

2015A1690

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, 犬飼 浩之, 村上 歩, 高橋 洋祐  
Hiroyuki Iwai, Koji Inukai, Ayumi Murakami, 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  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  が期待されており、低温作動化かつ高性能化を実現している。この材料組成で Ba サイトへの Sr 置換および Co サイトへの Fe 置換について、作動条件での材料挙動を in-situ XRD で解析した。どちらの元素を置換しても、結晶構造の対称性が高まることが確認された。作動雰囲気においての材料の安定性が高まることが期待される。

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  $800^\circ\text{C}$  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 ( $700^\circ\text{C}$  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  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Gd, Nd}$  など) が新たな空気極材料として期待されている<sup>[1,2]</sup>。

$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  において、Ba サイトへの Sr 置換および Co サイトへの Fe 置換を検討した。サイト置換による結晶構造変化に伴う物性変化の知見を明確にするため、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  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  ( $x : y = 0.00 : 0.00, 0.00 : 0.50, 0.00 : 1.00, 0.25 : 0.00, 0.25 : 0.50, 0.50 : 0.00, 0.50 : 0.50$ ) は固相法で合成した。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 Spring-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  $2\theta$  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  $0.4 \text{ \AA}$  であり、波長較正は  $\text{CeO}_2$  標準試料を用いて実施した。測定は室温、 $300^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  にて行った。なお、加熱装置の不具合により、実験の後半に測定したサンプルは温度が実温度に達しておらず、 $20\text{--}30^\circ\text{C}$  程度低くなっていた可能性が高い。本実験では設定温度を示した。

実験で得られた XRD パターンについて、RIETAN-FP<sup>[3]</sup> を用いてリートベルト解析を行い、Dysnomia<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup> を用いた。

## 結果および考察：

図 1 に  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  ( $x : y = 0.00 : 0.00, 0.00 : 0.50, 0.00 : 1.00$ ) の SOFC 動作温度である  $700^\circ\text{C}$  における X 線回折パターンを示した。Fe 置換量の増加に伴い、低角側にシフトしていることがわかった。最も強いピークの回折角は Fe を含まない試料では、 $8.28^\circ$  に観測されたが、Fe の添加量とともに、単調に低角側に移動し、25%置換した  $y = 0.50$  の試料では  $8.26^\circ$  に観測された。また、 $y = 1.00$  の試料では  $8.24^\circ$  に観測された。Fe 置換がない試料で回折角  $12^\circ$  近傍に観測された 2 つのピークは Fe の置換量の増加とともに、回折角の差が減少し、 $y = 1.00$  では 1 本のピークとなって、より高い対称性を有する構造になった。一方、Sr 置換量の増加に伴い、高角側にシフトしていることがわかった。最も強いピークの回折角は Sr を含まない試料では、 $8.28^\circ$  に観測されたが、Sr の添加量とともに、高角側に移動し、25%置換した  $x = 0.25$  の試料では  $8.30^\circ$  に観測された。また、 $x = 0.50$  の試料では  $8.35^\circ$  に観測された。Sr 置換がない試料で回折角  $12^\circ$  近傍に観測された 2 つのピークは Sr の置換量の増加とともに、回折角の差が減少し、 $x = 0.25, 0.50$  では 1 本のピークとなって、より高い対称性を有する構造になった (図 2)。この傾向は温度に関わらず、同様であった。各元素置換量によっては層状構造を保持できていない可能性も示唆された。

図 3 に一例として、 $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  のリートベルト解析結果を示した。

