

固体酸化物形燃料電池用酸化物イオン伝導体の XRD 解析 XRD Analysis of Oxygen Ion Conductor for SOFC

岩井 広幸, 齋藤 正紀, 高橋 洋祐
Hiroyuki Iwai, Masaki Saito, Yosuke Takahashi

(株)ノリタケカンパニーリミテド
Noritake Co., Ltd.

固体酸化物形燃料電池(SOFC)電極や集電材に用いる酸化物イオン伝導材料として、現在もっともよく利用されているのがペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) である。長期信頼性の確立、さらなるコスト低減を推し進めることで、SOFC の普及拡大が期待されている。SOFC の作動温度条件における LSCF の主要な劣化要因は、周辺部材の耐熱合金から蒸散してくる Cr との反応により、電極としての活性が低下することである。本実験にて微量存在する Cr と LSCF 組成による反応性の変化を確認した。材料の安定性や不純物相などの情報は工業的に重要な知見である。

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いる。

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 $600-700^\circ\text{C}$ 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。この課題に対して、LSCF をはじめとする酸素イオン・電子混合伝導体を正極として用いる開発が精力的に行われており、実用化に向けた性能実証も多く進められている。これら材料はペロブスカイト構造 (ABO_3) と呼ばれる結晶構造をしている。

LSCF は、SOFC の作動条件で長時間使用すると周辺部材からの被毒 (主に Cr) や酸素分圧の変化などによって異相が形成する可能性があることがわかってきた。この異相は微量析出相として存在するため、結晶相の同定および定量をリートベルト解析によって実施し、本課題にて LSCF 組成と Cr との反応性の差異を確認した。

実験：

試料粉末 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x:y=0.1:0, 0.2:0, 0.4:0, 0.4:0.8, 0.5:0$) は La, Sr, Co, Fe の酸化物もしくは炭酸塩を出発原料として、それぞれ化学両論比で混合し、固相法で合成した。合成した粉末を粉砕し、所定の粒度となるように調整した。以後、試料名として上記 $x:y$ 組み合わせ順に、LSC91、LSC82、LSC64、LSC55、LSFC6428 と表記する。その後、市販の Cr_2O_3 標準試料を 1wt% 混合した。その後、各種粉末を SOFC の発電温度である 700°C および 800°C で熱処理した。

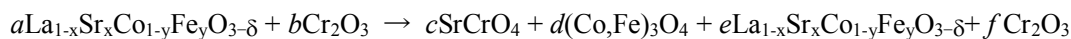
試料 (組成 5 水準 × 温度 2 水準 × 熱処理時間 3 水準 [1, 100, 1000 h]) は内径 $\phi 0.3$ mm の石英ガラスキャピリーに充填した。粉末 X 線回折の測定は SPRING-8 の BL19B2 に設置してある大型 Debye-Scherrer 計を使用し、検出器は散乱角 2θ が高角度の回折線まで捉えられる Imaging-Plate (IP)

を用いた。測定に使用した波長は 0.4 Å であり、波長較正は CeO₂ 標準試料を用いて実施した。

実験で得られた XRD パターンについて、RIETAN-FP[1]を用いてリートベルト解析を行い、Dynomia[2]を用いて MPF 解析も合わせて実施した。結果の描画には VESTA[3]を用いた。

結果および考察：

図 1 に LSCF の構造モデルを示した。本実験において、LSCF と Cr₂O₃ との反応は以下式で定義した。



今回のリートベルト解析において、上記式の a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f の生成比を算出した。 c/e を Cr 種と LSCF の反応係数として算出し、その結果を表 1 および図 2、3 に示した。一例としてリートベルト解析結果を図 4 に示した。

表 1 各反応温度と反応時間における LSCF 材料組成と Cr との反応係数 (c/e)

| 温度 (°C) | 時間 (hr) | LSC91 | LSC82 | LSC64 | LSC55 | LSCF6428 |
|---------|---------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 700 | 1 | 0.1 | 0.6 | 1.0 | 3.5 | 1.3 |
| | 100 | 0.5 | 3.3 | 2.4 | 6.1 | 3.5 |
| | 1000 | 0.6 | 7.5 | 10.9 | 13.5 | 11.7 |
| 800 | 1 | 0.2 | 1.8 | 68.0 | 76.8 | 44.3 |
| | 100 | 1.4 | 6.2 | 125.0 | 205.5 | 98.0 |
| | 1000 | 3.6 | 13.5 | 605.0 | 908.0 | 305.0 |

図 2 から、700°C および 800°C を比較すると温度が高い、かつ反応時間が長くなると Cr との反応係数が高いことが確認できた。温度が高い方が、反応時間に対する反応係数の傾きが大きい傾向であることが確認できた。また、図 3 より、ペロブスカイト構造の A サイトの Sr 比率が高くなると Cr との反応係数が高いことが確認できた。

Sr 濃度の増加（ホールドーピング）により、導電特性は向上するが、Cr との反応性は増加することが確認された。LSCF6428 および LSC64 の結果の比較から、B サイトへの Fe 添加については Cr との反応性という点において、明確な効果は確認できなかった。A サイトの La/Sr 比に依存すると考えられる。

