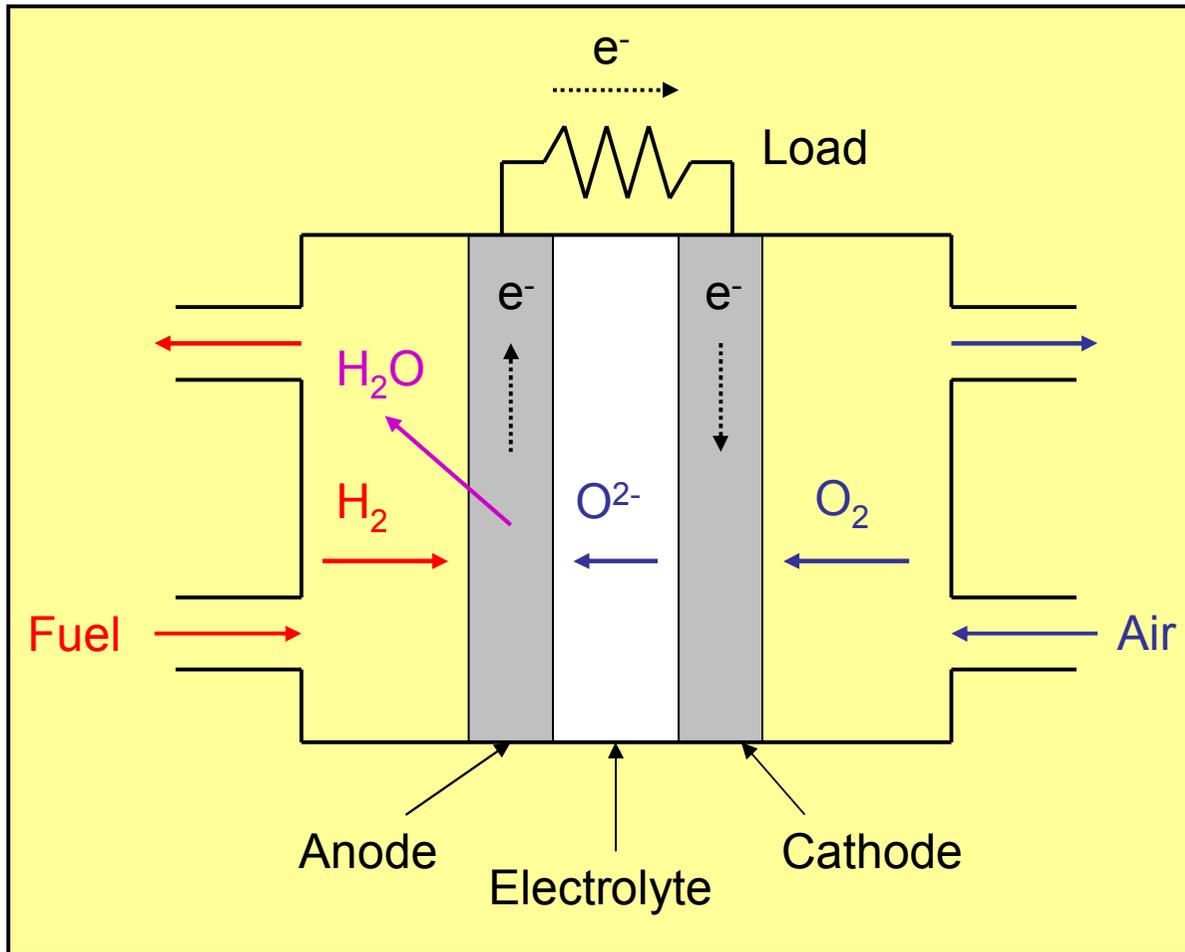


# 中温作動固体酸化物形燃料電池材料の 放射光を用いた解析

関西電力株式会社

出口 博史



## SOFCの特長

- ・高効率
- ・燃料供給系が簡単(外部改質器が不要)
- ・クリーンな排気
- ・貴金属(白金等)が不要

Cathode: La(Sr)MnO<sub>3</sub>

Electrolyte: Zr(Y)O<sub>2-δ</sub>  
(YSZ)

Anode: Ni-YSZ

Operating temperature  
900-1000°C (σ<sub>o2-</sub>-YSZ)

1000°C付近でSOFCを作動させるには課題が多い

電極／電解質界面の反応性, 電極の焼結, 材料のコスト, 熱応力...

→ SOFCの低温作動化(600~800°C) 従来とは異なる材料を使用する。

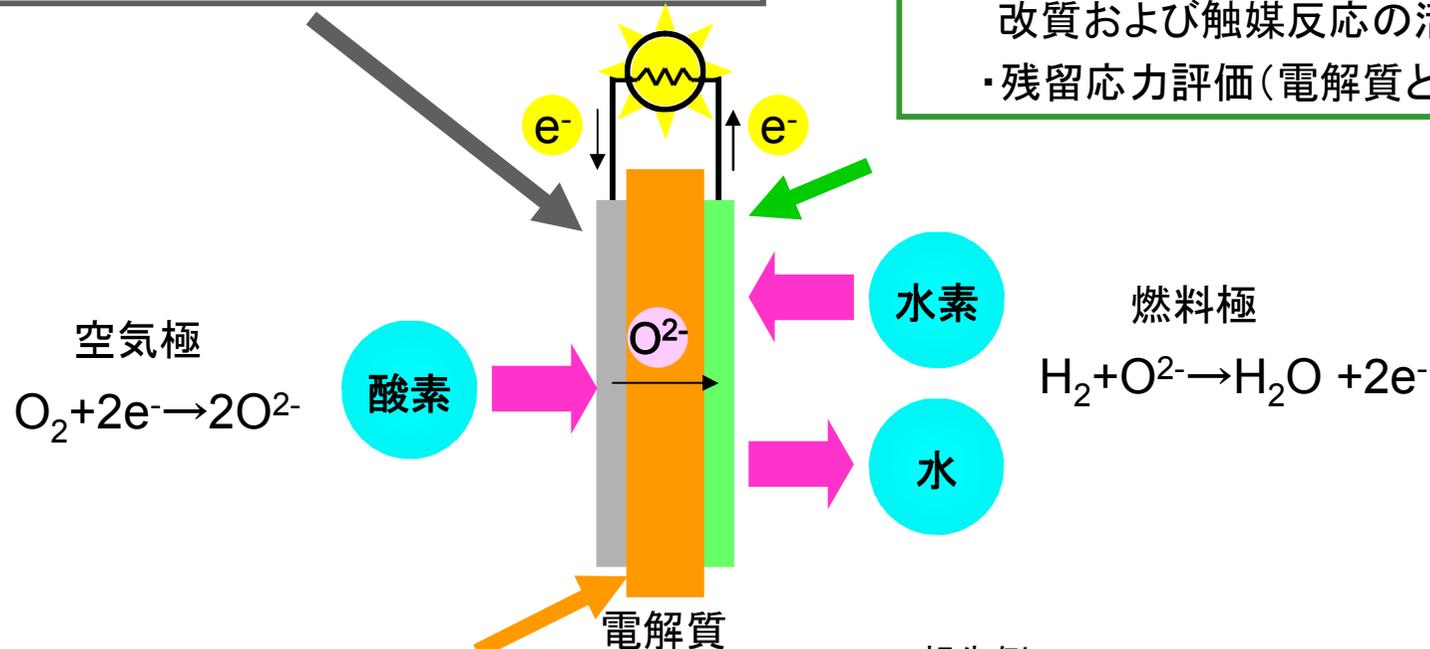
セリア、ランタンガレート、ナノ粒子(Ru等)添加...

