電解析出法による ペロブスカイト型ランタンクロム複合酸化物皮膜の形成

金野英隆*, 常田昌広*, 北崎 聡*, 古市隆三郎*

Perovskite Structure Lanthanum Chromium Oxide Film Formation Employing Electrodeposition

Hidetaka KONNO*, Masahiro TOKITA*, Satoru KITAZAKI* and Ryusaburo FURUICHI*

A method to form LaCrO_3 oxide films on metals was developed. It was found that cathodic polarization of metals in La(III)-Cr(VI) solutions forms La(III)-Cr(VI) oxyhydroxide films on the metals. By controlling solution composition and pH, cathode potential, and electrolysis time, $\text{LaOH}(\text{CrO}_4)_x\text{H}_2\text{O}$ films were obtained with good reproducibility. The compound was found to decompose to LaCrO_3 at lower temperatures and with shorter pyrolysis times than La(III) and Cr(III) compound precursors. The LaCrO_3 film on stainless steels displayed good oxidation resistance. The LaCrO_3 powder can also be synthesized from La(III)-Cr(VI) systems with lower energy consumption.

Key Words: Rare Earth Chromium Oxide, Cathodic Deposition, Oxide Coating, Ceramics, Stainless Steel

1. 緒 言

ランタンクロム複合酸化物 [LaCrO_3] は歪んだペロブスカイト構造を持ち、一連の希土類クロム複合酸化物中最も高融点(m.p. $2750\text{K}^{1)}$ であり、高温での酸化や腐食に対する高い抵抗性を持つほか、電子伝導性も示す。また、 La(III) の一部を Ca(II) 、 Sr(II) などで置換したものは、常温伝導性も示すようになる²⁾。これらの特性から、各種の高温用電極材料、導電端子、固体燃料電池のセパレーターなどへの応用が考えられているほか酸化触媒、電極触媒としての応用の可能性もある。

この化合物は、従来、 La(III) および Cr(III) の化合物を混合し高温で焼成、粉碎、混合を繰り返す固相反応による³⁾か、 La_2O_3 、 Cr(OH)_3 および Ca(OH)_2 から $400\sim 1000^\circ\text{C}$ 、 100MPa 程度の条件で水熱合成する³⁾などによって得られており、多くのエネルギーを必要とするうえ皮膜形成を行うことは困難であった。

本研究においては電気化学的手法を併用して LaCrO_3 皮膜を形成する新しい方法を報告するとともに、その応用の一例として LaCrO_3 皮膜によるステンレス鋼の耐高温酸化性の向上について報告する。なお、本研究の一部は本誌に『速報論文』として報告しており⁴⁾、また、 Ca(II) をドーブした $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 皮膜の形成法については別に報告する。

2. 実験方法

用いた試料はPt板と、市販のSUS 304およびSUS 430 ステンレス鋼($10\times 20\times 1\text{ mm}^3$)である。ステンレス鋼試料はエメリー紙で#500まで湿式研磨後アセトン中で脱脂し、デシケーター中に24h以上放置してから使用した。溶液として 0.10mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ に $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を加えて $[\text{La}]_s/[\text{Cr}]_s$ モル比を変えたものを室温、静止状態で用いた(以下、溶液濃度には、添字sを用いる)。pHは硝酸またはアンモニア水を用いて調節した。硝酸ランタンは信越化学株製(純度99.9%)である。試薬および溶液中の La(III) はキレート滴定法で、また Cr(VI) はジフェニルカルバジド法で分析した。

金属試料上への皮膜形成は、(1)溶液中で水素発生が起る一定カソード電位に分極して前駆体の皮膜を形成し、(2)それを大気中で熱処理して LaCrO_3 に転換する、という二段階で行う。皮膜の分析は、ICP発光分光法、ジフェニルカルバジド法、X線回折、拡散反射分光法およびXPSにより行った。(以下、皮膜中の元素濃度には添字fを用いる)。また、熱処理による LaCrO_3 への転換過程をTG-DTA、X線回折およびIR(KBr法)により解析した。

