

中性子回折を用いた固体酸化物型燃料電池電解質材料の 長期アニールにおける安定性の考察

Study of stability during the long time annealing for solid oxide fuel cell electrolyte materials by neutron diffraction

伊藤 孝憲¹⁾ 森 昌史²⁾ 井川 直樹³⁾
Takanori ITOH Masashi MORI Naoki IGAWA

¹⁾AGC セイミケミカル (株) ²⁾電力中央研究所 ³⁾原子力機構

600°C、1000 時間アニール前後の Zr 系電解質を JRR-3, HRPD を用いて in situ 高温中性子回折を行い、酸素挙動を考察した。YSZ は核散乱長密度分布にあまり変化はなかったが、ScSZ-Ce はアニールによって酸素の広がりが小さくなることが観察された。

キーワード : SOFC、電解質、リートベルト解析、MEM

1. 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。現状、ラマン分光、X 線回折によって電解質劣化原因の解析が行われている。しかし、電解質の性能に最も関連が深い酸素に関する構造解析はなされていない。本研究の目的は、X 線回折に比べ相対的な酸素の散乱能が大きい中性子を用いて 600、800°C にてアニールした電解質材料の高温 in-situ 回折測定、構造解析を行い、酸素と劣化原因と関係付けることにある。

2. 方法

電解質材料、(Zr, Y)O_{2-δ} (YSZ)、(Zr, Sc, Ce)O_{2-δ} (ScSZ-Ce) を 1400°C、6 時間、空気中にて焼結させた。これらの焼結体を 600°C 空気中にて 1000 時間アニールを行った。アニールあり、なしの試料を乳鉢で粉碎し、バナジウムホルダ (φ10mm) に詰め、独) 日本原子力研究開発機構、JRR-3, HRPD にて波長 1.823Å を用いて中性子回折測定を行った。720K では電気炉を用いた。リートベルト、MEM 解析に RIETAN-FP¹⁾、PRIMA²⁾、結晶構造、核散乱長密度分布の可視化には VESTA³⁾ を用いた。

3. 研究成果

Fig. 1 に 600°C、1000 時間アニールした ScSZ-Ce のリートベルト解析結果を示す。空間群 : Fm-3m 立方晶に帰属されたが、原子変位パラメータが CeO₂ と比べると Zr, O の両サイトとも約 5 倍の値となったので、両サイトに分割サイトモデルを適用した。Fig. 2 に YSZ の 720K から 300K の核散乱長密度分布の差を示す。アニール前後で差は確認されなかった。Fig. 3 に ScSZ-Ce の核散乱長密度分布の差を示す。焼結のみの試料は、720K において酸素の広がりが強く確認できるが、600°C、1000 時間アニールでは、その広がりが弱くなっていることがわかった。

4. 結論・考察

600°C、1000 時間アニール前後の Zr 系電解質を JRR-3, HRPD を用いて in situ 高温中性子回折を行い、酸素挙動を考察した。YSZ は核散乱長密度分布にあまり変化はなかったが、ScSZ-Ce はアニールによって酸素の広がりが小さくなることが観察された。今後は導電率測定を行うことで、核散乱長密度分布との関連性を調べる。

5. 引用(参照)文献等

- 1) F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15 (2007).
- 2) F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum 699 (2002)
- 3) K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41, 653 (2008).

