

プロトン伝導体のリートベルト、MEM 解析による
プロトン拡散挙動の考察
Study of proton diffusion behavior by Rietveld-MEM analysis

伊藤孝憲, 白崎紗央里
Takanori Itoh, Saori Shirasaki

AGC セイミケミカル (株) エネルギー事業推進部
Sustainable Energy Materials R & D Div. AGC SEIMICEMICAL CO., LTD.

低温作動型固体酸化燃料電池のプロトン伝導体材料として有望視されている $(\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1})\text{P}_2\text{O}_7$ を固相法によって合成し、水蒸気アニールすることでプロトンをドーピングした。このサンプルを用いて、波長: 0.5003\AA の X 線、キャピラリーによる透過法によって回折測定を行った。MEM 解析においては、電子密度分布が議論できる十分な精度が得られた。各結合状態の差異を確認することはできたが、プロトンの存在については確認することができなかった。

キーワード: 燃料電池、プロトン伝導体、X 線回折、リートベルト解析、MEM 解析

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。また、作動温度が高いことによって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が最大の課題となる。構成材料を考えた場合、ボトルネックとなるのは電解質材料である。特に現状の電解質材料は酸素イオン伝導体を使用されているが、プロトン伝導を用いることができれば大幅な低温化が可能であると考えられている。プロトン伝導体は次世代低温型 SOFC の電解質として有望視されている。しかし、現状のプロトン伝導体の評価は、セルとしての電気化学的測定がメインとなっており、材料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行われていない。特に結晶内のプロトンの拡散挙動、プロトンの存在位置や他イオンとの結合、更にはこれらの温度依存性を詳細に検討した実験は皆無である。

本研究は結晶内の水素の情報 (存在位置、座標) を、高輝度である SPring-8 の粉末 X 線回折のデータを用いたリートベルト解析、特に MEM 解析を有効に用いた REMEDY サイクルによって通常の X 線回折で見えにくい水素の情報を得ることである。また電子密度を可視化し、水素と他イオンとの結合状態の温度依存性等を観察する。水素の情報からプロトン伝導機構を考察し、プロトン伝導体の材料設計の指針とする。

実験方法

$(\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1})\text{P}_2\text{O}_7$ を固相法によって合成した。 850°C で焼成した試料を、ジルコニアボールにて粉

砕し、200°C、水蒸気中にて6時間アニールを行い、測定試料とした。石英キャピラリー内径0.3mmを用いてX線回折測定を行った。X線の波長はNISTのCeO₂により0.5003 Åであることを確認した。リートベルト解析はRIETAN-FP[1]、MEM解析はPRIMA[2]、電子密度可視化はVESTA[3]によって行った。

結果及び考察

図1に(Sn_{0.9}In_{0.1})P₂O₇のMPF (MEM based pattern Fitting) による最終的なリートベルト解析結果を示す。不純物としてIn化合物が確認されたが、解析の際には削除して行った。MPFによってR_Bが8.21から5.67へ大幅に改善されたこと、更に図2に示す統計精度もガウス関数にFittingすることから、MPF解析が適切に行われたと考えられる。Sn/In、Pサイトは欠損していないが、2種類の酸素サイト4b、24dは欠損が多く、B値も大きいことから、Disorderしている可能性も考えられる。図3にはMEM解析による電子密度分布を示す。残念ながら今回目的としていたプロトンを観察することはできなかった。しかし、MEM解析による電子密度を示したことによって、プロトン移動パスの考察が可能になると考えられる。特にPO₄間には大きな空間が存在し、プロトンが移動する可能性がある。今回のMEM解析の結果を参考に、第一原理計算によりプロトンの存在場所を計算することも有効であると考えられる。また、MEM解析により以下のようなことが初めて分かった。P-O結合はかなり強い共有結合(最低電子密度: 1.8 eÅ⁻³)を有しており、逆にSn/In-OはP-O結合よりは弱い結合となっている(最低電子密度: 1.0 eÅ⁻³)。今回、数種類のプロトン電導体を測定したので、引き続きMPF解析を行う。そして、このような様々な強さの結合がプロトン伝導に如何に関わっているのかを検討していく予定である。

謝辞

今回のX線回折測定に関しましては、高輝度光科学研究センター、産業利用推進室、大坂恵一様に多大なご指導、ご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] F. Izumi, in: R.A. Young (Ed.), The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford, Chapter 13 1995.
- [2] F. Izumi and R. A. Dilanian, Recent Research Developments in Physics, 3, Transworld Research Network, Trivandrum (2002) 699.
- [3] F. Izumi and K. Momma, Proc. XX Conf. Appl. Crystallogr., Solid State Phenom. 130 (2007) 15.