精密化を行った格子定数から算出した単位体積を Sr 置換および Fe 置換について評価した。図 4 に示すように、Ba サイトへの Sr 置換により、 $123.5 \text{ \AA}^3$  から  $x = 0.25, 0.50$  で  $119.2, 118.3 \text{ \AA}^3$  と格子体積が小さくなることがわかった。Ba と比較し、Sr はイオン半径が小さいためであると推察する。一方で Co サイトへの Fe 置換により、 $123.5 \text{ \AA}^3$  から  $y = 0.50, 1.00$  で  $122.5, 122.3 \text{ \AA}^3$  と格子体積が若干低下することがわかった。また Co と Fe のイオン半径は 3 価、6 配位では同一である。そのため、格子体積の変化は Ba サイトへの Sr 置換と比較して小さいと推察した。また、低角側にシフトした結果と矛盾するため、対称性が高くなったことが影響したと推察する。

図 5 に各測定温度における格子体積を示した。Sr 置換の場合は、Sr 置換量の増加に伴い、格子体積および格子膨張率は低下することがわかった。Fe 置換の場合は、室温での格子体積は Fe 置換の方が大きい、格子膨張率は Fe 置換の方が小さいので、 $300^\circ\text{C}$  以上において大小関係は逆転した。

リートベルト解析の結果から、Co および Fe を中心とする配位多面体について検討した (図 6)。Co, Fe を中心に酸素が 6 配位の八面体を形成している構造である。Co, Fe-O 間の結合距離は Fe 置換量が増加しても大きな変化はないため、Bond Valence Sum (結合原子価、以下 BVS) も大きく変化はしていない。しかし、八面体の構造の対称性を表す尺度である Bond Angle Variance (結合角分散、以下 BAV) は低下しており、対称性は向上していることがわかった。一方で Ba サイトへの Sr 置換量が増加すると、図 2,4 のように結合距離 (格子体積) の変化により、Co の BVS が増加するとともに、BAV が低下し、八面体の対称性が向上することがわかった。

ペロブスカイト型酸化物( $\text{ABO}_3$ )については遷移金属 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<sup>[6]</sup>、配位多面体の構造が物性に大きく寄与することが予測される。

$\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  については、Ba サイトおよび Co サイトへ元素置換することで、いずれも八面体の対称性が向上した結果から、電極として求められる特性であるイオン導電性などの物性変化が起こったと考えられる。今後は導電性や熱特性の評価を用い、元素置換による材料物性の変化と結晶構造の変化を定量的に議論する。

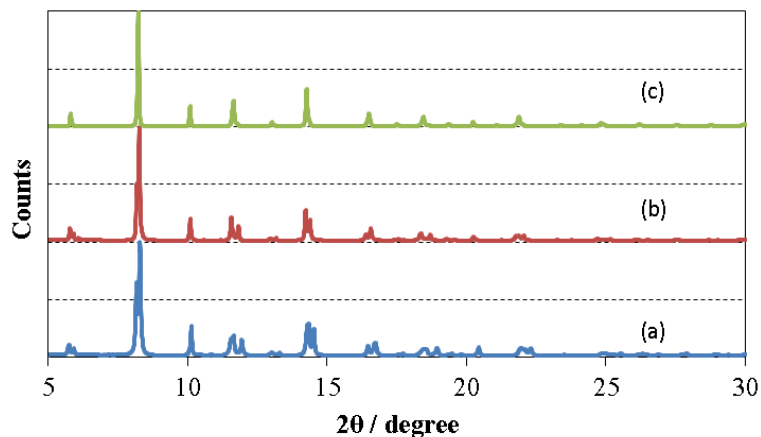


図1 700°Cにおける  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  の X 線回折パターン (a)  $x : y = 0.00 : 0.00$ , (b)  $x : y = 0.00 : 0.50$ , (c)  $x : y = 0.00 : 1.00$

