

2014B1929

BL19B2

固体酸化物形燃料電池用酸素イオン伝導体の in-situ XRD 解析 In-Situ XRD Analysis of Oxygen Ion Conductor for SOFC

岩井 広幸, 山田 祐貴, 犬飼 浩之, 高橋 洋祐
Hiroyuki Iwai, Yuuki Yamada, Koji Inukai, Yosuke Takahashi

(株)ノリタケカンパニーリミテド
NORITAKE CO., LIMITED

固体酸化物形燃料電池(SOFC)電極に用いる酸素イオン伝導材料として $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Nd}$)が期待されており、低温作動化と高性能化を実現している。この材料について、作動条件での材料挙動を、in-situ XRD で解析した。作動温度までの昇降温時には相転移を伴う不連続な体積変化は確認されず、SOFC 電極として使用した際、ヒートサイクルに対する信頼性へ影響しないことが期待される。

キーワード： ペロブスカイト型酸化物、in-situ XRD、燃料電池

背景と研究目的：

資源・エネルギー問題の解決、循環型社会の実現を目指し、水素エネルギーシステムの確立が強く望まれている。高効率な固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、触媒に貴金属が不要で、熱と電気の併給が可能であり、天然ガス、アンモニア、バイオガス等種々の燃料が利用可能である等の利点を活かし、災害時対応も可能な家庭用分散電源としての応用が期待されている。

SOFC には、膜材料や電極材料として、酸素イオン伝導材料が用いられており、我々は高性能かつ低価格な酸素イオン伝導材料開発に取り組んでいる。Fe系ペロブスカイト酸化物に代表される新規材料の探索に成功しており、世界トップレベルの性能発現を実証してきた。

SOFC には低温作動化が期待されている。従来の 800°C 以上の運転温度から $600\text{--}700^\circ\text{C}$ まで低下させることで、周辺部材やインターコネクタなどの材料の選択肢が広がり、より安価な材料を使用することが可能となる。しかし、低温化することで、正極(空気極)の電極抵抗が増大し、著しい性能低下が起こることが大きな課題となっている。SOFC の作動温度を低下 (700°C 以下)させるため、新たな材料系の開発が望まれており、層状ペロブスカイト構造をとる $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Nd}$ など)が新たな空気極材料として期待されている^[1,2]。

$\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Nd}$ など)が作動温度域およびサーマルサイクルにおいて結晶構造変化に由来する体積変化の有無は工業的に極めて重要な情報であり、本実験において評価を実施した。さらには作動温度域において導電に寄与する構成元素の結合状態がどのように変化するかを検討した。

実験：

試料粉末 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Nd}$)および $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ は固相法で合成した。Sm (サマリウム)についても測定を予定していたが、十分なデータが取得できなかったため、再取得を実施する予定である。また、長期運転 (700°C 、100 時間)における材料の変化も評価した。粉末化した試料は内径 $\phi 0.3$ mm の石英ガラスキャピラリーに充填した。粉末 X 線回折の測定は SPing-8 の BL19B2 に設置してある大型 Debye-Scherrer 計を使用し、検出器は散乱角 2θ が高角度の回折線まで捉えられる Imaging-Plate (IP)を用いた。測定に使用した波長は 0.4 \AA であり、波長較正は CeO_2 標準試料を用いて実施した。測定は室温、 300°C 、 500°C 、 700°C にて行った。

実験で得られた XRD パターンについて、RIETAN-FP^[3]を用いてリートベルト解析を行い、Dysnomia^[4]を用いて最大エントロピー法にて電子密度分布を計算した。結果の描画には VESTA^[5]を用いた。

表 1 試料組成

組成	空間群
PrBaCo ₂ O _{5+δ}	<i>P4/mmm</i>
NdBaCo ₂ O _{5+δ}	<i>Pmmm</i>
GdBaCo ₂ O _{5+δ}	<i>Pmmm</i>

結果および考察：

図 1 に GdBaCo₂O_{5+δ} の 700°C における X 線回折パターンとリートベルト解析の結果を示した。空間群は *Pmmm* として精密化を行った。その他の材料についても同様に表 1 に記載の空間群を用いて精密化を行った。