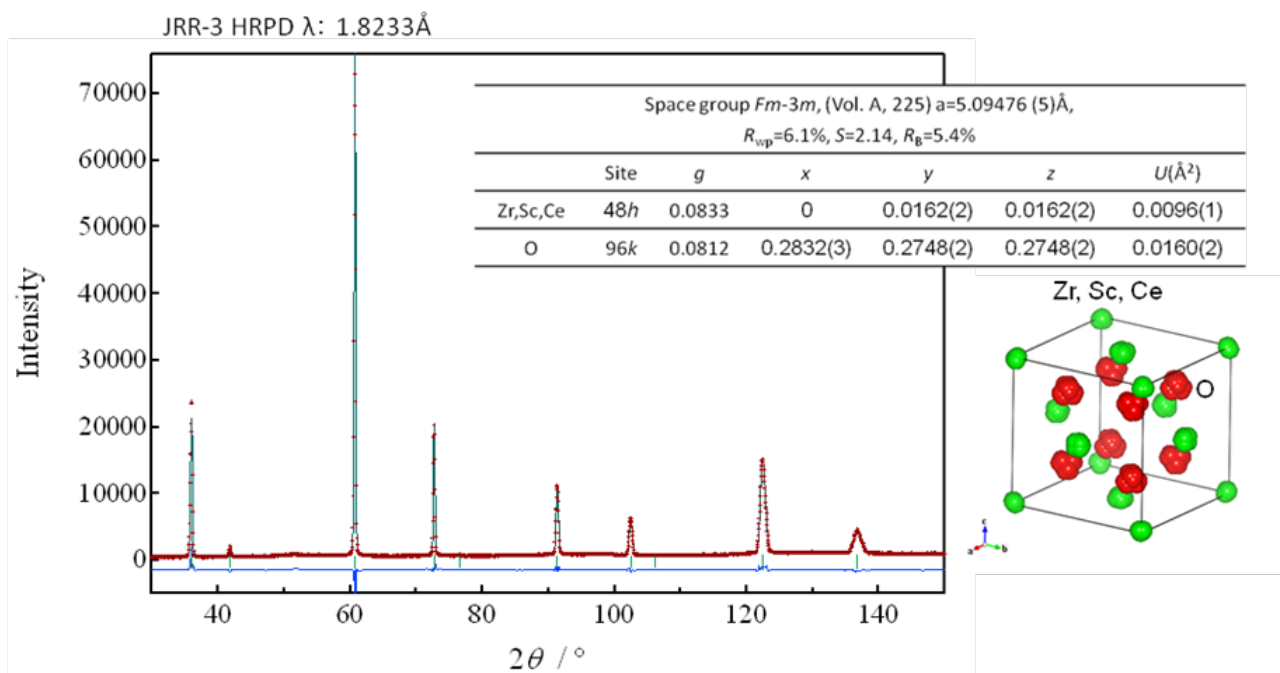


Fig.1 Rietveld refinement patterns and crystal structure for ScSZ-Ce

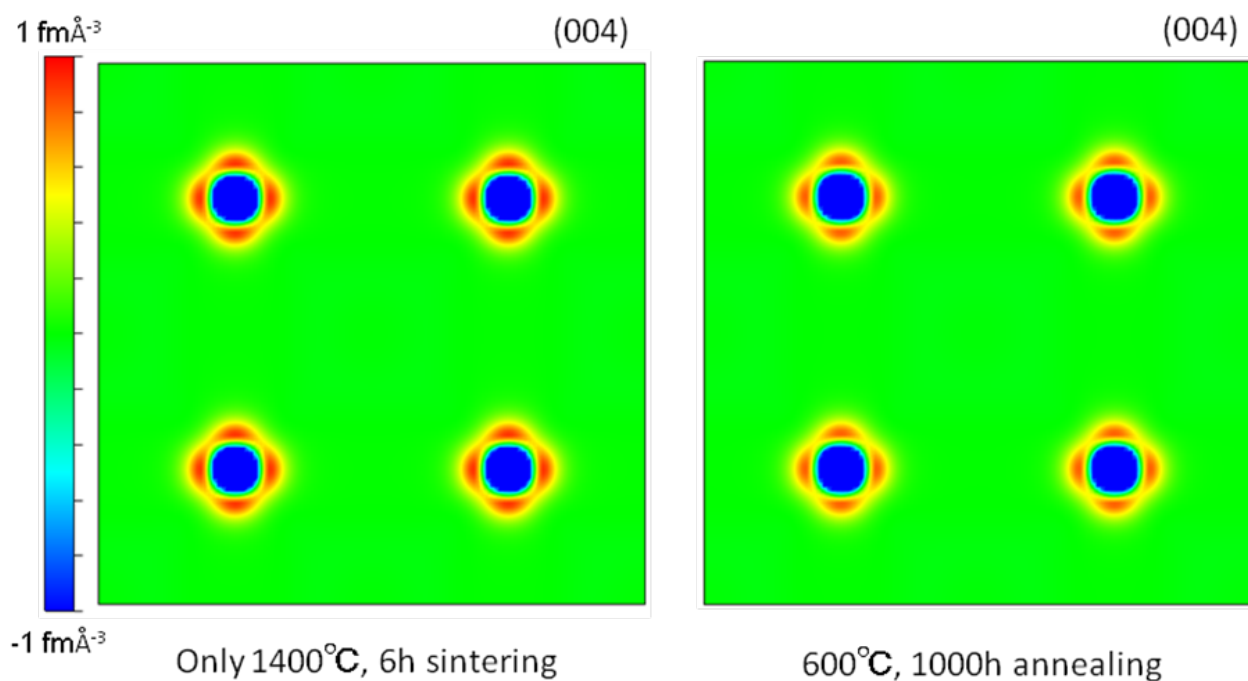


Fig.2 Difference of neutron scattering