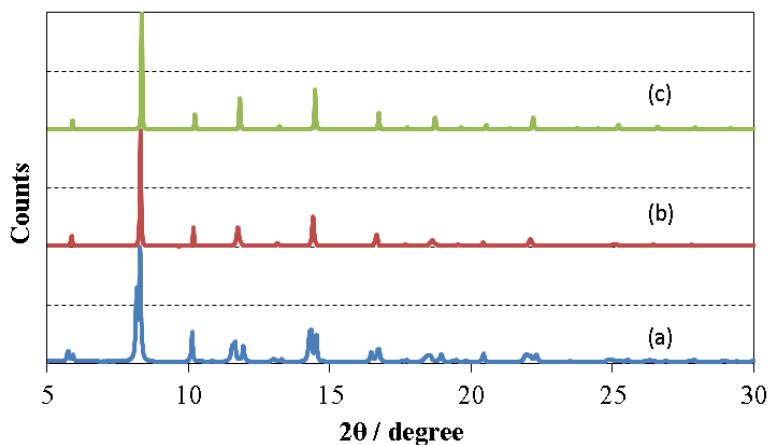


図2 700°Cにおける  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  の X 線回折パターン (a)  $x : y = 0.00 : 0.00$ , (b)  $x : y = 0.25 : 0.00$ , (c)  $x : y = 0.50 : 0.00$

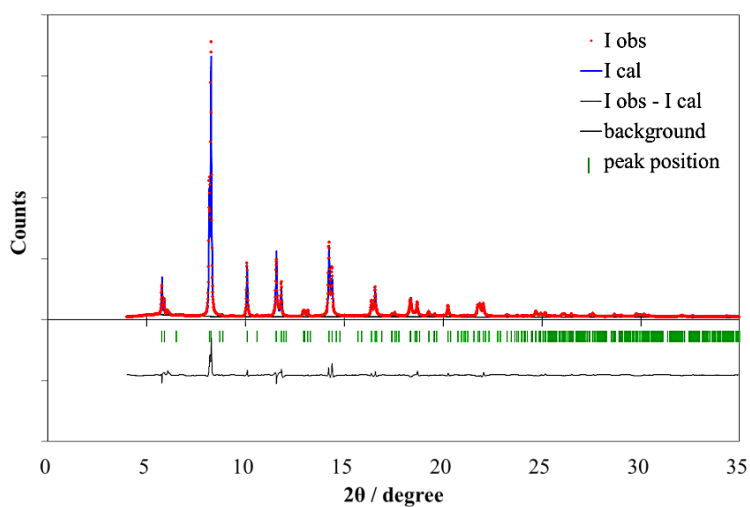


図3 700°Cにおける  $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  のリートベルト解析結果  
空間群:  $P4/mmm$  (No. 123). 格子定数:  $a = b = 3.96975 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.77455 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{wp}} = 9.506\%$ ,  $R_{\text{B}} = 4.838\%$ ,  $R_{\text{F}} = 2.569\%$

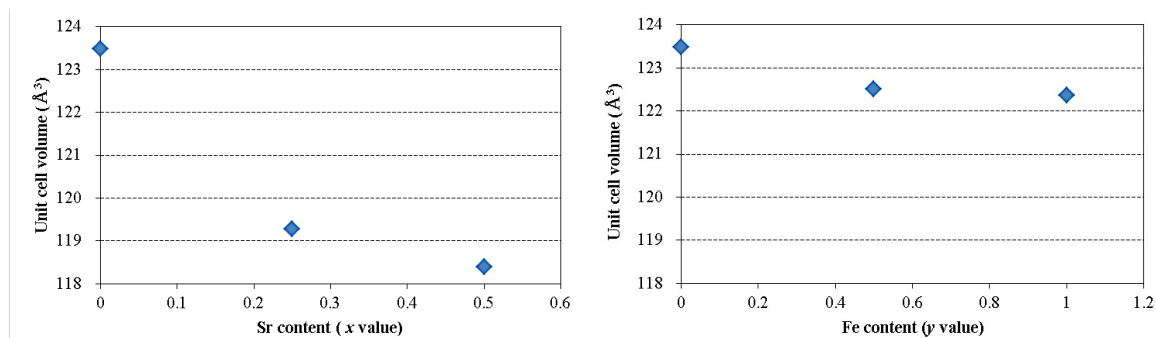


図4 リートベルト解析により精密化した  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  の格子体積。(700°C)  
 (左図)  $\text{PrBa}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0, 0.25, 0.50$ ) (右図)  $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  ( $y = 0, 0.50, 1.00$ )