## 空気極に対するSPring-8適用例

- ・ 雰囲気ガスが材料構造に与える影響の解明(運転開始時(セル昇温過程)における電子導電性の低下防止)
- ・ 残留応力評価(反りや割れの防止)

## 燃料極に対するSPring-8適用例

- ・ 噴霧熱分解過程におけるミストの熱分解過程の解明(電子・イオン導電性に優れた合成法開発)
- ・ 添加ルテニウムの化学状態解明(燃料改質および触媒反応の活性向上)
- ・ 残留応力評価(電解質との密着性向上)



## 電解質に対するSPring-8適用例

- ・ ドーパント種がイオン導電率に与えるメカニズムの解明(高イオン導電率を有する材料設計への指針)
- ・ 残留応力評価(反りや割れの防止)

## 報告例

- H. Yoshida et al., Solid State Ionics, **140**, 191 (2001).
- H. Deguchi et al., Solid State Ionics, **176**, 1817 (2005).
- H. Yoshida et al., Solid State Ionics, **178**, 399 (2007).
- H. Yoshida et al., J. Electrochem. Soc., **155**, B738 (2008).

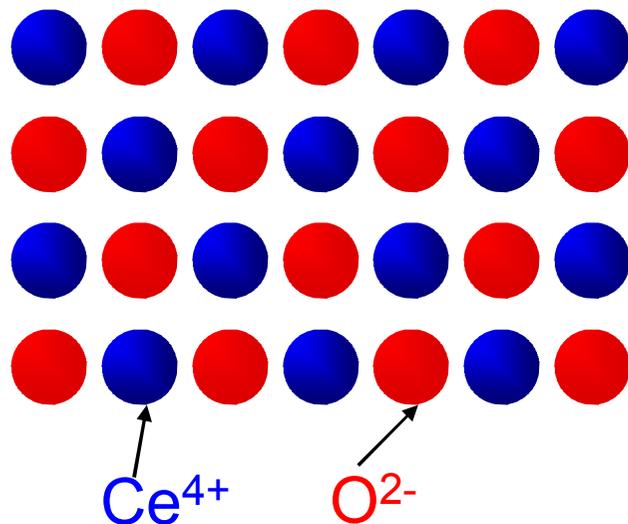
## 測定例1

ドーパント種がイオン導電率に与えるメカニズム  
の解明(1)