ステンレス鋼の耐高温酸化性は次の二つの試験法で調べた。(a)加速酸化試験： 0.20atm $\text{H}_2\text{O}-0.165\text{atm}$ O_2 -bal. N_2 (0.20atm H_2O -airに相当)中 1000°C で酸化増量曲線($\Delta W-t$)の測定。試験法の詳細ならびに寿命の決定法についてはすでに報告した^{5), 6)}。(b)熱サイクル試験：大気解放の横型管状炉中、 900°C で20h酸化後、室温に4h放置し、質量変化を測定。

* 北海道大学工学部 (〒060 北海道札幌市北区北13条西8丁目)
Fac. of Eng., Hokkaido Univ. (N-13 W-8 Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

3. 実験結果および考察

3.1 カソード分極による前駆体皮膜の形成

0.10mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -0.10mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 ($[\text{La}]_s/[\text{Cr}]_s = 1/2$) を一度前電解すると pH=2.3 に落ち着くのでこれを基本溶液とした。この溶液中で Pt 試料を, Pt を対極として $-1.5\text{V}(\text{SCE}$ 照合, 以下同じ) でカソード分極した際の電流時間曲線を図 1 に示す。電流値ははじめ停滞するが, 電極表面が黄色の析出物で覆われるとともに急速に低下して 10min 以内にほぼ一定値になった。見掛け上起こっている反応は水素発生のみであった。一定値に達するまでの時間は, $[\text{La}]_s/[\text{Cr}]_s$ モル比およびカソード電位, E_c , が低いほど, また pH が高いほど早くなる傾向があった。

Fig. 1 Cathodic current density vs. time, t_c , curves (two runs with the same specimen). Solution: 0.10mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -0.10mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pH=2.3.

Fig. 2 Compositions of the films deposited at different cathode potentials, E_c , $t_c = 3\text{min}$. Solution: $[\text{La}(\text{III})]_s/[\text{Cr}(\text{VI})]_s = 0.1/0.2$ ($\circ$, $\bullet$), $0.1/0.3$ ($\square$, $\blacksquare$), and $0.1/0.4$ ($\triangle$, $\blacktriangle$) in mol/L, pH=2.3. Pt electrode.

Pt 試料に電析した皮膜を 0.1mol/L HNO_3 に溶解し, ICP 発光分光法で分析した結果を図 2~4 に示す。図 2 は電解時間, t_c , を 3min とし, $[\text{La}]_s/[\text{Cr}]_s$ モル比を変えた場合で, $[\text{Cr}(\text{VI})]_s$ の増加とともに皮膜中の $[\text{La}]_f/[\text{Cr}]_f$ モル比が小さくなりまた析出量の電位依存性も大きくなることからわかる。図 2 の条件 (pH=2.3, $t_c = 3\text{min}$) では $[\text{La}]_f/[\text{Cr}]_f = 1$ となるのは $[\text{La}]_s/[\text{Cr}]_s = 1/2.5$ 程度と予想されるが, $[\text{Cr}(\text{VI})]_s$ を高くするのは好ましくないで, 基本溶液の組成で pH を変えたところ図 3 の結果が得られた。傾向としては, pH が高くなるほど $[\text{La}]_f/[\text{Cr}]_f$ が小さくなるが, E_c が低くて pH が高いと析出物が試料から離れて溶液中に浮遊する現象が起こりやすくなった。また, いずれの pH でも $[\text{La}]_f/[\text{Cr}]_f = 1$ となる条件は限られている。そこで, 基本溶

Fig. 3 Compositions of the films deposited at different cathode potentials, E_c , $t_c = 3\text{min}$. Solution: $[\text{La}(\text{III})]_s/[\text{Cr}(\text{VI})]_s = 0.1/0.2$ in mol/L, pH=1.8 ($\circ$, $\bullet$), 2.3 ($\diamond$, $\blacklozenge$), and 2.8 ($\triangle$, $\blacktriangle$). Pt electrode.

