

中性子回折を用いた固体酸化物型燃料電池空気極材料の 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 cathode materials by neutron diffraction

伊藤 孝憲¹⁾ 井川 直樹²⁾

Takanori ITOH Naoki IGAWA

¹⁾AGC セイミケミカル (株) ²⁾原子力機構

高純度原料または低純度原料を用いて合成した $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ (LSCF) において、700°C、1000 時間アニール前後の試料を JRR-3, HRPD を用いて中性子回折を行い、酸素の変化を考察した。高純度原料を用いた LSCF はアニールによって酸素の原子変位パラメータ、核密度分布ともに小さくなることが確認された。一方、低純度原料を用いた LSCF はこれらのパラメータがアニールによる変化が小さいことが確認された。これらの結果から高純度原料を用いた LSCF はアニールによって酸素が更に安定なサイトへ移動するが、低純度原料を用いた LSCF はアニールによって酸素の安定性が変化しないことが示唆された。

キーワード : 中性子回折、SOFC、ペロブスカイト酸化物、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。電解質では現状、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、空気極材料で解析は皆無であり、空気極材料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、高純度原料または低純度原料を用いて合成した $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ (LSCF) において 700°C、1000 時間アニールを施し、中性子回折測定、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

高純度原料を用いた LSCF (高純度 LSCF)、低純度原料を用いた LSCF (低純度 LSCF) をクエン酸塩法によって前駆体を合成し、これを 1200°C、6 時間、空气中で焼成し、さらにこれらの粉末をペレットにして 1100°C、2 時間、空气中にて焼結させた。これらの焼結体を 700°C 空气中にて 1000 時間アニールを行った。アニール前後の試料を乳鉢で粉碎し、バナジウムホルダ (ϕ 10mm) 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。リートベルト、最大エントロピー法 (MEM) 解析に RIETAN-FP¹⁾、PRIMA²⁾、結晶構造、核密度分布の可視化には VESTA³⁾ を用いた。

3. 研究成果

Fig. 1 に 700°C、1000 時間アニールした高純度 LSCF のリートベルト解析結果を示す。空間群: $R-3c$ 菱面体晶に帰属され、信頼性因子 (R_{wp} , S , R_b) から適切に解析されていることがわかる。他の試料に関しても $R_{wp}=4.84-5.40$, $S=1.43-1.64$, $R_b=1.43-1.94$ となっており適切に解析されたと考えられる。Table. 1 に各試料の等方原子変位パラメータ (U_{iso}) を示す。低純度 LSCF はアニールによって U_{iso} が殆ど変化しないが、高純度 LSCF は約 8% 低下することが確認された。Fig. 2 に高純度 LSCF と低純度 LSCF (102) 面のアニールによる核密度分布変化を示す。低純度 LSCF はアニール前後で酸素の核密度分布の変化は少ないが、高純度 LSCF はアニールすることによって、酸素核密度が安定サイトに集中することが確認された。これらの結果は U_{iso} の結果と一致する。

4. 結論・考察

高純度 LSCF、低純度 LSCF において 700°C、1000 時間アニール前後の試料を JRR-3, HRPD を用いて中性子回折を行い、酸素の変化を考察した。高純度 LSCF はアニールによって酸素の原子変位パラメ

一タが小さくなり、核密度分布が安定サイトに集中することが確認された。一方、低純度 LSCF はこれらのパラメータがアニールによってあまり変化しないことが確認された。これらの結果から高純度 LSCF はアニールによって酸素が更に安定化するが、低純度 LSCF はアニールによって酸素の安定性が変化しないことが示唆された。今後は第一原理計算によってこれらの根拠を考察する予定である。

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).

謝辞

本研究は NEDO が行っているプロジェクト「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」の一環として実施されたものです。関係各位のご指導、ご協力に深く感謝いたします。

