカルが考

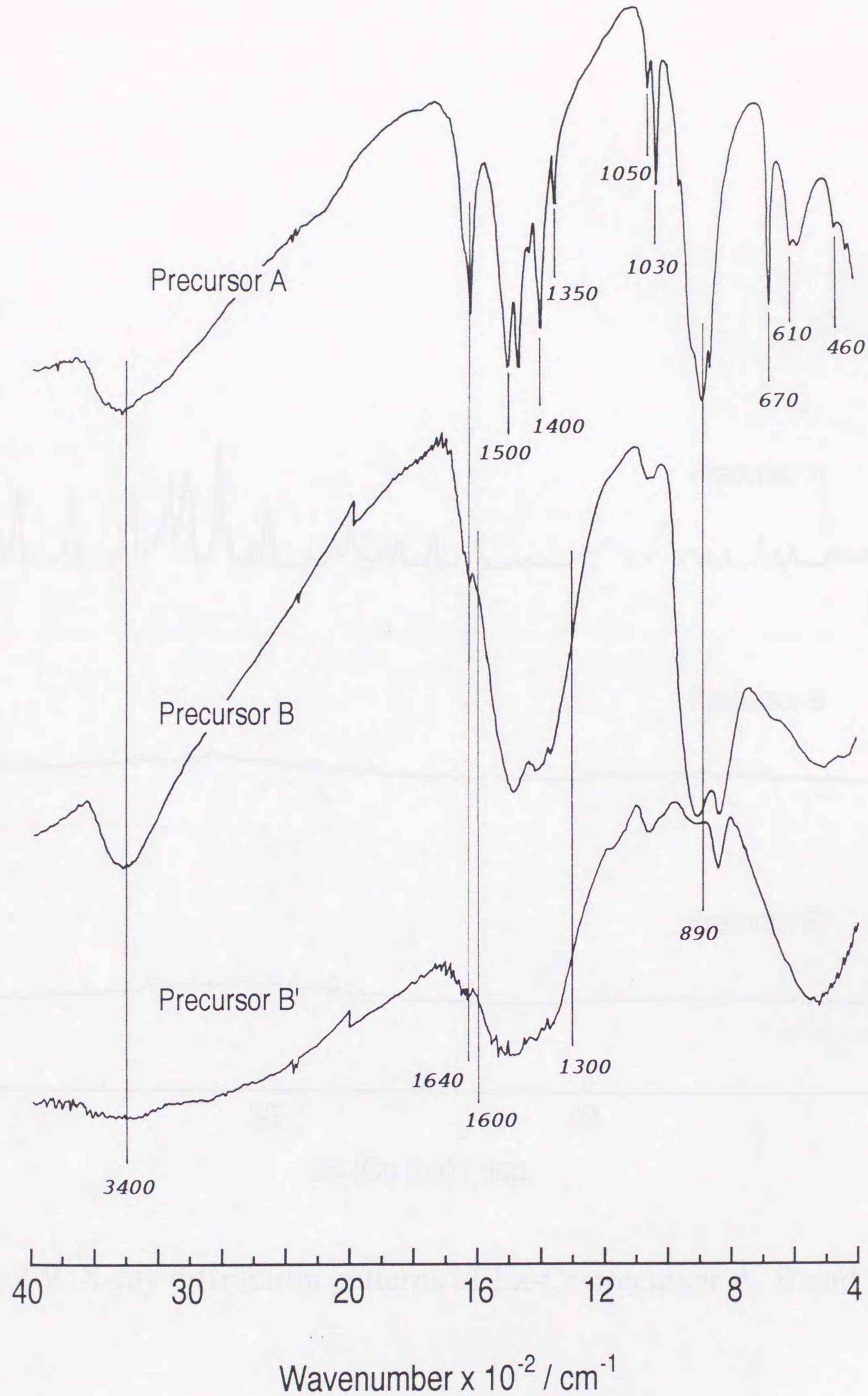



Fig.2-8 Infrared spectra of La-Cr precursor A, B and B'.

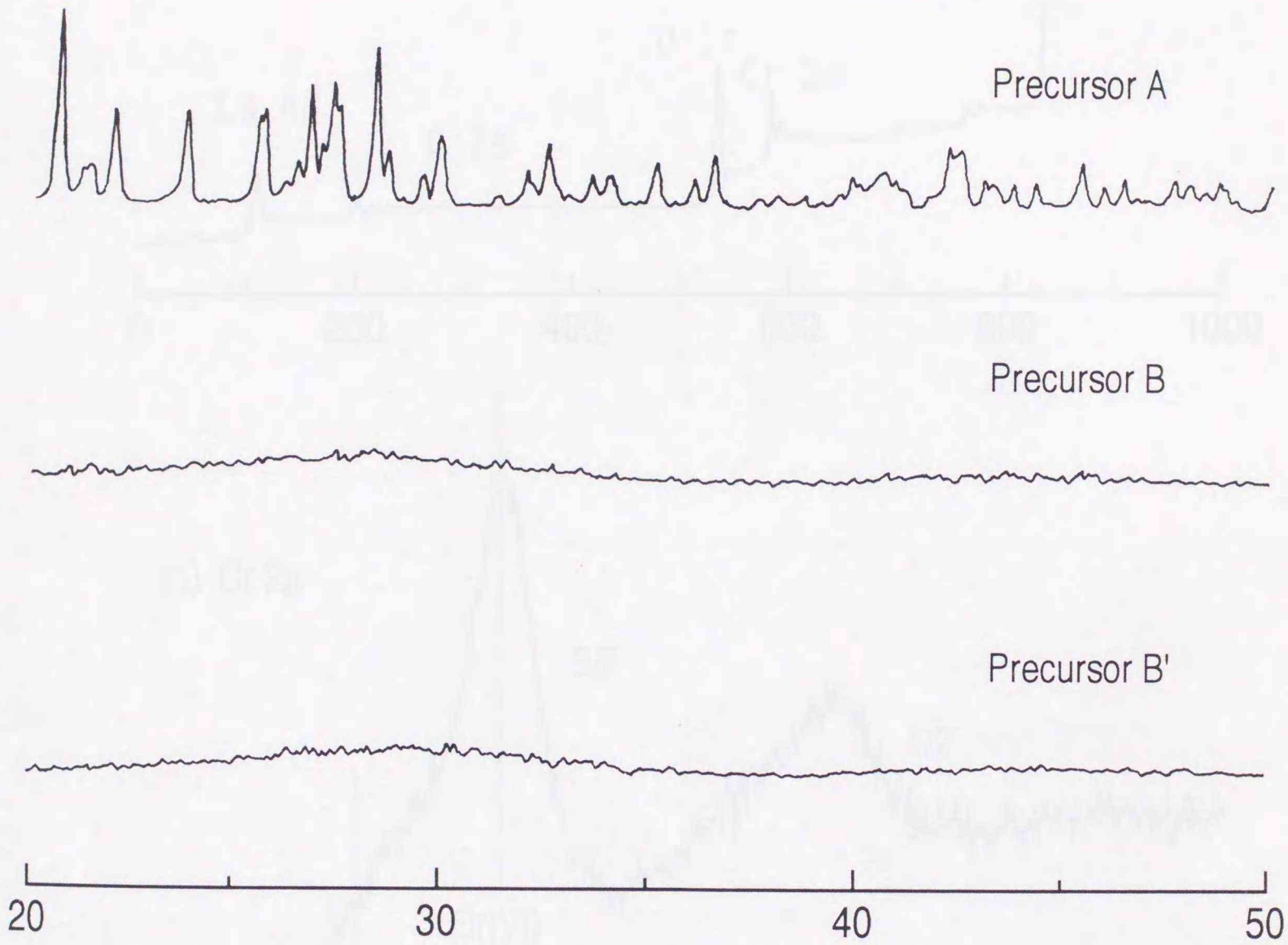



Fig.2-9 X-ray diffraction patterns of La-Cr precursor A, B and B'.

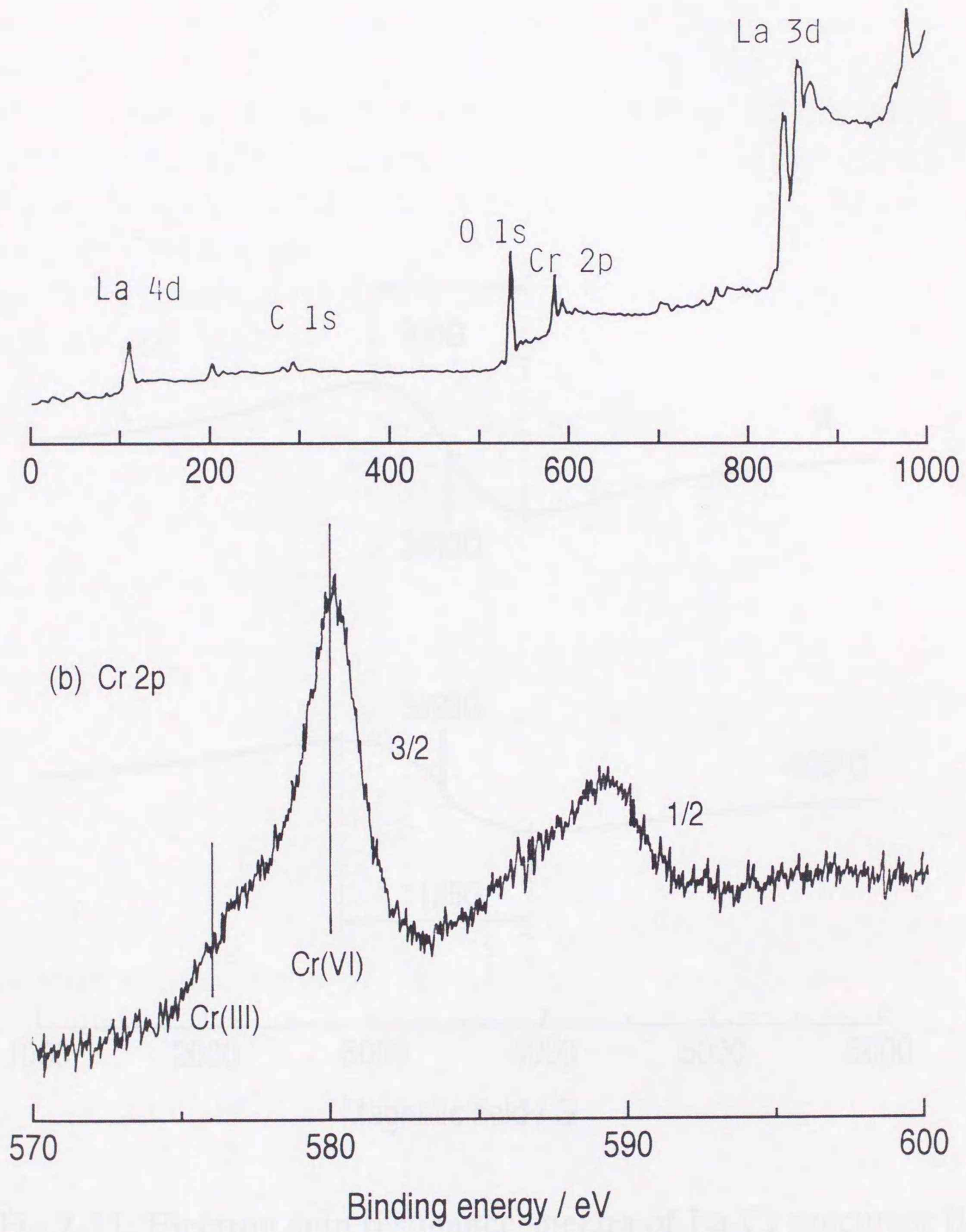



Fig.2-10 X-ray photoelectron spectra of La-Cr precursor B.

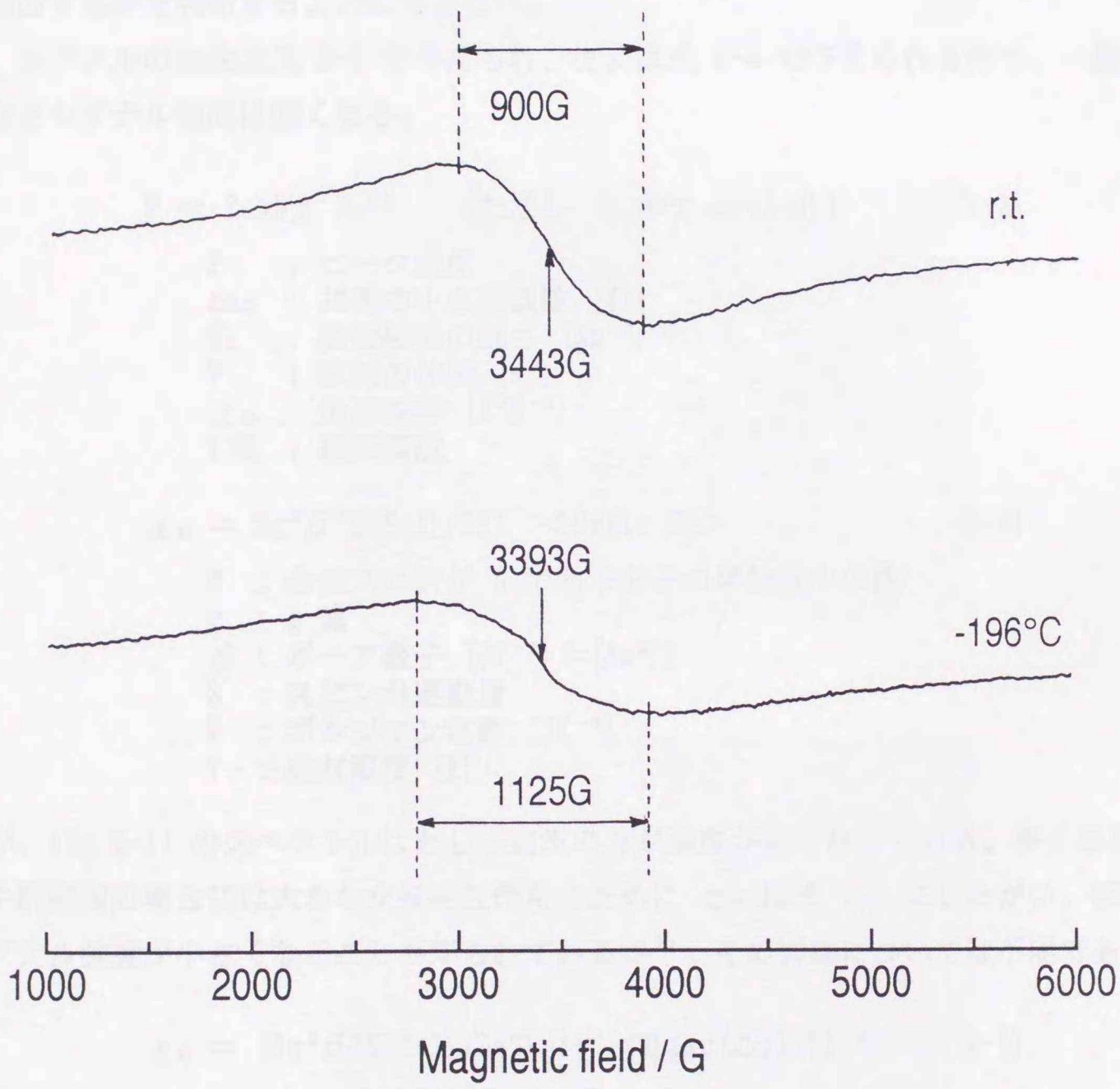



Fig.2-11 Electron spin resonance spectra of La-Cr precursor B.

えられるが、固体状態での ESR 測定においては分子間の双極子相互作用や交換相互作用を無視することができないため、一般にスペクトルの解析は非常に難しいとされている。前駆体 B では室温、-196℃ ともにスペクトルが観察されたが、$LaCr(III)O_3$ の場合 (Fig.2-39) には -196℃ でのみスペクトルが認められ、その中心磁場および線幅は前駆体 B のの値とかなり異なっていた。このことは Fig.2-11 のスペクトルが Cr(III) に由来するものではないことを示唆していると思われる。しかしその一方、固体中では反応性が抑制されるため安定に存在すると言われている有機ラジカルの場合、そのスペクトルの線幅は通常数 10G とかなり狭いとされており、Fig.2-11 の結果のみからスペクトルがいずれの化学種に起因するかを判断することはできない。

また、シグナルの強度は式 2-3 で与えられ、$\chi_o$ は式 2-4 で与えられるので、一般には低温ほどシグナル強度は強くなる。

$$P = 2\omega_o \chi' H_1^2 V \quad (\text{ただし } \chi' \propto \chi_o \omega_o f(H)) \qquad (2\text{-}3)$$

P : ピーク強度
$\omega_o$ : 共鳴の中心周波数 [Hz]
$H_1$ : 振動磁場の強さ [$Am^{-1}$]
V : 試料の体積 [$m^3$]
$\chi_o$ : 静帯磁率 [$A^2N^{-1}$]
f(H) : 線形関数

$$\chi_o = Ng^2\beta^2 S(S+1)/3kT \quad <\text{Curie 則}> \qquad (2\text{-}4)$$

N : 合成スピンが S である分子の単位量中の数
g : g 値
$\beta$ : ボーア磁子 [$JT^{-1}$] (=[$Am^2$])
S : スピン角運動量
k : ボルツマン定数 [$JK^{-1}$]
T : 絶対温度 [K]

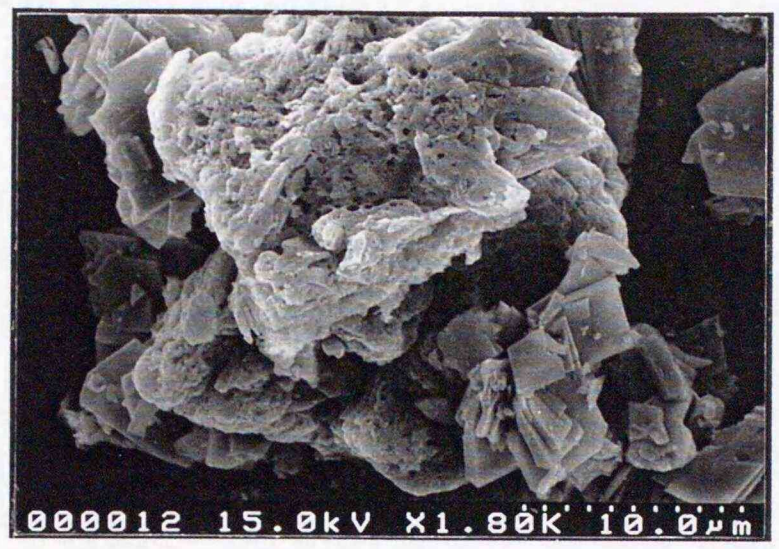
ところが、Fig.2-11 のスペクトルはむしろ室温の方が強度が強くなっている。多くの有機半導体や酢酸銅の場合には大きな交換相互作用のために $\chi_o$ は式 2-5 にしたがい、低温ほどシグナル強度が小さくなることが知られているが[2)]、その詳細については不明である。

$$\chi_o = \{Ng^2\beta^2 S(S+1)/3kT\}\{1+(1/3)\exp(\triangle/kT)\}^{-1} \qquad (2\text{-}5)$$

△ : 交換相互作用 [J]

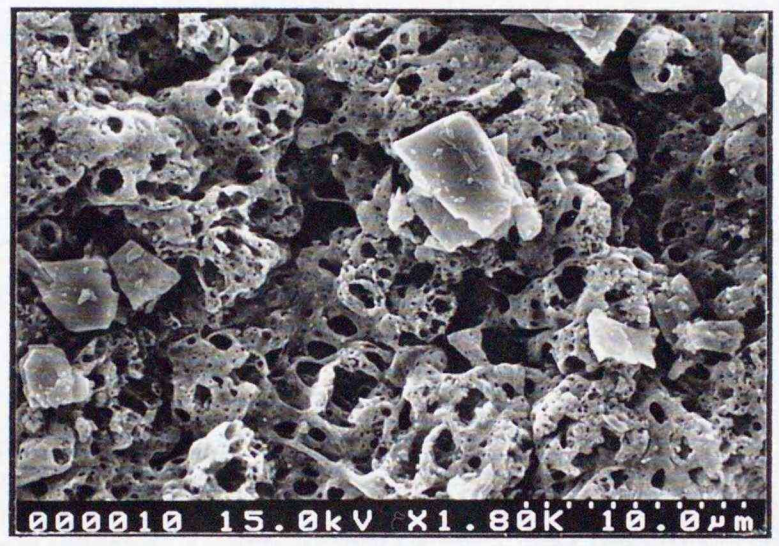
Fig.2-12 は前駆体 B の SEM 写真で、(a)～(c) は同一試料の異なる部分を同倍率で撮影したものである。(a) の写真からわかるように、前駆体 B の粉末は異なる形状を持つ二つの部分から成っていた。一つは表面に多数の穴を持つ凝集体の部分 ((b))、もう一つは平行四辺形の形状を持つ結晶性 (?) の部分 ((c)) で、観察した限りでは前者が大部分を占めていた。凝集体表面に見られる多数の穴は、酢酸基の熱分解より生じた炭酸ガスや水

(a)



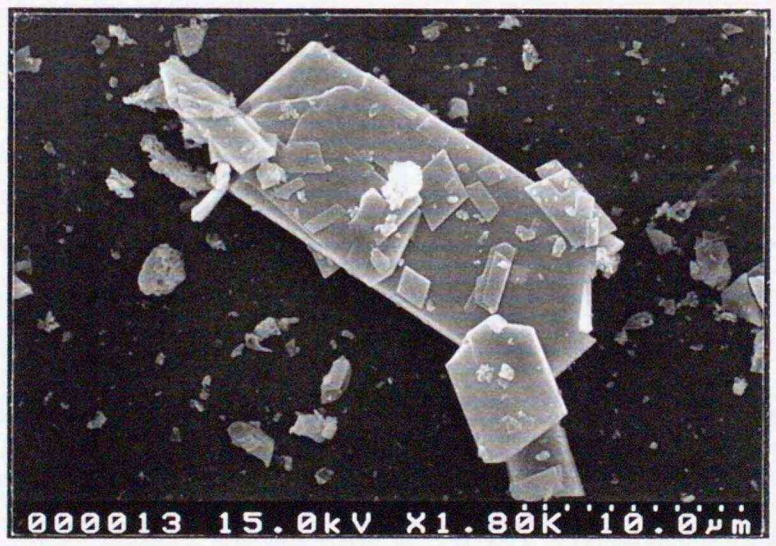

*10μm*

(b)




*10μm*

(c)




*10μm*

Fig.2-12 Scanning electron micrographs of La-Cr precursor B.

蒸気が脱出する際に生成したと思われる。一方、平行四辺形部分は平滑な表面を持ち、その鋭角の角度は約 75° で一定であった。

### 3.1.2 置換型

カルシウム置換型の前駆体 A は黄色を呈し、前駆体 B は暗緑茶色を呈していた。マンガン置換型の前駆体 A の色は、置換量 y=0 で黄色であったのが y の増加とともに暗黄土色 → 黒色へと変化し、y=1.0 の La-Mn 系は薄桃色であった。熱処理後の前駆体 B の色は置換量にしたがって暗緑茶色（y=0）から暗緑黒色 → 黒色（y=1.0）へと変化した。

Table 2-3 および 2-4 に、それぞれの前駆体 A についての ICP-AES による組成分析の結果を示す。

Table 2-3 Chemical analysis of La-Ca-Cr precursor A.

| x* | La / $mmolg^{-1}$ | Ca / $mmolg^{-1}$ | Cr / $mmolg^{-1}$ | Ca/(La+Ca) | Cr/(La+Ca) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.20 | 2.83 | 0.663 | 3.44 | 0.190 | 0.985 |

* Substitution ratio of Ca to (La+Ca) in $(La_{1-x}Ca_x)CrO_3$.

Table 2-4 Chemical analysis of La-Cr-Mn precursor A's.

| y* | La / $mmolg^{-1}$ | Cr / $mmolg^{-1}$ | Mn / $mmolg^{-1}$ | Mn/(Cr+Mn) | (Cr+Mn)/La |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.20 | 2.70 | 2.22 | 0.582 | 0.208 | 1.04 |
| 0.50 | 2.34 | 1.20 | 1.19 | 0.499 | 1.02 |
| 0.80 | 2.22 | 0.449 | 1.75 | 0.796 | 0.990 |
| 1.00 | 2.01 | 0 | 1.95 | 1.00 | 0.971 |

* Substitution ratio of Mn to (Cr+Mn) in $La(Cr_{1-y}Mn_y)O_3$.

ICP-AES による測定結果は ±5% 程度の誤差を含むことを考慮すると、前駆体の組成は出発溶液のそれに一致していると言える。

Fig.2-13 にカルシウム置換型前駆体 A、B の IR 吸収スペクトルを、Fig.2-14 および 2-15 にマンガン置換型の前駆体 A および B のスペクトルを示す。非置換型（Fig.2-8）と比べて、置換量を x=0.2 と固定したカルシウム置換型の場合には、前駆体 A、B ともに置換による影響は見られない。それに対して、マンガン置換量 y を種々変えた La-Cr-Mn 系の前駆体 A においては、$y \geqq 0.2$ で $1560cm^{-1}$ に $COO^-$ の非対称伸縮振動によるピーク

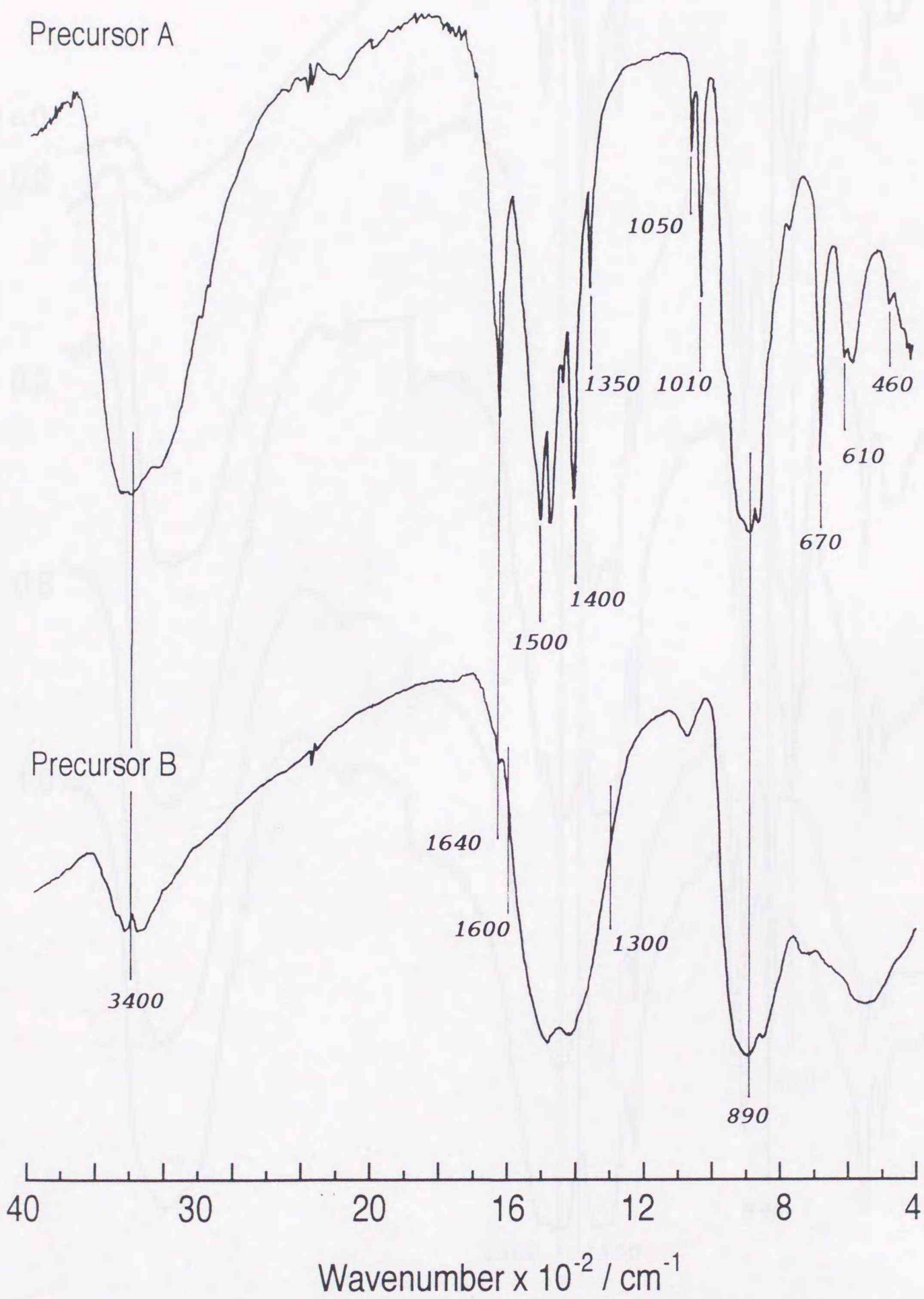



Fig.2-13 Infrared spectra of La-Ca-Cr precursor A and B.

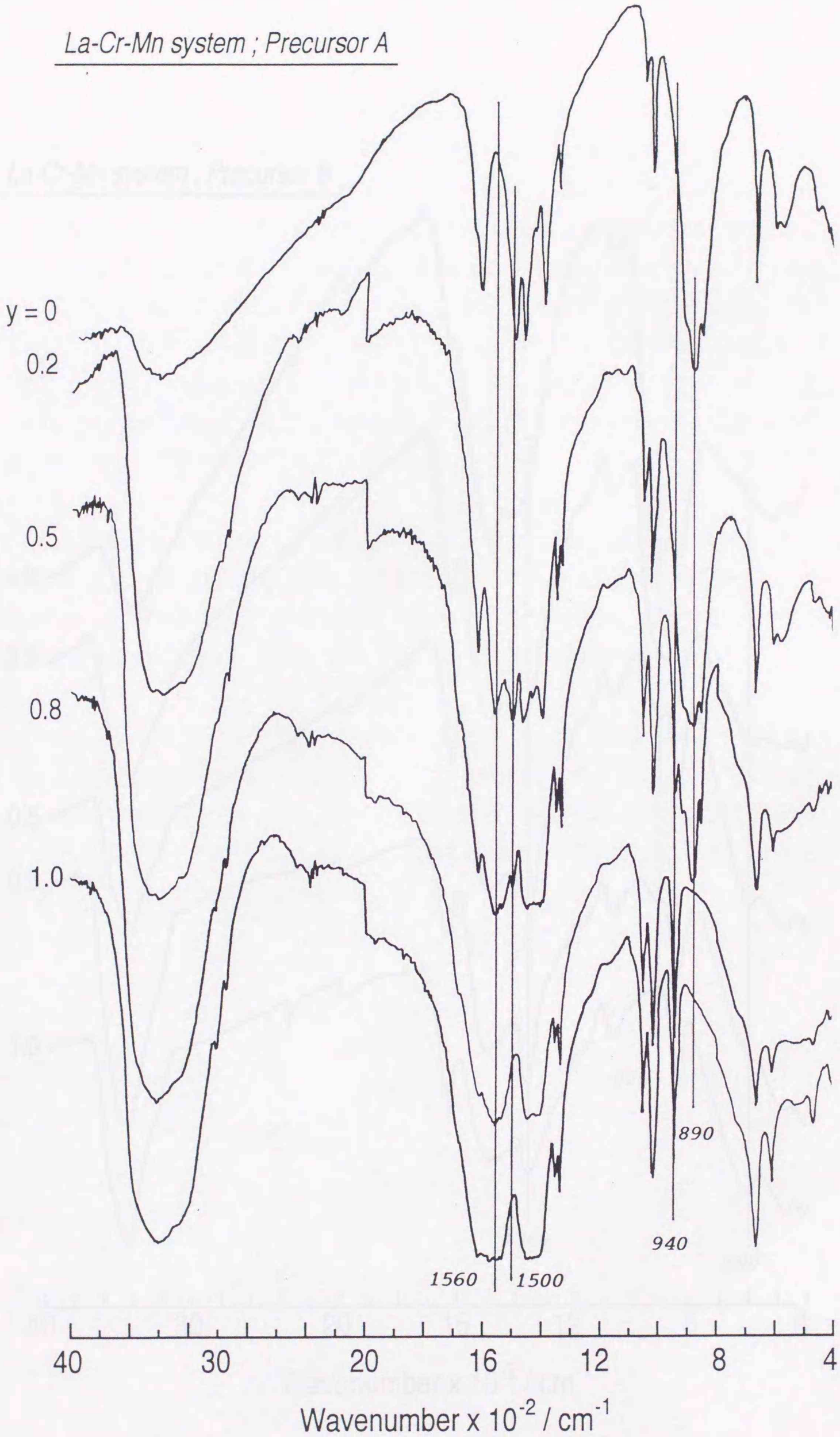



Fig.2-14 Infrared spectra of La-Cr-Mn precursor A.

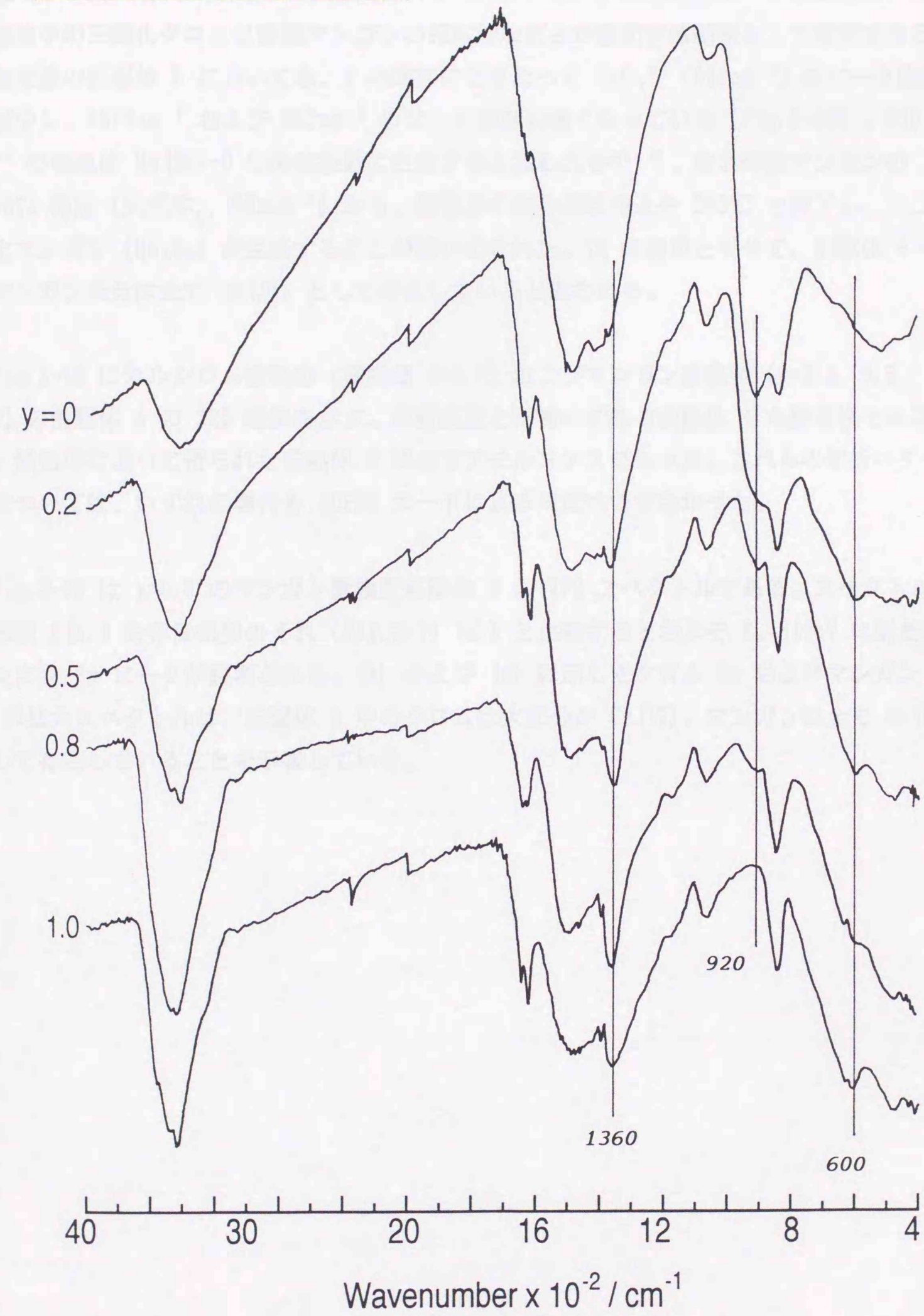



Fig.2-15 Infrared spectra of La-Cr-Mn precursor B.

が、また y≧0.5 で 940cm$^{-1}$ に C-C の伸縮振動によるピークが、それぞれ現れている。その一方、y≧0.8 で 1500cm$^{-1}$ の吸収ピーク（未同定）および 890cm$^{-1}$ の $CrO_4^{2-}$ 由来の吸収ピークが消失しているのが認められる（Fig.2-14）。これらのピークの遷移は、出発溶液中の三酸化クロムと酢酸マンガンの相対的な割合が変化する結果として理解できる。熱処理後の前駆体 B においても、y の増加にともなって $CrO_4^{2-}$（920cm$^{-1}$）のピーク強度が減少し、1360cm$^{-1}$ および 600cm$^{-1}$ のピーク強度は強くなっている（Fig.2-15）。600 cm$^{-1}$ の吸収は Mn(Ⅲ)-O の伸縮振動に由来すると思われる[3),4)]。なお酢酸マンガンの TG-DTA 測定（大気中，10Kmin$^{-1}$）から、酢酸基の熱分解はおよそ 360℃ で終了し、三二酸化マンガン（$Mn_2O_3$）が生成することが確かめられた。IR の結果と併せて、前駆体 B 中のマンガン成分は全て Mn(Ⅲ) として存在していると思われる。

Fig.2-16 にカルシウム置換型（置換量 x=0.2）およびマンガン置換型（y=0.2, 0.5, 1.0）の前駆体 A の XRD 結果を示す。非置換型と同様いずれの前駆体 A も結晶性であるが、熱処理によって得られた前駆体 B は全てアモルファスであった。これらの回折パターンについては、いずれの場合も JCPDS カードによる同定はできなかった。

Fig.2-17 は y=0.5 のマンガン置換型前駆体 B の XPS スペクトルである。スペクトルの概観（(a)）を非置換型のそれ（Fig.2-10 (a)）と比較するとおよそ $E_b$=640eV に新たにマンガン 2p ピークが観察される。(b) および (c) に示したクロム 2p およびマンガン 2p の拡大スペクトルは、前駆体 B 中のクロムは大部分が Cr(Ⅵ)、マンガンは全て Mn(Ⅲ) として存在していることを示唆している。

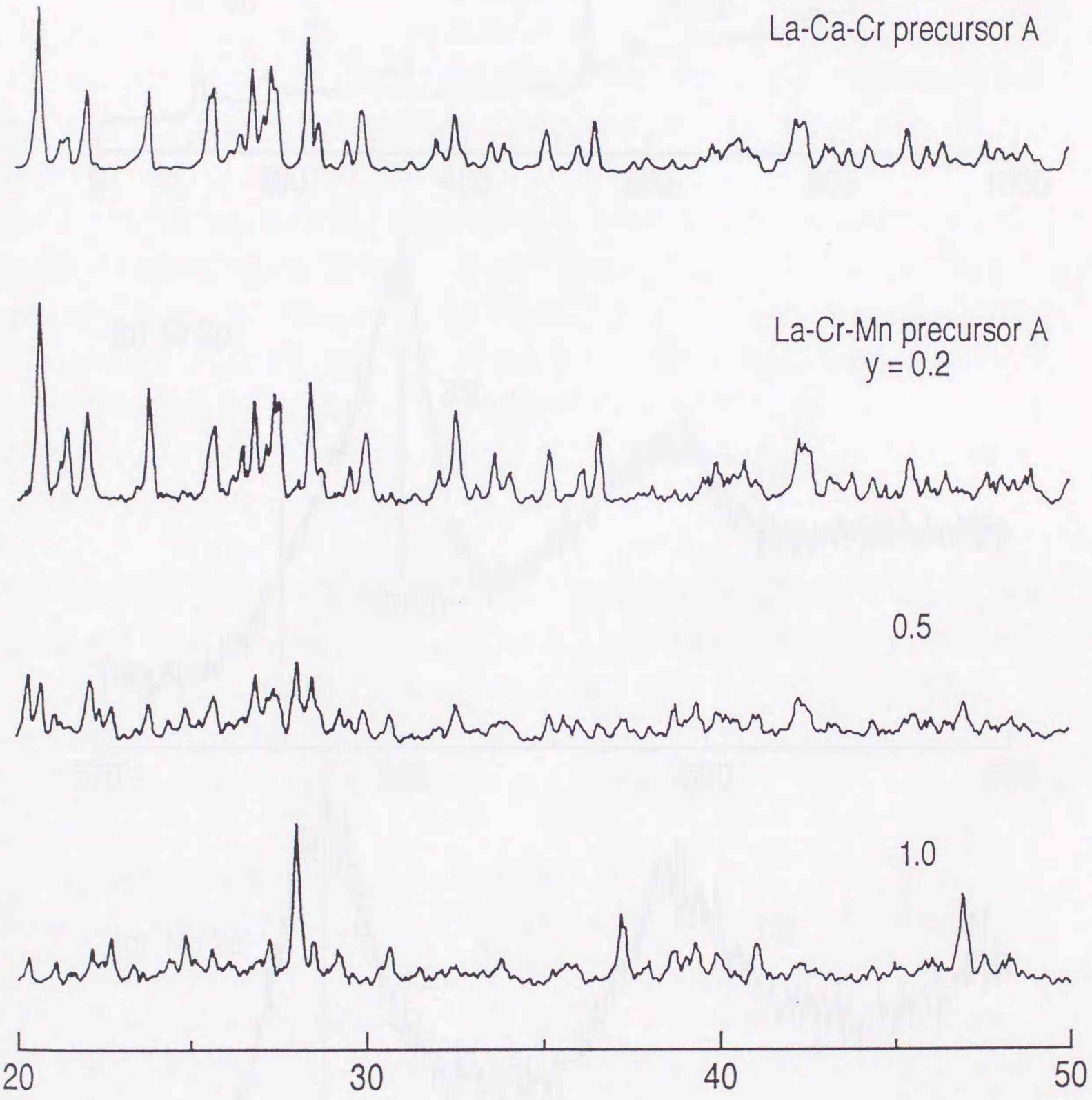



Fig.2-16 X-ray diffraction patterns of La-Ca-Cr and La-Cr-Mn precursor A's.

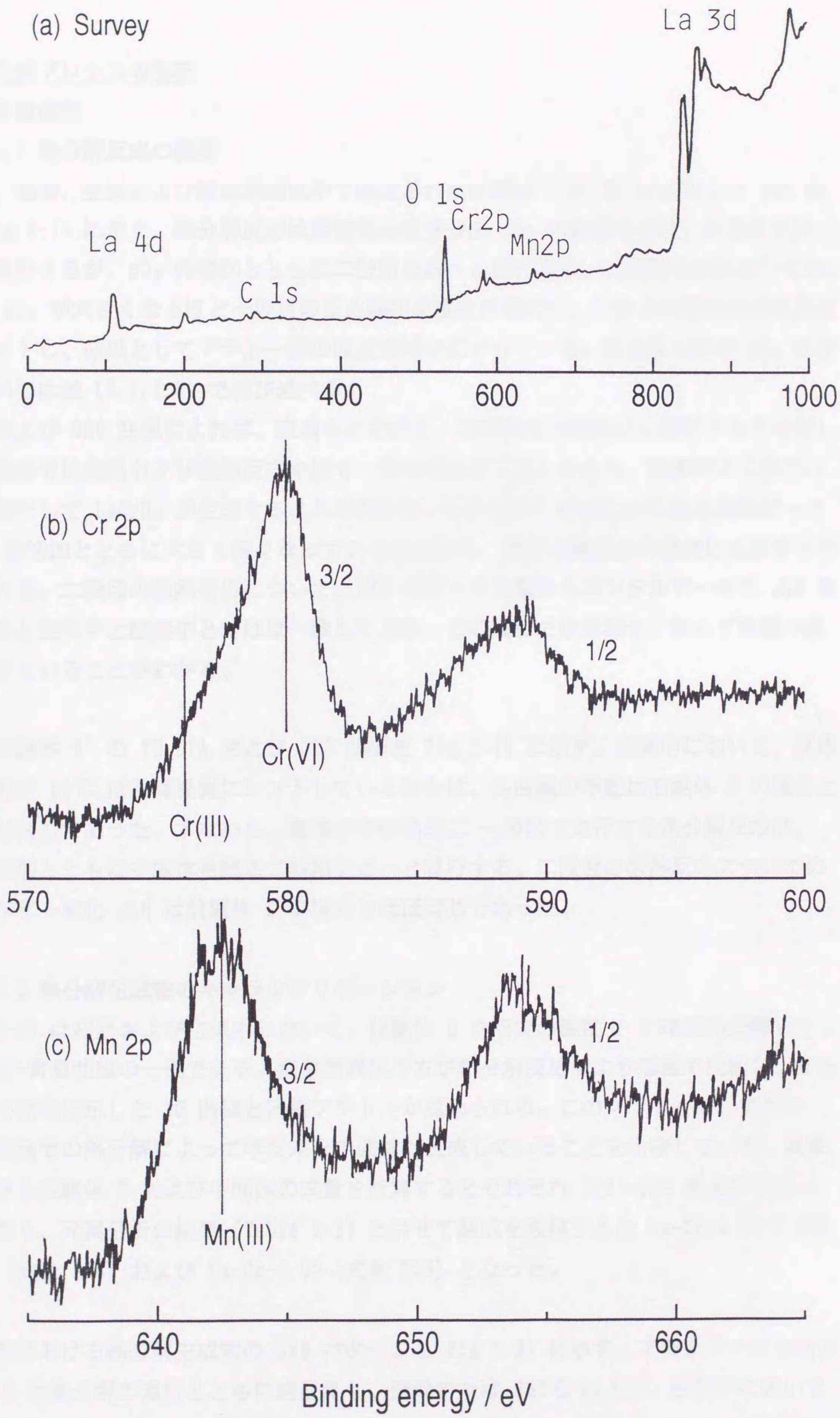



Fig.2-17 X-ray photoelectron spectra of La-Cr-Mn precursor B with y=0.5.

## 3.2 熱分解プロセスの解析

### 3.2.1 非置換型

#### 3.2.1.1 熱分解反応の概要

まず、窒素、空気および酸素雰囲気中で測定された前駆体 B の TG-DTA および DSC 曲線を Fig.2-18 に示す。熱分解反応は雰囲気の酸素分圧 $pO_2$ の影響を受け、窒素中では一段階で進行するが、$pO_2$ の増加とともに二段階反応へと移行する。二段階反応においては、さらに $pO_2$ が大きくなるほど一段目の反応開始温度は低温側に、二段目の開始温度は高温側にシフトし、結果としてプラトー部の温度領域が広がっている。熱分解反応の $pO_2$ 依存性については後（3.2.1.3）で再び述べる。

DTA および DSC 曲線によれば、窒素中における一段階反応は吸熱的に進行するのに対し、二段階反応では発熱および吸熱反応を経て一旦中間体が生成したのち、吸熱的に二段目の反応が進行して $LaCrO_3$ が生成することがわかる。510-600℃ 付近にみられる発熱ピークは $pO_2$ の増加とともに大きく鋭くなっていることから、残存有機成分の燃焼に起因すると考えられる。二段目の吸熱反応について、DSC のピーク面積からエンタルピー変化 △H を計算すると空気中と酸素中とでほぼ一致しており、この過程では雰囲気に依らず同種の反応が起きていることがわかる。

次に前駆体 B' の TG-DTA および DSC 曲線を Fig.2-19 に示す。窒素中において、反応終了温度が 50℃ ほど高温側にシフトしているほかは、各曲線の挙動は前駆体 B の場合とほとんど同じであった。すなわち、窒素中で吸熱的に 一段階で進行する熱分解反応は、$pO_2$ の増加とともに中間体を経る二段階反応へと移行する。二段目の吸熱反応についてのエンタルピー変化 △H は前駆体 B の場合とほぼ同じであった。

#### 3.2.1.2 熱分解生成物のキャラクタリゼーション

Fig.2-20 は窒素および空気中において、前駆体 B を所定の温度で 1 時間熱分解したときの温度-質量曲線の一例である。窒素雰囲気の方が熱分解反応はより低温で完結し、また、大気中では先に示した TG 曲線と同様プラトーが認められる。このプラトーは、空気中 600℃ 前後での熱分解によって準安定な中間体が生成していることを示唆している。質量減少率から前駆体 B および中間体の式量を計算するとそれぞれ 272～283 および 254～256 となり、元素分析の結果（Table 2-2）と併せて組成を推察すると La-Cr-4.90-0.67C-0.53H [式量 278] および La-Cr-4.00 [式量 255] となった。

各温度における熱分解生成物の XRD パターンを Fig.2-21 に示す。アモルファスである前駆体 B は熱分解の進行とともに結晶化し、窒素中では 650℃ 以上で、空気中においては 700℃ 以上でペロブスカイト型 $LaCrO_3$ の単一相が生成した。回折パターンの同定は

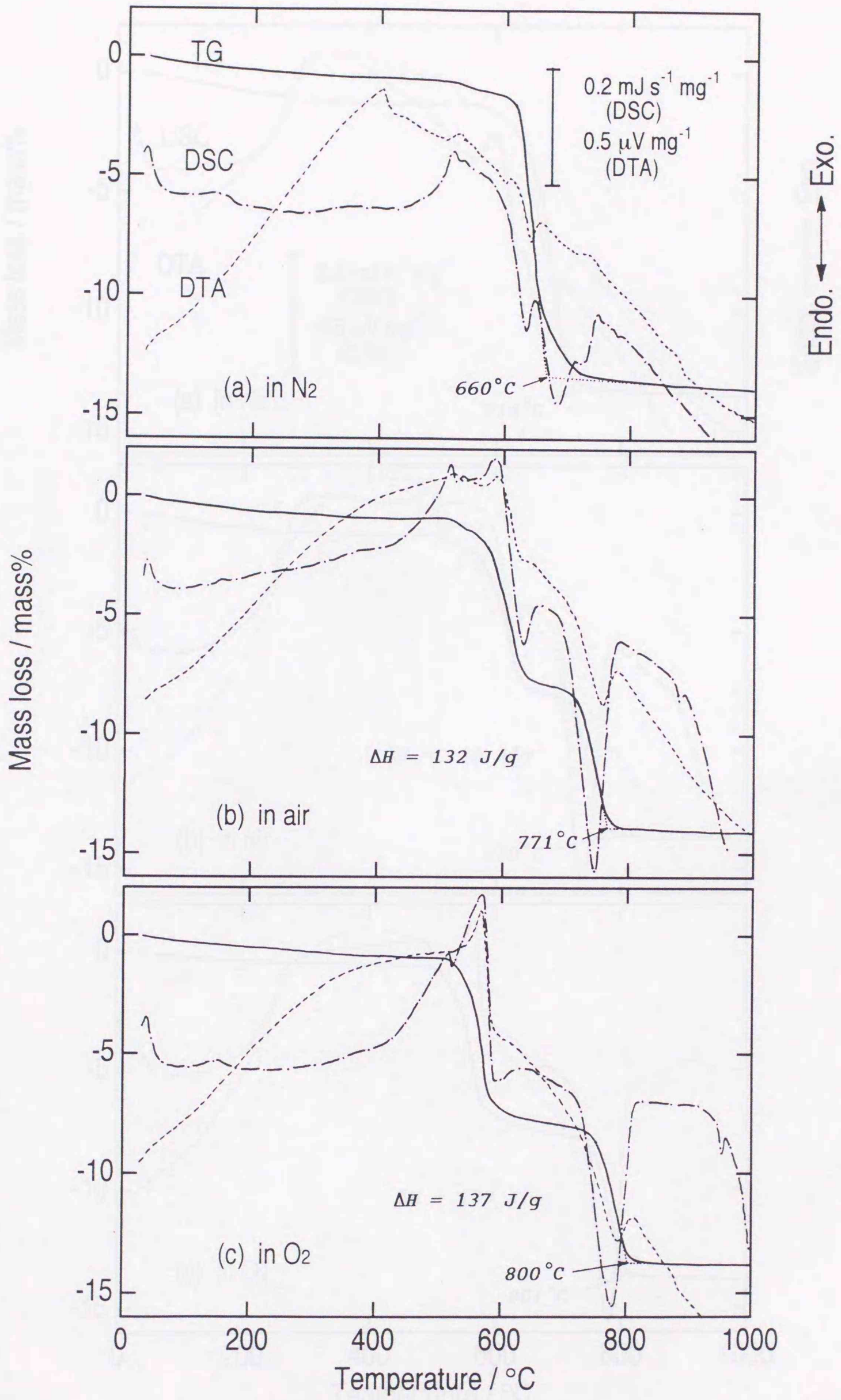



Fig.2-18 TG-DTA and DSC curves of La-Cr precursor B measured in different atmosphere.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K $min^{-1}$, Gas flow : 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

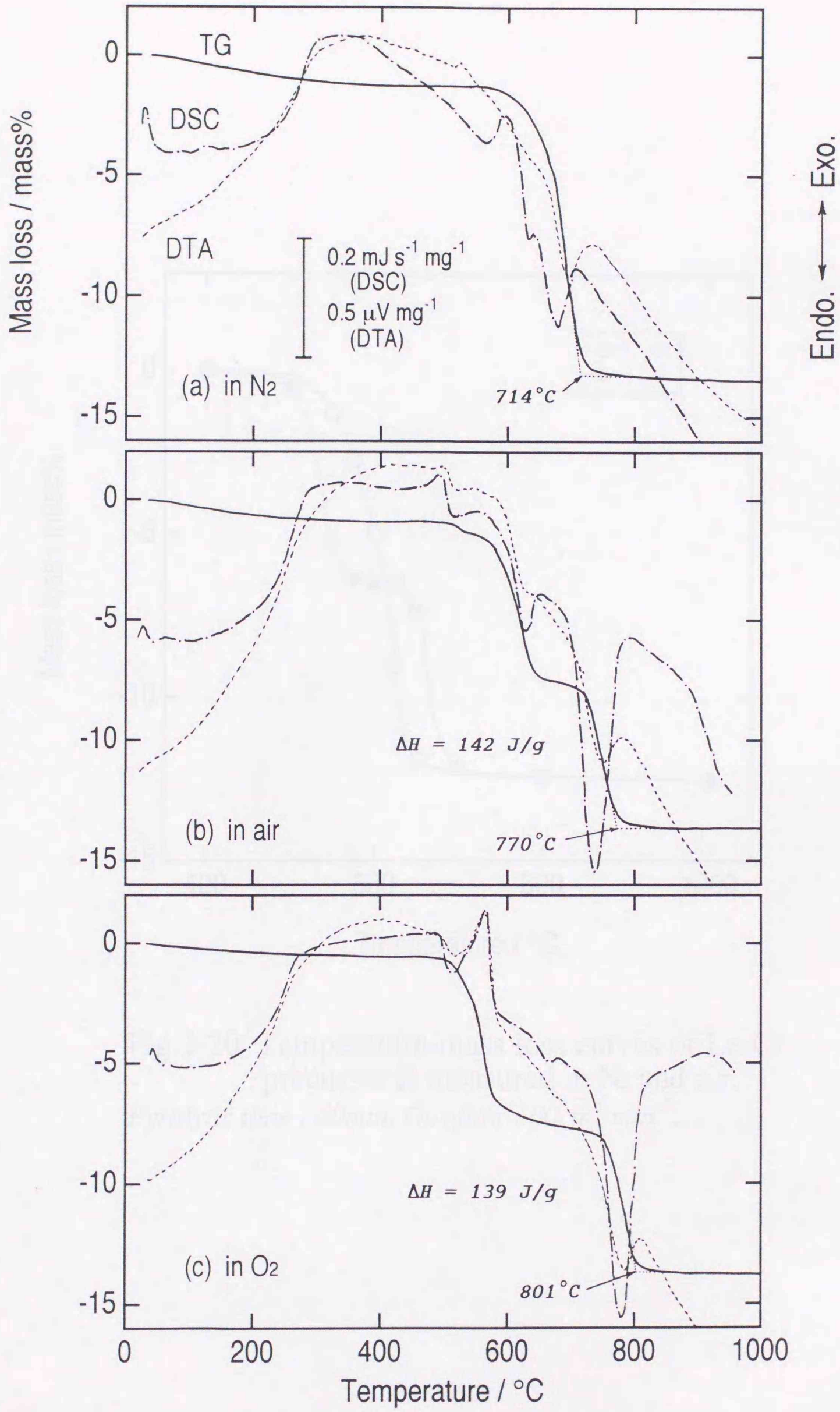



Fig.2-19 TG-DTA and DSC curves of La-Crprecursor B' measured in different atmosphere.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K $min^{-1}$, Gas flow : 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

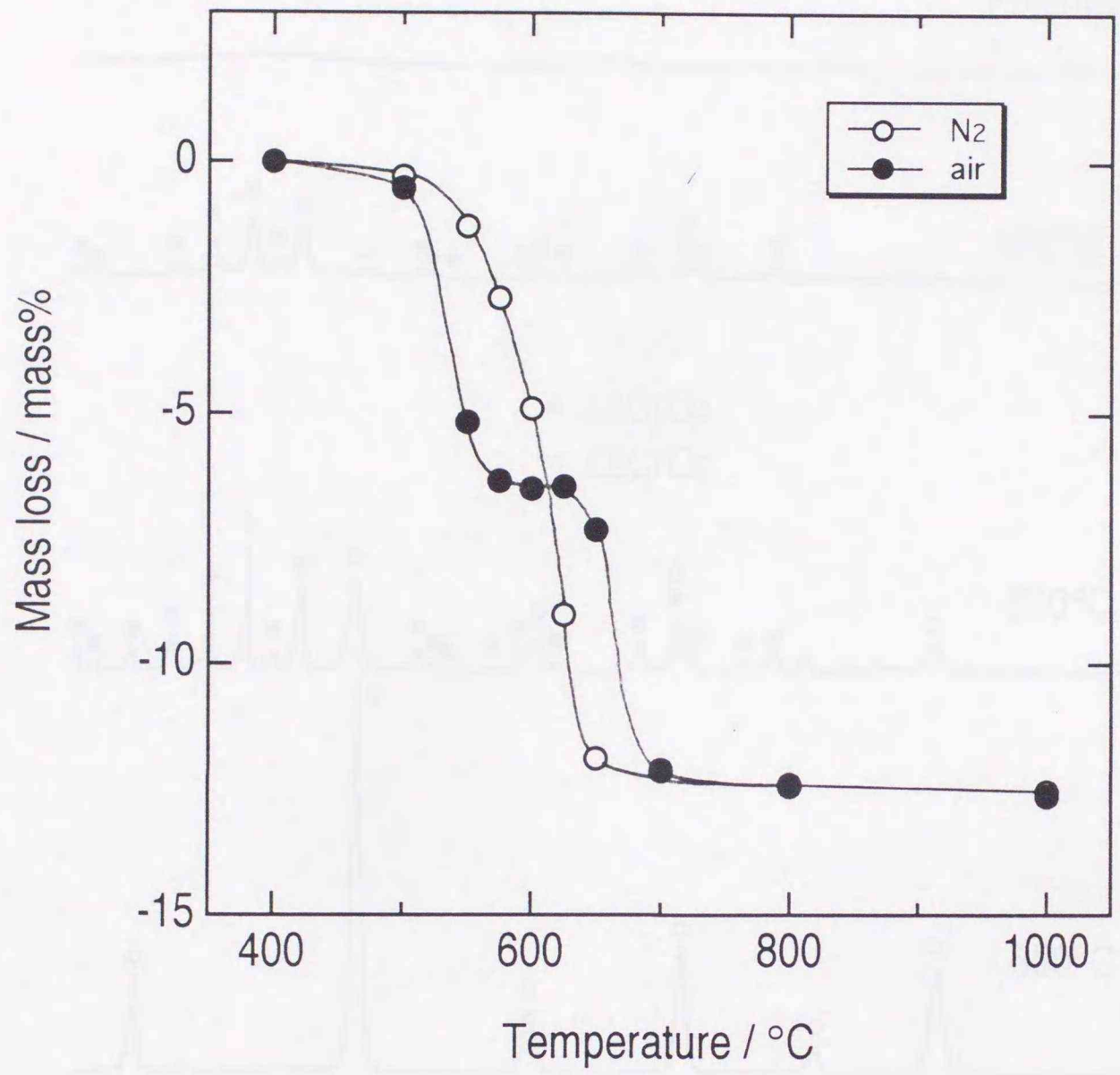



Fig.2-20 Temperature-mass loss curves of La-Cr precursor B measured in N2 and air.
*Pyrolytic time : 60min, Gas flow 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

(a) in $N_2$

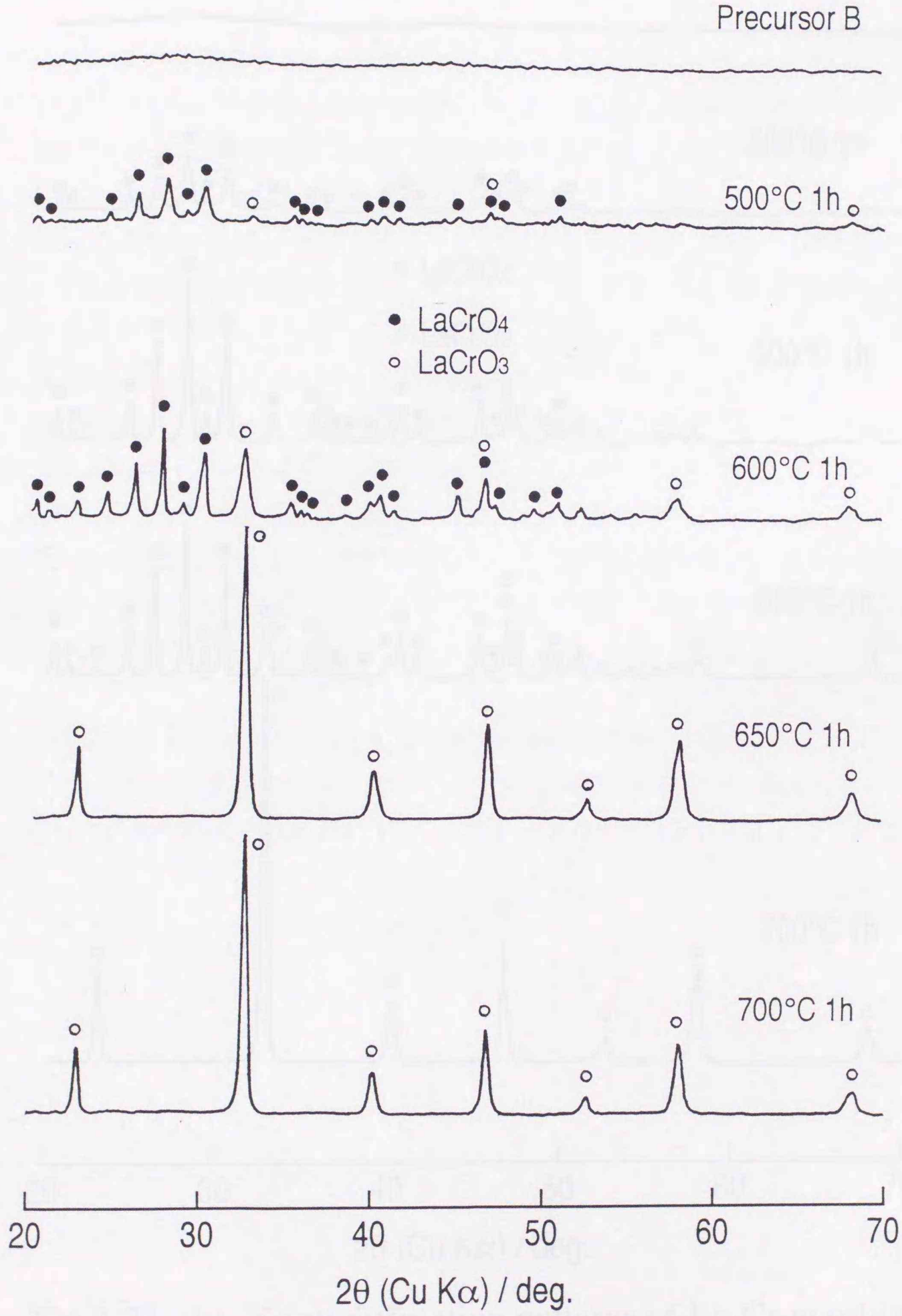



Fig.2-21 (a) X-ray diffraction patterns of La-Cr pyrolyzed products formed in $N_2$ from precursor B.

(b) in air

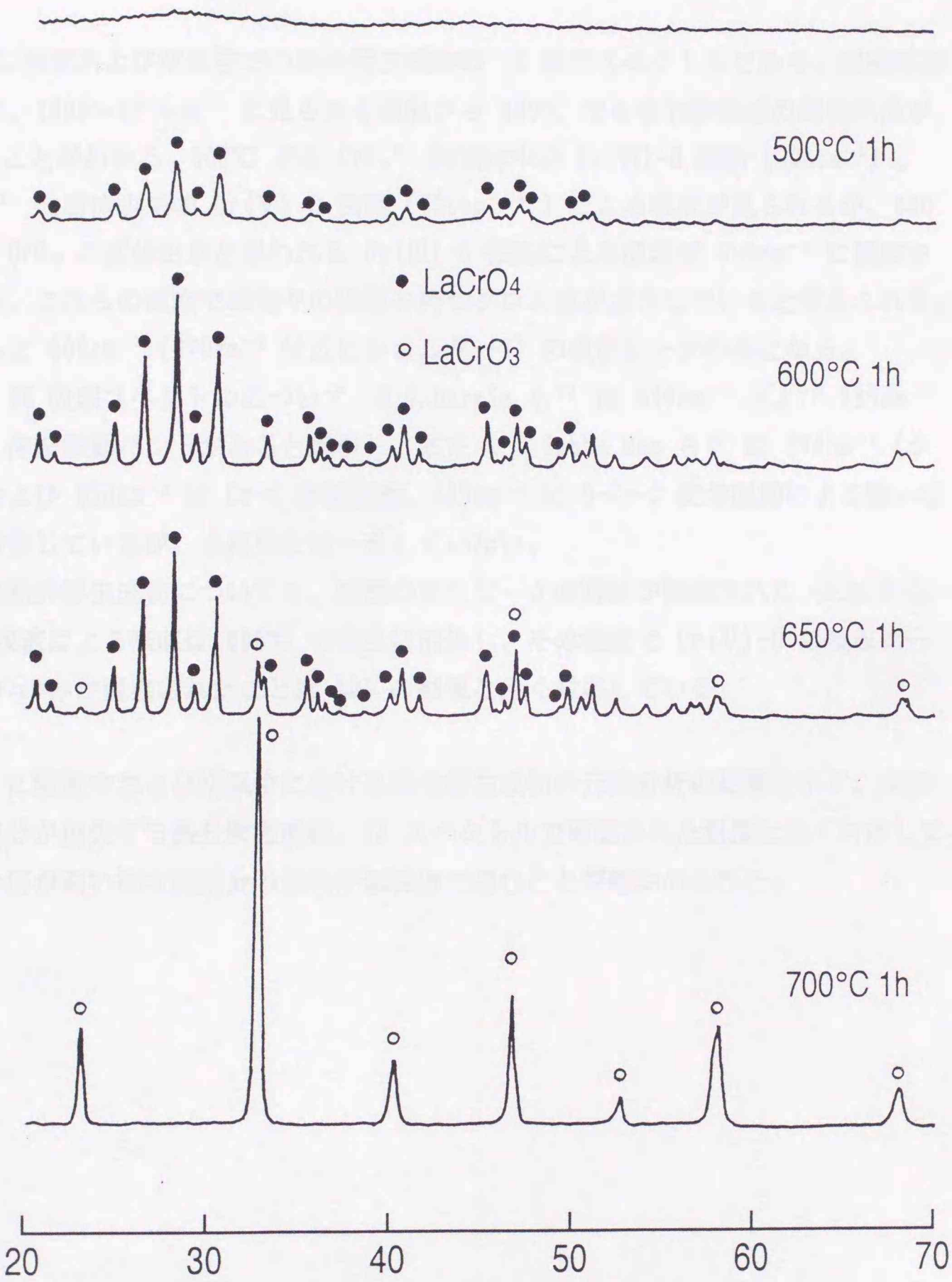



Fig.2-21 (b) X-ray diffraction patterns of La-Cr pyrolyzed products formed in air drom precursor B.

JCPDS-ICDD 発行の PDF カード[5),6)] によった。両雰囲気ともに途中、モナザイト型 $LaCrO_4$[7)] に対応する回折パターンが現れ、特に空気中においては 600℃ で明らかに結晶性の $LaCrO_4$ の単一相が生成している。以上の結果から Fig.2-20 の温度-質量曲線に見られたプラトー部は $LaCrO_4$ の生成に対応していると考えられる。

Fig.2-22 は窒素および空気中での熱分解生成物の IR 吸収スペクトルである。窒素雰囲気においては、1600～1300$cm^{-1}$ に見られる吸収から 600℃ でもなお酢酸基の燃焼残渣が残存していることがわかる。500℃ では $CrO_4^{2-}$ 四面体中の Cr(Ⅵ)-O 振動（900$cm^{-1}$）、および $CrO_4^{3-}$ 四面体由来の Cr(Ⅴ)-O 振動（730$cm^{-1}$[8)]）による吸収が見られるが、600℃ でさらに $CrO_6$ 八面体由来と思われる Cr(Ⅲ)-O 振動による吸収が 600$cm^{-1}$ に観察されることから、これらの温度では種々の価数を持つクロム種が混在していると考えられる。700℃ になると 600$cm^{-1}$（670$cm^{-1}$ 付近にショルダー?）の吸収ピークのみとなる。

$LaCrO_3$ の IR 吸収スペクトルについて、R.G.Darrie ら[9)] は 640$cm^{-1}$ および 580$cm^{-1}$ に強い Cr-O 伸縮振動バンドがあると報告し、また G.V.Subba Rao ら[3)] は 675$cm^{-1}$（ショルダー）および 630$cm^{-1}$ に Cr-O 伸縮振動、425$cm^{-1}$ に O-Cr-O 変角振動による強い吸収があると報告しているが、本結果とは一致していない。

空気中での熱分解生成物についても、同様の吸収ピークの遷移が観察された（Fig.2-22(b)）。燃焼残渣による吸収は 600℃ で完全に消失し、その温度で Cr(Ⅴ)-O の吸収ピーク（730$cm^{-1}$）のみが観察されたことは XRD の結果と良く対応している。

Table 2-5 に窒素中および空気中における熱分解生成物の元素分析の結果を示す。炭素および水素成分が消失する熱分解温度は、IR スペクトルで確認された温度と良く対応しており、酸素分圧が高い程有機成分の消失が低温度で進むことが確かめられた。

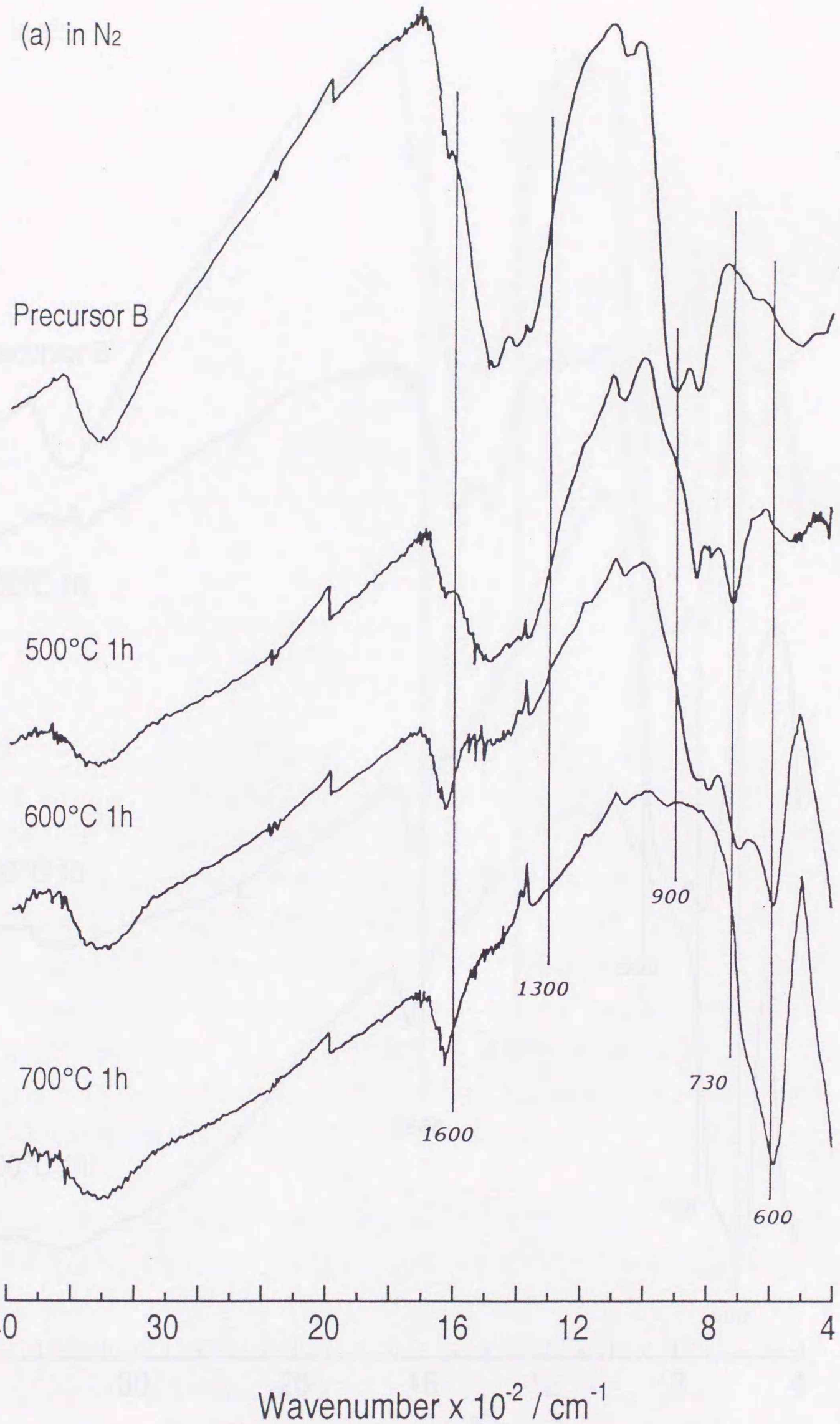



Fig.2-22 (a) Infrared spectra of La-Cr pyrolyzed products formed in N2 from precursor B.