精密化を行った格子定数から算出した単位格子の体積変化率(V/V₀)の温度依存性を図 2 に示した。LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = Pr,Nd,Gd)の体積変化率については Pr > Gd > Nd となった。また、長期運転時の結果についても図 2 の結果と変わらないことを確認した。いずれの組成についても連続的に体積変化（膨張）が起こっており、相転移による大きな体積変化がないと予測される。不連続な体積変化はクラックや剥離を引き起こし、燃料電池の信頼性の低下の原因となる。また、現在電極材料として一般的に使用されている La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF6428) と比較すると、いずれの材料も格子体積膨張が大きいことが確認された。イオン伝導材料の熱膨張係数とイオン伝導率については正の相関があることが報告されており^[6]、本実験にて得られた材料にも適用できると仮定すると、LnBaCo₂O_{5+δ}は非常に高いイオン伝導性を持つことが期待される。実際に燃料電池用電極材料として必要な高い酸化物イオン拡散係数、表面交換係数を持つことが報告されている^[7]。

LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = Pr,Nd,Gd)と La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}の結晶構造と 700°C における電子密度分布を図 3 に示した。いずれの組成も温度の上昇と共に、Co-O 結合の電子の重なりが太くなっていくことが確認された。今後はヨードメトリー、熱重量分析を用い、δ を定量化し、酸素サイトの寄与をより定量的に議論する。ペロブスカイト型酸化物(ABO₃)については金属 B と酸素 O の B-O-B 結合が電子伝導性に寄与することが報告されており^[8]、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}の Co,Fe-O 結合部は共有結合性が強く、導電に寄与すると考えられる。LnBaCo₂O_{5+δ}についても同様に Co-O 結合部の共有結合性が強く、Co-O 結合部が導電に寄与すると考えられるが、酸素サイトが 3 つあり、酸化物イオン伝導に関しては、特定の酸素サイトが寄与している可能性があり、今後の検討課題である。

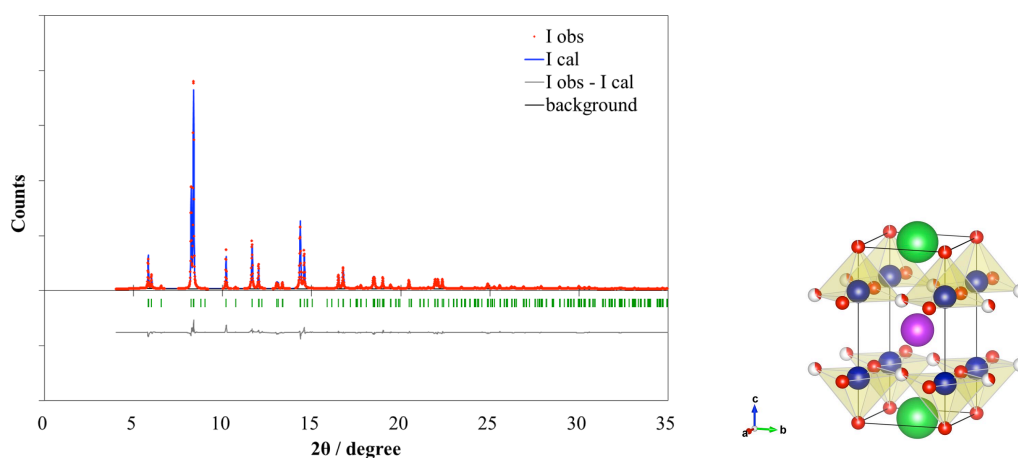


図 1 700°C における LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln=Gd)の X 線回折パターンと構造モデル
 空間群: *Pmmm* (No. 47). 格子定数 : $a = 3.94488 (17) \text{ \AA}$, $b = 3.93789 (17) \text{ \AA}$, $c = 7.6437 (25)$
 $R_{wp} = 8.196\%$, $R_B = 1.640\%$, $R_F = 0.846\%$