length density distribution for YSZ from 720 K to 300 K

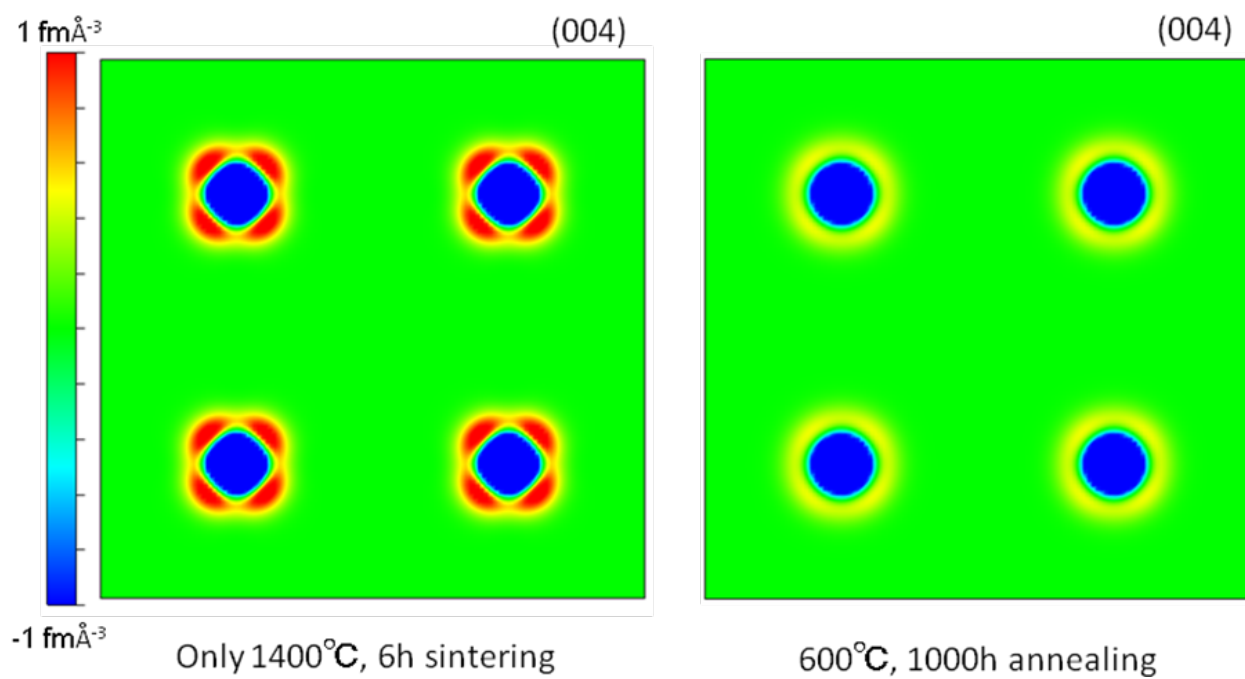


Fig.3 Difference of neutron scattering length density distribution for ScSZ-Ce from 720 K to 300 K