Fig. 4 Time dependence of the film compositions at different cathode potentials, E_c (the average of a few measurements). Solution: $[\text{La}(\text{III})]_s/[\text{Cr}(\text{VI})]_s = 0.1/0.2$ in mol/L, pH=2.3. Pt electrode.

液を用い、 t_c によって $[La]_f/[Cr]_f$ がどのように変化するかを調べた結果が図4である。図4は数回の実験の平均値を E_c をパラメーターとしてプロットしたもので、バラツキは図2, 3と同程度である。

この結果から、 $t_c=10\text{min}$ にすると $E_c=-1.5\sim-1.7\text{V}$ で $[La]_f/[Cr]_f=1$ に成り、析出量にも大きな差がでないことがわかる。 $E_c=-1.5\sim-1.7\text{V}$ で得られた $[La]_f/[Cr]_f$ の平均値は95%信頼限界で 1.01 ± 0.02 となり、分析誤差の範囲内でLaとCrが $LaCrO_3$ の前駆体としての化学量論組成に成っているとみなすことができる。

図5にはステンレス鋼試料の例としてSUS 430鋼を用いた場合の結果の一部を示した。ステンレス鋼では分析のための皮膜溶解の際に、あらかじめ存在した空気酸化皮膜および素地金属の一部も溶解する可能性があるが、前者は無視し得る量であり、後者は同時に定量したFeイオン量がCrの数%以下であったので問題無いものとみなした。この結果から、ステンレス鋼試料でも電解条件を選ぶことにより、 $LaCrO_3$ を得るための前駆体皮膜を電析できることがわかる。

傾向として、 $[La]_f/[Cr]_f$ モル比は E_c が高いほど小さくなるが、 E_c 一定では(a) $[La]_s/[Cr]_s$ モル比が小さい、(b)pHが高い、および(c) t_c が長い、ほど小さくなり電解条件を選ぶことにより $[La]_f/[Cr]_f$ モル比を1にすることができる。また、この条件は試料の種類によって多少異なる。

ジフェニルカルバジド法によれば電析した皮膜中のクロムは100%Cr(VI)であり⁹⁾、また、XPSの結果もこれを支持するものであった。従って、クロム酸の電解還元は起きておらず、電析した皮膜はいわゆる“クロミック・クロメート皮膜”ではない。このような低い電位でな

クロム酸の電解還元が起きないのか、現在のところ不明である。ただし、 $pH<1$ になると還元が起こることは実験で確認しており、このようなpHは本法には適さない。

以上の結果は、皮膜の析出が電極界面のpH上昇にともなうLa(III)イオンの加水分解に基づいていることを示唆する。pH上昇の原因には、水素発生ほかに NO_3^- イオンの還元による H^+ イオンの消費も考えられる。加水分解による沈殿皮膜の形成の際に、クロム酸イオンが取り込まれる機構はたとえば次のように考えられる。溶液からの均一沈殿の際、2価のアニオンの共存下で、 $AlOH(SO_4)^-$, $LaOH(CO_3)^0$, $YOH(CO_3)^0$ などの化合物を調製できることが知られており、図1の条件で10min電析した皮膜の分析結果をこれらに対応させると、 $LaOH(CrO_4) \cdot xH_2O [x\sim 2]$ という結果が得られた。 La^{3+} イオンは加水分解してヒドロキシ・ポリマーを形成するので単純には言えないが、全反応としては

のような反応が起こるものと推定される。電解法によって $LaCrO_3$ の前駆体としての化学量論組成の皮膜を再現良く形成できる理由はこれによって説明できるが、このことは、 La^{3+} と Cr^{3+} イオンの混合溶液では、電解法によって化学量論比の皮膜を形成するのが困難であることを裏書きする。