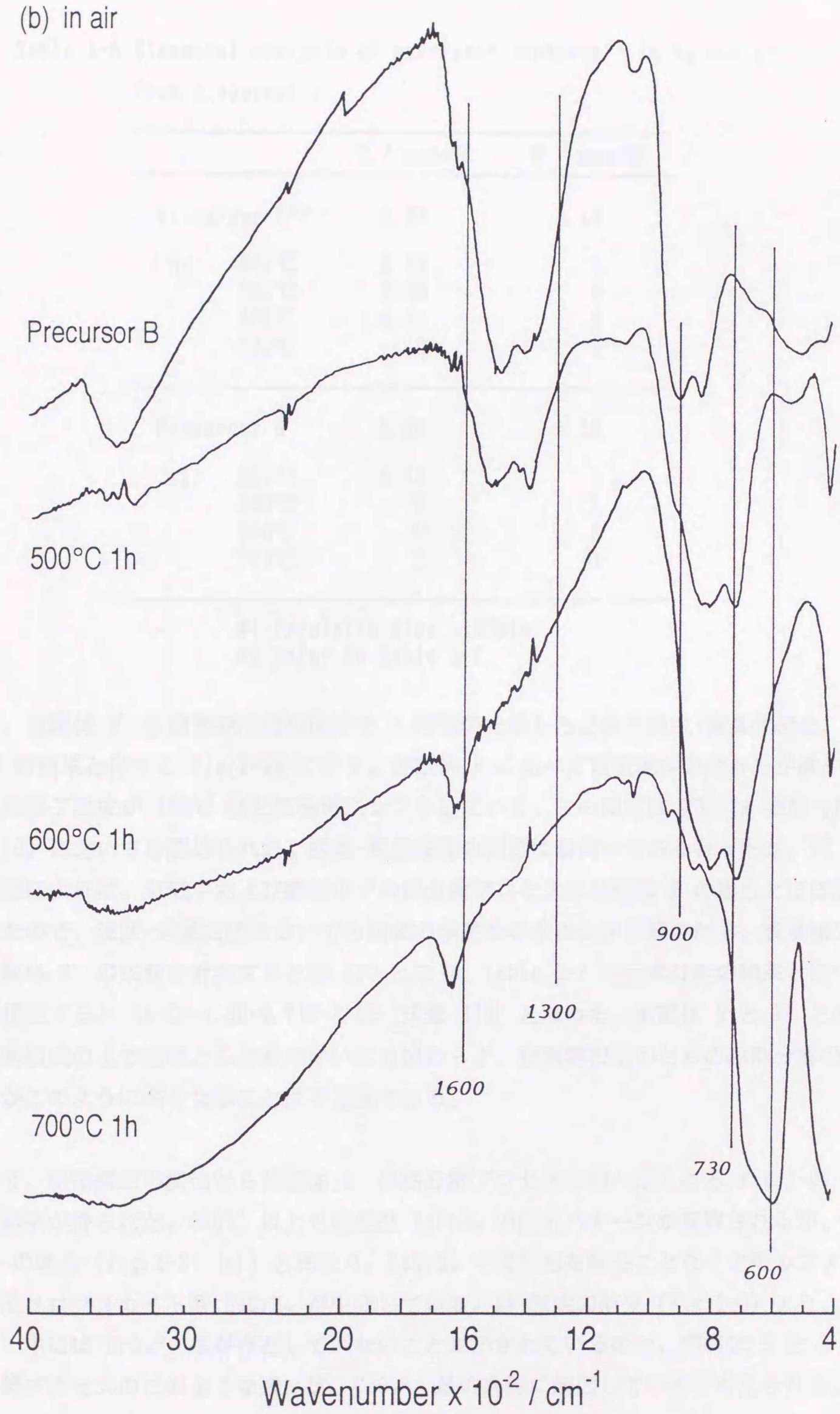



Fig.2-22 (b) Infrared spectra of La-Cr pyrolyzed products formed in air from precursor B.

Table 2-5 Elemental analysis of pyrolyzed products*1 in $N_2$ and air from precursor B.

| | | C / mass% | H / mass% |
|---|---|---|---|
| Precursor B*2 | | 2.89 | 0.19 |
| $N_2$ | 500℃ | 2.73 | 0 |
| | 550℃ | 2.68 | 0 |
| | 600℃ | 0.51 | 0 |
| | 700℃ | 0 | 0 |
| Precursor B | | 2.89 | 0.19 |
| air | 500℃ | 2.19 | 0 |
| | 550℃ | 0 | 0 |
| | 600℃ | 0 | 0 |
| | 700℃ | 0 | 0 |

*1 Pyrolytic time : 60min.
*2 Refer to Table 2-2.

次に、前駆体 B' を窒素中所定の温度で 1 時間熱分解したときの温度-質量曲線を、前駆体 B の結果と併せて Fig.2-23 に示す。前駆体 B に比べて質量減少の進み方が緩やかで、反応終了温度が 150℃ ほど高温側にシフトしている。この傾向は TG-DTA 測定（Fig. 2-18, 19）においても認められた。温度-質量曲線の測定は窒素中でのみ行ったが、TG 測定の結果によれば、空気中および酸素中での熱分解プロセスは前駆体 B の場合とほぼ同じであったので、温度-質量曲線においても同様の挙動を示すことが予想される。質量減少率から前駆体 B' の式量を計算すると約 270 となり、Table 2-2 の元素分析の結果と併せて組成を推定すると La-Cr-4.30-0.71C-1.0H [式量 269] となった。前駆体 B と B' との間には元素組成の上ではほとんど差がないにも関わらず、窒素雰囲気のときのみ熱分解の終了温度がこのように高くなることは不思議である。

そこで、結晶構造の変化から前駆体 B' の熱分解プロセスを調べたところ Fig.2-24 のような結果が得られた。800℃ 以上で結晶性 $LaCrO_3$ の回折パターンが観察されるが、前駆体 B の場合（Fig.2-21 (a)）と異なり、$LaCrO_4$ 中間体相を経ることなくアモルファスから直接ペロブスカイト型 $LaCrO_3$ が生成している。IR 測定の結果（Fig.2-8）より、前駆体 B' 中には $CrO_4^{2-}$ 基が存在していないことが示されているので、前駆体 B と B' との熱分解プロセスのこのような違いは、$CrO_4^{2-}$ 基の有無に起因していると考えられる。

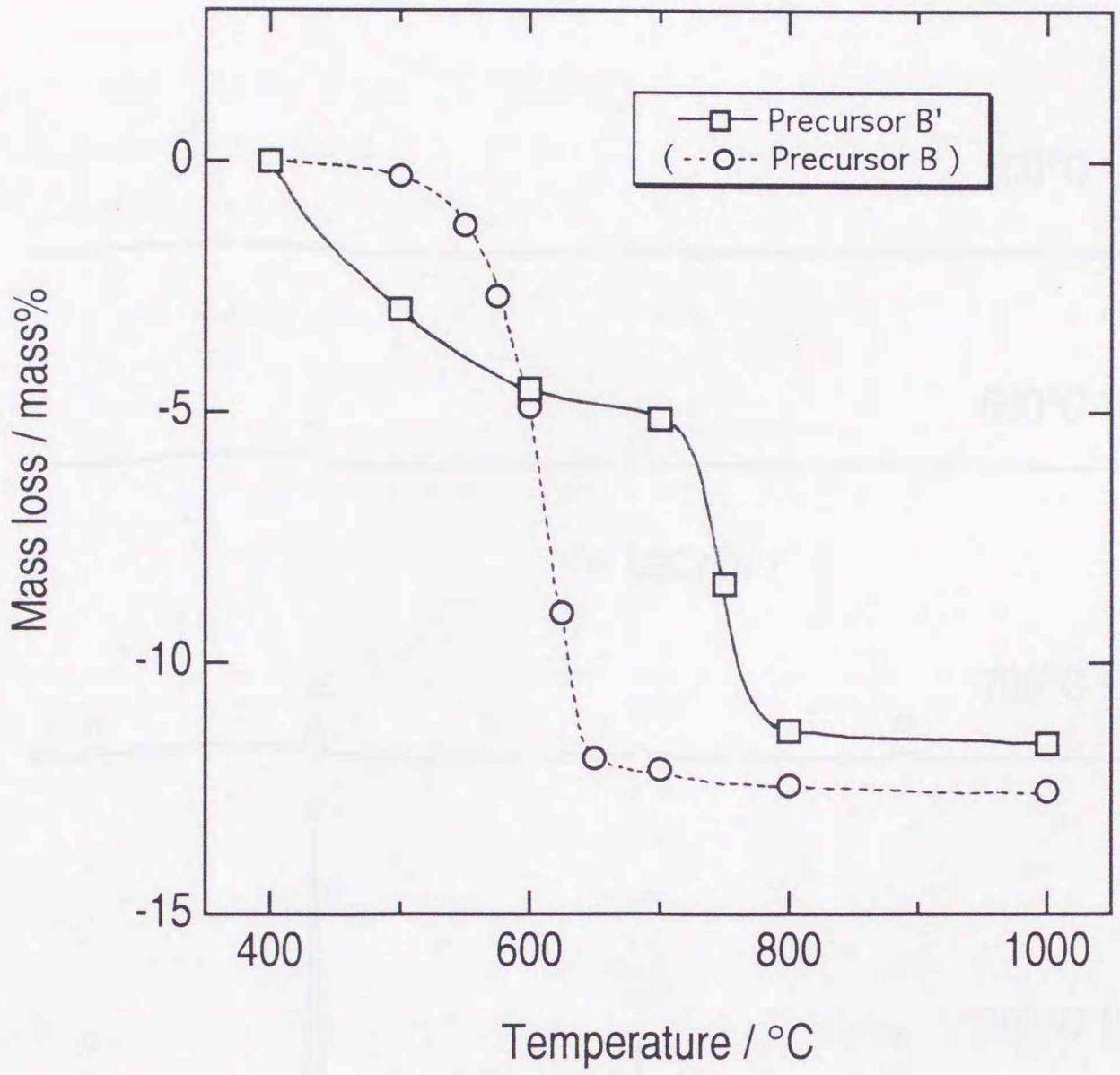



Fig.2-23 Temperature-mass loss curve of La-Cr precursor B' measured in $N_2$.

*Pyrolytic time : 60min, Gas flow 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

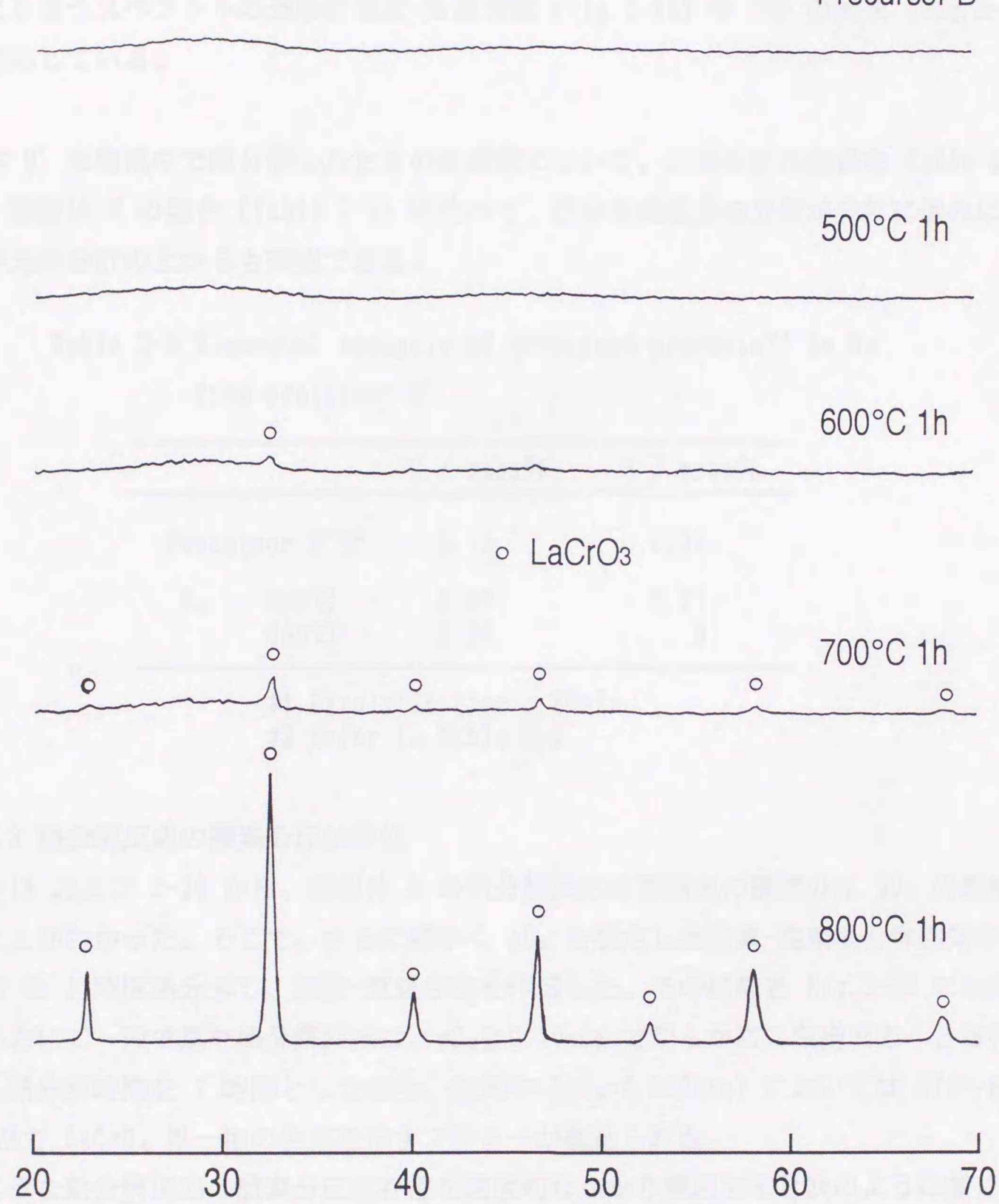



Fig.2-24 X-ray diffraction patterns of La-Cr pyrolyzed products formed in $N_2$ from precursor B'.

Fig.2-25 に、窒素中で前駆体 B' を 1 時間熱分解したときの、生成物の IR 吸収スペクトルを示す。前駆体 B の場合（Fig.2-22 (a)）と異なって $CrO_4^{2-}$ の吸収（900cm$^{-1}$）は認められず、また、700℃ においても有機成分が残存していることがわかる（1600～1300cm$^{-1}$）。700℃ 以上で Cr(Ⅲ)-O 振動に由来するピーク（600cm$^{-1}$）が出現しており、温度にともなうスペクトルの遷移は温度-質量曲線（Fig.2-23）や XRD の結果（Fig.2-24）と良く対応している。

前駆体 B' を窒素中で熱分解したときの生成物について、元素分析の結果を Table 2-6 に示す。前駆体 B の場合（Table 2-5）に比べて、残存有機成分の分解が非常に進みにくいことが元素分析の上からも確認できる。

Table 2-6 Elemental analysis of pyrolyzed products*1 in $N_2$ from precursor B'.

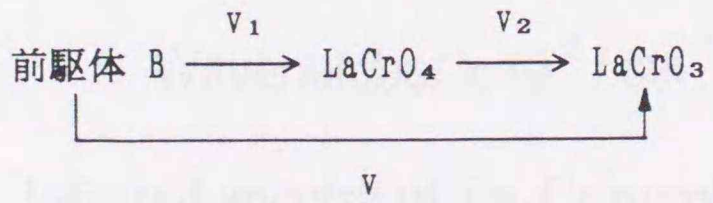
| | | C / mass% | H / mass% |
|---|---|---|---|
| Precursor B' *2 | | 3.14 | 0.38 |
| $N_2$ | 500℃ | 2.49 | 0.21 |
| | 600℃ | 2.33 | 0 |

*1 Pyrolytic time : 60min.
*2 Refer to Table 2-2.

### 3.2.1.3 熱分解反応の酸素分圧依存性

Fig.2-18 および 2-20 から、前駆体 B の熱分解反応は雰囲気の酸素分圧 $pO_2$ の影響を受けることがわかった。そこで、さらに細かく $pO_2$ を設定した酸素-窒素混合雰囲気中で前駆体 B を 1 時間熱分解し、温度-質量曲線を作成した。その結果を Fig.2-26 に示す。窒素中において一段で進む熱分解反応は、$pO_2 \geqq 0.10$atm で明らかに二段階反応へと移行している。熱分解時間を 1 時間とした場合、空気中（$pO_2$=0.209atm）においては 575～625℃ の範囲で $LaCrO_4$ 単一相の生成を示すプラトーが認められた。

このような熱分解反応の酸素分圧依存性を速度的な点から整理すると次のように書くことができる。




$v_1, v_2, v$ ： 一段目、二段目および全反応の速度

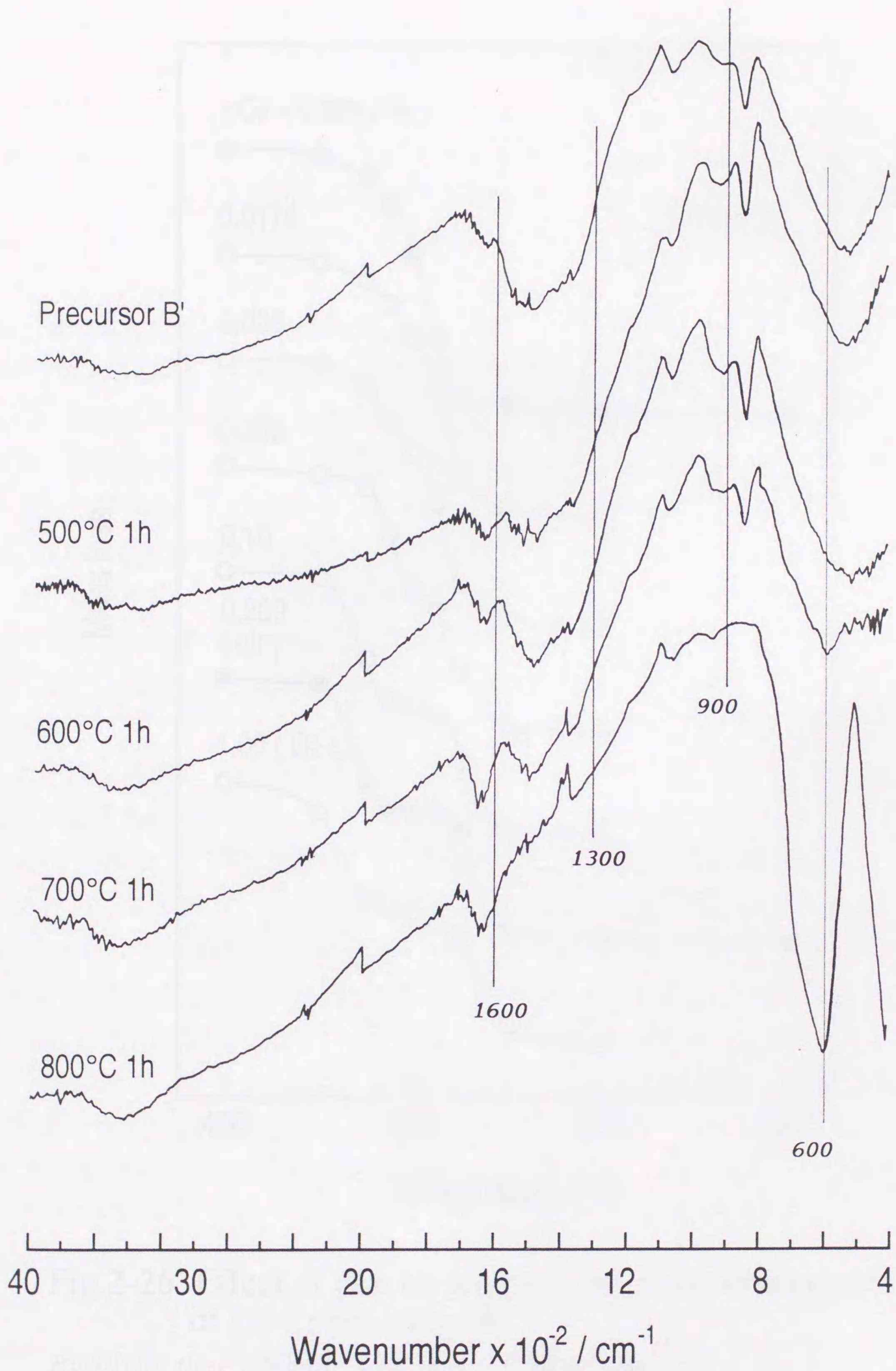



Fig.2-25 Infrared spectra of La-Cr pyrolzsed products formed in N2 from precursor B'.

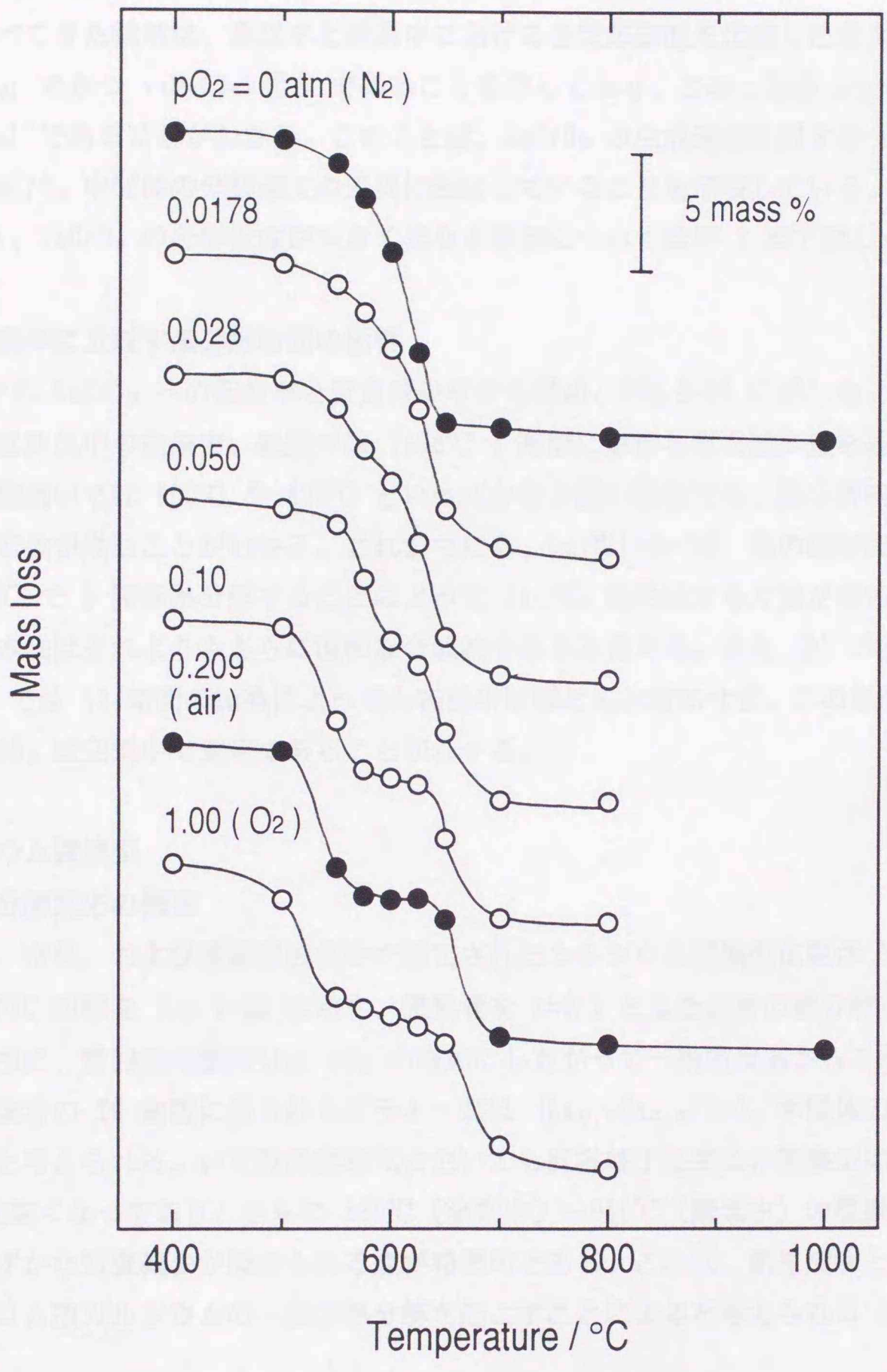



Fig.2-26 Effect of $pO_2$ on temperature-mass loss curves of La-Cr precursor B.

*Pyrolytic time : 60min, Gas flow : 100cm$^3$min$^{-1}$.*

XRD 測定および温度-質量曲線の形状から、低酸素分圧（$pO_2$＜0.10atm）下では $v_1 \fallingdotseq v_2$、高酸素分圧下（$pO_2 \geqq 0.10$atm）では $v_1 \gg v_2$ であると考えられる。

これまで述べてきた結果は、窒素中と酸素中における各反応速度を比較した場合に、$v_1(N_2) < v_1(O_2)$ でかつ $v(N_2) > v(O_2)$ であることを示しており、このことから直ちに $v_2(N_2) \gg v_2(O_2)$ であることがわかる。このことは、$LaCrO_3$ の生成速度に対する $pO_2$ の影響が、主に $LaCrO_4$ 中間体の分解速度の差異に起因していることを示唆している。雰囲気の $pO_2$ により、$LaCrO_4$ の分解速度が大きく異なる原因については第 3 章で詳しく述べる。

#### 3.2.1.4 転換率に及ぼす熱分解時間の影響

前駆体 B から $LaCrO_3$ への転換率を質量減少率から求め、Fig.2-27 に示した。(a) は窒素中、(b) は空気中の結果で、転換率は 1000℃ 1 時間における質量減少量を基準として計算した。窒素中では 600℃ や 625℃ といったかなり低い温度でも、熱分解時間を長くすることで転換が進むことがわかる。これまでにも、La(Ⅲ)-Cr(Ⅲ) 系の硝酸塩/グリシン錯体を 650℃ で 5 時間熱分解することによって $LaCrO_3$ を合成する方法が報告されている[10] が、本法はそれよりもさらに温和な合成法であると言える。また (b) の結果から、空気中 600℃ では 12 時間の加熱によっても転換率はほとんど増加せず、この温度で生成している $LaCrO_4$ は空気中で安定であることがわかる。

### 3.2.2 カルシウム置換型

#### 3.2.2.1 熱分解反応の概要

まず、窒素、空気、および酸素雰囲気中で測定されたカルシウム置換型前駆体 B の TG-DTA および DSC 曲線を Fig.2-28 に示す。置換量を x=0.2 としたときの熱分解反応は、非置換型と同様に、雰囲気の酸素分圧 $pO_2$ の増加にしたがって一段階反応から二段階反応へと移行し、後者の TG 曲線に見られるプラトー部は $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_4$ 中間体の生成に対応していると考えられる。いずれの雰囲気においても反応終了温度は非置換型に比べて 15～25℃ 程度高くなっており、さらに 880℃（窒素中）～950℃（酸素中）の温度域に、吸熱を伴うわずかな質量減少が認められる点が特徴的である。これは、副生成物として存在しているクロム酸カルシウムの一部が熱分解を起こすことによると考えられる（後述）。

#### 3.2.2.2 熱分解生成物のキャラクタリゼーション

Fig.2-29 に、窒素中および空気中において La-Ca-Cr 系前駆体 B を 1 時間熱分解したときの温度-質量曲線を示す。非置換型の曲線（Fig.2-20）と比べると、初期の質量減少の過程が速く進行し、また、大きな質量減少が終了した後も、さらに温度とともにわずかながら質量の減少が進行する傾向が認められる。前駆体 B の式量は 250～252 と概算された。

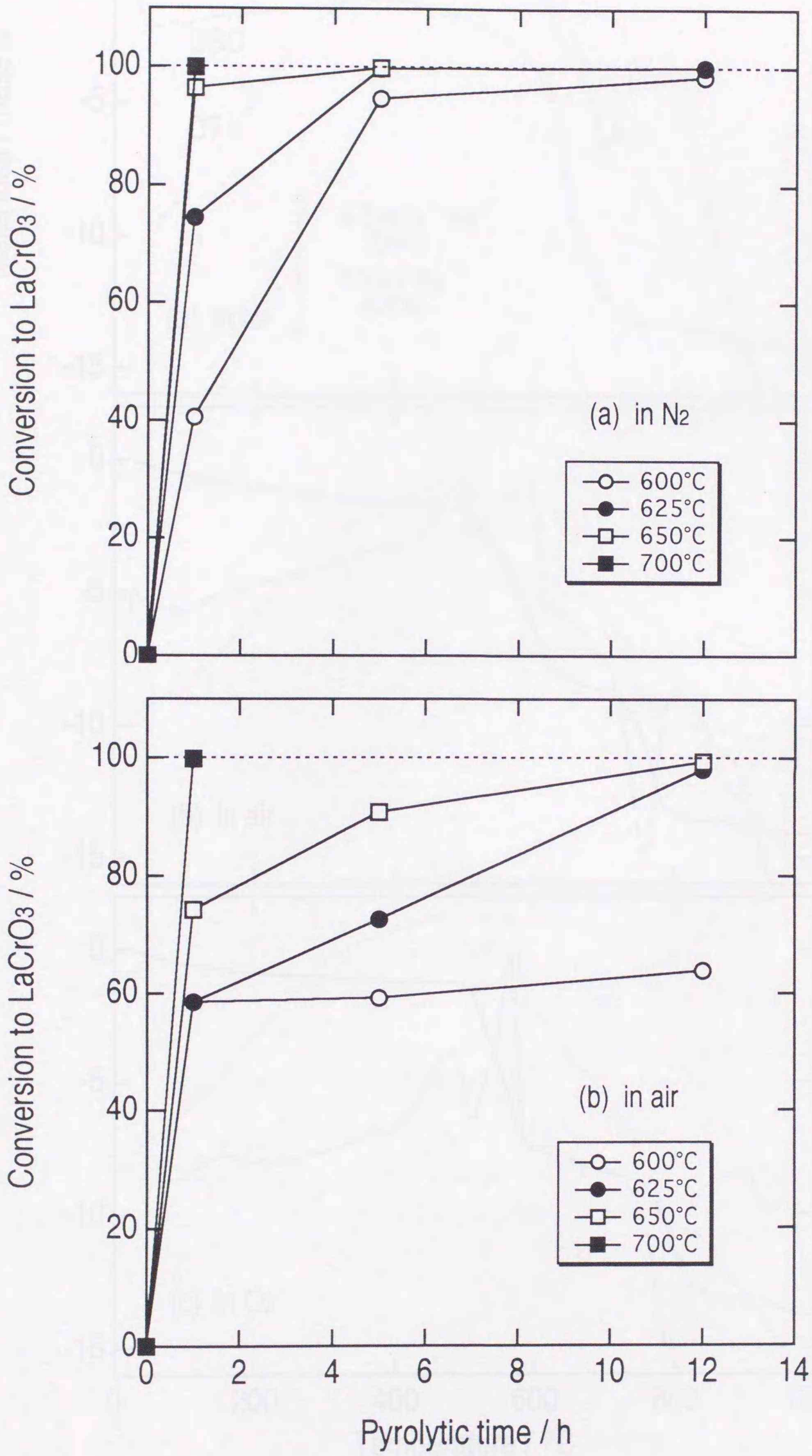



Fig.2-27 Conversion curves of La-Cr precursor B to $LaCrO_3$ in $N_2$ (a) and air (b).

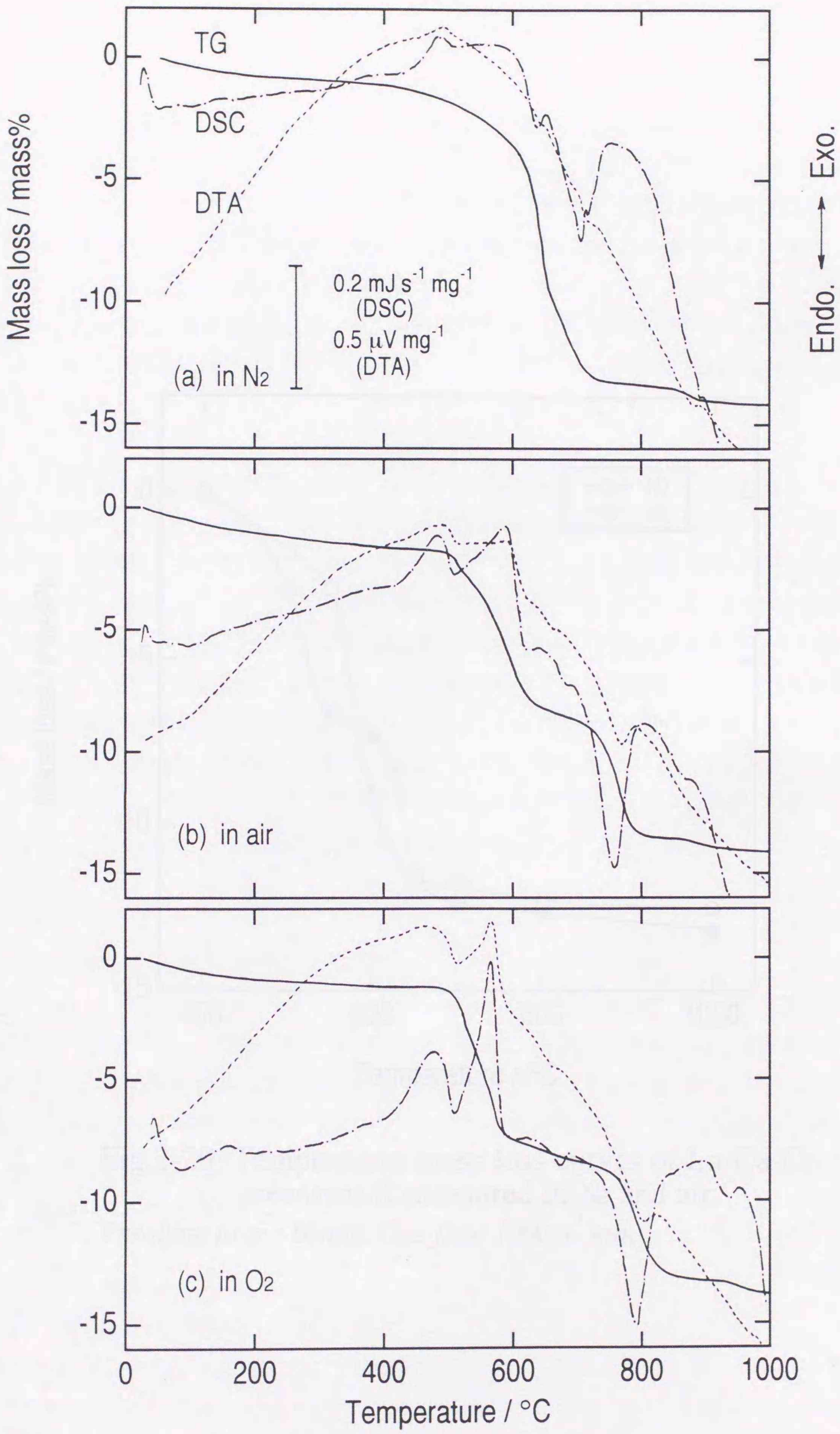



Fig.2-28 TG-DTA and DSC curves of La-Ca-Cr precursor B measured in different atmospheres.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K $min^{-1}$, Gas flow : 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

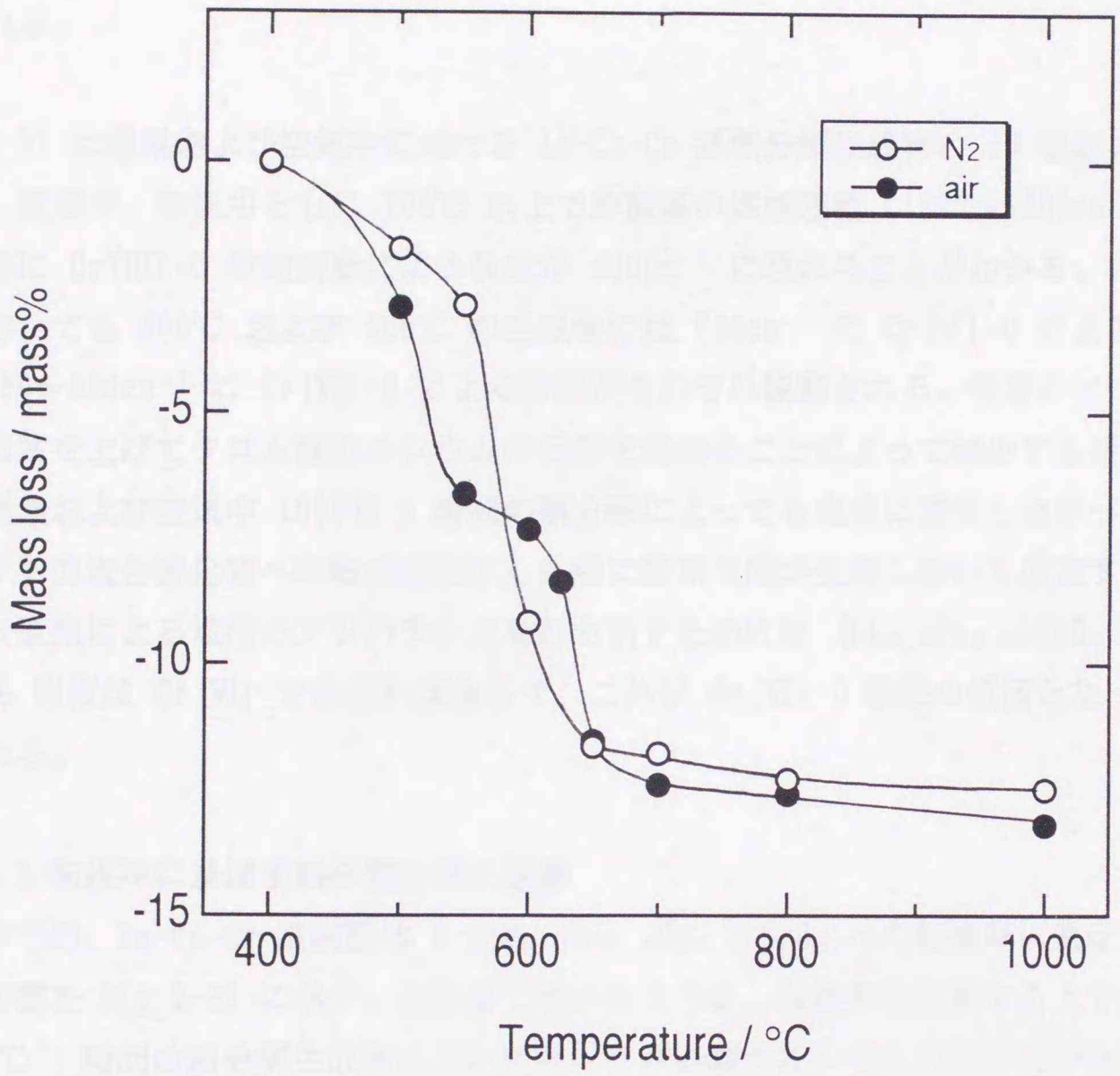



Fig.2-29 Temperature-mass loss curves of La-Ca-Cr precursor B measured in N2 and air.

*Pyrolytic time : 60min, Gas flow 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

Fig.2-30 に熱分解生成物の XRD パターンを示す。窒素中、空気中ともにモナザイト相を経て 700℃ 以上でペロブスカイト相が生成しているが[11]、同時に不純物としてクロム酸カルシウムの回折ピーク[12] が見られる。このピークは熱分解の温度や時間が増加すると小さくなるが、1000℃ 以上でも消失せず、熱的に極めて安定であると言える。また、空気中 600℃ での回折パターンは、非置換型における $LaCrO_4$ のそれとよく似ており、同形の $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_4$ が生成していることが示唆される。この中間体中のクロムの形式電荷は +5.2 価で、酸素欠陥がないとすると Cr(V) と Cr(VI) の混合原子価状態にあると考えられる。

Fig.2-31 は窒素および空気中における La-Ca-Cr 系熱分解生成物の IR 吸収スペクトルである。窒素中、空気中ともに 700℃ 以上で酢酸基の燃焼残渣（1600～1300$cm^{-1}$）が消失し、同時に Cr(III)-O 伸縮振動による吸収が 600$cm^{-1}$ に現れることがわかる。いずれの雰囲気においても 500℃ および 600℃ の生成物には 730$cm^{-1}$ に Cr(V)-O による吸収ピークが、890～900$cm^{-1}$ に Cr(VI)-O による吸収がそれぞれ観察される。後者のピーク強度は、熱分解温度を上げてクロム酸カルシウムの分解を進めることによって減少する傾向を示したが、窒素および空気中 1000℃ 1 時間の熱分解によっても完全に消失しなかった。ペロブスカイト型複合酸化物への転換が完了した際に酸素欠陥が生成しないと仮定すると、カルシウム置換による電荷のアンバランスを打ち消すためには $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ 中のクロムの 7% 程度は Cr(VI) でなければならず、これが Cr(VI)-O 吸収の原因となっていると考えられる。

#### 3.2.2.3 転換率に及ぼす熱分解時間の影響

窒素中での、La-Ca-Cr 系前駆体 B から $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ への転換率に及ぼす熱分解時間の影響を Fig.2-32 に示す。これまで述べたように、転換率を計算する上で基準とした 1000℃ 1 時間の熱分解生成物においても、クロム酸カルシウムの第二相が存在していることがわかっているので、この図は相対的な転換のしやすさを示しているに過ぎない。700℃ 以下では長時間の加熱によっても転換率は頭打ちの傾向を示し、さらに転換率を増加させるためには 800℃ 以上での加熱が必要であることがわかる。

### 3.2.3 マンガン置換型

#### 3.2.3.1 熱分解反応の概要

窒素中および空気中における、マンガン置換型前駆体 B（置換量 y=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0）の TG-DTA、DSC 曲線を Fig.2-33 に示す。熱分解反応は y の大小や雰囲気によって複雑に変化し、それら個々の反応について解析を行うことは難しい。$y<0.5$ では、非置換型の場合と同様に、熱分解反応は酸素分圧依存性を示し、窒素中では一段階（吸熱的）、

(a) in $N_2$

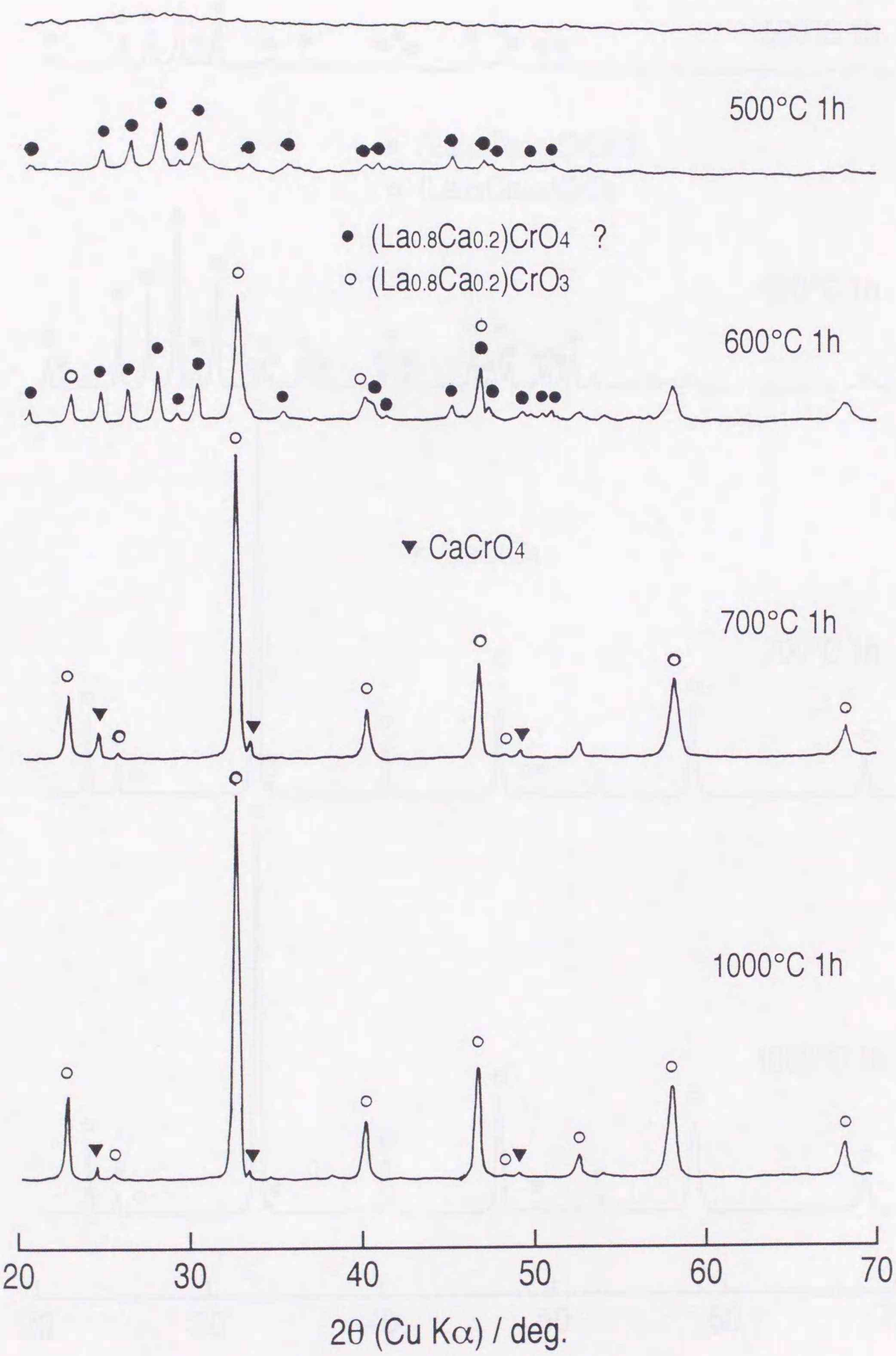



Fig.2-30 (a) X-ray diffraction patterns of La-Ca-Cr pyrolyzed products formed in $N_2$ from precursor B.

(b) in air

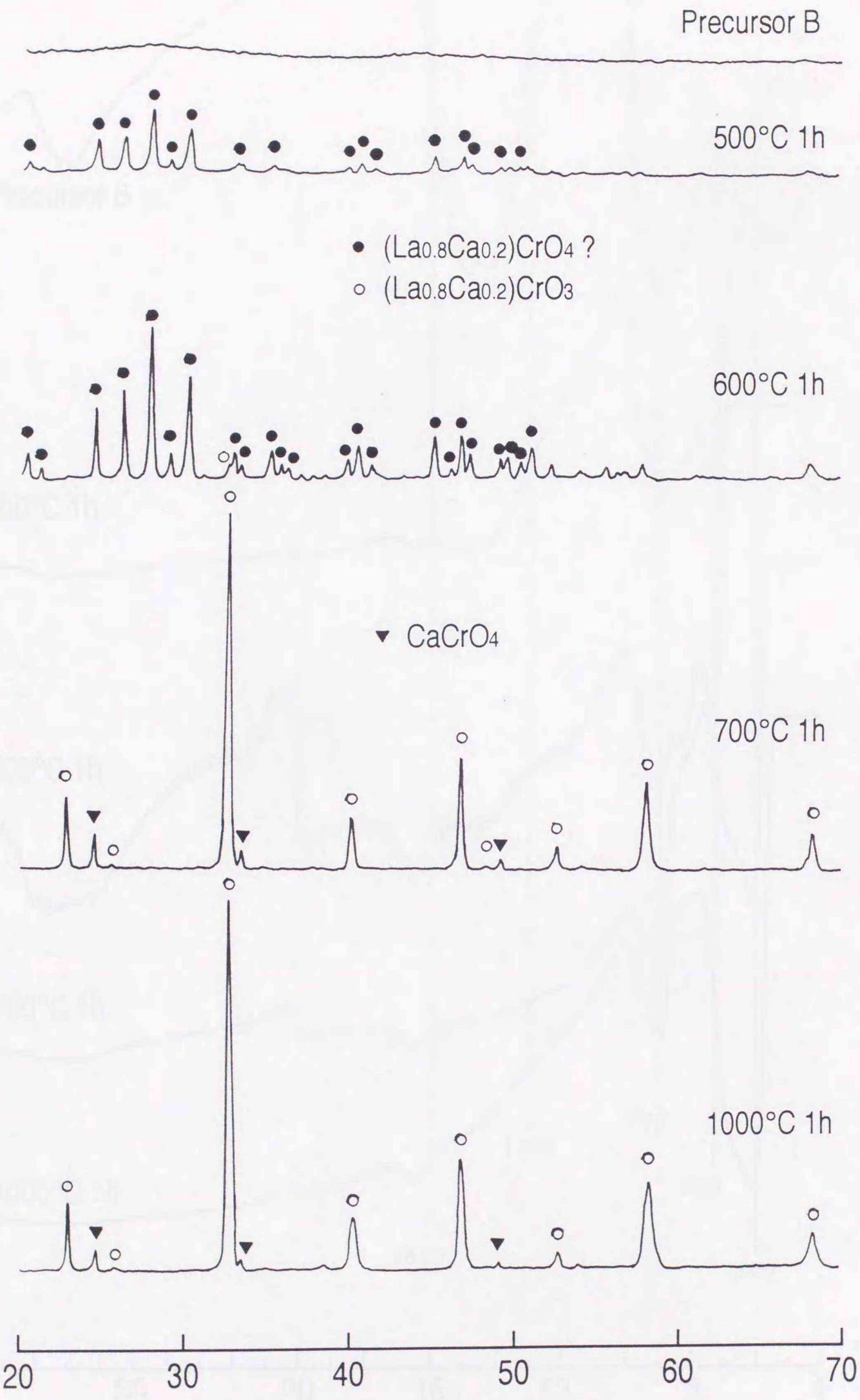



Fig.2-30 (b) X-ray diffraction patterns of La-Ca-Cr pyrolyzed products formed in air from precursor B.

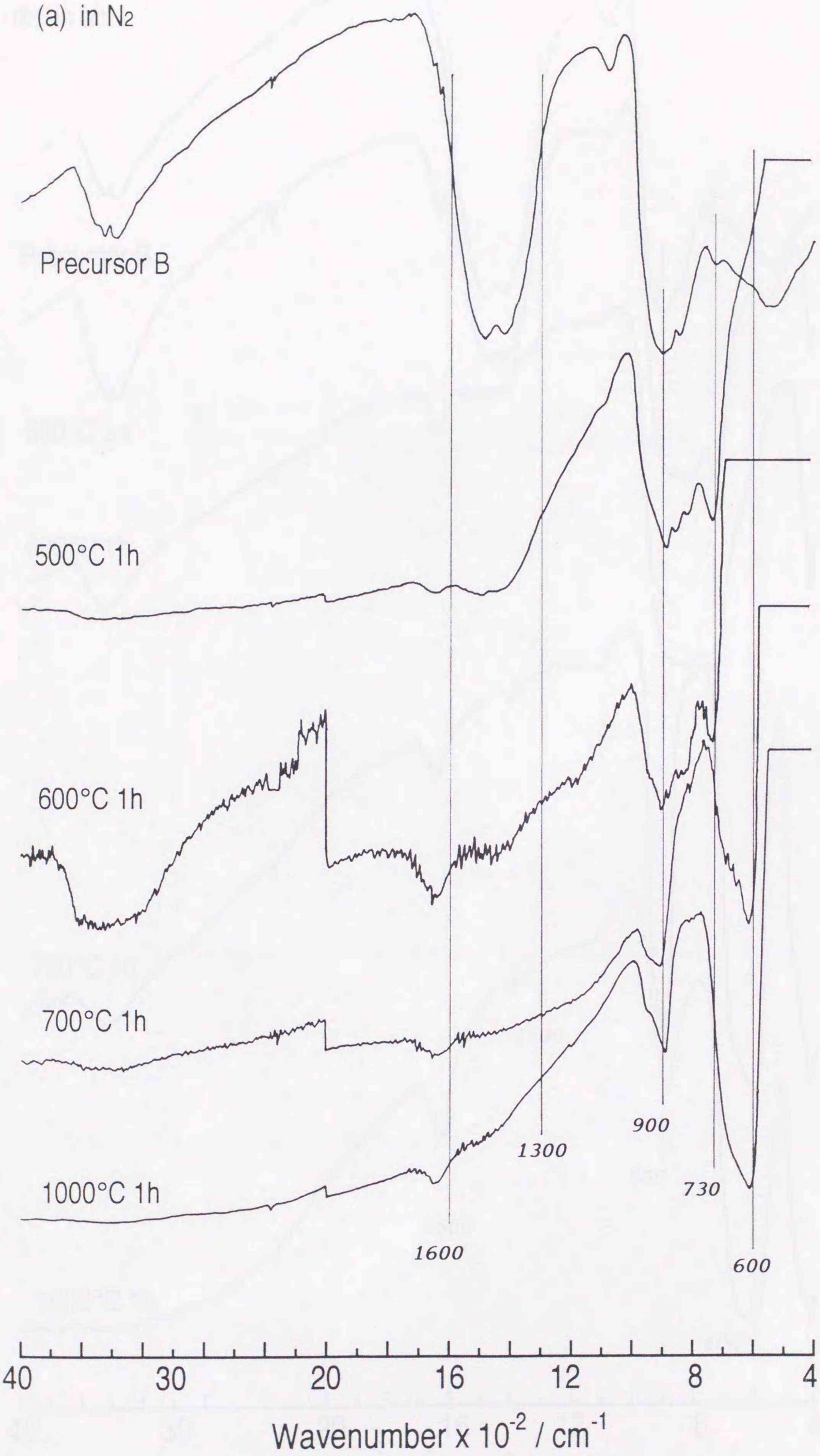



Fig.2-31 (a) Infrared spectra of La-Ca-Cr pyrolyzed products formed in N2 from precursor B.

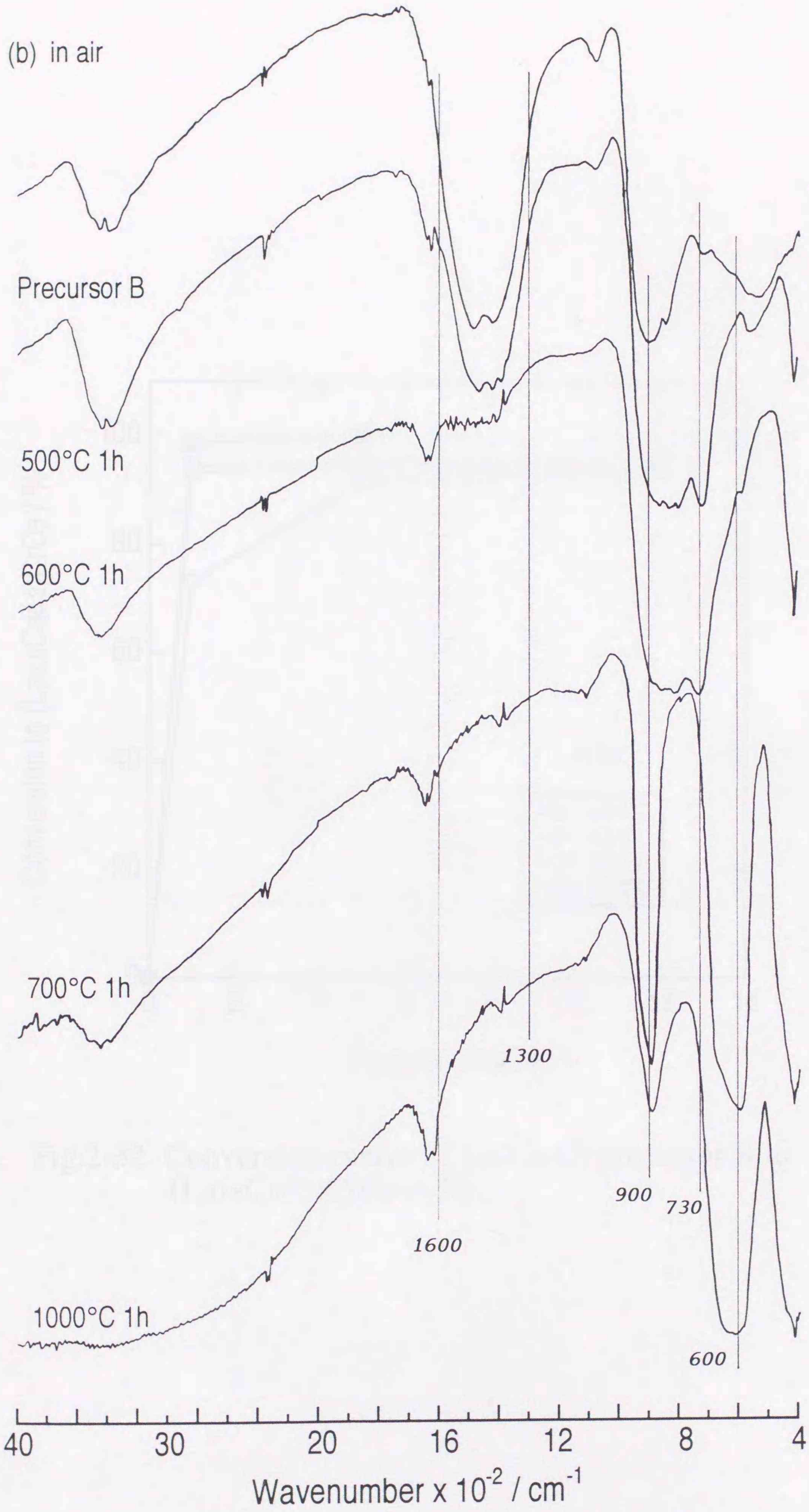



Fig.2-31 (b) Infrared spectra of La-Ca-Cr pyrolyzed products formed in air from precursor B.

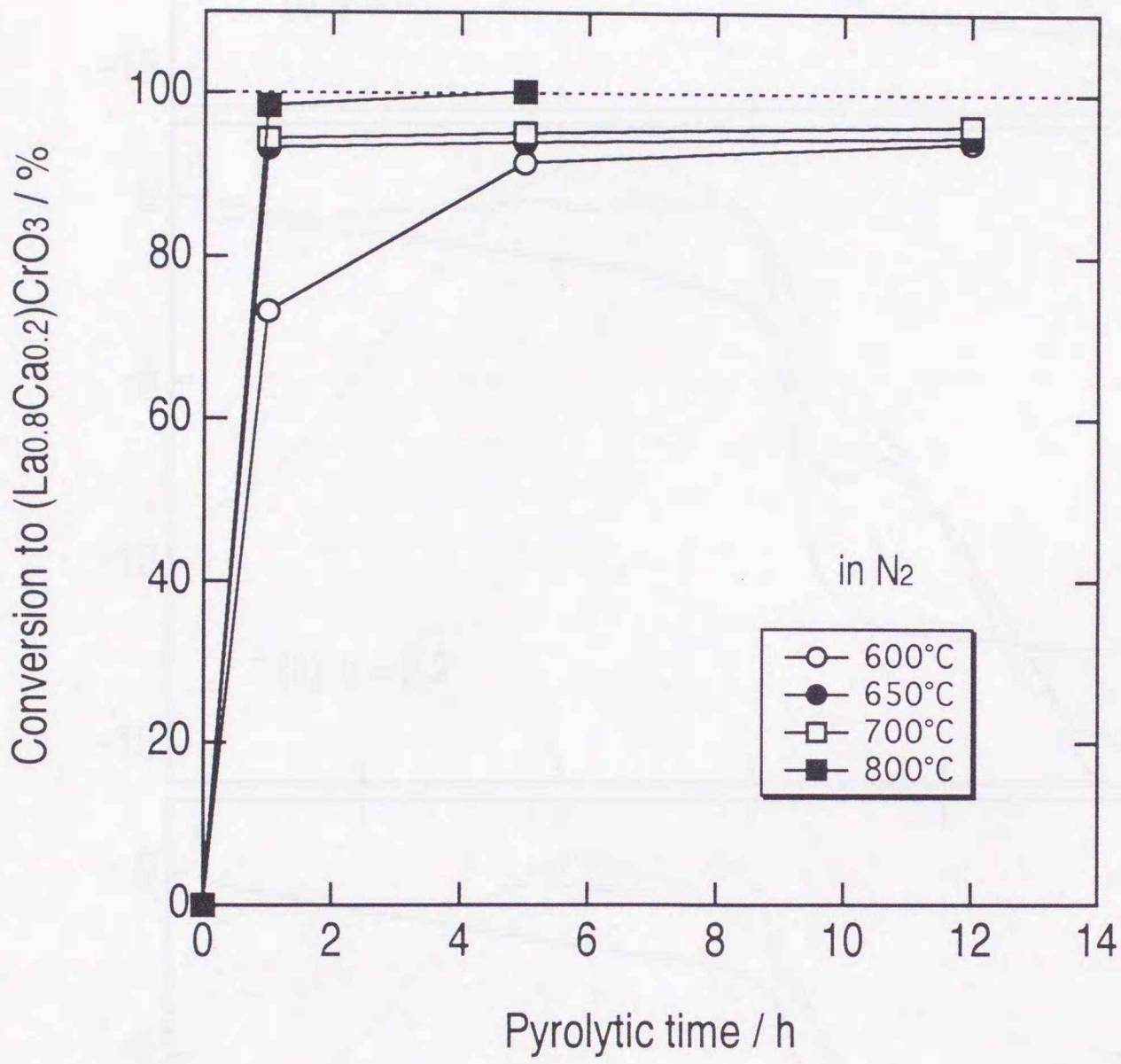



Fig.2-32 Conversion curves of La-Ca-Cr precursor B to $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ in $N_2$.