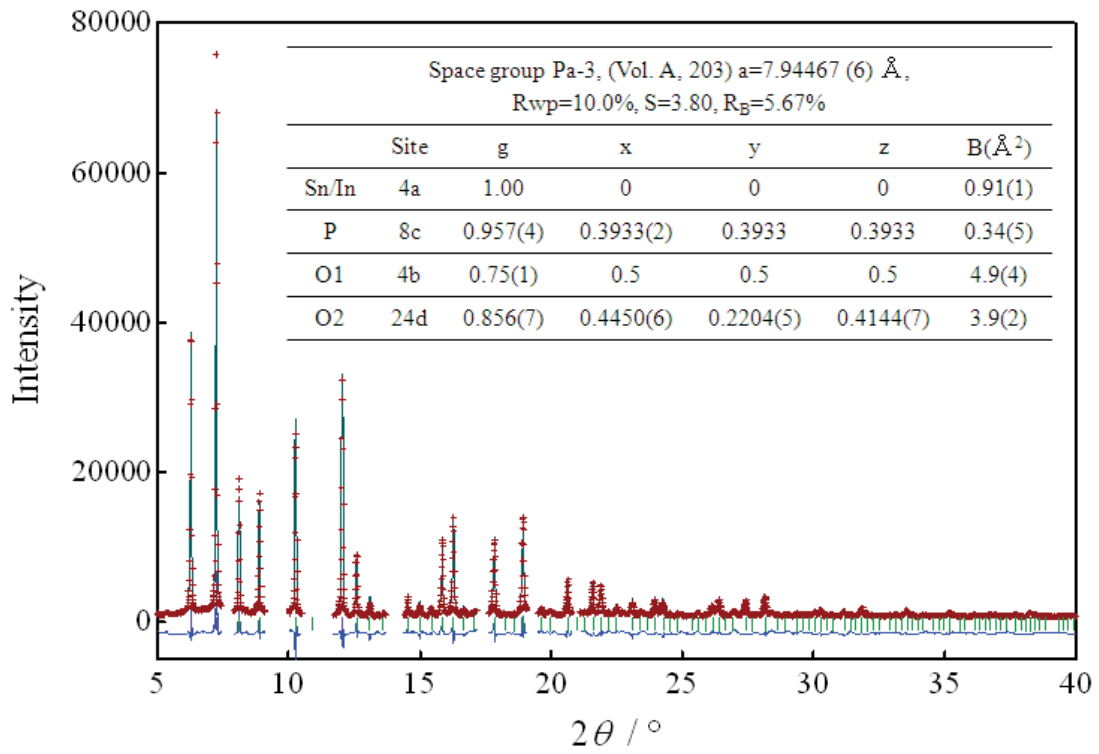


図 1. $(\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1})\text{P}_2\text{O}_7$ のリートベルト解析パターン