～XAFSによる希土類元素添加セリアの  
カチオンー酸素パス測定結果～

価数の異なる陽イオンをドーピングすると酸素空孔が導入され、 $O^{2-}$ はそれを伝って移動

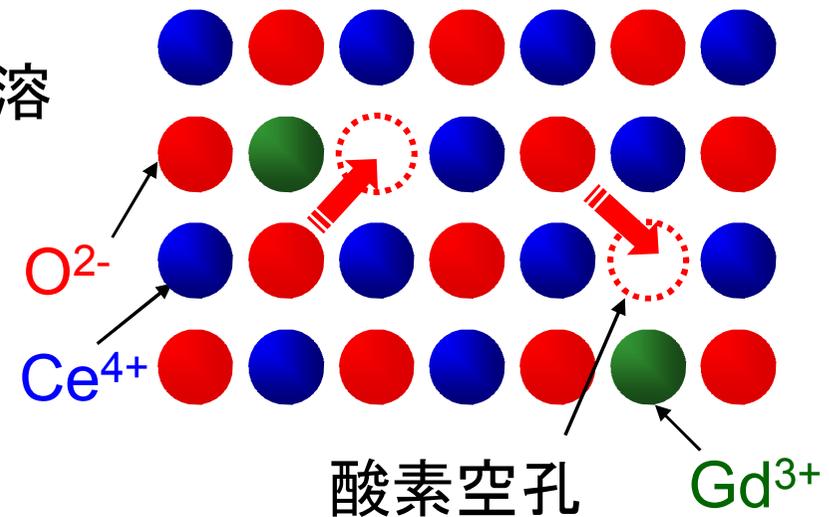
$CeO_2$ の模式図



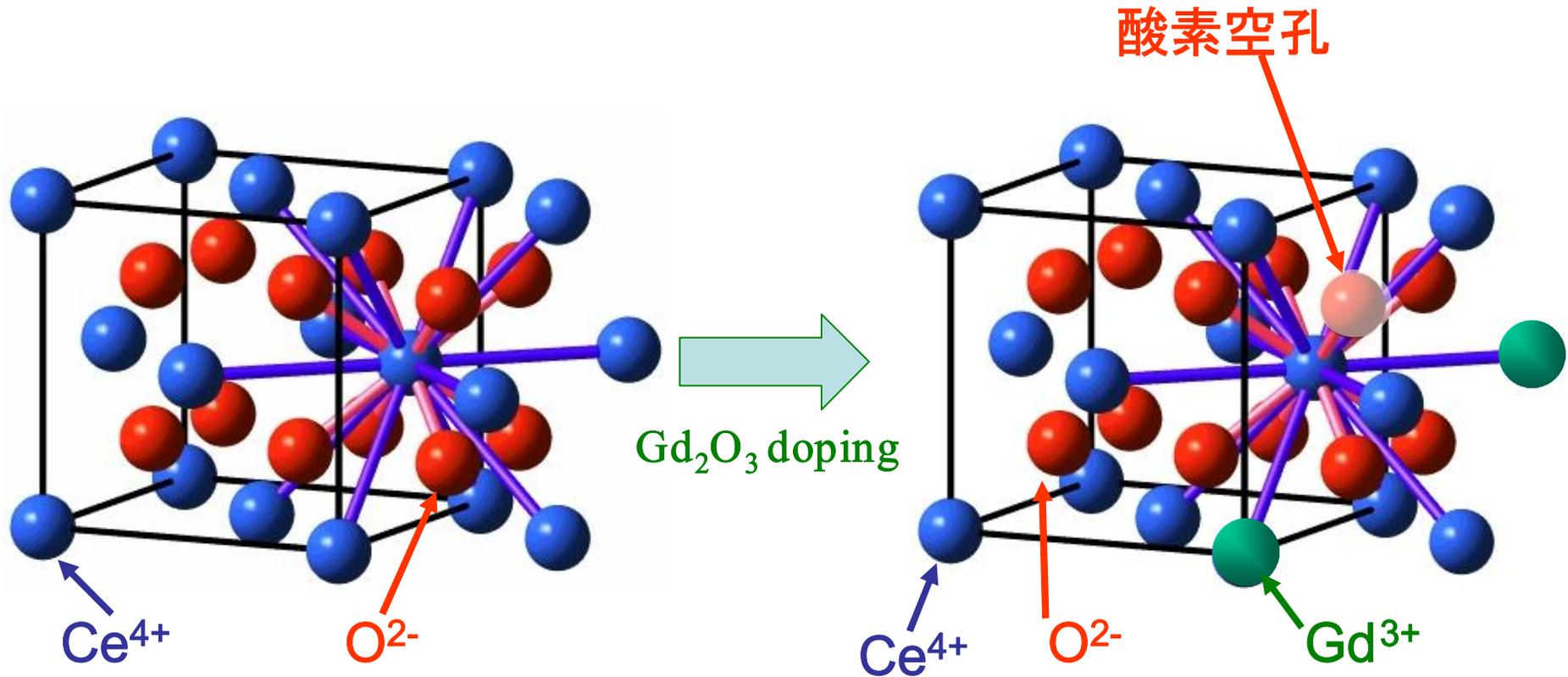
$Gd_2O_3$ の固溶



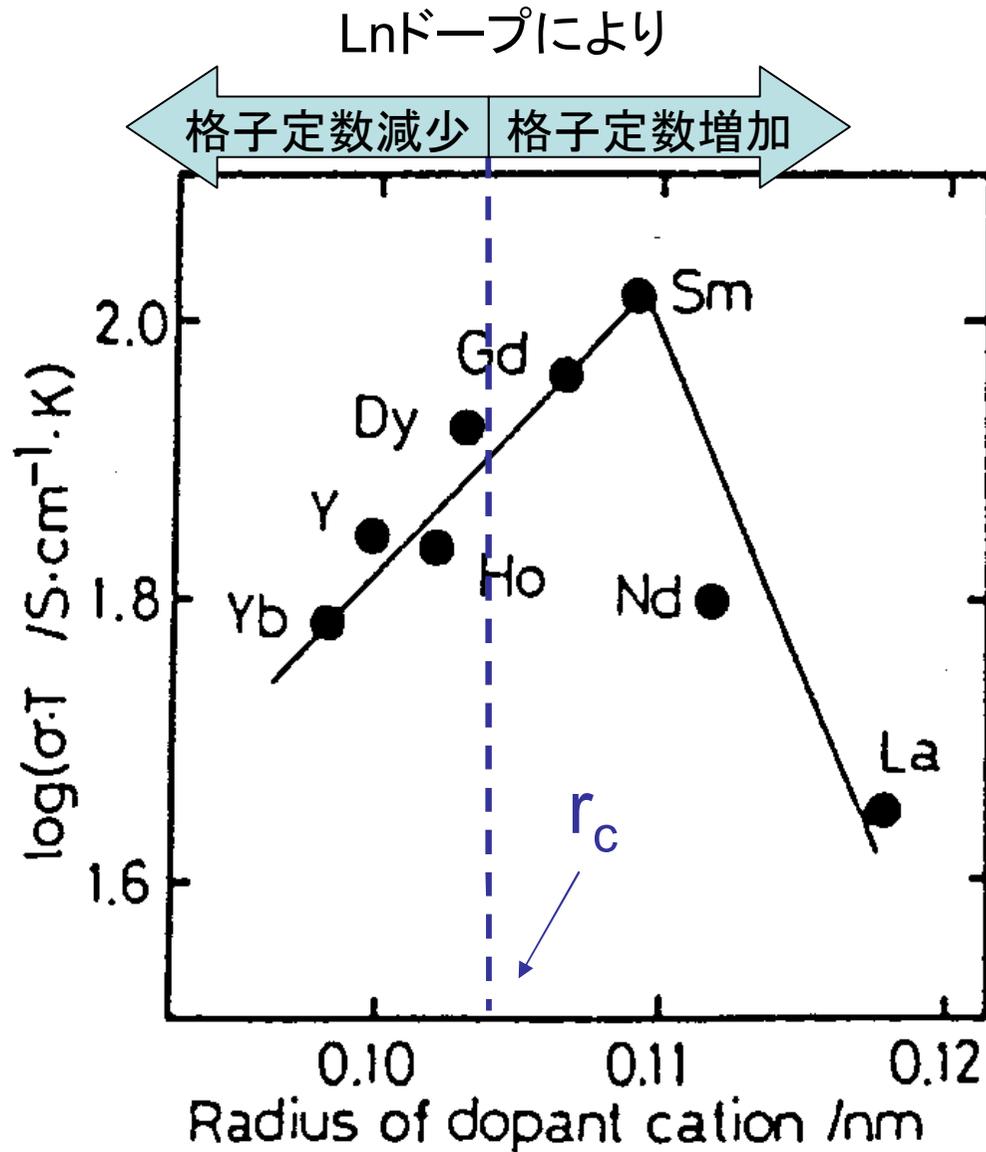
$(GdO_{1.5})_x(CeO_2)_{1-x}$ の模式図



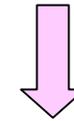
$Gd_2O_3$  1ヶあたり 1ヶの酸素空孔が生成



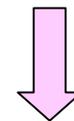
	CeO <sub>2</sub>		Gadolinia Doped Ceria	
	around Ce	around Ce	around Gd	around Gd
nearest neighbor	Ce-O (number of path : 8)	Ce-O (number of path : < 8)	Gd-O (number of path : < 8)	Gd-O (number of path : < 8)
second nearest neighbor	Ce-Ce (number of path : 12)	Ce-Ce, Ce-Gd (number of path : 12)	Gd-Gd, Gd-Ce (number of path : 12)	Gd-Gd, Gd-Ce (number of path : 12)



イオン導電率が最大となるのは、臨界半径 $r_c$ と異なる。



高いイオン伝導性を示すための条件は、マクロな格子の歪みだけでは説明できない。すなわち、局所構造が重要であることが示唆される。



セリア系化合物の局所構造をXAFSにより解析した。

測定試料



利用したビームライン BL16B2

LnとしてY、Sm、Nd、Laをドーピングしたときの試料をそれぞれYDC、SDC、NDC、LDC、ダブルドーピング試料をCLYと呼ぶ

測定吸収端

Ce-K (40.440 keV)

Sm-K (46.830 keV)

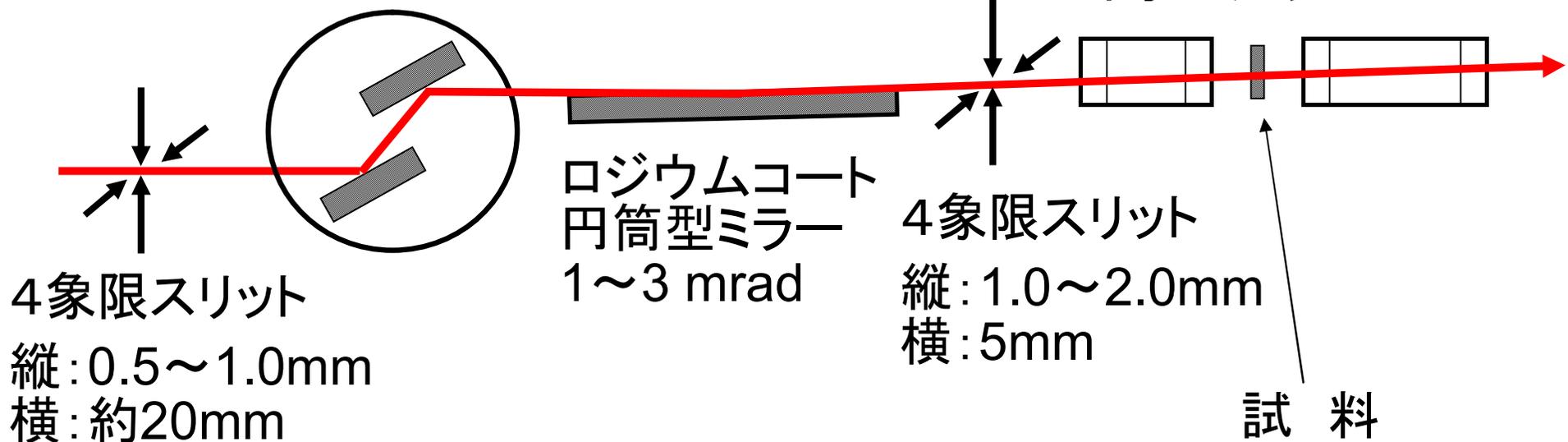
Y-K (17.040 keV)