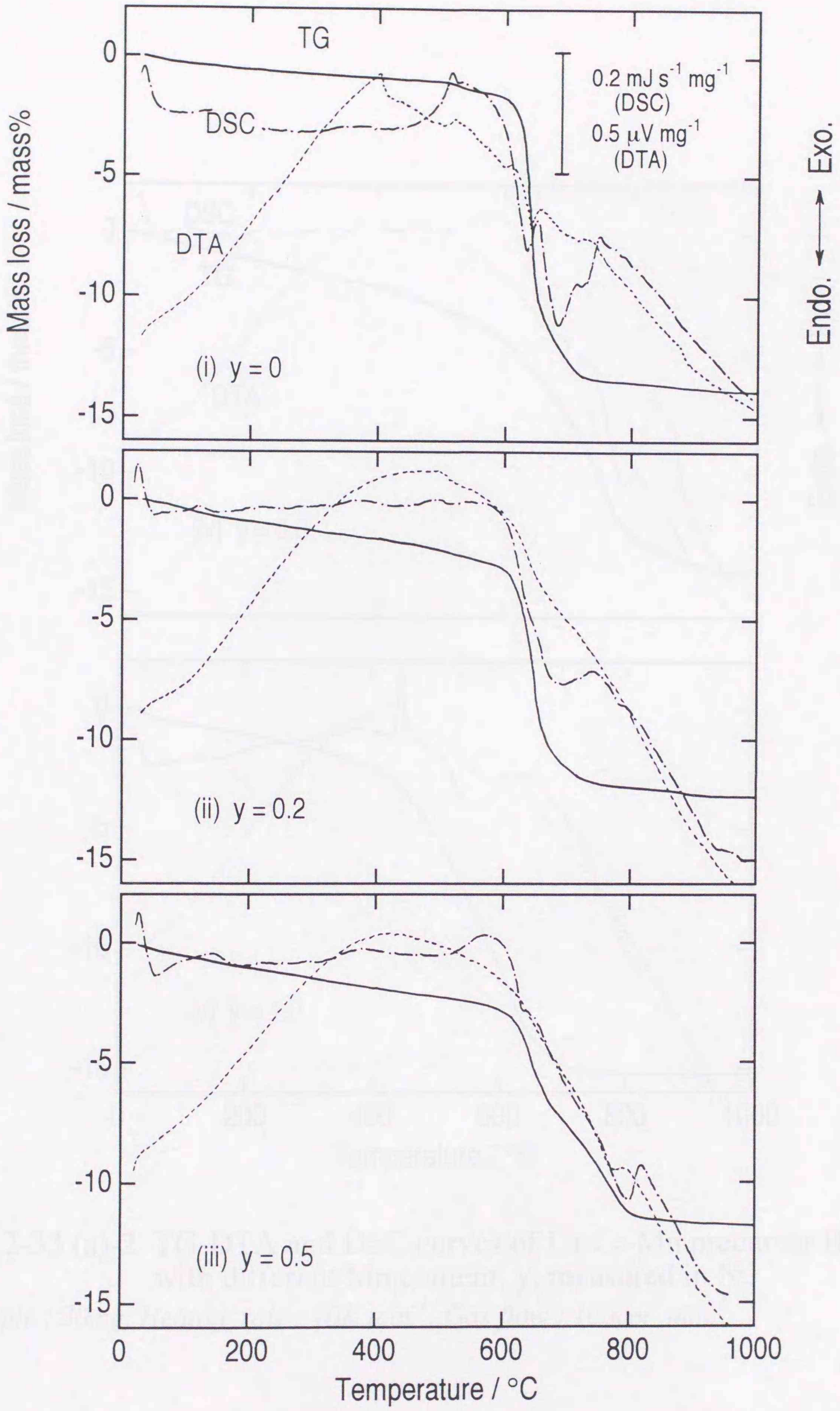



Fig.2-33 (a)-1 TG-DTA and DSC curves of La-Cr-Mn precursor B's with different Mn content, y, measured in $N_2$.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K min$^{-1}$, Gas flow : 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

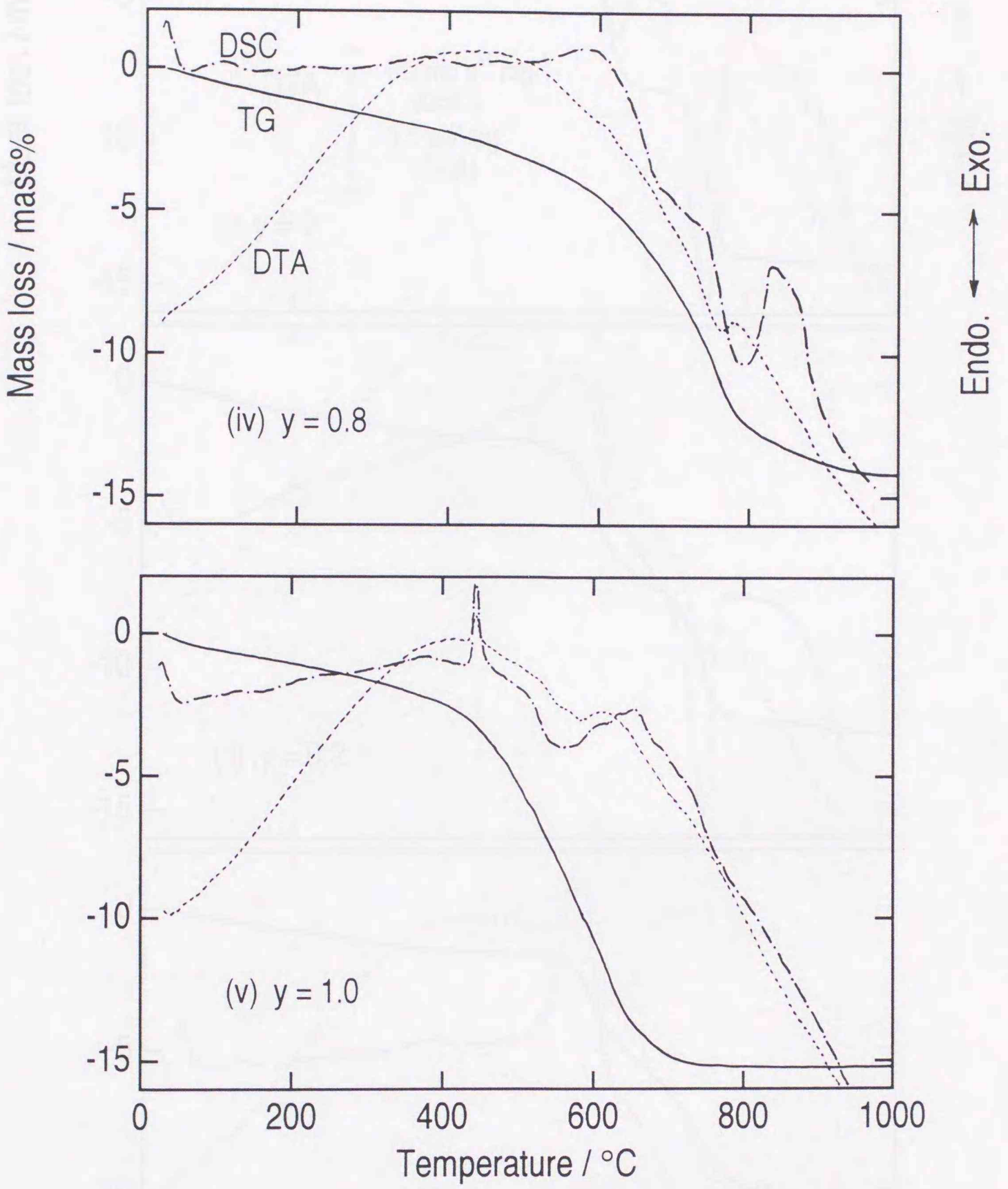



Fig.2-33 (a)-2 TG-DTA and DSC curves of La-Cr-Mn precursor B's with different Mn content, y, measured in N₂.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K $min^{-1}$, Gas flow : 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

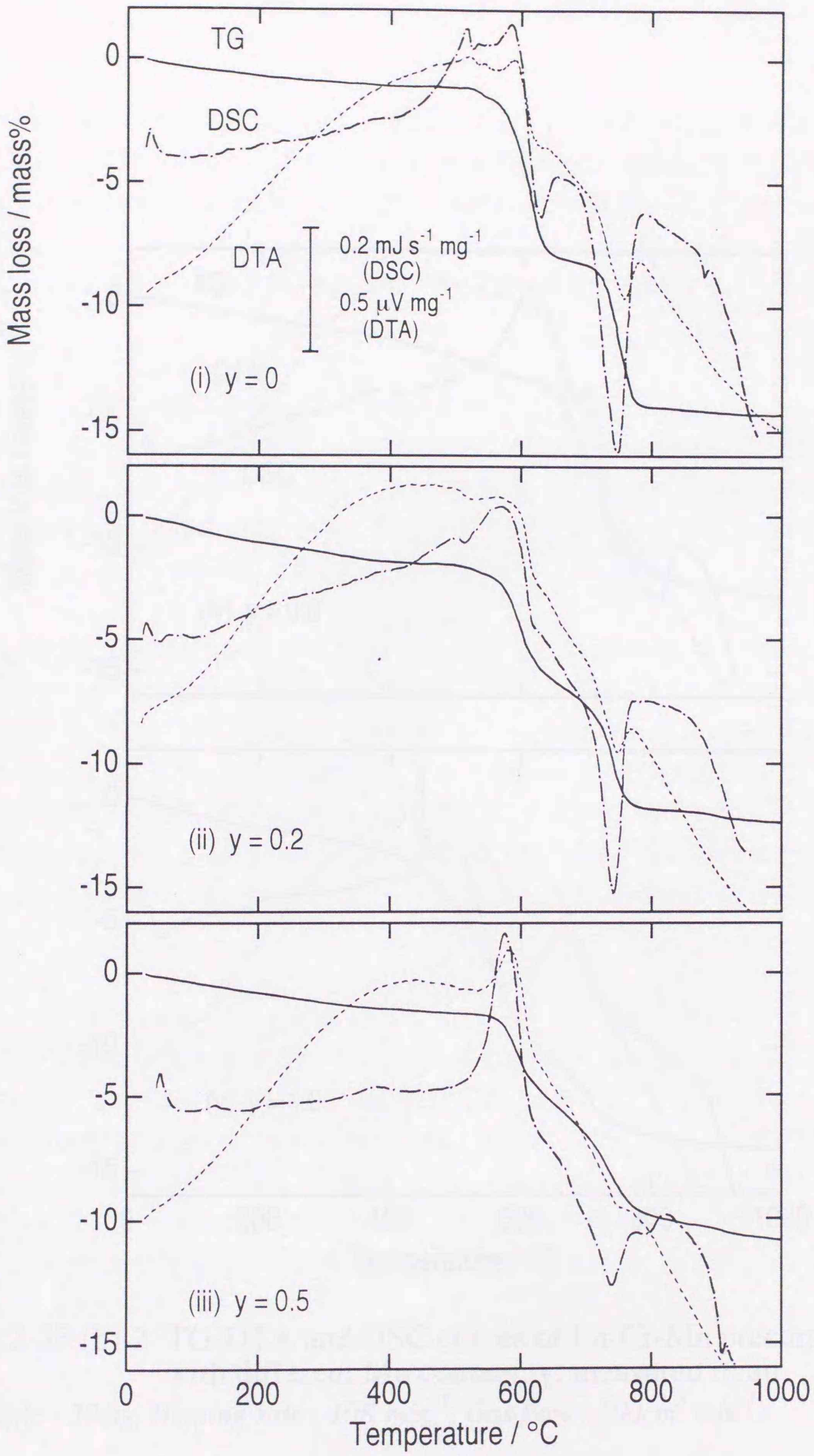



Fig.2-33 (b)-1 TG-DTA and DSC curves of La-Cr-Mn precursor B's with different Mn content, y, measured in air.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K $min^{-1}$, Gas flow : 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

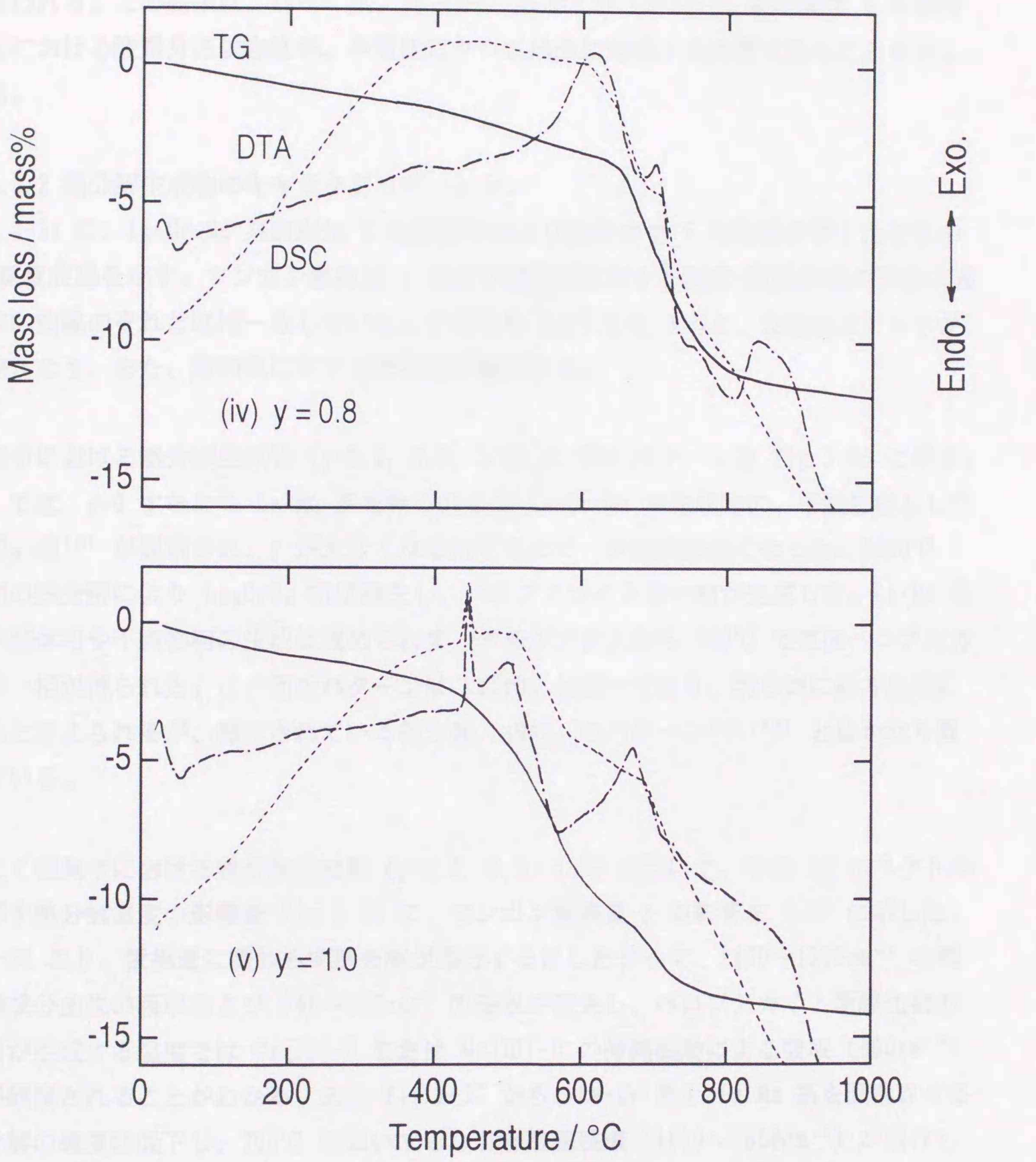



Fig.2-33 (b)-2 TG-DTA and DSC curves of La-Cr-Mn precursor B's with different Mn content, y, measured in air.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K $min^{-1}$, Gas flow : 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

空気中では二段階（発熱および吸熱的）で反応が進むが、y≧0.5 になると、TG 曲線のステップは不明瞭になり、DTA、DSC 曲線も含めて雰囲気による違いが認められなくなる。これは、マンガンの場合には Mn(Ⅲ) ⇔ Mn(Ⅳ) の電荷移行が容易であることに関連していると思われる。この結果は、La-Cr 系、La-Ca-Cr 系および La-Cr-Mn 系前駆体 B の熱分解反応における酸素分圧依存性が、本質的にクロム成分に起因する性質であることを示している。

### 3.2.3.2 熱分解生成物のキャラクタリゼーション

Fig.2-34 に、La-Cr-Mn 系前駆体 B を窒素中および空気中で 1 時間熱分解したときの温度-質量曲線を示す。マンガン置換量 y および雰囲気に対する温度-質量曲線の形状の遷移は TG 曲線のそれとほぼ一致していた。すなわち y≧0.5 になると、曲線のステップが不明瞭となり、また、雰囲気に対する依存性が消失する。

空気中における熱分解生成物（y=0.2, 0.5, 1.0）の XRD パターンを Fig.2-35 に示す。700℃ では、y=0 すなわち La-Mn 系を除く全ての La-Cr-Mn 系生成物に、不純物相として $La_2CrO_6$ 相[13] が観察され、y が大きくなるほどそのピーク強度は強くなった。1000℃ 1 時間の熱分解により $La_2CrO_6$ 相は消失し、ペロブスカイト単一相が生成した。La-Mn 系では中間体相や不純物相の生成は認められず、アモルファスから 700℃ で直接ペロブスカイト単一相が得られた。この回折パターンは $LaCrO_3$ と同一であり、明らかに斜方晶系に属すると考えられるが、報告されている斜方晶 $LaMnO_3$ のパターン[14),15)] とはかなり異なっている。

同じく空気中における熱分解生成物（y=0.2, 0.5, 1.0）について、その IR スペクトルに及ぼす熱分解温度の影響を Fig.2-36 に、マンガン置換量 y の影響を 2-37 に示した。Fig.2-36 より、置換量に関わらず熱分解が進行するにしたがって、1600～1300$cm^{-1}$ の残存有機成分由来の吸収および 940～850$cm^{-1}$ の吸収が消失し、ペロブスカイト型酸化物の単一相が生成する温度では Cr(Ⅲ)-O または Mn(Ⅲ)-O の伸縮振動による吸収（600$cm^{-1}$）のみが観察されることがわかる。また Fig.2-37 から、La-Cr 系と La-Mn 系を固溶させると熱分解の速度は低下し、700℃ においてもなお酢酸基残渣（1600～1300$cm^{-1}$）が残存していることがわかる。

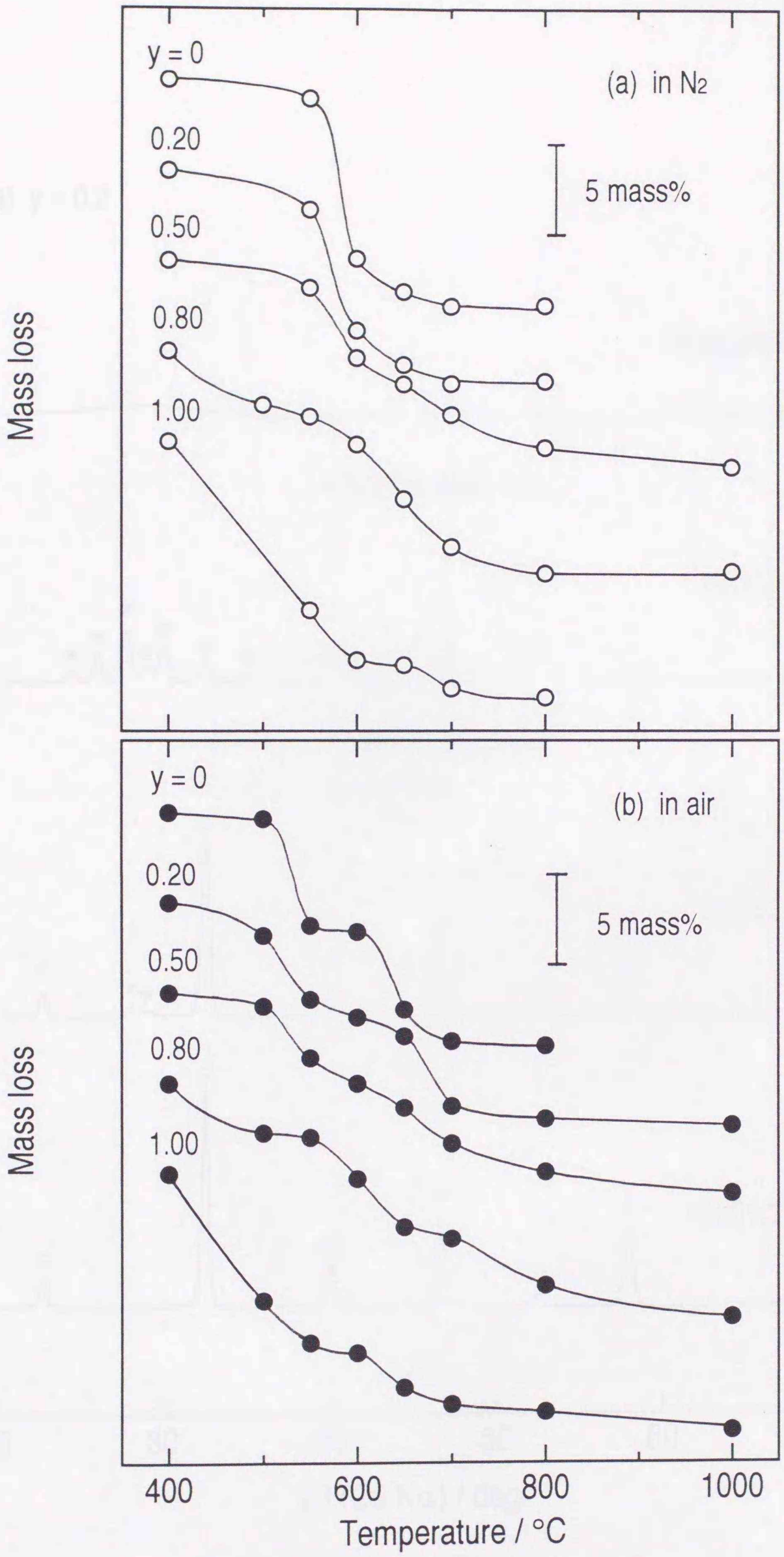



Fig.2-34 Temperature-mass loss curves of La-Cr-Mn precursor B with different Mn content, y, measured in № (a) and air (b).

*Pyrolytic time : 60min, Gas flow : 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

(a) y = 0.2

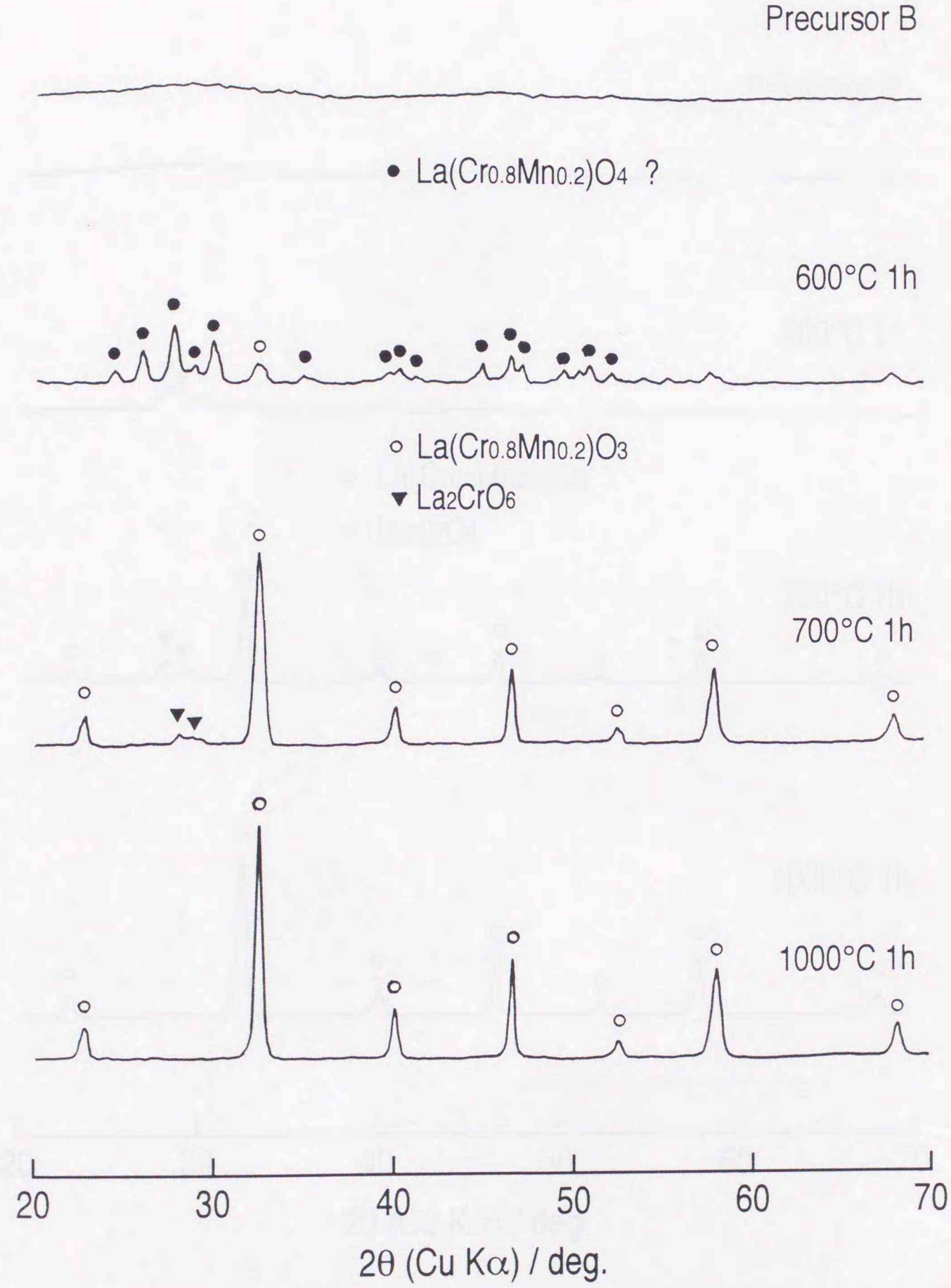



Fig.2-35 (a) X-ray diffraction patterns of La-Cr-Mn pyrolyzed products with y=0.2 formed in air from precursor B.

(b) y = 0.5

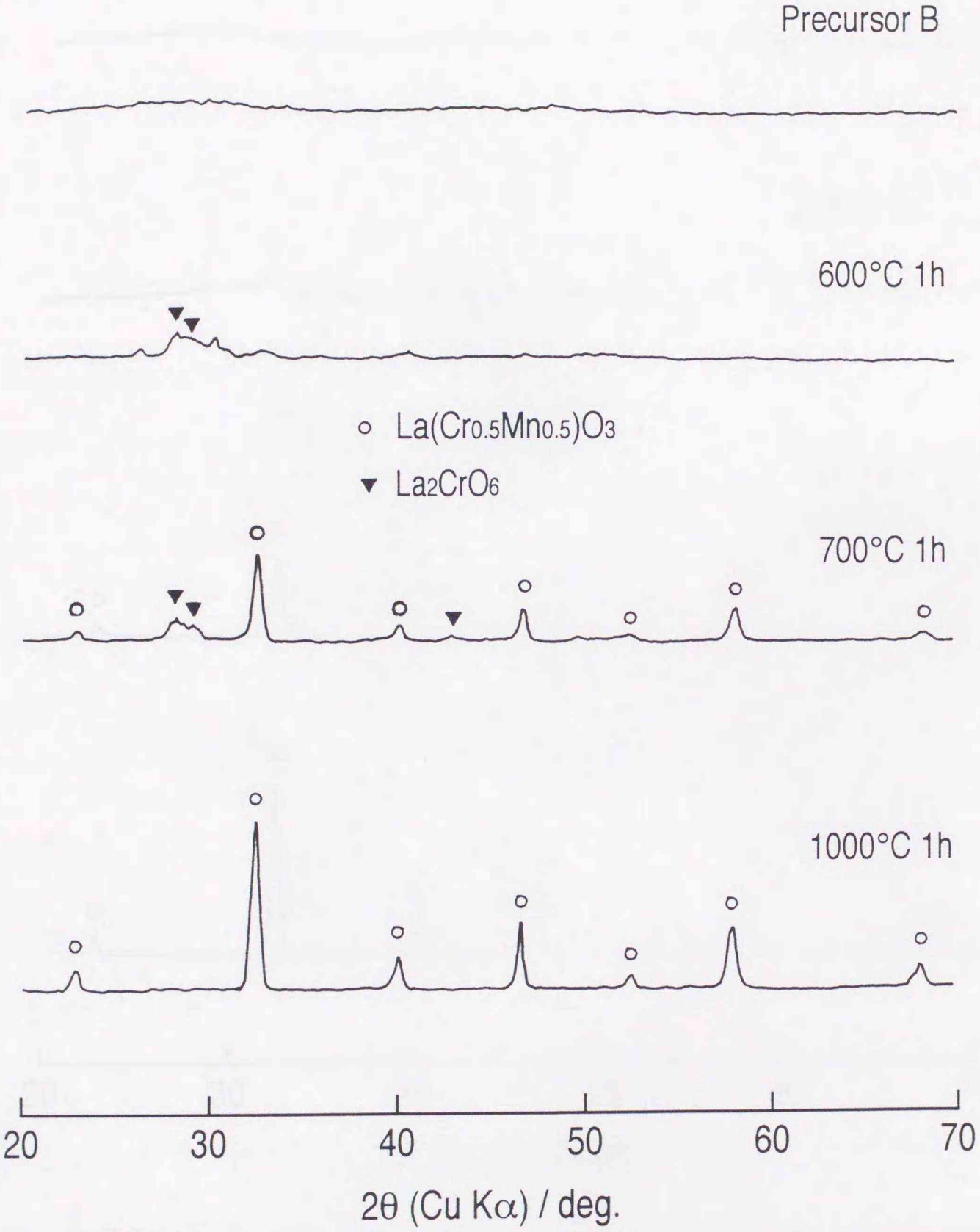



Fig.2-35 (b) X-ray diffraction patterns of La-Cr-Mn pyrolyzed products with y=0.5 formed in air from precursor B.

(c) y = 1.0

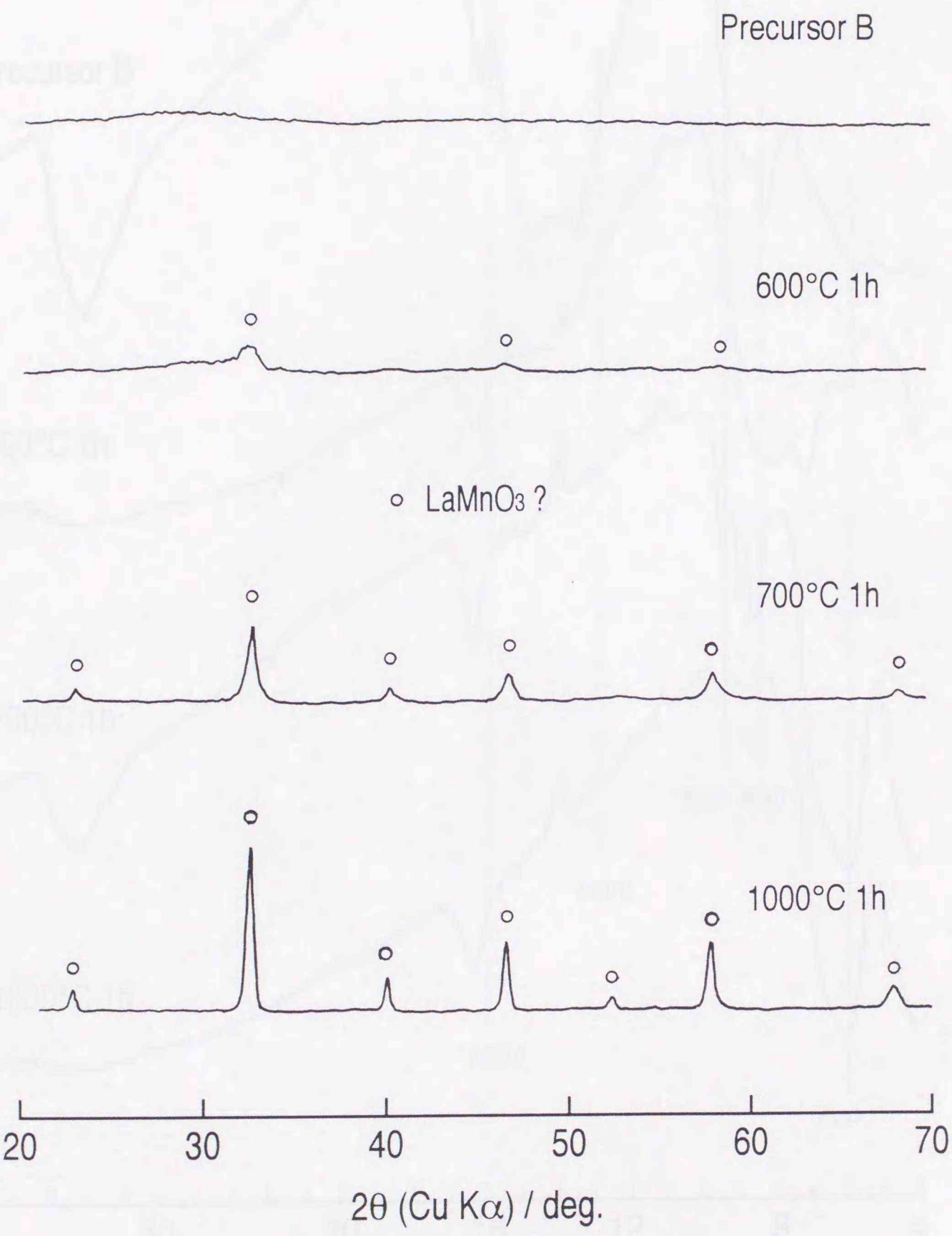



Fig.2-35 (c) X-ray diffraction patterns of La-Mn pyrolyzed products (y=1.0) formed in air from precursor B.

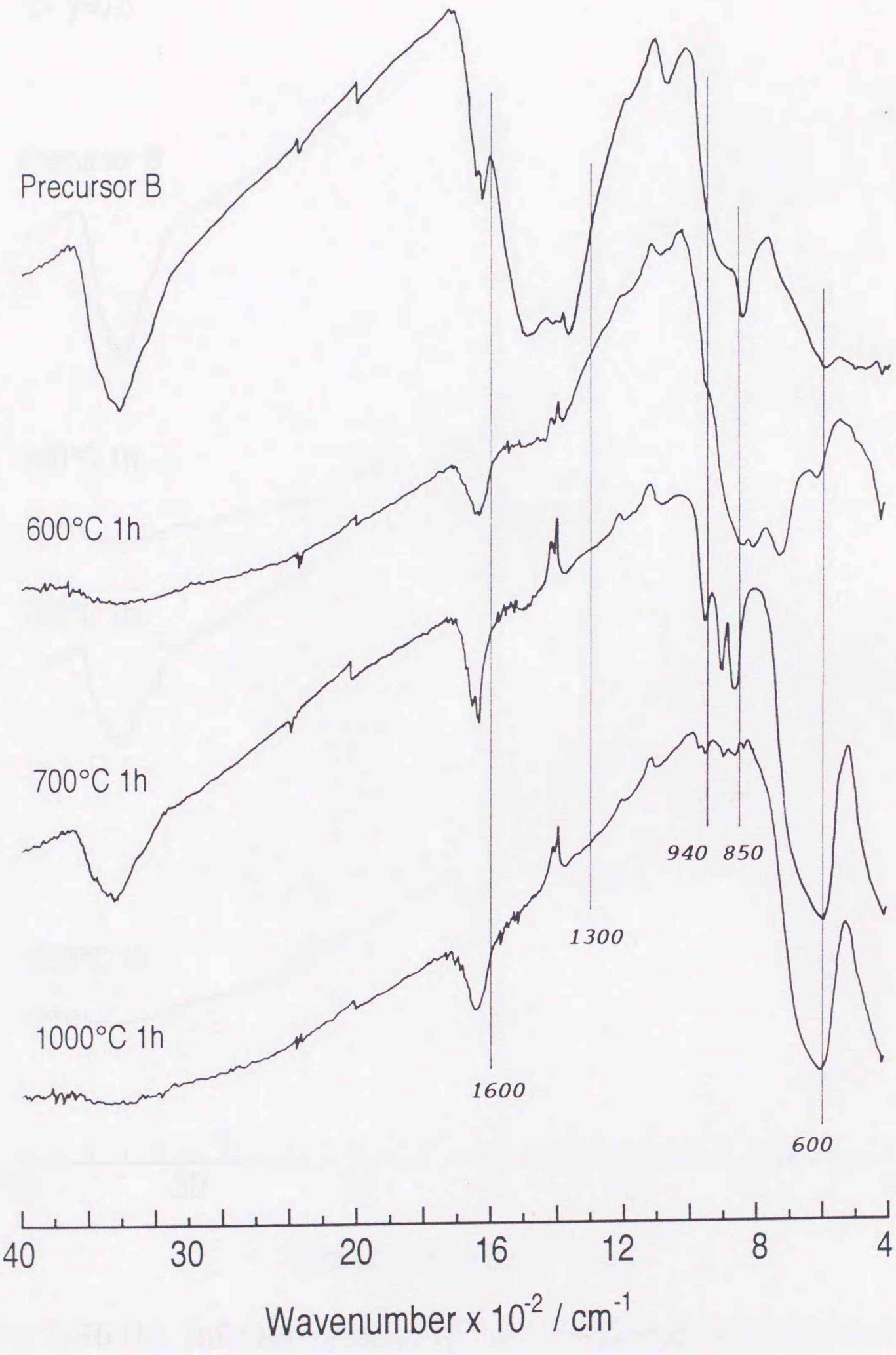



Fig.2-36 (a) Infrared spectra of La-Cr-Mn pyrolyzed products with y=0.2 formed in air from precursor B .

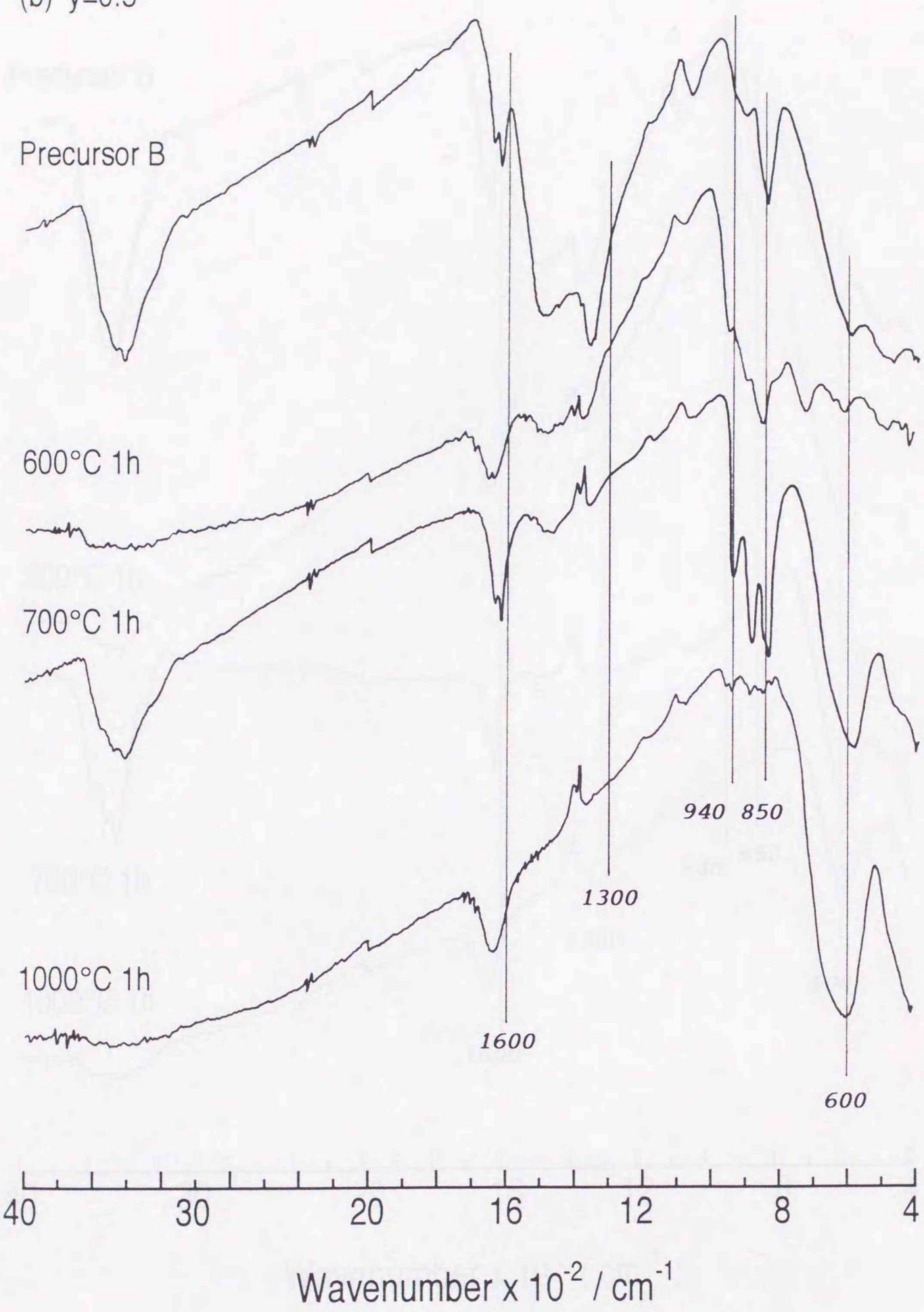



Fig.2-36 (b) Infrared spectra of La-Cr-Mn pyrolyzed products with y=0.5 formed in air from precursor B .

(c) y=1.0

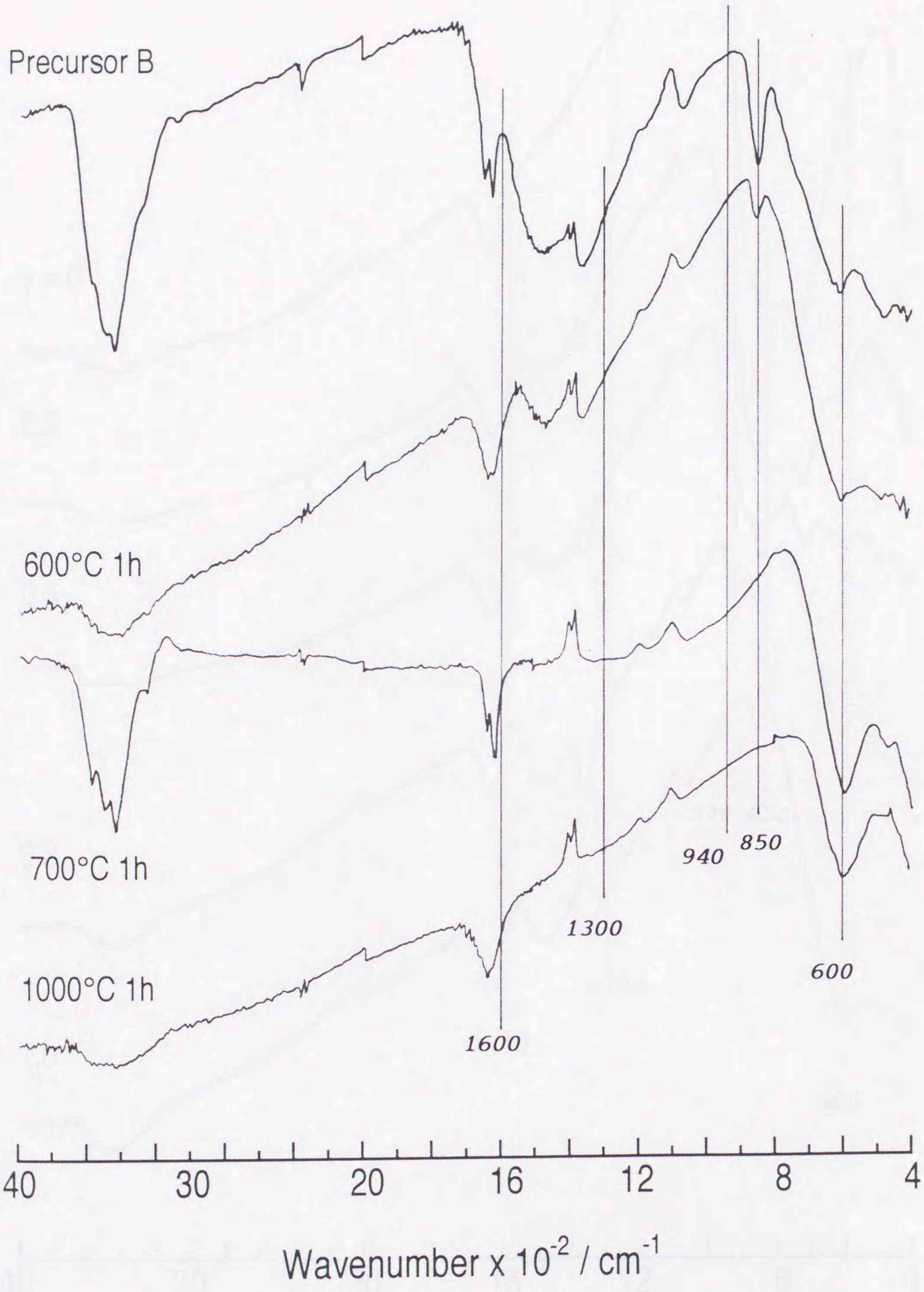



Fig.2-36 (c) Infrared spectra of La-Mn pyrolyzed products (y=1.0) formed in air from precursor B.

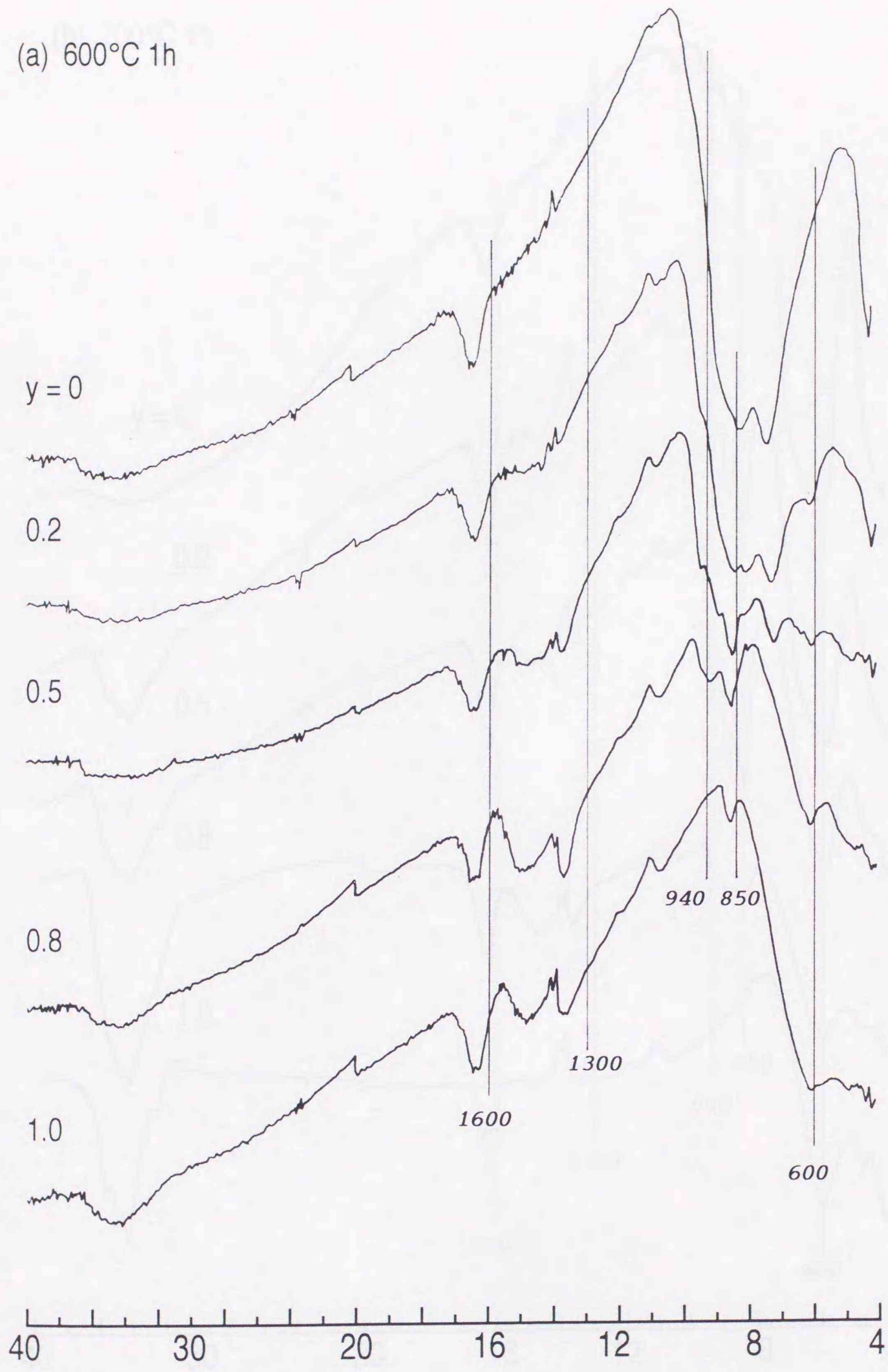



Fig.2-37 (a) Infrared spectra of La-Cr-Mn pyrolyzed products with different Mn content, y, formed at 600°C.

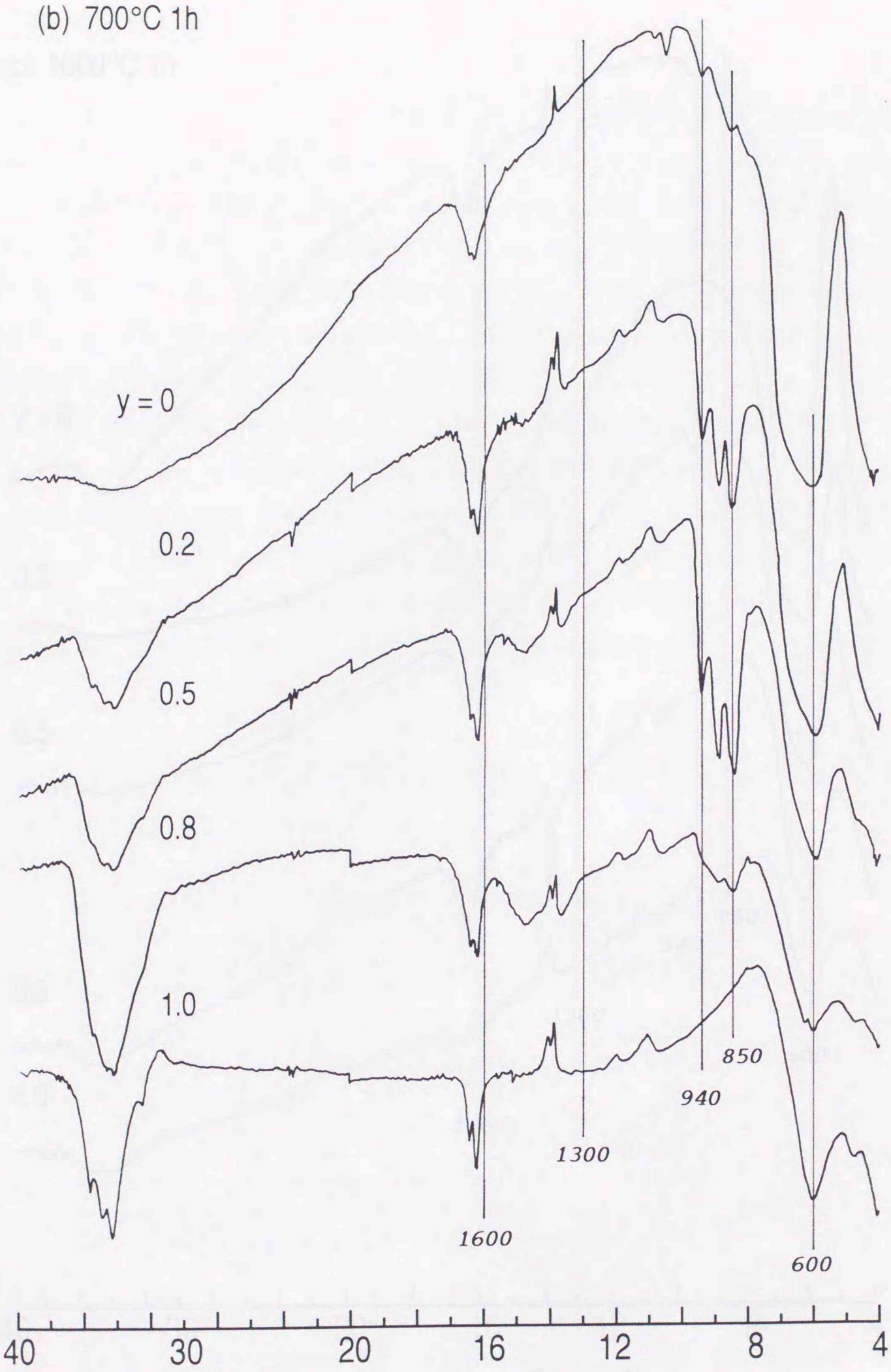



Fig.2-37 (b) Infrared spectra of La-Cr-Mn pyrolyzed products with different Mn content, y, formed at 700°C.

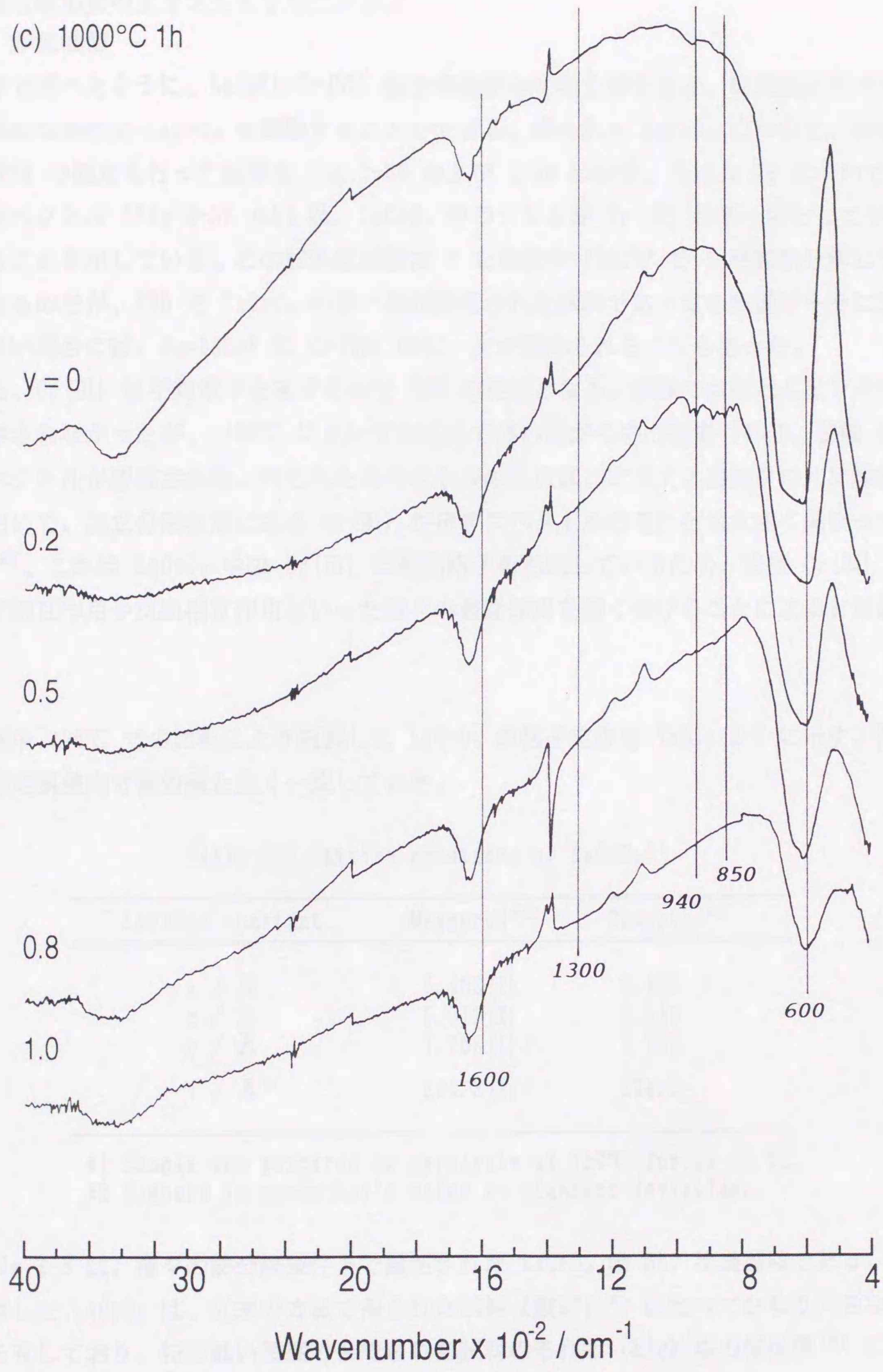



Fig.2-37 (c) Infrared spectra of La-Cr-Mn pyrolyzed products with different Mn content, y, formed at 1000°C.

## 3.3 複合酸化物のキャラクタリゼーション

### 3.3.1 非置換型

前節で述べたように、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合塩前駆体を熱分解すると、従来法に比べてかなり温和な条件で $LaCrO_3$ を調製することができる。得られた $LaCrO_3$ について、XPS および ESR の測定を行った結果を Fig.2-38 および 2-39 に示す。クロム 2p についての XPS スペクトル（Fig.2-38 (b)）は、$LaCrO_3$ 中のクロムが Cr(Ⅲ) の単一種として存在していることを示している。この試料は前駆体 B を窒素中 1000℃ で 1 時間熱分解して調製したものだが、XRD で $LaCrO_3$ の単一相が確認された試料であっても転換が十分に進んでいない場合には、$E_b$=580eV に Cr(Ⅵ) のピークが認められることもあった。

また、Cr(Ⅲ) は不対電子を有するので ESR の対象となる。室温ではほとんどシグナルは観察されなかったが、-196℃ においては極めて弱いながら中心磁場 3435G、線幅 425G のスペクトルが観察された。得られたスペクトルの形状は、アルミナ担持クロミア触媒などにおいて、孤立分散状態にある Cr(Ⅲ) が示すスペクトルのそれとは大きく異なっているが[16]、これは $LaCrO_3$ 中の Cr(Ⅲ) は結晶格子を形成しているため、隣接 Cr(Ⅲ) との双極子相互作用や交換相互作用といった種々の相互作用を強く受けることによると思われる。

窒素中 700℃ での加熱により調製した $LaCrO_3$ の格子定数を Table 2-7 に示す。測定値は測定誤差内で報告値と良く一致していた。

Table 2-7 Lattice constants of $LaCrO_3$*1.

| Lattice constant | Measured*2 | Reported[5] |
|---|---|---|
| a / Å | 5.482 (1) | 5.479 |
| b / Å | 5.512 (2) | 5.513 |
| c / Å | 7.755 (1) | 7.756 |
| V / Å$^3$ | 234.3 (1) | 234.3 |

*1 Sample was prepared by pyrolysis at 700℃ for 1h in $N_2$.
*2 Numbers in parenthesis refer to standard deviation.

Table 2-8 は、種々の熱分解条件下で調製された $LaCrO_3$ の BET 比表面積である。本法で調製した $LaCrO_3$ は、従来の方法で得られた試料（数$m^2g^{-1}$）に比べてかなり大きな比表面積を有しており、特に低い温度で合成された試料のそれは Chick らの報告値[10] に匹敵する。

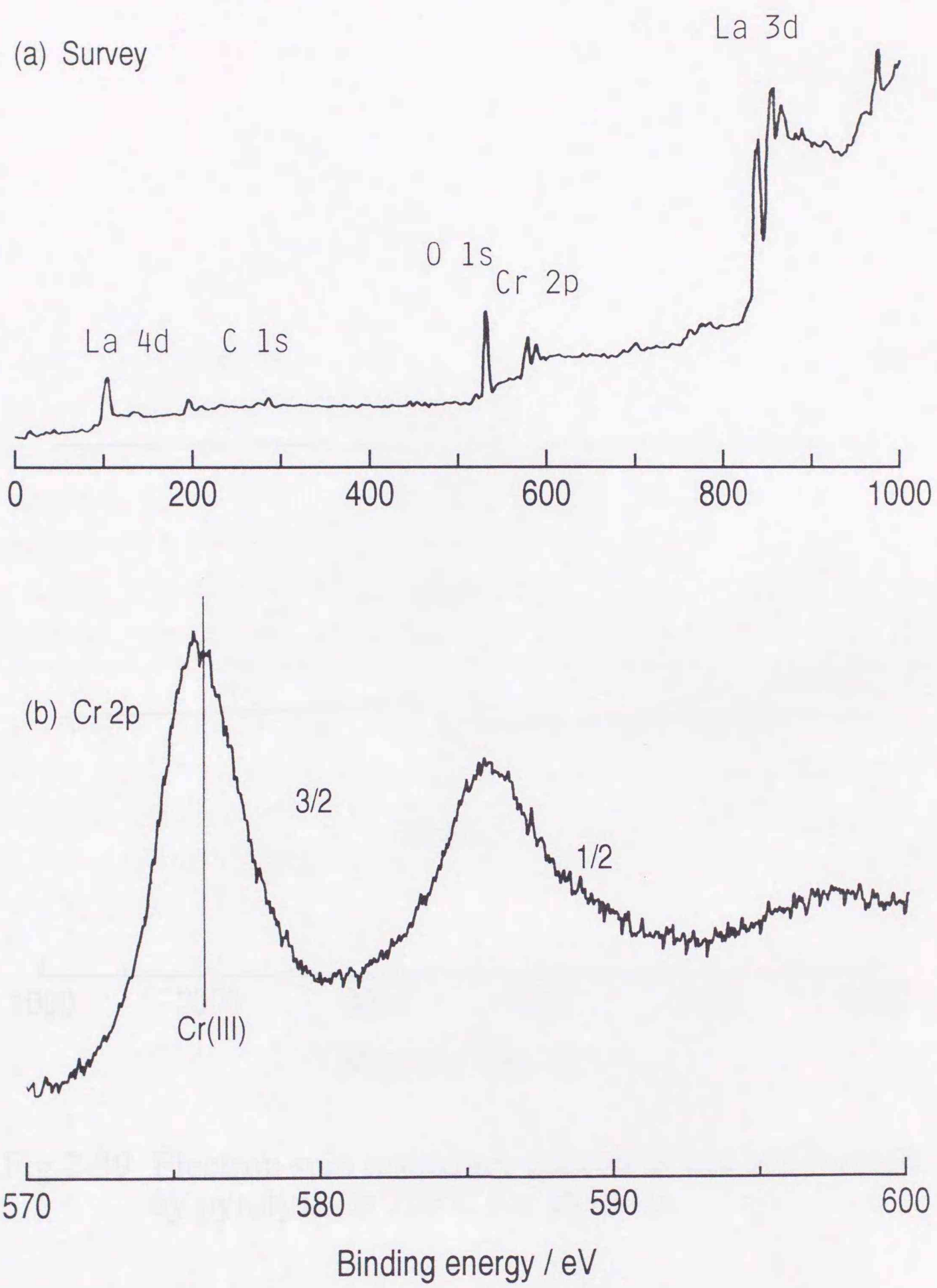



Fig.2-38 X-ray photoelectron spectra of $LaCrO_3$ formed by pyrolysis at 1000°C for 1h in $N_2$.

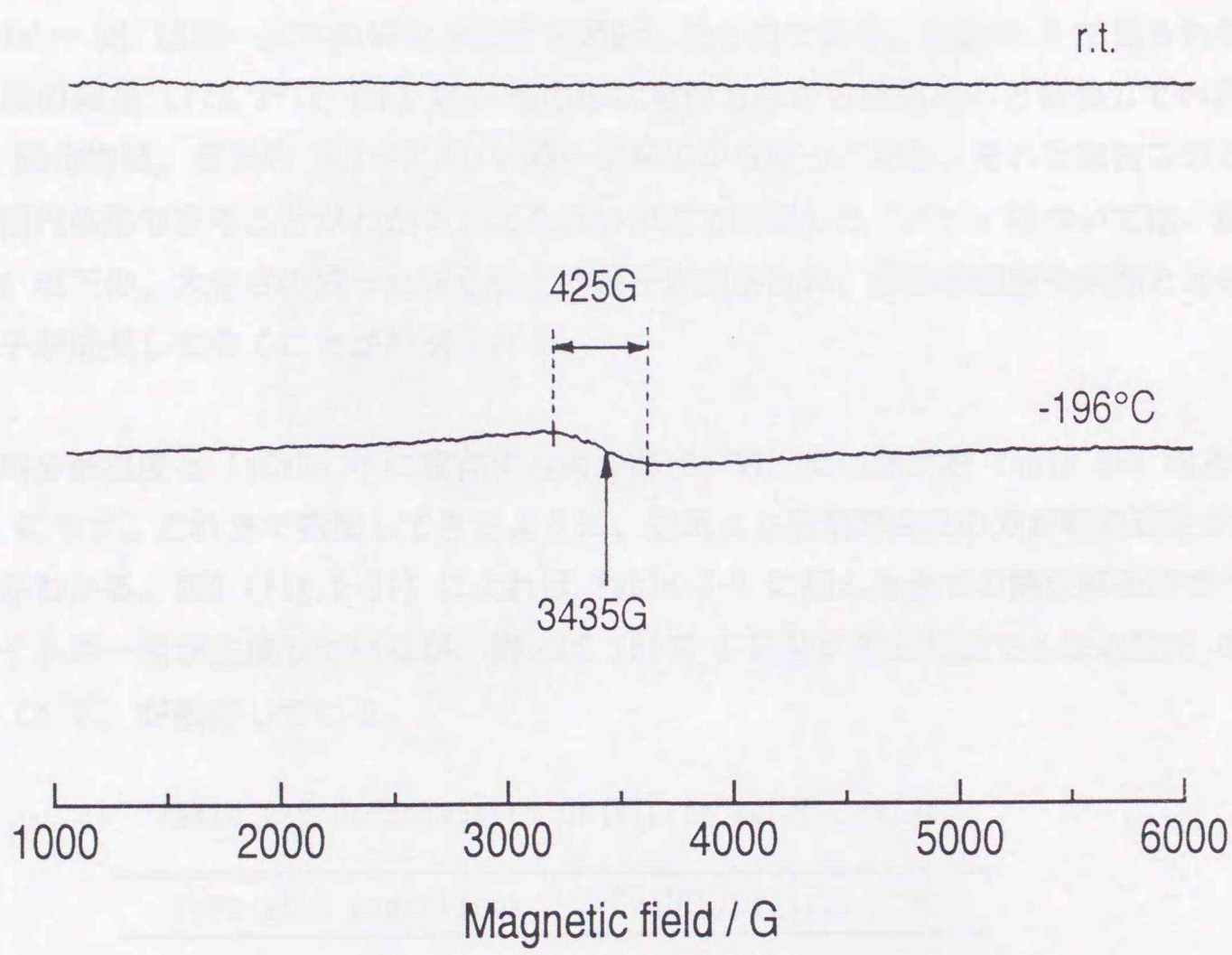



Fig.2-39 Electron spin resonance spectra of $LaCrO_3$ formed by pyrolysis at 700°C for 1h in air.

Table 2-8 Specific surface areas of $LaCrO_3$.

| Pyrolytic conditions | | | S / $m^2g^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 600℃ | 12h | 21±2 |
| | 625℃ | 5h | 21±2 |
| | 650℃ | 1h | 19±2 |
| | 800℃ | 1h | 15±2 |
| Air | 650℃ | 5h | 15±2 |
| | 700℃ | 1h | 13±3 |
| | 1000℃ | 1h | 10±2 |

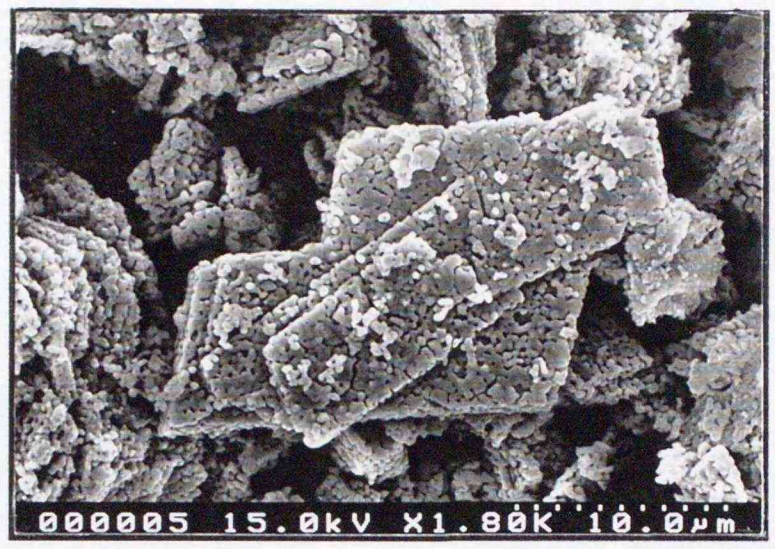
窒素中、800℃・1 時間の熱分解により得られた $LaCrO_3$ 粉末の SEM 写真を Fig.2-40 に示す。(a)～(c) は同一試料の異なる部分を撮影したものである。前駆体 B で見られた平行四辺形の結晶（Fig.2-12 (c)）は、その形状を保ちながら酸化物へと転換していた（(a)）。酸化物は、直径約 0.1～0.3$\mu$m の一次粒子からなっており、それは緻密な球形あるいは楕円体形であることがわかる。より低い温度で調製した $LaCrO_3$ については、粒径 0.1$\mu$m 以下の、大きさの揃った球形酸化物粒子が観察され、熱分解温度や時間とともに一次粒子が成長してゆくことが推測される。

次に、熱分解温度と $LaCrO_3$ 中に残存する未分解 Cr(VI) 量の関係を Table 2-9 および Fig.2-41 に示す。これまで指摘してきたように、空気より窒素雰囲気の方が転換速度が大きいことがわかる。XRD (Fig.2-21) によれば Table 2-9 に記した全ての熱分解条件でペロブスカイト単一相が生成しているが、例えば 700℃ 1 時間の熱分解後でもなお数% の未転換率 Cr(VI) が残存している。

Table 2-9 Undecomposed Cr(VI) in $LaCrO_3$ oxide.

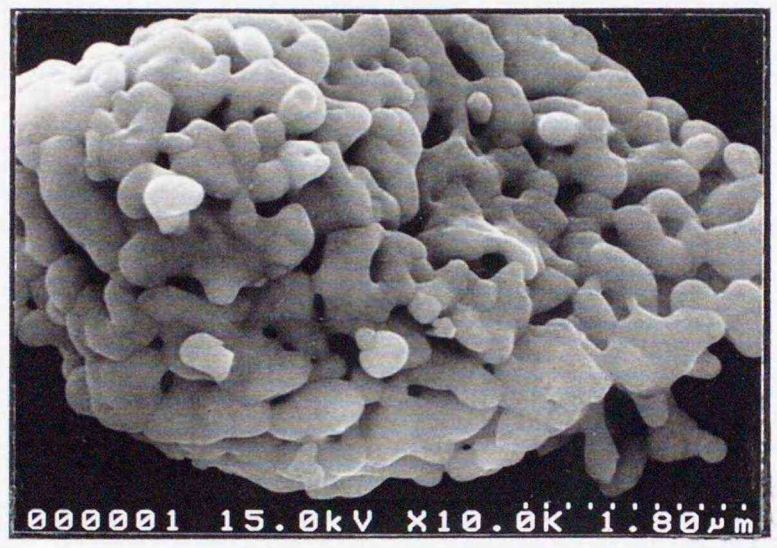
| Pyrolytic conditions | | | $Cr(VI)/Cr_{total}$ / % |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 650℃ | 1h | 3.03 |
| | 700℃ | 1h | 1.14 |
| | 800℃ | 1h | 0.615 |
| | 1000℃ | 1h | 0.305 |
| air | 700℃ | 1h | 3.80 |
| | 800℃ | 1h | 0.832 |
| | 1000℃ | 1h | 0.314 |

(a)



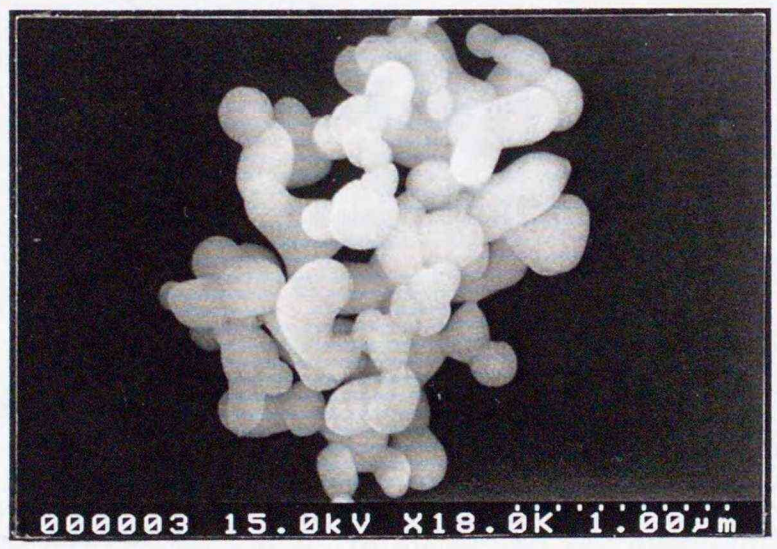

*10μm*

(b)




*1.8μm*

(c)




*1.0μm*

Fig.2-40 Scanning electron micrographs of $LaCrO_3$ formed by pyrolysis at 800°C for 1h in $N_2$.

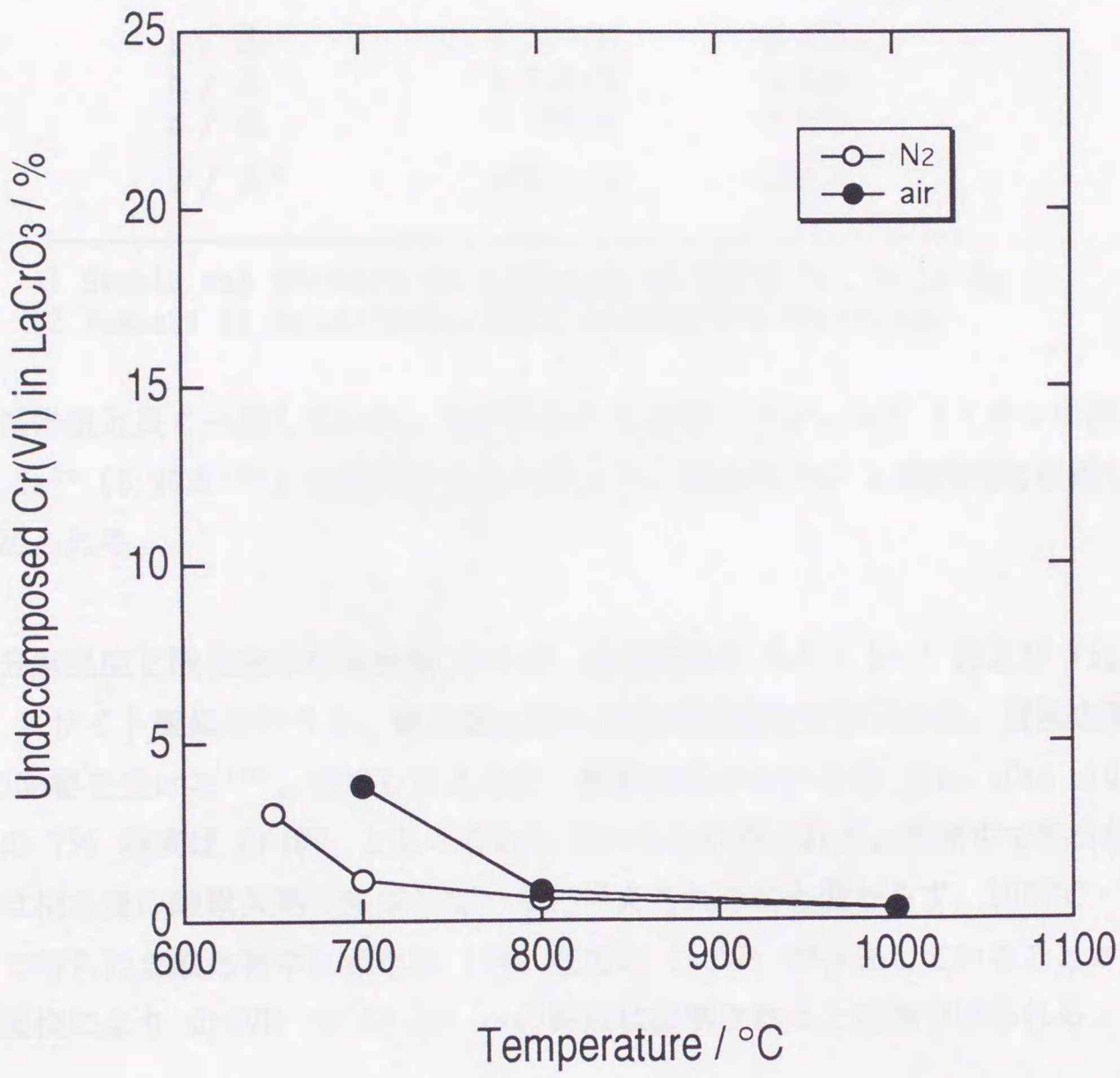



Fig.2-41 Undecomposed Cr(VI) in $LaCrO_3$ prepared at different temperatures.

*Pyrolytic time : 60min, Gas flow : 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

### 3.3.2 カルシウム置換型

カルシウム置換型前駆体 B を窒素中、800℃ で 5 時間熱分解することにより調製した $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ の格子定数を Table 2-10 に示す。

Table 2-10 Lattice constants of $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$*1.

| Lattice constant | Measured*2 | Reported[17] |
|---|---|---|
| a / Å | 5.470 (2) | 5.473 |
| b / Å | 5.509 (2) | 5.506 |
| c / Å | 7.753 (6) | 7.752 |
| V / Å$^3$ | 233.6 (2) | 233.6 |

*1 Sample was prepared by pyrolysis at 800℃ for 5h in $N_2$.
*2 Numbers in parenthesis refer to standard deviation.

