

MEM 解析による固体酸化物型燃料電池材料の
長期アニールにおける安定性の考察
Study of long annealing effect on stability for structure of SOFC
electrolyte materials by MEM analysis

伊藤孝憲^a, 白崎紗央里^a, 王臻偉^b, 森昌史^b

Takanori Itoh^a, Saori Shirasaki^a, Zhenwei Wang^b, Masashi Mori^b

^aAGC セイミケミカル(株)エネルギー事業推進部, ^b(財)電力中央研究所材料科学研究所

^aSustainable Energy Materials R & D Div. AGC SEIMICEMICAL CO., LTD.

^bMaterial Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

(Zr_{0.835}Y_{0.165})O_{1.92}(YSZ)、(Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01})O_{1.95}(ScSZ-Ce)、(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{1.95}(CGO)を 600°C、800°C、空气中で 0、500、1000、2000 時間アニールした電解質の X 線回折データを用いて、リートベルト-MEM 解析を行った。全てのサンプルは空間群 *Fm-3m* に帰属され、*R* 因子、*S* 値から高精度で解析された。YSZ、ScSZ-Ce に関して、酸素サイトの等方原子変位パラメータ (U_{iso}) に関して、通常の *8c* サイトで解析すると 0.03 を超え、CGO の約 3 倍となった。よってサイト分割し対称性を *8c* サイトから *96k* サイトへ対称性を下げ、 U_{iso} を低下させた。リートベルト解析のデータを用いて MEM 解析を行い、電荷密度分布を算出した。YSZ、CGO に関してはアニールによって酸素の電荷密度が酸素サイトに集まるが、ScSZ-Ce に関してはアニールによって電荷が広がることが確認された。これらが電解質の安定性に関係していると考えている。

キーワード： 燃料電池、XRD、リートベルト、MEM

背景と研究目的：

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は高温での長時間耐久作動が重要課題である。SOFC 用電解質、YSZ、ScSZ-Ce、CGO は 1200°C 以上で焼成され、単相が得られている。しかし、SOFC の作動温度は 600~800°C 程度である。このような低い温度でこれらの電解質が安定に存在するか、ラマン分光、X 線回折(XRD)によって調査されている。[1]、 [2]しかし、高精度で定量的な構造解析がなされていない。本研究では大強度を有する放射光 X 線を用いて、600、800°C にてアニールした電解質材料のリートベルト・MEM 解析を行い、構造変化、MEM によって求めた電荷密度の変化と劣化原因と構造を関係付けることを目的としている。

実験：

YSZ、ScSZ-Ce、CGO を一軸加圧によってペレット成型し、YSZ、ScSZ-Ce は 1400°C、CGO は 1200°C、空气中で 6 時間焼成し、焼結させた。焼結させたペレットを 600°C、800°C の電気炉内で 500、1000、2000 時間アニールを行った。これらのサンプルを乳鉢で粉砕し、リンデマンガラス製

内径 0.3mm のキャピラリーに詰め測定を行った。測定は SPring-8、BL19B2 有する大型デバイシエラカメラを用いて行われた。波長は CGO、0.5Å、YSZ、ScSZ-Ce はコンプトン散乱の影響を避けるために 0.775Å とした。リートベルト解析には RIETAN-FP[3]、MEM 解析には PRIMA[4]、3次元可視化には VESTA[5]を用いた。

結果および考察：

図 1 に YSZ のリートベルト解析結果を示す。YSZ、ScSZ-Ce、CGO の全てのサンプルにおいて空間群 $Fm-3m$ に帰属され、 R 値、 S 値とも十分低い値となり、精度良く構造最適化された。しかし、YSZ、ScSZ-Ce に関しては酸素サイトの等方性原子変位パラメータ (U_{iso}) が 0.03 と CGO の約 3 倍の値となった。このことから YSZ、ScSZ-Ce の酸素サイトが Disorder し、 U_{iso} が大きくなっていると考え、分割サイトモデルを適用した。酸素の $8c$ サイトから $96k$ サイトへと対称性を低下させた。それによって U_{iso} が約 0.01 となり、CGO と同程度となった。ScSZ-Ce に関してはカチオンサイトにも分割サイトモデルを適用し、 $4a$ サイトから $48h$ サイトへと変換させた。YSZ、ScSZ-Ce、CGO においてアニールによる結晶構造因子(格子定数、分率座標、 U_{iso})の変化は確認できなかった。リートベルト解析結果を用いて MEM 解析を行った。図 2 に ScSZ-Ce のアニール後からアニール前を差し引いた電子密度を示す。ScSZ-Ce は 600°C、800°C、500 時間、1000 時間、2000 時間の全ての条件で、アニールによって酸素の電子密度が広がっていることが確認された。YSZ、CGO に関しては、全てのアニールによって酸素の電子密度が酸素サイトに集まってくることを確認できた。これらの現象が電解質の安定性に関係していると考えられる。

今後の課題：

Zr のコンプトン散乱を避けるために波長を 0.775Å としたが、そのために 0.5Å に比べ得られた結晶構造因子の数が少なくなり、リートベルト、MEM 解析において精度が低くなったと思われる。今後は 0.775Å においても広い範囲で測定ができ、数多くの結晶構造因子を得られる測定を検討する。

謝辞：

今回の X 線回折測定、特に YSZ、ScSZ-Ce のコンプトン散乱を低減させるために波長を 0.775Å に変更したことに关しましては、高輝度光科学研究センター、産業利用推進室、大坂恵一様に多大なご指導、ご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

参考文献：

- [1] M. Hattori et al. J. Power Sources 131 (2004) 247.
- [2] O. Yamamoto et al. Solid State Ionics 79 (1995) 137.
- [3] F. Izumi et al. Solid State Phenom. 130 (2007) 15.
- [4] F. Izumi et al. Mater. Sci. Forum 378-381 (2001) 59-64.
- [5] K. Momma et al. J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653.

