

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 空気極-電解質界面の
MEM-リートベルト解析による酸素、カチオン挙動の温度、
酸素分圧依存性の考察

**Temperature and partial oxygen pressure dependence for
the isotropic atomic displacement parameter and electron density of
each sites of interface between cathode and electrolyte in
Solid Oxide Fuel Cell by Rietveld and MEM analysis**

伊藤 孝憲^a, 王 臻偉^b, 森 昌史^b
Takanori Itoh^a, Zhenwei Wang^b, Masashi Mori^b

^a AGC セイミケミカル (株) FC 事業推進部

^b (財) 電力中央研究所 材料科学研究所

^a FC Div., AGC SEIMICHEMICAL CO., LTD.

^b Materials Science Research Lab., CRIEPI

放射光 X 線回折データをリートベルト解析することで固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -LSGM) - インターレイヤー ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ -GDC) 界面でのイオン拡散を考察した。原子変位パラメータの温度依存性から LSGM 中の (La, Sr) サイトは他のサイトより温度に対する傾きが約 1.3 倍大きく、La または Sr が GDC 界面または GDC 中に拡散しやすいことが示唆された。また擬似的界面として作製した LSGM-GDC 試料は、GDC は単一相で存在したが、LSGM は $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ と MgO の不純物を含むことが確認された。

キーワード： SOFC、電解質、界面、X 線回折、リートベルト解析

背景と研究目的：

一般家庭のコージェネレーション発電用に開発されている固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は現状 1000°C での作動となっており、コージェネレーションとして温度が高すぎ、効率が低い。作動温度が高いことで構成部材を全てセラミックスにする必要があり、導電率が低く、コストパフォーマンスが悪い。更に高温により耐久性にも問題を抱えている状況である。よって今後、SOFC では作動温度の低温化、耐久性が大きな課題となる。低温化については構成材料を考えた場合、一番のボトルネックとなるのは材料間の界面である。特に空気極材料と電解質の界面は共焼結の際に不純物相、高抵抗相を生成する可能性があり、多くの課題が残されている。SOFC は電池特性評価、導電率測定、交流インピーダンス測定などの結果から空気極-電解質界面を議論している報告は多い。特に交流インピーダンス測定から界面抵抗が律速になる場合があると考えられている。しかし、現状の空気極-電解質界面の評価は、セルとしての電気化学的測定がメインとなっており、空気極-電解質界面自身の詳細な構造解析、物性等と電池性能との関係づける研究が全く行われていない。よって空気極-電解質界面で重用すべき項目は明確になっておらず、開発の方向性が定まっていない。安定性については SIMS (二次イオン質量分析法) などの分析によってカチオンの拡散が確認されているが、それらは現象を確認しているのみで原因追究には至っていない。そこで本研究では、空気極-電解質の擬似的な界面を作製し、その粉末 X 線回折を測定し、リートベルト解析によって原子変位パラメータ等の構造パラメータを算出し、界面近傍でのイオン拡散等を議論する。

実験：

本研究においては中温型 SOFC の空気極材料 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$:LSCF) - インターレイヤー ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$:GDC) - 電解質 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$:LSGM) を想定して実験を行い、本報告では GDC-LSGM に関して解析を行った。クエン酸塩法によって LSGM、GDC を合成し、最終焼成をそれぞれ 1500°C 、 1400°C 、6 時間、空気中で行った。それらを粉砕し、LSGM、GDC 単独でペレット、LSGM と GDC を乳鉢で混合しペレットにした試料を 1400°C 、2 時間、空気中で焼成した。それらを粉砕し、X 線回折測定用の試料とした。X 線回折測定は SPring-8、BL02B2 で行った。波長は 0.35 \AA とした。高温窒素ガス吹き付け装置を用いて $300-900\text{K}$ までの温度範囲で測定を行った。リートベルト解析には RIETAN-FP を用いた[1]。LSGM は空間群 $Pm-3m$ 、GDC は空間群 $Fm-3m$ として解析を行った。

結果および考察：

表 1 に $300-900\text{K}$ での X 線回折測定結果を用いてリートベルト解析を行った際の信頼性因子 (R 因子) を示す。これらの値から今回の解析が妥当であることが分かる。

