

2016A1566

BL19B2

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) 電極に用いる酸素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 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (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、微量存在する不純物との反応による材料組成変化 (高抵抗相の形成等) である。LSCF の合成条件や発電条件が異なる場合において結晶構造の安定性について工業的に重要な知見が得られた。製造時から発電時まで、材料の結晶性を安定させるために合成温度を高くすることが有効であるという指針を得られた。

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 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 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、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 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た。しかし、どのような結晶相が析出しているのか不明であり、またその析出量も不明であるという課題がある。そこで、本課題にて LSCF の合成条件や運転条件によって、材料そのものにどのような変化が起こっているか検討した。

実験：

試料粉末 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 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。合成温度は 1000°C 、 1050°C 、 1100°C とした。比較として、pechini 法 (液相法) で合成した LSCF 粉末も準備した。合成した粉末を粉砕し、所定の粒度となるように調製した。その後、市販の SOFC ハーフセルにペースト化した LSCF をスクリーン印刷し、 1100°C で焼成することによって、SOFC セルを作製した。合成条件の異なる LSCF を用いた SOFC セルの発電耐久試験 (700°C 、1000 時間) を実施した。発電前後の LSCF 電極を剥がし、乳棒・乳鉢を用いて粉末化した。

試料 (合成条件 4 水準 × 発電条件 3 水準 [合成後、SOFC セル作製後 (焼成後)、耐久試験後]) は内径 0.3 mm の石英ガラスキャピリーに充填した。なお、計画に対して、合成や発電評価に不備があり、準備できなかった 8 水準の粉末があった。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 \AA であり、露光時間は $20 \sim 60 \text{ min}$ とした。波長較正は CeO_2 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った。結果の描画には VESTA[2]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。このモデルで各材料のリートベルト解析を行った結果を図 2 および図 3 に示した。