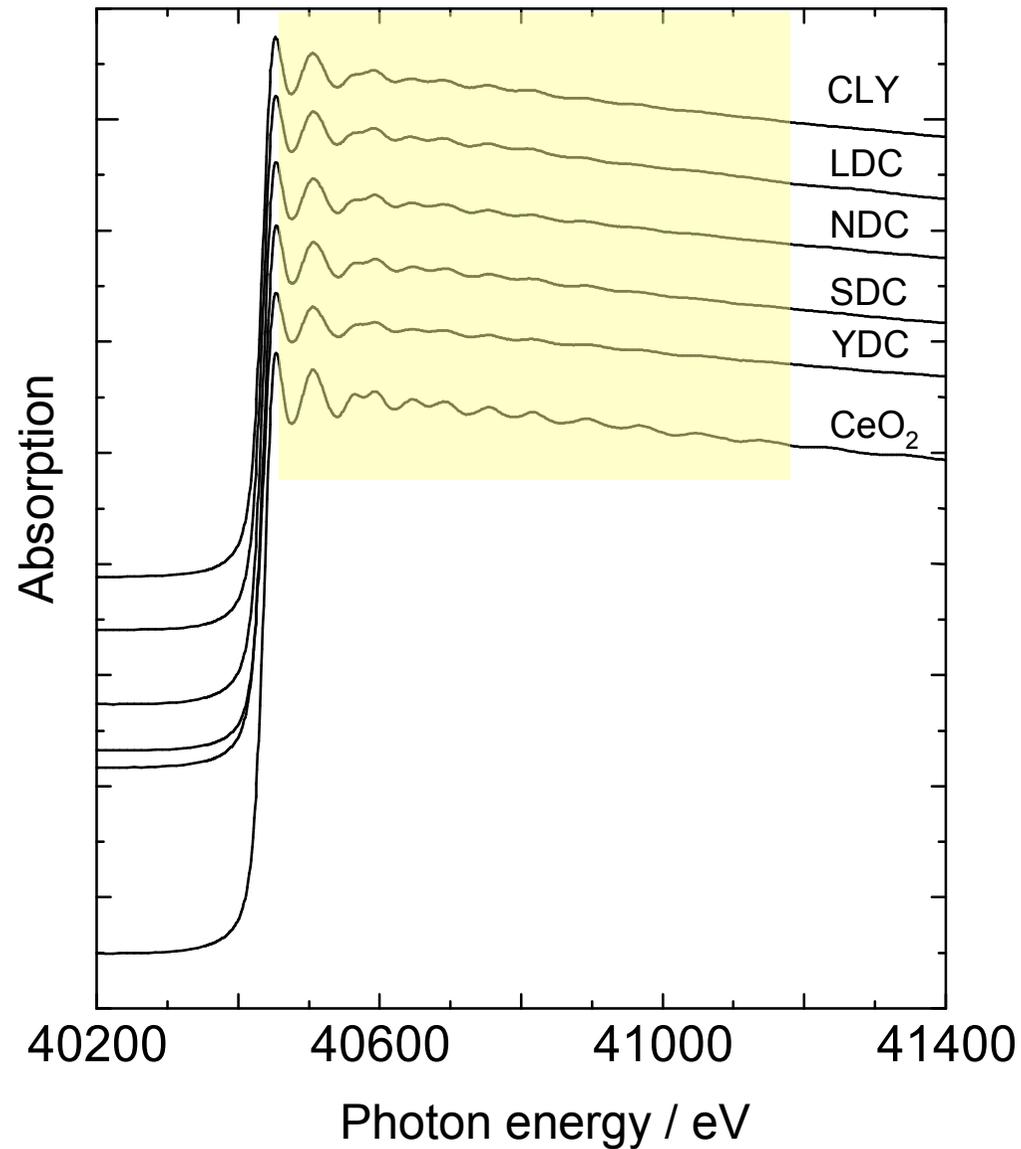
Nd-K (43.565 keV)

La-K (38.921 keV)