3.2 前駆体皮膜の熱分解反応

熱処理による $LaCrO_3$ への転換過程を調べるために、Pt試料上に図1の条件で10min電析した皮膜を電極からかき落とし、粉末試料としてTG-DTAにより測定した結果を図6に示す。また、図6中に示した各温度までTG-DTAと同じ昇温速度(10K/min)で昇温した試料のX線回折およびIRの結果を図7および図8に示す。250℃

Fig. 5 Compositions of the films deposited at different cathode potentials, E_c . $t_c=3\text{min}$: ($\diamond$ -, $\blacklozenge$ -), and 6min : ($\circ$ -, $\bullet$ -). Solution: $[La(III)]_s/[Cr(VI)]_s=0.1/0.2$ in mol/L, pH 2.3, SUS 430 electrode.

Fig. 6 TG-DTA curves at 10K/min in air for 17.8 mg of powder sample collected from Pt electrode after polarization. $t_c=10\text{min}$. Solution: $0.10\text{mol/L La(NO}_3)_3$ - $0.10\text{mol/L (NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pH=2.3.

Fig. 7 X ray diffraction patterns of powder samples after heating at 10K/min to the temperatures shown in Fig. 6. ●: LaCrO₃, ◇: Cr₂O₃, △: La₂O₃.

Fig. 8 IR spectra of powder samples after heating at 10K/min to the temperatures shown in Fig. 6.

までの吸熱反応による11.7%の質量減は出発物質の式量 (LaOH(CrO₄)₂·4H₂O : 307.9) から2分子の脱水反応によるものと考えられるが、可視領域の拡散反射スペクトルが、CrO₄²⁻とCr₂O₇²⁻の入り交じった形になること、また、IRでもCrO₄²⁻に特有の850–950cm⁻¹の吸収のほか、Cr₂O₇²⁻で現れる700–800cm⁻¹の吸収¹⁰⁾が見られるので、単純な結晶水の脱離だけではなく脱水縮合によるCr₂O₇²⁻の生成も起きていると考えられる。この温度までは生成物は無定形特有のハローを示す。次いで、500°C

までにさらに2.9%の質量減がありこれは1/2分子の水の脱離に相当する。450°C付近に発熱ピークが見られ、X線のにも結晶化が起きていることがわかるが、回折ピークの帰属は今のところ困難である。500°Cまでの試料は昇温後も酸に可溶であり、化学分析の結果によれば95%以上のクロムがCr(VI)として残存していた。IRではスペクトルに微細構造が現れ、CrO₄²⁻と言うよりはCr₂O₇²⁻に対応するスペクトルになっている。さらに昇温を続けると、750°Cまでに1.5原子の酸素に相当する7.8%の質量減があり、この間で熱還元(分解)反応が起こる。705°Cでは強いLaCrO₃の回折ピークが現れ、750°C以上でほぼ単一相になる。これらをまとめると、熱分解過程は模式的に次のように書ける。

Cr(VI)からCr(III)への熱還元は500°Cから700°Cにかけて起こるが、TG-DTA曲線には600°Cをわずかに超えたところに明白な変化が現れている。従って、LaCrO₃への転換の下限温度はこの付近であると推定される。

この結果をもとに、Pt試料上に図1の条件で10min電析した皮膜を大気中いろいろな条件で熱処理したのち測定したX線回折の結果を図9に示す。予想されたように500°CまではLaCrO₃が生成しなかったが、600~700°Cでは同定不能の中間生成物の回折ピークとともにLaCrO₃の回折ピークが現れ、加熱時間を長くするにつれて相対的にこのピークが強くなった。800°Cで加熱するとX線的には15minでLaCrO₃の単一相になった(図9

Fig. 9 X ray diffraction patterns of electrodeposited films on Pt after heating in air. (A)600°C, 10min, (B) 600°C, 60min, (C)650°C, 30min, (D)650°C, 60min, (E)700°C, 10min, (F)700°C, 20min, (G)700°C, 30min, and (H)800°C, 15min. $E_c = -1.5\text{V}$. $t_c = 10\text{min}$. Solution : 0.10mol/L La (NO₃)₃ - 0.10mol/L (NH₄)₂Cr₂O₇, pH=2.3.