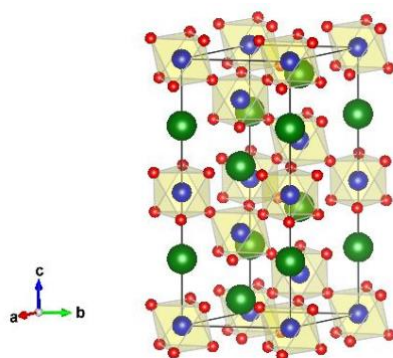
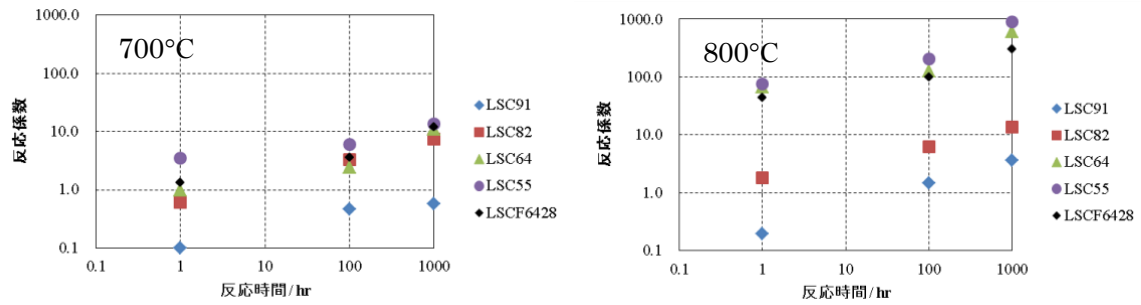
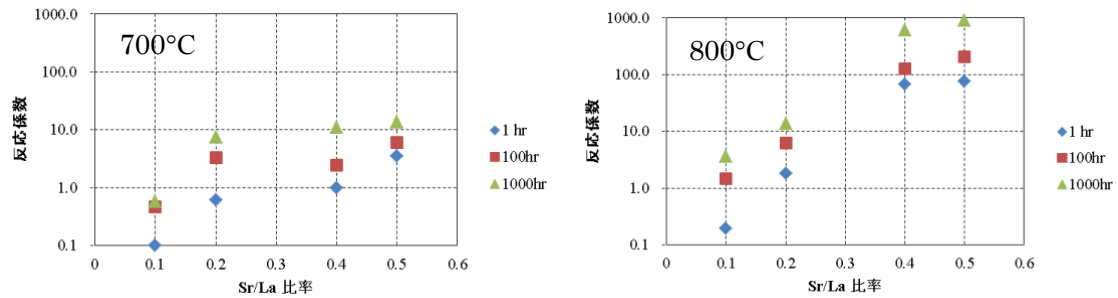
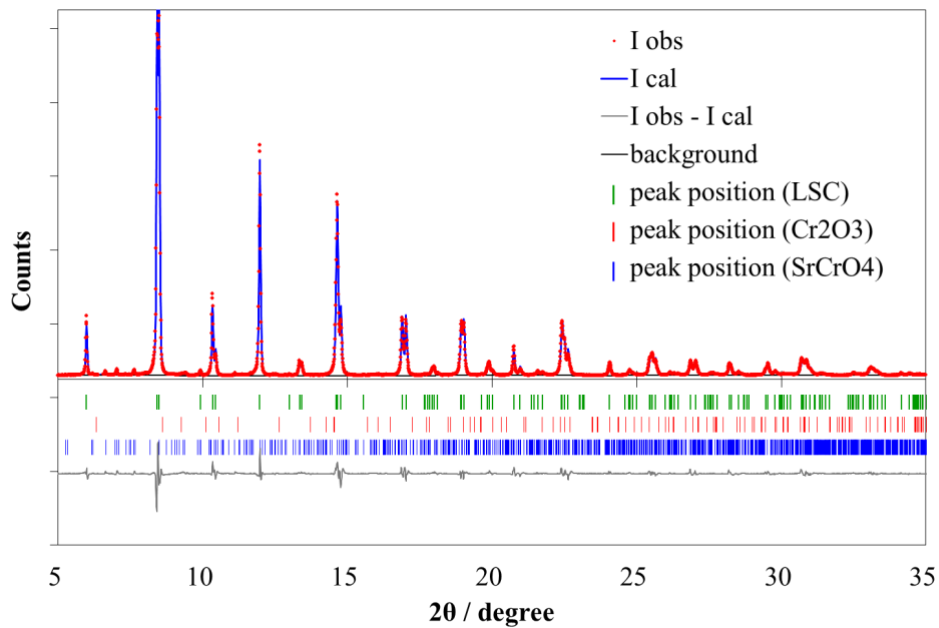


図 1 LSCF の構造モデル(空間群：R-3c、Green: La, Sr、Blue: Co, Fe、Red: O)

図2 反応時間に対する反応係数 (c/e) の変化図3 Sr/La 比率と反応係数 (c/e) の関係図4 LSC82 (700°C、100hr) のリートベルト解析結果
(Rwp = 7.795 %、LSC82 相の RB = 1.505 %、RF = 0.774%)

今後の課題：

継続検討により、発電出力という点では Sr 濃度が高い方が効果があるが、耐久性という点では今回の結果から Sr 濃度を減らした方が効果的であるということを確認できた。今後はこの関係を明確化し、最適な LSCF 組成を決定していく。

参考文献：

- [1] F. Izumi, and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [2] K. Momma, et al., *Powder Diffraction*, **28**, 184 (2013).
- [3] K. Momma, and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).

©JASRI

(Received: May 26, 2017; Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)