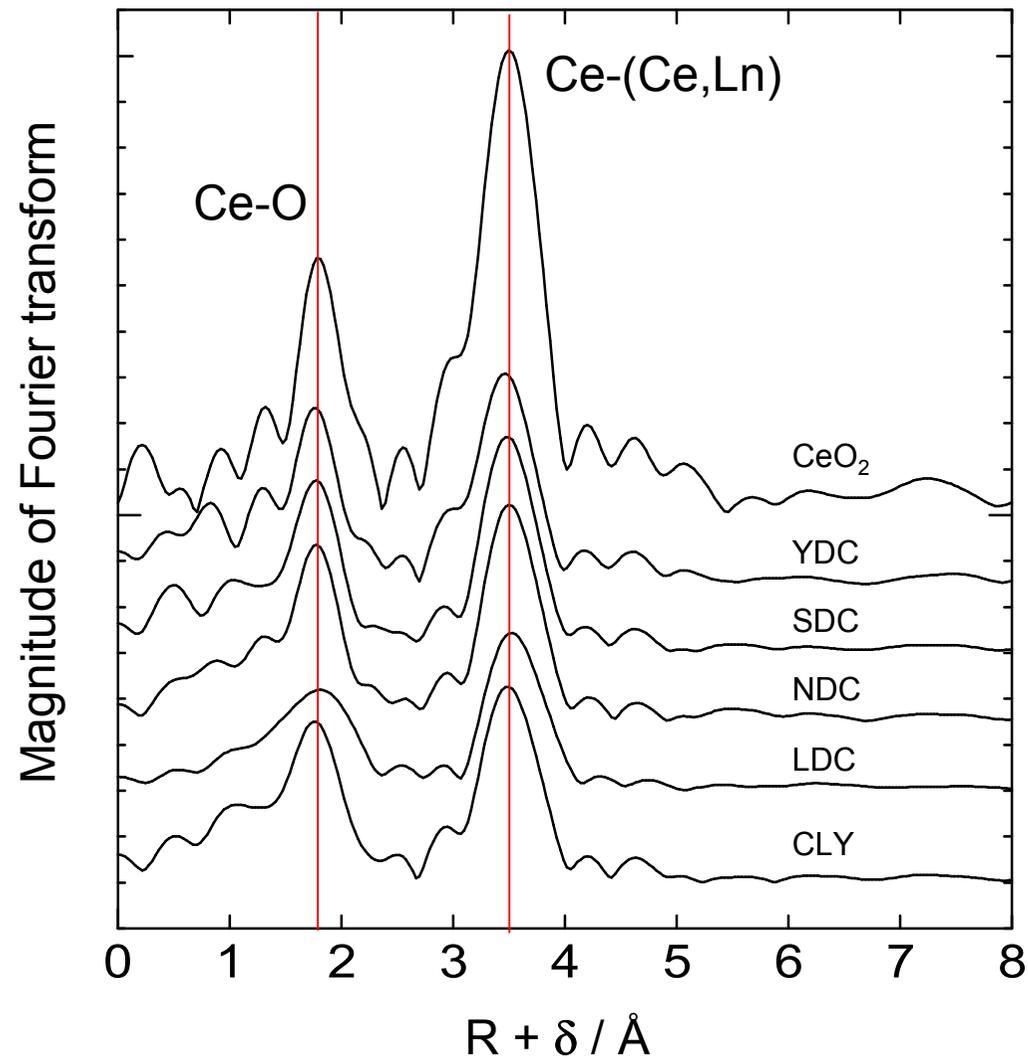
二結晶単色器

イオンチャンバー

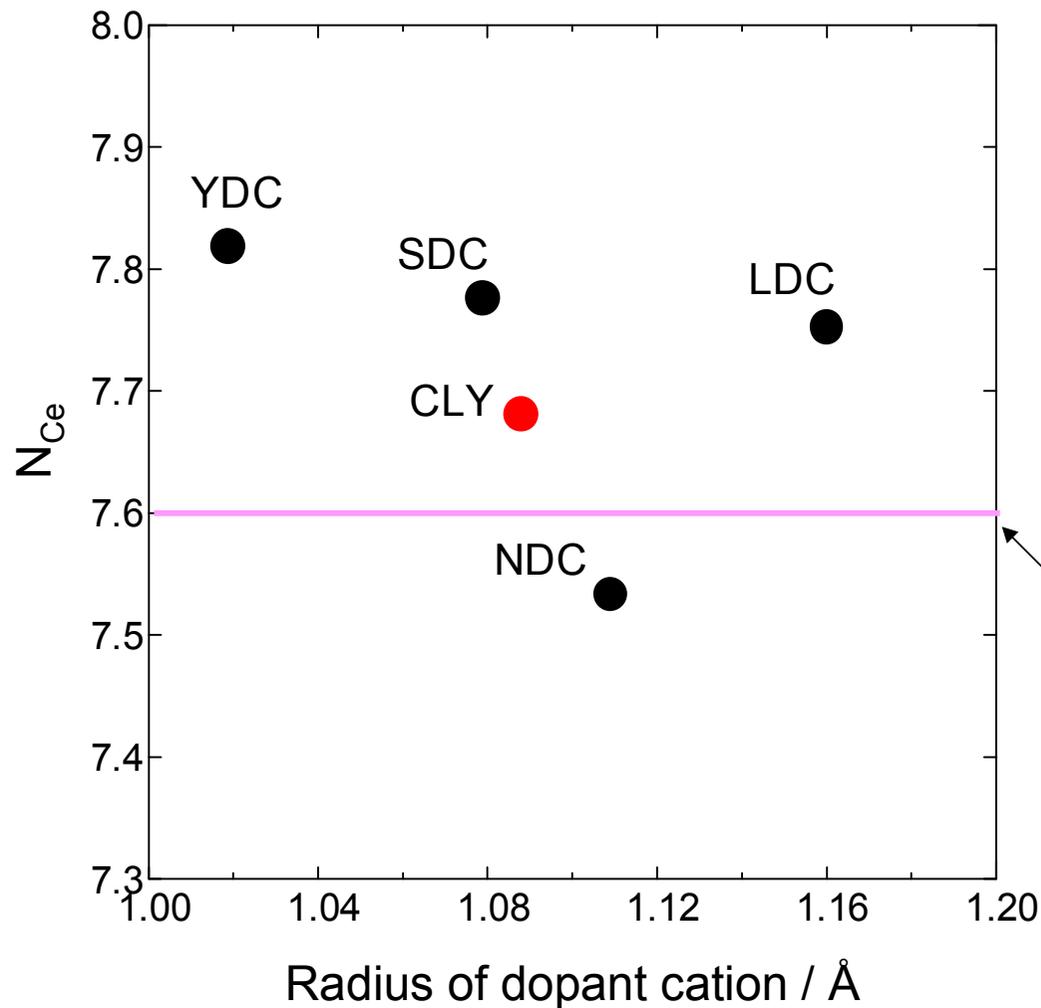




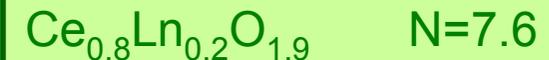
Absorption Spectra near the Ce K-edge (40.44 keV) of Doped Ceria Compounds



Magnitude of Fourier Transform of EXAFS Spectra near the Ce K-edge of Doped Ceria Compounds



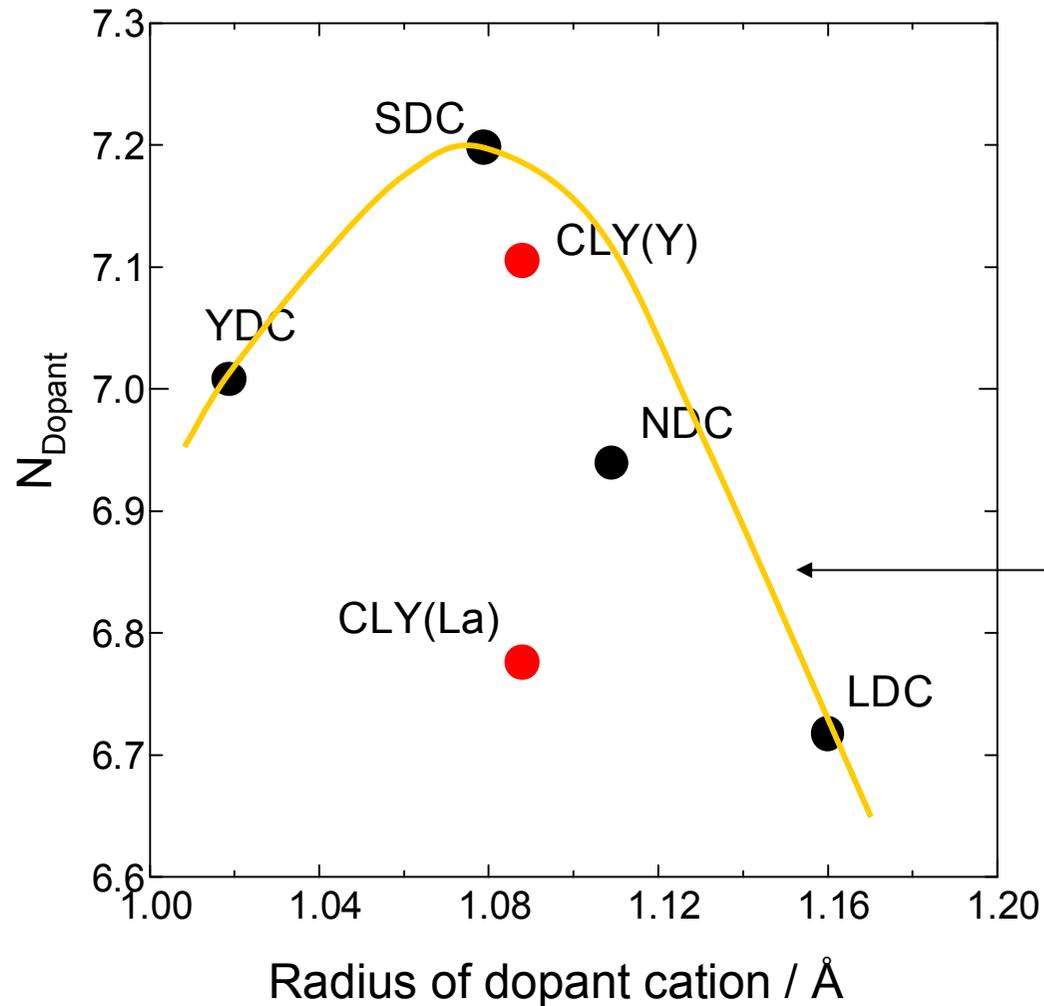
カチオンの種類に関係なく酸素が平均的に存在すると仮定した場合のカチオンから第一近接位置に存在する平均酸素配位数



化合物中の平均酸素配位数

Ce周りには平均より多くの酸素が配位していることが分かる。

Coordination Numbers of Oxide Ions at the First Nearest Neighbor around Ce ( $N_{Ce}$ )