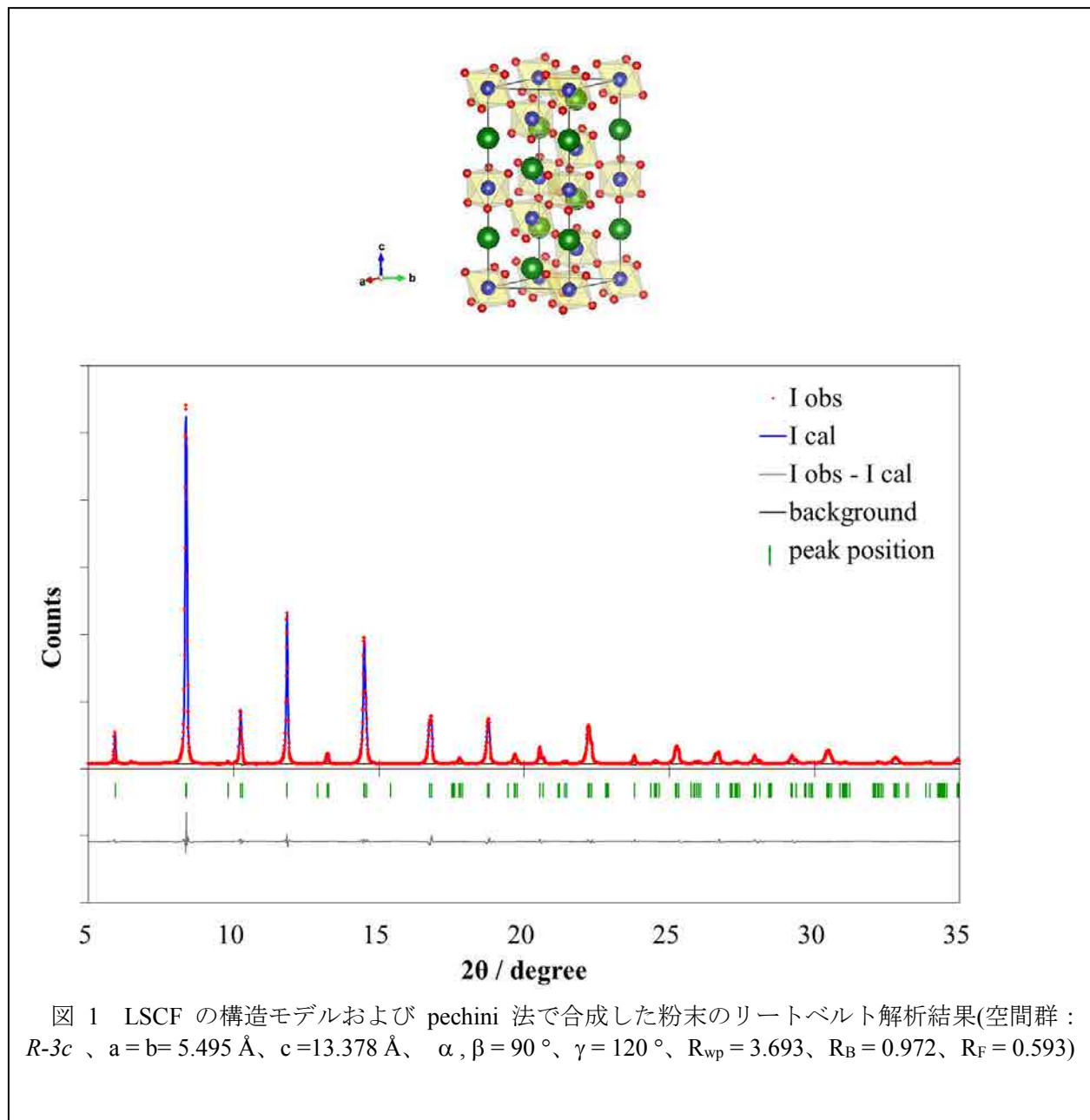


図 1 LSCF の構造モデルおよび pechini 法で合成した粉末のリートベルト解析結果(空間群： $R-3c$ 、 $a = b = 5.495 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.378 \text{ \AA}$ 、 $\alpha, \beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 120^\circ$ 、 $R_{wp} = 3.693$ 、 $R_B = 0.972$ 、 $R_F = 0.593$)

図 2 はリートベルト解析により精密化した a および b 軸の格子定数である。合成後の粉末と比較すると、固相法の場合、合成温度が低いほど a, b 軸の長さが短いことがわかった。結晶性が比較的高い pechini 法 LSCF と 1100°C 合成が $5.495 \sim 5.500 \text{ \AA}$ 程度で同等となることがわかった。図 3 には同じく精密化した c 軸の格子定数の結果を示した。 a, b 軸の結果に対して、合成温度が高く

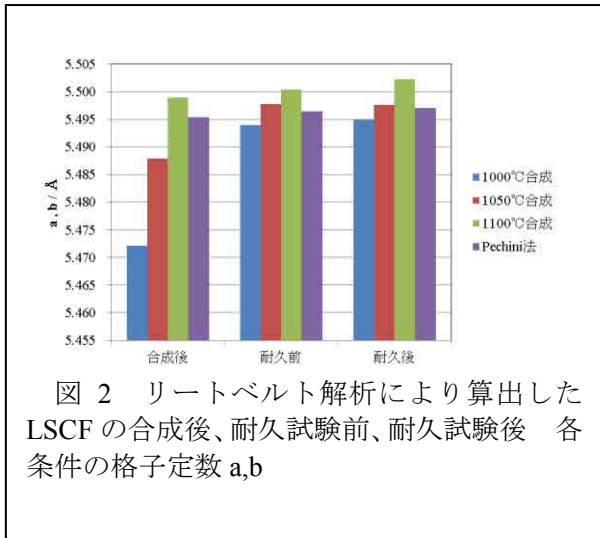


図 2 リートベルト解析により算出した LSCF の合成後、耐久試験前、耐久試験後 各条件の格子定数 a,b

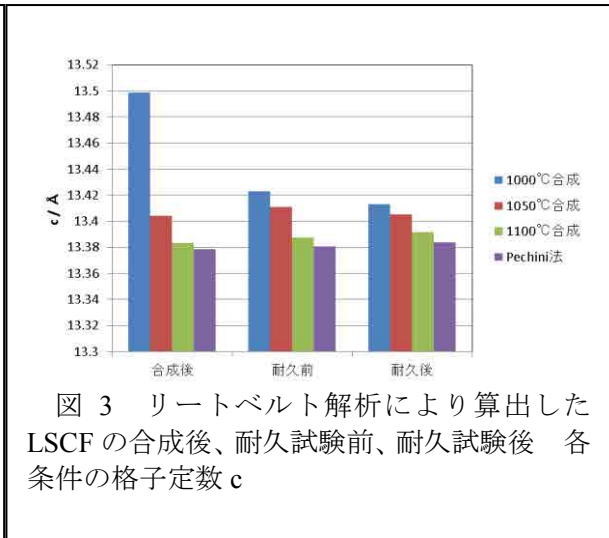


図 3 リートベルト解析により算出した LSCF の合成後、耐久試験前、耐久試験後 各条件の格子定数 c

なるほど c 軸の長さが短くなることが確認された。1100°C 合成と pechini 合成は 13.38 Å 程度で同等となることがわかった。合成後の粉末と 1100°C で SOFC セルに電極として焼き付けた後の耐久試験前を比較すると、1000°C 合成および 1050°C 合成は a, b 軸の長さは 1100°C の熱処理によって増加し、c 軸長さは減少することで、1100°C 合成および pechini 法で合成した粉末に近づくことがわかった。焼き付けの段階で、熱処理によって合成温度が低い材料の結晶が成長したことが影響したと予測している。また、耐久試験前後についてはいずれの条件について、格子定数は変化していないことを確認した。