表 1. リートベルト解析での各 R 因子

	R_{wp}	S	R_I
LSGM	5.15-5.49	1.65-1.87	4.09-5.08
GDC	6.71-8.02	2.16-2.43	2.08-2.31

図 1 (a) に LSGM の (La, Sr) (1a) サイト、(Ga, Mg) (1b) サイト、GDC の (Ce, Gd) (4a) サイトの等方原子変位パラメーター (U_{iso}) の温度依存性を示す。

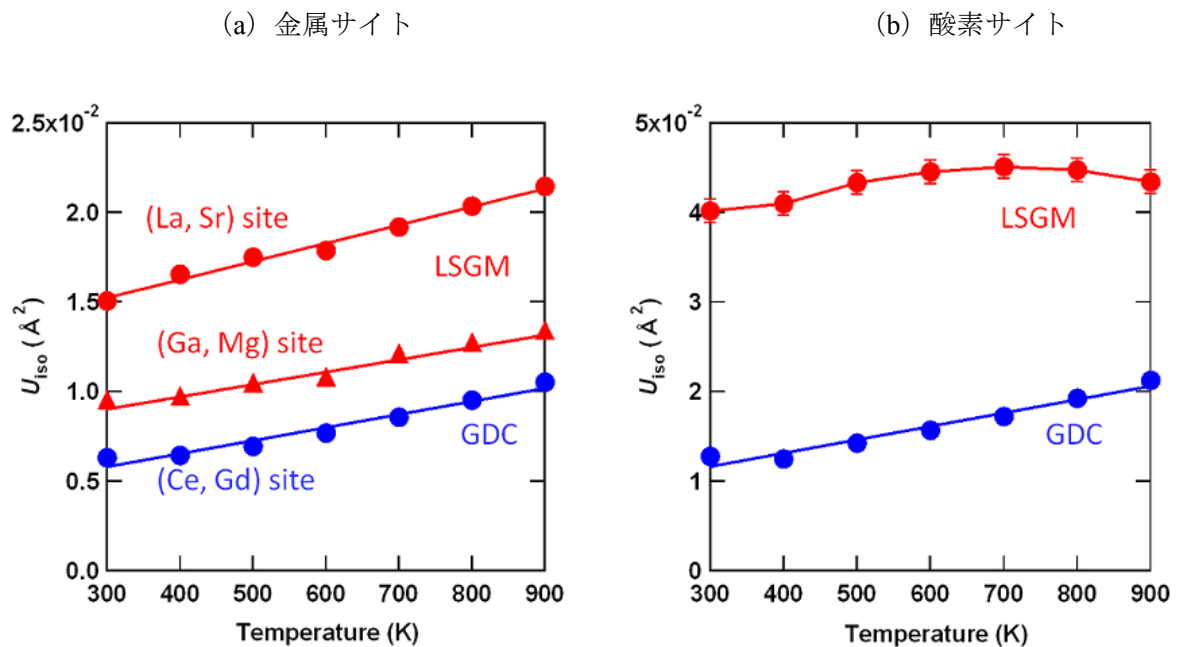


図 1. LSGM、GDC 各サイトの U_{iso} の温度依存性

LSGM のサイトと比べて GDC の (Ce, Gd) サイトは U_{iso} が低く、静的な 4a サイトからの変位も少なく、安定的に存在していると考えられる。LSGM においては (Ga, Mg) サイトは GDC の (Ce, Gd) サイトと比較すると若干大きくなるが、温度に対する傾きはほぼ同等であり、同様な熱的振動の増加が示唆される。一方、LSGM の (La, Sr) サイトは 300K においても絶対値が GDC

