— ノ — ト —

固相反応法, 共沈法による前駆物質の熱分解法または 複核錯体の熱分解法により調製された ペロブスカイト型酸化物 LaCoO_3

(2001 年 10 月 3 日受理)

中山 享*・寺田 忠史†・柿田 進一††・今井 眞二†††・坂本 政臣*,†††

1 緒 言

ABO_3 の組成式で表される希土類元素(A)と遷移元素(B)からなるペロブスカイト型酸化物は, 電子材料や磁性材料など種々の分野に応用されている. 代表的なものとして, ランタンフェライト(LaFeO_3), ランタンクロマイト(LaCrO_3), ランタンマンガネイト(LaMnO_3)ランタンコバルタイト(LaCoO_3)がよく知られており, 固体電解質型燃料電池(SOFC)においては空気極材料やインターコネクター材料として電解質材料の安定化ジルコニアとともに重要な材料である^{1)–5)}. それらの材料に要求されるものとしては, 高い電子伝導性, 長時間使用に耐える化学的安定性および易焼結性などがあげられる. このようなペロブスカイト型酸化物の中で, LaCoO_3 系材料は優れた酸化触媒作用および高い酸化物イオン伝導性を示し, 特に SOFC の空気極として有望であり, La サイトの一部を Sr で置換してイオン伝導度を向上させる研究などが活発に行われている^{6)–8)}. LaCoO_3 などのペロブスカイト型酸化物の合成法としては, 古くから固相反応である酸化物混合法が用いられており, 価格面からも最も工業化しやすい製造方法である. しかしながら, 目的とする物質を得るためには, 1000 °C 以上の高い温度が必要である上に, 未反応物が残りやすいという欠点もある. 最近では, 原子レベルの均一性および焼結性をより高くするために, 共沈法などの溶媒中での各種化学的調製法が検討されている^{8)–13)}. そして, 著者らのグループは, ランタンと鉄が 1 : 1 で存在する $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 錯体を調製し熱分解することにより, 400–600 °C の低い温度で共存相のないランタンフェライトが得られることを報告している^{14)–16)}.

上述のような各種ペロブスカイト型酸化物の調製について, 一つの調製法を対象にした報告例は多いものの, 同一のグループが上述の幾つかの調製法を比較検討した例はほとんど見当たらない. そこで, 本報告では固相反応法, シュウ酸共沈法による前駆物質および複核シアノ錯体の熱分解により共存相のない LaCoO_3 を得ることができる温度の比較検討を行った.

2 実 験

各出発前駆物質は, 以下の方法にて調製した. 固相反応法により調製した出発前駆物質(以下では La-Co-O と表記する)は, La_2O_3 と CoO のモル比が 1 : 2 になるように調合し, 純水を用いたボールミルにて 16 時間混練した後, 120 °C で乾燥して得た. 共沈法により調製した出発前駆物質($1/2\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 以下では La-Co-ox と表記する)は, La と Co のモル比が 1 : 1 である硝酸塩水溶液にシュウ酸アンモニウム水溶液を滴下することで生成した沈殿物を, 水, エタノール, エーテルで洗浄した後, 風乾して得た. 複核錯体($\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 以下では La-Co-CN と表記する)は, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 水溶液に等モル量の $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を滴下することで生成した沈殿物を, 水, エタノール, エーテルで洗浄した後, 風乾して得た.

熱重量分析測定(リガク, TG8110)は, 供試量 10 mg で 200 mL min^{-1} 大気気流中にて室温から 800 °C の温度範囲(昇温速度 5 °C min^{-1})で行った. 熱重量分析測定時と同じ 5 °C min^{-1} で昇温して各温度で得た生成物の赤外吸収スペクトル(島津製作所, IR460)は, KBr 錠剤法にて測定した. また, 各温度にて 2 時間熱処理した生成物の粉末 X 線回折(リガク, MiniFlex)は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて $2\theta = 20^\circ - 50^\circ$ の範囲で測定を行い, さらにそれら熱処理生成物の形態は走査型電子顕微鏡(日本電子, JSM5200 および JSM6400)にて観察し, 比表面積は窒素ガス吸着による BET1 点法により決定した.

3 結果と考察

Fig. 1 に, La-Co-ox と La-Co-CN の熱重量(TG)曲線を示す. La-Co-ox では, 図中に示した①220 °C, ②300 °C, ③500 °C 付近

新居浜工業高等専門学校生物応用化学科, 792-8580 新居浜市八雲町 7-1

* ニューテックス株式会社, 559-031 大阪市住之江区南港東 1-5-20

†† 第一稀元素化学工業株式会社, 541-0043 大阪市中央区高麗橋 4-4-14

††† シャープタカヤ電子工業株式会社, 719-0301 岡山県浅口郡里庄町里見 3121-1

**** 山形大学理学部物質生命化学科, 990-8560 山形市小白川町 1-4-12

Fig. 1 TG curves of La-Co-ox and La-Co-CN.