測定値は報告値と良く一致していた。Table 2-7 と比較すると、$La^{3+}$（イオン半径 1.15Å[18]）を $Ca^{2+}$（0.99Å[18]）で置換することにより、結晶格子が a 軸方向に収縮している傾向が認められる。

次に、熱分解温度と酸化物中の未分解 Cr(VI) 量の関係を Table 2-11 および Fig.2-42 に示す。A サイト置換を行うと、複合酸化物への転換速度は雰囲気の他、置換金属種や置換量 x の影響を受ける[19]。前述したように、酸素欠陥がないとき $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ 中のクロムの 7% 程度は Cr(VI) として存在していると計算される。窒素中で熱分解を行った場合には相当量の酸素欠陥が生成していると考えられるにも関わらず、1000℃・1 時間の熱分解で得られた酸化物中にはなお 10% 程度の Cr(VI) が存在していることから、カルシウム置換により Cr(VI) → Cr(III) への転換は抑制されると結論づけられる。

Table 2-11 Undecomposed Cr(VI) in $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ oxide.

| Pyrolytic conditions | | $Cr(VI)/Cr_{total}$ / % |
|---|---|---|
| $N_2$ | 700℃ 1h | 14.2 |
| | 800℃ 1h | 10.4 |
| | 1000℃ 1h | 9.77 |
| air | 700℃ 1h | 19.0 |
| | 800℃ 1h | 17.4 |
| | 1000℃ 1h | 7.96 |

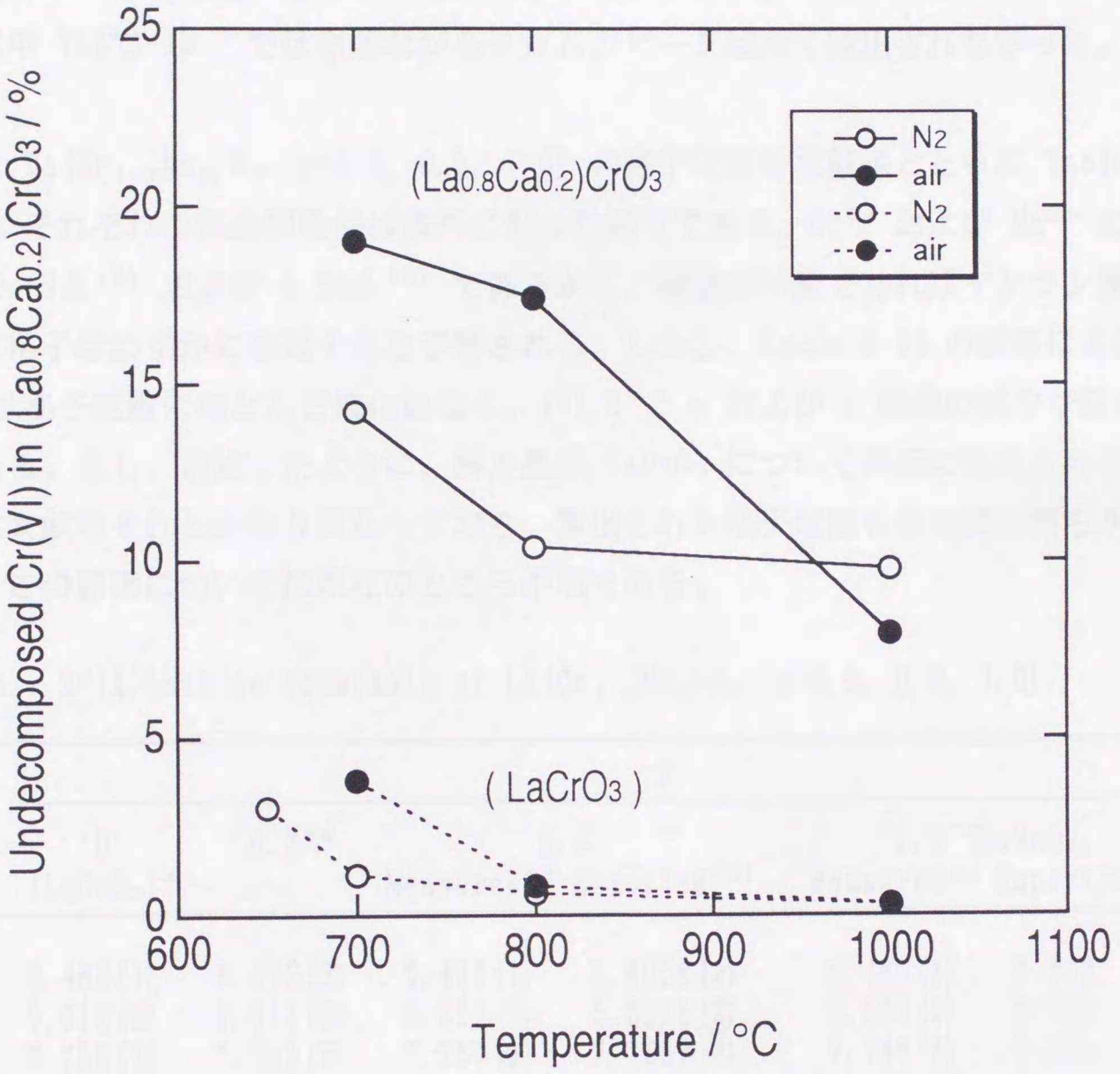



Fig.2-42 Undecomposed Cr(VI) in $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ prepared at different temperatures.

*Pyrolytic time : 60min, Gas flow : 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

### 3.3.3 マンガン置換型

La-Cr-Mn 系前駆体から調製した $La(Cr_{1-y}Mn_y)O_3$ について、y=0.5 および 1.0 の酸化物の XPS 結果を Fig.2-43 および 2-44 に示す。y=0.5 の酸化物は、対応する前駆体 B を窒素中 1000℃ で 1 時間熱分解して調製したもので、XRD (Fig.2-35 (b)) でペロブスカイトの単一相が確認された試料である。XPS スペクトルによれば、未分解 Cr(VI) の存在を示すショルダーが若干認められるもののクロムの大部分は Cr(III)、マンガンは Mn(III) として酸化物中に存在していることが確かめられる。また、y=1.0 すなわち La-Mn 系の酸化物（空気中 700℃ 1h ）では当然ながらクロムのピークは全く検出されなかった。

調製した $La(Cr_{1-y}Mn_y)O_3$ [y=0.2, 0.5, 1.0] の格子定数を文献値とともに Table 2-12 に示す。それぞれの熱分解条件は表外に記した通りである。$Cr^{3+}$ および $Mn^{3+}$ のイオン半径は 0.69Å[18] および 0.66Å[18] であるから、構造が不変であればマンガン置換量 y とともに格子はわずかに収縮すると予想される。しかし、Table 2-12 の結果によれば $y \leqq 0.5$ では格子定数にほとんど変化はなく、y=1.0 で a および c 軸長の減少が認められる程度である。但し、前述したように、斜方晶系 $LaMnO_3$ について実際に測定された XRD パターンは文献のそれとかなり異なっており、算出された格子定数も報告値と明らかに違っている。この原因については現在のところ不明である。

Table 2-12 Lattice constants of $La(Cr_{1-y}Mn_y)O_3$ [y=0.2, 0.5, 1.0].

| | y | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 [$LaCrO_3$] *1 | 0.2*2 | 0.5 Measured*3 | 0.5 Reported[20] | 1.0 [$LaMnO_3$] Measured*4 | 1.0 [$LaMnO_3$] Reported[15] |
| a / Å | 5.482(1) | 5.473(3) | 5.476(1) | 5.4806(2) | 5.466(3) | 5.532 |
| b / Å | 5.512(2) | 5.514(3) | 5.522(2) | 5.5229(2) | 5.523(3) | 5.722 |
| c / Å | 7.755(1) | 7.755(5) | 7.757(2) | 7.7657(3) | 7.740(6) | 7.699 |
| V / $Å^3$ | 234.3(1) | 234.0(3) | 234.6(1) | 235.06 | 233.7(3) | 243.7 |

*1 Refer to Table 2-7. The sample was prepared by pyrolysis of precursor B at 700℃ for 1h in $N_2$. Numbers in parenthesis refer to standard deviation.
*2 The sample was prepared by pyrolysis at 800℃ for 1h in air.
*3 The sample was prepared by pyrolysis at 1000℃ for 1h in air.
*4 The sample was prepared by pyrolysis at 700℃ for 1h in air.

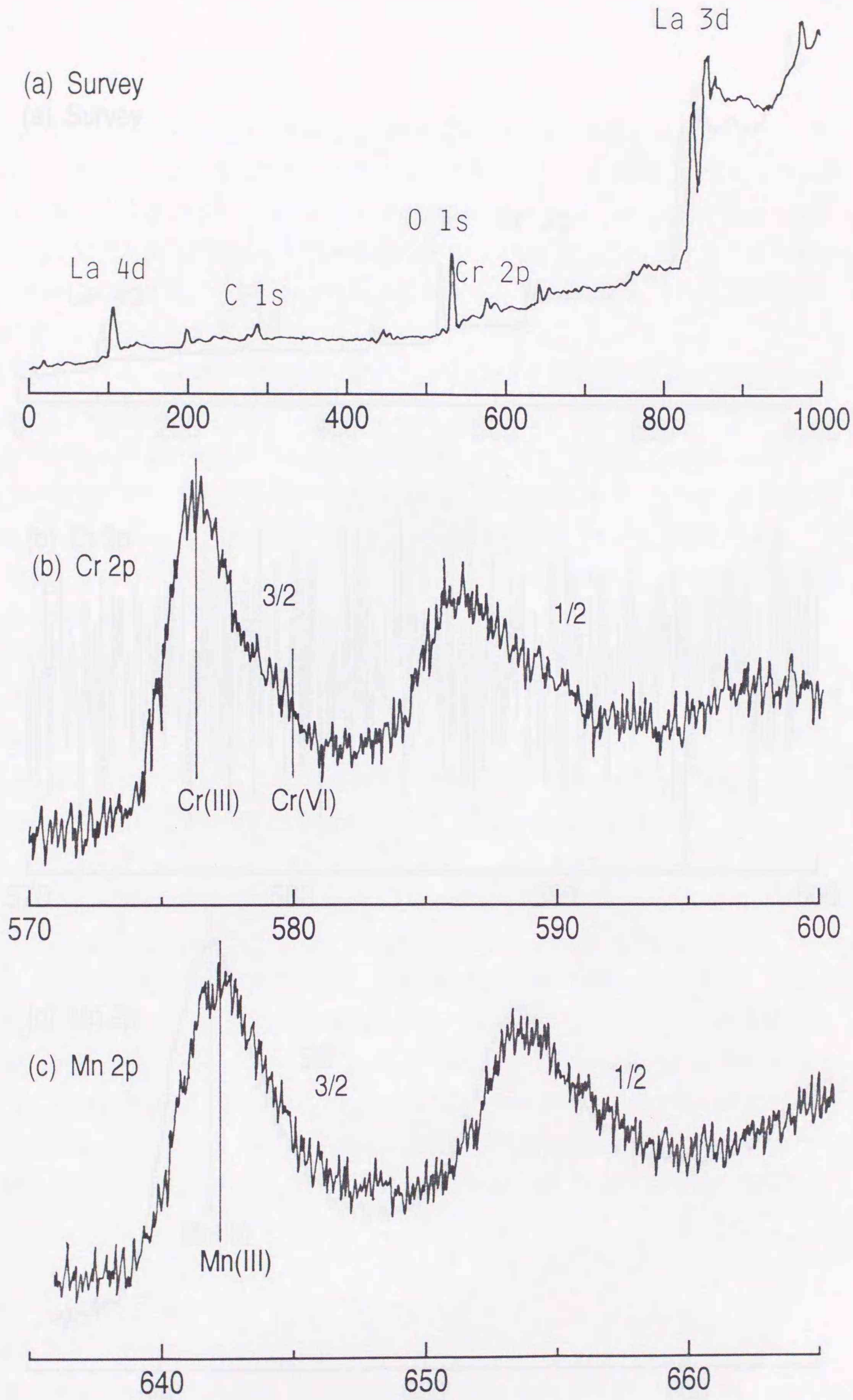
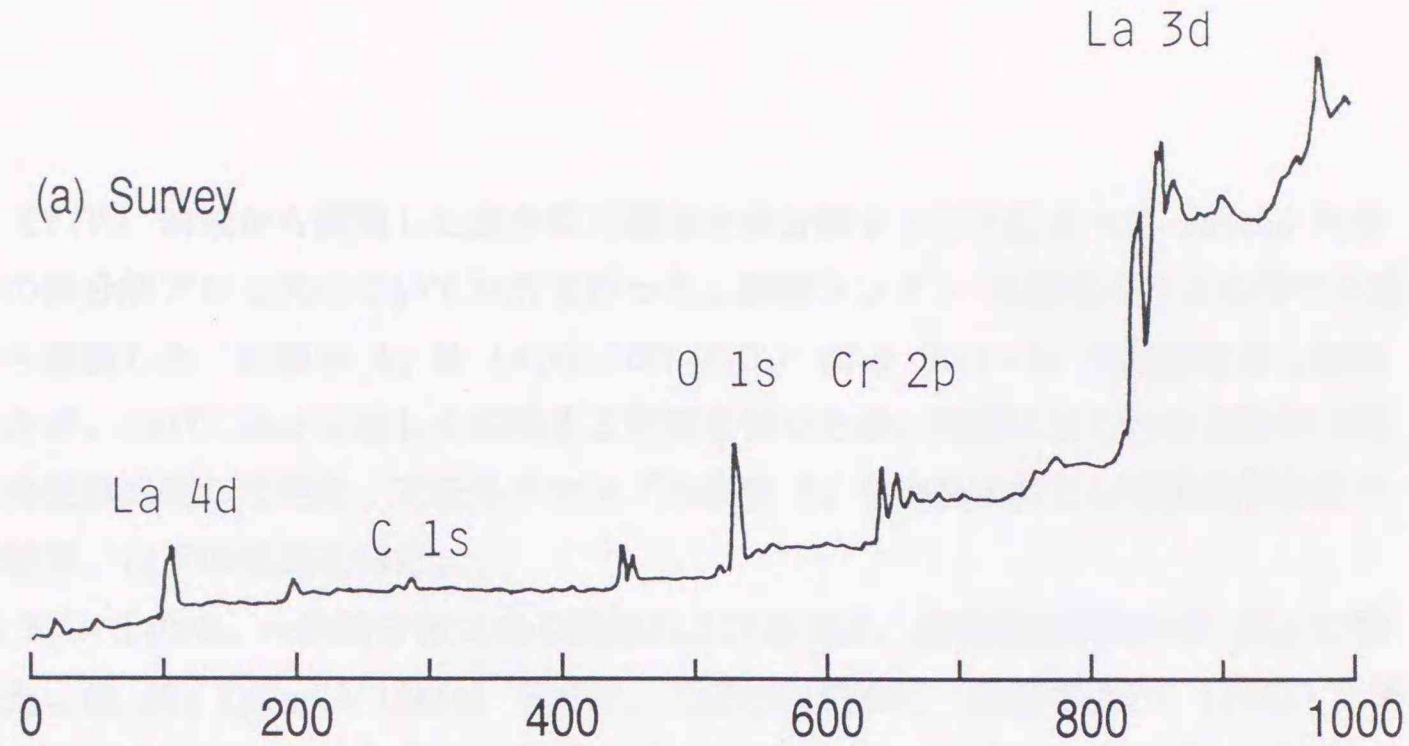
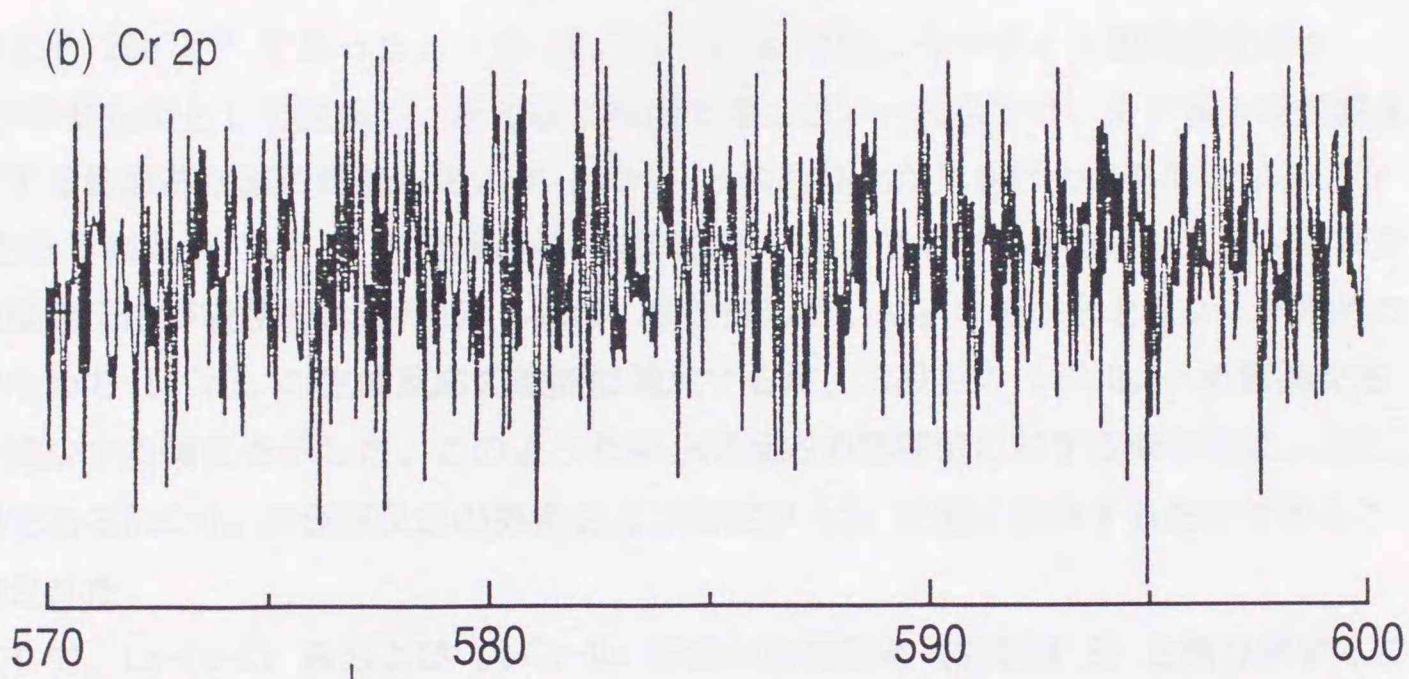



Fig.2-43 X-ray photoelectron spectra of $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ formed by pyrolysis at 1000°C for 1h in $N_2$.



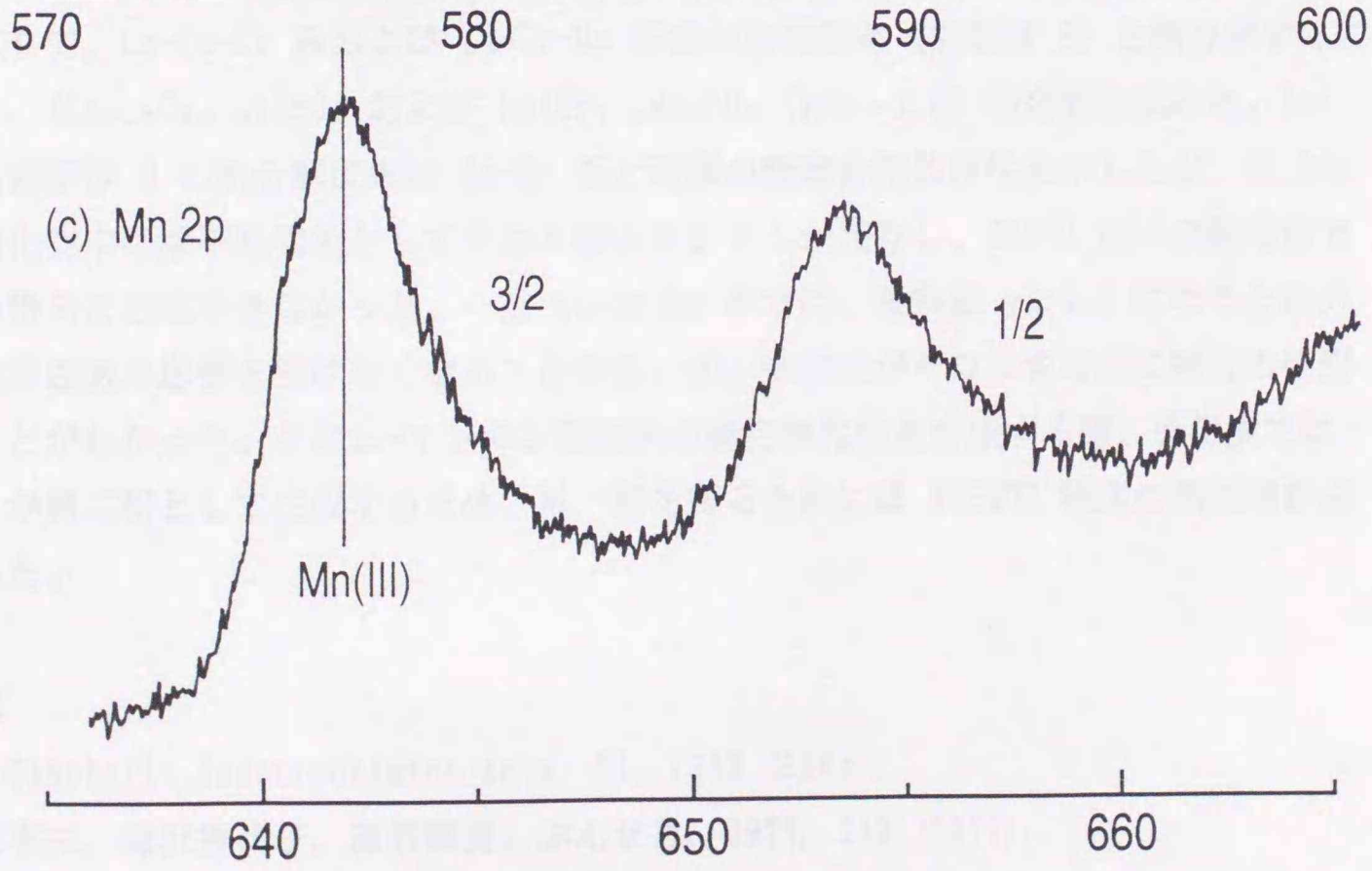




Fig.2-44 X-ray photoelectron spectra of $LaMnO_3$ formed by pyrolysis at 700°C for 1h in air.

## 4. 結言

La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 溶液から調製した混合塩前駆体を熱分解することによって $LaCrO_3$ を合成し、その熱分解プロセスについて検討を行った。酢酸ランタン-三酸化クロムの等モル混合溶液から調製した「前駆体 A」は $La(CH_3COO)(CrO_4)\ nH_2O$ [n=2～3] の組成を有し結晶性であったが、300℃ 以上で激しく燃焼する性質を持つため、実際にはこれを大気中 400℃ で 1 時間熱処理して得た、アモルファス「前駆体 B」を出発試料として熱分解を行った。その結果、以下の知見を得た。

前駆体 B → $LaCrO_3$ への熱分解反応の機構および速度は、雰囲気の酸素分圧 $pO_2$ に強く依存した。低 $pO_2$ ($pO_2$<0.10atm) 下では、反応は吸熱的に一段階で進み、625℃・5 時間という従来に比べて温和な条件で直接 $LaCrO_3$ が生成した。生成した $LaCrO_3$ は粒径 0.1～0.2μm 程度の、大きさの揃った球形または楕円体形の一次粒子からなり、その比表面積はおよそ $20m^2g^{-1}$ であった。一方 $pO_2$≧0.10atm では、モナザイト型構造を持つ $LaCrO_4$ が準安定相として生成し、反応は二段階で進んだ。一段目では、まず混合塩前駆体中に残存する酢酸基残渣の燃焼、および $LaCrO_4$ への結晶化が見かけ上発熱的に進み、Cr(Ⅴ) を含む単斜晶系 $LaCrO_4$ 中間体の単一相が生成した。その後、斜方晶系への相転移を伴って脱酸素反応が吸熱的に進行し、$LaCrO_3$ が生成した。$pO_2$ の増加とともに、一段目の反応、すなわち $LaCrO_4$ の生成反応の速度は増加するが、二段目の $LaCrO_3$ への転換反応の速度は減少する傾向を示した。このような熱分解反応の雰囲気に対する依存性は、主に、準安定相である$LaCrO_4$ の分解反応の機構および速度が $pO_2$ に強く依存するためであることが結論された。

同様にして、La-Ca-Cr 系および La-Cr-Mn 系混合塩前駆体（前駆体 B）を熱分解することにより、$(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ および $La(Cr_{1-y}Mn_y)O_3$ [y=0～1.0] の合成を試みた。La-Ca-Cr 系前駆体 B の熱分解反応は La-Cr 系と同様の酸素分圧依存性を示したが、生成した複合酸化物中には不純物相としてクロム酸カルシウムが残存し、800℃ 以下の熱分解で単一相を得ることはできなかった。一方 La-Cr-Mn 系では、置換量 y≧0.5 になると熱分解反応は雰囲気の影響を受けなくなることから、$pO_2$ 依存性がクロム含有系に特有の性質であることがわかった。クロム-マンガン固溶系の複合酸化物を合成する際、低温度では $La_2CrO_6$ が第二相として生成するため、単一相を得るためには 1000℃ 程度の熱処理が必要であった。

## 引用文献


1) J.A.Campbell; Spectrochimica Acta, **21**, 1333 (1965).
2) 梅沢喜夫, 梅沢香代子, 藤原鎮男; ぶんせき, **1977**, 142 (1977).
3) G.V.Subba Rao, C.N.R.Rao and J.R.Ferraro; Appl.Spectrosc., **24**, 436 (1970).
4) M.Couzi and P.V.Huong; Ann.Chim., **9**, 19 (1974).

5) JCPDS No. 24-1016.
6) JCPDS No. 33-701.
7) JCPDS No. 36-93.
8) A. Roy and K. Nag; J. Inorg. Chem., **40**, 1501 (1978).
9) R. G. Darrie, W. P. Doyle and I. Kirkpatrick; J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 979 (1967).
10) L. A. Chick, J. L. Bates, L. R. Pederson and H. E. Kissinger; "Proceedings of the 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells", (1989) p. 170.
11) JCPDS No. 35-1251.
12) JCPDS No. 8-458.
13) JCPDS No. 26-817.
14) JCPDS No. 35-1353.
15) JCPDS No. 33-713.
16) C. P. Poole and Jr., D. S. McIver; Adv. Catal., **17**, 224 (1967).
17) 宋　慎泰, 吉村昌弘, 宗宮重行; 材料科学, **19**, 49 (1982).
18) 「実験化学ガイドブック」（日本化学会編）, p. 700, 丸善.
19) H. Konno, M. Tokita, A. Furusaki and R. Furuichi; Electrochimica Acta, **37**, 2421 (1992).
20) R. Koc, H. U. Anderson and S. A. Howard; "Proceedings of the 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells", (1989) p. 220.

## 第 3 章　$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応機構の解析

### 1. はじめに

第 2 章で述べたように、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 溶液から形成した混合塩前駆体を熱分解して $LaCrO_3$ を合成する際、その熱分解反応の機構および速度は雰囲気の酸素分圧 $pO_2$ に強く依存し、その原因は主に、中間体として生成する $LaCrO_4$ 準安定相の分解機構および速度が酸素分圧の影響を受けるためであると考えられる。$LaCrO_4$ はこれまでにも $La_2(CrO_4)_3$ と $La_2O_3$ との反応[1]（式 3-1）や $LaCr(C_2O_4)_3\ 9H_2O$ の熱分解[2),3)]（式 3-2）によって合成され、磁気的特性の評価や IR および ESR の手法を用いてキャラクタリゼーションがなされている。

$$2La_2(CrO_4)_3\ aq. + La_2O_3\ aq. \rightarrow 6LaCrO_4 + 1.5O_2 + aq. \qquad (3\text{-}1)$$

$$LaCr(C_2O_4)_3\ 9H_2O \xrightarrow[40\sim310℃]{} LaCr(C_2O_4)_3 \xrightarrow[310\sim445℃]{} La_2(CrO_4)_3 + La_2O_3\cdot CO_2 + LaCrO_4 \qquad (3\text{-}2)$$

$$\xrightarrow[500\sim555℃]{} LaCrO_4$$

しかし、$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応（式 3-3）に関する研究は、Schwartz[1] が $LaCrO_4$ の熱分解挙動に及ぼす雰囲気の影響について TG の手法を用いて調べたほかには見あたらない。しかもそれは $LaCrO_4$ の熱的安定性という観点からの定性的な報告であり、反応機構や速度についての解析は行われていない。この転換反応の機構を詳細に検討することは、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 混合塩前駆体を出発系とした場合に、$LaCrO_3$ が低温度で生成し得る理由を明らかにする上で不可欠であると考える。

$$LaCrO_4\ (monoclinic) \rightarrow LaCrO_3\ (orthorhombic) + 1/2\ O_2 \qquad (3\text{-}3)$$

そこで本章においては、まず $La(CH_3COO)(CrO_4)\ nH_2O$ [n=2～3] 前駆体から調製した $LaCrO_4$ についてその構造・形態を詳しく調べ、XPS、ESR および ab initio 分子軌道計算の手法を用いてそのキャラクタリゼーションを行った。続いて、単斜晶 $LaCr(V)O_4$ から斜方晶 $LaCr(Ⅲ)O_3$ への脱酸素・相転移反応について、その反応速度に及ぼす雰囲気の酸素分圧の影響を調べた。等温 TG の結果を速度論的に解析し、さらに DSC 測定や SEM による観察などの結果をあわせて、その反応機構を推察した。

ある反応の機構を解明しようとするとき、その反応速度を調べることによって極めて有用な情報を得ることができる。しかし、その反応が固体の熱分解などの固相反応である場合には均一系とは異なるいくつかの問題が生じてくる。例えば、固相反応においては構成分子の反応性は分子固有の性質のみならず、試料の形状や量、充填状態、吸着気体の有無やガスの流速など測定環境の影響を大きく受ける。したがって、得られた見かけの反応速度を直ちに化学種固有の値として解釈することは危険である。一般に固体の熱分解反応は核の発生 → 成長 というプロセスをとり、局所的に進むものが多い。その場合、測定された見かけの反応速度には系内で反応を起こし得る位置にある分子のみが関与しており、その数は試料の形や生成物の広がっていく幾何学形態に依存することになる。このような反応の反応速度を表すには形式的速度式が使われる。これは時刻 t と反応率（分解率）$\alpha$ との関係を記述するもので、文献に見られるその主なものを Table 3-1 に示した[4]。

Table 3-1 Rate equations for solid-state reaction[4].

| Type | Equation |
|---|---|
| a) Branching reaction | $d\alpha/dt = A+B\alpha^n$<br>$\alpha = Aexp(kt)$ $(k>0)$ |
| b) Nucleation growth reaction | $\alpha = kt^n$<br>$\alpha/(1-\alpha) = Bt^m$<br>$\alpha = 1-exp(-Bt^m)$ [Avrami-Erofe'ev eq.] |
| c) Autocatalytic reaction | $\ln(\alpha/1-\alpha) = k(t-t_c)$ [Prout-Tompkins eq.]<br>$d\alpha/dt = k_1\alpha(1-\alpha)+k_2(1-\alpha)$<br>$d\alpha/dt = k\alpha^{1/2}(1-\alpha)$<br>$d\alpha/dt = k\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{1-m}$ $(m\simeq 0)$<br>$\alpha = K\left\{\frac{1}{K-\lambda}\left(1-\frac{K}{\lambda}\exp\{-(K-\lambda)t\}\right)+\frac{1}{\lambda}\exp(-kt)\right\}$<br>$\frac{1}{m-1}\left\{\frac{1}{(1-\alpha)^{m-1}}-1\right\} = P_it^n$<br>$d\alpha/dt = k(1-\alpha)\exp(-k'\alpha)$ |
| d) Order of reaction | $\alpha = kt$ [zero order reaction]<br>$d\alpha/dt = k(1-\alpha)$ [first order reaction] |
| e) Phase boundary controlled contracting interface reaction | $1-(1-\alpha)^{1/n} = kt/r_0$ [Mampel eq.]<br>$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt/r_0$ [3 dimensional type]<br>$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt/r_0$ [2 dimensional type] |
| f) Diffusion controlled contracting reaction | $\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^2 = kt/r_0^2$ [Jander eq.;3 dimen.]<br>$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha = kt$ [2 dimensional type] |

Hancock と Sharp は固相反応における速度式の取扱いについて、Avrami-Erofe'ev 式を用いた方法を提案している[5]。式 3-4 に示した Avrami-Erofe'ev の式は多くの固相反応に適応される有名な速度式であるが、両辺の対数をとると式 3-5 のようになり、左辺と lnt をプロットすると傾き m を持つ直線を与える。

$$\alpha = 1-\exp(-Bt^m) \qquad (3\text{-}4)$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln B+\ln t \qquad (3\text{-}5)$$

m の値は反応モデルに固有であり、Table 3-2 のように与えられている。

Table 3-2　Values of m* for rate equation[5].

| Function | Equation | m |
|---|---|---|
| $D_1(\alpha)$ | $\alpha^2 = kt$ | 0.62 |
| $D_2(\alpha)$ | $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha = kt$ | 0.57 |
| $D_3(\alpha)$ | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$ | 0.54 |
| $D_4(\alpha)$ | $(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$ | 0.57 |
| $F_1(\alpha)$ | $-\ln(1-\alpha) = kt$ | 1.00 |
| $R_2(\alpha)$ | $1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$ | 1.11 |
| $R_3(\alpha)$ | $1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$ | 1.07 |
| Zero order | $\alpha = kt$ | 1.24 |
| $A_2(\alpha)$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$ | 2.00 |
| $A_3(\alpha)$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$ | 3.00 |

* $\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln B + m\ln t$.

表からわかるように、$D_1(\alpha)$～$D_4(\alpha)$ で表される「拡散律速モデル」の m 値はおよそ 0.6、$R_2(\alpha)$ および $R_3(\alpha)$ の「界面反応律速モデル」ではおよそ 1.1、$F_1(\alpha)$、$A_2(\alpha)$ および $A_3(\alpha)$ で表される「核生成成長律速モデル」の m はそれぞれ 1.00、2.00、および 3.00 である。m の値のみから拡散律速の四つの式や界面反応律速の次元を区別することは困難であるが、モデルの大まかな分類が可能であると言える。反応モデルが限定されたならば、各々の速度式にしたがって $f(\alpha)$ と t のプロットを行う。選択した速度式が正しければ、各反応温度における実測データはいずれも直線関係を示すので、プロットの直線性を比較することによって最適モデル関数を決定することができる。さらにその直線の勾配、すなわち反応速度定数 k を用いてアレニウスプロットを行うことにより、見かけの活性化エネルギー Ea を概算することができる。

一方、DSC 測定は相転移や化学反応における見かけのエンタルピー変化 △H についての情報を与える。水酸化物や炭酸塩の分解や、結晶水の脱離などの吸熱反応では、反応機構によって見かけの Ea と △H との間にはある大小関係が成立すると言われている[6)-8)]。

すなわち、例えば二酸化炭素雰囲気中で炭酸カルシウムを熱分解する場合、試料が少量で反応熱による冷却が問題にならなければ、通常 Ea は △H に比べてはるかに大きい。ところが、各温度における分解圧との比を一定に保つように二酸化炭素の圧力を選ぶと、Ea は △H と一致するようになることから、熱分解反応が二酸化炭素を吸着した中間状態を経て進んでいることが推測される[7]。このように DSC 測定から求めた △H 値を Ea 値と比較することによって、反応機構に関するより多面的な情報を得ることができる。

## 2. 実験

### 2.1 $LaCrO_4$ の調製

試薬として三酸化クロム［関東化学製，特級］および酢酸ランタン 1.5 水和物［半井化学薬品製，特級］を用いた。各試薬の分析および前駆体 B の調製までの操作は、前章の「2.1 試薬の分析」および「2.2 前駆体の調製および組成分析」の節に述べた通りである。得られた前駆体 B をマッフル炉［ヤマト製 FP-31 型］にて大気中、600℃ で 1 時間熱分解し、$LaCrO_4$ を調製した。一連の操作を Fig.3-1 のフローチャートに示した。

### 2.2 $LaCrO_4$ の分析およびキャラクタリゼーション

調製した $LaCrO_4$ はまず XRD［東芝製 ME-412C 型］により単一相であることを確かめた。線源には Cu K$\alpha$ 線を用い、電圧 30kV、電流 24mA、スキャンスピード 2° $min^{-1}$、時定数 1、チャートスピード 20mm$min^{-1}$ の条件で測定を行った。単一相が確認された試料についてその格子定数を求める際には、内部標準として粉末シリコン［レアメタリック製，純度 99.999% 以上］を約 20% 添加し、スキャンスピードを 1/4° $min^{-1}$、時定数を 8 として精密測定を行った。また、$LaCrO_4$ を 2M 硫酸に溶解して、全クロム（Cr(III)+Cr(VI)）および Cr(VI) をジフェニルカルバジド法で分別定量した。化学分析の一連の操作を Fig.3-2 のフローチャートに示した。

調製した $LaCrO_4$ 粒子の一部は、エタノール中で超音波分散してからプレパラートに張った両面テープ上にマウントし、金をスッパタ蒸着［NEVA 製 SPM-112 型］して SEM 観察［日立製 S-4000 型］に供した。スパッタ条件は、真空度 : 20Pa-Ar、イオン化電圧 : 1.2kV、イオン電流 : 10mA、スパッタ時間 : 1 分とした。さらに XPS［VG 製 ESCA LAB. MARKII 型］および ESR［JOEL 製 FE-1XG 型］の測定を行った。XPS 測定は線源に Al K$\alpha$ 線を用いて 15kV、10～20mA の条件で行い、結合エネルギー $E_b$ の補正は炭素 $1s_{1/2}$ (284.8eV) または金 $4f_{7/2}$ (84.0eV) のピーク位置を基準として行った。ESR の一次微分スペクトルの測定に際しては、約 30mg の試料を ESR 用石英管に入れて $10^{-3}$Torr 以下まで脱気減圧したのち管を容封、これを装置にセットした。マイクロ波の出力を 1mW、周波数を 9.35～9.38GHz の間で固定し、室温および -196℃ において 3500±2500G の磁場域を掃引時間 4 分で走査しながらスペクトルを得た。なお、変調磁場は 100kHz 0.5G、アンプリチュードは 6.3×100G、応答時間は 0.1s とした。

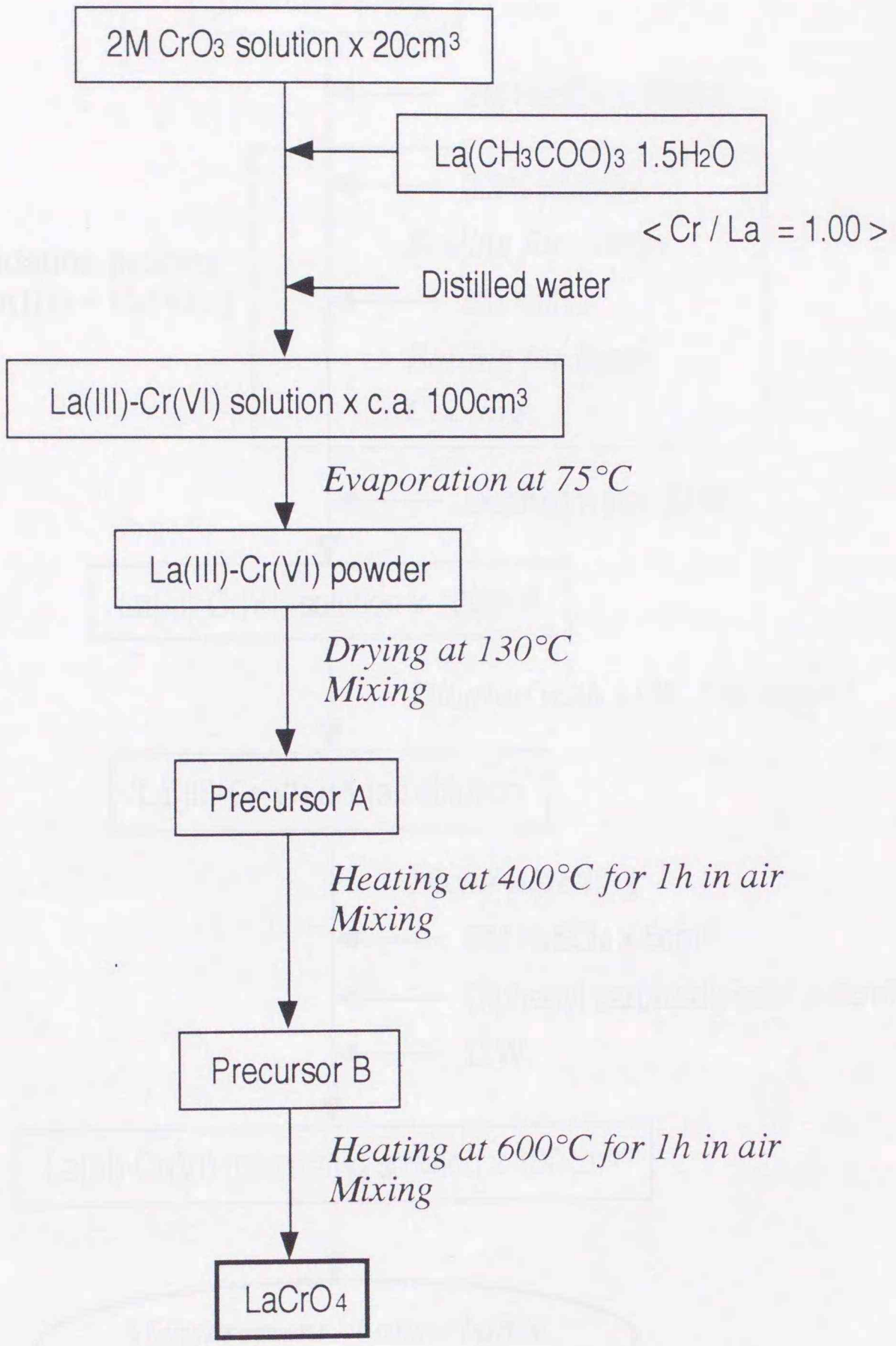



Fig.3-1 Flow chart of preparation of $LaCrO_4$.

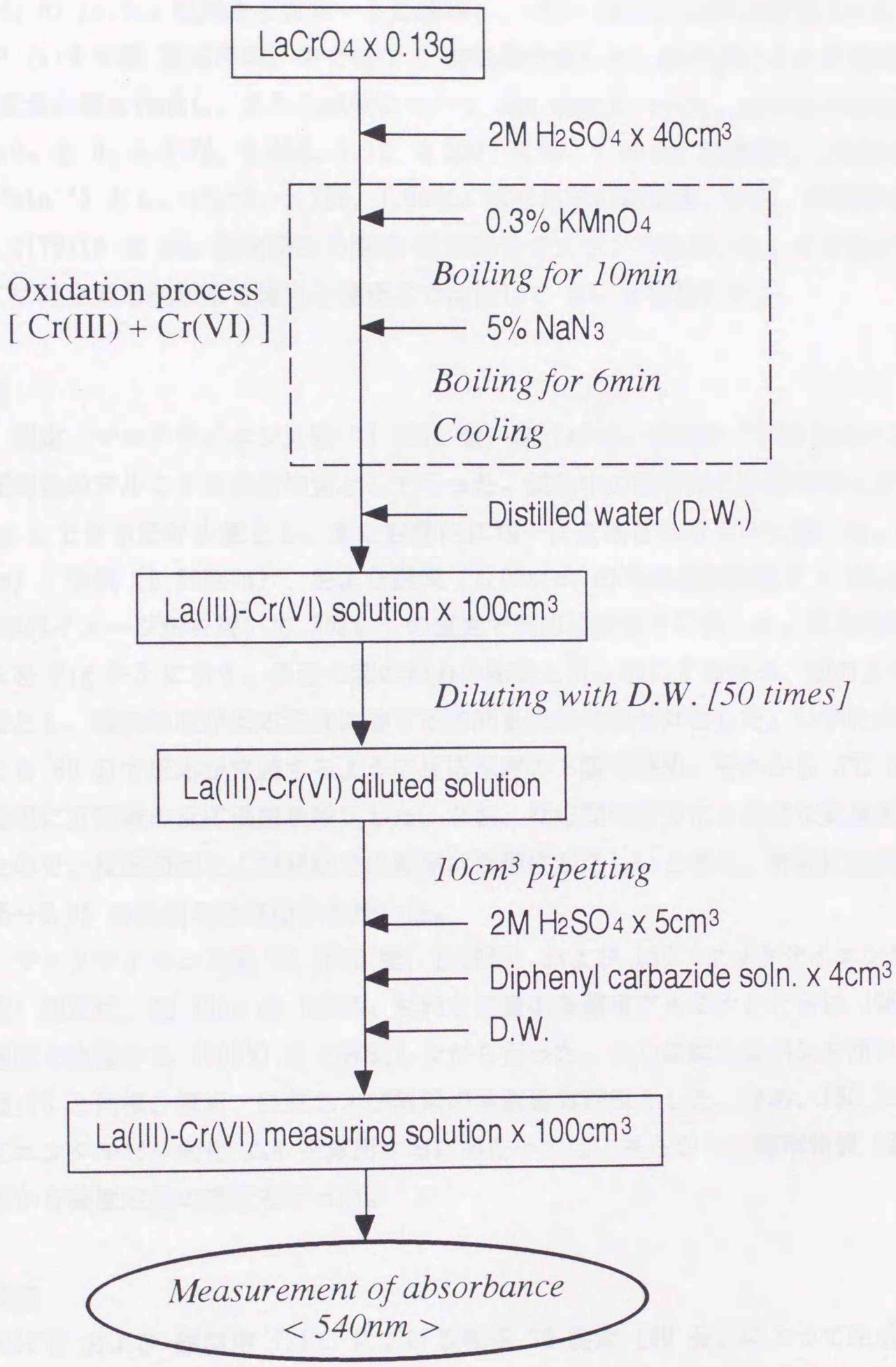



Fig.3-2 Flow chart of chemical analysis of $LaCrO_4$.

## 2.3 $LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応に対する酸素分圧の影響

0.3～0.4g の $LaCrO_4$ 試料を石英ボートに精秤し、400～1000℃ の所定温度に設定した管状電気炉［いすず製 型式不明］中で各々 1 時間熱分解した。熱分解による質量減少率から温度-質量曲線を作成し、また生成物について XRD 測定を行った。熱分解の雰囲気は、酸素分圧 $pO_2$ を 0、0.0178、0.050、0.10、0.209、0.50、1.00atm に調整した各流通雰囲気（$100cm^3min^{-1}$）とし、$pO_2$=0、0.209、1.00atm はそれぞれ純窒素、空気、純酸素ボンベを用い、0.0178atm は $pO_2$ 調整済みの窒素-酸素混合ガスボンベを用いた。その他の雰囲気については純窒素と純酸素を適当な流量比で混合して $pO_2$ を調整した。

## 2.4 熱分析

等温 TG 測定［マックサイエンス製 TG 2000 型］は $LaCrO_4$ 試料を TG 用白金パンに精秤し、ほぼ同量のアルミナを参照物質として行った。試料中の熱移動の影響を除くため試料は約 3mg とできるだけ少量とし、また容器内に均一に充填されるよう注意した。窒素（$pO_2$=0atm）、空気（0.209atm）、および酸素（1.00atm）の各流通雰囲気下（$100cm^3min^{-1}$）、赤外イメージ炉を用いて $30Ks^{-1}$ の速度で反応温度まで昇温した。典型的な昇温プログラムを Fig.3-3 に示す。昇温の際の浮力の影響を最小限にするため、図のように昇温は二段階とし、試料温度が反応温度に達する時間を反応時間ゼロとした。いずれの雰囲気においても 60 分で反応が完結するように反応温度の下限を決め、それから 5℃ あるいは 10℃ 間隔に五種類の反応温度を設定した。なお、反応開始直後にも急激な質量減少が認められたので、反応初期および終期での結果は信頼性が乏しいと考え、解析には反応率 $\alpha$ が 0.25～0.95 の範囲の結果のみを用いた。

TG-DTA［マックサイエンス製 TG 2000 型, 抵抗炉］および DSC［マックサイエンス製 DSC 3300型］測定は、約 30mg の $LaCrO_4$ 試料を同量の参照用アルミナとともに $10K min^{-1}$ の速度で室温から 1000℃ まで昇温しながら行った。セルには白金パンを用い、雰囲気は等温 TG と同様、窒素、空気および酸素の各流通雰囲気とした。なお、DSC ピークを積分してエンタルピー変化 $\Delta H$ を算出するにあたっては、あらかじめ標準物質（鉛、金）の融解試験から装置定数の補正を行った。

## 2.5 形態観察

窒素中 650℃ および 酸素中 735℃ における等温 TG 測定（60 分）によって生成した $LaCrO_3$ 粒子の形態を SEM を用いて観察し、$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応に伴う形態の変化を調べた。用いた装置および条件は前頁 2.2 節に示した通りである。

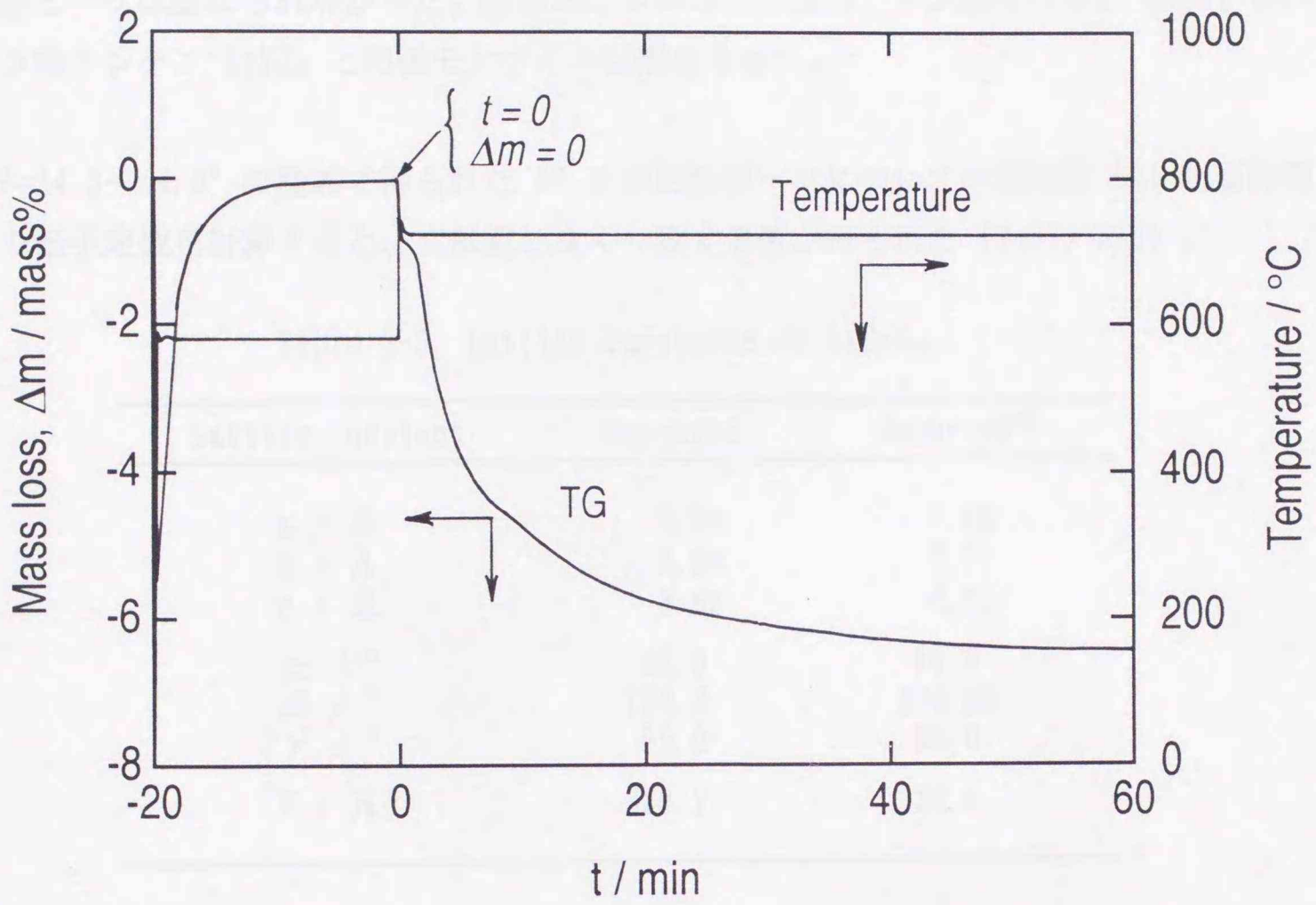



Fig.3-3 Typical temperature program and TG curve.

*Sample mass : c.a. 3mg, Reference : α-$Al_2O_3$,*
*Heating rate : 30K $s^{-1}$, Atmosphere : $N_2$, air, $O_2$ - 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

## 3. 結果および考察

### 3.1 $LaCrO_4$ の分析およびキャラクタリゼーション

前駆体 B から調製した $LaCrO_4$ は濃緑色の微粉末で、Fig. 3-4 にその XRD 回折パターンを示す。(a) は $2\theta$ (Cu K$\alpha$)=15～75° の結果で、(b) は 20～50° の領域を拡大した図である。文献[3] に記載されている $2\theta \leqq 50°$ の範囲で、回折パターンは良く一致しており不純物ピークは認められなかった。結晶系は単斜晶系に属し、リン酸セリウム $CePO_4$ やバナジン酸ランタン $LaVO_4$ と同様モナザイト型構造をもつ。

$2\theta$=24.5～54.0° の範囲で得られた 17 ヶの回折ピークについての面指数 hkl と面間隔 d より格子定数を計算すると、文献値と良く一致する値が得られた（Table 3-3）。

Table 3-3 Lattice constants of $LaCrO_4$.

| Lattice constant | Measured | Reported[3] |
|---|---|---|
| a / Å | 7.04 | 7.08 |
| b / Å | 7.24 | 7.27 |
| c / Å | 6.69 | 6.71 |
| $\alpha$ / ° | 90.0 | 90.0 |
| $\beta$ / ° | 104.9 | 104.98 |
| $\gamma$ / ° | 90.0 | 90.0 |
| V / Å$^3$ | 329.2 | 333.6 |

これらの格子定数値と、リン酸セリウムの空間群と同価点に関するデータ[9]、およびモナザイト鉱物 (Ce, La, Dy)$PO_4$ の原子パラメーターに関するデータ[9] を使って、結晶の単位格子を図化すると Fig. 3-5 のようになった。作図の際、ランタン、クロム、および酸素の各原子半径は 0.6、0.4、および 0.75Å とし、クロム-酸素の結合距離は 2Å とした。図よりクロム原子は酸素四面体の中心に位置し、ランタンを介して c 軸方向に直線的に配列していることがわかる。一方ランタン原子は非対称的に六つの $CrO_4$ 四面体に囲まれており、酸素と 9 配位にある。

ここで、次のような仮定に基づいて $CrO_4^{3-}$ クラスターに対する ab initio ROHF-分子軌道計算を行うと Fig. 3-6 に示すような分子軌道カンターマップが得られた[10]。

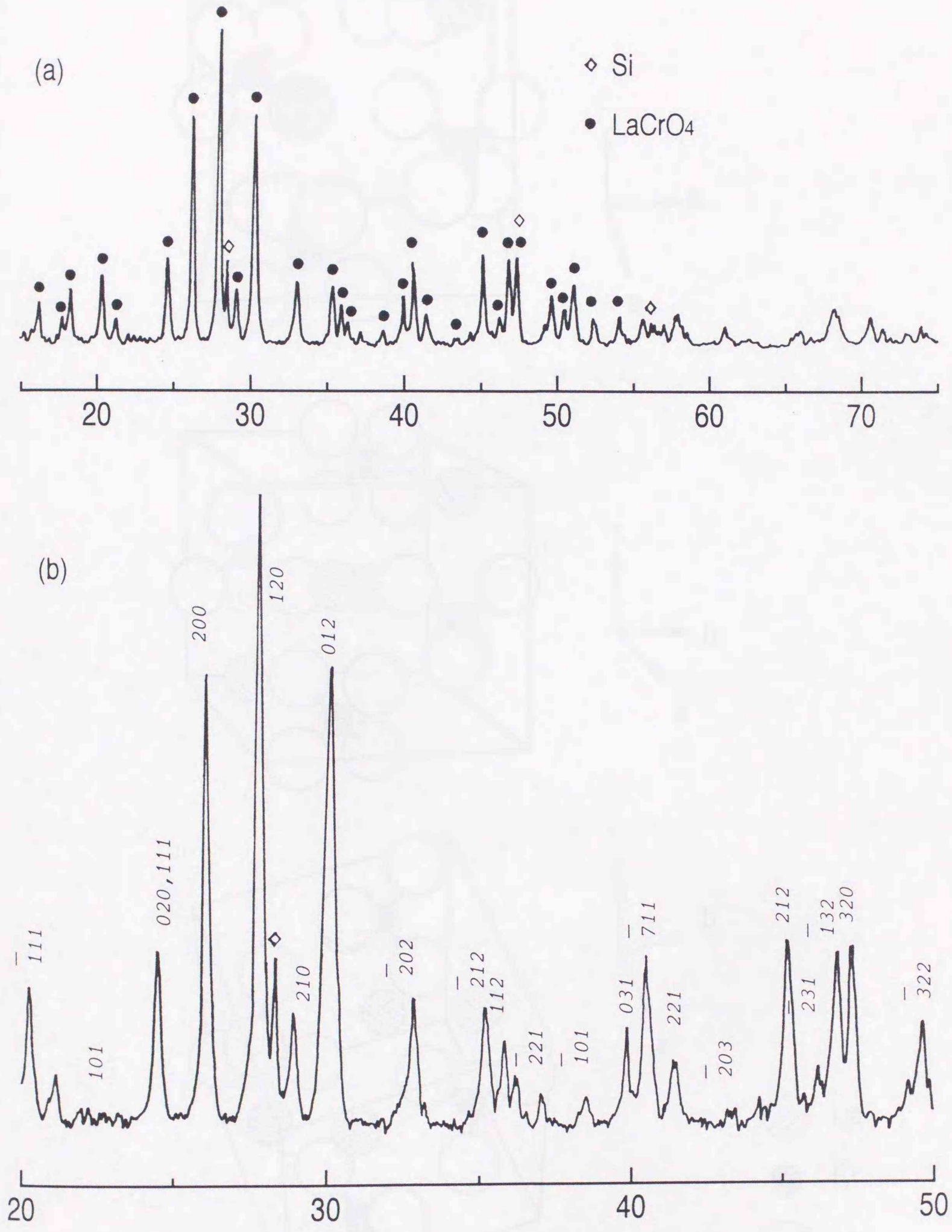



Fig.3-4 XRD patterns of $LaCrO_4$.

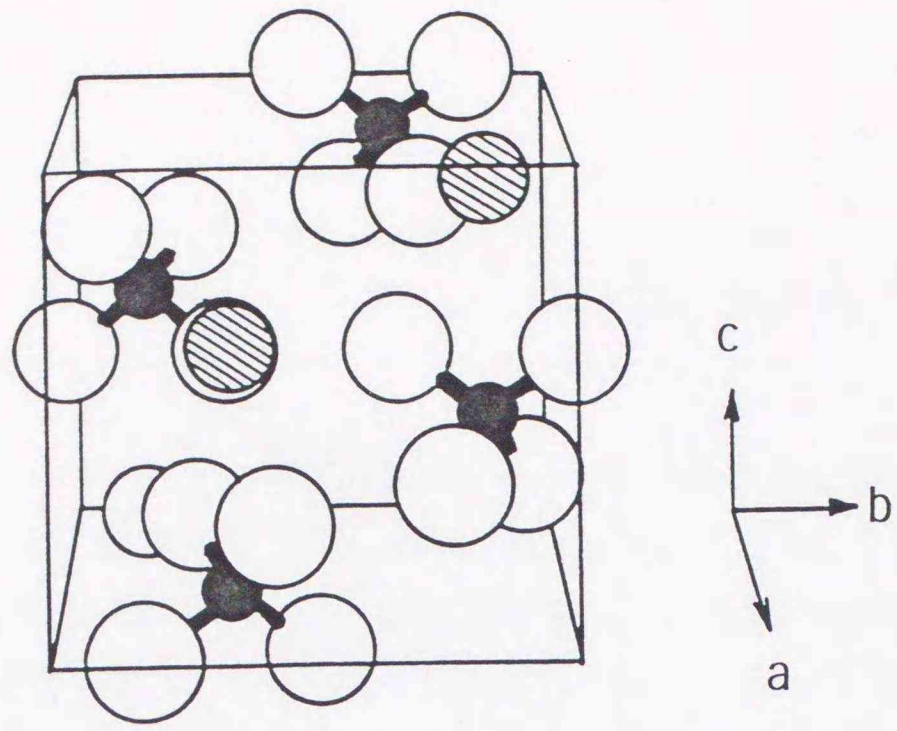



Fig.3-5 Crystal structure of $LaCrO_4$.

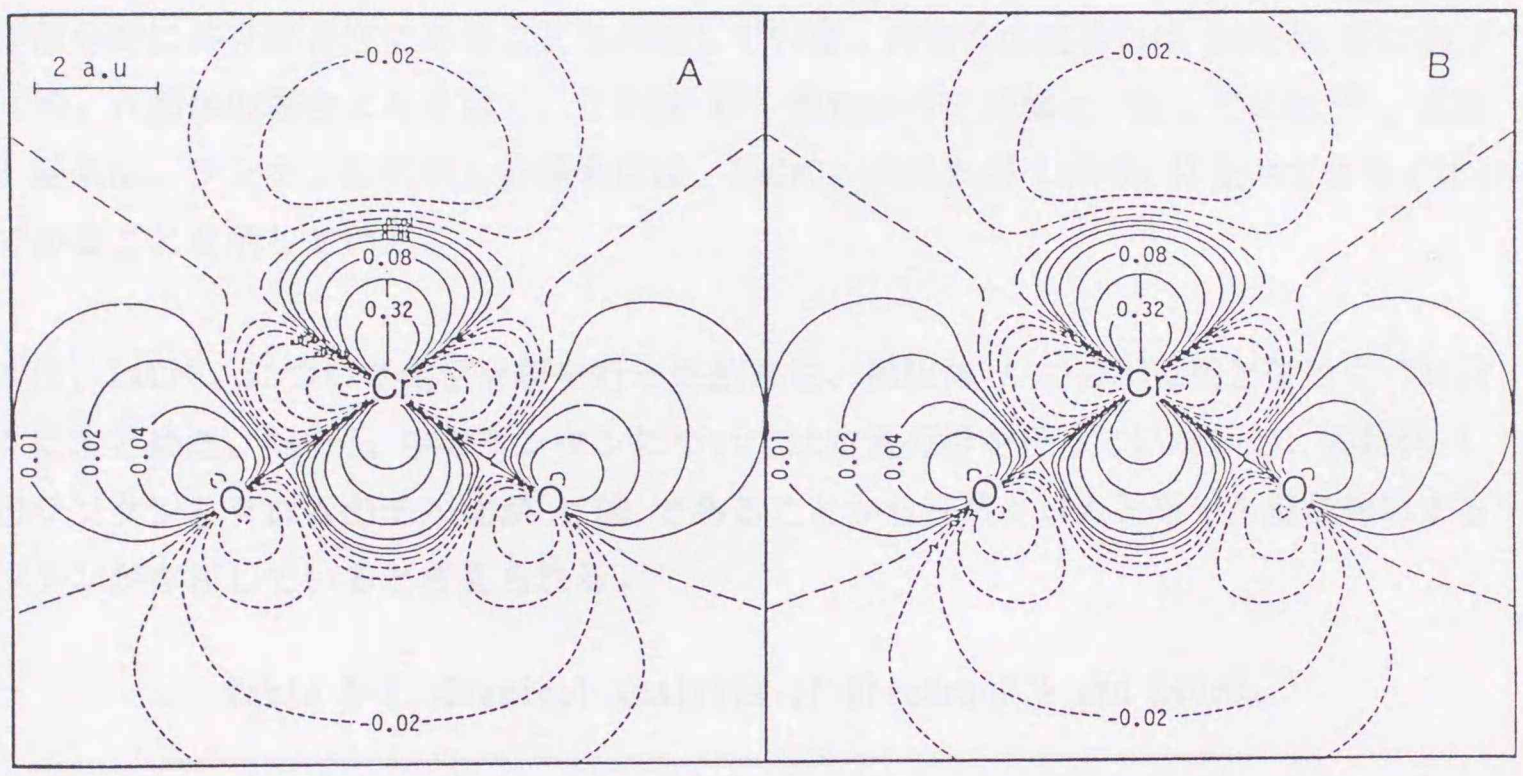



Fig.3-6 Molecular orbital contour maps for the spin orbital of $CrO_4^{3-}$ cluster. Solid and broken lines indicate positive and negative amplitudes of wave function. The values are calculated at the ROHF level.
(A) XZ plane and (B) YZ plane.

(1) $CrO_4^{3-}$ クラスターを単位ユニットとして計算できる。
(2) クラスターの対称性は $T_d$ で、クロム-酸素の結合距離は 0.16nm である。

得られたカンターマップは、スピン軌道がクロムの $dz^2$ 軌道と酸素の 2p 軌道の相互作用により形成された、反結合性 $\pi^*(dz^2\text{-}2p)$ 軌道であることを示している。$CrO_4^{3-}$ クラスターにおける各原子価はクロムが +2.4、酸素は -1.3 と計算され、このことから $O^{2-} \rightarrow Cr^{5+}$ へ電荷の流入が起きていることがわかる。また、クロムイオンと酸素イオンとの重なり電荷は +0.1176 となり、これは $LaCrO_4$ 中における $CrO_4$ 四面体のクロム-酸素結合が部分的に共有結合性であることを示唆している。共有性の度合いは $LaCrO_3$ 中における $CrO_6$ 八面体の場合よりも強く、これは XPS 測定からの結論と一致していた[10]。また XPS 結果は、ランタンに注目した場合には、$LaCrO_4$ 中の方が $LaCrO_3$ に比べてよりイオン性であることを示していた。

次に、$LaCrO_4$ について化学分析を行った結果を、前駆体 A の分析結果と併せて Table 3-4 にまとめた。$LaCrO_4$ 中のランタンについては定量分析を行っていないが、前駆体 A 中のランタンとクロムのモル比が 1.00 であることから当然クロムと等モル量に対応するランタンが存在していると考えられる。

Table 3-4 Chemical analysis of precursor A and $LaCrO_4$.

| | Precursor A | $LaCrO_4$ |
|---|---|---|
| La / $mmol\,g^{-1}$ | 2.858 | —* (3.96?) |
| $Cr_{total}$ / $mmol\,g^{-1}$ | 2.86 | 3.96 |
| Cr(VI) / $mmol\,g^{-1}$ | 2.86 | 2.63 |
| Cr(VI) / $Cr_{total}$ | 1.00 | 0.664 |
| $Cr_{total}$ / La | 1.00 | —* (1.00?) |

* Not measured.

$LaCrO_4$ におけるクロムの形式電荷は +5 であるのに対し、Table 3-4 の結果は全クロムの 66% が Cr(VI)、残りの 34% が Cr(VI) より低価数のクロム（そのほとんどは Cr(III) と考えられる）として存在していることを示している。この結果は、硫酸中で次式のような不均化反応が進んでいることを示唆していると考えられる。

$$3\ Cr(V) \rightarrow \underline{Cr(III) + 2\ Cr(VI)} \qquad (3\text{-}6)$$

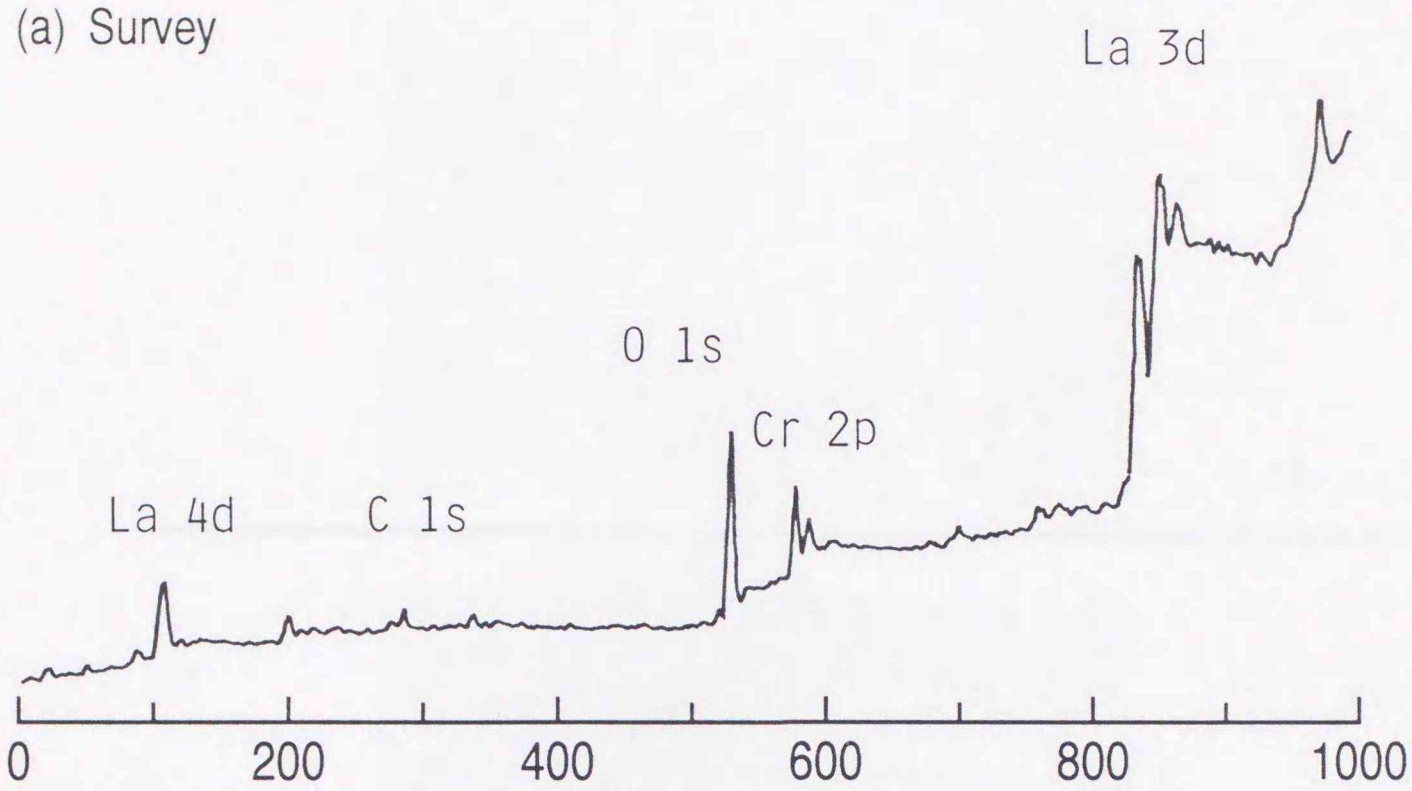
$$[Cr(VI)]/[Cr_{total}] = 66.7\%$$

次に、$LaCrO_4$ の XPS スペクトルを Fig.3-7 に示す。(a) はスペクトルの概観、(b) はクロム 2p スペクトルの拡大図である。$LaCrO_4$ は $10^{-8}$Pa の高真空下でも安定で、90 時間以上放置しても Cr(V) → Cr(III) への還元は認められなかった。(b) のスペクトルによれば $LaCrO_4$ 中のクロムは単一化学種として存在しており、その結合エネルギー $E_b$= 578.7eV は、Cr(III) と Cr(VI) の $E_b$ 値の間に位置していることがわかる。

Fig.3-8 は室温および -196℃ における $LaCrO_4$ の ESR スペクトルである。室温ではシグナルは観察されなかったが、-196℃ で中心磁場 3420G、線幅 600G の極めて大きなスペクトルが得られた。このスペクトルは Roy ら[2] によって報告されたスペクトルとほぼ一致しており、彼らによるとその g 値は 1.889 であった。この値は自由電子の g=2.0023 と比較するとかなり小さく、スピン-軌道運動のカップリングを反映していると言える。

以上の結果から、[1] $LaCrO_4$ 中のクロム種は Cr(V) の単一種として存在している、[2] 結晶中では $CrO_4^{3-}$ クラスターが形成されており、そのクラスター内で $O^{2-} \rightarrow Cr^{5+}$ への電荷の流入が起きることによってクロムの実価数が低下している、[3] $LaCrO_4$ 中における $CrO_4$ 四面体のクロム-酸素結合は、$LaCrO_3$ 中における $CrO_6$ 八面体の結合に比べて共有結合性が強い、[4] $LaCrO_4$ 中のランタンは $LaCrO_3$ 中のランタンに比べてイオン性である、ことがわかった。多くの Cr(V) 化合物が極めて不安定であるのに対して、$LaCrO_4$ が示す際立った安定性は、このような結晶学的な特徴に起因すると推察される。

Fig.3-9 は $LaCrO_4$ 粒子の SEM 写真で、(a)～(c) は同一の試料について異なる倍率で撮影したものである。この酸化物は、直径およそ 0.1$\mu$m の球形または楕円体形の一次粒子からなっていることがわかる。



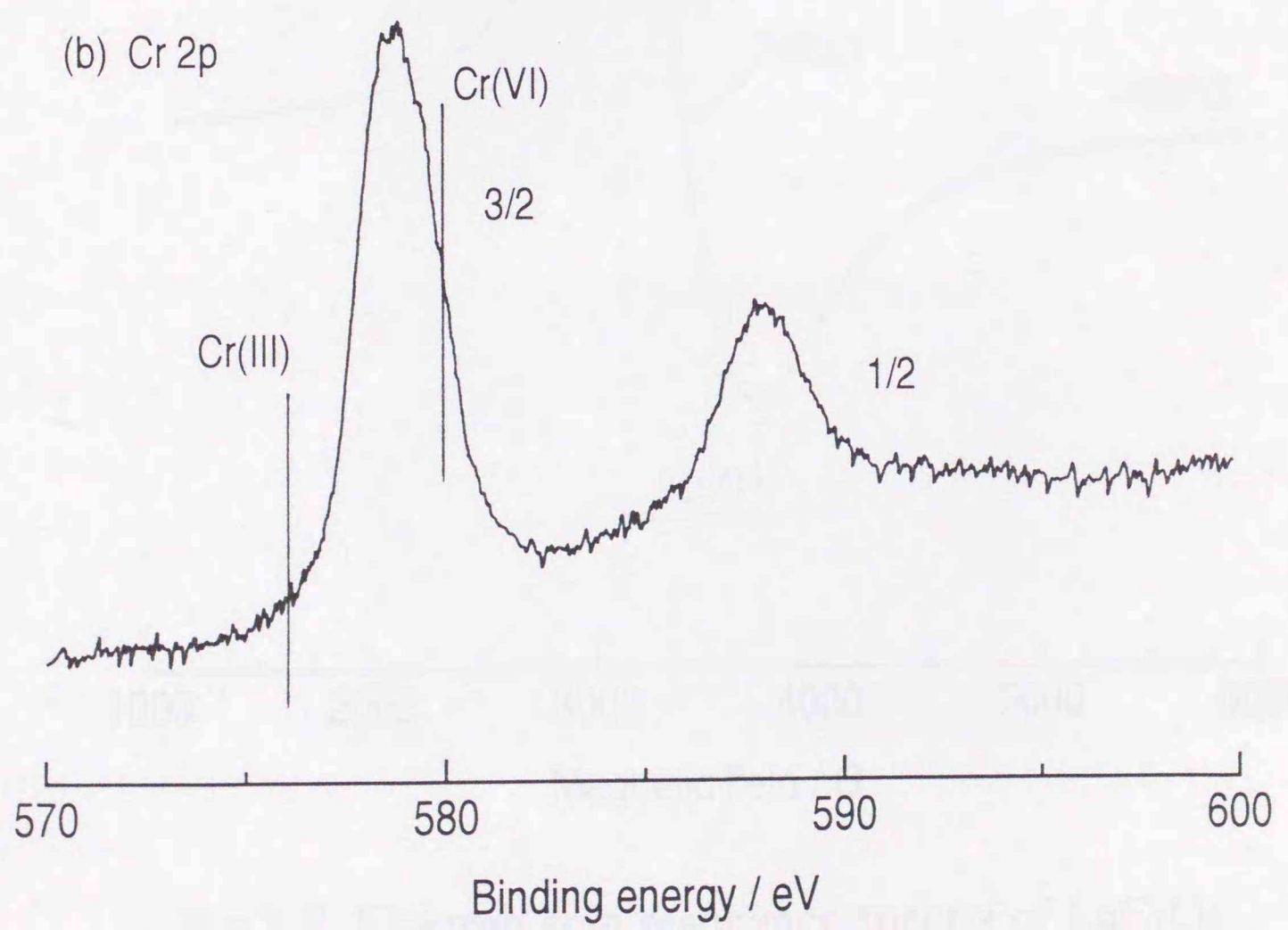




Fig.3-7 X-ray photoelectron spectra of $LaCrO_4$.

