

実施課題番号：2007B1957

実施課題名：固体酸化物型燃料電池（SOFC）空気極材料 B サイトの酸素配位数の考察

実験責任者所属機関及び氏名：AGC セイメケミカル(株) 伊藤孝憲

使用ビームライン：BL14B2

実験結果：

1. 目的

固体酸化物型燃料電池（SOFC）が中温～低温作動域（800℃以下）での高出力、高耐久性を目指すにあたって、最大の課題は空気極材料の開発となる。ペロブスカイト型酸化物（ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$ ） $(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33}$ （BSCF）は中低温の空気極材料として有望視されている[1]。我々は、これまでに中性子回折、ヨードメトリー法により酸素量が 2.33 であることを確認した。また X 線回折等で空間群が立方晶 Pm-3m であることが報告されている[1]。しかし、酸素量 2.33 で、Pm-3m を維持することは一般のペロブスカイト酸化物では困難であると考えられている。我々は放射光 X 線回折を用いた MEM/リートベルト解析によって、BSCF が斜方晶 Pnma であり、金属サイトがサイト分割していることを明らかにした。また中性子回折によって、各酸素サイトの占有率が大きく変化していることも確認した[2]。しかし、(Co, Fe) の B サイトの各元素における酸素配位数は回折によって明らかにすることはできない。本研究の目的は、BSCF（低温作動型）、 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3.00}$ （LSC）（高温作動型）空気極材料の B サイト元素に対する酸素の配位数を EXAFS により求める。それによって空気極材料の性能との関係を見出し、今後の中低温化材料への設計指針とすることが目的である。

2. 実験

BSCF, LSC はクエン酸法によって合成した。これらの試料をボールミル粉砕し、粉末を所定の窒化ホウ素を混ぜ、ペレットを成形し、測定した。Co K 吸収端、Fe K 吸収端の EXAFS 振動を抽出し、フーリエ変換を行うことで、各元素周辺の動径分布関数を得た。

3. 結果および考察

図に LSC における Co 原子、BSCF における Co, Fe 原子の動径分布関数を示す。LSC の Co-O に関しては原子間距離：1.930 Å、酸素の配位数：6.0 となり、X 線回折から求めた原子間距離、ヨードメトリーから求めた酸素量と一致する。BSCF では、Co-O に関して、原子間距離：1.827 Å、酸素の配位数：3.12 となった。Fe-O に関しては、図からもわかるようにピークがブロードになっており、Fe との原子間距離が違う 2 つの酸素が存在することが予想される。よって 2 つの酸素サイトによってパラメータの精密化を行った。各 Fe-O 原子間距離は 1.832、1.985 Å となった。Co-O の酸素欠損を考慮し、Fe に対する酸素の配位数を 6 との制約条件下でパラメータを精密化した。Fe-O 原子間距離：1.832 Å の酸素が 33%、1.985 Å が 66% 存在していることがわかった。BSCF に関しては X 線回折より、(Co, Fe) サイトが分割していることが分かっている[2]。よって Fe-O の原子間距離が複数存在する可能性は高い。また、ヨードメトリーにより酸素量が 25% 欠損しており、Co の酸素配位数が低下していることに一致している。

LSC の Co-O は酸素欠損もなく、一種類の酸素サイトによって示すことができた。しかし、BSCF は

多くの酸素欠損を含み、複数の原子間距離が存在することが EXAFS によっても確認された。酸素欠損は全て Co によって補償されていることが分かった。また、Fe-O 原子間距離には 2 種類存在し、遠いサイトに 2/3 の酸素が存在していることが分かった。これらの結果が SOFC の作動温度とどのような関係があるかは、SOFC 性能との比較、他の空気極材料の解析、高温での EXAFS 測定、第一原理計算により明らかにしていく予定である。

4. 参考文献

- [1] Shao, Z. and Haile, S. M., Nature, 431 (2004) 170.
- [2] T.Itoh, T.Yokote, A.Tomita, Y.Idemoto, N.Kitamura, T.Sakuma, H.Takahashi and N.Igawa, "Electron-oxygen ion mixed conduction mechanism for $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33}$ and $(\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.24})\text{MnO}_{3.00}$ by the Rietveld refinement and MEM analysis." Solid State Ionics 投稿中

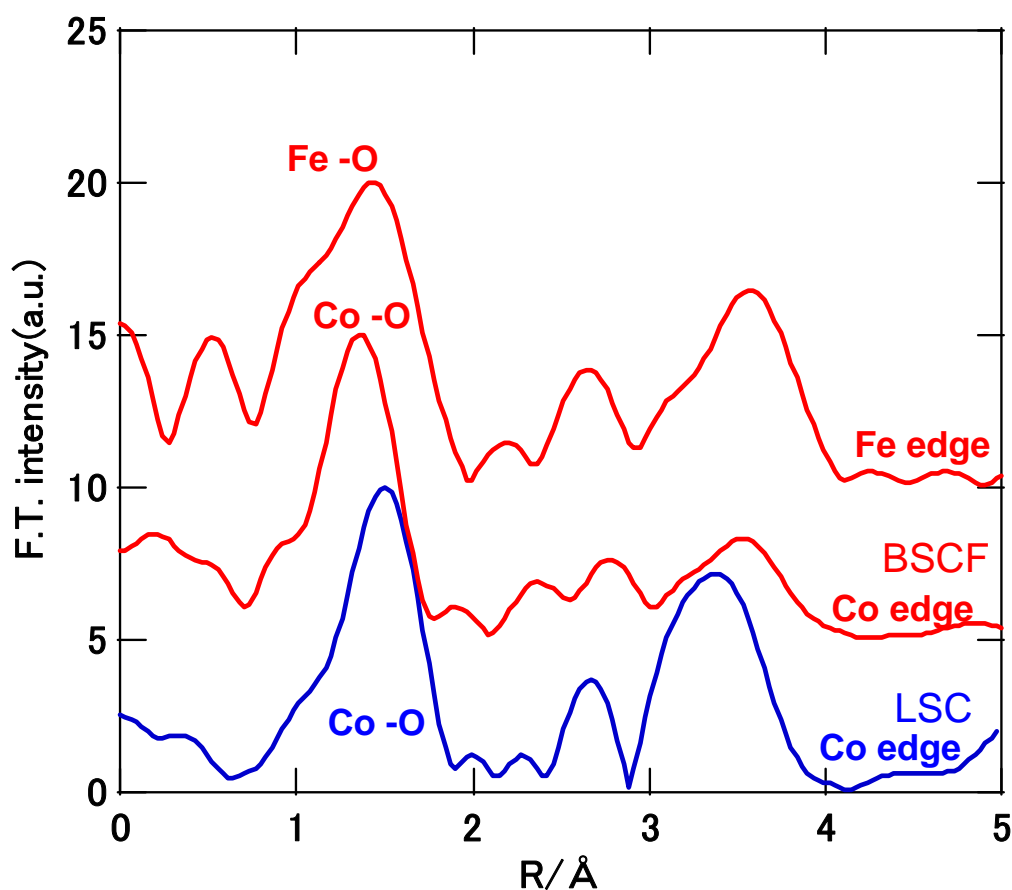


図 Co, Fe原子の動径分布関数

以上