

## 固体酸化物型燃料電池材料の構造解析およびイオン拡散挙動の解明

Study of crystal structure analysis and ion diffusion behavior  
of Solid Oxide Fuel Cell material

伊藤 孝憲<sup>1)</sup>

山内 宏樹<sup>2)</sup>

井川 直樹<sup>2)</sup>

Takanori ITOH

Hiroki YAMAUCHI

Naoki IGAWA

<sup>1)</sup>AGC セイミケミカル

<sup>2)</sup>原子力機構

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の中温作動型空気極材料として期待されている  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33-\delta}$  (BSCF) の 300, 720K の高分解能粉末中性子回折測定を行った。そのデータを用いてリートベルト/MEM 解析を行い、酸素拡散挙動について議論した。

キーワード : 燃料電池 SOFC リートベルト MEM

### 1. 目的

現状の SOFC の最も重要な課題は作動温度の低温化にある。その課題解決のためには SOFC 構成材料の材料設計が重要となる。しかし、SOFC 材料はセルとしての評価が主であり、材料自身の物性測定やキャリアであるイオンの結晶中での構造、挙動が明らかにされていない。本研究は高分解能粉末中性子回折 (HRPD) を用い、またそれらのデータをリートベルト/MEM (最大エントロピー法) 解析を行うことで、X 線回折では観測が困難である、酸素の座標、熱振動パラメータ、核密度の温度依存性について明らかにする。それらの結果と物性測定、第一原理計算の結果から SOFC の作動温度を低温化させる材料設計を行う。

### 2. 方法

クエン酸塩法によって合成した BSCF を 300, 720K において HRPD を用いて、粉末中性子回折測定 (ND) を行った。これらのデータを用いて RIETAN-FP[1]によってリートベルト解析、PRIMA[2]によって MEM 解析、これらの結果を VESTA[1]を用いて可視化した。

### 3. 研究成果

表 1 に 300, 720K における ND を用いてリートベルト解析した結晶構造因子、 $R$  因子を示す。どちらの構造も斜方晶 (空間群:  $Pnma$ ) に帰属された。[3]MEM based pattern fitting (MPF) 解析によって  $R$  因子が改善されることを確認した。よってリートベルト及び MEM 解析が適切に行われていると判断できる。酸素については異方性原子変位パラメータ ( $U_{\text{aniso}}$ ) を用いて解析を行った。ただし、 $U_2=U_{23}=U_{31}=0$  とした。

### 4. 結論・考察

図 1 に 300, 720K における結晶構造を示す。酸素サイトには  $U_{\text{aniso}}$  の結果を反映させている。300K において、O2 サイトは O1 サイト方向に異方的であるが、O1 サイトは等方的である。一方、720K においては O1 サイトも O2 サイト方向に異方的になることが確認された。図 2 に MEM 解析によって求めた核散乱長密度分布を示す。720K では O1 サイトの核散乱長密度分布が広がることを確認された。特に (010) 方向が顕著である。 $U_{\text{aniso}}$ 、核散乱長密度分布の温度依存性から、我々が既に報告しているように O1 サイトのみが酸素拡散に寄与するのではなく、O1 サイトの異方的な広がりによって、O1-O2 サイトを介して、酸素拡散が起こっていると示唆される。[4] 今後は第一原理計算等によって、O1-O2 酸素拡散経路の妥当性について検証していく予定である。

### 5. 引用文献

- [1] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15.
- [2] F. Izumi and R. A. Dilanian, Recent Research Developments in Physics Vol. 3, Transworld Research Network, Trivandrum (2002) 699.
- [3] T. Itoh, Y. Nishida, A. Tomita, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, I. Hirose and N. Igawa, Solid State Commun. 149 (2009) 41.
- [4] T. Itoh, S. Shirasaki, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, I. Hirose and N. Igawa, Electrochemistry 77 (2009) 161.

Table 1. (a) Structural parameters and reliability factors of BSCF, refined by Rietveld and MEM analyses at 300 K.

Atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ba/Sr	8d	0.5	0.0012(9)	0.2297(4)	0.0059(9)	0.00473(8)
Co/Fe	8d	0.5	0.4659(7)	-0.002(2)	0.016(2)	0.0035(1)
O1	4c	0.598(2)	0.4867(1)	1/4	0.0162(1)	0.0186(8)
O2	8d	0.865(4)	0.2416(1)	-0.0057(1)	0.7417(1)	0.0172(3)

Note: Space group  $Pnma$  (vol. A-62), unit-cell parameters:  $a = 5.635(2)$   $\text{\AA}$ ,  $b = 7.971(1)$   $\text{\AA}$ ,  $c = 5.618(2)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $g$ : Occupancy,  $x, y, z$ : Fractional coordinates,  $U_{\text{iso}}$ : isotropic atomic displacement parameters, Anisotropic atomic displacement parameters of O atom:  $U(01)_{11} = 0.014(2)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(01)_{22} = 0.023(2)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(01)_{33} = 0.019(2)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(02)_{11} = 0.0206(9)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(02)_{22} = 0.0156(9)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(02)_{33} = 0.0152(9)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(01, 02)_{12} = U(01, 02)_{23} = U(01, 02)_{31} = 0$   $\text{\AA}^2$ . Reliability factors in the Rietveld refinement:  $R_{\text{wp}} = 0.0530$ ,  $S = 1.55$ ,  $R_{\text{B}} = 0.0539$ .

Table 1. (b) Structural parameters and reliability factors of BSCF, refined by Rietveld and MEM analyses at 720 K.

Atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ba/Sr	8d	0.5	0.013(1)	0.2277(4)	-0.0006(8)	0.00665(9)
Co/Fe	8d	0.5	0.4677(8)	-0.001(2)	0.013(2)	0.00228(9)
O1	4c	0.614(3)	0.4993(1)	1/4	0.0135(2)	0.0337(8)
O2	8d	0.843(3)	0.2370(2)	-0.0063(1)	0.7385(2)	0.0237(2)

Note: Space group  $Pnma$  (vol. A-62), unit-cell parameters:  $a = 5.648(2)$   $\text{\AA}$ ,  $b = 7.988(1)$   $\text{\AA}$ ,  $c = 5.629(1)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $U(01)_{11} = 0.026(2)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(01)_{22} = 0.045(2)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(01)_{33} = 0.028(2)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(02)_{11} = 0.020(1)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(02)_{22} = 0.0150(9)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(02)_{33} = 0.0342(9)$   $\text{\AA}^2$ ,  $U(01, 02)_{12} = U(01, 02)_{23} = U(01, 02)_{31} = 0$   $\text{\AA}^2$ ,  $R_{\text{wp}} = 0.0550$ ,  $S = 1.78$ ,  $R_{\text{B}} = 0.0253$

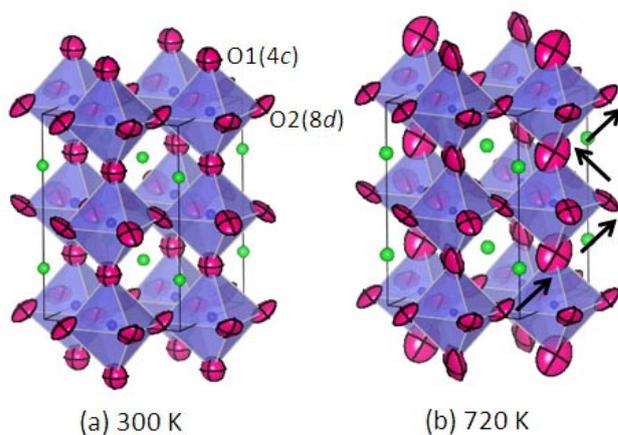


Fig. 1 Crystal structure of BSCF

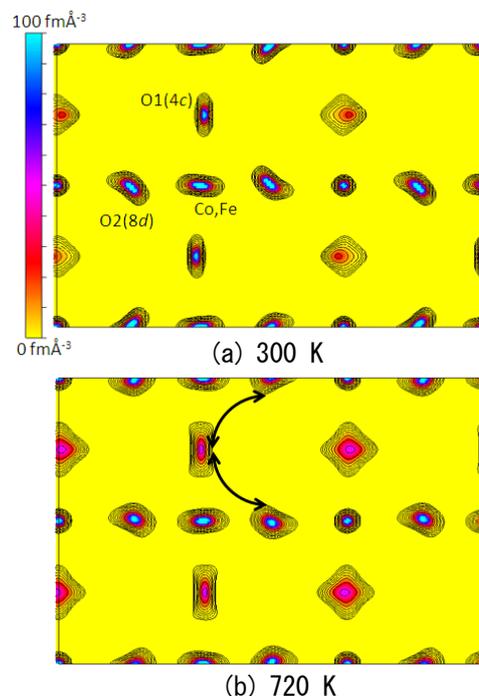


Fig. 2 Nuclear scattering length density distribution of (202) plane in BSCF