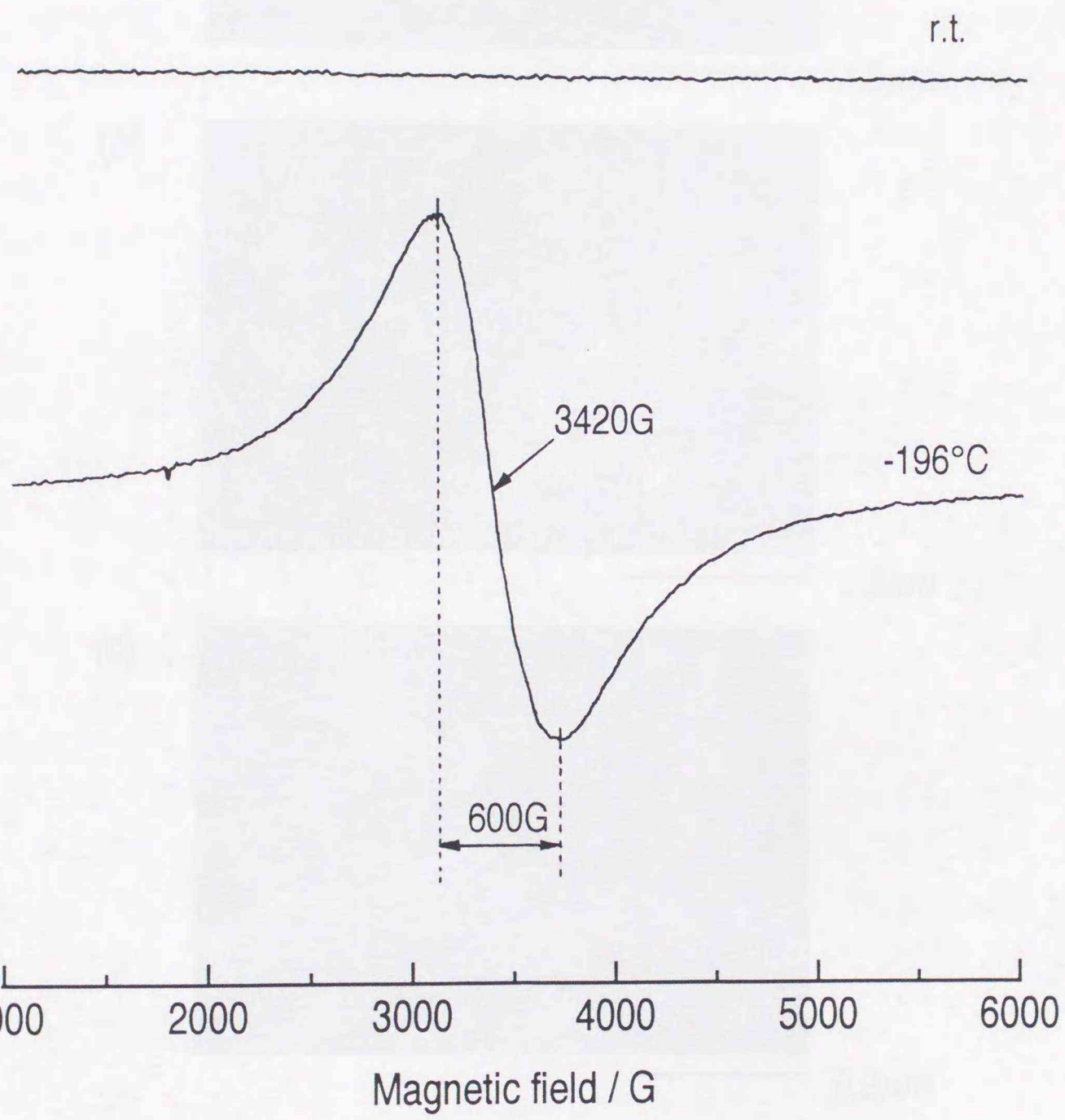
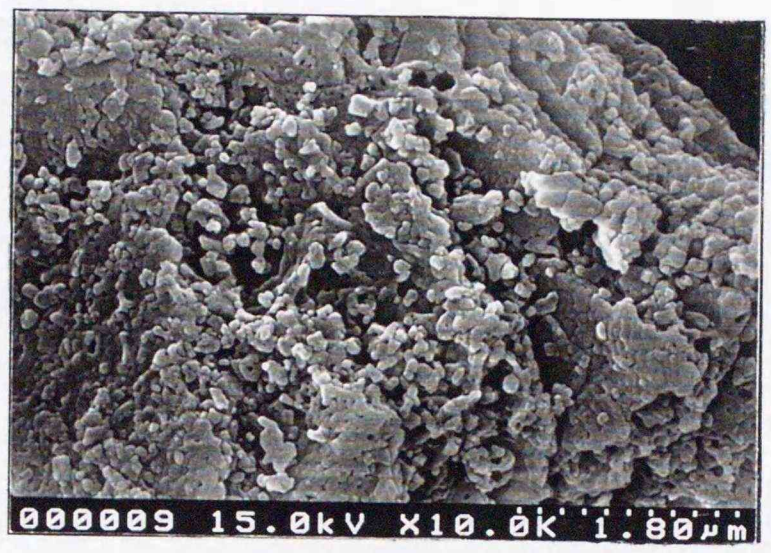


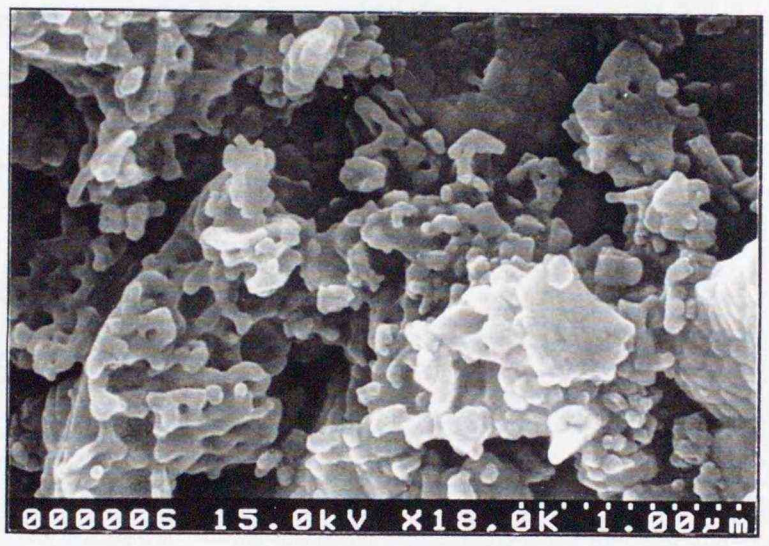

Fig.3-8 Electron spin resonance spectra of $LaCrO_4$.

(a)



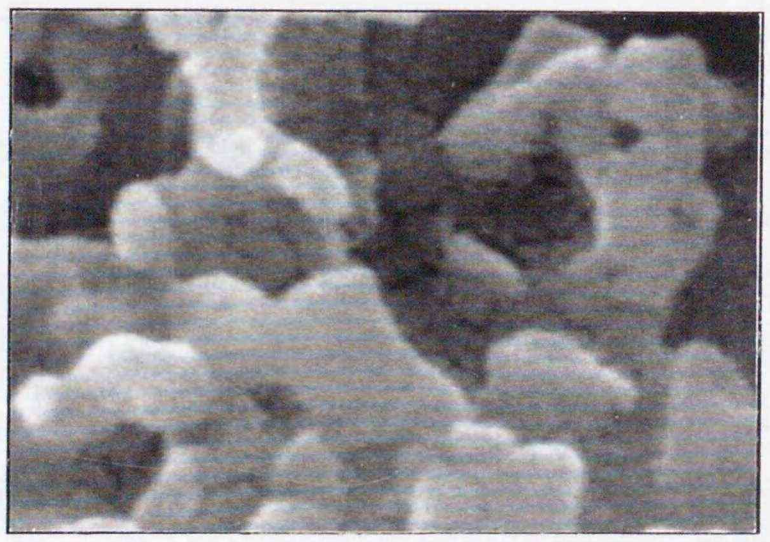

1.8µm

(b)




1.0µm

(c)



0.2µm

Fig.3-9 Scanning electron micrographs of $LaCrO_4$.

### 3.2 転換反応に対する酸素分圧の影響

Fig.3-10 は、種々の酸素分圧 $pO_2$ に設定した雰囲気中で $LaCrO_4$ を 1 時間熱分解したときの温度-質量曲線である。窒素中では狭い温度範囲で脱酸素反応が進み、かつ比較的低温で終了しているが、$pO_2$ の増加とともにステップ幅は広くなり反応終了温度も高温側にシフトしている。650℃ における質量減少率から各雰囲気における反応率を求め、$pO_2$ に対してプロットすると Fig.3-11 のようになった。$pO_2 < 0.10atm$ では $pO_2$ の増加とともに反応率は急激に減少するが、$pO_2 \geqq 0.10atm$ では直線的に減少するようになる。温度一定におけるこの結果は、脱酸素の抑制効果が雰囲気の $pO_2$ に比例して働いていることを意味している。

この 650℃ での生成物について XRD 回折パターンを測定したところ Fig.3-12 のようになった。窒素中 650℃ では脱酸素反応がほとんど終了しており、生成物の XRD パターンにはペロブスカイト型 $LaCrO_3$ の回折線のみが観察されるのに対し、$pO_2 > 0atm$ ではモナザイト型 $LaCrO_4$ と $LaCrO_3$ の混合相となっており、その強度比が $pO_2$ の増加とともに大きくなる傾向が確認できる。

### 3.3 等温 TG 測定とその速度論的解析

Fig.3-13 は窒素（$pO_2$=0atm）、空気（0.209atm）および酸素中（1.00atm）で測定された等温 TG 曲線の例である。$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への脱酸素に伴う質量減少 $\triangle m$ の理論値は 6.26% である。実験に用いた試料は 3mg 程度と極めて少ないにも関わらず、測定された $\triangle m$ のバラツキは 5.81～6.62% の範囲内に収まっており、実験の精度はほとんど問題ないと言える。

$\triangle m$ から反応率 $\alpha$ を求め、$0.25 \leqq \alpha \leqq 0.95$ の範囲について時間 t に対してプロットすると Fig.3-14 のようになった。窒素中において反応温度が比較的低い場合には $\alpha$-t 曲線は明らかに S 字型を描いている。これは生成物の核が散発的に発生し、その成長とともに反応が進行することを示している。一方、空気中および酸素中における曲線は直ちに $\alpha$ が立ち上がっていることから、表面での核発生が極めて速いか、あるいは発生数は少なくても表面に沿っての二次元的な成長が急速に進んでいることが伺える。

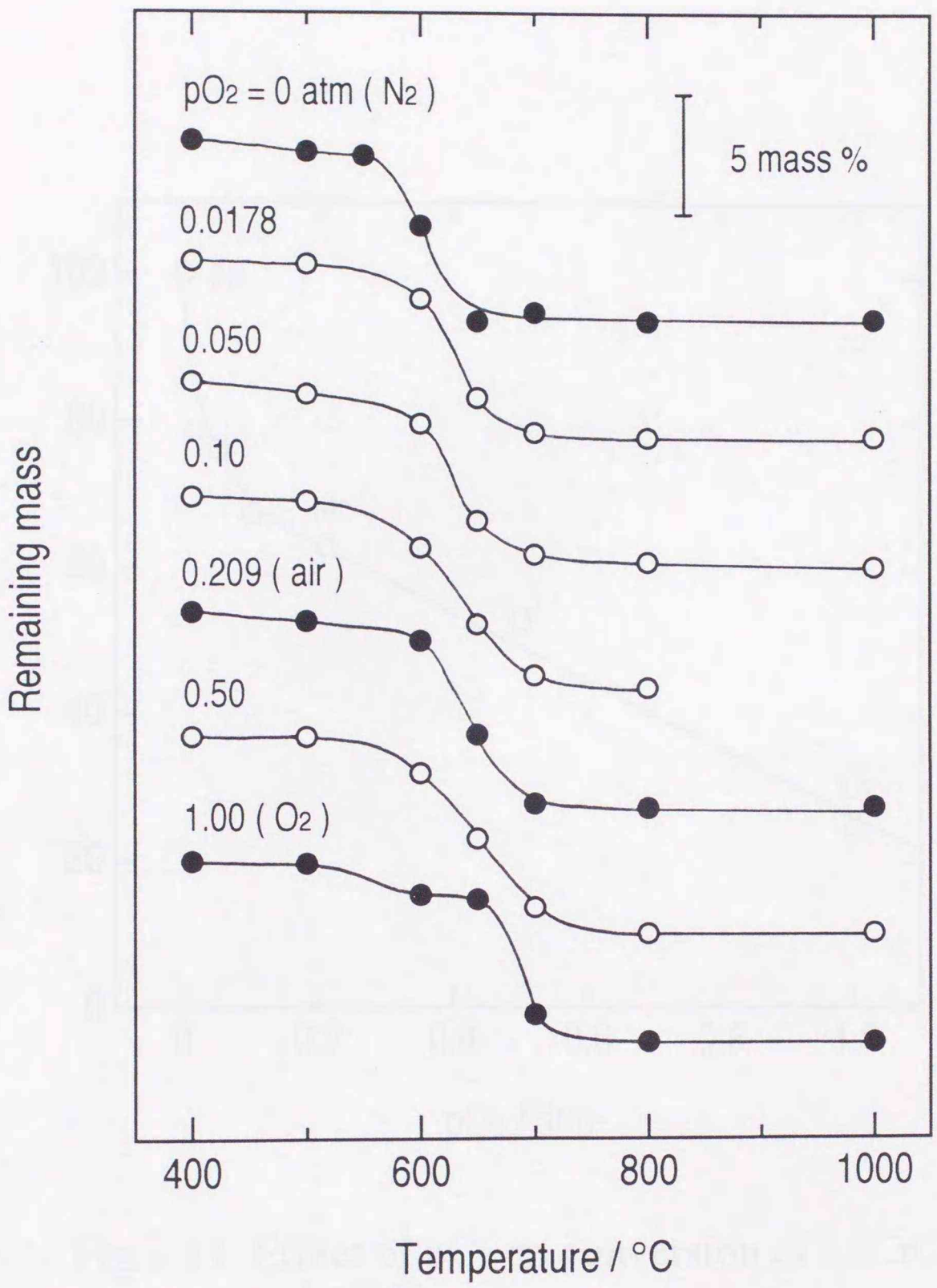



Fig.3-10 Effect of $pO_2$ on temperature-mass loss curves of $LaCrO_4$.

*Pyrolytic time : 60min, Gas flow : 100cm$^3$min$^{-1}$.*

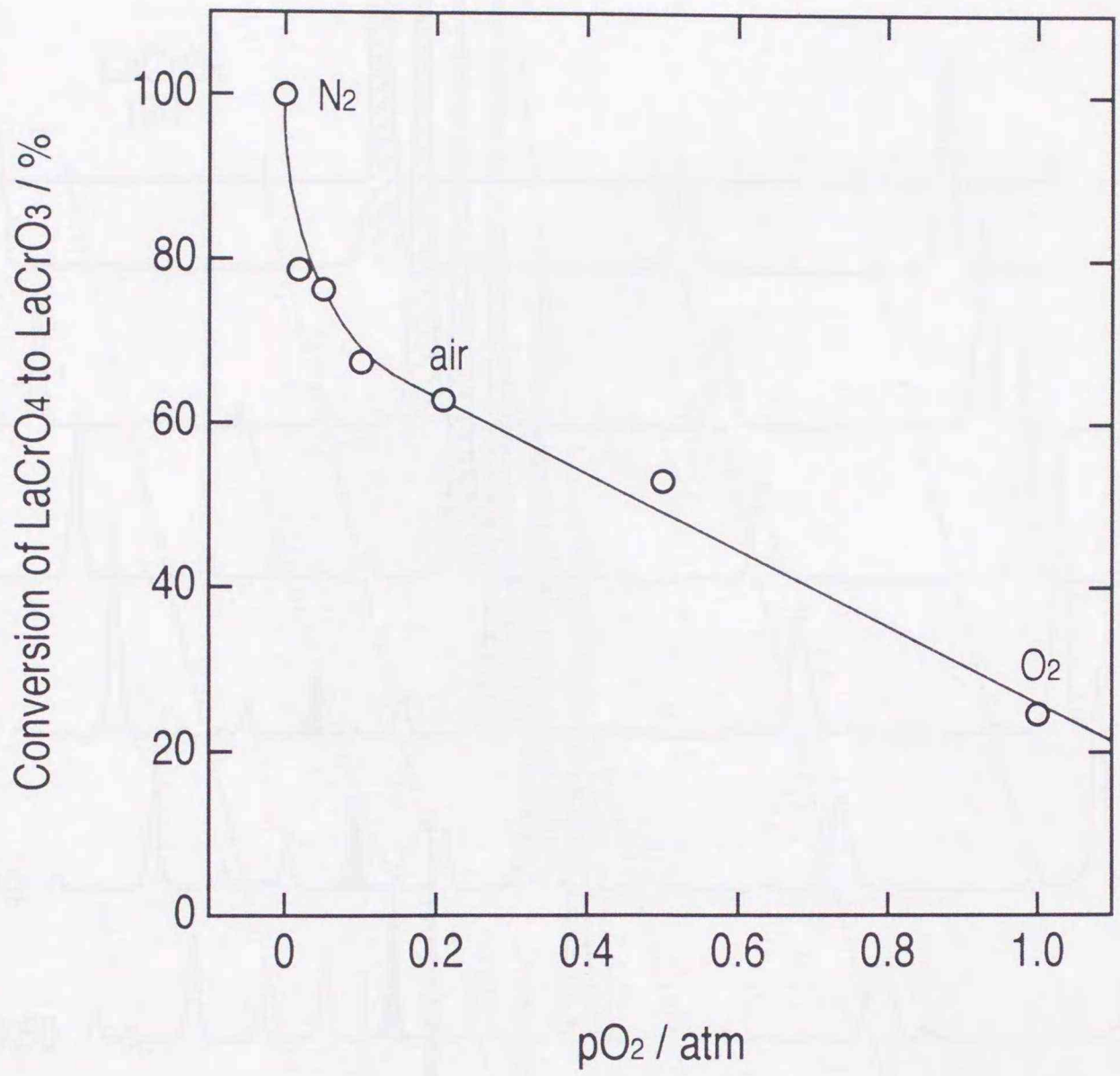



Fig.3-11 Effect of $pO_2$ on conversion of $LaCrO_4$ to $LaCrO_3$.

*Pyrolysis : 650°C - 60min, Gas flow : 100cm$^3$ min$^{-1}$.*

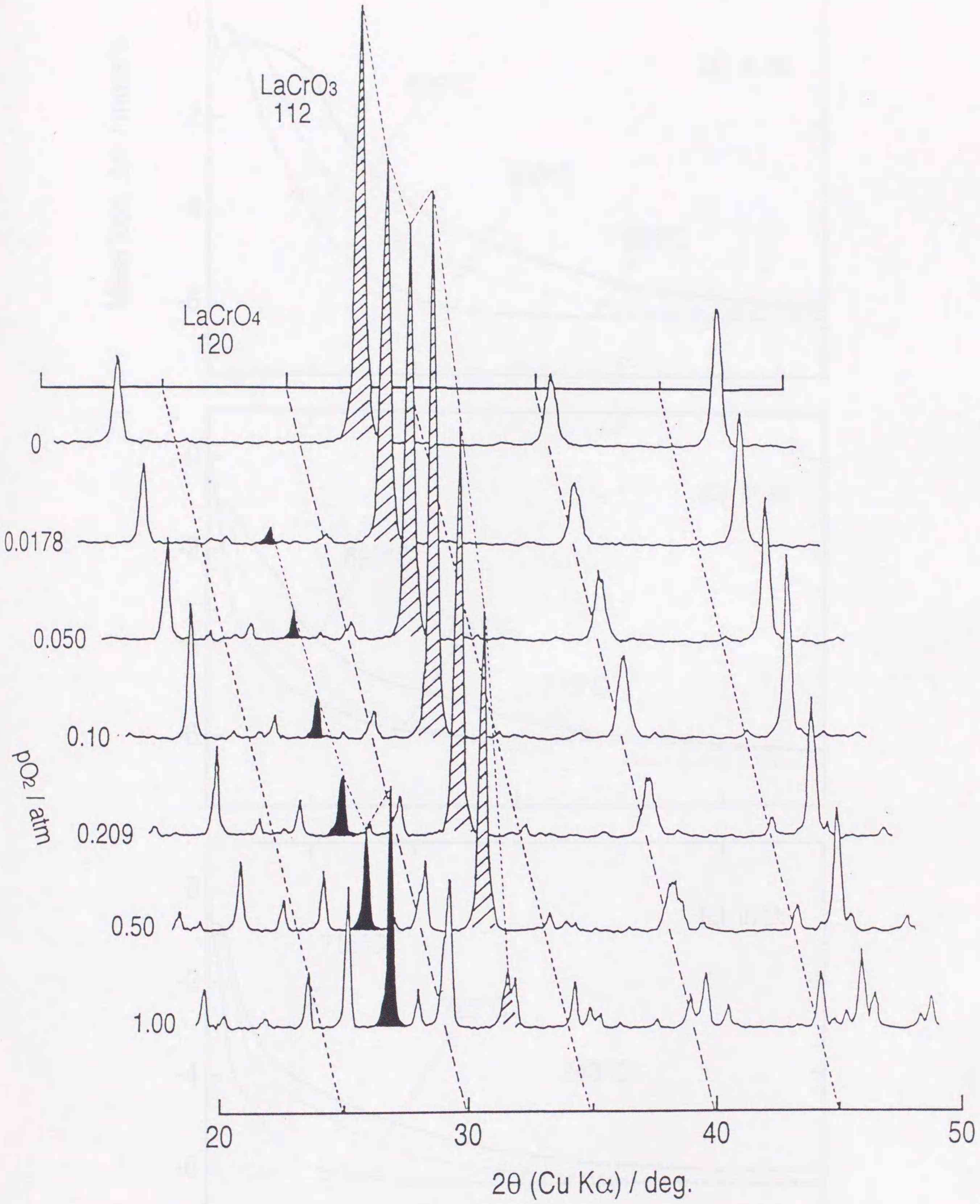



Fig.3-12 X-ray diffraction patterns of pyrolyzed products formed under different $pO_2$.

*Pyrolysis : 650°C - 60min, Gas flow : 100cm$^3$min$^{-1}$.*

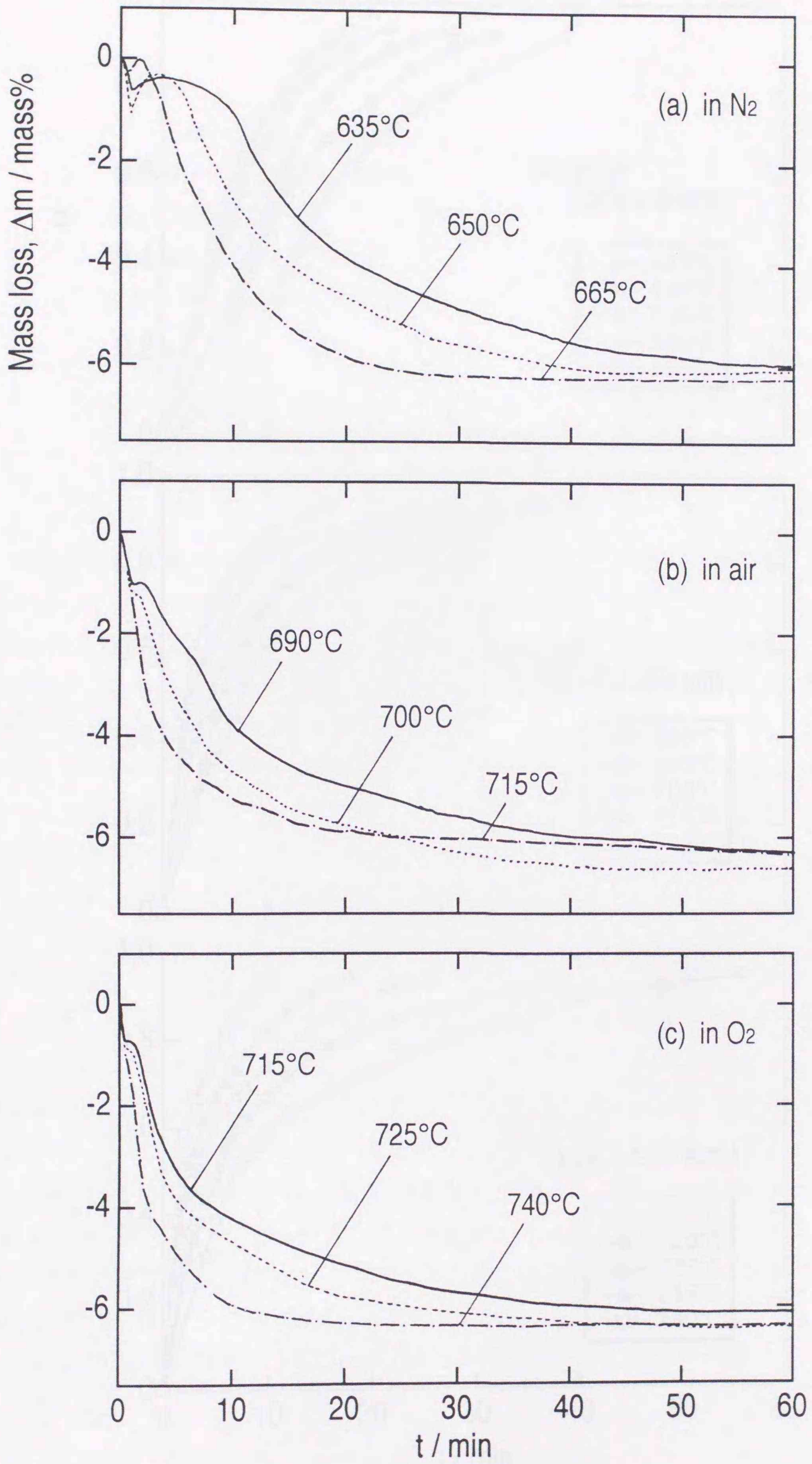



Fig.3-13 Isothermal TG curves of $LaCrO_4$.

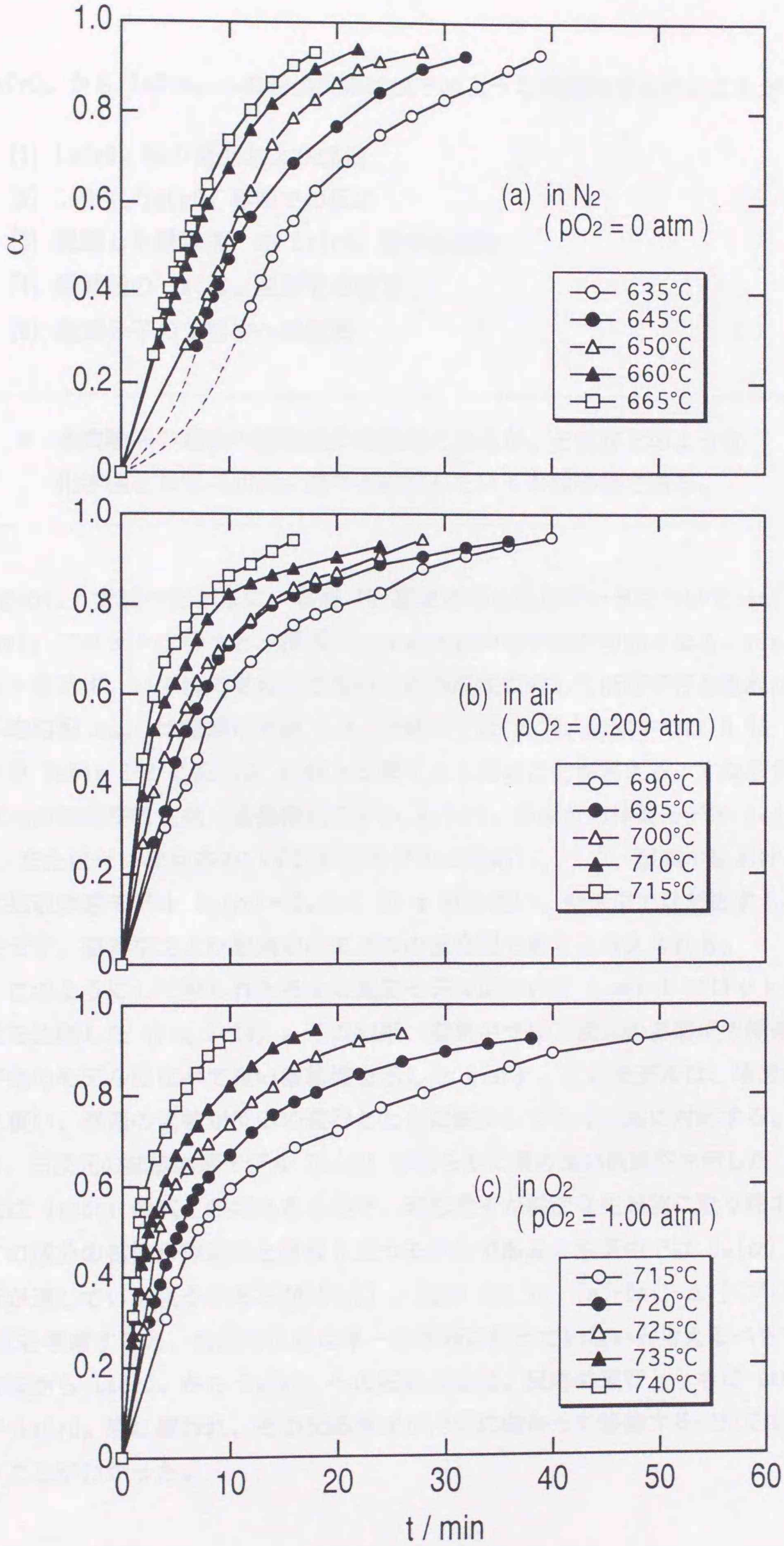



Fig.3-14 $\alpha$ - t plots in different atmospheres ($0.25 \leq \alpha \leq 0.95$).

さて、$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応は以下のような素過程に分けることができる。

[1] $LaCrO_3$ 核の発生および成長
[2] $LaCrO_3/LaCrO_4$ 界面での反応
[3] 脱離した酸素種* の $LaCrO_3$ 層中の拡散
[4] 酸素種の $LaCrO_3$ 表面での吸着
[5] 酸素分子の気相中への拡散

* 本実験系の場合の拡散成分は酸素であるが、それがどのような化学種として $LaCrO_3$ 層中を拡散していくかは不明である。

「1. はじめに」で述べたように、等温 TG 測定で得られたデータについて lnt vs. $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ プロットを行うと、反応モデルの大まかな分類が可能となる。Fig. 3-15 にそのプロットを示す。いずれの雰囲気においても各温度に対してほぼ平行な直線が得られ、それらの平均勾配 $m_{av.}$ は窒素中では 1.3、空気中では 0.78、酸素中では 0.68 と求まった。これらを Table 3-2 に記した m 値と比較すると次のことが言える。すなわち、窒素中では一次元の無秩序核生成・成長律速モデル $F_1(\alpha)$、界面反応律速モデル $R_2(\alpha)$ および $R_3(\alpha)$、またはゼロ次反応のいずれかのモデルに対応し、一方、酸素中における 0.68 という値は拡散律速モデル $D_1(\alpha)$～$D_4(\alpha)$ の m 値と近い。空気中では対応する単独のモデルは存在せず、窒素中および酸素中のモデルの混合型であると考えられる。

さらに、このようにして絞られた各々の速度モデルについて $f(\alpha)$-t プロットを行い、その直線性を比較した（Fig. 3-16）。その結果、窒素中では三次元の界面反応律速モデル $R_3(\alpha)$ が他のモデルに比べて良い直線性を示した（(a)）。このモデルは、球殻状に生成物が粒子を覆い、界面の面積が反応の進行とともに減少してゆく反応に対応する。また、酸素中では、三次元の拡散律速モデル $D_3(\alpha)$ が明らかに最も良い直線性を示した（(b)）。この速度式は Jander の式と呼ばれるもので、球形粒子が緻密な生成物に取り囲まれその層を通っての成分の拡散が律速のとき成り立つモデルである。空気中では $D_3(\alpha)$ モデルによる解析が適しているようであるが（(c)）、先の lnt vs. $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ プロットの傾き m の値を考慮すると、実際の反応は単一の機構に従っていないと考えるべきであろう。

以上の結果から $LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応は、反応の進行とともに $LaCrO_4$ 粒子の表面が $LaCrO_3$ 層に覆われ、その反応界面が内部に向かって移動する未反応核モデルにしたがうことがわかった。

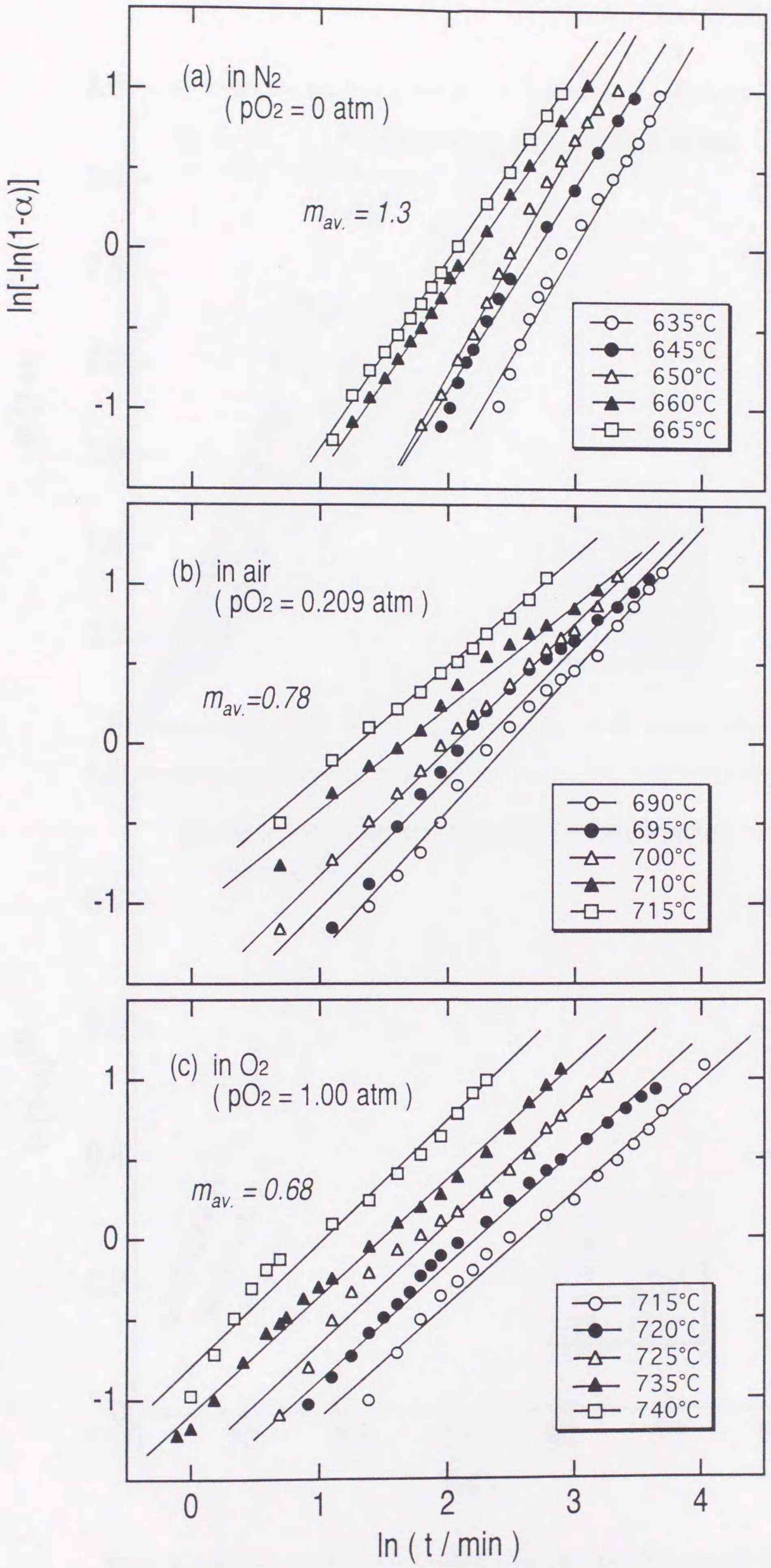



Fig.3-15 Avrami-Erofe'ev plots in different atmospheres ($0.25 \leq \alpha \leq 0.95$).

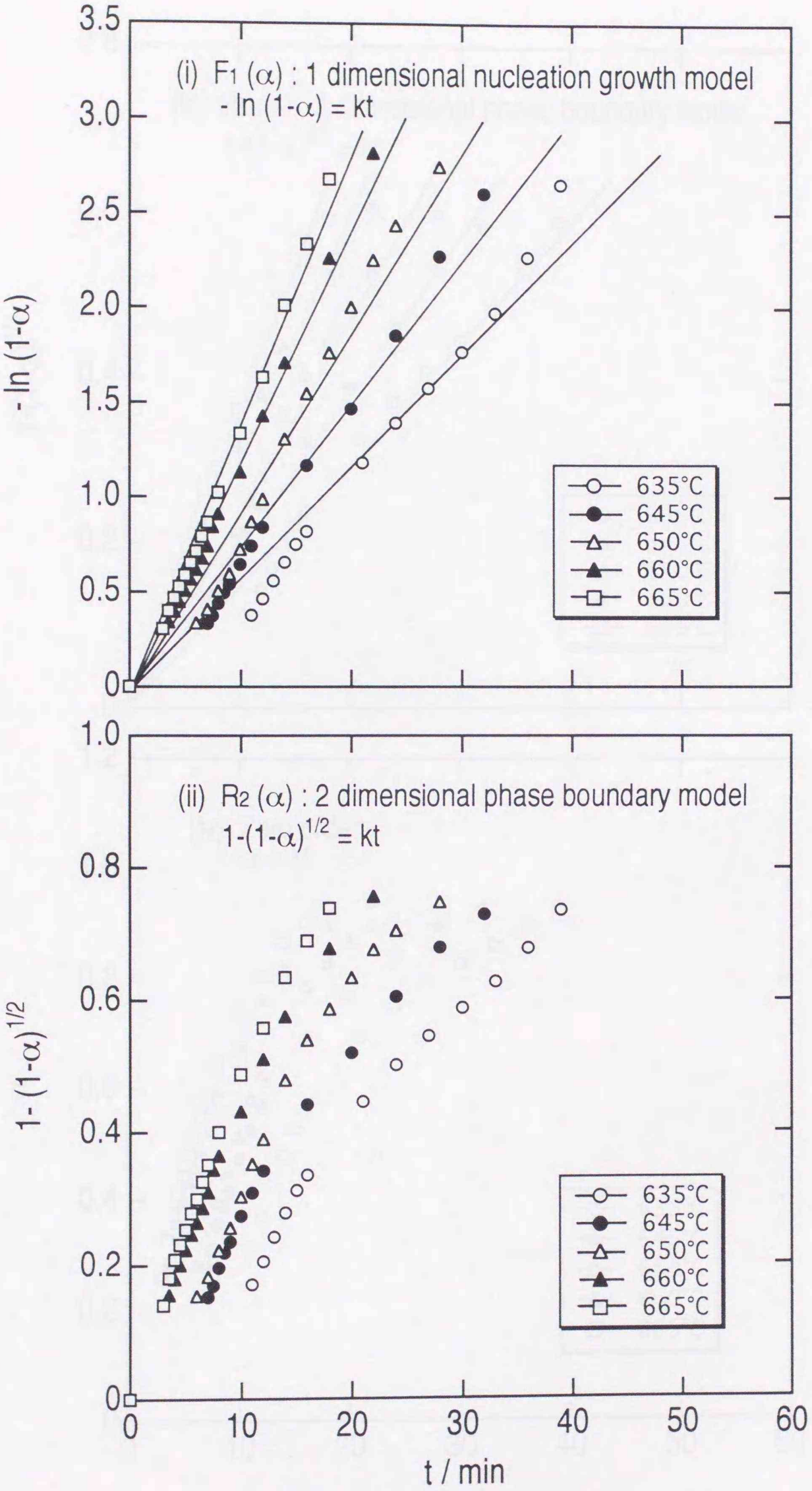



Fig.3-16 (a)-1 f(α) - t plots in $N_2$ ($0.25 \leq \alpha \leq 0.95$).

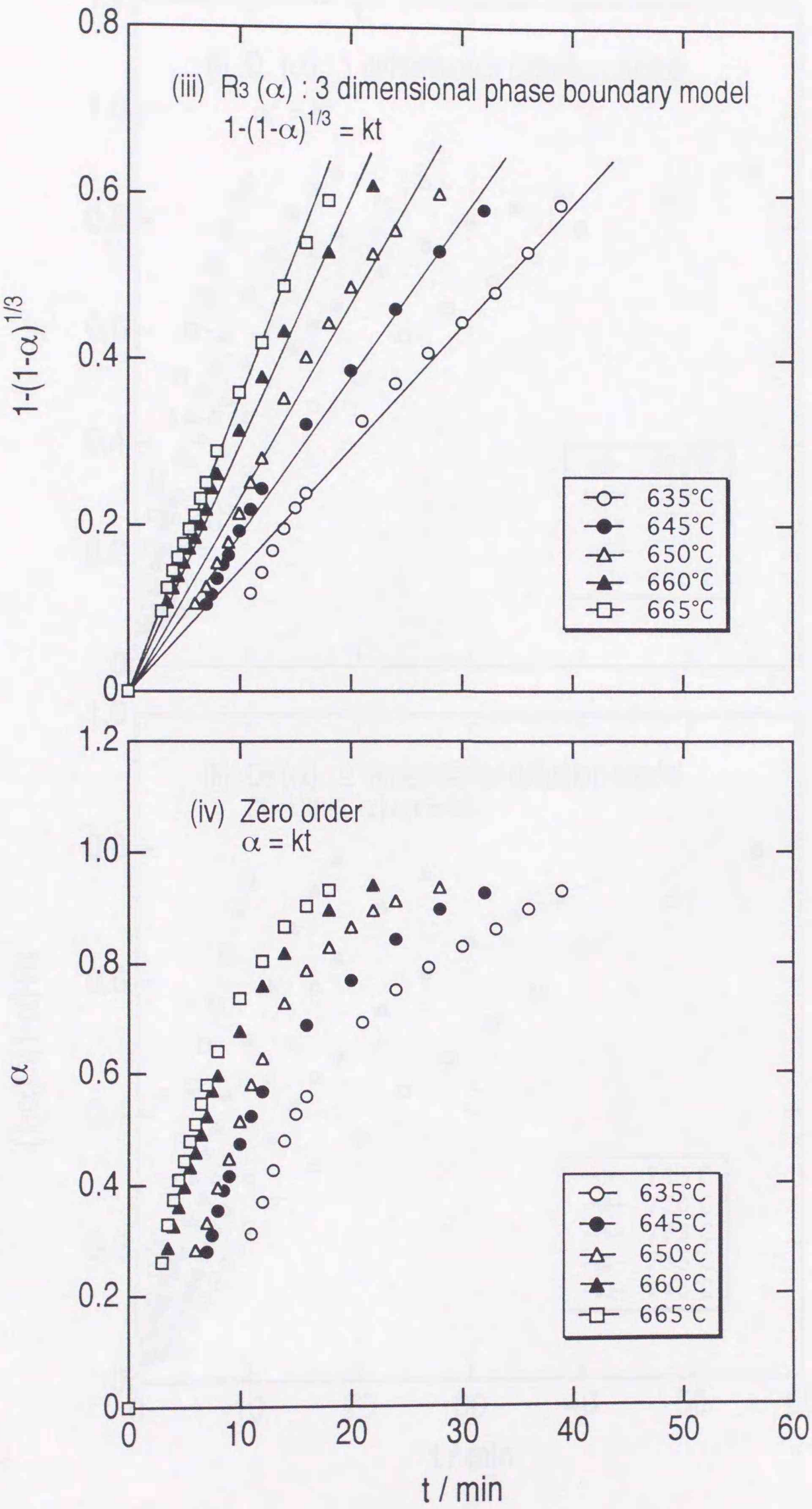



Fig.3-16 (a)-2 f(α) - t plots in $N_2$ ($0.25 \leq \alpha \leq 0.95$).

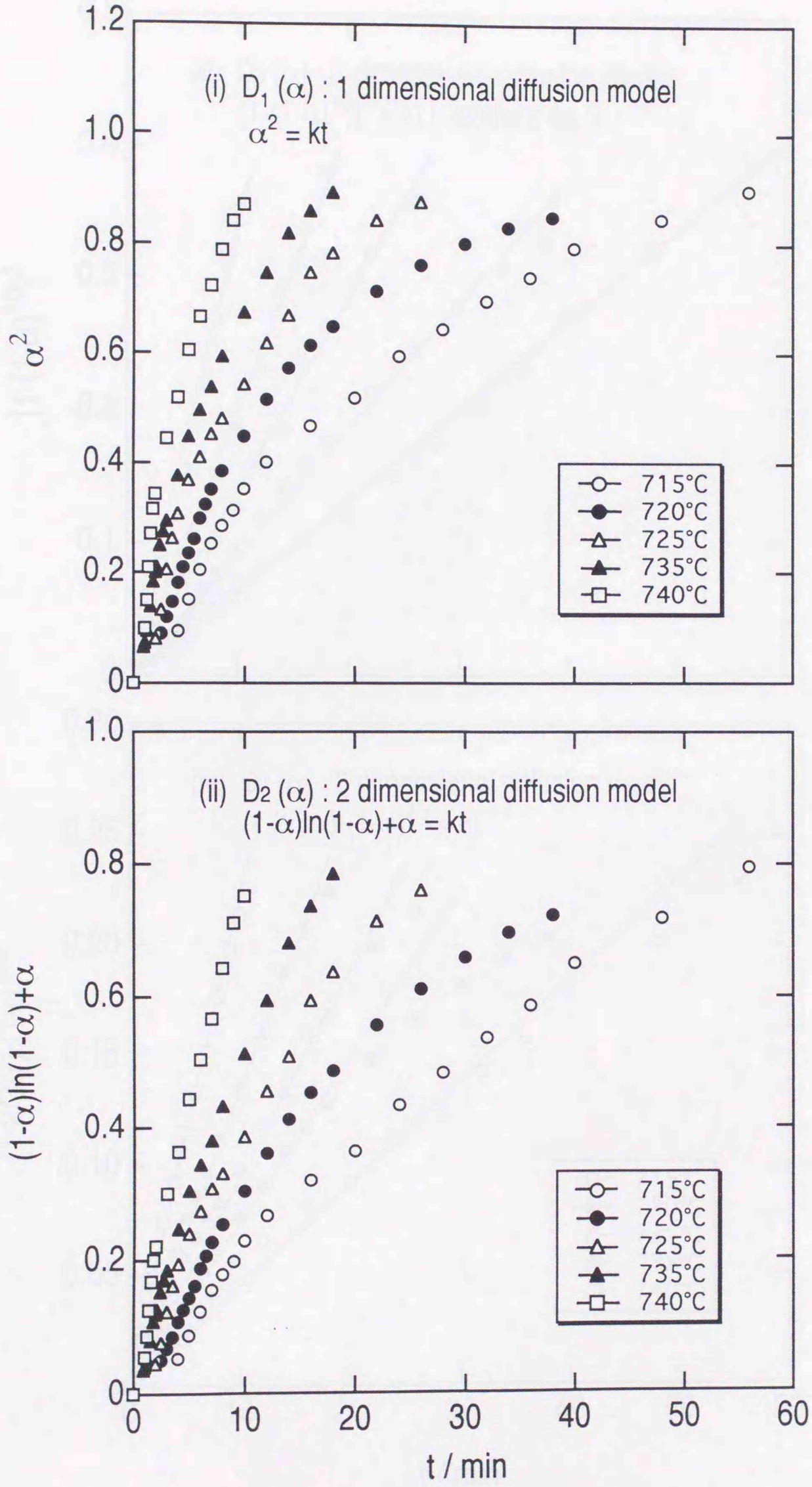



Fig.3-16 (b)-1 f($\alpha$) - t plots in $O_2$ ($0.25 \leq \alpha \leq 0.95$).

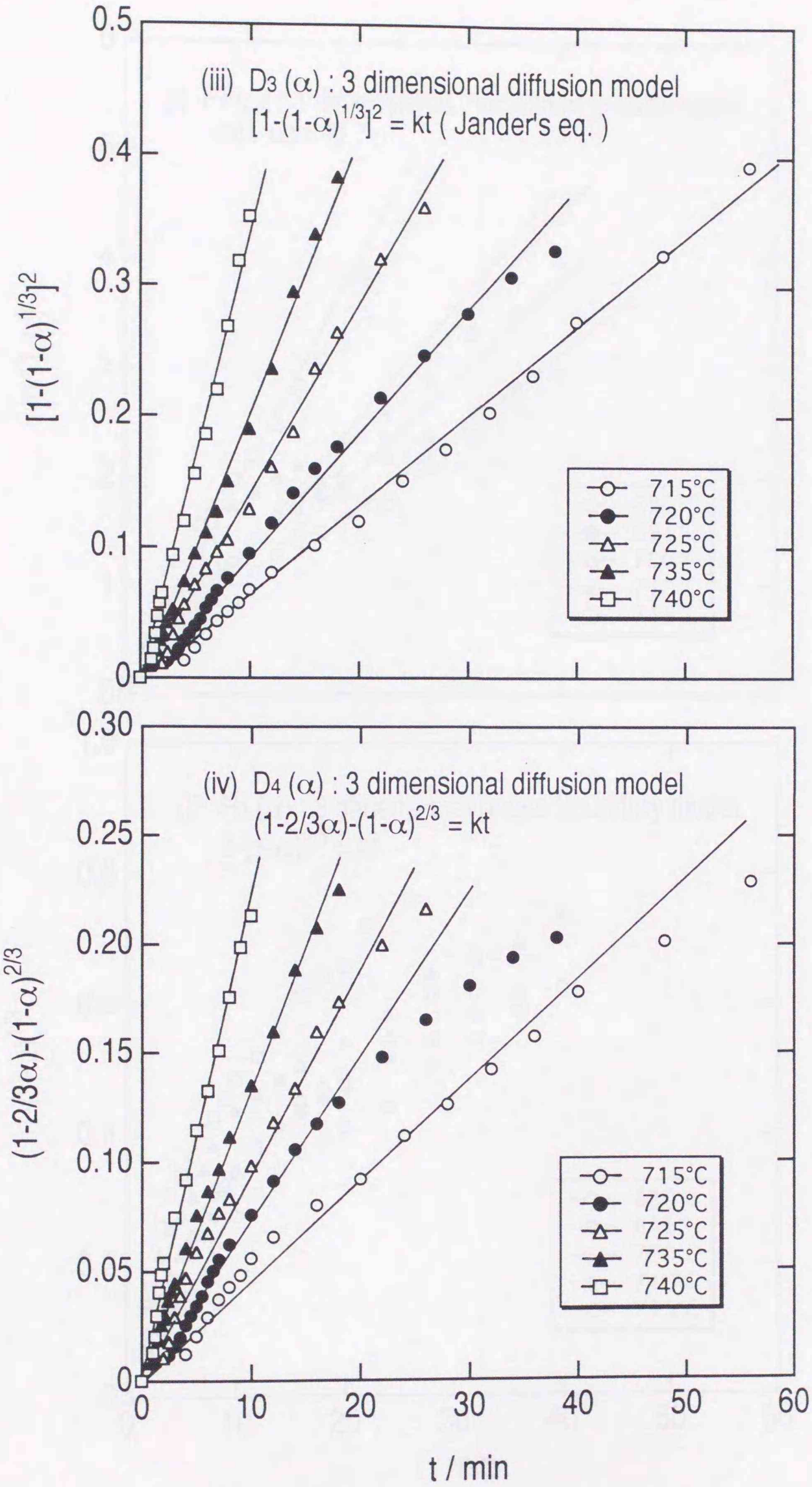



Fig.3-16 (b)-2 f(α) - t plots in $O_2$ ($0.25 \leq \alpha \leq 0.95$).

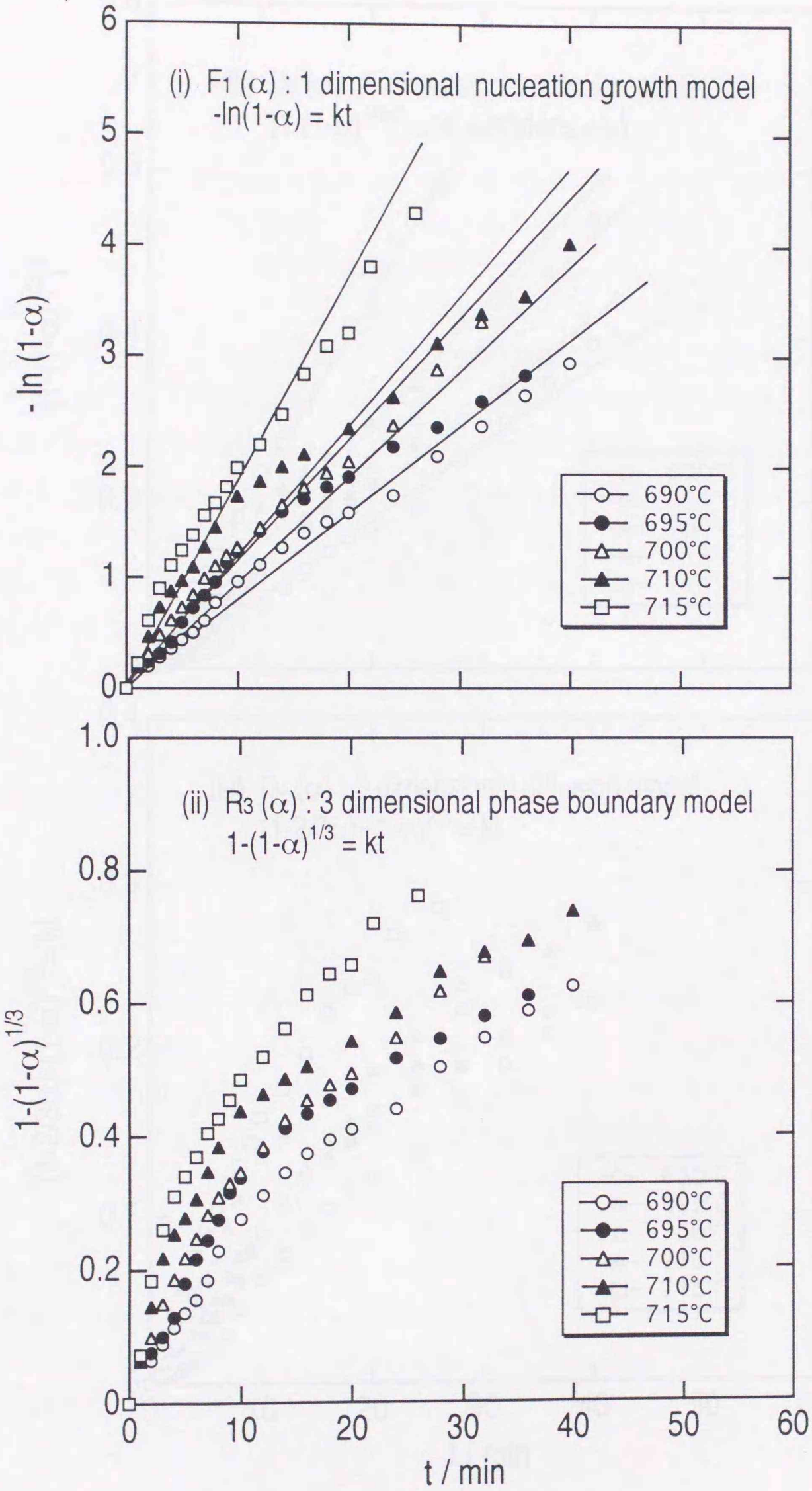



Fig.3-16 (c)-1 f(α) - plots in air (0.25≤α≤0.95).

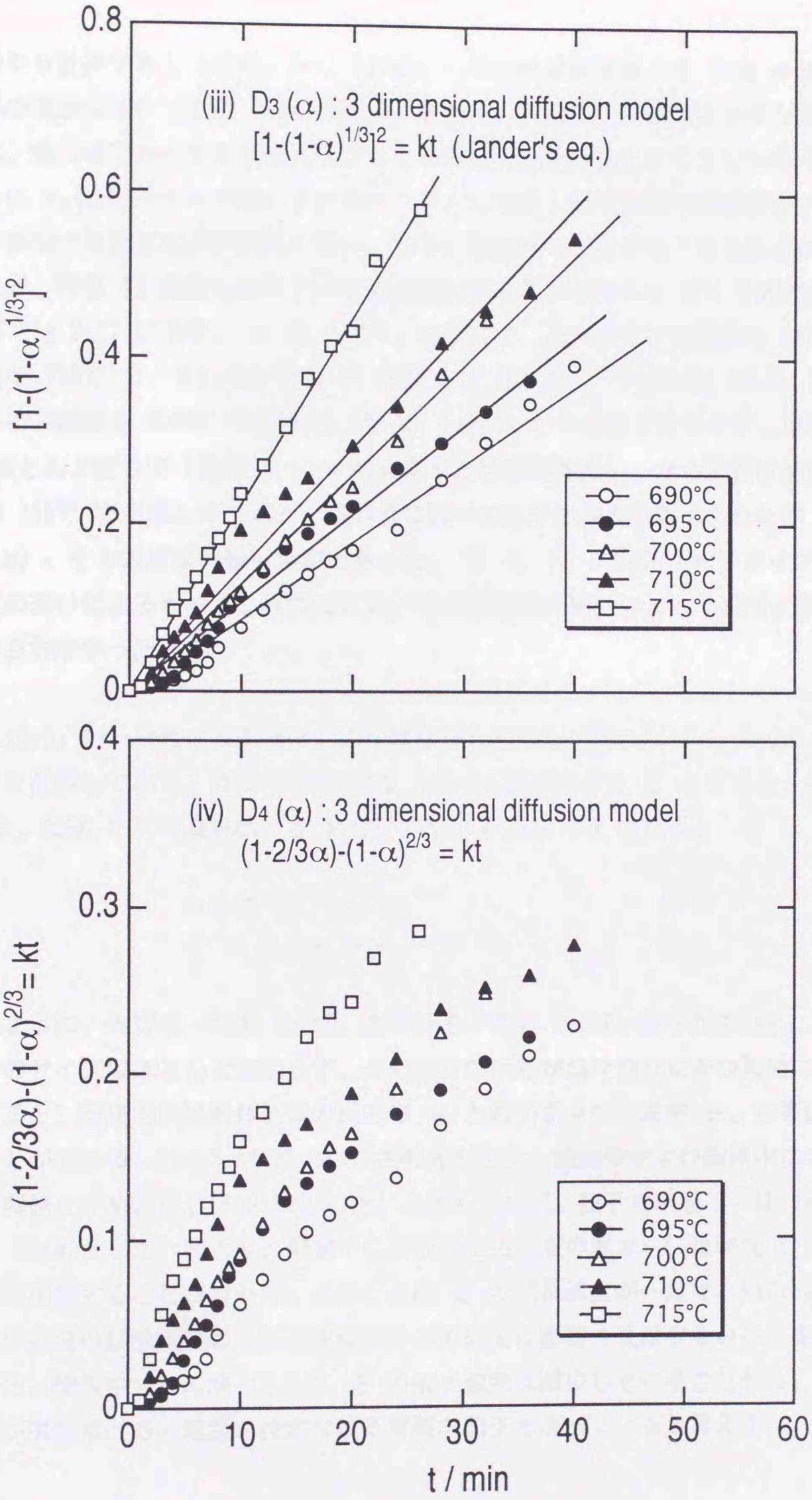



Fig.3-16 (c)-2 f(α) - plots in air (0.25≤α≤0.95).

モル体積から計算すると $LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応はおよそ 30% の体積減少（球形粒子の場合直径にして約 12% の減少）を伴う。一般に、体積減少を伴う固相反応においては、微細粒子からなる生成物層ができるために間隙が存在することが多く、このような場合に $D_3(\alpha)$ モデルが適応されるケースとしては、生成物粒子が融着して緻密化する場合や高温で界面反応が特に速い場合、あるいは気体の粘度が高くなる場合が考えられる。そこで、等温 TG 測定前後における酸化物粒子の形態の変化を SEM で観察してみた。その結果を Fig.3-17 に示す。(a) は $LaCrO_4$ の写真で、(b) はそれを窒素中 650℃ で、(c) は酸素中 735℃ で、それぞれ等温 TG 測定（60 分）を行った後に得られた $LaCrO_3$ の写真である。窒素中 650℃ の加熱で生成した $LaCrO_3$ の一次粒子はサイズ、形状ともに $LaCrO_4$ とほとんど変らず（直径 0.1$\mu$m の球形または楕円体形）、その表面は緻密に見える。酸素中 735℃ で生成した $LaCrO_3$ の場合には一次粒子の成長が認められたが（直径 0.1～0.2$\mu$m）、その表面は同様に緻密であった。(b) と (c) における粒子サイズの違いは加熱温度の違いによるもので、同温度においては雰囲気の違いによる $LaCrO_3$ 形態への影響は認められなかった。

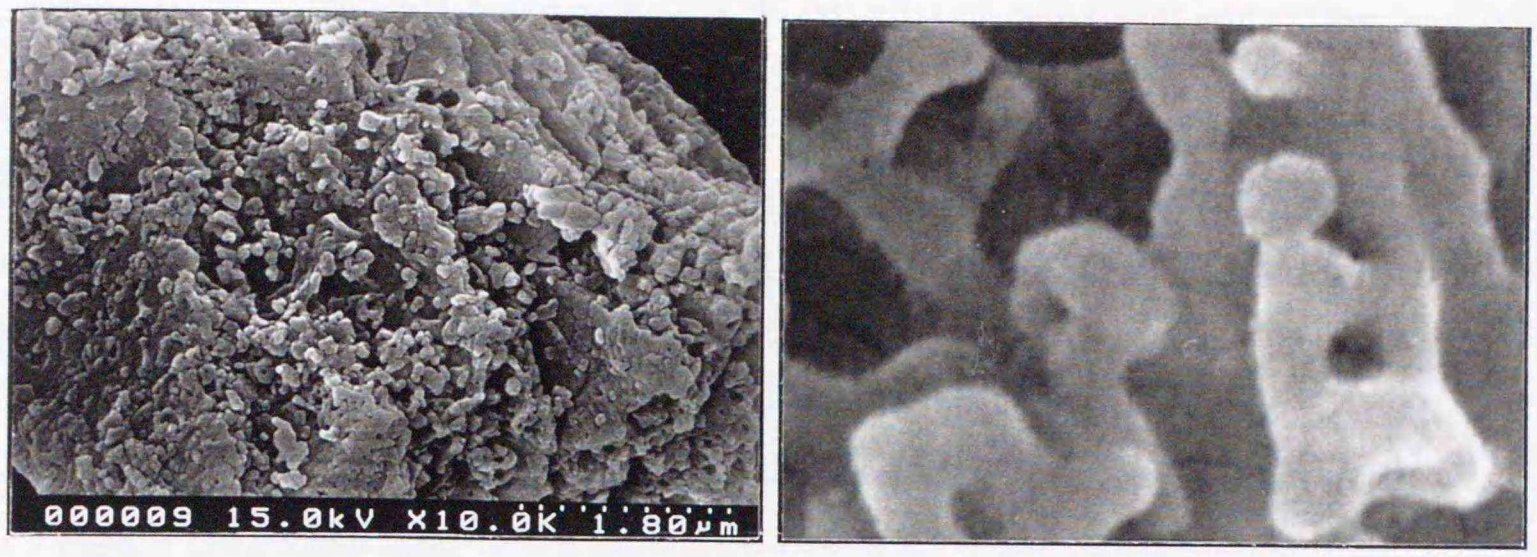
ここで $LaCrO_4$ の一次粒子を半径 $r_0$ の均質な球とみなし（Fig.3-18）、$LaCrO_3$ 生成層の成長速度を計算してみる。時間 t における $LaCrO_3$ 層の厚さを $\xi$ とすると、粒子個々の反応率 $\alpha_p$ は式 3-7 で表され、$\xi$ について求めると式 3-8 となる。

$$\alpha_p = 1-(1-\xi/r_0)^3 \qquad (3\text{-}7)$$

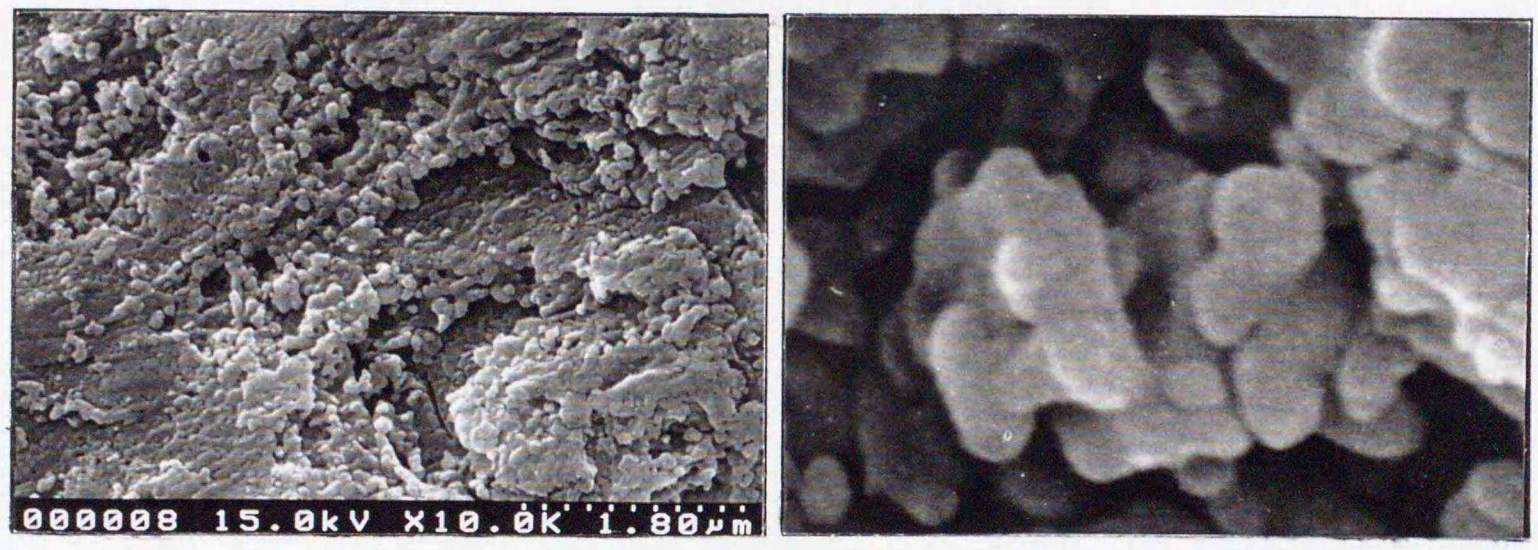
$$\xi = r_0[1-(1-\alpha_p)^{1/3}] \qquad (3\text{-}8)$$

前述したように、均質な一つの $LaCrO_4$ 粒子から一つの $LaCrO_3$ 粒子が生成し、反応の前後で粒子のサイズはほとんど変わらず、その熱分解反応が個々独立にかつ同時に進行すると仮定すると、理想的には粉体全体の反応率 $\alpha$ と粒子個々の反応率 $\alpha_p$ は等価であると見なすことができる。Fig.3-14 の $\alpha$-t 曲線をもとに、窒素中および酸素中における $\xi$ と t の関係を求め、Fig.3-19 に示した。ただし $LaCrO_4$ 粒子の半径 $r_0$ は SEM 観察の結果から 50nm とした。図より、窒素中においては生成層の厚さ $\xi$ は時間 t に対してほぼ直線的に増加することがわかる。このことは $\xi$ の成長速度が一定で、$LaCrO_3$ 層厚の増加による酸素種の拡散抵抗の増加は脱酸素反応の速度に影響を及ぼさないことを意味している。一方、酸素中では時間とともに $\xi$ の成長速度は減少していることから、$LaCrO_3$ 層中の拡散が脱酸素反応の速度を決定づける重要な因子となっていると言える。

(a) $LaCrO_4$




(b) $LaCrO_3$ ($N_2$, 650°C, 60min)




(c) $LaCrO_3$ ($O_2$, 735°C, 60min)

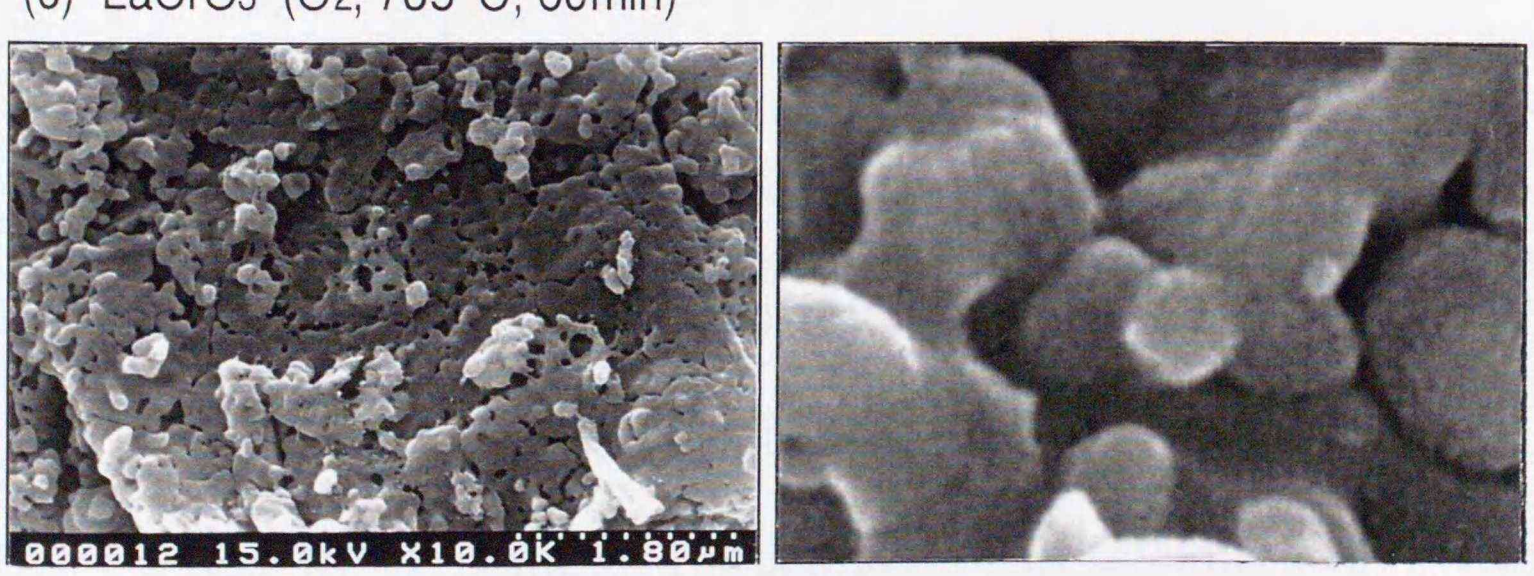
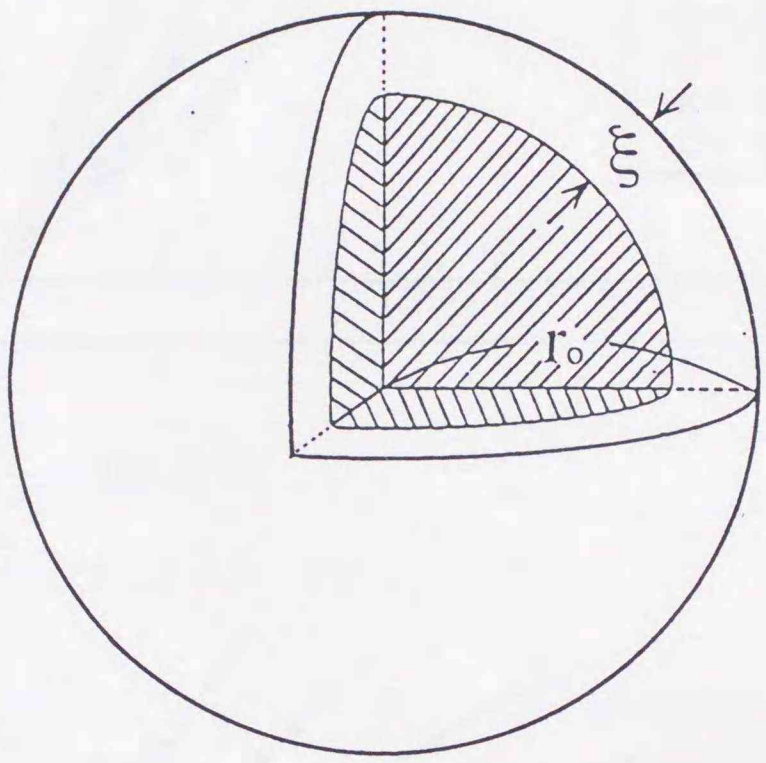



Fig.3-17 Scanning electron micrographs of $LaCrO_4$ (a) and $LaCrO_3$ (b, c) formed after isothermal TG measurements.