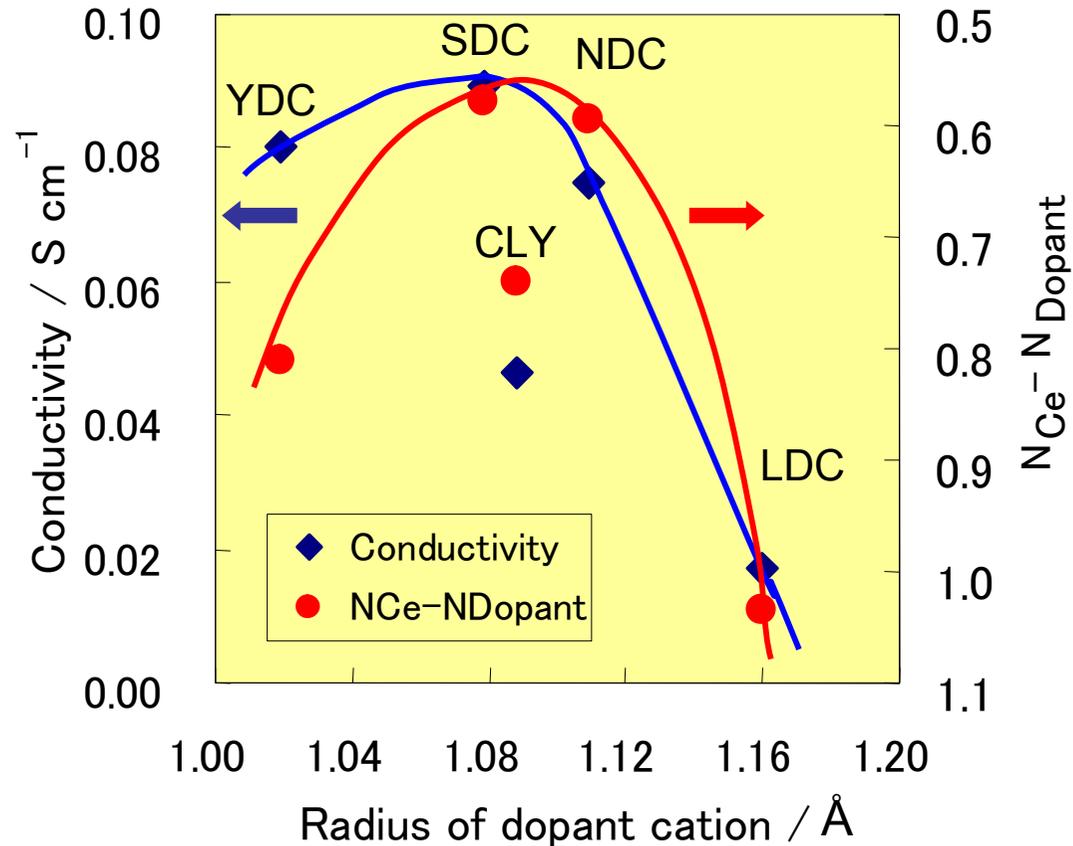


ドーパント周りの酸素量はいずれも平均値(7.6)より明らかに小さい。

→ドーパント周りには酸素が少ない(酸素空孔が多い)

ドーパント周りの酸素空孔量はドーパントのイオン半径に対して依存性があるように見える。

Coordination Numbers of Oxide Ions at the First Nearest Neighbor of Dopant ( $N_{\text{Dopant}}$ )



セリウム周りの酸素配位数 ( $N_{Ce}$ )とドーパント周りの酸素配位数 ( $N_{Dopant}$ )の差が小さいほど導電率が高い。

$N_{Ce}$ と $N_{Dopant}$ の差が小さい  
 =カチオンの種類によらず酸素が均一に分布する  
 [酸素分布が不均一→セリアの結晶構造に局所的な歪みを有する]

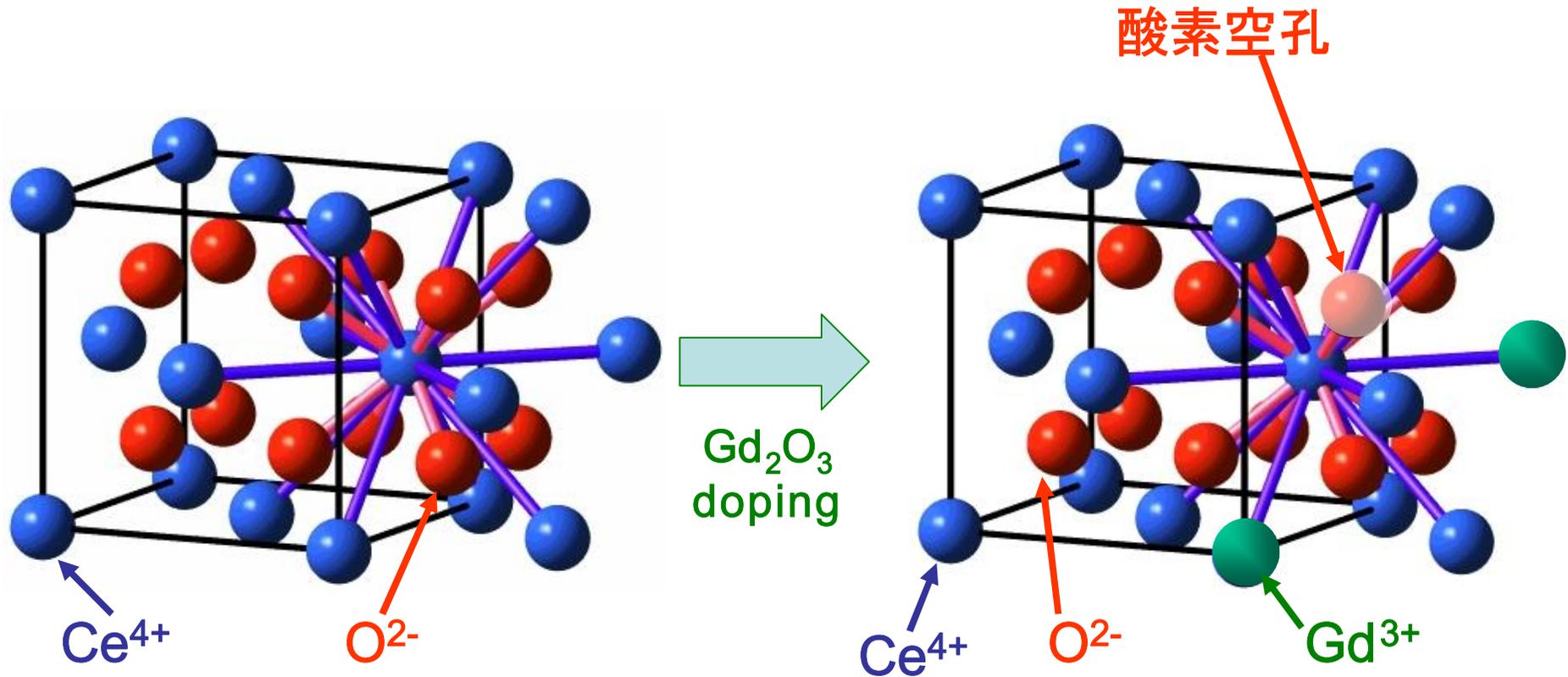
Smをドーピングしたときに最も酸化物イオン導電率が高かったのは、酸素がより均一に分布しているため、酸素の伝導パスが最も多いからである。

→ XAFSにより局所的な歪みの観点から導電率のドーパント依存性を明らかにした。

## 測定例2

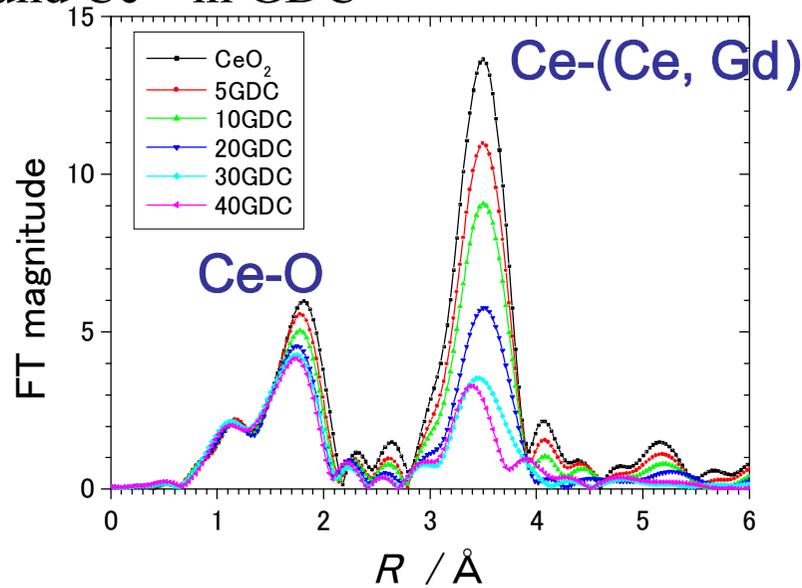
ドーパント種がイオン導電率に与えるメカニズムの解明(2)