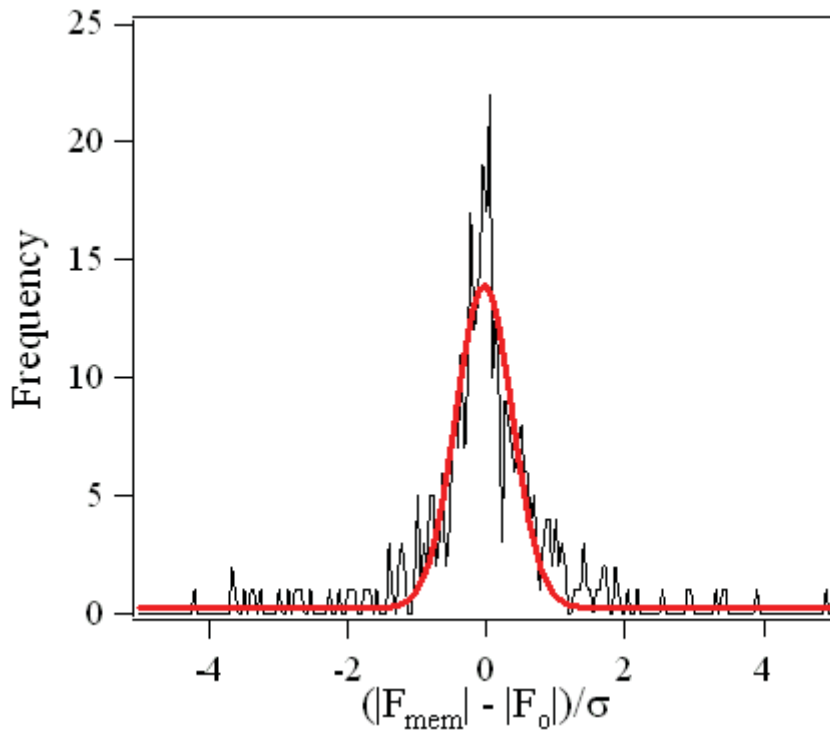


図 2. MEM 解析の統計精度

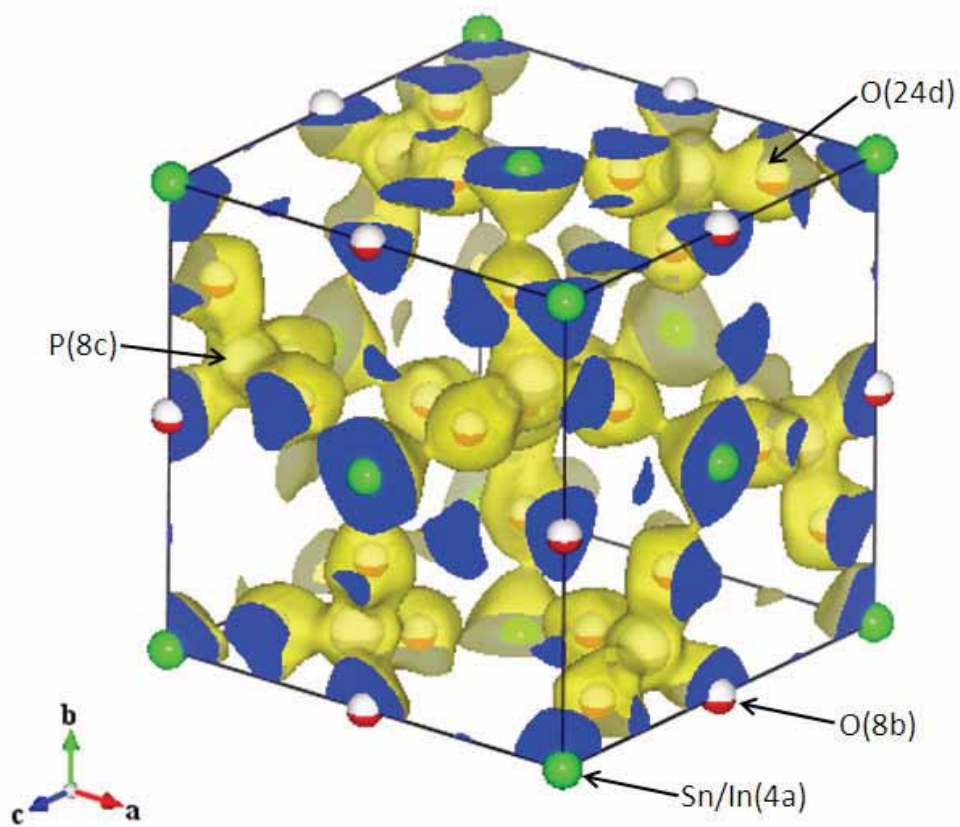


図 3. $(\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1})\text{P}_2\text{O}_7$ の電子密度分布
Isosurface : $1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$