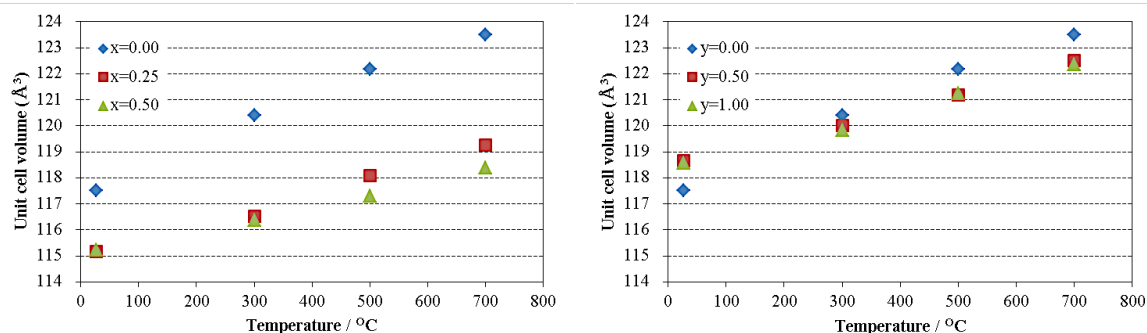


図5 各測定温度における  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  の格子体積。  
 (左図)  $\text{PrBa}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0, 0.25, 0.50$ ) (右図)  $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  ( $y = 0, 0.50, 1.00$ )

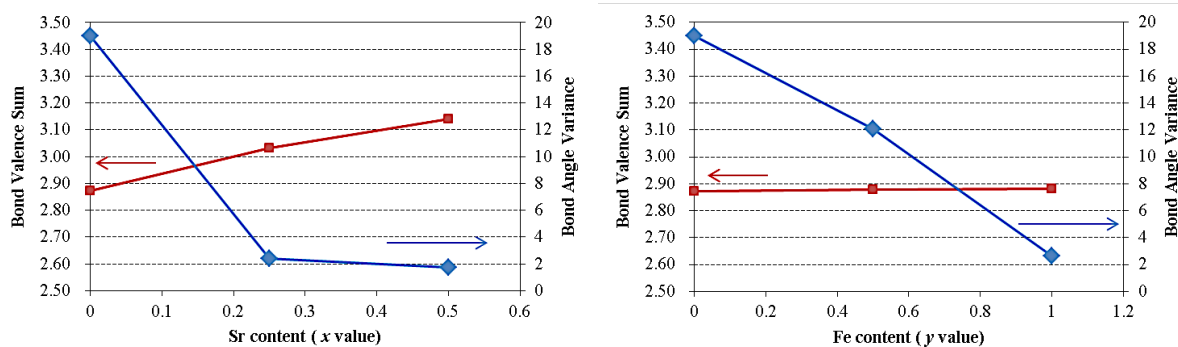


図6 リートベルト解析により精密化した  $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  の Bond Valence Sum と Bond Angle Variance。(700°C)

(左図)  $\text{PrBa}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0, 0.25, 0.50$ ) (右図)  $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  ( $y = 0, 0.50, 1.00$ )

#### 今後の課題：

今回のデータを基に、各組成の結晶構造データを詳細に解析し、導電性および熱特性との関係性を議論する。

#### 参考文献：

- [1] Y. C. Chen, M. Yashima, J. P. Martinez, J. A. Kilner, *Chem. Materials*, **25** (13), 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] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L. J. Gauckler, *Monatsh. Chem.*, **140**, 985, (2009).

©JASRI

---

(Received: August 28, 2015; Early edition: March 25, 2016;  
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)