～XAFSによる希土類元素添加セリアの  
カチオンーカチオンパス測定結果～

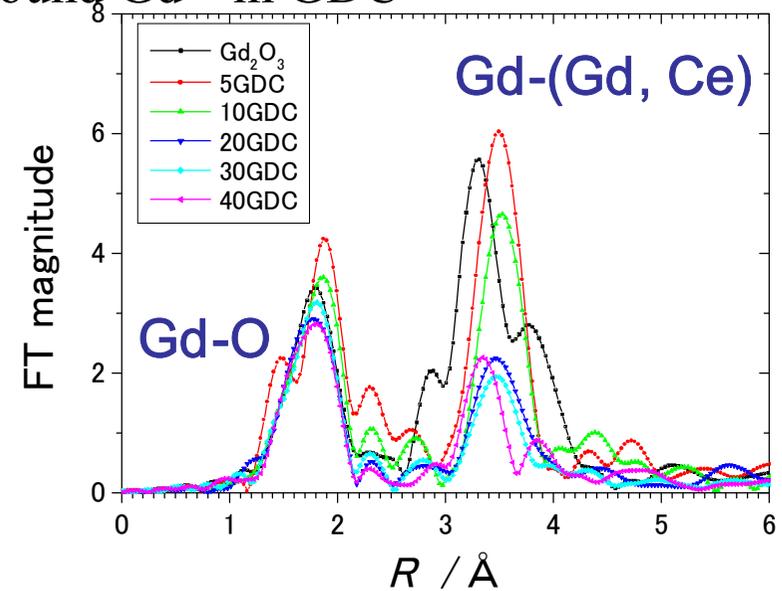


	CeO <sub>2</sub>		Gadolinia Doped Ceria	
	around Ce	around Ce	around Ce	around Gd
nearest neighbor	Ce-O (number of path : 8)	Ce-O (number of path : < 8)	Gd-O (number of path : < 8)	
second nearest neighbor	Ce-Ce (number of path : 12)	Ce-Ce, Ce-Gd (number of path : 12)	Gd-Gd, Gd-Ce (number of path : 12)	

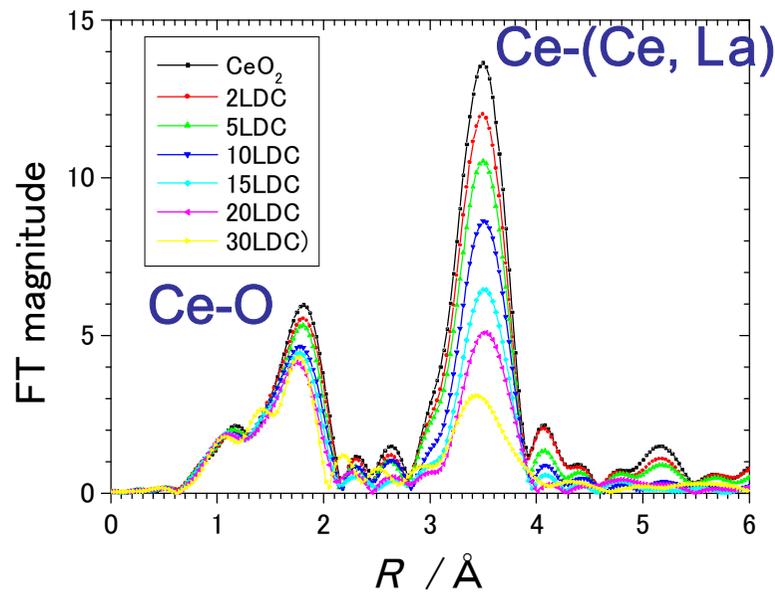
Around  $\text{Ce}^{4+}$  in GDC



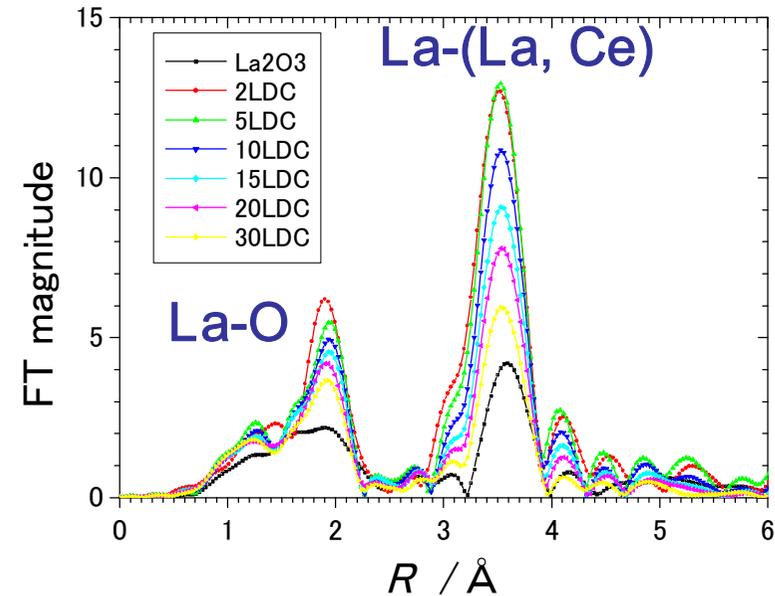
Around  $\text{Gd}^{3+}$  in GDC



Around  $\text{Ce}^{4+}$  in LDC



Around  $\text{La}^{3+}$  in LDC



同じ試料の別々のXAFSデータを同時にフィッティング(Multiple data set fit)

> Using correlation

$$R_{(\text{Ce-Ln})} = R_{(\text{Ln-Ce})}$$

$$\sigma_{(\text{Ce-Ln})} = \sigma_{(\text{Ln-Ce})}$$

$$\text{CN}_{(\text{Ce-Ln})} \times C_{\text{Ce}} = \text{CN}_{(\text{Ln-Ce})} \times C_{\text{Ln}}$$

Here,

$R_{(\text{A-B})}$ : interatomic distance from A atom to B atom

$\text{CN}_{(\text{A-B})}$ : coordination number of B atom around A atom

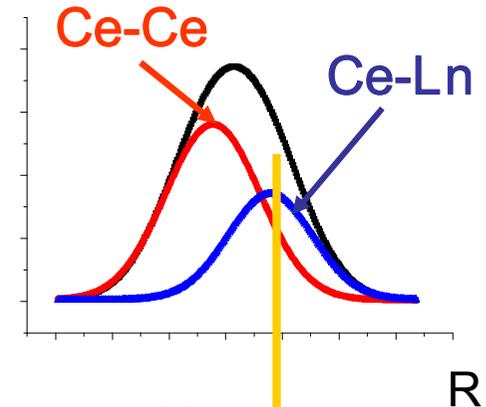
$C_{\text{A}}$ : atomic fraction of A atom

$\sigma_{(\text{A-B})}$ : Debye-Waller factor of interatomic distance from A atom to B atom

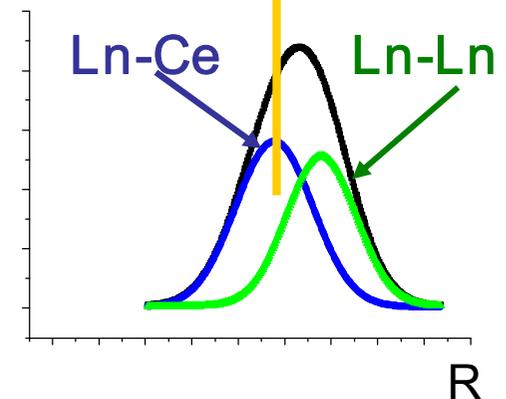
> Edge energy shift

Unknown edge energy shifts of Ce-Ln and Ln-Ce were fixed to those of Ce-Ce and Ln-Ln, respectively.

FT magnitude around Ce



around Ln



(Ln denotes the dopant cation.)