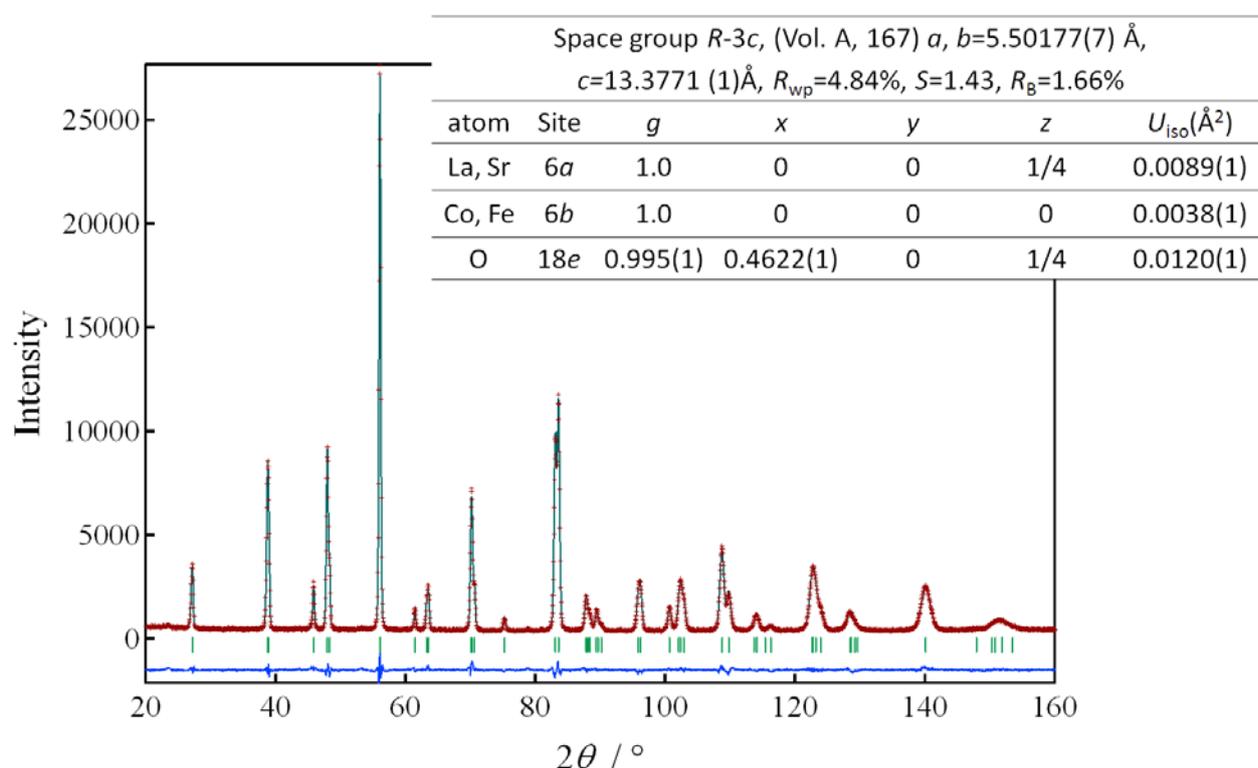


Fig.1 Rietveld refinement pattern for high purity LSCF annealed at 700°C, 1000h in air

Table.1 Change of U_{iso} by annealing at 700°C, 1000h in air

	U_{iso} of high purity LSCF(\AA^2)	U_{iso} of low purity LSCF(\AA^2)
unannealed	0.0131(1)	0.0130(1)
Annealed at 700°C, 1000h in air	0.0120(1)	0.0129(1)

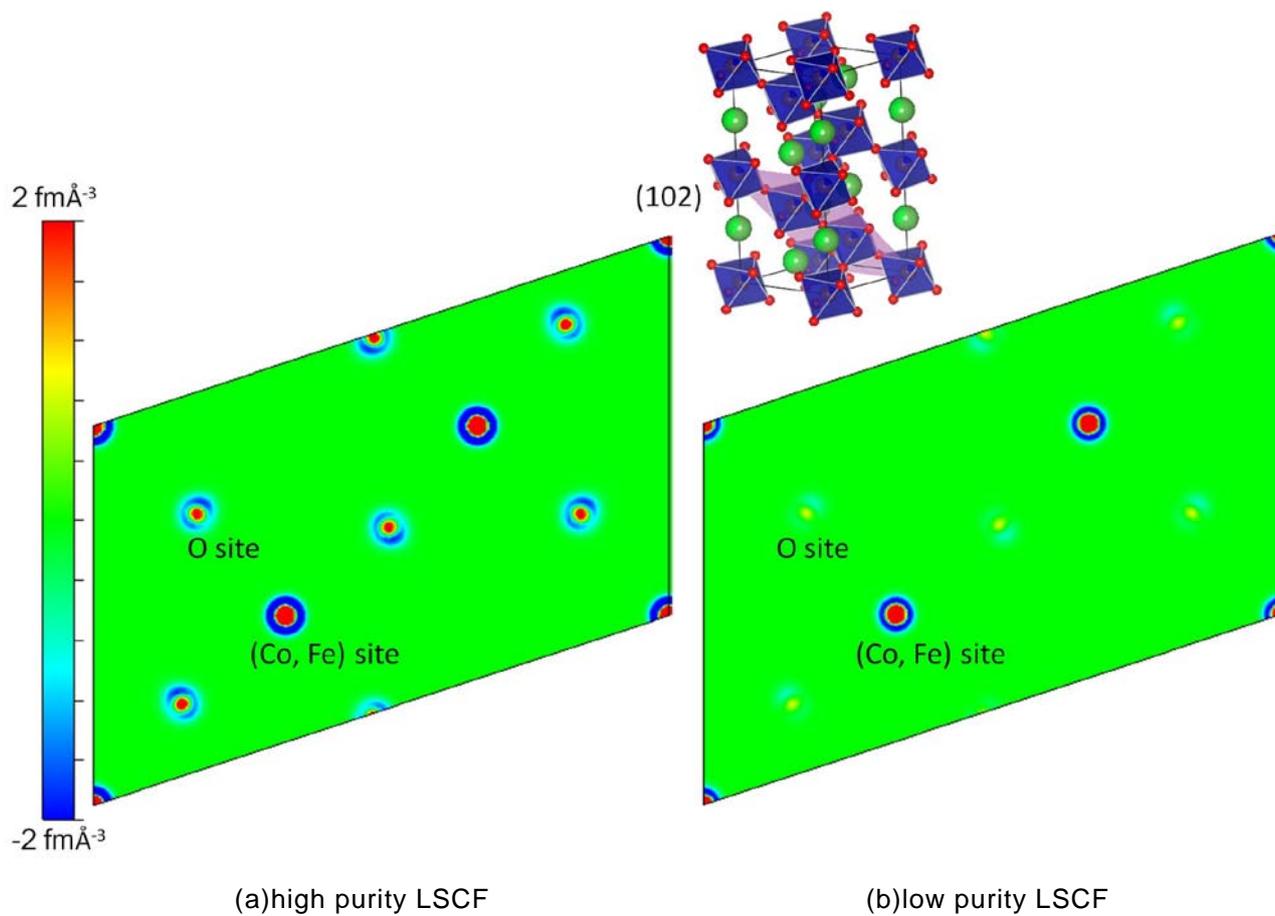


Fig.2 Difference of neutron scattering length density distribution for LSCF from annealed to unannealed