*Hypotheses*

*1) Reactant and product particles are dense and spherical.*
*2) Reaction occurs for each particle and proceeds simultaneously.*
*3) Reaction proceeds homogeneously.*
*4) Particles don't change in size through the reaction.*
*5) Thus, fraction reacted of whole, $\alpha$, can be replaced by that of each particle, $\alpha_p$.*




$$\alpha_p = 1-(1-\xi/r_o)^{1/3}$$
$$\text{or} \quad \xi = r_o[1-(1-\alpha_p)^{1/3}]$$

$\alpha_p$ : Fraction reacted of each particle
$\xi$ : Thickness of product layer
$r_o$ : radius of reactant particle

Fig.3-18 Hypotheses for calculation of thickness of product layer, $\xi$, from fraction reacted, $\alpha_p$.

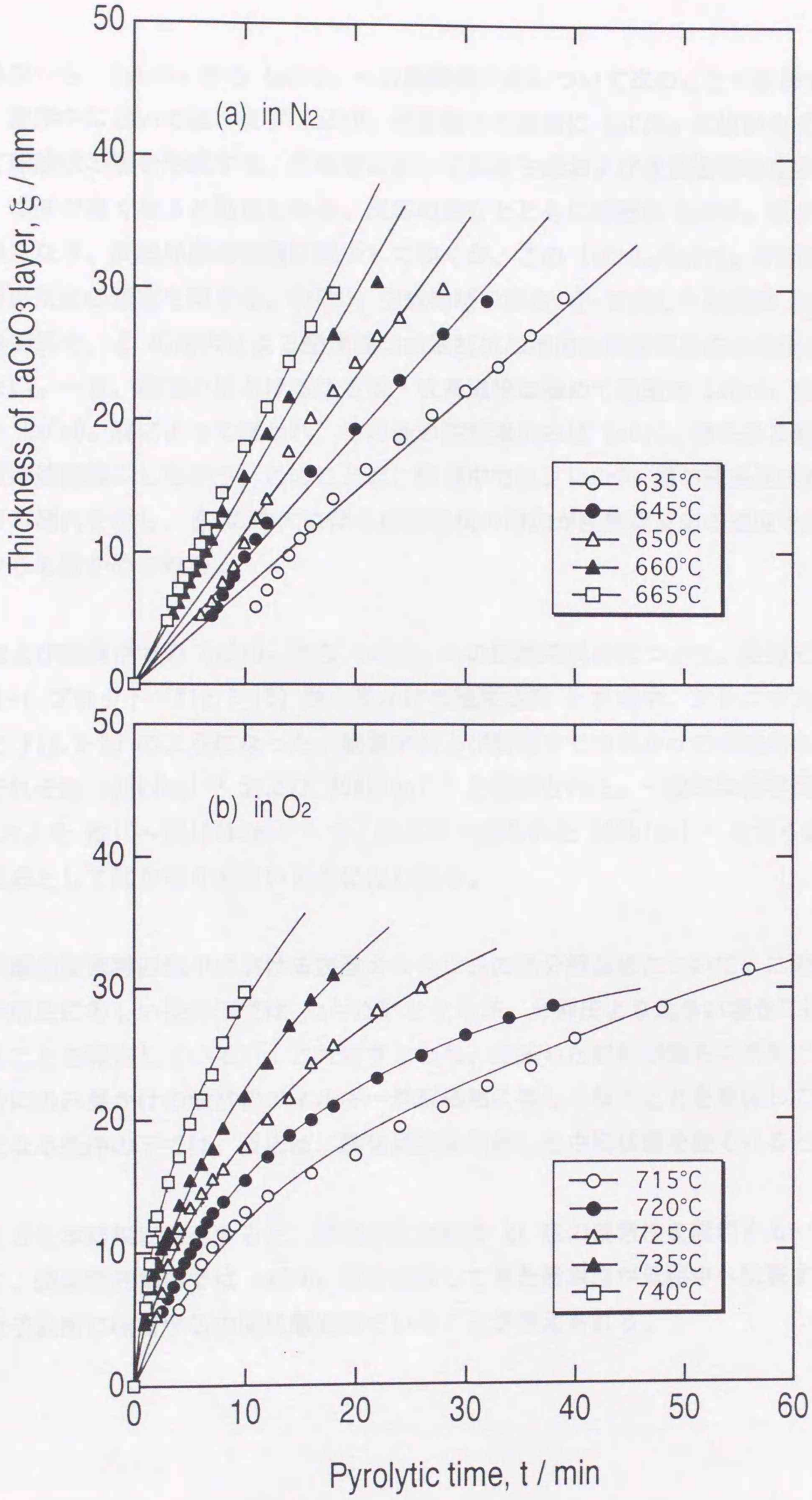



Fig.3-19 Thickness of $LaCrO_3$ layer as a function of pyrolytic time in $N_2$ (a) and $O_2$ (b) ($0.25 \leq \alpha \leq 0.95$).

以上の結果から、$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への脱酸素反応について次のことが結論できる。すなわち、窒素中においては、まず $LaCrO_4$ 球形粒子の表面に $LaCrO_3$ の核が生成しそれが成長して球殻状の層を形成する。低温度においては核生成および成長過程の速度は比較的遅いが、温度が高くなると迅速となる。反応の進行とともに球殻状 $LaCrO_3$ 層は内部に向かって厚くなり、反応界面の面積は減少してゆくが、この $LaCrO_3/LaCrO_4$ 界面での反応過程が脱酸素反応の速度を律する。$LaCrO_3$ 生成物層の厚さ $\xi$ で表した線速度 ($d\xi/dt$) は時間に無関係で、$\xi$ の増大による酸素種の拡散抵抗の増加は脱酸素反応の速度には影響を及ぼさない。一方、酸素中における核生成・成長過程は極めて迅速で $LaCrO_4$ 粒子の表面は直ちに $LaCrO_3$ 層によって覆われ、その後の脱酸素反応は $LaCrO_3$ 層を通る酸素種の三次元拡散律速機構にしたがう。このことは、酸素中では、$LaCrO_3$ 層の成長速度が時間とともに頭打ち傾向を示し、$\xi$ の増大に伴う拡散抵抗の増加が脱酸素反応の速度を抑制していることからも確かめられる。

窒素中および酸素中での $LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への脱酸素反応について、最適モデル関数の $f(\alpha)$-t プロット (Fig.3-16) から見かけの速度定数 k を求め、アレニウスプロットを行うと Fig.3-20 のようになった。窒素中および酸素中での見かけの活性化エネルギー Ea はそれぞれ $198kJmol^{-1}$ および $506kJmol^{-1}$ と概算された。一般的な化学反応の Ea 値はおおよそ 数10～数$100kJmol^{-1}$ で、酸素中で得られた $506kJmol^{-1}$ と言う値は単純な脱酸素反応としてはかなり大きいように思われる。

橋本は二酸化炭素雰囲気中における炭酸カルシウムの熱分解反応について、二酸化炭素の圧力が分解圧に等しい条件下では $Ea \fallingdotseq \Delta H$ となるが、分解圧より大きい場合には $Ea \gg \Delta H$ となることを報告している[7]。これはすなわち、生成した気体が直ちに系外に取り去られる場合にのみ見かけの活性化エネルギーが反応熱に等しくなることを意味しており、$Ea \gg \Delta H$ となる条件の下では、反応は二酸化炭素を吸着した中間状態を経ていると推定されている。

この考え方を本結果に適用すると、酸素中における Ea 値の異常性を説明する一つの可能性として、酸素雰囲気中では $LaCrO_3$ 層を拡散してきた酸素種が気相中へ拡散する前に、一時的に粒子表面に吸着する中間状態を経ていることが考えられる。

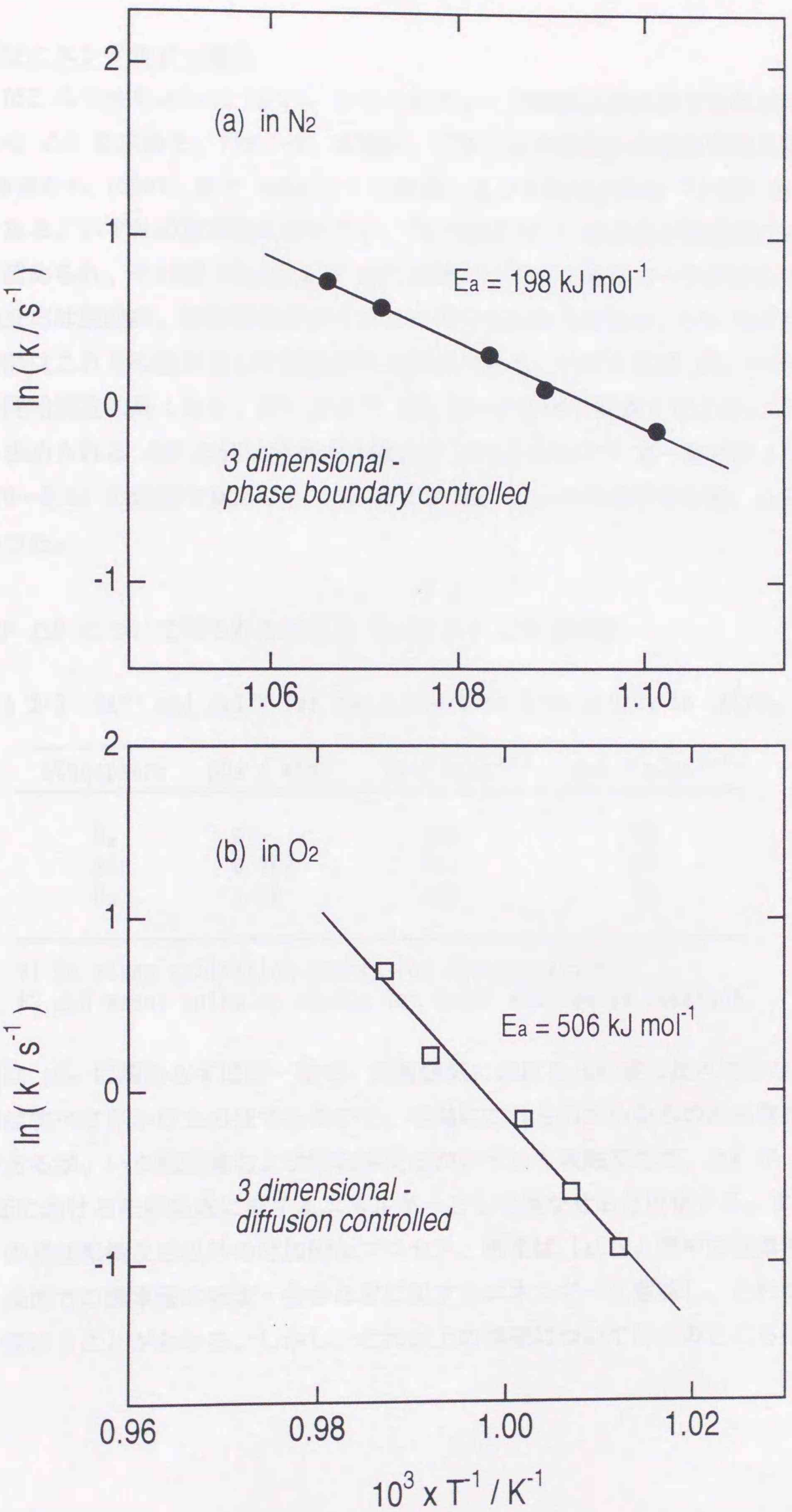



Fig.3-20 Arrhenius plots for deoxygenation of $LaCrO_4$ to $LaCrO_3$.

## 3.4 DSC 測定とエンタルピー変化

そこで、DSC の手法を用いて $LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応における見かけのエンタルピー変化 △H を求めた。Fig. 3-21 は窒素、空気および酸素の各流通雰囲気中、$LaCrO_4$ を室温から 1000℃ まで $10Kmin^{-1}$ で昇温しながら測定された TG-DTA および DSC 曲線である。いずれの雰囲気においても、TG 曲線には 1 原子分の脱酸素に対応する質量減少が認められ、その際 DTA および DSC 曲線には明確な吸熱ピークが現れている。上記の転換反応は脱酸素、相転移およびクロムの還元反応からなるが、DTA および DSC に見られた吸熱はこれらの総和として観察された結果である。図によれば $pO_2$ の増加とともに相転移の開始温度は高くなり、DTA および DSC ピークの形状は鋭くなるが、DSC ピークの面積から求められる △H の値は雰囲気に依らず $40\pm2$ $kJmol^{-1}$ で一定であった。なお、試料量を 10～50mg の範囲で変えても DTA および DSC ピークの形状や位置、△H の値に変化はなかった。

Ea および △H について得られた結果を Table 3-5 にまとめた。

Table 3-5 Ea*1 and △H*2 for the conversion from $LaCrO_4$ to $LaCrO_3$.

| Atmosphere | $pO_2$ / atm | Ea / $kJmol^{-1}$ | △H / $kJmol^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 0 | 198 | 39 |
| air | 0.209 | 251 | 40 |
| $O_2$ | 1.00 | 506 | 39 |

*1 Ea means activation energy for deoxygenation.
*2 △H means enthalpy change for total conversion reaction.

△H の値は $pO_2$ に関わらずほぼ一定で、同雰囲気における Ea 値に比べてかなり小さい。これらの値はすべて見かけ上の値であるので、単純にこれらの大小からのみ考察を行うことは危険であるが、いま脱酸素および相転移反応がいずれも吸熱反応で、△H が $LaCrO_3$/$LaCrO_4$ 界面における転換反応に要するエネルギーとして見なせると仮定する。すると、Ea と △H の差は転換反応以外の付加的なプロセス、例えば $LaCrO_3$ 層中の酸素種の拡散や $LaCrO_3$ 表面での酸素種の吸着・会合などに要するエネルギーを意味し、これが $pO_2$ の影響を強く受けることがわかる。しかし、これ以上の詳細については今のところ不明である。

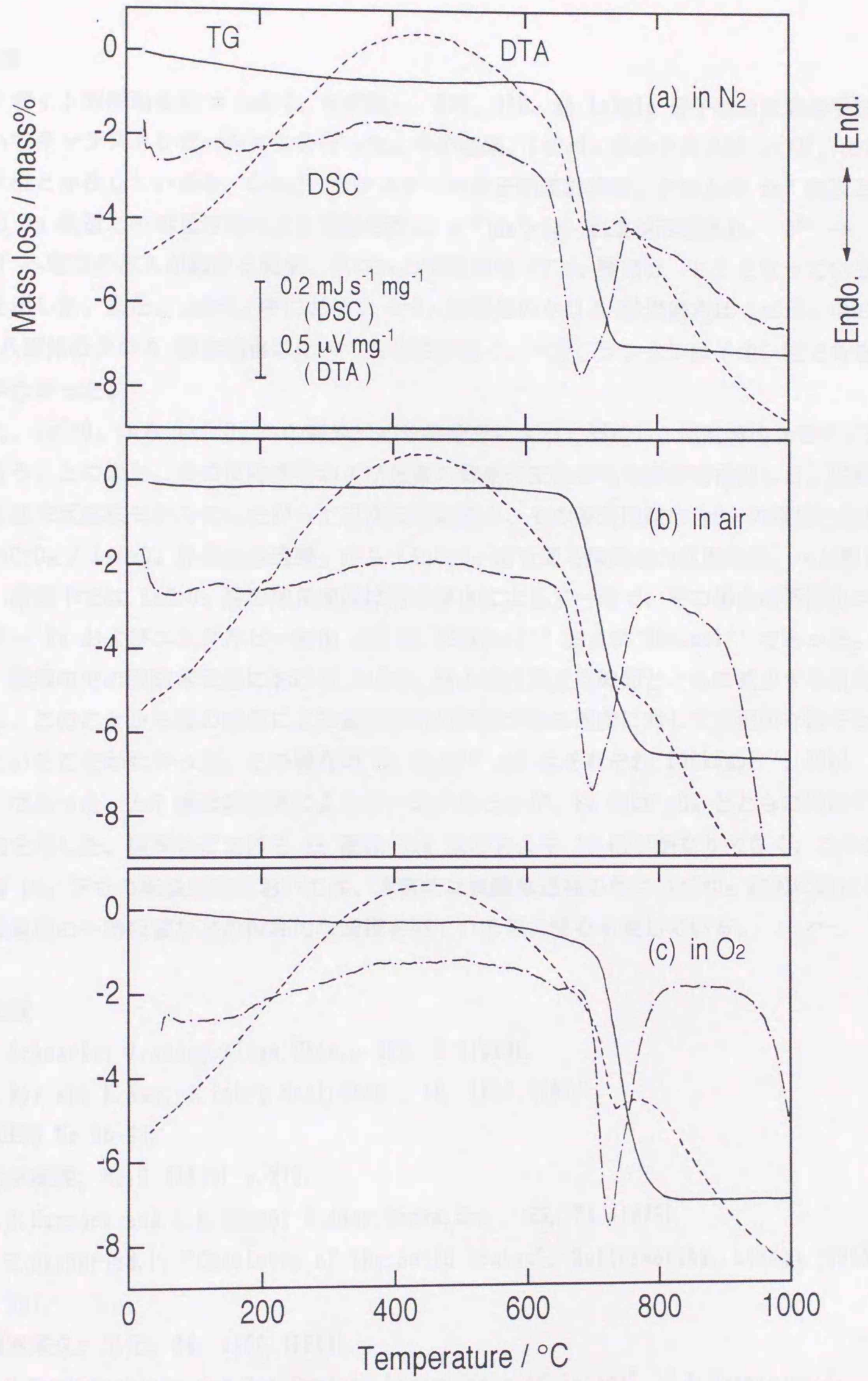



Fig.3-21 TG-TDA and DSC curves of $LaCrO_4$ in different atmosphere.

*Sample : 30mg, Heating rate : 10K $min^{-1}$, Gas flow : 100$cm^3$ $min^{-1}$.*

## 4. 結言

モナザイト型構造を持つ $LaCrO_4$ を単離し、XPS、ESR、ab initio 分子軌道計算の手法を用いてキャラクタリゼーションを行った。その結果、$LaCrO_4$ 中のクロムは Cr(V) の単一化学種と存在しているが、$CrO_4^{3-}$ クラスターの分子軌道計算は、クロムの $dz^2$ 軌道と酸素の 2p 軌道との相互作用により反結合性の $\pi^*(dz^2\text{-}2p)$ 軌道が形成され、$O^{2-} \rightarrow$ Cr(V) へ電荷の流入が起きる結果、クロムの実電荷は +2.4、酸素は -1.3 となっていることを示した。また、$LaCrO_4$ 中における $CrO_4$ 四面体のクロム-酸素結合は $LaCrO_3$ 中の $CrO_6$ 八面体のクロム-酸素結合に比べて共有性が強く、一方、ランタンはイオン性であることがわかった。

また、$LaCrO_4$ から $LaCrO_3$ への転換反応を熱分析によって解析し、速度論的なモデリングを行うことにより、その反応機構および速度の酸素分圧依存性を詳細に検討した。脱酸素反応は未反応核モデルにしたがって三次元的に進み、その律速段階は $pO_2$ の増加とともに「$LaCrO_3$ / $LaCrO_4$ 界面反応過程」から「$LaCrO_3$ 層を通る酸素種の拡散過程」へと移行した。窒素中では $LaCrO_3$ 層の成長速度は層の厚さによらず一定で、その場合の活性化エネルギー Ea およびエンタルピー変化 $\triangle H$ は $198kJmol^{-1}$ および $39kJmol^{-1}$ であった。一方、酸素中での脱酸素反応における $LaCrO_3$ 層の成長速度は時間とともに減少する傾向を示し、このことから層の成長による拡散抵抗の増加が反応速度に対して支配的な因子となっていることがわかった。この場合の Ea および $\triangle H$ はそれぞれ $506kJmol^{-1}$、$39kJmol^{-1}$ であった。$\triangle H$ 値は雰囲気によらず一定であったが、Ea 値は $pO_2$ とともに増加する傾向を示した。酸素中における Ea 値は $\triangle H$ 値のおよそ 13 倍とかなり大きく、このことは高 $pO_2$ 下での転換反応においては、本質的な脱酸素過程の他に $LaCrO_3$ 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可能性を示唆している。

## 引用文献


1) H. Schwartz; Z. Anorg. Allge. Chem., **322**, 1 (1963).
2) A. Roy and K. Nag; J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1501 (1978).
3) JCPDS No. 36-93.
4) 化学総説, No. 9 (1975) p. 215.
5) J. D. Hancock and J. H. Sharp; J. Amer. Ceram. Soc., **55**, 74 (1972).
6) W. E. Garner (ed.); "Chemistry of the Solid States", Butterworths, London (1955) p. 221.
7) 橋本栄久; 工化, **64**, 1166 (1961).
8) M. M. Pawlutschenko and E. A. Prodan; "Reactivity of Solids", G. M. Svhwab (ed.), Elsevier, Amsterdam (1966) p. 409.

9) R. W. G. Wyckoff; "Crystal Structures (Second Edition)", Vol. 3, Interscience Publishers, New York·London·Sydney (1965) p. 33.
10) H. Konno, H. Tachikawa, A. Furusaki and R. Furuichi; Anal. Sci., 8, 641 (1992).

# 第 4 章　スプレーパイロリシス法による $LaCrO_3$ 薄膜の形成

## 1. はじめに

各種の母材や基板上に機能性薄膜を形成する技術は工学的に極めて重要であり、現在、広範な分野で用いられている。第 1 章 2.4 節で述べたように、民生用のエネルギー源として固体電解質燃料電池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、その一手段として、近年、電極および固体電解質を薄膜化することにより電池の内部抵抗を低下させる試みが検討されている。固体電解質燃料電池のインターコネクター材料として期待されている $LaCrO_3$ についても、薄くて緻密な薄膜の形成が急務となっている。また、$LaCrO_3$ 薄膜は高温電極としての用途のほか、例えば導電性を兼ね備えた耐酸化性皮膜としても優れた特性を示す。例えば、Konno らは電気化学的手法を用いて金属上に $LaCrO_3$ 皮膜を形成すると、高温水蒸気雰囲気における母金属の耐食性を著しく向上させることを報告している[1)-3)]。

$LaCrO_3$ 薄膜はこれまでスパッタリング法や溶射法、EVD 法、レーザーアブレーション法などの方法によって形成されているが、これらの方法の多くはターゲットとして $LaCrO_3$ の焼結体を必要とするので、あらかじめ La(III) および Cr(III) 化合物から $LaCrO_3$ 粉末を調製しなければならない。また、成膜温度が高い、組成の制御が難しい、薄く且つ緻密な膜を調製することが難しい、成膜速度が遅い、などの欠点を持つ。

これに対し、スプレーパイロリシス法は、[1] 真空系が不要で装置の構造・操作が単純、[2] 液相混合法であるため多成分の均質混合性に優れ薄膜組成の制御が容易、[3] 真球状または中空球状の粒子径分布幅の狭いサブミクロン粒子が得られ均質な薄膜が調製できる、などの特徴を持つ簡便な成膜方法であるが、この方法を用いて $LaCrO_3$ 薄膜の調製を試みた報告はない。

そこで、著者は $LaCrO_3$ および置換型複合酸化物の薄膜を、La(III)-Cr(VI) 系溶液から超音波噴霧式スプレーパイロリシス法を用いて形成し、生成した薄膜のキャラクタリゼーションを行うことを試みた。

本章では、まず基板温度や溶液組成などの前駆体膜の形成条件が前駆体膜の形態や構造に与える影響を調べ、成膜における最適条件を決定した。次にその条件下で調製した各種複合酸化物薄膜について、構造および形態を調べるとともに導電率を測定した。さらに、同膜の持つ高温耐食性に着目して、高温におけるステンレス鋼の耐酸化性皮膜への応用について検討を行った。

スプレーパイロリシス法は噴霧熱分解法、ミスト熱分解法、噴霧反応法、パイロゾル法、火炎焙焼法などとも呼ばれる方法で、初め、銀などの金属[4]や単一成分酸化物微粒子[5]の合成法として考案され、その後、各種誘電体や磁性体[6]、超伝導体[7]などの多成分系微粒子の調製法としても有用であることがわかり、今井ら[8]はこの方法でペロブスカイト型 $LaCoO_3$ 触媒微粒子を調製している。また、最近になって各種の酸化物薄膜の合成法とし有用であることがわかり、単一成分系[9]から多成分系[10]にいたる様々な酸化物薄膜がこの方法により合成されている。ペロブスカイト型希土類複合酸化物薄膜の形成例として、Gharbage ら[11]はアルミナ基板上にペロブスカイト型 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ $[0 \leqq x \leqq 1]$ 薄膜を合成している。

スプレーパイロリシス法による酸化物薄膜の形成は、通常、溶液のミスト化 → 基板上への膜の析出 → 熱処理（焼鈍）という三段階のプロセスを経るが、ミスト生成の手段としてノズル噴霧式、遠心噴霧式、および超音波噴霧式などがある。薄膜を形成する場合には微粒子の場合にも増してミストサイズの制御が極めて重要となることから、溶液の粘性、すわなち濃度や溶媒の選択の制約を受けるものの、超音波噴霧式が最も適していると考えられている。

超音波噴霧によって生成するミストの粒子径は次式で与えられ[12]、理論的には各種のパラメーターを適当に選ぶことによってミストサイズを制御できる。

$$d = k(8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} \qquad (4\text{-}1)$$

d : ミストの粒子径 [m]
k : 定数
$\sigma$ : 溶液の表面張力 [$Nm^{-1}$]
$\rho$ : 溶液の密度 [$kgm^{-3}$]
f : 超音波振動子の周波数 [Hz]

## 2. 実験

### 2.1 前駆体膜および酸化物薄膜の形成

前述したように、スプレーパイロリシス法による $LaCrO_3$ 薄膜の形成は、[1] 出発溶液のミスト化、[2] 基板上への前駆体膜の析出、[3] 熱処理による酸化物薄膜への転換、という三段階のプロセスを経る。Fig. 4-1 に前駆体膜の形成装置の概略図を示した。密閉容器内に、一端をガラス繊維ブロックで塞いだガラス管（内径 60mm, 長さ 240mm）を固定し、その中に自作のニクロム線ヒーターをセットした。ヒーター上にはステンレス鋼円板（60 $\phi$×2mm）を置き、基板はその上にセットした。前駆体膜を形成する際には、密閉容器内は循環アスピレーター［柴田製 WJ 20 型］を用いて減圧とし、吸引されたミストは希硝酸溶液中にバブリングさせて回収した。

出発溶液は、濃度既知（1.5～2.5M）の三酸化クロム［関東化学製，特級］溶液の一定量に、量論比となるよう硝酸ランタン 6 水和物［関東化学製，特級］を溶解し、蒸留水で所定濃度に希釈して調製した。溶液の濃度（以後、ランタンイオンの濃度 [La]$_s$ で表す）は 0.025～0.25M の範囲とし、正確な濃度は希釈後にキレート滴定法（ランタン成分）およびジフェニルカルバジドを用いる吸光光度法（クロム成分）で決定した。薄膜中のランタンをカルシウムまたはストロンチウムで置換するときは、置換量 x がおよそ 20mol% となるよう 0.5M の硝酸カルシウムまたは硝酸ストロンチウム［関東化学製，特級］溶液を、クロムをマンガンで置換するときは置換量 y が 50mol% となるよう 1M 硝酸マンガン［関東化学製，特級］溶液を、それぞれ適当量出発溶液に添加した。このようにして調製した溶液は水位を一定に保ちながら、市販の超音波式噴霧器［ナショナル製 FE-05 KYJ 型，振動周波数 1.7MHz］を用いてミスト化され、噴霧器備え付けのファンによって空気とともに基板上へと輸送された。ミストの生成速度 $V_{mist}$ はあらかじめ溶液の減少量から概算し、成膜の際は 70～150$cm^3h^{-1}$ の範囲の一定値に固定した。

基板には 25×25×1$mm^3$ または 20×10×1$mm^3$ の石英ガラス［横田ガラスより］、多結晶アルミナ［日本特殊陶業製，HA-997］、イットリア安定化ジルコニア（Yttria stabilized zirconia，以下 YSZ と略す，東ソー製）、および窒化ケイ素［日本特殊陶業製，EC-141］を用いた。基板は前処理として、0.1M 硝酸で洗浄後、トルエンおよびアセトン中で超音波脱脂した。基板温度 $T_s$ は 200～700℃、析出時間 $t_d$ は 30～120 分とした。なお、成膜実験に先立って、生成したミストを凝縮回収して組成の分析を行い、溶液のそれと同一であることを確かめた。

このようにして生成した前駆体膜を、窒素流通雰囲気中（100$cm^3min^{-1}$）、所定の温度および時間で熱処理し、酸化物薄膜へと転換した。一連の操作および条件を Fig. 4-2 に示した。

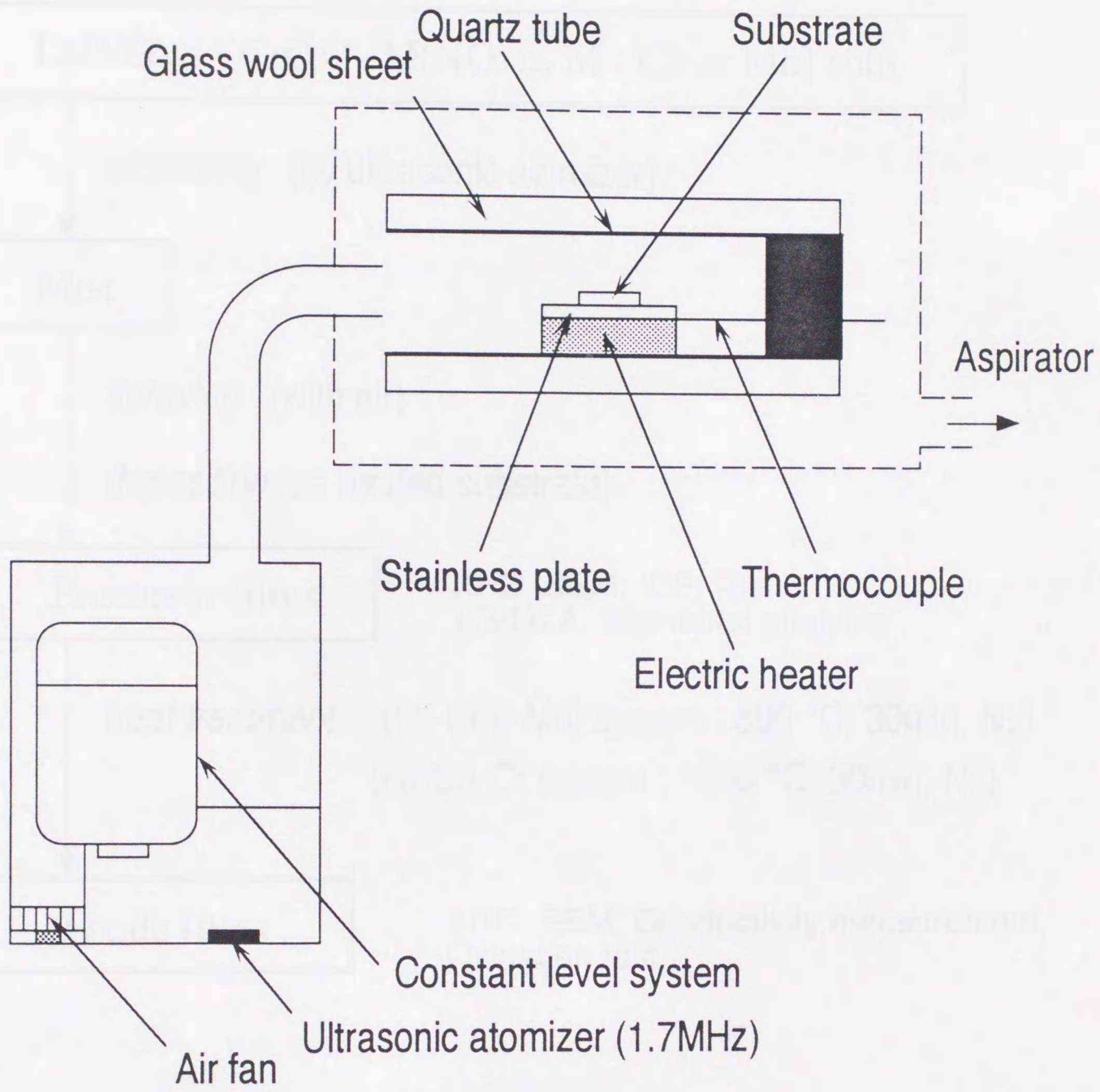



Fig.4-1 Schematic diagram of the experimental set-up for spray deposition.

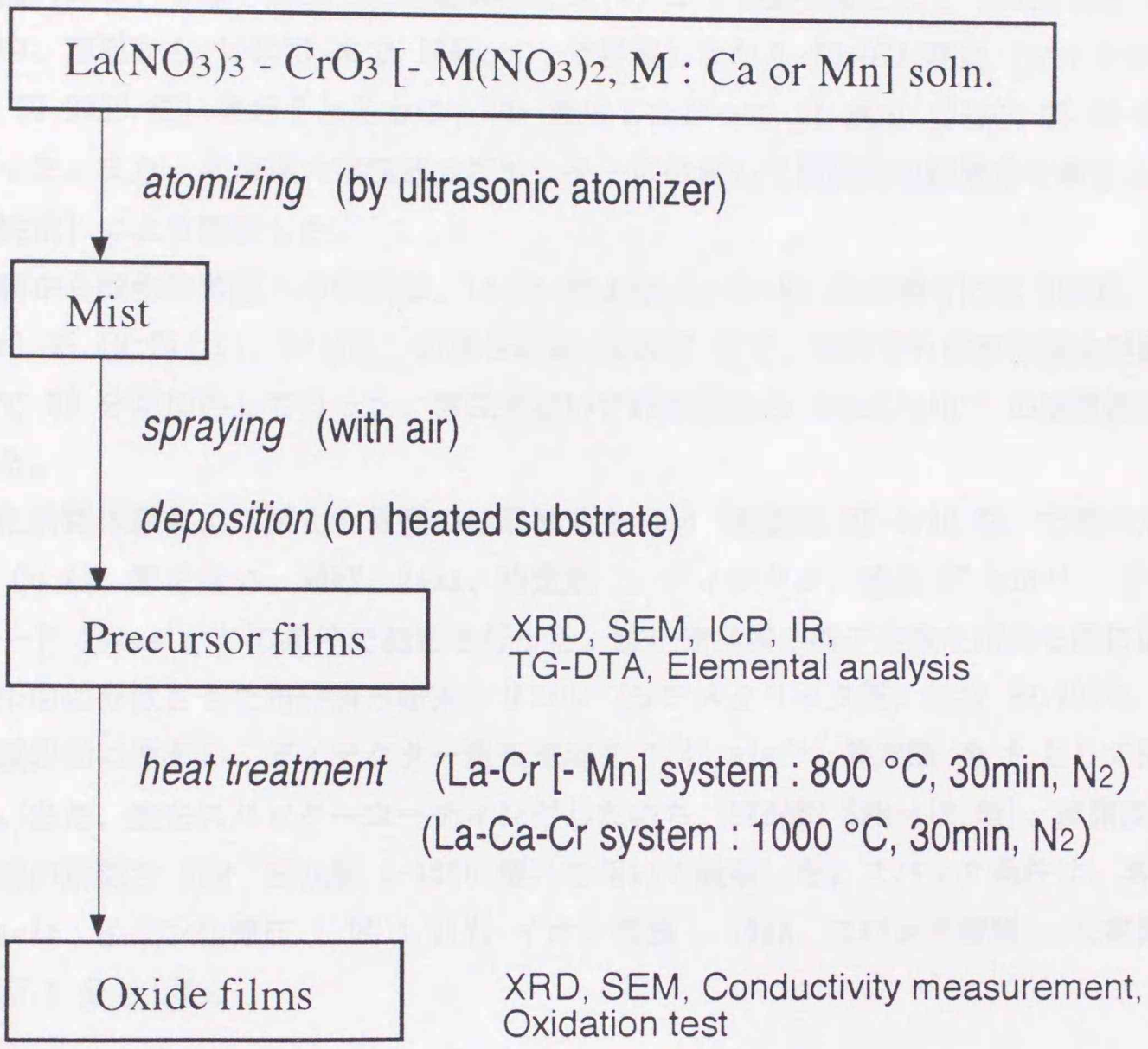



Fig.4-2 Flow chart of preparation and characterization of precursor and oxide films.

## 2.2 前駆体膜および酸化物薄膜のキャラクタリゼーション

前駆体膜の組成分析は、得られた膜を 0.1M 硝酸約 25cm³（マンガン成分を含むときは、その後さらに約 10% の塩酸ヒドロキシルアミン溶液約 10cm³）に溶解後、蒸留水で 50 cm³ にメスアップして ICP-AES［セイコー電子製 SPS 1100 型］で行った。

一部の試料については、析出した前駆体膜をスパチュラで擦り落として 100cm³min⁻¹ の窒素気流中、室温から 1000℃ まで 10Kmin⁻¹ で昇温しながら TG-DTA 測定［マックサイエンス製 TG 2000 型］を行うとともに、KBr 法にしたがって IR 測定［JASCO 製 IR-810 型］を行った。また、北海道大学機器分析センターに依頼して同試料の窒素含有率を元素分析（燃焼法）により測定した。

前駆体膜から酸化物薄膜への転換は、La-Cr および La-Cr-Mn 系の場合には 800℃、La-M-Cr[-Mn] 系（M:Ca(II), Sr(II)）の場合には 1000℃ まで、それぞれ前駆体膜を昇温し、その温度で 30 分間加熱して行った。雰囲気はいずれの場合も 100cm³min⁻¹ の窒素流通雰囲気とした。

生成した前駆体膜および酸化物薄膜の結晶構造を XRD［東芝製 ME-412C 型］で調べた。線源には Cu Kα 線を用い、30kV、24mA、時定数 1、ディテクター速度 2° min⁻¹、チャートスピード 20mmmin⁻¹ の条件で測定を行った。酸化物薄膜の格子定数を求める際には、エタノール中に分散させた粉砕済み粉末シリコン［レアメタリック製，純度 99.999% 以上］を薄膜表面に塗布し、ディテクター走査速度を 1/4° min⁻¹、時定数 を 8 として測定を行った。また、金をスパッターコーティングしたのち［NEBA製 SPM-112 型］、薄膜表面および断面の形態を SEM［日立製 S-4000 型］を用いて観察した。スパッタ条件は、真空度 : 20Pa-Ar、イオン化電圧 : DC 1.2kV、イオン電流 : 10mA、スパッタ時間 : 観察面 1 分、裏面 5 分とした。

## 2.3 導電率の測定

導電率の測定は直流四端子法によった。測定装置の概略図を Fig.4-3 に示す。前駆体膜を析出させる際、基板表面をグラファイト板で覆って 10×20mm² だけ露出させ、その部分に被測定用の酸化物薄膜を形成した。基板には主に窒化ケイ素を用いたが、場合によっては石英ガラスや YSZ（いずれも 25×25×1mm³）を用いた。電流および電圧端子として薄膜表面に白金ペースト［エヌ·イー ケムキャット製，U-3401］を塗布して、130℃ で 10 分間乾燥［タバイ製 LC-110 型］させたのち、大気開放の管状炉［いすず製 型式不明］中で〔室温 → 1100℃，15 分間保持 → 室温〕のプログラムに従って焼成した。白金リード線を結線した後試料を管状炉中央部にセットし、30cm³min⁻¹ の空気を流しながら昇温した。所定の温度に達して、デジタルボルトメーター［アドバンテスト製 TR 6845 型］に表示される電流値と電圧端子間の電圧降下値が安定したら、それらの値を記録した。測定温度は室温～1150℃ とし、電流値・電圧降下値はともに極性を変えて得られた値の平均をとった。

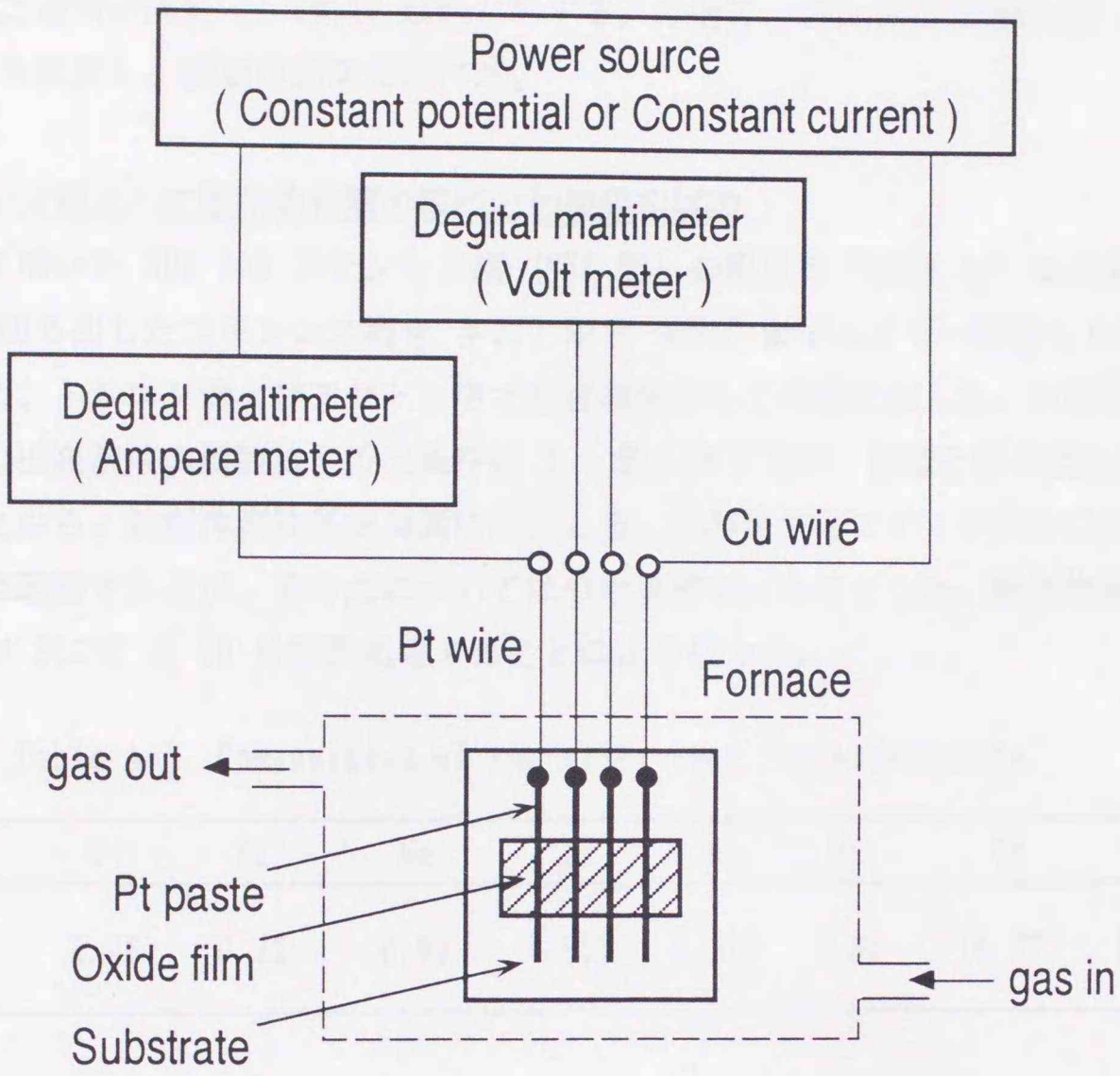



Fig.4-3 Schematic diagram of the experimental set-up for measurement of electrical conductivity.
*Atmosphere : 30cm$^3$ min$^{-1}$ - air, Temperature : r.t. - 1150 °C.*

薄膜の抵抗が極めて大きい（5MΩ 以上）場合には、端子間にかかる電圧が非常に大きくなって試料自体が発熱する恐れがあるので、そのような場合には自作の 40V 定電圧直流電源を用い、薄膜の抵抗が 5MΩ 以下の場合には定電流電源［メトロニクス製 691A 型, 1μA～100mA］を用いた。導電率の算出の際に必要な薄膜の厚さは、SEM による断面観察の結果から概算した。なお、導電率測定用の試料として［前駆体膜析出 → 熱処理］の操作を 1 回行った通常の試料（1 cycle 試料と称する）の他に、これを 3 回繰り返した試料（3 cycle）を調製し、積層の効果を調べた。

## 2.4 ステンレス鋼上への酸化物薄膜の形成と加速酸化試験

基板として用いた SUS 304 ステンレス鋼［NKK 製］の組成を Table 4-1 に示す。20×10×1mm³ に切り出したステンレス鋼を #220 から #500 までエメリー研磨した後さらに四つ角を丸め、トルエンおよびアセトン中で超音波脱脂して実験に供した。前駆体膜の調製に際しての出発溶液の調製法や析出条件は 2.1 節に準ずるが、耐酸化性皮膜としての試験を行うことから、前駆体膜は基板両面に形成した。本実験法ではエッジ部分に皮膜を形成することは困難であるが、その点についてはやむを得ないものとした。酸化物薄膜への転換は窒素中 800℃ で 30 分間熱処理することにより行った。

Table 4-1 Composition of the alloy used for experiments.

| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SUS 304 | 0.06 | 0.62 | 0.99 | 0.027 | 0.011 | 8.32 | 18.37 | bal. |

加速酸化試験の装置概略図を Fig. 4-4 に示す。試料を石英製上皿に載せて石英反応管内に吊るし、赤外イメージ炉［真空理工製 RHL-E410P 型］を用いて室温から 1000℃ まで 200Kmin$^{-1}$ で昇温、その後等温保持した。雰囲気のガスとして、200cm$^3$min$^{-1}$ の純空気を 60.5℃ に保った蒸留水に通してその水蒸気分圧 $pH_2O$ を 0.20atm に調整したものを反応管内に導入した。試料近傍にセットした熱電対の温度が 1000℃ に達した点を酸化時間 $t_{ox}$=0 とし、質量変化 ΔW を電子天秤［Chyo 製 JP-160 型］を用いて連続的に測定した。ΔW が 10gm$^{-2}$ を越えたところで測定を打ち切り、試験前後の試料について XRD 測定を行うとともに、表面の様子を肉眼および SEM により観察した。

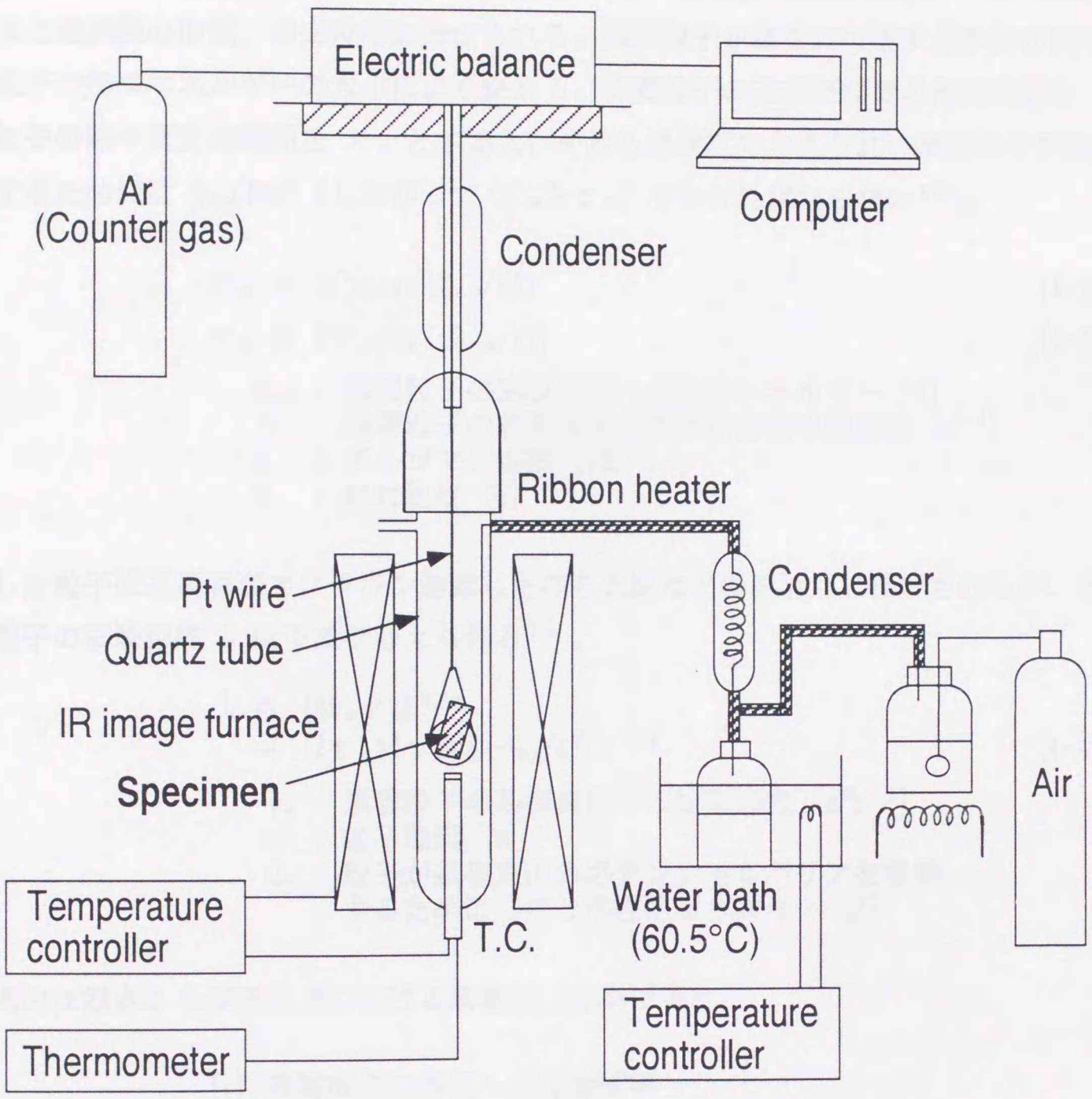



Fig.4-4 Schematic diagram of experimental set up for oxidation test.
*Heating rate : 200K $min^{-1}$, Atmosphere : 20% $H_2O$ - air, 200$cm^3$ $min^{-1}$, Temperature : 1000°C.*

## 3. 結果および考察

### 3.1 前駆体膜の形成における諸因子の影響

一般に、薄膜の形成過程は［1］核形成、［2］核の凝集と島状構造の発生、［3］島状構造の成長と連続膜の形成、の三段階に分けられる。蒸着粒子が基板に付着するか否かはその蒸着粒子の持つエネルギーの大小により決まる。蒸着粒子の基板表面での滞留時間を $\tau_s$、蒸着粒子の熱平衡到達時間を $\tau_e$ とすると、それらは次式で与えられ、蒸着粒子が基板に付着するためには $Q_{ad} \gg kT$（したがって $\tau_s \gg \tau_e$）でなければならない[13]。

$$\tau_s = 1/\nu \exp(Q_{ad}/kT) \qquad (4\text{-}2)$$

$$\tau_e \fallingdotseq 2\tau_s \exp(-Q_{ad}/kT) \qquad (4\text{-}3)$$

$Q_{ad}$ ： 蒸着粒子の基板表面への吸着エネルギー［J］
$\nu$ ： 蒸着粒子の基板表面に垂直な方向の振動数［$s^{-1}$］
k ： ボルツマン定数［$JK^{-1}$］
T ： 絶対温度［K］

蒸着した粒子は基板表面でブラウン運動したのち欠陥などの吸着点に捕捉されるが、その際の粒子の移動距離 L は下式で与えられる[14]。

$$L = (2D_s\tau_s)^{1/2}$$
$$= \{2\tau_s a^2 \nu \exp(-Q_d/kT)\}^{1/2} \qquad (4\text{-}4)$$

$D_s$ ： 蒸着粒子の基板表面での拡散係数［$m^2s^{-1}$］
a ： 粒子間隔［m］
$Q_d$ ： 粒子が基板表面のポテンシャルバリアを移動するために必要な活性化エネルギー［J］

微視的な観点から薄膜形成における蒸着因子を挙げると

［1］蒸着粒子の基板への付着確率

［2］基板表面の核密度

［3］蒸着粒子の基板表面での移動度

などが考えられ、核密度が大きいほど、また粒子の移動度が大きいほど連続膜の形成が容易になると言える。核密度は基板の帯電、欠陥構造の導入などにより増加し、また、粒子の移動度は基板を加熱したり基板表面を平滑化して移動の活性化エネルギーを減少させることによって大きくすることができる。一般にスプレーパイロリシスは低温 CVD の一種と見なされ、大部分のミストは気体状態で基板と接触すると考えられている[15]。このように蒸着粒子の持つエネルギーが大きい場合には［1］の付着確率が最も重要な因子となっていると考えられ、基板温度や出発溶液の濃度、ミストの生成速度などの析出条件が膜の生成

挙動に与える影響（後述）は、これらの蒸着因子と関連づけることによって理解することができる。

一方、このようなミクロな因子のほかに、マクロな因子もまた膜の形成に大きな影響を及ぼす。そのような因子としては、例えばガラス管の内径やノズルの形状、ノズルと基板との距離といった工学的な因子が挙げられ、実際に均質な膜を再現性良く形成するためには最適配置条件を確定することが必須である。中でも最も重要なのは、明らかにノズルと基板との相対的な位置関係であり、このことは基板上を通過するミストの量と速度を適切に保つ必要があるということを意味している。

## 3.2 La-Cr 系前駆体膜のキャラクタリゼーション

まず La-Cr 系前駆体膜の組成式を推定することを目的として行った TG-DTA 測定の結果を Fig.4-5 に示す。試料は、400℃ に加熱した石英ガラス基板上に 60 分間析出させた前駆体膜をスパチュラで擦り落として得た。質量減少率から前駆体膜の式量を概算すると 340 前後となり、組成式は $La(NO_3)(CrO_4)\ 1.5H_2O$ [式量 344] と推定された。600℃ 付近にみられる TG 曲線のプラトーは $LaCrO_4$ 単一相の生成に対応すると思われる。DTA 曲線に見られる 50℃ 付近の吸熱反応は脱水、430℃ および 500℃ 付近の吸熱は硝酸基の分解、710℃ 付近の吸熱（クニック）は $LaCrO_4$ からの脱酸素・相転移によるものと考えられる。250℃ 付近に見られる発熱ピークについては不明である。

Fig.4-6 は同試料の IR スペクトルである。3600～3200$cm^{-1}$ に水分子の O-H 伸縮振動による吸収が、1640$cm^{-1}$ 付近に同じく水の H-O-H の変角振動による吸収が認められる。これらは希釈剤として用いた KBr に由来すると思われる。1490$cm^{-1}$ および 1350$cm^{-1}$ には $NO_3^-$ イオン、900$cm^{-1}$ には $CrO_4^{2-}$ イオンによる吸収がそれぞれ見られることから、上記の組成式が裏付けられる。また、付着水を 1.5 分子としたときの窒素含有率は 4.1% と計算されるのに対し、元素分析による測定値は 3.1% でありほぼ一致していた。

## 3.3 前駆体膜の形成条件の影響

### 3.3.1 溶液濃度の影響

まず Fig.4-7 に、前駆体膜の単位面積あたりに含まれるランタンイオンの量 $[La]_f$ およびミストの生成速度 $V_{mist}$ に及ぼす出発溶液の濃度（ランタンイオンの濃度 $[La]_s$ で表す）の影響を示す。溶液濃度の増加とともに膜中に取り込まれるランタンイオンの量は増加するが、およそ 0.10M 以上で頭打ちとなる。一方、ミストの生成速度は溶液濃度とともに減少し、その傾向は特に 0.15M 以上で顕著となる。これらより、前駆体膜中の金属イオン量が溶液濃度に対して頭打ち傾向を示すのはミストの生成速度が濃度とともに減少するためと考えられる。ミストの生成速度は溶液固有の性質（粘度、密度）の他、水位およ

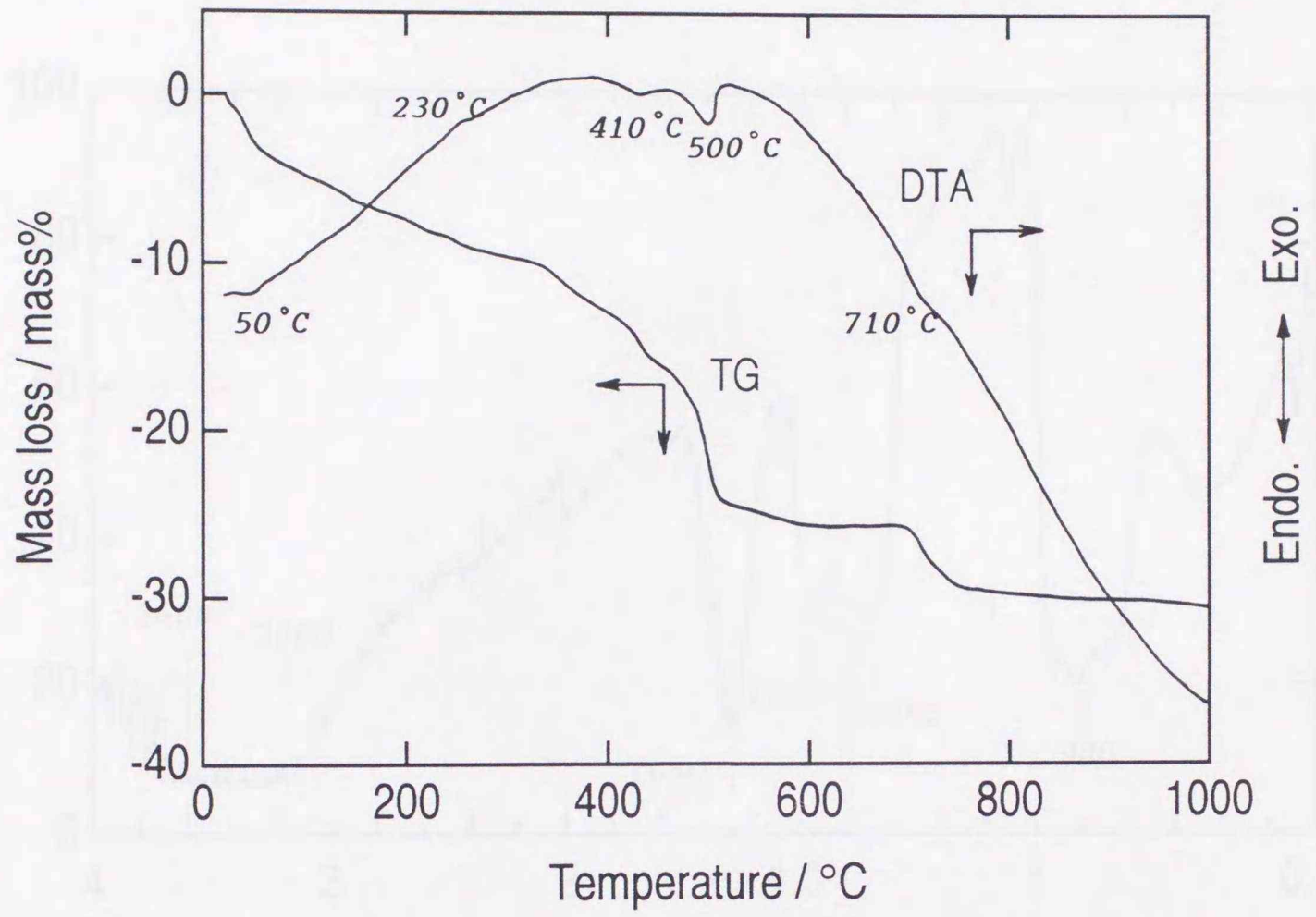



Fig.4-5 TG-DTA curve of La-Cr precursor film stripped from $SiO_2$ substrate.

*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 130cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 400°C, $t_d$ : 60min.*
*Measurement ; Sample mass : 3.42mg, Reference : $Al_2O_3$,*
*Heating rate : 10K min$^{-1}$,*
*Atmosphere : 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

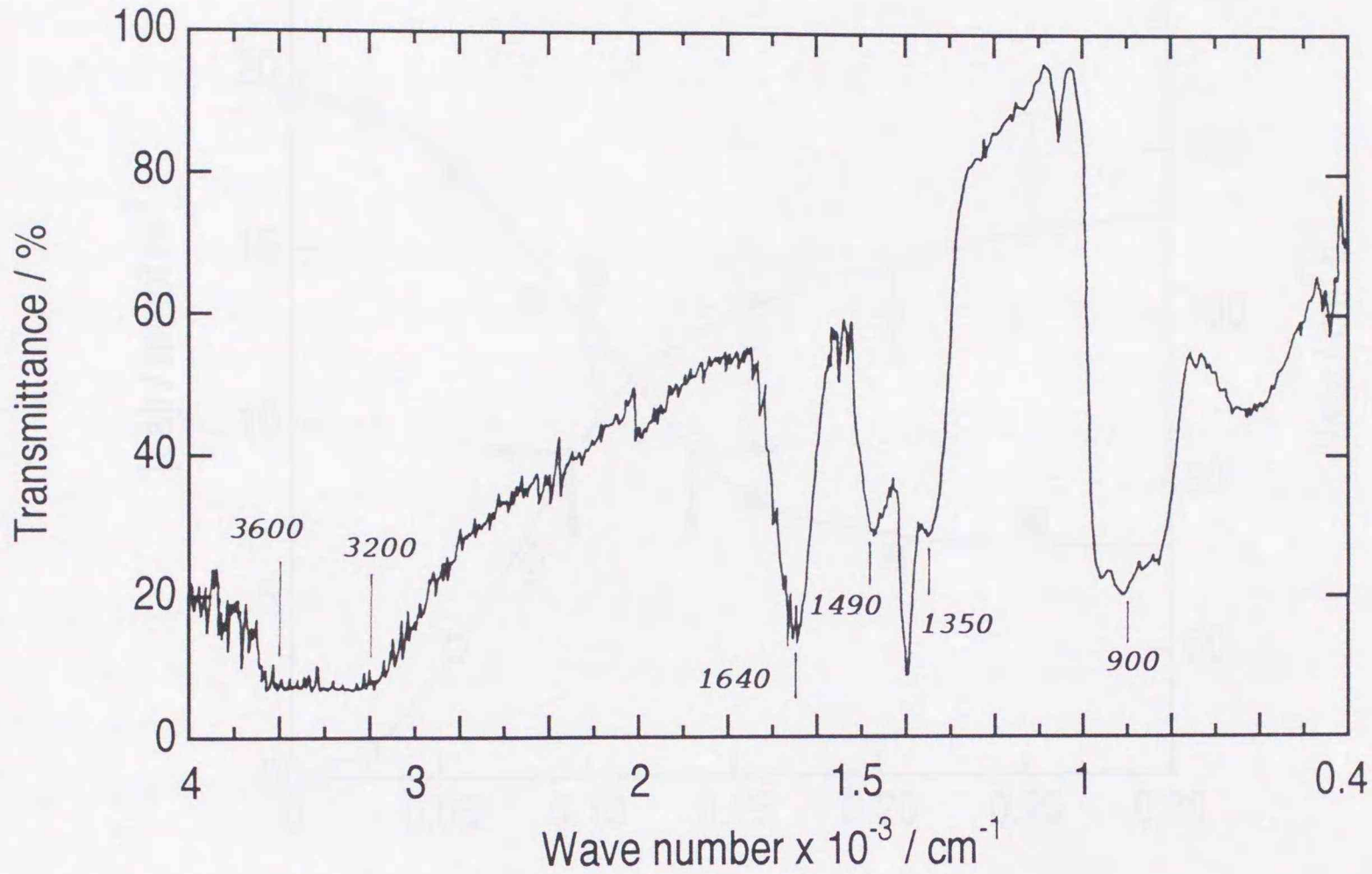



Fig.4-6 Infrared spectrum of La-Cr precursor film stripped from $SiO_2$ substrate.

*[La]s : 0.10M, Vmist : 130cm$^3$ h$^{-1}$, Ts : 400°C, td : 60min.*

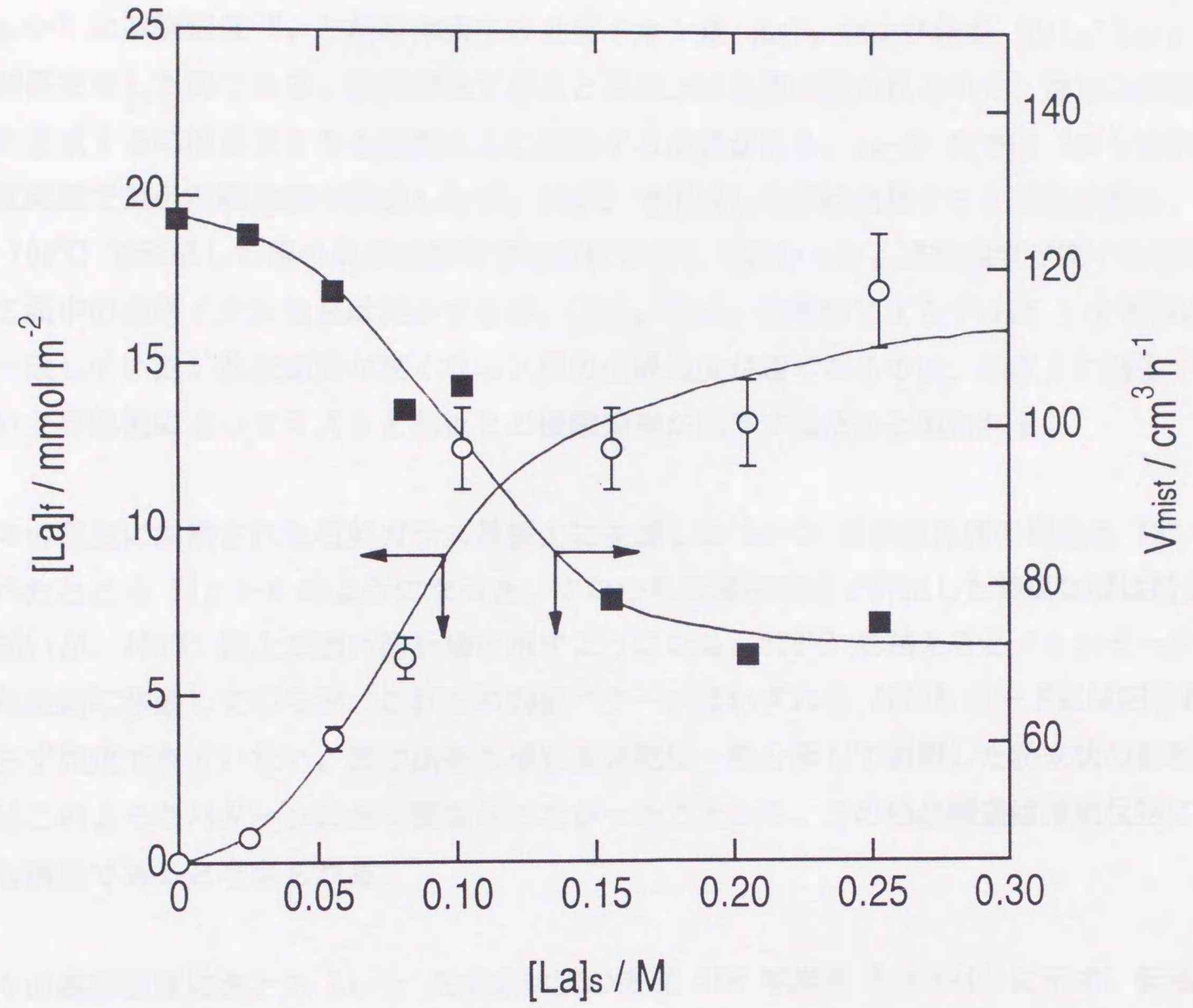



Fig.4-7 Effects of solution concentration, $[La]_s$, on metal amount in the precursor film, $[La]_f$, and generation rate of mist, $V_{mist}$.