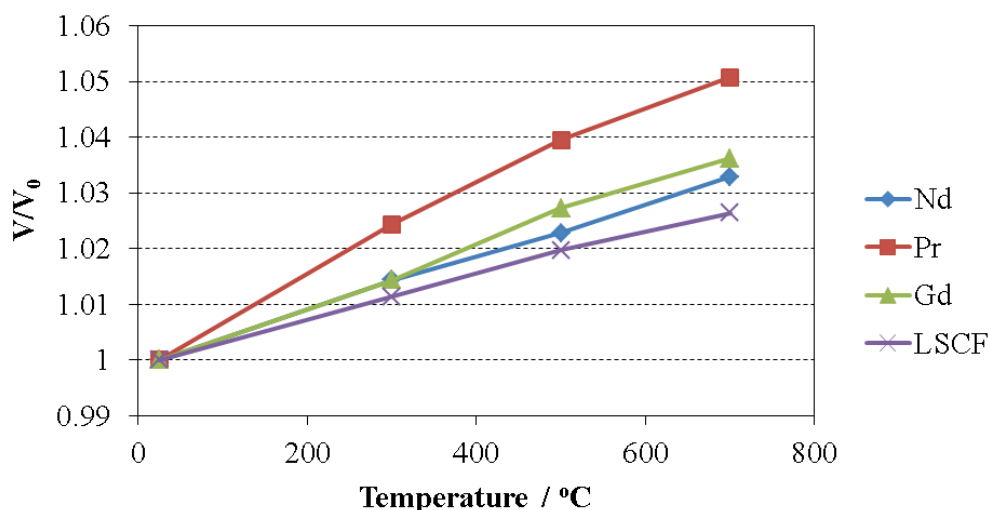


図2 リートベルト解析により精密化した $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}$) および $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ の格子体積変化率 (25°C での測定データを基準 V_0 とした)

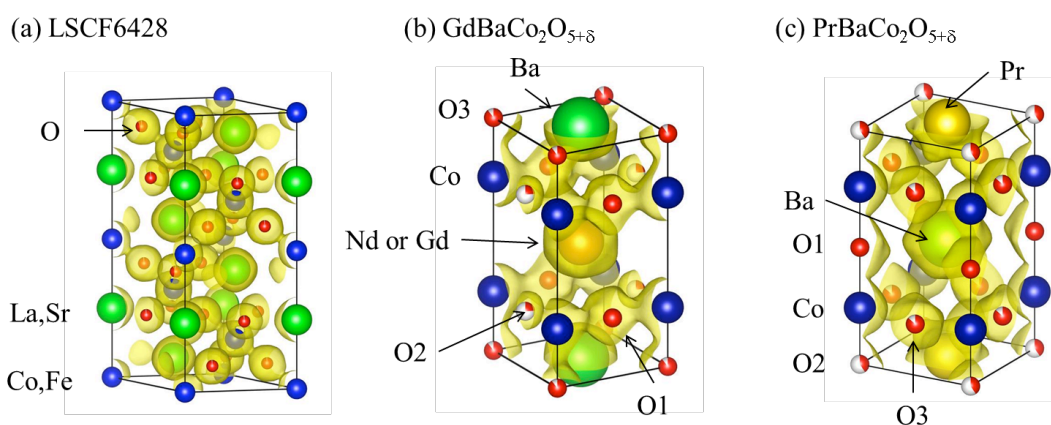


図3 リートベルト解析および最大エントロピー法により算出した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) と $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Pr}$) の 700°C における結晶構造 および電子密度分布 (isosurface level = 0.5 \AA^{-3})

今後の課題：

Co サイトへ異なる遷移金属元素を置換することで、Co-O 結合性の変化を検証する。さらに、 δ を定量化することで3つの酸素サイトの寄与を議論する。

参考文献：

- [1] Y. C. Chen, M. Yashima, J. P. Martinez, J. A. Kilner, *Chem. Materials*, **25**, 2638 (2013).
- [2] S. Park, S. Choi, J. Kim, J. Shin, G. Kim, *ECS Electrochem. Lett.*, 1 (5) F29 (2012).
- [3] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [4] K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, F. Izumi, *Powder Diffraction*, **28**, 184 (2013).
- [5] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [6] H. Ullman, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138**, 79 (2000).
- [7] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen and C. A. Mims, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2500 (2007).
- [8] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L. J. Gauckler, *Monatsh. Chem.*, **140**, 985 (2009).

©JASRI

(Received: June 30, 2015; Early edition: September 25, 2015; Accepted: December 11, 2015;

Published: January 25, 2016)