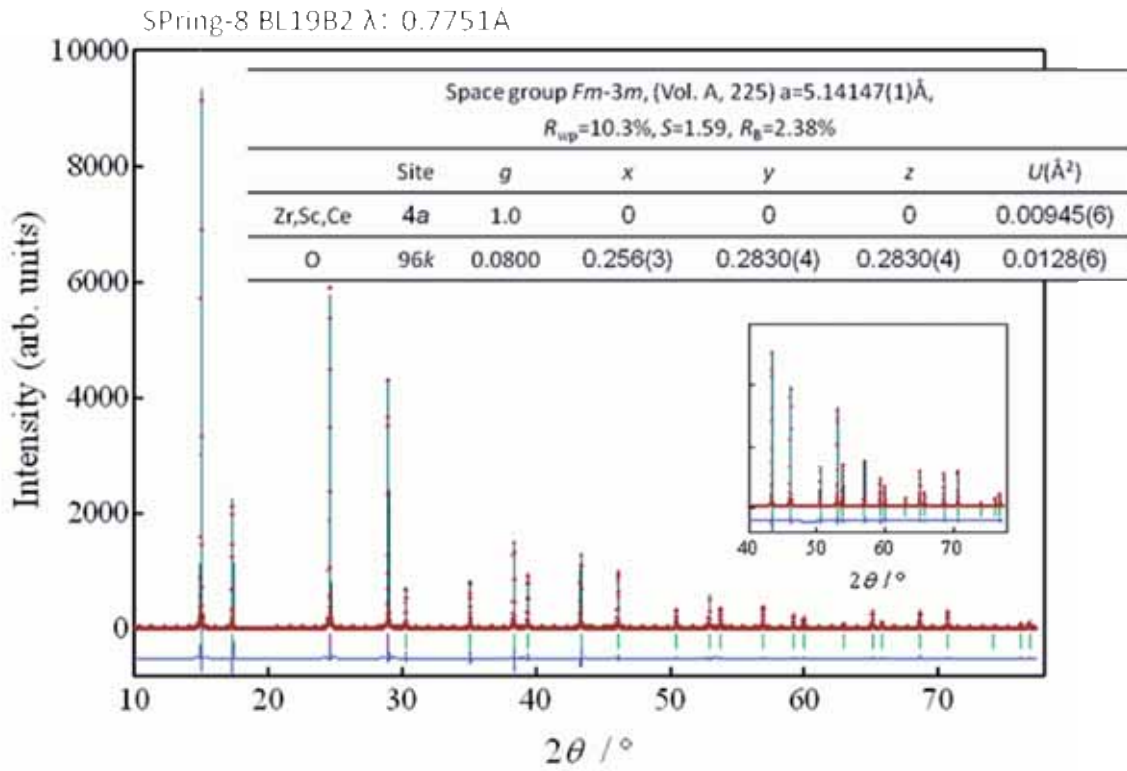


図1. YSZ、1400°C、6時間焼結後のリートベルト解析結果

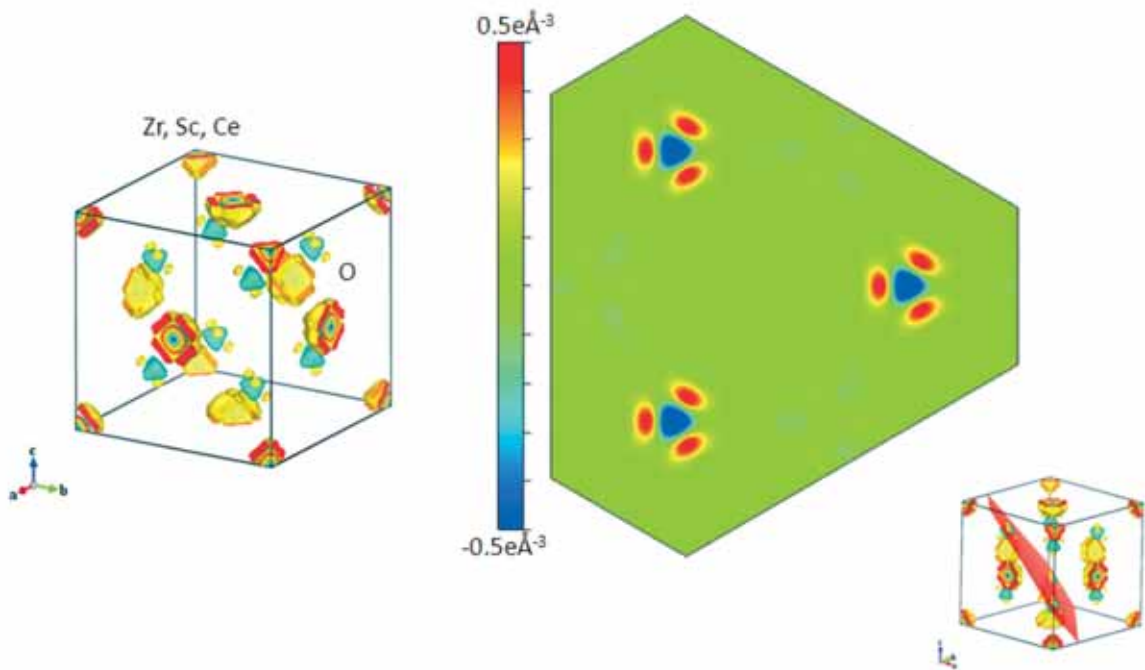


図2. ScSZ-Ce の 600°C、2000 時間アニール後から 1400°C、6 時間焼結後を差し引いた電子密度差