(Ce, Gd) サイトの倍以上あり、静的な $1a$ サイトからの変位が大きい可能性が考えられる。また、温度に対する傾きは GDC (Ce, Gd) サイトの約 1.3 倍大きい。つまり (La, Sr) サイトは他のサイトより熱振動の増加割合が大きいことが推測される。よって LSGM-GDC 界面では、LSGM 中の La または Sr が GDC 界面または GDC 中に拡散しやすいことが想像できる。また、La, Sr の GDC 界面への拡散によって絶縁層を形成する原因となる可能性もある。図 1 (b) には LSGM、GDC 酸素サイトの U_{iso} の温度依存性を示す。GDC は (Ce, Gd) サイトと同様、温度と共に線形的に増加することが確認された。しかし、LSGM に関しては 700K までは温度と共に U_{iso} は増加するが、700K 以上では低下することが分かった。この原因としては静的な $4d$ サイトからの変位が、低温では大きな値であったが、温度を上げることによって対称性が高くなり、 $4d$ サイトに近づいてきたのではないかと考えられる。つまり、LSGM 酸素サイトの U_{iso} の温度依存性は静的な変位と熱振動による動的な変位が関係していると思われる。これらを分離するためにはアニールクエンチした試料を低温 X 線回折測定したデータを解析することで、静的な変位を見積もることが可能となる。高温導電率の評価から LSGM の酸素拡散能が高いことが分かっているが、 U_{iso} から現状評価することは困難なことが分かった。

今後の課題：

図 2 に LSGM-GDC を混合させ 1400°C で焼成した試料のリートベルト解析結果を示す。GDC は単一相であったが、LSGM は $SrLaGa_3O_7$ 、 MgO の不純物が確認された。今後はこの擬似的界面である LSGM-GDC 試料の 300-900K の X 線回折データをリートベルト解析し、 U_{iso} を議論することで界面でのイオン拡散について考察する。また、全てのデータで MEM (最大エントロピー法) 解析を行うことで、各試料での温度変化に伴う電子密度変化について議論していく予定である。

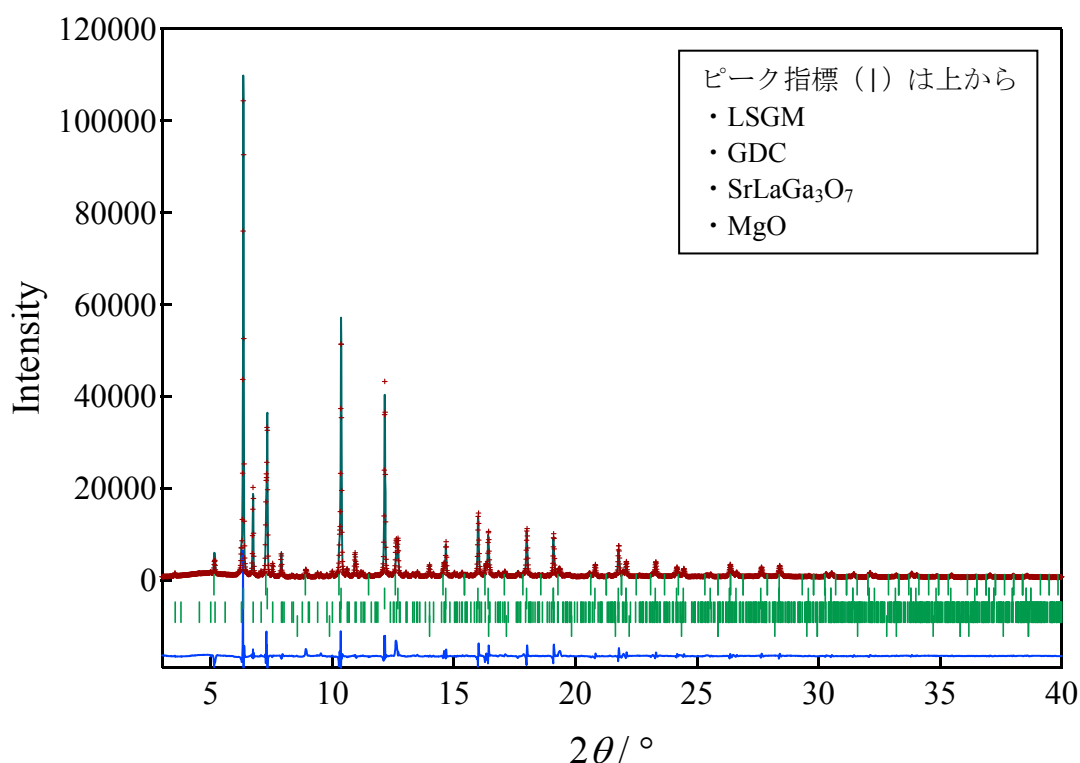


図 2. LSGM-GDC 擬似界面の 300K におけるリートベルト解析結果

参考文献：

[1] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).