*$T_s$ : 300°C, $t_d$ : 60min, Substrate : $SiO_2$.*

び液温にも依存するが、本実験では溶液の水位は一定に保たれており（Fig.4-1）、また液温の変化もわずかであったので、ミスト化速度の頭打ち傾向は主に液性の変化に起因すると考えられる。以後、前駆体膜調製における溶液濃度は 0.10M 前後とした。

### 3.3.2 基板温度の影響

Fig.4-8 は基板温度 $T_s$ と前駆体膜中の金属イオン量 $[La]_f$ および組成 $[Cr]_f/[La]_f$ との関係を示した図である。温度が低すぎると基板上は液膜に覆われるので、適当な前駆体膜を形成するには基板をある温度以上に加熱する必要がある。La-Cr 系では 300～700℃ の温度範囲で黄色前駆体膜が形成したが、300℃ で形成した膜は放置すると双晶が現れ、また 700℃ で形成した膜の表面は粉状で密着性が著しく低かった。基板温度が高くなるにつれて膜中の金属イオン含量は減少するが、$[Cr]_f/[La]_f$ は温度によらずほぼ 1 で溶液組成と一致していた。基板温度が高くなると膜の生成速度が遅くなるのは、基板上に発生する強い上昇気流によってミストと基板との接触効率が低下するためと思われる。

種々の温度に加熱された石英ガラス基板上に生成した La-Cr 系前駆体膜の構造を XRD で調べたところ Fig.4-9 のようになった。すなわち低基板温度で析出した前駆体膜は結晶性が低いが、400℃ 以上で強い回折線を示すようになる。600℃ を越えるとメインピークが低角度側に移動しているが、これらの回折パターンはいずれも JCPDS カードには記されておらず同定できていない。同じ出発溶液を蒸発乾固・熱分解して調製した粉末状の前駆体にはこのようなパターンは全く観察されなかったことから、この結晶構造は薄膜状態に特有な構造であると考えられる。

種々の基板温度における La-Cr 系前駆体膜の表面 SEM 写真を Fig.4-10 に示す。低温度では連続膜が生成しているが、温度の上昇とともにその表面には、直径 5～10$\mu$m 程度のミストの熱分解痕粒子が多数観察されるようになる。XRD で強い回折線が観察された 600℃ では、二酸化窒素や酸素などの脱ガスによって生じた多数の穴を持つ微細粒子が島を形成しており、それらの間から下地の石英ガラス表面が見える。このことは、Fig.4-9 で観察された強い回折パターンは連続的な薄膜状態に特有なものではなく、前駆体膜表面に存在するミストの分解痕粒子に起因していることを示唆している。

これらの SEM 観察の結果から、前駆体膜の形態は基板温度に強く依存し、ある適当な温度以上ではミストと基板との接触効率が低下するとともに、ミスト粒子が直ちに熱分解してブラウン運動による二次元的な膜成長が進まないことがわかる。

以上の結果から、La-Cr 系前駆体の形成における最適基板温度はおよそ 350～400℃ であると結論できる。

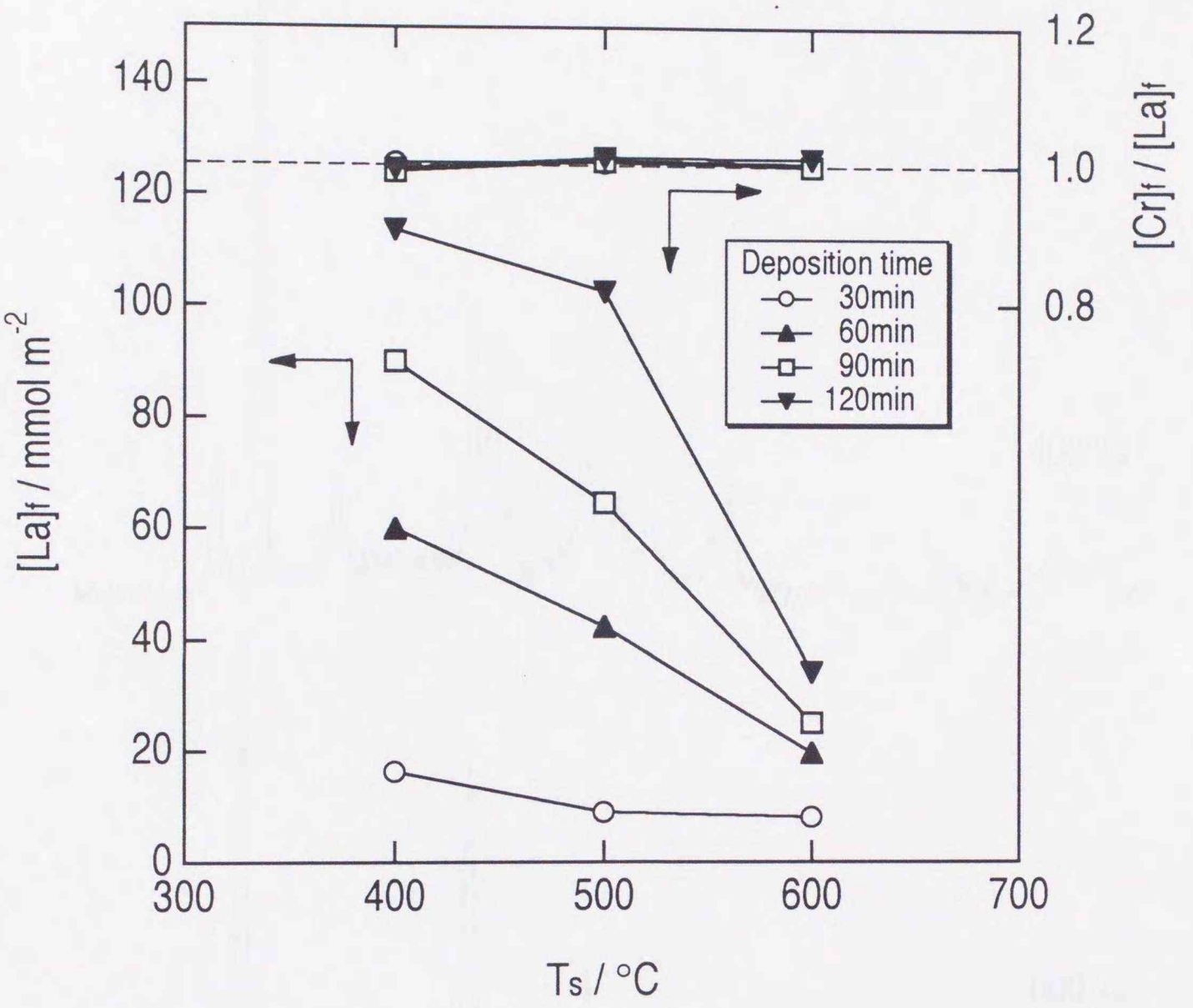



Fig.4-8 Effects of substrate temperature, $T_s$, on metal amount, $[La]_f$, and composition, $[Cr]_f / [La]_f$, of La-Cr precursor film.

*$[La]_s$ : 0.0775M, $V_{mist}$ : 150cm$^3$h$^{-1}$, Substrate : $SiO_2$.*

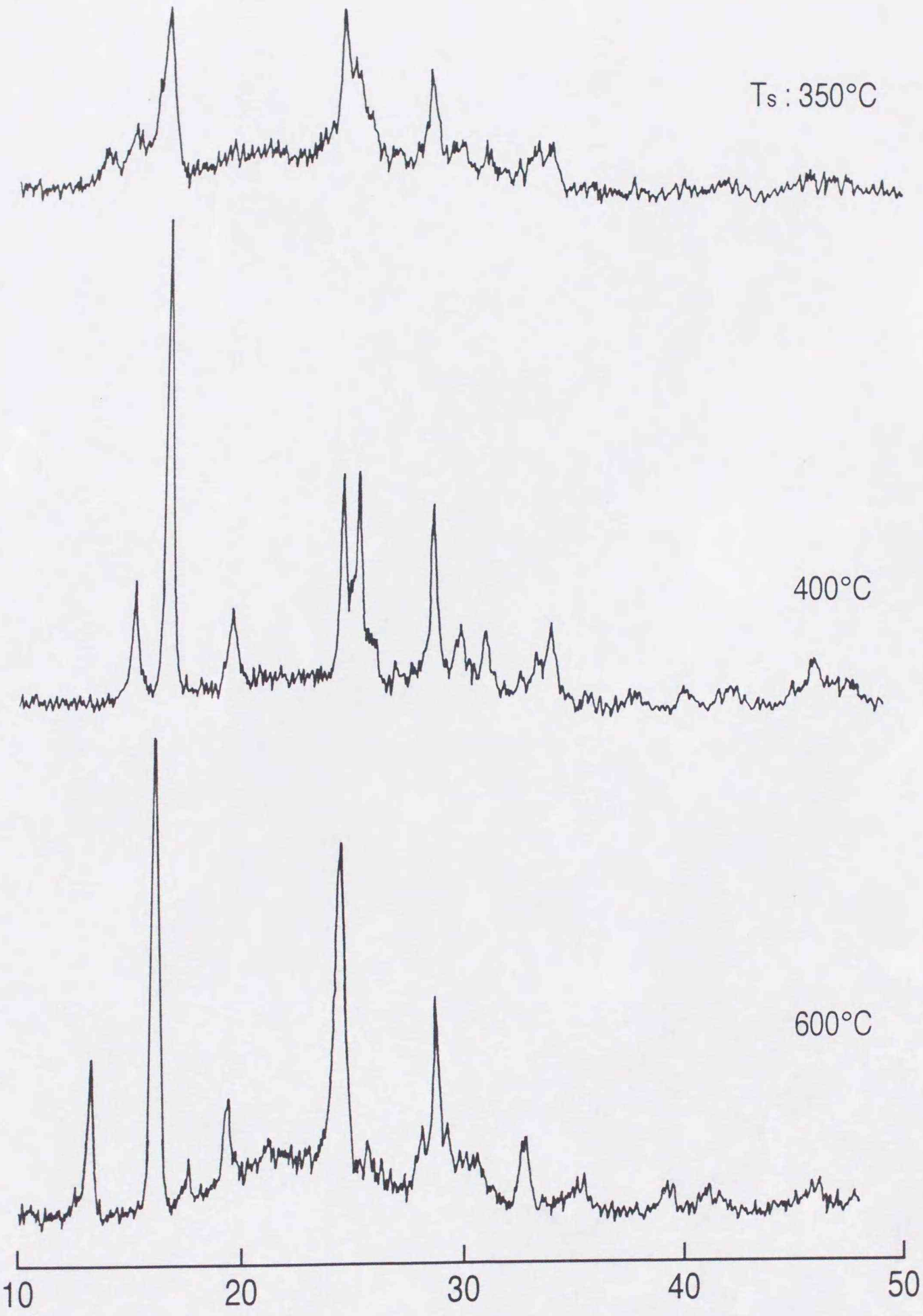



Fig.4-9 X-ray diffraction patterns of La-Cr precursor film deposited at different substrate temperature.

*$[La]_f$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100$cm^3$ $h^{-1}$, $t_d$ : 60min, Substrate : $SiO_2$.*

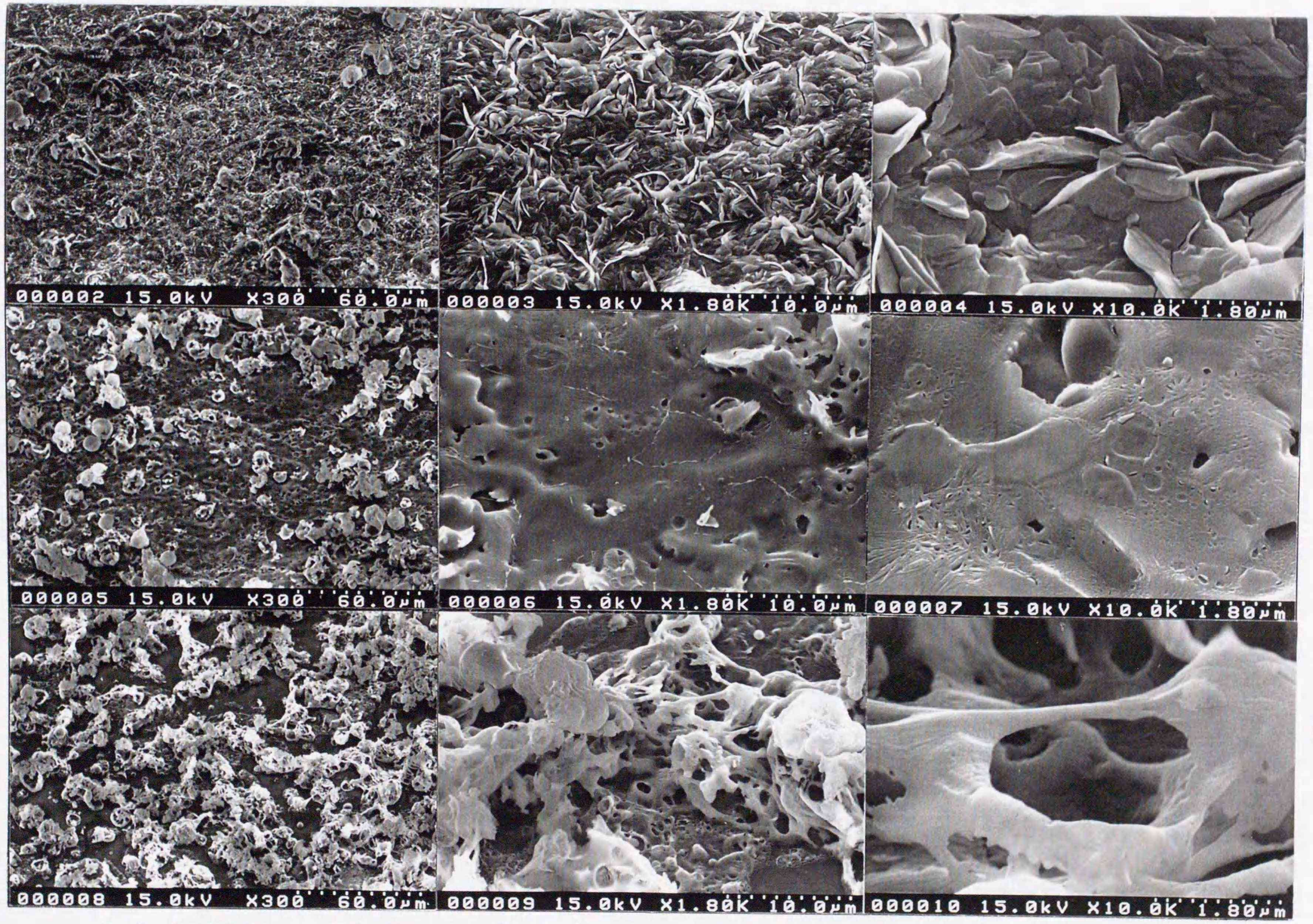



Fig.4-10 Scanning electron micrographs of La-Cr precursor film deposited at different substrate temperature.

*[La]s : 0.10M, Vmist : 100cm³ h⁻¹, td : 60min, Substrate : SiO2.*

### 3.3.3 析出時間の影響

Fig.4-11 は 前駆体膜の析出時間 $t_d$ と膜中の金属イオン量 $[La]_f$ および組成 $[Cr]_f/[La]_f$ との関係を示している。膜中の金属イオン含量は析出時間にほぼ比例して増加するが、La-Cr 系では $[La]_f$ が $100mmolm^{-2}$ を越えると膜の表面は粉末状となり密着性が低下した。析出時間によらず膜中の $[Cr]_f/[La]_f$ は測定誤差範囲内で 1 であった。

析出時間を変えて形成した La-Cr 系前駆体膜の XRD パターンおよび SEM 写真を Fig.4-12 および 4-13 に示す。いずれの図においても、(a) は基板温度 $T_s$ が 350℃ のときの結果で、(b) は 400℃ の結果を示している。回折ピークの位置は析出時間によりほとんど変化しないが、その強度は $t_d$=60 分までは増加、それ以降は減少する傾向を示した。析出量は時間とともに単調に増加していることから（Fig.4-11）、60 分以降の回折強度の減少は前駆体膜の成長がトポタクティックでないことを示唆していると思われる。

析出時間による前駆体膜の形態の変化は基板温度によってもかなり様子が異なるが、(a)、(b) に共通して言えることは、時間が長くなると板状の結晶が現れ表面の凹凸の度合いが大きくなる傾向がある。また、低倍率（300 倍）の写真によると、膜表面に存在するミストの熱分解痕粒子は $t_d$=60 分のときその数が最も多くなっており、これが XRD の回折強度に反映されていると思われる。

$[M]_f < 100mmolm^{-2}$ という観点から、以後特に断りのない場合析出時間 $t_d$ は 60 分とした。La-Cr 系前駆体膜の成長速度は溶液濃度 $[La]_s$ や基板温度 $T_s$、ミストの生成速度 $V_{mist}$ によって変化するが、SEM による断面観察の結果から $[La]_s$=0.10M、$V_{mist}=100cm^3h^{-1}$、$T_s$=350℃ の典型的な条件下ではおよそ $3\mu mh^{-1}$ であることがわかった。

### 3.3.4 基板の影響

異なる種類の基板上に形成した La-Cr 前駆体膜について、XRD 回折パターンと表面の SEM 写真を Fig.4-14 および 4-15 に示す。前記と同様、(a) は基板温度 $T_s$ を 350℃ としたときの結果で、(b) は 400℃ の結果である。YSZ、窒化珪素、アルミナ、いずれも多結晶性で、XRD には基板からの強い回折線が観察される。同一条件で析出させたにも関わらず、基板種によって前駆体膜の回折パターンおよび強度は大きく異なっている。また、SEM 観察によれば、$T_s$=400℃ の場合に比べて 350℃ の方が基板種による影響を強く受けている。

このような基板種による前駆体膜の構造および形態の違いは、基板が異なると蒸着粒子の吸着エネルギーや核密度が異なること、平滑さや熱伝導性の違いによって表面における粒子の移動度が異なること、などによると考えられる。

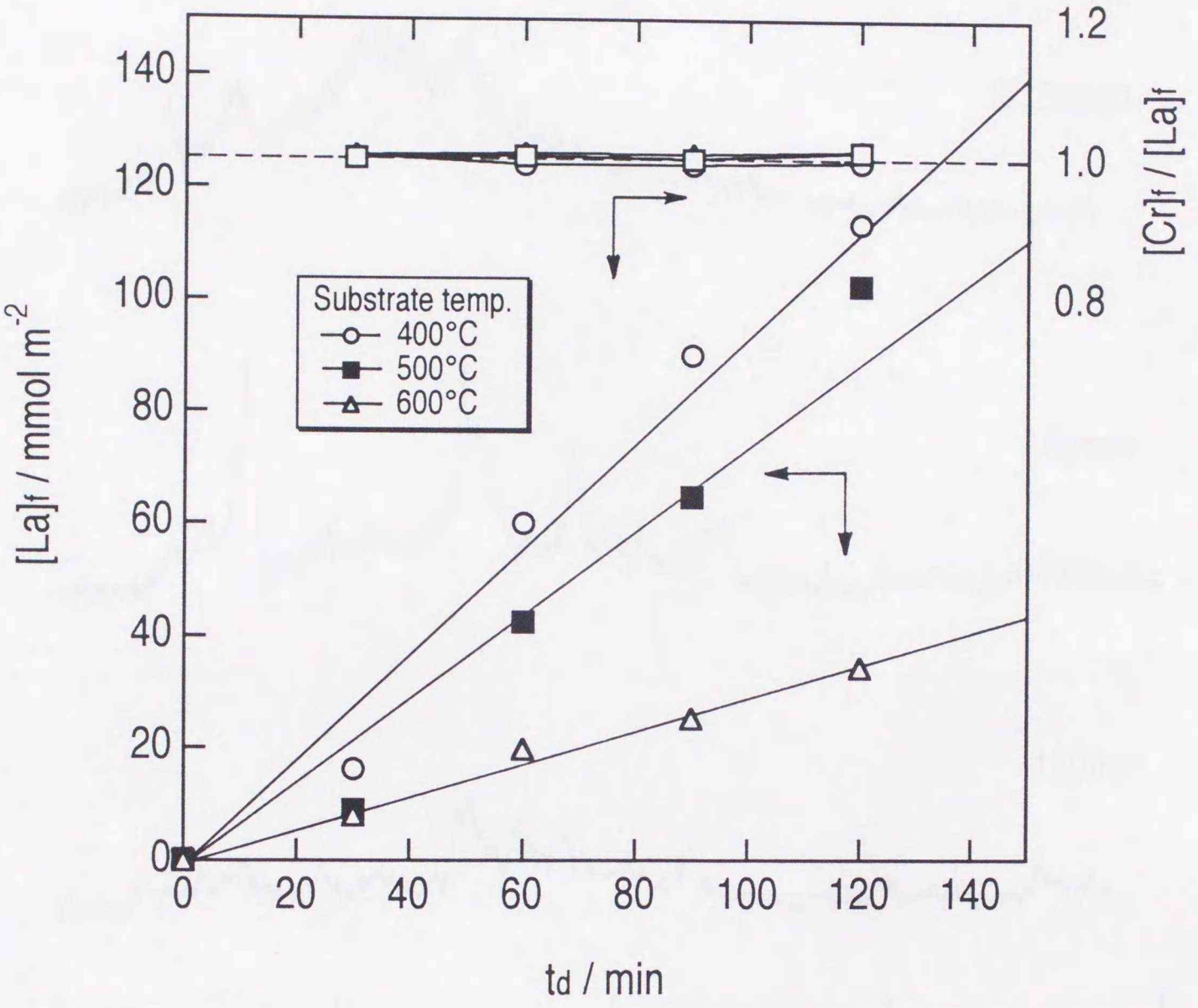



Fig.4-11 Effects of deposition time, $t_d$, on metal amount, $[La]_f$, and composition, $[Cr]_f$ / $[La]_f$, of La-Cr precursor film.

*$[La]_s$ : 0.0775M, $V_{mist}$ : 150cm$^3$ h$^{-1}$, Substrate : $SiO_2$.*

(a) $T_S = 350°C$

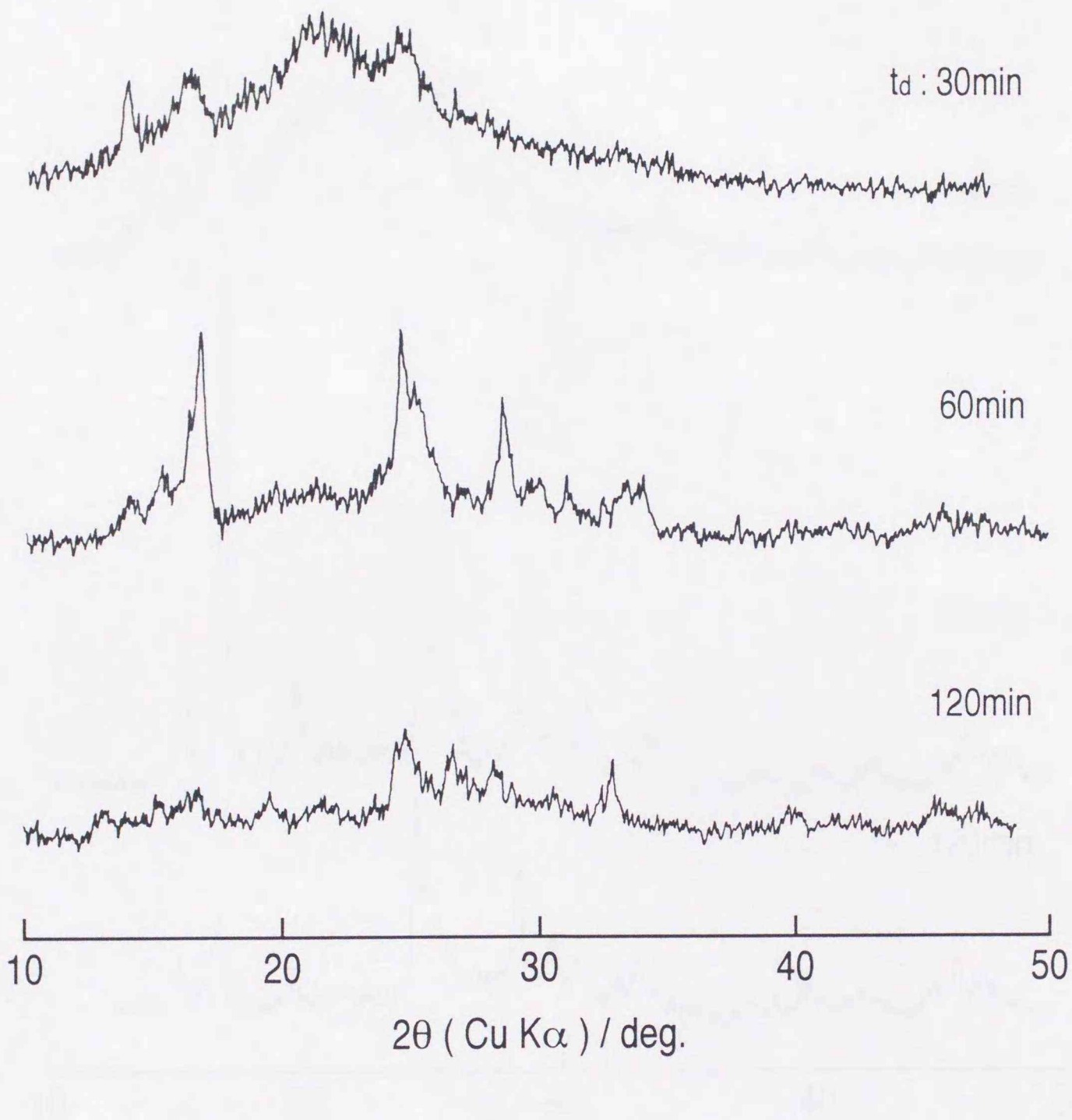



Fig.4-12 (a) X-ray diffraction patterns of La-Cr precursor film deposited for different deposition time at 350°C.

*$[La]_S$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100$cm^3h^{-1}$, Substrate : $SiO_2$.*

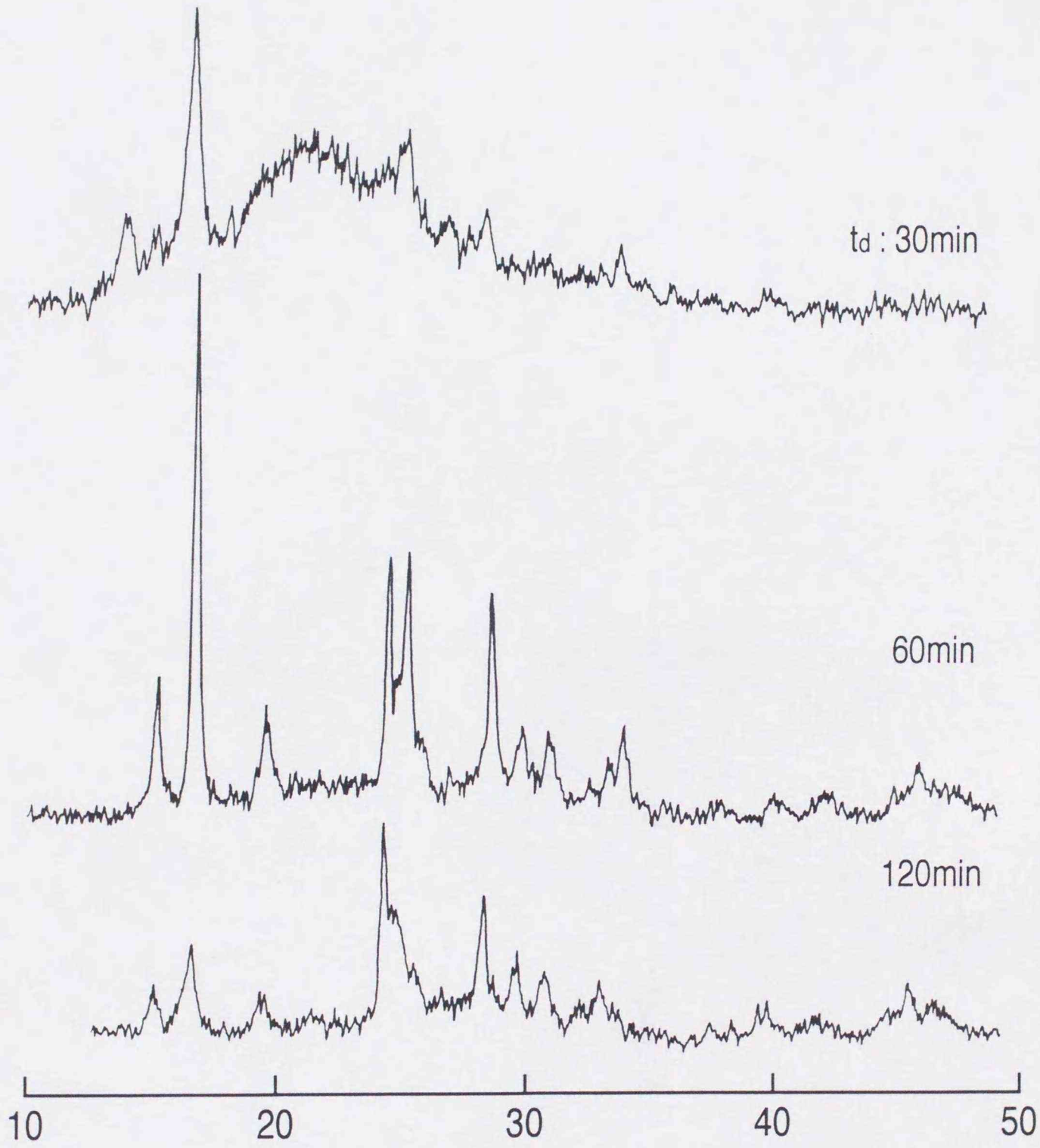



Fig.4-12 (b) X-ray diffraction patterns of La-Cr precursor film deposited for different deposition time at 400°C.

*[La]s : 0.10M, Vmist : 100cm$^3$h$^{-1}$, Substrate : SiO2.*

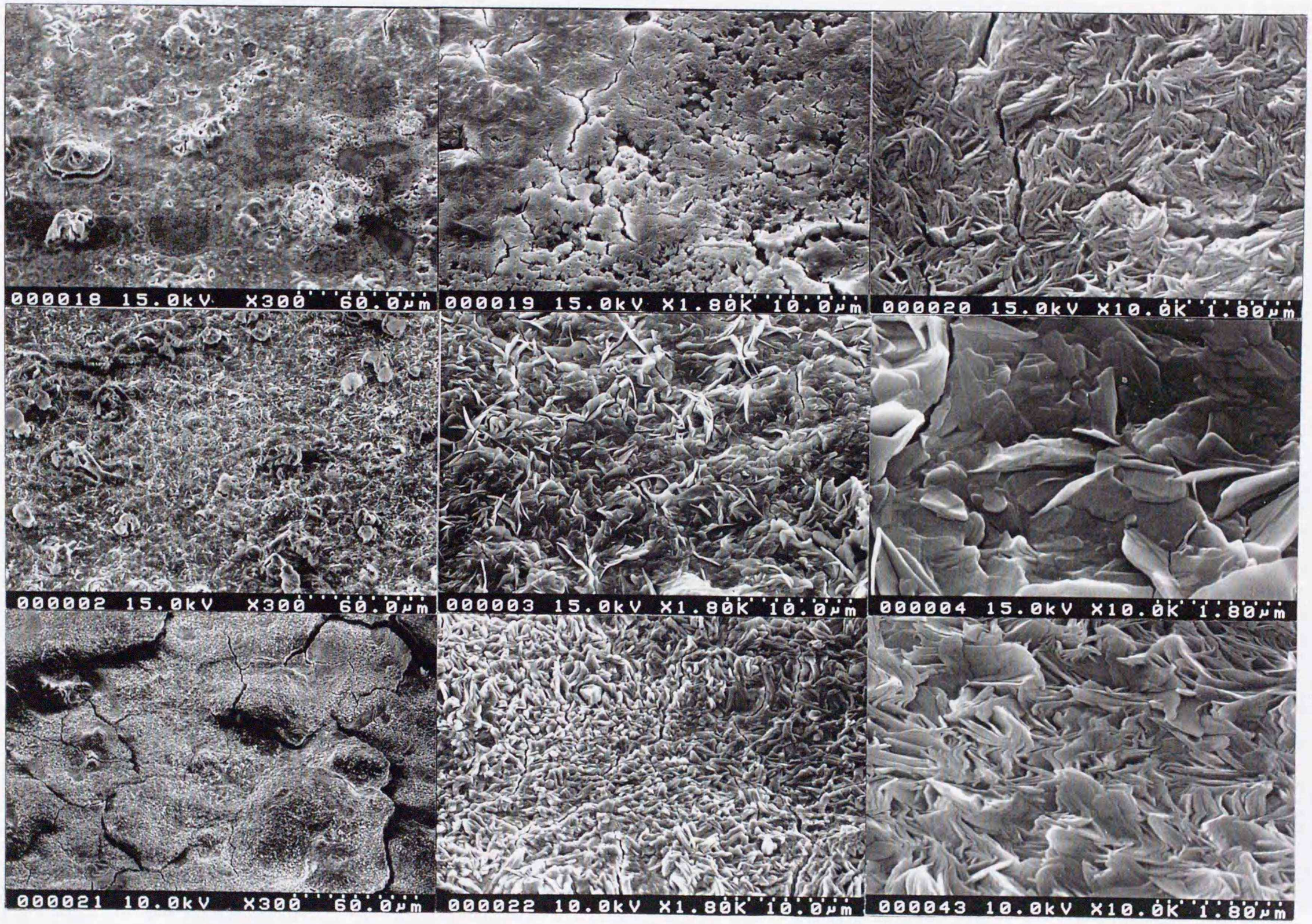



Fig.4-13 (a) Scanning electron micrographs of La-Cr precursor film deposited for different deposition time at 350°C.

*[La]s : 0.10M, Vmist : 100cm³ h⁻¹, Substrate : SiO2.*

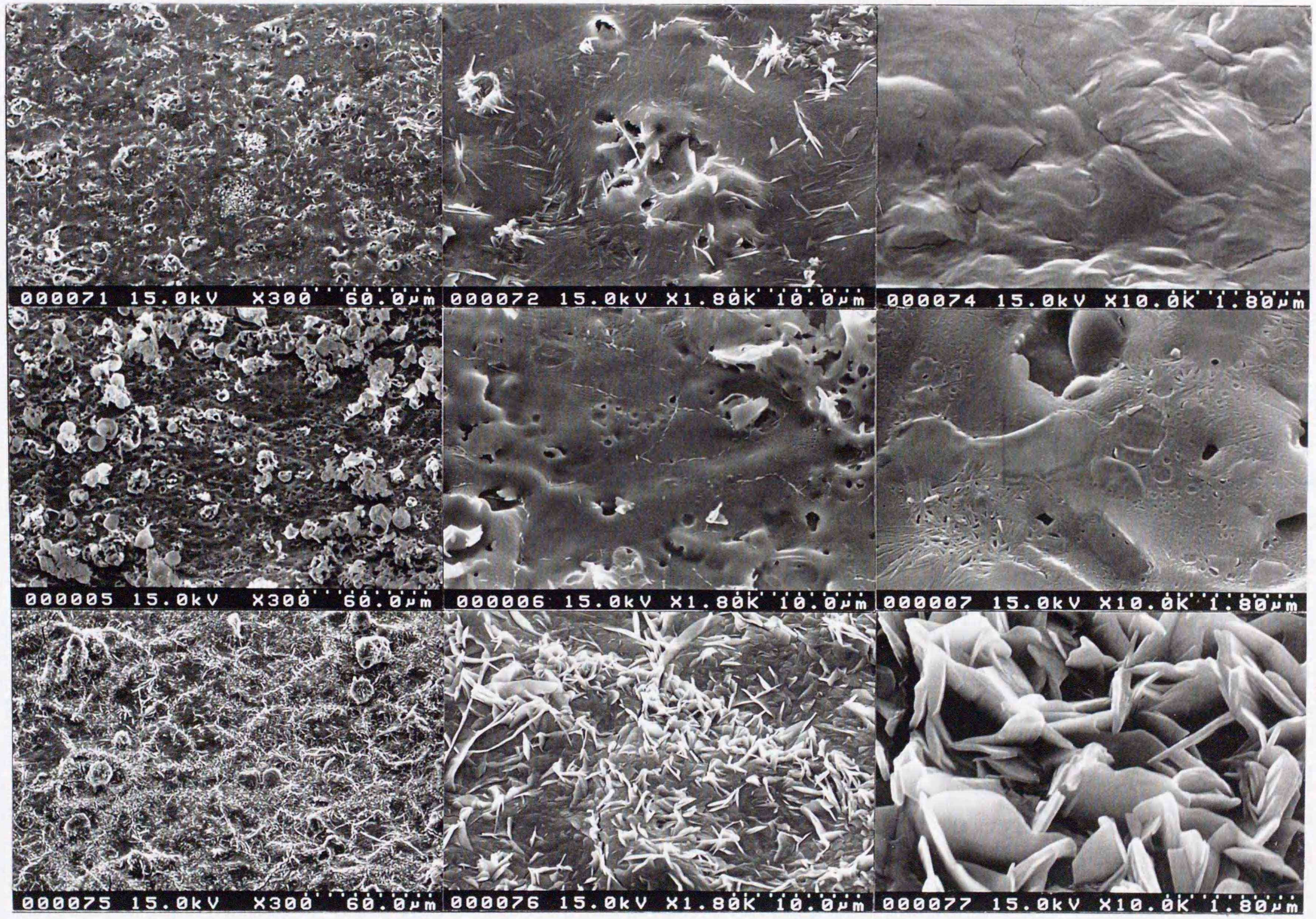



Fig.4-13 (b) Scanning electron micrographs of La-Cr precursor film deposited for different deposition time at 400°C.

*$[La]_S$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, Substrate : $SiO_2$.*

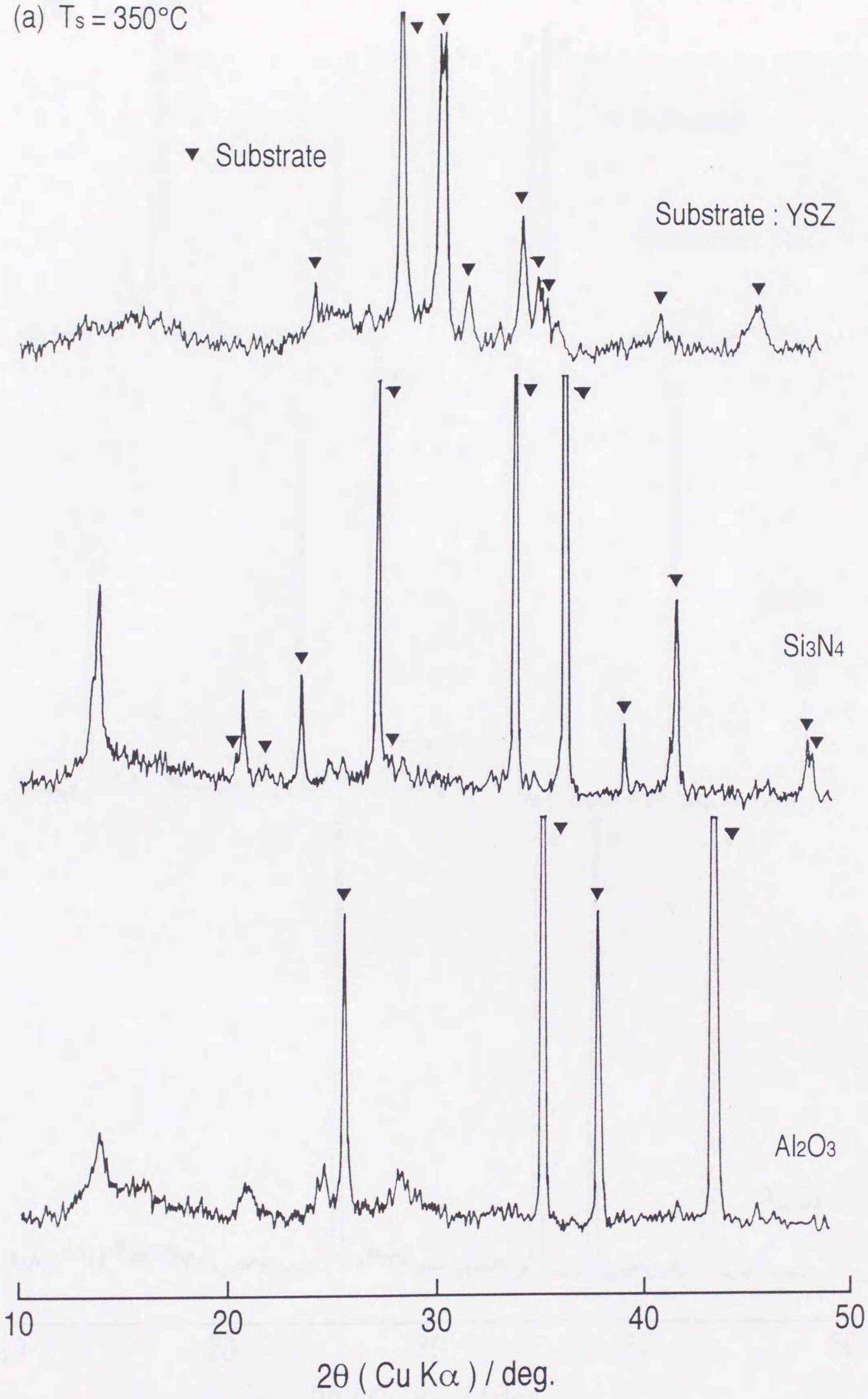



Fig.4-14 (a) X-ray diffraction patterns of La-Cr precursor film deposited on different substrate at 350°C.

*[La]s : 0.10M, Vmist : 100cm$^3$h$^{-1}$, td : 60min.*

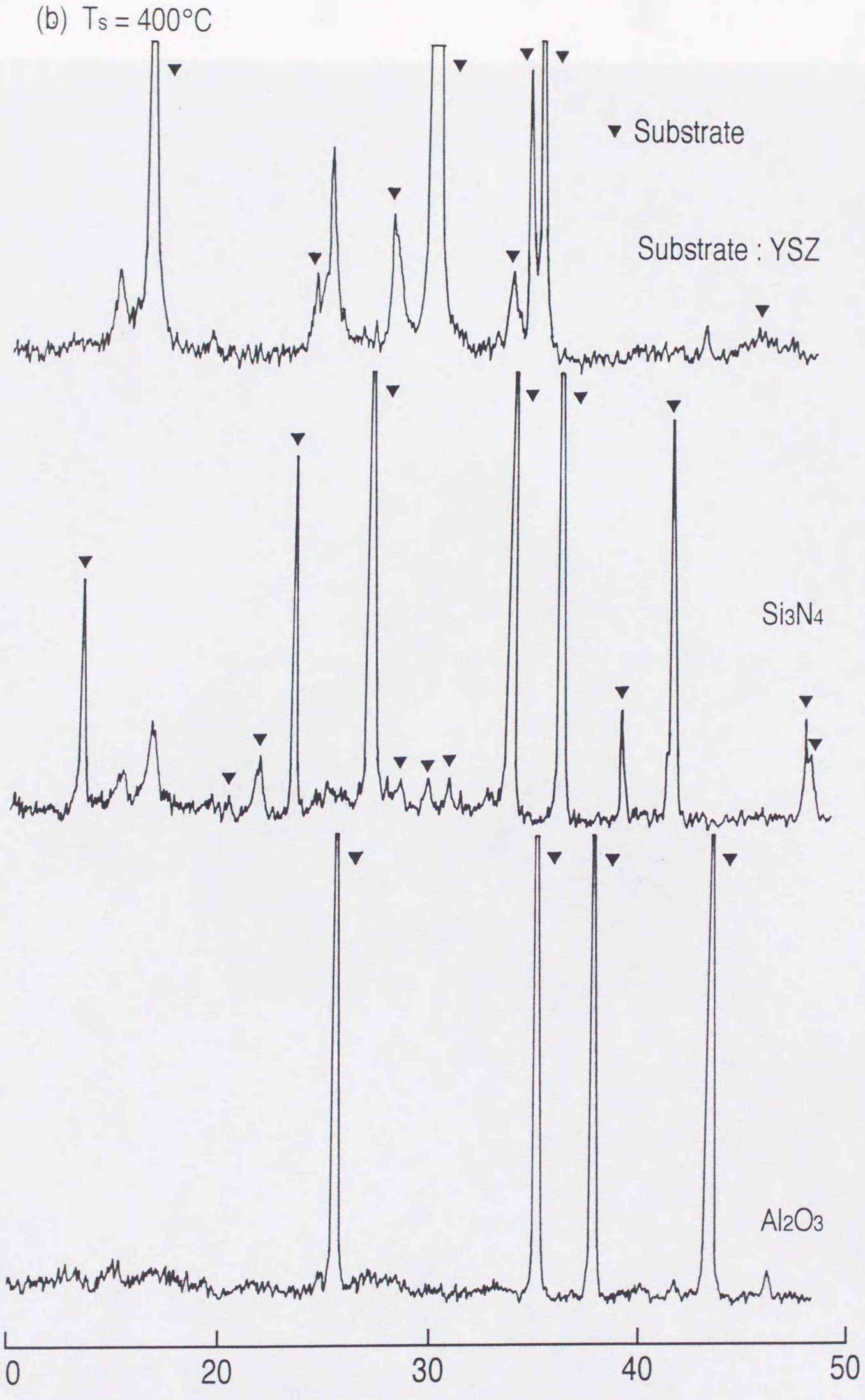



Fig.4-14 (b) X-ray diffraction patterns of La-Cr precursor film deposited on different substrate at 400°C.

*[La]s : 0.10M, Vmist : 100cm$^3$h$^{-1}$, td : 60min.*

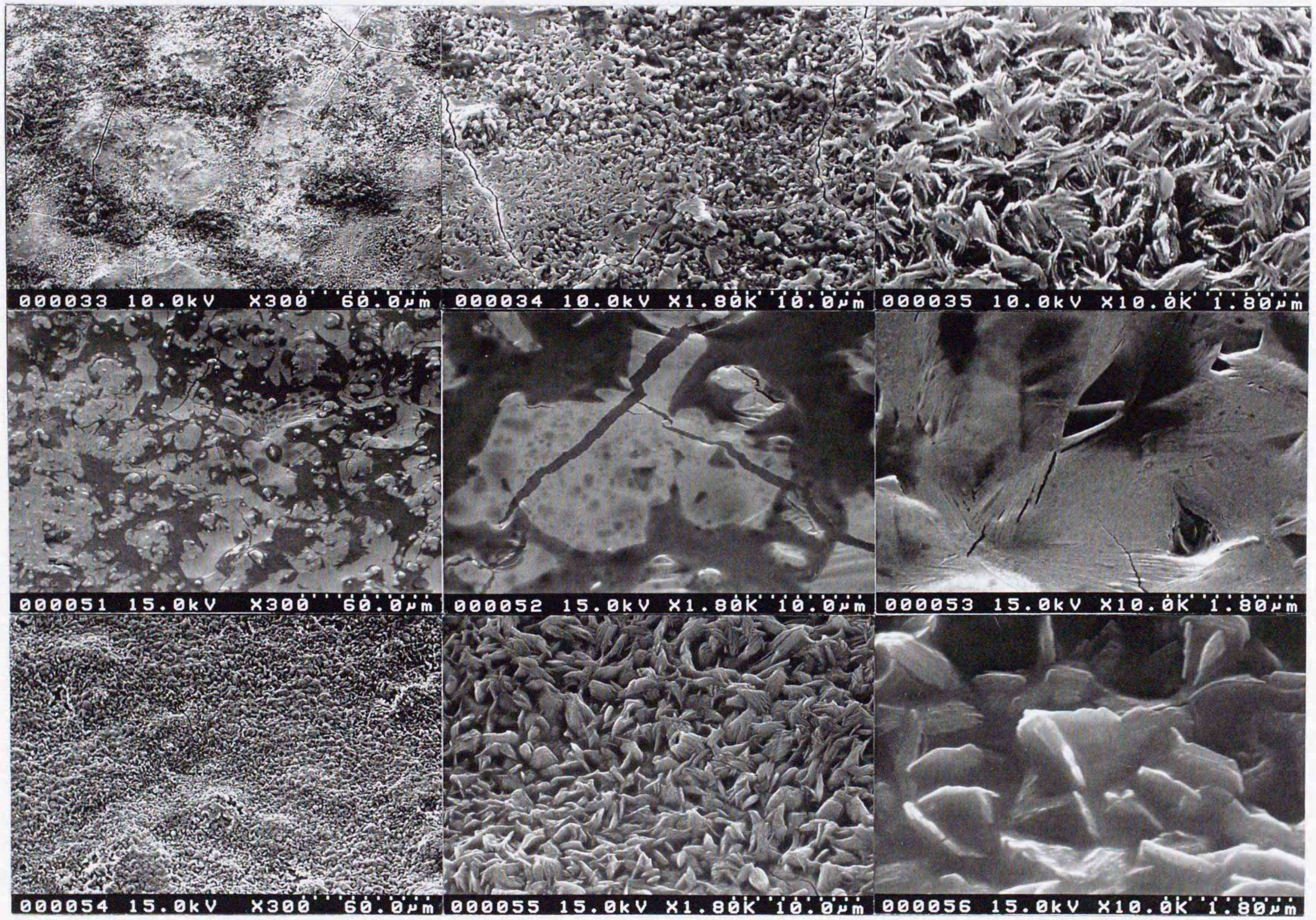



Fig.4-15 (a) Scanning electron micrographs of La-Cr precursor film deposited on different substrate at 350°C.

*$[La]_S$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $t_d$ : 60min.*

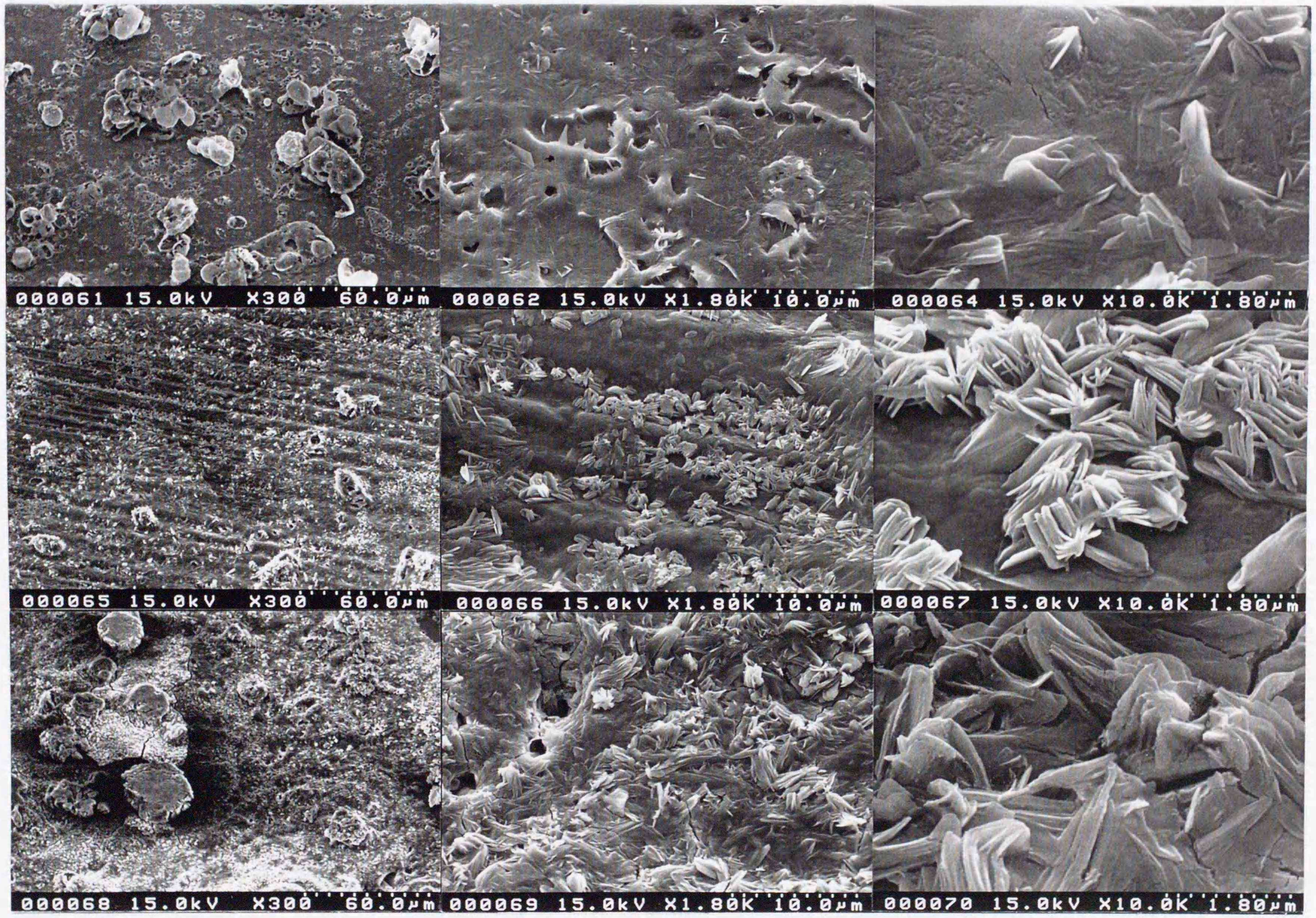



Fig.4-15 (b) Scanning electron micrographs of La-Cr precursor film deposited on different substrate at 400°C.

*$[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $t_d$ : 60min.*

### 3.3.5 置換による影響

Fig.4-16 は La-Sr-Cr-Mn 系前駆体膜（ストロンチウム置換量 20mol%，マンガン置換量 30mol%）における、基板温度 $T_s$ と膜中の A サイト金属イオン量 $[La]_f+[Sr]_f$ および各置換成分の置換量 $[Sr]_f/([La]_f+[Sr]_f)$、$[Mn]_f/([Cr]_f+[Mn]_f)$ との関係を示した図である[16]。250℃ の結果を除くと、La-Cr 系と同様、基板温度が高くなるにつれてイオン量が減少する傾向が見られる（(a)）。一方、前駆体膜の組成は基板温度に依らず一定で、溶液組成と分析誤差範囲内で一致していた（(b)）。

Fig.4-17 は同じ系について析出時間を変えたときの結果で、金属イオン量は析出時間にほぼ比例し（(a)）、その組成は時間に関わらず溶液の組成と一致していた（(b)）。この系では析出時間を長くしても膜の表面は粉末状にならず、密着性は良好であった。これらの結果から、四種の金属を含む複雑な系であっても溶液組成をコントロールすることによって、La-Cr 系と同様に置換型前駆体膜を容易に形成できることがわかった。

Fig.4-18 は La-Ca-Cr 系（カルシウム置換量 20mol%）および La-Cr-Mn 系前駆体膜（マンガン置換量 50mol%）の XRD パターンである。(a) は基板温度が 350℃、(b) は 400℃ の結果を示している。粉末状の前駆体の場合には、20% 程度のカルシウム置換を行っても前駆体の回折パターンやその強度にほとんど変化は見られず、また 50% のマンガン置換によっても、回折強度は低下するが大きなピークの消失や新たな出現は認められなかった（Fig.2-16）。しかし、Fig.4-18 の結果によると前駆体膜の XRD パターンは置換の有無によって大きく異なっており、薄膜の場合には元素の置換が構造に対してかなりセンシティブに作用すると言える。

これら置換型前駆体膜の表面 SEM 写真を非置換型と比較して Fig.4-19 に示す。写真より、前駆体膜の形態がカルシウムおよびマンガン置換の影響を強く受けることがわかる。50% マンガン置換を行った場合には板状や棒状の結晶は全く見られず、他の系に比べてその表面は平滑であった（倍率 10000 倍）。

## 3.4 酸化物薄膜のキャラクタリゼーション

非置換型および置換型の前駆体膜を熱処理して得られた酸化物薄膜について、XRD 測定を行った結果を Fig.4-20 に示す。いずれの場合においても、対応するペロブスカイト型複合酸化物薄膜が生成している。カルシウム置換型に見られる $2\theta=21.8°$ の回折ピークは再現性がなく、同定はできていない。

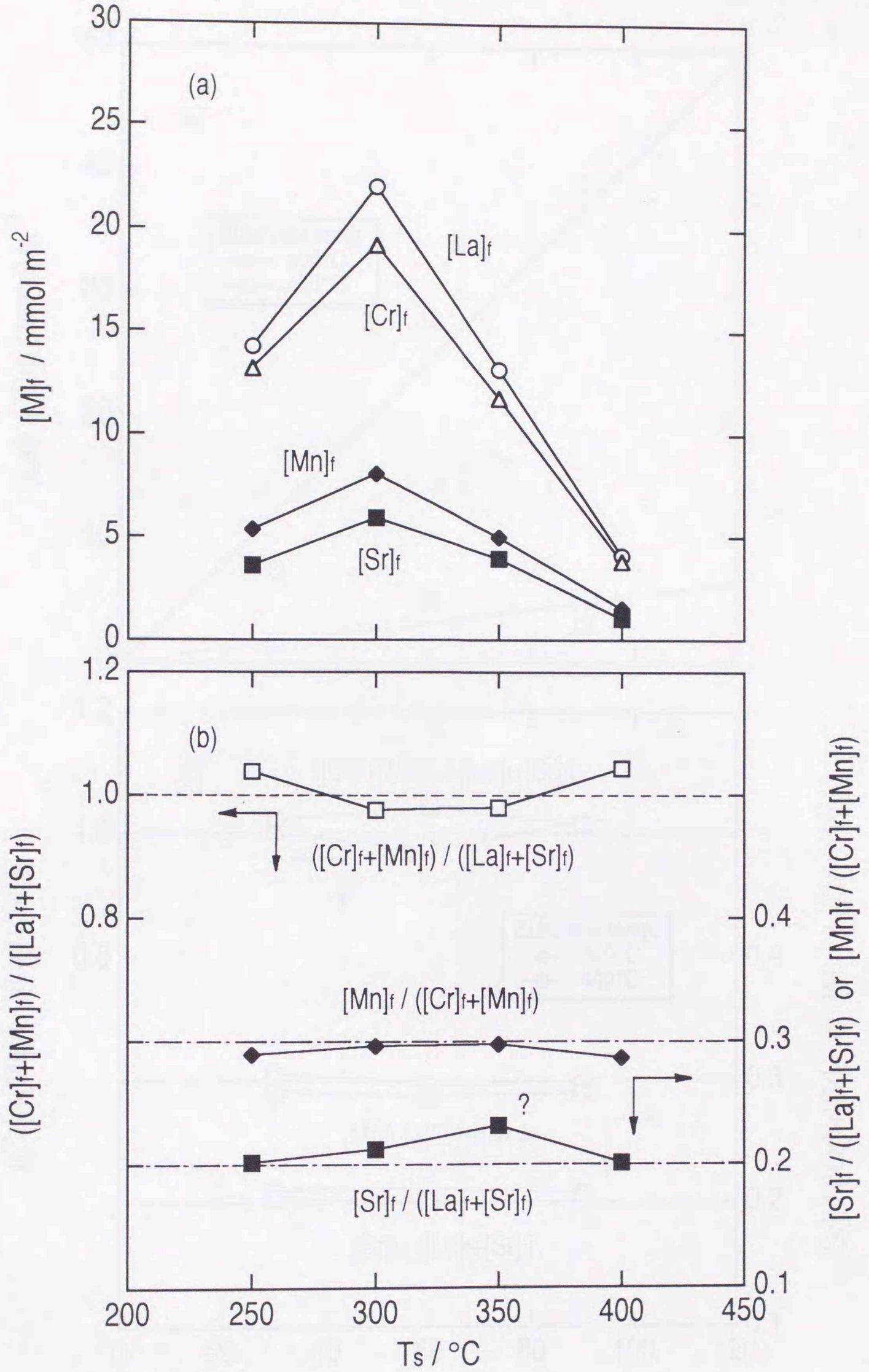



Fig.4-16 Effects of substrate temperature on metal amounts (a) and compositions (b) of La-Sr-Cr-Mn precursor film.

*$[La]_s+[Sr]_s$ : 0.10M, $[Sr]_s/([La]_s+[Sr]_s)$ : 0.20, $[Mn]_s/([Cr]_s+[Mn]_s)$ : 0.30, Vmist : 120cm$^3$h$^{-1}$, $t_d$ : 60min, Substrate : $SiO_2$.*

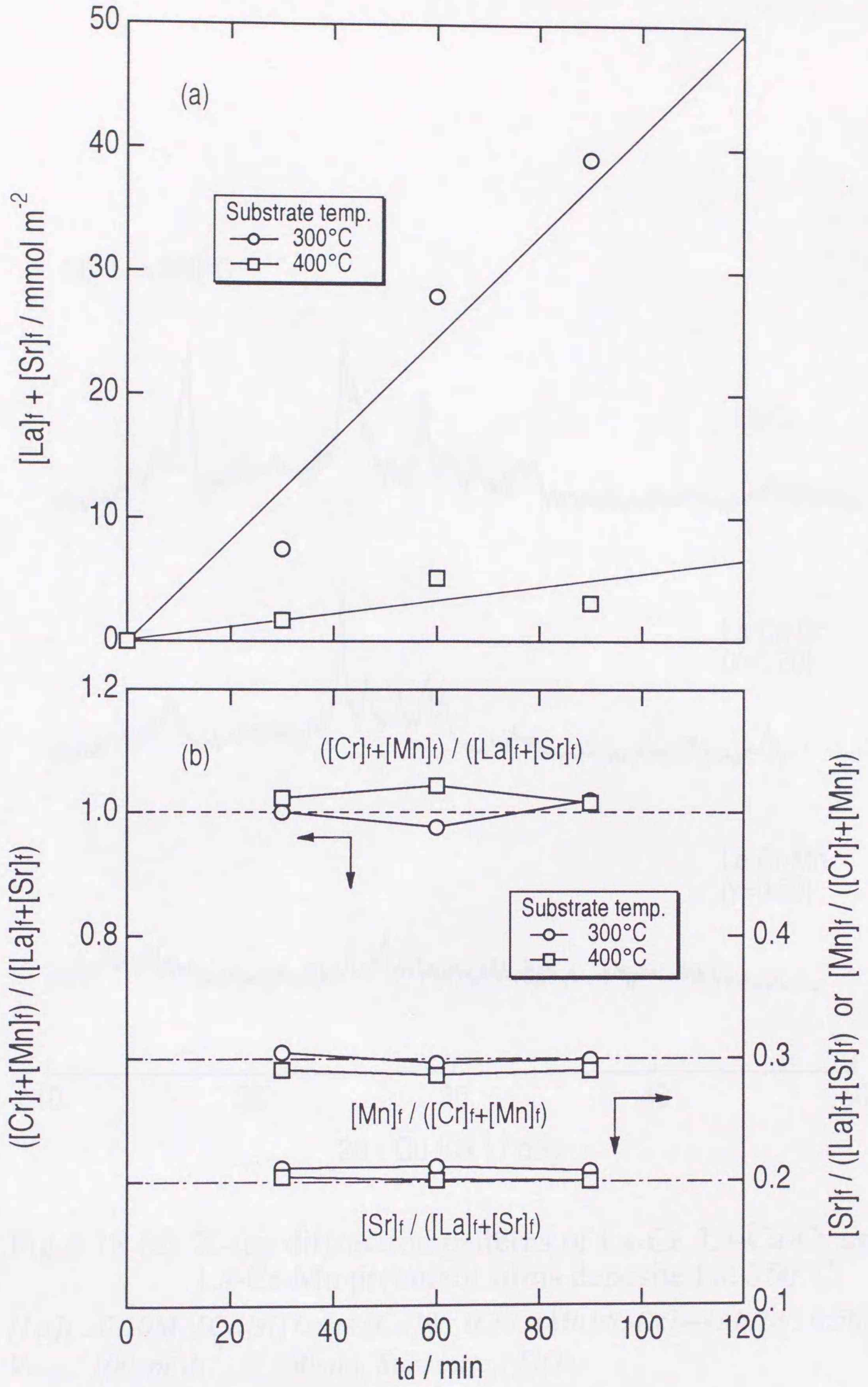



Fig.4-17 Effects of deposition time on metal amounts (a) and compositions (b) of La-Sr-Cr-Mn precursor film.

*$[La]_s+[Sr]_s$ : 0.10M, $[Sr]_s/([La]_s+[Sr]_s)$ : 0.20, $[Mn]_s/([Cr]_s+[Mn]_s)$ : 0.30, Vmist : 120$cm^3h^{-1}$, Substrate : $SiO_2$.*

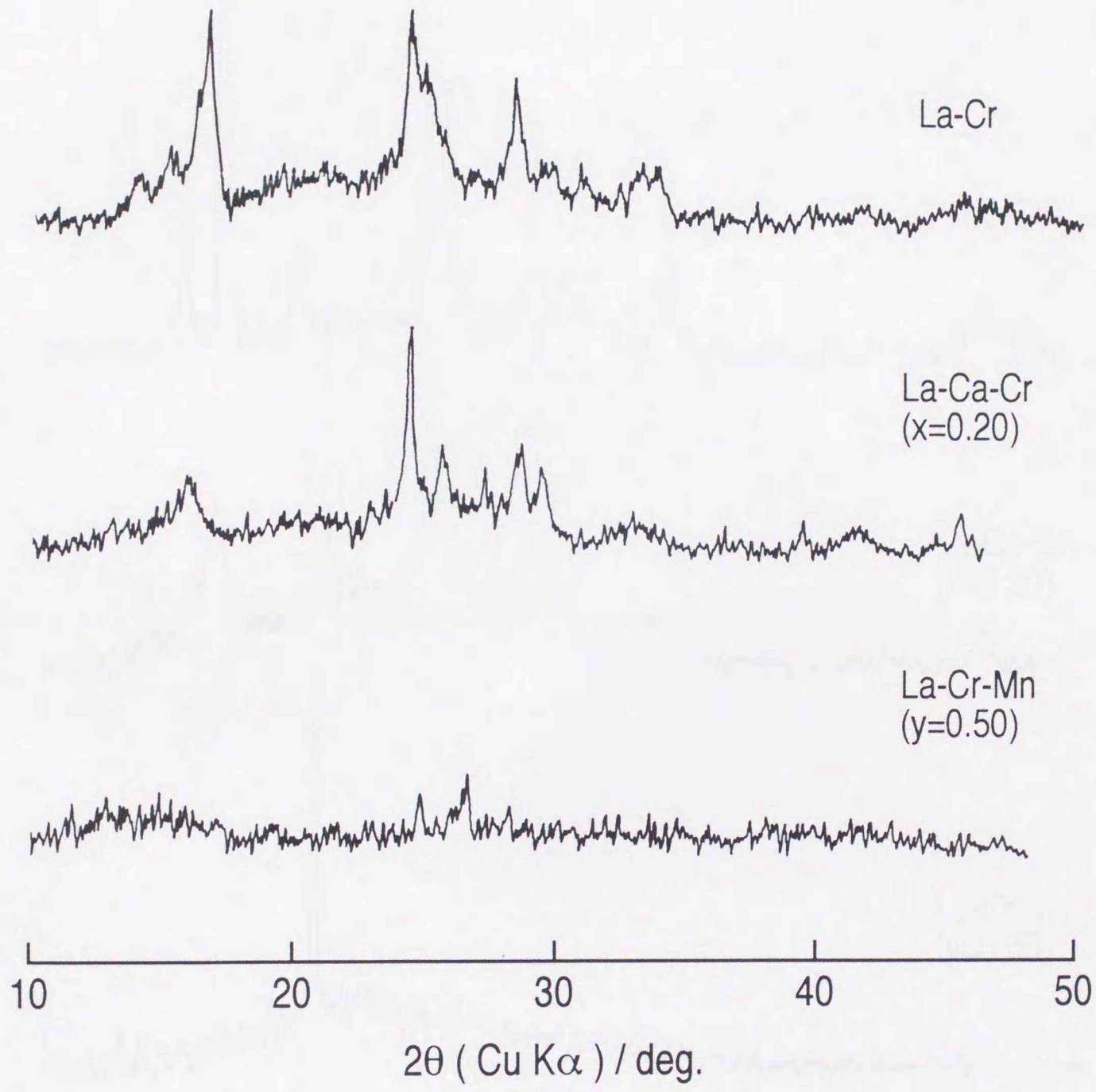



Fig.4-18 (a) X-ray diffraction patterns of La-Cr, La-Ca-Cr and La-Cr-Mn precursor films deposited at 350°C.

*$[La]_s$ : 0.10M, $[Ca]_f/([La]_f+[Ca]_f)$ : 0.20, $[Mn]_f/([Cr]_f+[Mn]_f)$ : 0.50, $V_{mist}$ : 100$cm^3$ $h^{-1}$, $t_d$ : 60min, Substrate : $SiO_2$.*

(b) $T_S = 400°C$

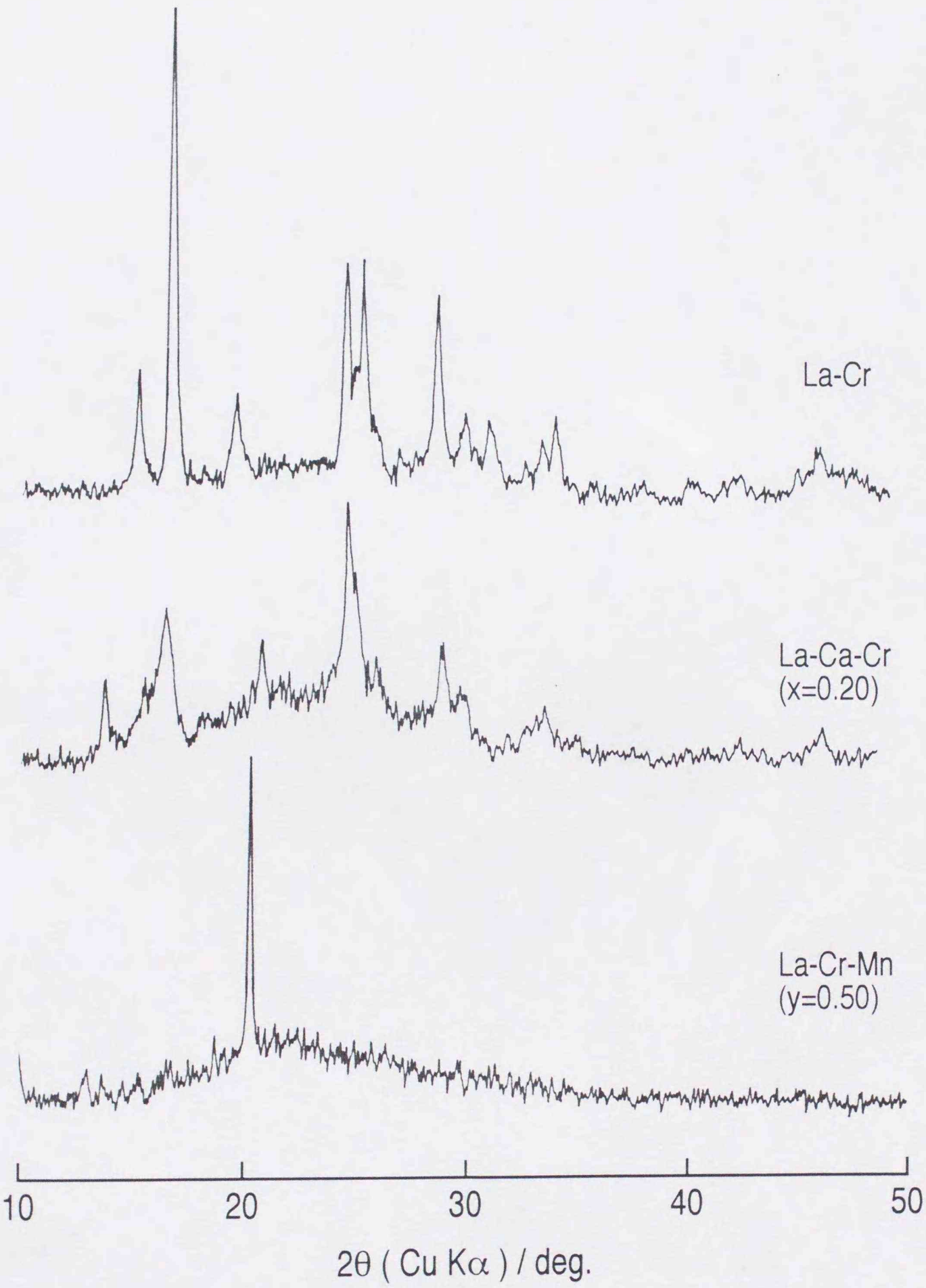



Fig.4-18 (b) X-ray diffraction patterns of La-Cr, La-Ca-Cr and La-Cr-Mn precursor films deposited at 400°C.