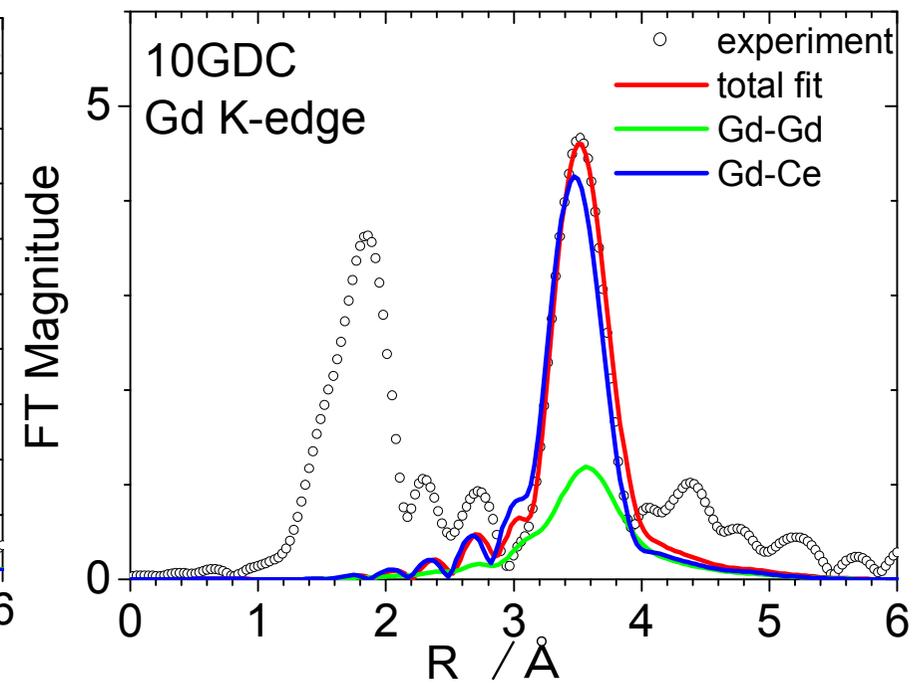
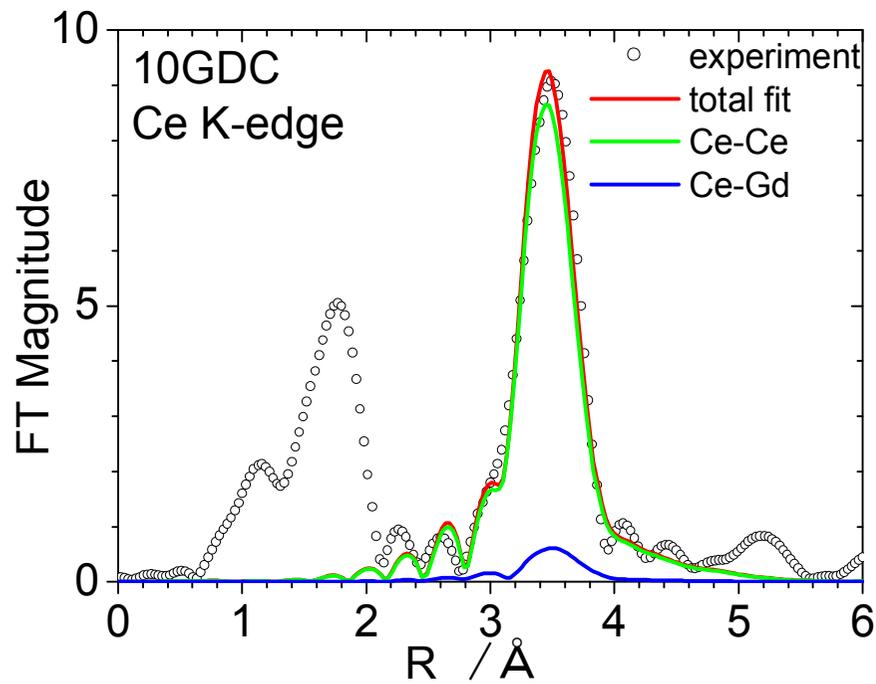
Calculated using feff7 based on cubic fluorite structure by editing of feff.inp for paths including dopant cation. Fitting software: feffit

### Samples

$(\text{GdO}_{1.5})_x(\text{CeO}_2)_{1-x}$	$x=0.05, 0.10, 0.20, 0.30$	→ xGDC
$(\text{YO}_{1.5})_x(\text{CeO}_2)_{1-x}$	$x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$	→ xYDC
$(\text{LaO}_{1.5})_x(\text{CeO}_2)_{1-x}$	$x=0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$	→ xLDC
references	$\text{CeO}_2, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$	
Ionic conductivity	GDC > YDC > LDC	

### Experiments

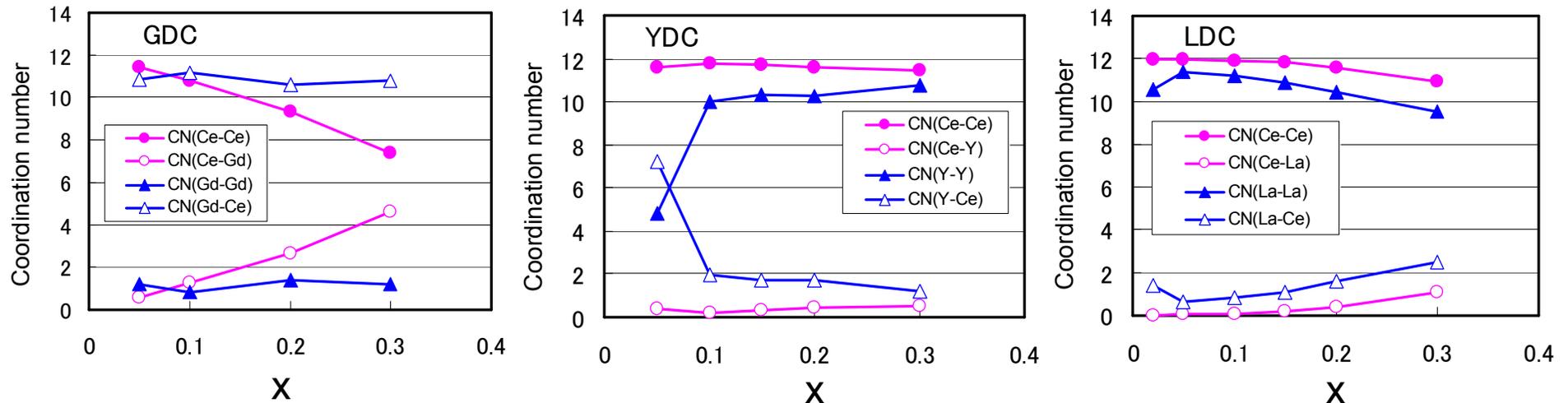
Edges : Ce-K(40.4 keV), Gd-K(50.2 keV), Y-K(17.1 keV), La-K(38.9 keV)  
 Beamline : SPring-8 BL16B2  
 Measurements: transmission mode in air at room temperature.



H. Deguchi et al., Solid State Ionics, 176, 1817 (2005).

x in  $(\text{LnO}_{1.5})_x(\text{CeO}_2)_{1-x}$

H. Deguchi et al., Solid State Ionics, 176, 1817 (2005).



YDC、LDCでは、それぞれ $\text{Y}^{3+}$ - $\text{Y}^{3+}$ パス、 $\text{La}^{3+}$ - $\text{La}^{3+}$ パスの割合がドーパント濃度に比べて非常に高い

GDCにおける $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ パスの割合は低く、Gd濃度が高くなるにつれて徐々に増加

→ $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ は $\text{Gd}^{3+}$ と比べて、互いに集まる傾向が強い

$\text{Ce}^{4+}$ - $\text{O}^{2-}$ および $\text{Ln}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ の解析から、YDC、LDCにおける酸素空孔はそれぞれ $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ に隣接する傾向が強いが、GDCでは比較的均一に存在

イオン導電率の低いドーパント種では、酸素空孔はドーパントカチオンに囲まれるように存在することが明らかとなった。このような状態で存在する酸素空孔は $\text{O}^{2-}$ の移動に寄与しにくくなるため、イオン導電率が低いと考えられる。