

実施課題番号：2007B1915

実施課題名：固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 空気極材料のリートベルト、MEM 解析による原子変位パラメータ、電子密度分布の温度依存性の考察

実験責任者：AGC セイメケミカル(株) 伊藤孝憲

共同研究者：AGC セイメケミカル(株) 白崎紗央里、西田有希

使用ビームライン：BL19B2

実験結果：

## 1. 目的

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は作動温度の低温化が求められており、空気極材料の開発が課題となっている。空気極材料として最も重要な性質は電子-酸素イオン混合伝導である。ペロブスカイト酸化物の電子-酸素イオン混合伝導の研究は数多くの報告がなされてきた。しかし、ペロブスカイト酸化物における電子-酸素イオン混合伝導体の伝導メカニズムについて十分な説明がなされていない。

本研究では  $(La_{0.73}Sr_{0.24})MnO_{3.00}$  (LSM：高温作動型材料) と、 $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$  (BSCF：中温作動型材料) について、放射光 X 線回折 (SR-XRD) 300K~900K のリートベルト解析から等方性原子変位パラメータ ( $U_{iso}$ )、MEM 解析から電荷密度の各温度依存性の検討を行った。これらの結果から酸素イオン-電子混合伝導メカニズムを考察した。

## 2. 方法

LSM, BSCF 試料は、クエン酸法により合成し、空气中で 950-1200°C-6 時間、焼成することにより作製した。金属組成は、ICP により、酸素量は、ヨードメトリー法により決定した。粉末 X 線回折実験は SPring-8 (ビームライン BL19B2、課題番号 2007B1915) にてイメージングプレートを用いた透過法 (300K~900K) で行った。回折データは、RIETAN-FP[1-4] でリートベルト解析、PRIMA[5] を用いて最大エントロピー法 (MEM) 解析を行った。

## 3. 結果および考察

図 1 に LSM, BSCF の酸素サイトの  $U_{iso}$  温度依存性を示す。LSM に関しては、 $0.011 \text{ \AA}^2$  程度でほぼ一定となった。BSCF の 01(4c) サイトは通常の *Pnma* と Split Atoms Model で絶対値に若干の差はあるが、誤差範囲内であり、また温度上昇によって、大きく増加する傾向に変わりはない。一方、02(8d) サイトに関しては、通常の *Pnma* での解析と Split Atoms model では  $U_{iso}$  はほとんど変わらず、また温度に依存せず  $0.007 \text{ \AA}^2$  程度となった。また、中性子回折によって 01(4c) サイト占有率：0.59、02(8d) サイト占有率：0.87 であることを確認している。Kajitani らは酸素欠損が多いサイトの  $U_{iso}$  が大きいことを報告している。[6] この報告は我々の結果を支持する。しかし、 $U_{iso}$  増加の原因には注意をする必要がある。 $U_{iso}$  増加の原因が原子振動であるか酸素欠損の増加であるかが区別できないからである。この点

を議論するためには、各温度での中性子回折測定やTG測定が必要となる。

図2にSR-XRDを用いたMEM解析のLSM, BSCFのBサイト-0面を示す。LSMの結合は等方的な強い共有結合性を有し、電子伝導に有利と考えられる。しかし、強い共有結合性は酸素拡散には不利と考えられ、この結果は既に報告されている導電率や酸素拡散のデータを支持する。BSCFに関しては共有結合性とイオン結合性が混在していると考えられる。このような共有結合性、イオン結合性の共存がSOFCの作動温度低減に関わっているのではないかと考えている。今後は電荷密度や $U_{iso}$ の温度依存性と導電率、空気極材料としての性能を関連付け、低温作動型SOFC空気極材料開発の方向付けをしていく予定である。

#### 4. 謝辞

本測定は、大坂恵一氏（JASRI）に多大なご協力を頂きました。ここに心より感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15.
- [2] F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum* 378–381 (2001) 59.
- [3] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* 321–324 (2000) 198.
- [4] F. Izumi and R. A. Dilanian, *Commission on Powder Diffraction, IUCr Newslett.* 32 (2005) 59.
- [5] F. Izumi and R. A. Dilanian, *Recent Research Developments in Physics* 3 (2002) 699.
- [6] M. Kajitani, M. Matsuda, A. Hoshikawa, S. Harjo, T. Kamiyama, T. Ishigaki, F. Izumi, and M. Miyake, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 758.

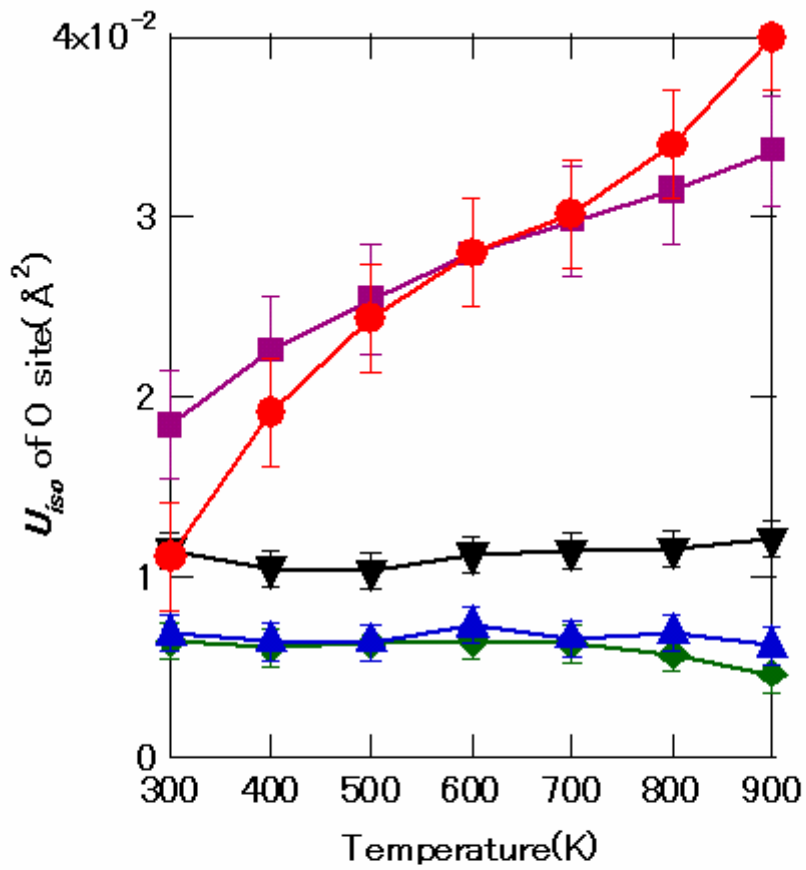


図1 各酸素サイト  $U_{iso}$  の温度依存性

- : BSCF, O1(4c) site    ●: BSCF, O1(4c) site in SAM
- ◆: BSCF, O2(8d) site    ▲: BSCF, O2(8d) site in SAM
- ▼: LSM O(18e) site

図2 LSM,BSCFの  
Bサイト-O面の電荷密度