Fig. 2 XRD patterns of La-Co-O calcined at various temperatures.

と④700℃以上で平坦がみられる。各平坦温度付近で得られた熱分解生成物の赤外吸収スペクトル(IR)を測定したところ、①220℃ではC₂O₄基に帰属されるピークが認められることから主としてシュウ酸塩の無水物が生成しているものと、②300℃

Fig. 3 XRD patterns of La-Co-ox calcined at various temperatures.

ではC₂O₄基に帰属されるピークは観測されなくなり代わってCO₃基に帰属されるピークが認められるようになることから主として炭酸塩が生成しているものと考えられる。③500℃ではCO₃基に帰属されるピークがわずかに観測されるものの、④700℃以上ではCo-Oに帰属されるピークのみとなる。一方、La-Co-CNでは、図中に示した⑤250℃、⑥400℃付近と⑦700℃以上で平坦がみられ、⑤250℃ではCN基に帰属されるピークが認められることからシアノ錯体の無水物(La[Co(CN)₆])が生成しているものと、⑥400℃ではCN基に帰属されるピークが観測されなくなり代わってCO₃基に帰属されるピークが認められるようになることから主として炭酸塩が生成しているものと考えられる。⑦700℃以上ではCo-Oに帰属されるピークのみが観測された。

1200℃までの各温度で2時間熱処理したLa-Co-O、La-Co-oxおよびLa-Co-CNのXRD結果をFig. 2, 3および4に示す。La-Co-Oでは、800℃でLaCoO₃(○印)のピーク¹⁷⁾が認められるものの、Co₃O₄(●印)のピーク¹⁷⁾およびLa₂O₃(□印)のピーク¹⁷⁾も強く観測される。温度を上げていくと、Co₃O₄およびLa₂O₃のピークは小さくなり、1000℃ではほとんど観測されず、LaCoO₃のみのピークとなる。La-Co-oxでは、600℃でCo₃O₄およびLa₂O₃のピークのほかに、熱処理中に生成したランタンの炭酸塩の一部が大気中の水分と反応したため、または、酸化ランタンの一部が大気中の二酸化炭素および水分と反応したためによって生じたと推測されるLaCO₃OH(■印)のピーク¹⁷⁾が認められる。800℃では、LaCO₃OHのピークは観測されなくなり、

Fig. 4 XRD patterns of La-Co-CN calcined at various temperatures.

Co_3O_4 および La_2O_3 のピーク以外に LaCoO_3 のピークが観測されるようになる。1000 °C では LaCoO_3 のピーク強度が強くなったものの、 La_2O_3 のピークもまだなお観測されており、1200 °C で LaCoO_3 のみのピークとなる。一方、La-Co-CN では、すでに 300 °C で LaCoO_3 のピークが認められ、600 °C 以上では熱処理温度の上昇とともに LaCoO_3 ピーク強度が強くなる。各出発前駆物質から最終的に得られた LaCoO_3 は、(110)面に指数付けされる $2\theta = 34^\circ$ のピークが分裂していることから菱面体構造のペロブスカイト型酸化物になっているものと考えられる。以上の XRD 結果より、 LaCoO_3 単一相を得ることができる熱処理温度は、 $\text{La-Co-CN} \ll \text{La-Co-O} < \text{La-Co-ox}$ であり、La-Co-CN を用いた場合には 300 °C の低い温度でも LaCoO_3 の生成が確認できた。

LaCoO_3 単一相が得られた熱処理温度での各生成粉末の比表面積値は、La-Co-O (1000 °C) では $1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、La-Co-ox (1200 °C) では $0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、La-Co-CN (600 °C) では $11.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。 LaCoO_3 の理論密度 (7.200 g cm^{-3}) から結晶粒子がすべて真球であるとして計算で求めた各結晶粒子径は、La-Co-O (1000 °C) では 780 nm、La-Co-ox (1200 °C) では 2.05 μm 、La-Co-CN (600 °C) では 72 nm であり、Fig. 5 に示す走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から得られる結果とはほぼ一致しているようにみられる。

4 結 論

固相反応法，シュウ酸共沈法による前駆物質および複核シアノ

(1)

(2)

(3)

Fig. 5 Scanning electron micrographs of (1) La-Co-O, (2) La-Co-ox and (3) La-Co-CN calcined at 1000, 1200 and 600 °C.