(H))。従来、La(III)およびCr(III)のクエン酸塩から出発すると最も低温でLaCrO₃が得られると報告されているが、それでもペロブスカイトの単一相を得るためには最低限750℃で4hかかる¹¹⁾、本法の方が熱処理エネルギーを大幅に減らすことができる。本法では600℃ 1hでもLaCrO₃への転換が相当程度進んでいる。(図9(B))が、この温度では反応が完全に終了するまでにはなお時間を要すると予想される。材料の耐熱性の許容範囲にもよるが、実用的には、短時間で熱処理を完了できる点で700~800℃が最適であろう。

以上の結果を要約すると、LaCrO₃皮膜の生成が、(1)カソード分極によって起こる電極界面のpH上昇によりアモルファスのLa(III)-Cr(VI)オキシ水酸化物が沈殿析出する、(2)これが熱分解によってLaCrO₃に転換する、という経路によることは明らかである。このような皮膜生成過程のモデル実験として、La(NO₃)₃-(NH₄)₂Cr₂O₇水溶液をアンモニア水で中和し、生成した沈殿をろ過洗浄してこれを、大気中、600℃(60min)ないし800℃(20min)で熱処理したところ、いずれも微量のCr₂O₃を含むLaCrO₃が得られ(X線回折により確認)、原理的にこの方法で粉末を合成することが可能であることを見出した。沈殿法では組成化を制御することが難しいので、現在、組成を決めた溶液を濃縮乾固することによって前駆体のオキシ水酸化物を生成し、LaCrO₃粉末を合成する方法を検討している。予備実験の結果、高次酸化物を出発物質とするこの方法は、希土類-クロム複合酸化物のみならず、希土類-マンガン複合酸化物の合成にも拡張できることを見出している。

3.3 ステンレス鋼上へのLaCrO₃皮膜の形成

クロムを含む鉄基あるいはニッケル基合金の表面に希土類などの活性元素を付着させると酸性雰囲気における高温耐食性が著しく改善されることは良く知られている。その作用機構については十分明らかになっていないが、活性元素そのものの代わりに、高温において酸化や腐食に対する高い抵抗性を持つLaCrO₃でステンレス鋼を被覆すれば耐高温酸化性をさらに向上できると考えられる。

ステンレス鋼はPtと類似の条件で被覆できるので、図5の条件で $t_c=6\text{min}$ として、SUS 304およびSUS 430鋼に被覆を形成し、800℃または600℃で10min熱処理した試料を作製した。X線回折の結果の一例を図10に示す。800℃、10minでは完全にLaCrO₃に転換している(図10(A))が、600℃、10minではPtの場合(図9(A))と同様LaCrO₃はまだほとんど生成していない(図10(B))。しかし、耐酸化試験の温度(900~1000℃)では容易にLaCrO₃に転換するので酸化試験後の試料の表面はLaCrO₃になっている(図10(C))。

加速酸化試験によってステンレス鋼の寿命を求めたと

Fig. 10 X ray diffraction patterns of electrodeposited films on SUS 304 after heating.

(A)800℃, 10min in air, (B)600℃, 10min in air, and (C)600℃, 10min in air, then used for oxidation test at 1000℃ for 10h in 0.20atm H₂O-air. $E_c = -1.6\text{V}$, $t_c=6\text{min}$. Solution: 0.10mol/L La(NO₃)₃-0.10mol/L (NH₄)₂Cr₂O₇, pH=2.3.

Fig. 11 Results of cyclic oxidation (20h at 900℃-4h at room temperature) test in air.