*$[La]_s$ : 0.10M, $[Ca]_f/([La]_f+[Ca]_f)$ : 0.20, $[Mn]_f/([Cr]_f+[Mn]_f)$ : 0.50, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $t_d$ : 60min, Substrate : $SiO_2$.*

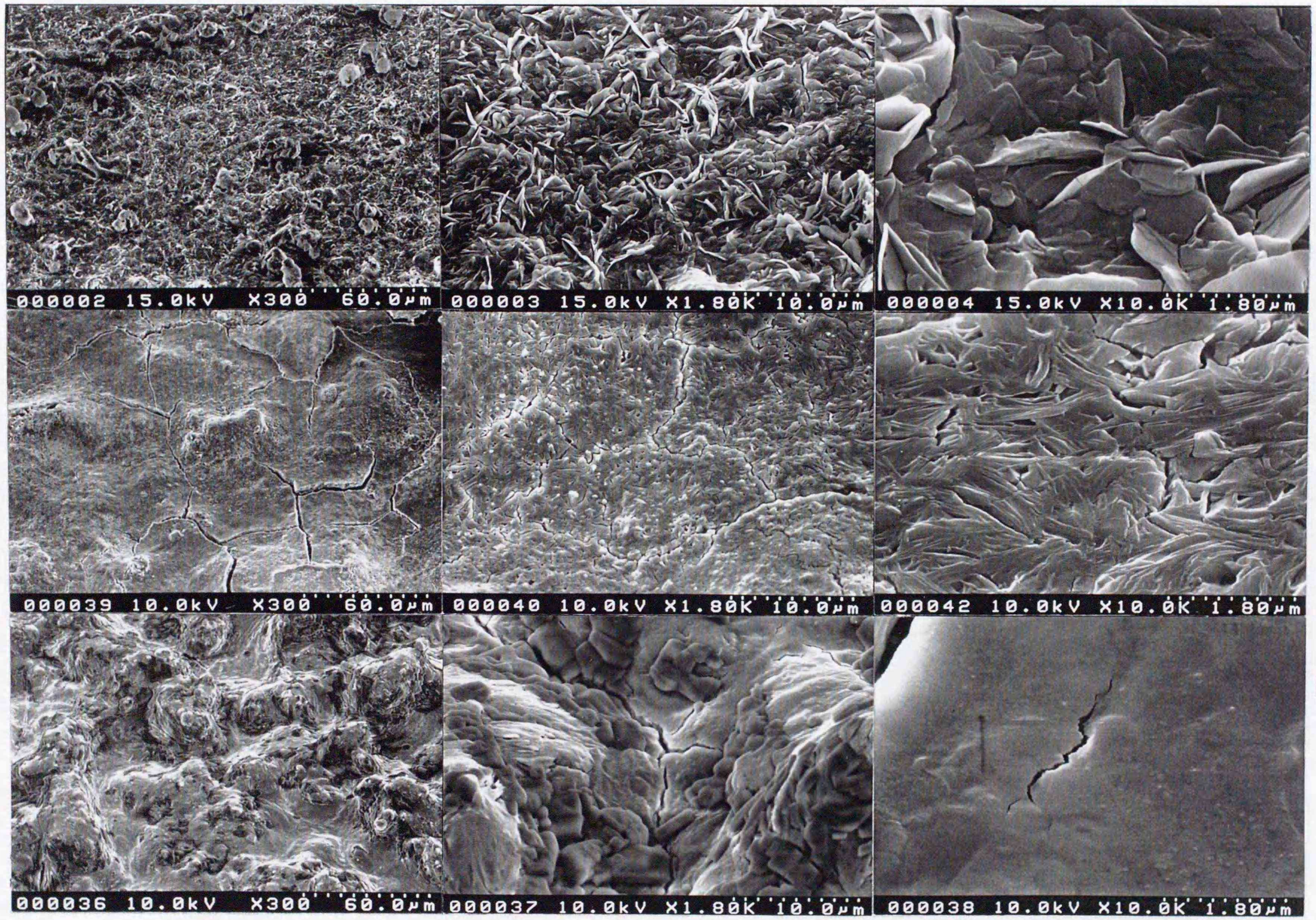



Fig.4-19 (a) Scanning electron micrographs of La-Cr, La-Ca-Cr and La-Cr-Mn precursor films deposited at 350°C.

*$[La]_S(+[Ca]_S)$ : 0.10M, $[Ca]_S/([La]_S+[Ca]_S)$ : 0.20, $[Mn]_S/([Cr]_S+[Mn]_S)$ : 0.50, $V_{mist}$ : 100cm³ h⁻¹, $t_d$ : 60min, Substrate : $SiO_2$.*

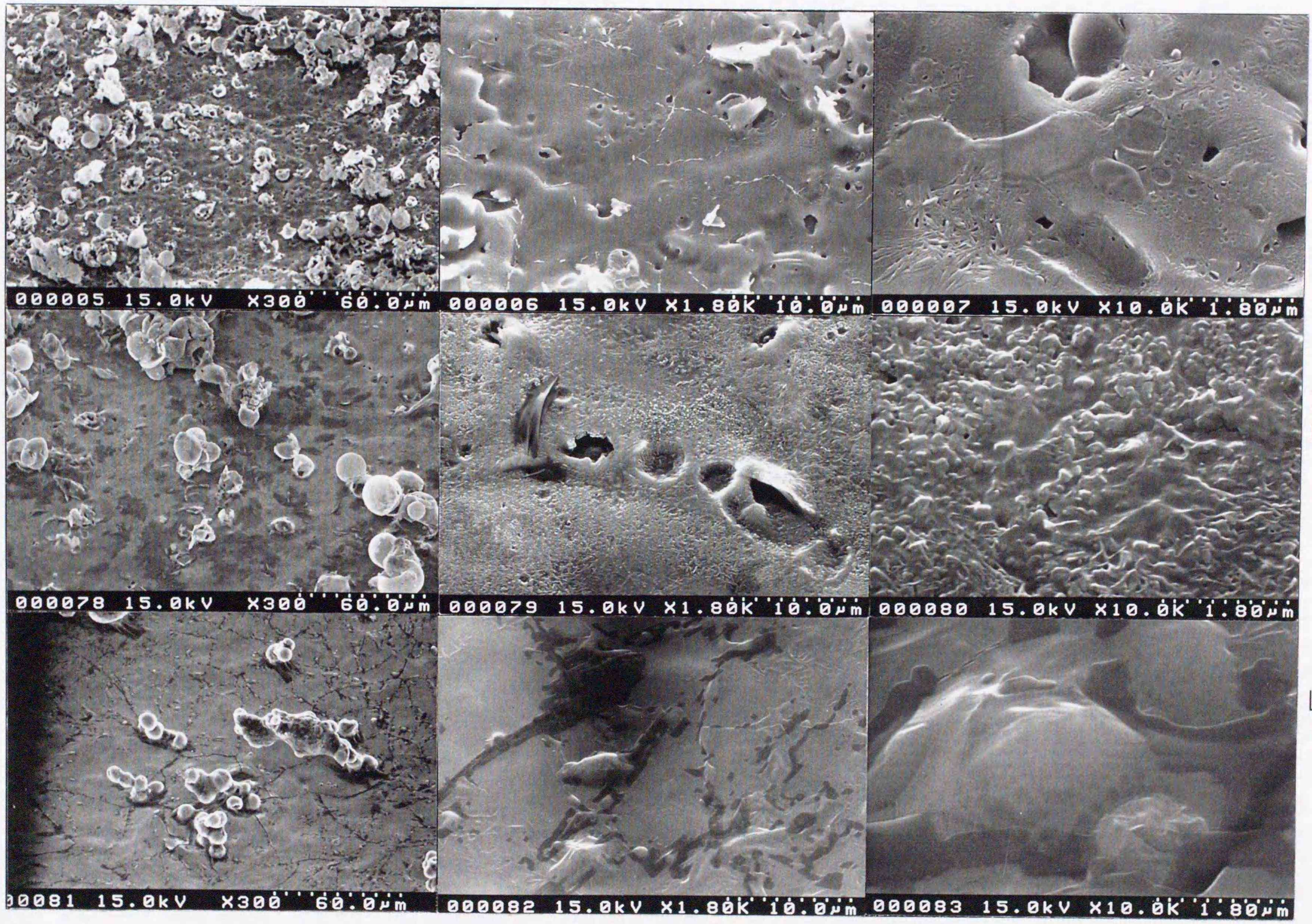



Fig.4-19 (b) Scanning electron micrographs of La-Cr, La-Ca-Cr and La-Cr-Mn precursor films deposited at 400°C.

*$[La]_S(+[Ca]_S)$ : 0.10M, $[Ca]_S/([La]_S+[Ca]_S)$ : 0.20, $[Mn]_S/([Cr]_S+[Mn]_S)$ : 0.50, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $t_d$ : 60min, Substrate : $SiO_2$.*

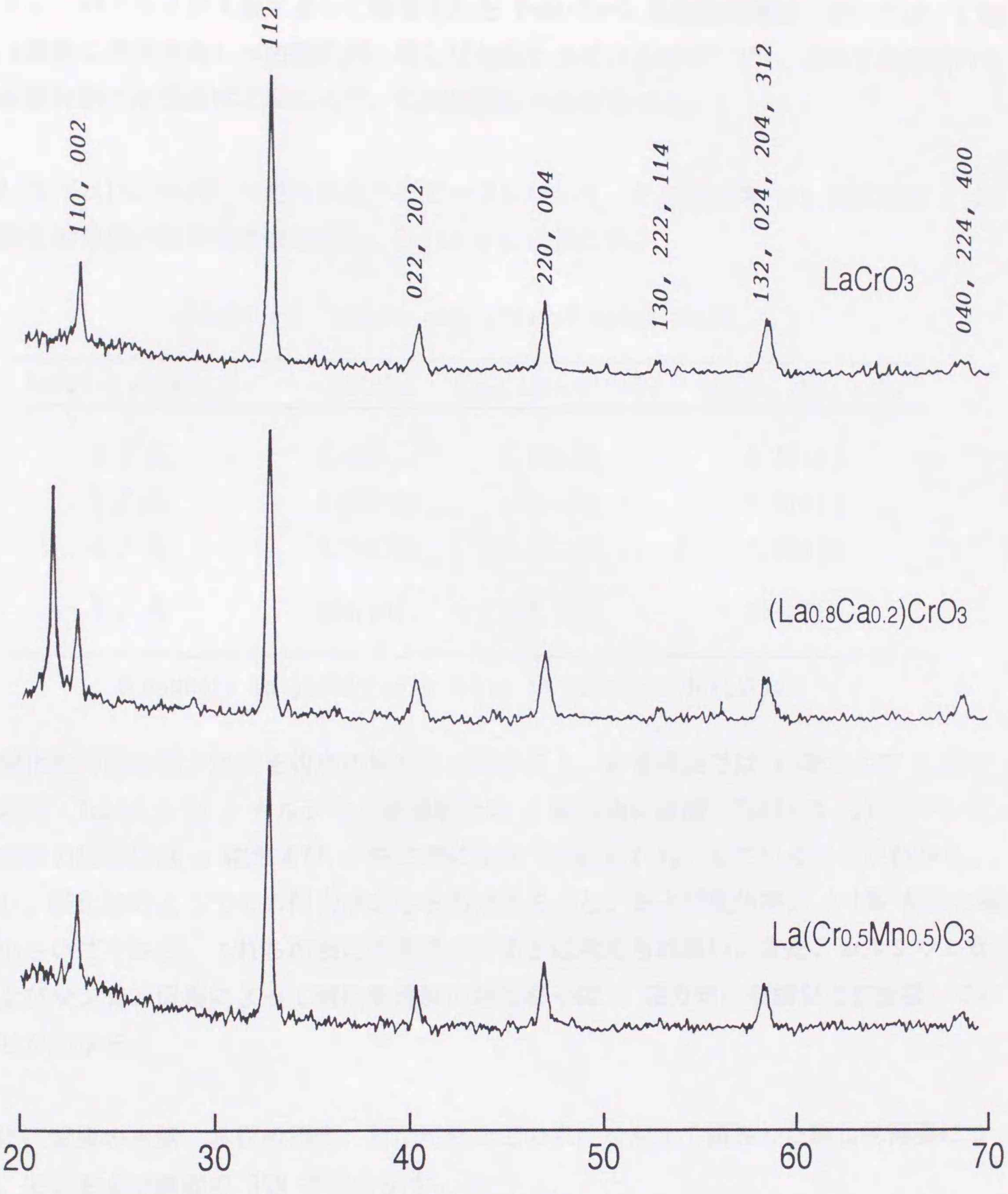



Fig.4-20 X-ray diffraction patterns of $LaCrO_3$, $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ and $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ films formed on $SiO_2$.

*Deposition ; $[La]_s$ (+$[Ca]_s$) : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 400°C, $t_d$ : 60min.*

*Conversion ; 800°C - 30min for La-Cr and La-Cr-Mn systems and 1000°C - 30min for La-Ca-Cr system, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

スプレーパイロリシス法によって調製された Y-Ba-Cu-O 系超伝導薄膜においては、c 軸方向（基板に垂直方向）への配向がしばしば報告されているが[17),18)]、本系では置換の有無や前駆体膜の形成条件に関わらず、配向は認められなかった。

2θ (Cu Kα)=30～70° で得られた回折ピークについて、その面指数 hkl と面間隔 d より各酸化物薄膜の格子定数を計算し、Table 4-2 に示した。

Table 4-2 Lattice constants of oxide films.

| Lattice constant | $LaCrO_3$ | $(La_{0.8}Cr_{0.2})CrO_3$ | $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ |
|---|---|---|---|
| a / Å | 5.476 (2) * | 5.472 (3) | 5.481 (1) |
| b / Å | 5.515 (2) | 5.511 (4) | 5.518 (1) |
| c / Å | 7.749 (2) | 7.731 (8) | 7.765 (3) |
| V / Å$^3$ | 234.0 (1) | 233.1 (3) | 234.9 (1) |

* Numbers in parenthesis refer to standard deviation.

各酸化物薄膜の格子定数を粉末の場合と比較すると、非置換型では a 軸および c 軸方向に収縮（Table 2-7）、カルシウム置換型では c 軸方向に収縮（Table 2-10）、マンガン置換型の場合には a 軸および c 軸方向に膨張（Table 2-12）していることがわかる。しかし、酸化物によってその傾向がまちまちであること、および変化率が 0.1% 前後と極めて小さいことから、これらの差に有意性があるとは考えられない。また、カルシウム置換およびマンガン置換によって酸化物薄膜の結晶格子は c 軸方向に収縮および膨張していることがわかる。

次に、置換の有無、基板の種類、析出時間などの条件を変えて調製した酸化物薄膜について、表面および断面の SEM 写真を示す。

Fig. 4-21 は置換の影響を調べた結果である。酸化物薄膜はいずれも 0.1～0.2μm の楕円体の一次粒子からなっているが、カルシウム置換により多孔性に、マンガン置換により一部粒子間の焼結が進行して緻密化している様子が観察される。また、前駆体膜はいずれも同じ条件下で調製されたので、生成した酸化物の膜厚はほぼ等しくなっている。

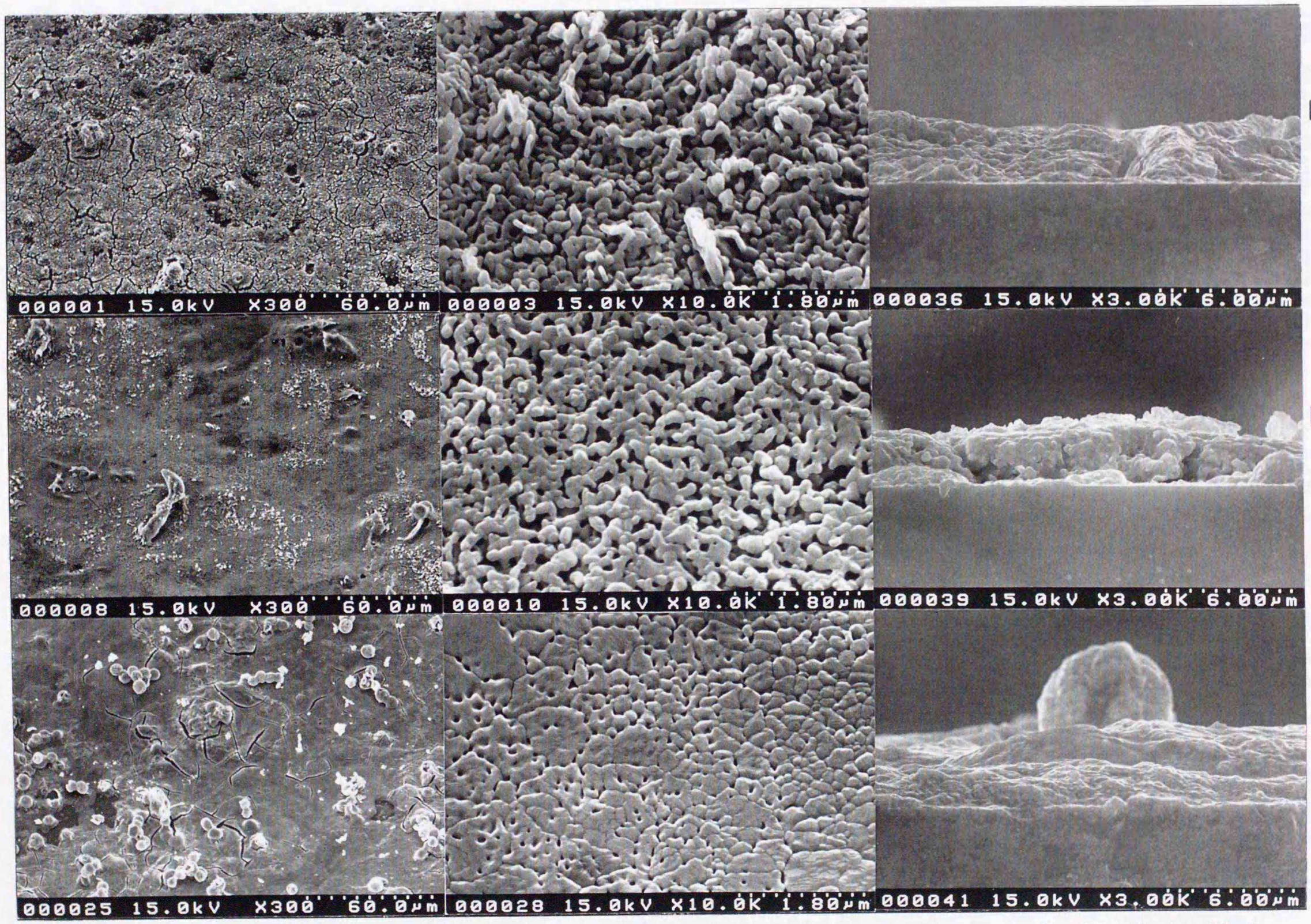



Fig.4-21 Scanning electron micrographs of $LaCrO_3$, $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ and $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ films formed on $SiO_2$.

*$[La]_S(+[Ca]_S)$ : 0.10M, $[Ca]_S/([La]_S+[Ca]_S)$ : 0.20, $[Mn]_S/([Cr]_S+[Mn]_S)$ : 0.50, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_S$ : 350°C, $t_d$ : 60min, 800°C-30min for La-Cr and La-Cr-Mn systems and 1000°C-30min for La-Ca-Cr system, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

Fig.4-22 は、基板を変えたときの薄膜形態への影響を調べた結果である。石英ガラス、YSZ、窒化珪素の熱膨張率はそれぞれ $5.5\times10^{-7}K^{-1}$、$10.3\times10^{-6}K^{-1}$、$2.8\times10^{-6}K^{-1}$ であり、一方、$LaCrO_3$ は $9.5\times10^{-6}K^{-1}$ である。石英ガラスを基板として用いたとき膜の表面に観察された多くのクラックは、この熱膨張率の差により生じたと思われる。熱膨張率が $LaCrO_3$ 膜と比較的近い YSZ 基板を用いた場合にはこのようなクラックは認められず、酸化物の一次粒子間の密着性も他の基板に比べて良いことがわかる。

Fig.4-23 は、基板温度 $T_s$=350℃ で YSZ 基板上に前駆体膜を形成する際、析出時間を 30 分から 120 分まで変えたときの析出時間と $LaCrO_3$ 膜の厚さの関係を示した図である。膜厚と時間はほぼ比例関係にあり、直線の傾きから酸化物薄膜の成長速度はおよそ $3\mu m\,h^{-1}$ と求められる。この値は基板の種類や薄膜の組成には依らないが、基板温度が高くなると減少傾向を示し、$T_s$=400℃ ではおよそ $1.2\mu m h^{-1}$ であった。

次に、窒化珪素基板上に形成した各種酸化物薄膜について導電率を測定した結果を Fig.2-24 にまとめた。白抜きの記号は前駆体膜の析出と熱処理を 1 回行って調製した試料（1 cycle）についての結果で、黒塗りは「析出-熱処理」の操作を 3 回繰り返して調製した試料（3 cycle）の結果である。いずれの試料も、温度とともに導電率が増加する、半導体的性質を示しているが、$LaCrO_3$ と $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ の 1 cycle 試料の導電率は極めて低く、1/T に対して曲線的に変化している。これに対して $(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$ は室温から高い導電性を示し、log σ は 1/T に対して直線的に変化している。1 cycle 試料の場合、析出時間を長くしても σ 値には大きな変化はなく、その測定値は文献値[19] に比べて 2〜3 桁小さい。これは 1 cycle 試料においては、内部に相当量の空隙があって粒子間の接触が完全でないため、導電パスが形成されないことによると考えられる。粒界接触を改善して膜の緻密性を高めるため、3 cycle 試料を調製してその導電率を測定したところ、図からわかるように σ のかなりの改善が認められた。このことから、高温で熱処理を行って粒子間の焼結を促進させることにより、さらなる σ の改善が期待できる。

### 3.5 耐酸化性皮膜としての応用

前述したように、$LaCrO_3$ 皮膜をステンレス鋼表面に形成すると酸化性雰囲気における高温耐食性が著しく向上することが知られている。Konno らが開発した電解析出法による皮膜の形成は、比較的容易に短時間で前駆体膜を形成できるなど多くの利点があるが、一方で、膜組成の制御が難しく薄く均質な膜の形成が困難である。

そこで本節では、スプレーパイロリシス法を用いて金属基板上にランタンクロム系複合酸化物薄膜を形成し、その耐酸化性皮膜としての効果を検討した。

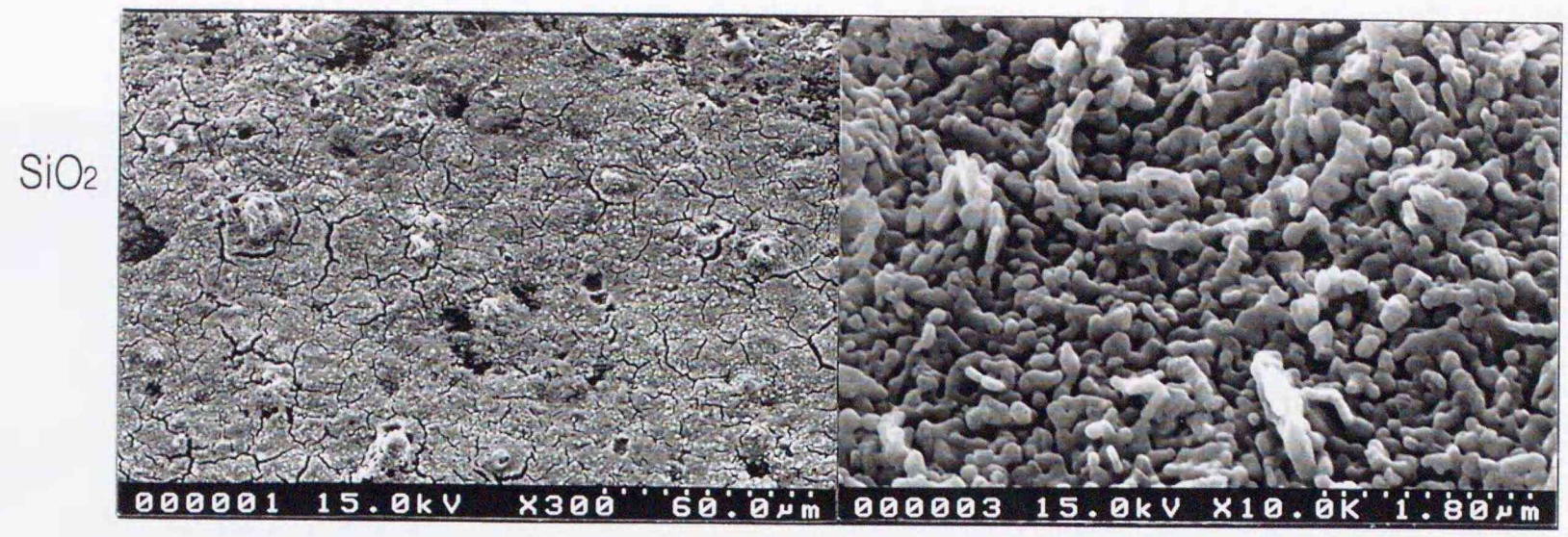



Fig.4-22 Scanning electron micrographs of $LaCrO_3$ film formed on different substrate.

*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 350°C, $t_d$ : 60min.*

*Conversion ; 800°C - 30min, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

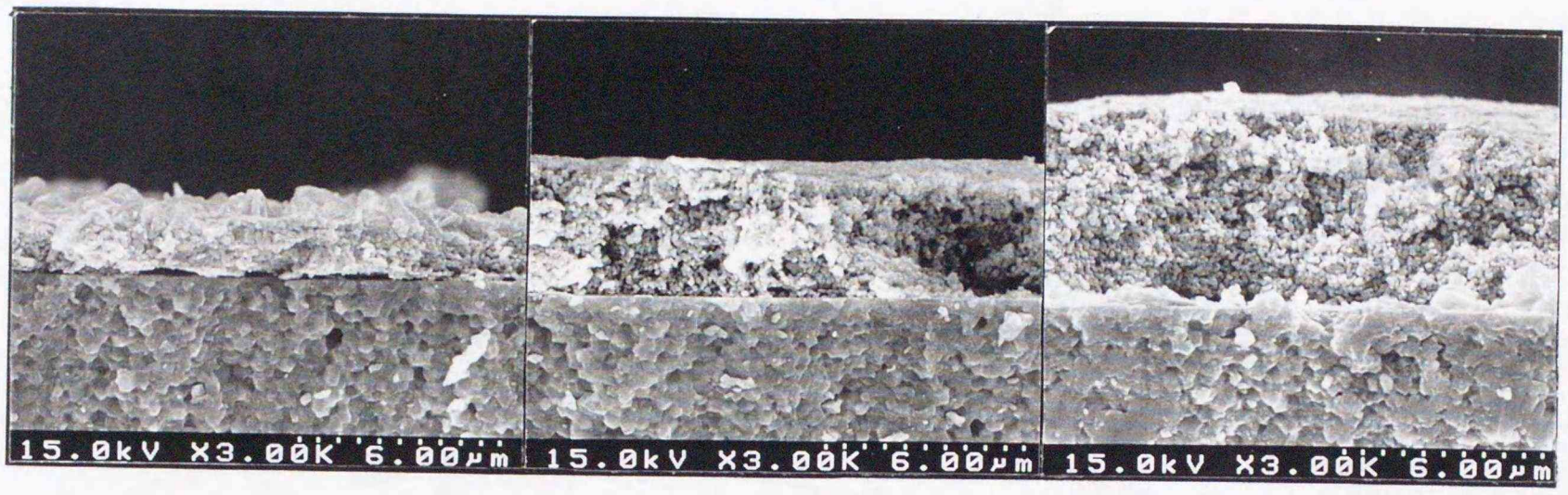



Fig.4-23 Effect of deposition time on thickness of $LaCrO_3$ film formed on YSZ.

*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 350°C.*
*Conversion ; 800°C - 30min, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

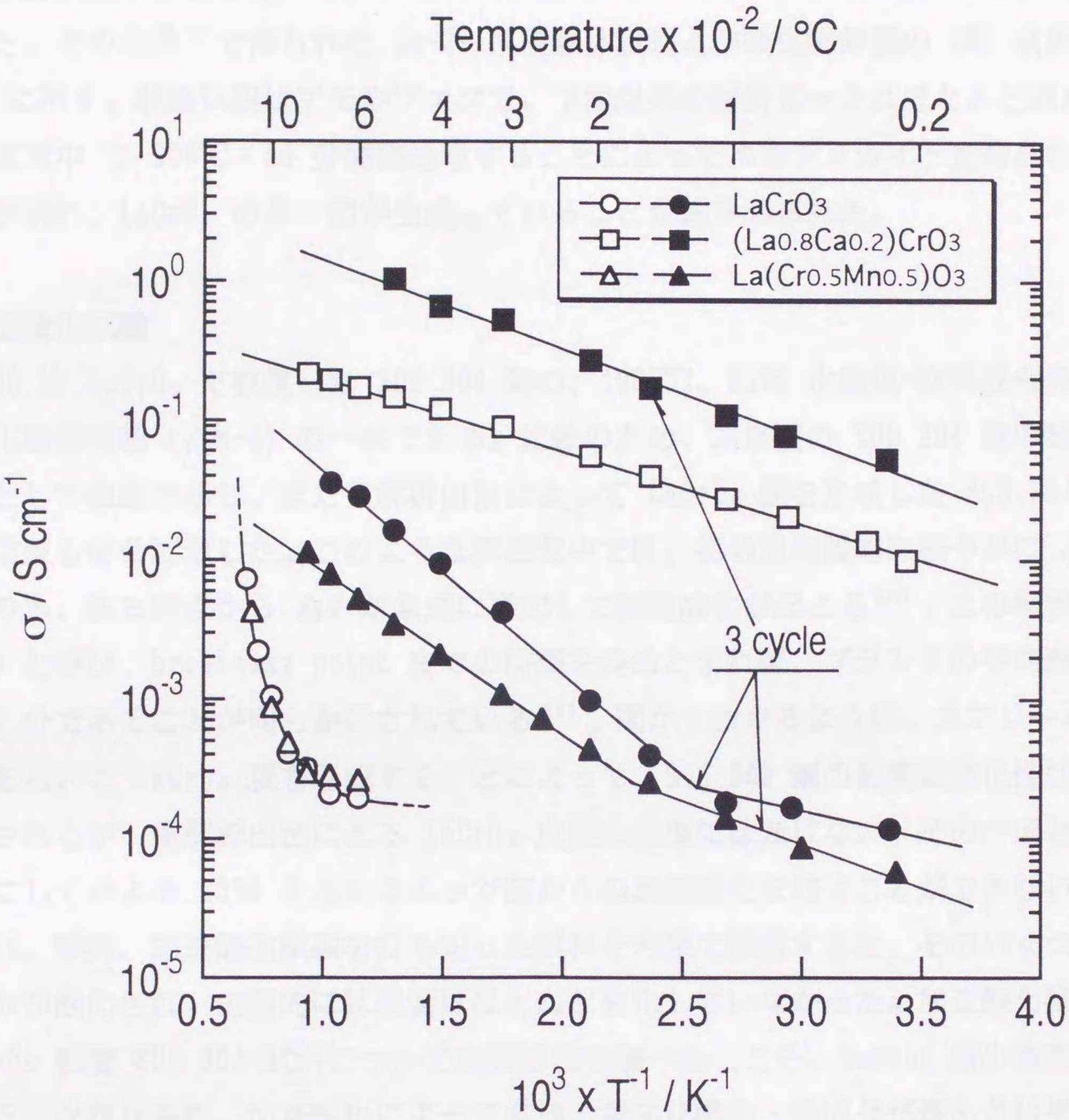



Fig.4-24 Electric conductivities of oxide films formed on $Si_3N_4$.

*Deposition ; $[La]_s(+[Ca]_s)$ : 0.10M, $[Ca]_s/([La]_s+[Ca]_s)$ : 0.20,*
*$[Mn]_s/([Cr]_s+[Mn]_s)$ : 0.50, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$,*
*$T_s$ : 350°C, $t_d$ : 60min.*

*Conversion ; 800°C - 30min for La-Cr and La-Cr-Mn systems and*
*1000°C - 30min for La-Ca-Cr system, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

*Measurement ; r.t.-1150°C (Heating), 30cm$^3$ min$^{-1}$ - air.*

### 3.5.1 ステンレス鋼上への酸化物薄膜の形成

前駆体膜の成長効率および基板の酸化を防ぐ点から、基板温度は液膜が形成しない範囲でできるだけ低いことが望ましい。基板としてステンレス鋼を用いた場合には 250℃ 以上で均質な前駆体膜が生成したので、典型的な析出条件は $[La]_r$=0.10M、$T_s$=250℃、$t_d$=60 min とした。その条件下で得られた La-Cr 系前駆体膜および酸化物薄膜の XRD 結果を Fig.4-25 に示す。前駆体膜はアモルファスで、下地以外の回折ピークはほとんど認められないが、窒素中 で 800℃・30 分間熱処理することによってペロブスカイト型構造を示すパターンが現れ、$LaCrO_3$ の単一相が生成していることが確かめられた。

### 3.5.2 加速酸化試験

Fig.4-26 は $LaCrO_3$ で被覆した SUS 304 鋼の、1000℃、20% 水蒸気-空気混合雰囲気中での酸化増量曲線（△W-t）の一例である。比較のため、未被覆の SUS 304 鋼の結果をブランクとして破線で示し、また電解析出法によって $LaCrO_3$ 膜を形成した SUS 304 鋼についての結果も併せて示した。このような雰囲気中では、初め放物線的に緩やかに △W が増加したのち、ある時点から △W が急速に増加して加速酸化が起こる[20]。この転移を breakaway と呼び、breakaway point までの時間を寿命とすれば、ブランクの平均寿命はおよそ 33 分であることが明らかにされている[21]。図からわかるように、スプレーパイロリシス法を用いて $LaCrO_3$ 膜を形成することによって、SUS 304 鋼の耐高温酸化性は明らかに改善されるが、電解析出法による $LaCrO_3$ 皮膜の効果には及ばない。その一因としては、面積にしておよそ 13% を占めるエッジ部からの加速酸化を防ぐことができないことが考えられ、事実、加速酸化試験を打ち切った試料を肉眼で観察すると、そのいくつかはエッジのみが酸化され、肉眼的には表面はほとんど変化していなかった。加速酸化試験前後の $LaCrO_3$ 被覆 SUS 304 試料について表面形態を調べたところ、$LaCrO_3$ 膜の表面には多くのクラックが見られ、加速酸化によって素地の急速な酸化・粒成長が進んだ結果、皮膜が薄い部分から破れている様子が観察された。

そこで、酸化物薄膜を構成する一次粒子間の焼結を進めて緻密性を向上させることを目的として、マンガンを添加した $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 薄膜を形成し、この薄膜で被覆した SUS 304 鋼について同様の加速酸化試験を行った。析出時間を 60 分および 120 分としたときの酸化増量曲線を Fig.4-27 に示す。エッジ部の被覆が完全でないにも関わらず鋼の耐酸化性は著しく向上しており、酸化物薄膜へのマンガン添加が耐酸化性の改善に有効であることがわかる。また、ある程度皮膜が形成した後は、析出時間を長くしても試料の寿命には影響しないことがわかる。

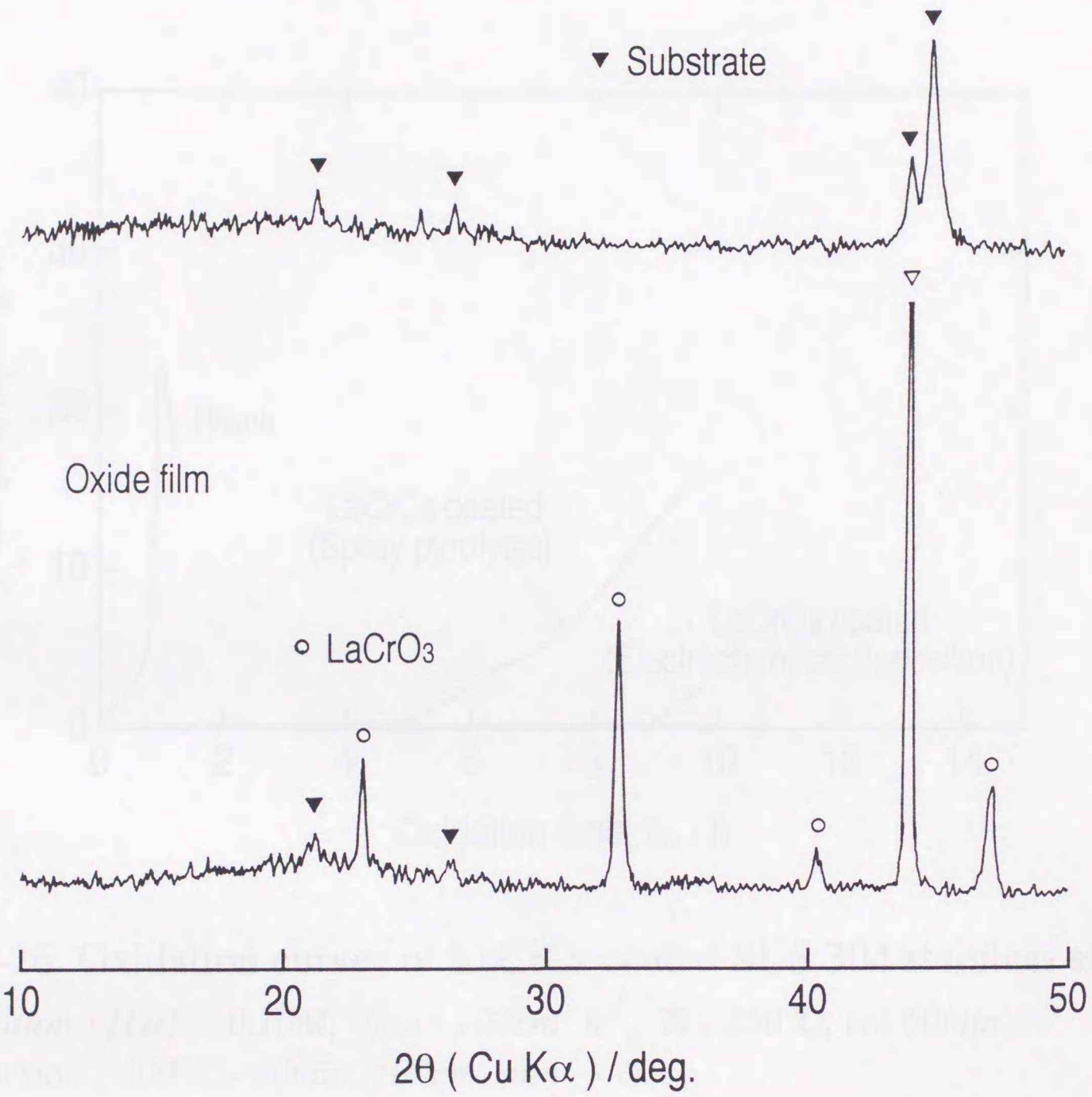



Fig.4-25 X-ray diffraction patterns of La-Cr precursor and oxide films formed on SUS 304 stainless steel.

*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 250°C, $t_d$ : 60min.*

*Conversion ; 800°C - 30min, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

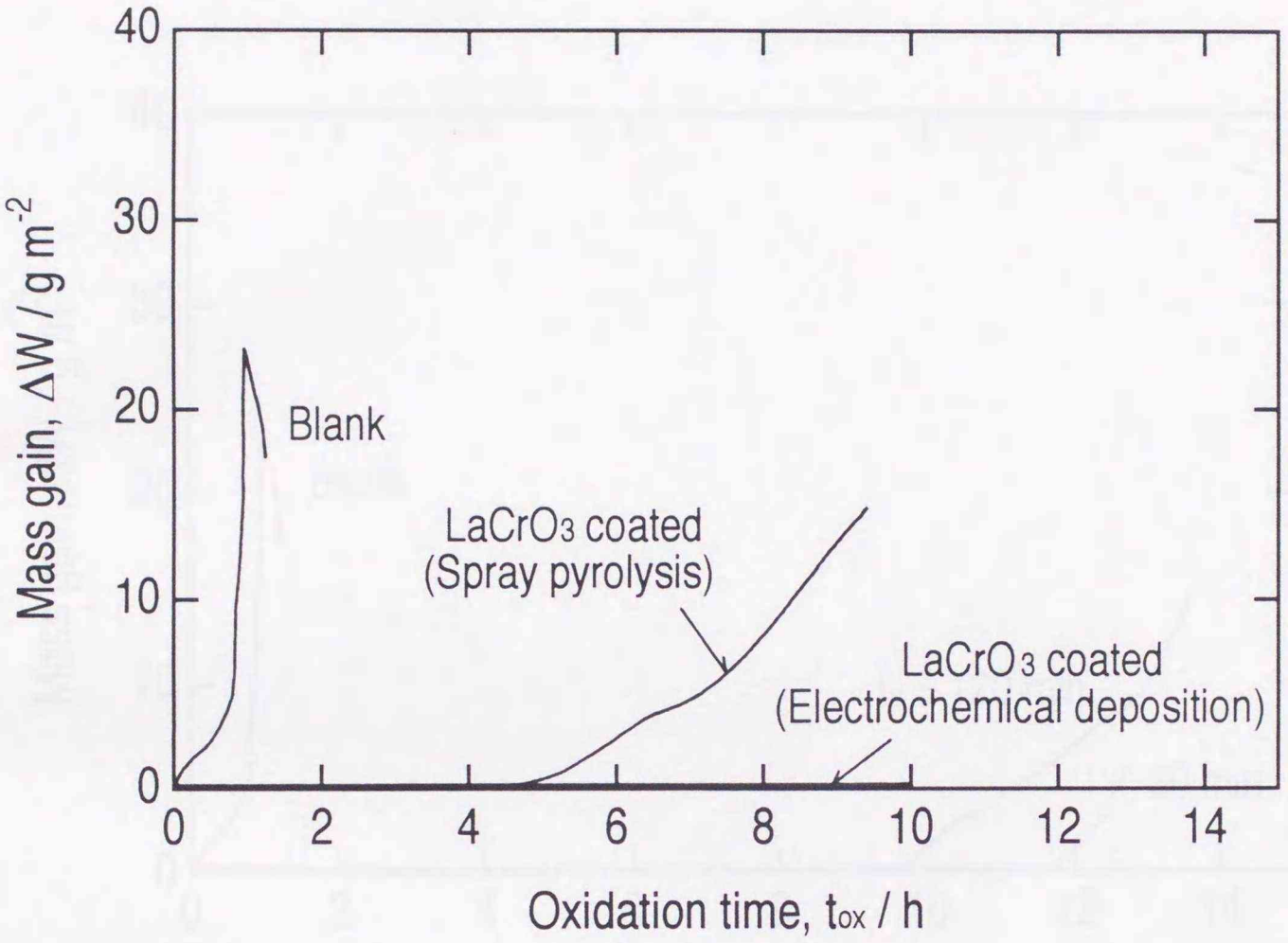



Fig.4-26 Oxidation curves of $LaCrO_3$ coated SUS 304 stainless steels.

*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 250°C, $t_d$ : 60min.*
*Conversion ; 800°C - 30min, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*
*Oxidation test ; Temperature : 1000°C,*
*Atmosphere : 200cm$^3$ min$^{-1}$ 20% $H_2O$ - air.*

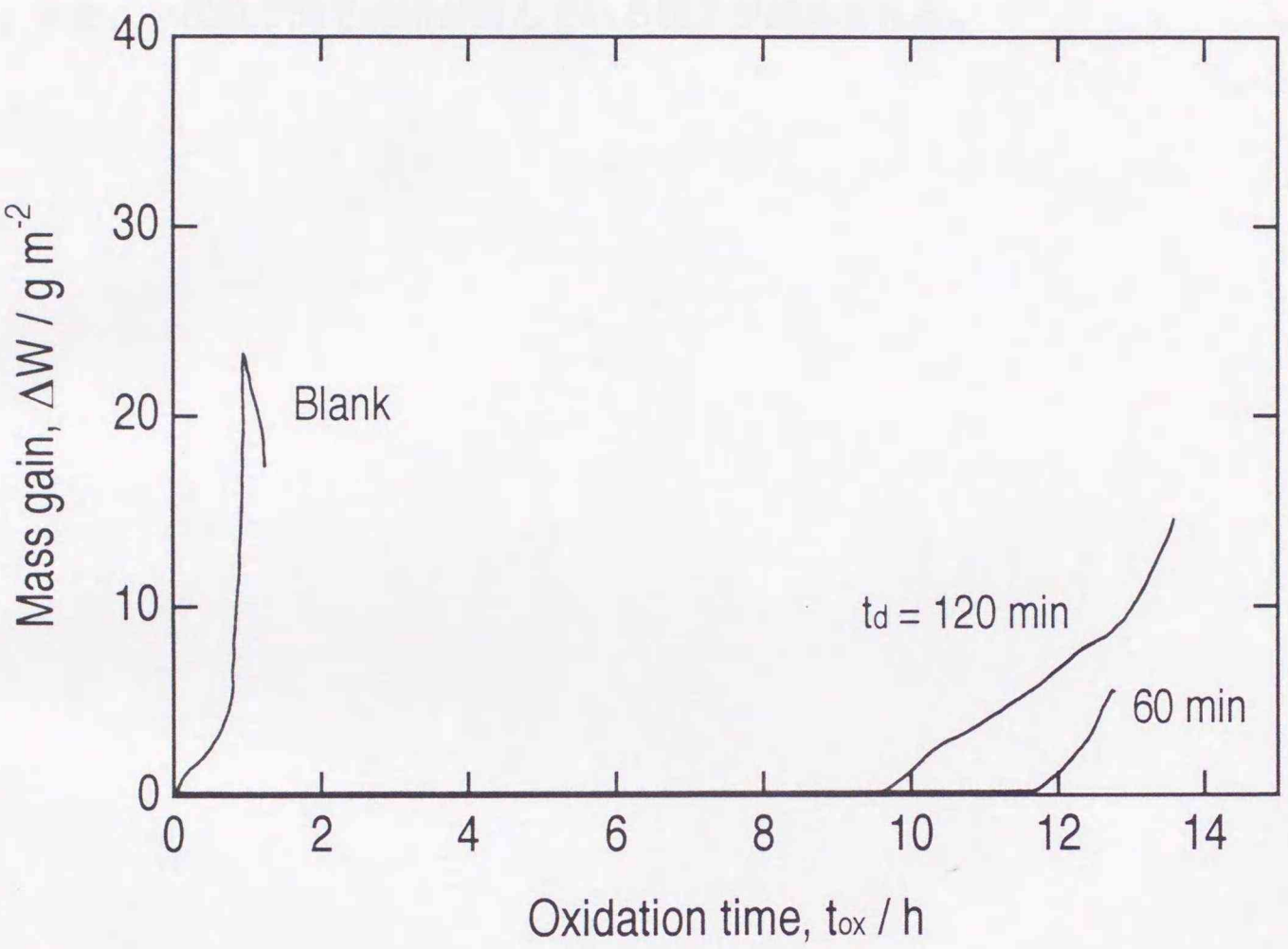



Fig.4-27 Oxidation curves of $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ coated SUS 304 stainless steels.

*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 250°C.*
*Conversion ; 800°C - 30min, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*
*Oxidation test ; Temperature : 1000°C,*
*Atmosphere : 200cm$^3$ min$^{-1}$ 20% $H_2O$ - air.*

Fig.4-28 は $t_d$=60 分の $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 被覆 SUS 304 鋼における、加速酸化試験前後の XRD 結果である。試験後の試料には、下地からの回折線に加えて鉄クロム固溶体やスピネルなどの各種酸化物のピークが認められるが、依然として $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 皮膜の強い回折ピークが観察され、加速酸化の後も皮膜が基板を覆っていることが伺える。

$t_d$=120 分の試料表面について、加速酸化試験前後の形態の変化を Fig.4-29 に示す。試験後の試料表面にはクラックが認められるものの、保護皮膜として基板をほぼ完全に覆っており、また、一次粒子間で焼結が進んでいる様子が観察される。

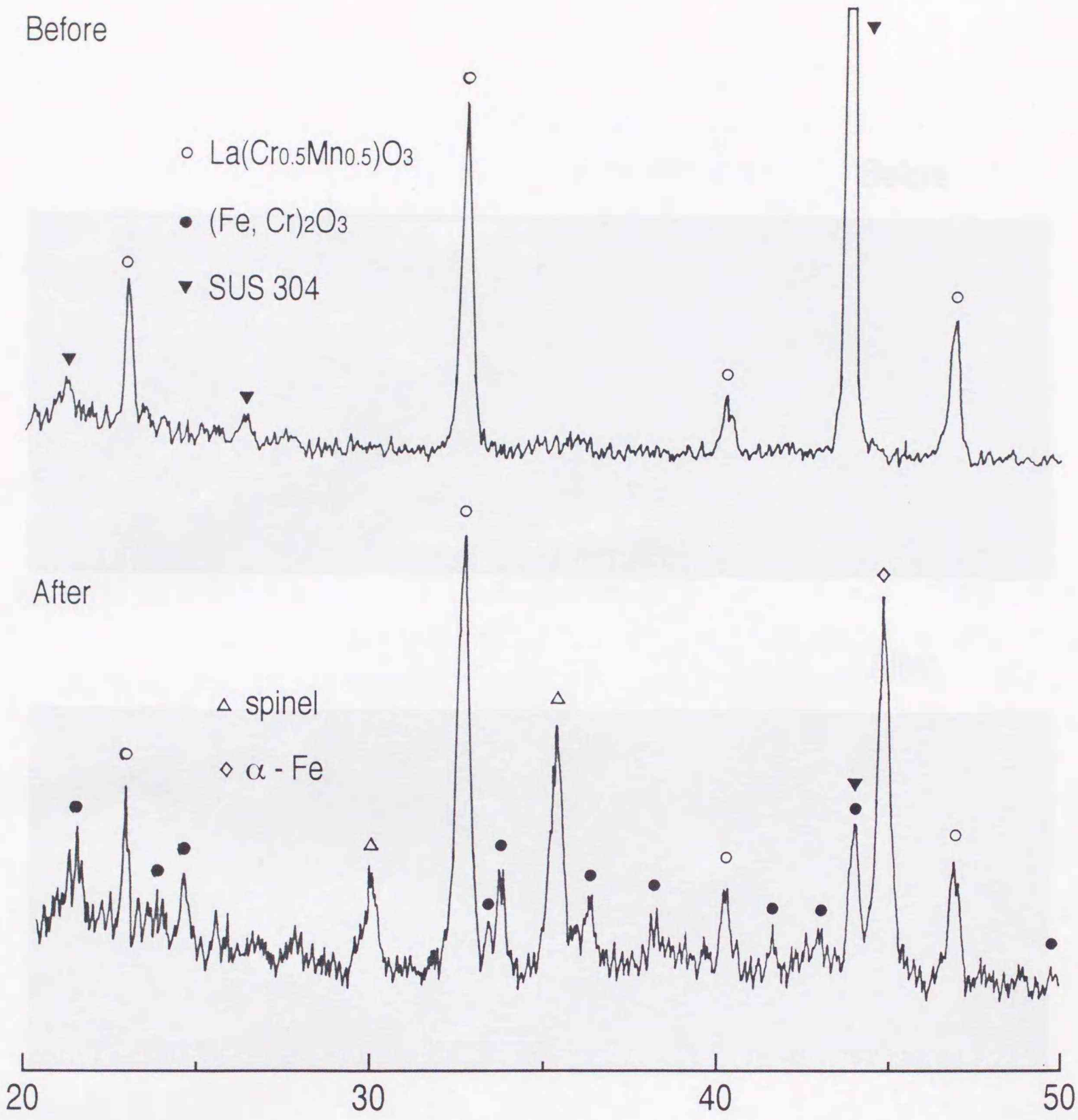



Fig.4-28 X-ray diffraction patterns of $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ coated SUS 304 stainless steels before and after oxidation test.

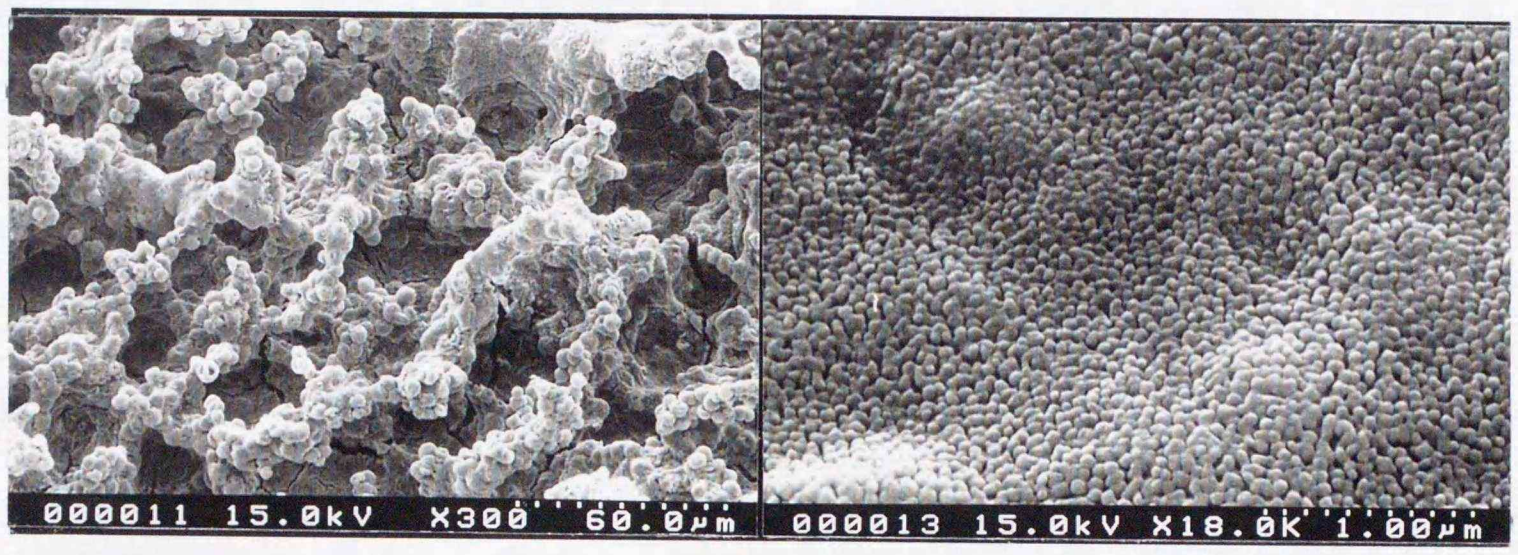
*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 250°C, $t_d$ : 60min.*

*Conversion ; 800°C - 30min, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*

*Oxidation test ; Temperature : 1000°C,*

*Atmosphere : 200cm$^3$ min$^{-1}$ 20% $H_2O$ - air.*

Before




After

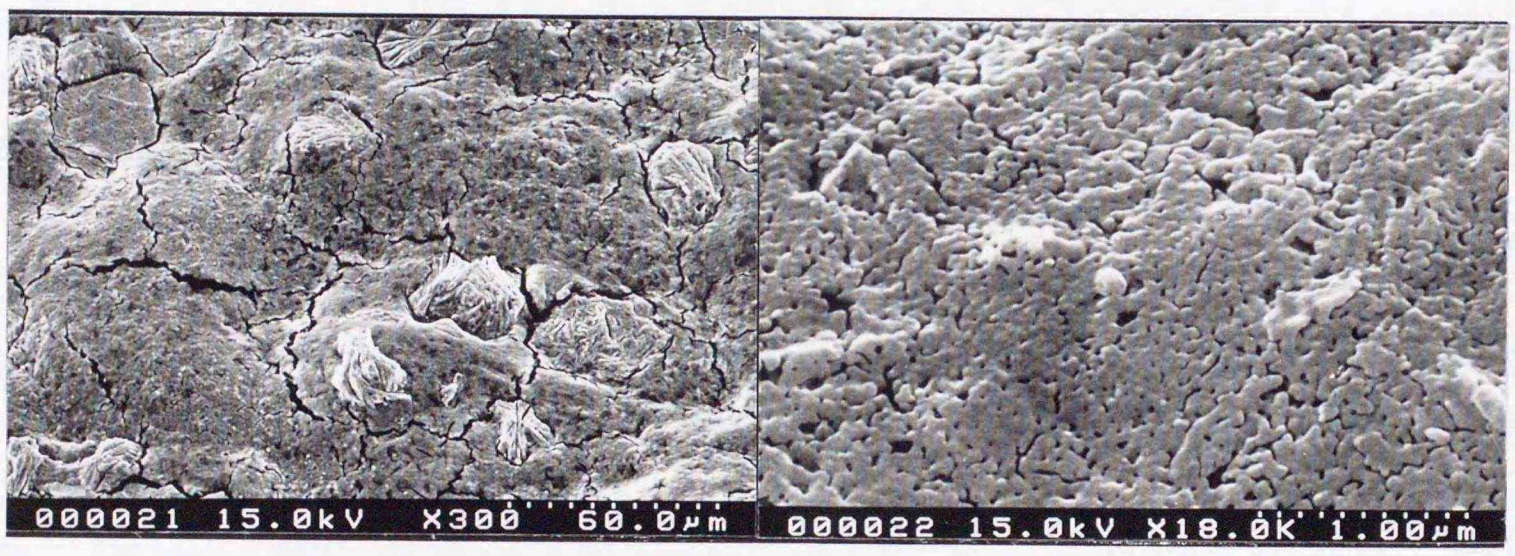



Fig.4-29 Scanning electron micrographs of $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ coated SUS 304 stainless steel before and after oxidation test.

*Deposition ; $[La]_s$ : 0.10M, $V_{mist}$ : 100cm$^3$ h$^{-1}$, $T_s$ : 250°C, $t_d$ : 120min.*
*Conversion ; 800°C - 30min, 100cm$^3$ min$^{-1}$ - $N_2$.*
*Oxidation test ; Temperature : 1000°C,*
*Atmosphere : 200cm$^3$ min$^{-1}$ 20% $H_2O$ - air.*

## 4. 結言

La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系溶液からスプレーパイロリシス法を用いて、各種基板上に $LaCrO_3$、$(La_{0.8}Ca_{0.2})CrO_3$、$La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ の各酸化物薄膜を形成した。その際の溶液濃度、基板温度、析出時間、基板種など、前駆体膜の形成条件が、生成する前駆体膜および酸化物薄膜の組成、形態、構造に与える影響を検討した。その結果を整理すると次のようになる。なお、$[La]_f$ は前駆体膜単位面積あたりに含まれるランタンイオンのモル数を表す。

1. 溶液濃度 : $[La]_s$

   $[La]_s \leqq 0.10M$ では濃度とともに $[La]_f$ は単調に増加するが、$[La]_s > 0.10M$ では、ミストの生成速度が低下する結果、頭打ちの傾向を示した。成膜効率の点から最適濃度は 0.10M 前後であると結論された。

2. 基板温度 : $T_s$

   $T_s$ が高くなるほど $[La]_f$ は減少し、膜の成長速度も低下した。これは基板と蒸着粒子との接触頻度が減少するためと考えられる。$T_s$ の増加とともに前駆体膜は結晶性となるが、温度に関わらず膜中に含まれる金属イオンの組成比は溶液のそれと一致していた。本実験系での最適基板温度は 300～400℃ と結論された。

3. 析出時間 : $t_d$

   $[La]_f$、前駆体膜の厚さ、および酸化物薄膜の厚さは $t_d$ に比例した。前駆体膜の X 線回折強度は $t_d$=60 分で最大となりその後減少傾向を示すことから、膜の成長は非トポタクティックに進むと考えられる。析出時間とともに前駆体膜の形態は変化し、時間が長くなると板状結晶が観察されるようになった。典型的な条件下での酸化物薄膜の成長速度は $3\mu mh^{-1}$ であった。

4. 基板種

   前駆体膜の組成や酸化物薄膜の成長速度は基板種の影響を受けないが、その形態は基板により大きく異なり、基板と膜との熱膨張率の差が大きすぎる場合には、酸化物薄膜へ転換した際、クラックが生成した。

5. 置換

   La-Sr-Cr-Mn 四元系の場合においても、前駆体膜の組成比は溶液の組成比と一致していた。20mol% のカルシウム置換、および 50mol% のマンガン置換を行うことによって前駆体膜の構造および形態は大きく変化した。酸化物薄膜は、カルシウム置換により導電率が飛躍的に増加し、また、マンガン置換を行うと一次粒子間の焼結が進んで膜の緻密性が向上することが確かめられた。

スプレーパイロリシス法を用いて調製した前駆体膜を熱処理することにより、対応する酸化物薄膜の単一相が生成した。この方法によれば溶液組成を変化させることによって膜の組成を容易に制御することができ、四元系などの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効であることが示された。酸化物薄膜の導電率は積層操作を行うことにより増加する傾向を示したことから、焼結を進め、粒子間の接触を改善することで、今後さらに導電率の向上が図れることが予想される。また、この方法を用いて複合酸化物薄膜を形成したステンレス鋼について、1000℃、20%-水蒸気の高温湿潤雰囲気中で加速酸化試験を行ったところ、特にマンガン置換を行った $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 皮膜が耐酸化性皮膜として優れた性能を示すことが確認された。

**引用文献**


1) H. Konno, M. Tokita, S. Kitazaki and R. Furuichi; J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **40**, 825 (1989).
2) H. Konno, M. Tokita and R. Furuichi; J. Electrochem. Soc., **137**, 361 (1990).
3) H. Konno, M. Tokita, A. Furusaki and R. Furuichi; Electrochimica Acta, **37**, 2421 (1992).
4) M. L. Nielsen, P. M. Hamilton and R. J. Walsh; "Ultrafine Particles", Ed., W. E. Kuhn, Wiley (1963) p. 181.
5) 例えば, J. M. M. de Lau; Ceram. Bull., **49**, 572 (1970).
6) 例えば, 上松敬嬉, 高橋比等良, 島津省吾, 橋本栄久, 電気化学, **55**, 265 (1987).
7) N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, K. Okuyama, M. Adachi and Y. Kousaka; Jpn J. Appl. Phys., **27**, L1086 (1988).
8) 今井久雄, 折戸文夫; 日本化学会誌, **1984** (6), 851 (1984).
9) G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde; Thin Solid Films, **77**, 81 (1981).
10) 例えば; A. Gupta, G. Koren, E. A. Giess, N. R. Moore, F. J. M. O'Sullivan and E. I. Cooper; Appl. Phys. Lett., **52**, 163 (1988).
11) B. Gharbage, M. Henault, T. Pagnier and A. Hammou; Mat. Res. Bull., **26**, 1001 (1991).
12) R. J. Lang; Acoustic Soc. Am., **34**, 6 (1962).
13) 化学増刊 104 「先端分野における材料技術」(足立吟也, 柴山恭一, 南　努 共編), p. 61, 化学同人.
14) K. L. Chopra; "Thin Film Phenomena", MacGraw-Hill, p. 137 (1969).
15) G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde; Thin Solid Films, **77**, 81 (1981).
16) 栗林晃司, 卒業論文 (1993).
17) S. P. S. Arya and H. E. Hintermann; Thin Solid Films, **193/194**, 841 (1990).

18) M. Langlet, E. Senet, J. L. Deschanvers, G. Delabouglise, F. Weiss and J. C. Joubert ; J. Less-Common Met., **151**, 399 (1989).
19 小瀬三郎; 化学工業, (12), 72 (1974).
20) 佐伯　功, 金野英隆; 第33回腐食防食討論会予稿集 (1986) p. 184.
21) 金野英隆, 北崎　聡, 古市隆三郎, 佐伯　功; 腐食防食, 1988年講演集 (1988) p. 372.

## 第 5 章 総括

本論文は、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系化合物から $LaCrO_3$ を合成する際の熱分解反応プロセスを明らかにすることを目的として、種々の手法を用いて合成反応過程を検討した結果をまとめたものである。さらに、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系溶液からスプレーパイロリシスの手法により $LaCrO_3$ 薄膜を形成する方法を確立することを目的として、前駆体膜の形成条件が前駆体膜および酸化物薄膜の構造や形態に及ぼす影響を調べ、それとともに生成した膜のキャラクタリゼーションを行った研究をまとめたものである。

$LaCrO_3$ 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ことから、固体電解質燃料電池のカソード電極およびセパレーター材料として期待されている。燃料電池の性能を向上させる上で、低温（1300℃ 程度）での焼結性に優れた $LaCrO_3$ 粉末の調製と、薄く緻密な $LaCrO_3$ 薄膜の形成が重要な課題となっている。$LaCrO_3$ の合成法としてこれまで報告されている方法のほとんどは、La(Ⅲ)-Cr(Ⅲ) 化合物を出発系としたものである。これに対し、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系からの合成法によると、焼結性の優れた $LaCrO_3$ がかなり低い温度で合成できる可能性が指摘されているにも関わらず、この系を $LaCrO_3$ の合成に用いた研究例は極めて少なく、合成反応のプロセスについて系統的な検討を行った報告はない。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、著者は 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、X 線光電子分光分析、電子スピン共鳴、分子軌道計算などの手法を用いて詳細に検討し、さらに速度論的な観点から解析を行うことによってその反応機構の解明を試みた。その結果、熱分解反応の機構および速度が雰囲気の酸素分圧 $pO_2$ に強く依存し、その依存性が準安定な $LaCrO_4$ 中間体の分解速度に支配されていることを明らかにした。

続いて、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、各種基板上に $LaCrO_3$ および置換型の複合酸化物薄膜を形成する方法について検討を行った。薄膜生成に及ぼす溶液濃度、基板温度、析出時間などの諸条件の影響を調べた結果、基板温度や析出時間に依らず前駆体膜の組成は出発溶液の組成と一致しており、La-Sr-Cr-Mn 系などの四元系複合酸化物薄膜についても溶液組成を調整することで容易に形成することができた。得られた酸化物薄膜は粒子径 0.1$\mu$m 程度の微細な球形あるいは楕円体形の一次粒子からなっており、これをステンレス鋼上に被覆すると、高温湿潤雰囲気における耐酸化性皮膜として顕著な効果を示すことがわかった。

以下、各章毎にその概要を論述する。

第 1 章は緒言である。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、および各種触媒や燃料電池の電極材料などへの応用例を概説した後、本研究で取り扱う $LaCrO_3$ の特徴と合成法、および薄膜化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ている。

第 2 章では、La(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) 系からの $LaCrO_3$ 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および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℃・5 時間という、従来に比べ温和な条件で直接 $LaCrO_3$ が生成するが、酸素分圧 $pO_2 \geqq 0.10atm$ 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出した。さらに、$pO_2$ が高くなると $LaCrO_3$ への転換速度が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 $LaCrO_4$ の分解反応の速度が $pO_2$ 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含む複合酸化物に特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、X 線光電子分光分析、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った。その結果、$LaCrO_4$ 中のクロムは Cr(V) の単一化学種として存在しているが、$CrO_4^{3-}$ クラスター内において $O^{2-} \rightarrow Cr^{5+}$ への電荷の流入がおき、その結果実価数が $O^{1.3-}$ および $Cr^{2.4+}$ となっていることがわかった。また、$LaCrO_4$ 中における $CrO_4$ 四面体のクロム-酸素結合は、$LaCrO_3$ 中の $CrO_6$ 八面体のクロム-酸素結合に比べて共有性が強く、一方、ランタンはイオン性であることがわかった。一般的な Cr(V) 化合物に比しての $LaCrO_4$ の際立った安定性は、このような結晶学的な特徴に起因することが推定された。さらに、$LaCrO_3$ 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。その結果、脱酸素反応は未反応核モデルに従って三次元的に進行し、その律速段階は $pO_2$ の増加とともに「$LaCrO_3$/$LaCrO_4$ 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 $pO_2$ 下での転換反応においては、本来の脱酸素反応過程の他に $LaCrO_3$ 生成物表面における拡散酸素種の一時吸着など、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の手法を用いて、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 $LaCrO_3$ 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、析出時間などの前駆体膜の形成条件が、生成する前駆体膜および酸化物薄膜の構造、形態、性質に与える影響を明らかにした。この方法によると、溶液組成を変化させることによって複雑な膜組成を容易に制御することができ、多元系の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が示唆された。また、この方法を用いて複合酸化物薄膜を被覆した SUS 304 ステンレス鋼について、1000℃、20%-水蒸気の高温湿潤雰囲気中で加速酸化試験を行ったところ、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。

**謝辞**

家族へ ： 学位論文が完成しました。工業分析化学第一講座に配属以来、今日まで私が行ってきた研究をまとめたものです。進学を認めてくれたこと、そして長きにわたり、心・物・金のあらゆる面で支援してくれたことに心から感謝しています。

古市隆三郎先生へ ： 6 年の長きにわたり大変お世話になりました。特に博士課程進学後は、研究面・生活面での御指導はもとより、卒業研究の指導や国際学会での発表の機会を与えて下さり（有形無形の刺激になりました）、また、就職の際には色々とお骨折り頂き、誠にありがとうございました。

田村紘基先生へ ： 配属以来、様々な面で御指導頂きました。輪講や中間発表でのアドバイスにどれほど救われたか知れません。心から感謝いたします。

金野英隆先生へ ：「ペロブスカイト」のテーマを頂いて以来、右へ左へと随分迷走しましたが、お陰様で完成にたどり着くことができました。今後どの様な研究を行ってゆくかわかりませんが、原点は常にこの「6 年間」にあると思います。ありがとうございました。

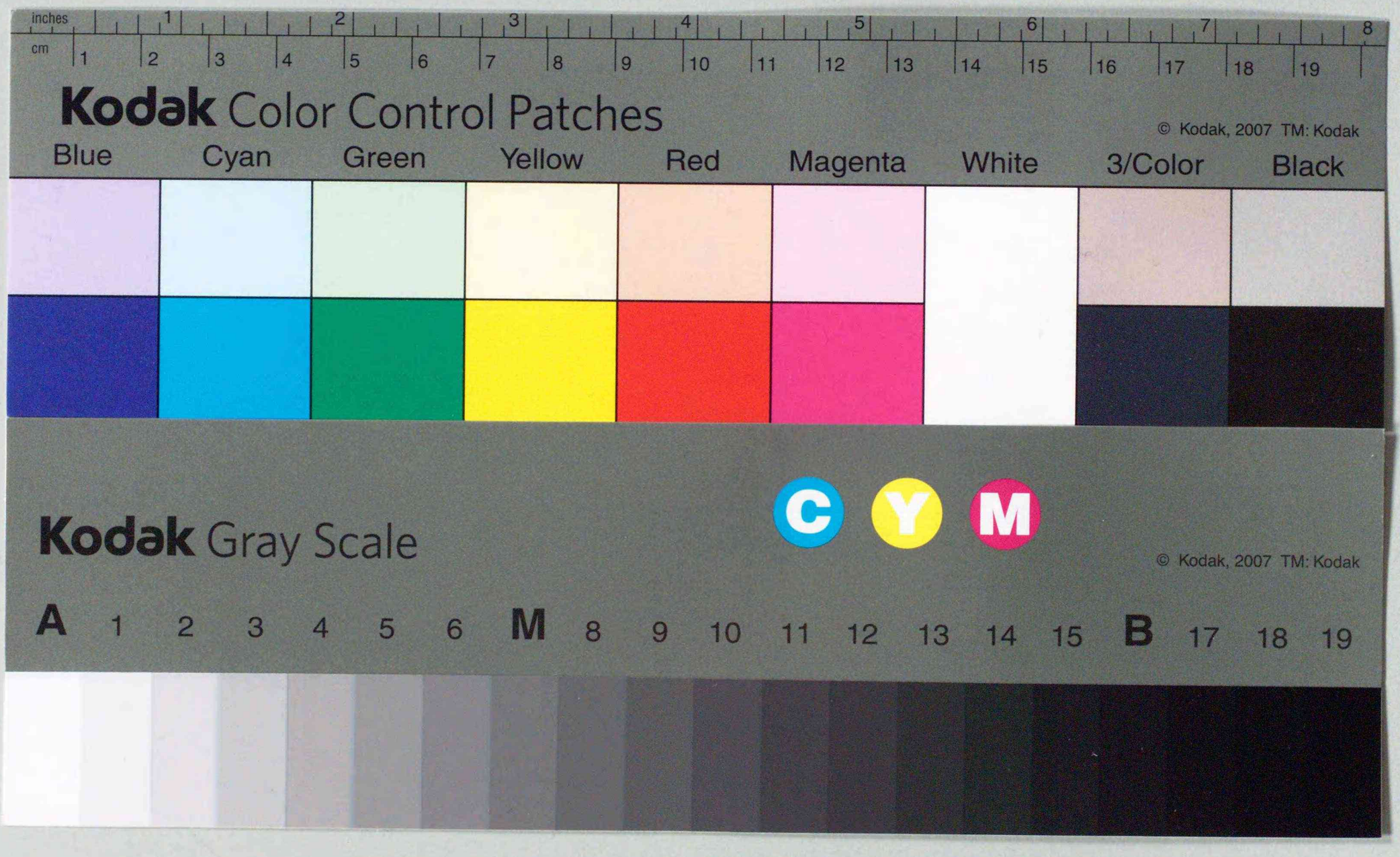
佐伯　功先生へ ： 公私ともに大変お世話になりました。学問の知識はもちろん、実験のノウハウ、安全への配慮、研究への姿勢等々大変勉強になり、多くの刺激を受けました。また、一先輩としても色々とお心遣いを頂きありがとうございました。

野田坂佳伸氏へ ： SEM の使用に際して大変お世話になりました。度重なる無理なお願いにも快く応じて下さり、心から感謝しております。

さくらさん、横田ガラスさんへ ： 講座配属以来、研究の遂行を物質的に、技術的に、そして精神的に支えて頂きました。心から感謝しております。

講座のみなさんへ ：「ぶんいち」で同じ時を過ごした先輩、同輩、後輩、そして事務の方々に心から感謝いたします。特に本論文の作成にあたっては、内保　顕氏をはじめとする後輩の方々および小峰武子氏の多大なるお力添えを頂きました。重ねて感謝いたします。

この他にも、高橋英明先生、小平紘平先生、嶋田志郎先生、瀬川　規先生、野田和彦先生をはじめとする、多くの方々にお世話になりました。この場を借りて、心からお礼申し上げます。


inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19