錯体の熱分解により調製したペロブスカイト型酸化物 LaCoO_3 の出発前駆物質 (La-Co-O, La-Co-ox, La-Co-CN) の特性を、TG, IR, XRD, SEM, 比表面積測定より検討した。それぞれの出発前駆物質を各温度で 2 時間熱処理し XRD 測定を行ったところ、La-Co-O では 800 °C 付近から LaCoO_3 の生成が認められ、1000 °C 以上ではほぼ LaCoO_3 単一相となった。La-Co-ox では 800 °C 付近から LaCoO_3 の生成が認められ、1200 °C 以上ではほぼ LaCoO_3 単一相となった。これらに対して、La-Co-CN では 300 °C 付近で LaCoO_3 のピークが認められ、600 °C 以上では熱処理温度上昇と共に LaCoO_3 のピーク強度は強くなった。 LaCoO_3 単一相を得るための熱処理温度は出発前駆物質の影響を顕著に受けており、 $\text{La-Co-CN (600 °C 以上)} \ll \text{La-Co-O (1000 °C 以上)} < \text{La-Co-ox}$

(1200 °C 以上)の順に高くなることがわかった。

- 1) N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Iwata, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4531(1990).
- 2) H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko, H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 401(1992).
- 3) H. Nagamoto, I. Mochida, K. Kagotani, H. Inoue, *J. Mater. Res.*, **8**, 3158(1993).
- 4) 岩田友夫, 日化, **2001**, 307.
- 5) 佃 洋, 井上好章, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 777(2001).
- 6) D. J. Anderson, F. R. Snle, *Power Metallurgy*, **1979** (1), 14.
- 7) J. Kirchnerova, D. B. Hibbert, *J. Mater. Sci.*, **28**, 5800(1993).
- 8) T. Yao, Y. Uchimoto, T. Sugiyama, Y. Nagai, *Solid State Ionics*, **35**, 359(2000).
- 9) N. Sakai, T. Kawata, H. Yokokawa, M. Dokiya, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1195(1993).
- 10) H. Taguchi, D. Matsuda, M. Nagao, H. Shibahara, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 891(1993).
- 11) 服部豪夫, 西山 伸, 岸 靖夫, 岩館康彦, 日化, **1993**, 673.
- 12) T. Yao, A. Ariyoshi, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 244(1997).
- 13) 上田元樹, 高橋絃一郎, 浅香 透, 堤 貞夫, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, 1248(1998).
- 14) S. Nakayama, M. Sakamoto, K. Matsuki, Y. Okimura, R. Ohsumi, Y. Nakayama, Y. Sadaoka, *Chem. Lett.*, **1992**, 2145.
- 15) Y. Sadaoka, K. Watanabe, Y. Sakai, M. Sakamoto, *J. Alloys Comp.*, **224**, 194(1995).
- 16) Y. Sadaoka, H. Aono, E. Traversa, M. Sakamoto, *J. Alloys Comp.*, **278**, 135(1998).
- 17) JCPDS No. 25-1060, 5-602, 42-1467, 26-815.

—Note—

Perovskite Oxide LaCoO₃ Prepared by Solid-state Reaction, Pyrolysis of a Co-Precipitated Precursor or Pyrolysis of a Heteronuclear Complex

Susumu NAKAYAMA*, Tadashi TERADA†, Shinichi KAKITA††,
Shinji IMAI††† and Masatomi SAKAMOTO*,††††

*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology;
7-1, Yagumo-cho, Niihama-shi 792-8580 Japan*

†New Tecks Co., Ltd.; 1-5-20, Nankohigashi, Suminoe-ku, Osaka-shi 559-0031 Japan

*††Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.; 4-4-14, Koraihashi, Chuo-ku,
Osaka-shi 541-0043 Japan*

*†††Sharp Takaya Electronics Industry Co., Ltd.; 3121-1, Satomi, Satoshcho-cho, Asakuchi-gun,
Okayama 719-0301 Japan*

*††††Department of Material and Biological Chemistry, Faculty of Science, Yamagata University;
1-4-12, Kojirakawa-machi, Yamagata-shi 990-8560 Japan*

The perovskite oxide LaCoO₃ was synthesized by three different preparative methods *i.e.*, the calcination of a mixture of La₂O₃ and CoO (La-Co-O) and pyrolysis of a co-precipitated precursor (La-Co-ox), La₂(C₂O₄)₃ · xH₂O + CoC₂O₄ · yH₂O, and a heteronuclear complex (La-Co-CN), La[Co(CN)₆] · 5H₂O. The obtained powders were characterized by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and specific surface area measurements. The formation of LaCoO₃ single phase is clearly recognized for La-Co-O, La-Co-ox and La-Co-CN at temperatures above 1000, 1200 and 600 °C, respectively. The nano-sized LaCoO₃ powder was obtained at low temperatures by pyrolysis of La-Co-CN. The mean particle diameter of La-Co-CN calcined at 600 °C for 2 h was 72 nm.

~~~~~