ころ、いずれの試料および皮膜生成条件においても寿命が10h以上となり、被覆していない試料の平均寿命(SUS 304鋼で33min, SUS 430鋼では76min)^{5), 6)}より著しく長くなった。また、熱サイクル試験の結果は図11のようになり、被覆した試料は熱衝撃に対しても抵抗性があることがわかった。特にSUS 304鋼は数サイクルで酸化皮膜がspallingを起こすのに、被覆をすると21サイクルまで事実上何も起こらないほど耐酸化性が向上している。以上のように、LaCrO₃被覆が耐高温酸化性の向上に有効であることが明らかになった。

4. 結 言

電解析出法によるLaCrO₃皮膜の形成について検討した結果次のことを明らかにした。

(1)La(III)およびCr(VI)を含む溶液中で、カソード分極を行うと電極上にLa(III)-Cr(VI)オキシ水酸化物

($\text{LaOH}(\text{CrO}_4)_x\text{H}_2\text{O}$)の皮膜を形成できる。

(2) $[\text{La}]_s/[\text{Cr}]_s$ モル比, pH, E_c , t_c をコントロールすることにより LaCrO_3 の前駆体としての化学量論組成の皮膜を再現良く形成できる。

(3) この皮膜は、従来の $\text{Cr}(\text{III})$ を出発原料としたものより低温かつ短時間で LaCrO_3 に転換する。

(4) LaCrO_3 皮膜はステンレス鋼の耐高温酸化性の向上に極めて有効である。

(5) 本法の原理によって、より低エネルギーで LaCrO_3 粉末を合成することができる。

謝 辞

TG-DTAの測定に御協力いただいた北海道大学工学部嶋田志郎助教授に感謝致します。また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(課題番号62550508)により行われた。あわせて感謝致します。

(昭和63年10月、金属表面技術協会第78回講演大会にて一部発表)

(1989-3-8 受理)

文 献

- 1) D. B. Meadowcroft; *Energy Conversion*, 8, 185 (1968)
- 2) たとえば、小瀬三郎; 化学工業, (12), 72 (1974)
- 3) 宋 慎泰, 吉村昌宏, 宗宮重行; 材料科学, 19, 49 (1982)
- 4) 金野英隆, 常田昌広, 北崎 聡, 古市隆三郎; 表面技術, 40, 144 (1989)
- 5) 金野英隆, 佐伯 功, 古市隆三郎; 防食技術, 37, 338 (1988)
- 6) 金野英隆, 北崎 聡, 古市隆三郎, 佐伯 功; 腐食防食'88 講演集, p.372 (1988)
- 7) e.g. H. Willard and N. Tang; *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1190 (1937)
B. Cornilsen and J. Reed; *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 58, 1199 (1979)
J. Blendell, H. K. Bowen and R. Coble; *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 797 (1984)
- 8) J. A. K. Tareen and T. R. N. Kutty; *J. Cryst. Growth*, 50, 527 (1980)
- 9) D. J. Sordellet and M. Akinc; *J. Colloid Interface Sci.*, 122, 47 (1988)
- 10) J. A. Campbell; *Spectrochim. Acta*, 21, 1333 (1965)
- 11) J. M. D. Tascon, S. Mendioroz, and L. Gonzalez Tajuca; *Z. Phys. Chem. N. F.*, 124, 109 (1981)

訂 正

本会誌40巻5号に掲載いたしました論文「アルミニウムのアノード酸化法により作成したイオン透過用メンブレン」(685~689ページ)中に文章の欠落がございましたので、下記のように訂正いたします。

記

・訂正(挿入)箇所

689ページ, 右段, 上から2行目の後

(4. 結論の前)

・訂正(挿入)内容

以下の文章すべて。

3. 6 デシケーターに保存したメンブレンのNiイオンの透過

定性用装置を用い、陽極室に入れた Ni^{2+} イオンの陰極室への透析を調べた。その結果を図9に示した。縦軸は陰極室へ透析したNiイオン量であり、横軸は透析時間である。

製造直後(a)のものから二時間後(b)、一週間保存(c)のものまで殆ど同じカーブを描いておりデシケーターに保管したメンブレンはこの程度の日数では変質しないことが分かった。この実験結果から一週間程度のメンブレンの保管はデシケーター内で十分可能であることが分かった。