図 4 に XRD 測定によって検出した異相となる炭酸ストロンチウム (SrCO₃) の定量結果を示した。固相法で合成した LSCF はいずれも合成後から SOFC セルの電極として形成するための焼き付けを経ることで SrCO₃ 量は減少することを確認した。それに対して、Pechini 法で合成した LSCF は SrCO₃ 量の変化は少なかった。いずれにしても、SOFC セルの耐久試験前後で SrCO₃ の変化は少ないことから、今回検出した SrCO₃ の耐久性に与える影響は初期の 1000 時間においては大きくはないと予測した。

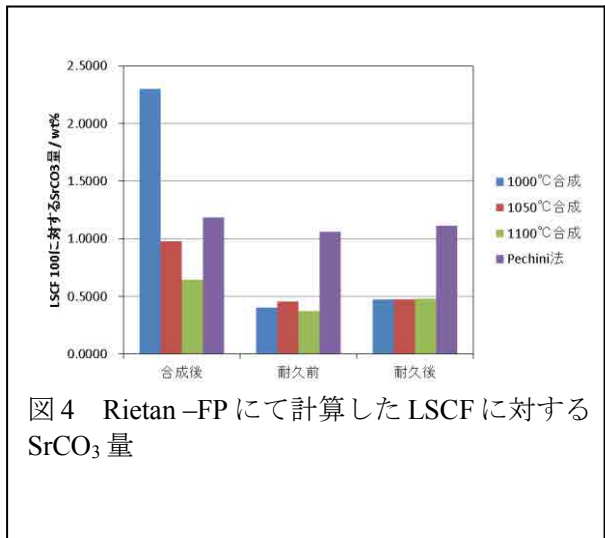


図 4 Rietan -FP にて計算した LSCF に対する SrCO₃ 量

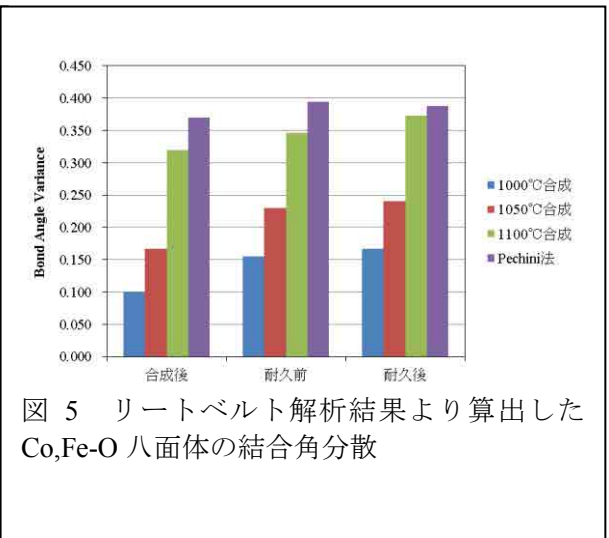


図 5 リートベルト解析結果より算出した Co,Fe-O 八面体の結合角分散

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。Co および 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。八面体構造の対称性を表す尺度（低い方が対称性が高い）である Bond Angle Variance（結合角分散、以下 BAV）の算出結果を図 5 に示した。固相法と比較すると、合成温度が高くなるほど BAV が高くなることを確認した。pechini 法で合成した LSCF が 0.37 付近で最も BAV が高かった。

耐久試験前、耐久試験後で比較すると、固相法で合成した LSCF は BAV が増加していることが確認された。一方、pechini 法で合成の場合はほとんど変化していないことがわかった。ペロブス

カイト型酸化物(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[3]、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。耐久試験前後において、固相合成の場合、格子体積はほとんど変化していないにも関わらず、BAV は変化していることがわかった。合成温度が低い方が、この増加割合は小さい傾向がある。現時点ではこの現象が、SOFC セルの劣化に直接結びつくかは不明であり、継続検討する。

今後の課題：

今回のデータを基に、低コスト化が期待できる固相合成法のプロセス改良を検討し、格子体積および配位多面体の対称性(結合角分散)の変化と SOFC セルの耐久性の関係性を議論すること。

参考文献：

- [1] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [2] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [3] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, J. Gauckler, *Monatsh. Chem.*, **140**, 985, (2009).

©JASRI

(Received: January 31, 2017; Early edition: November 24, 2017;

Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)