

固体酸化物型燃料電池および硫黄サイクルハイブリッド用電極材料向け

Ti系酸化物の結晶構造、電荷密度の考察

Study of crystal structure and charge density of Ti system oxide for Solid Oxide Fuel Cell and Sulfur-Based Hybrid Cycle Hydrogen Process

伊藤 孝憲^a, 王 臻偉^b, 河村 浩孝^b, 森 昌史^bTakanori Itoh^a, Zhenwei Wang^b, Hirotaka Kawamura^b, Masashi Mori^b^aAGC 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^aFC Div., AGC SEIMICHEMICAL CO., LTD.^bMaterials Science Research Lab., CRIEPI

固体酸化物型燃料電池(SOFC)や硫黄サイクルハイブリッド用電極材料として期待されている Ti 系酸化物の放射光 X 線を用いた回折実験を行った。波長 0.5Å を用いることで、数多くのピークが得られ、これらを用いてリートベルト、MEM 解析することによって詳細な結晶構造、電荷密度分布を求めた。Gd_xTi₂O_{7-δ}(GTO)は、8*a* と 48*f* の 2 種類の酸素サイトを有するが、等方性原子変位パラメータ、占有率や Ti-O 間の電荷密度から 8*a* サイトが酸素拡散に、48*f* サイトが電子伝導に関与することが示唆された。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト、XRD、リートベルト解析、MEM 解析

背景と研究目的：

現在、固体酸化物形燃料電池(SOFC)や硫黄サイクルハイブリッド用電極材料で酸化および還元雰囲気安定に存在する酸化物の開発が求められており、その条件を満たす安定な Ti 系ペロブスカイト酸化物が注目されている。[1, 2]しかし、Ti 系酸化物は基本的には絶縁体であり、元素置換、サイト欠損によって電子導電性、酸素拡散などが生じる。これらの電気化学的な測定は既に数多くの研究がなされている。しかし、放射光 X 線を用いて、系統的に議論している研究は皆無である。特に電子導電性、酸素拡散を直接的に観察できる MEM 解析による電荷密度分布を求めた研究はない。本研究の目的は、Ti 系ペロブスカイト酸化物である Gd_xTi₂O_{7-δ}(GTO)の放射光 X 線回折(波長 0.5Å)の測定を行い、回折データをリートベルト、MEM 解析することで結晶構造因子、電荷密度分布と電子導電性、酸素拡散との関係を見出すことである。最終的にはこれらの考察から、SOFC の電解質材料、硫黄サイクルハイブリッド用電極材料の設計指針を見出すことにある。

実験：

$x=1.7, 1.8, 1.9, 2.0$ に関して出発原料(99.9%)に SrCO₃, Gd₂O₃ 及び TiO₂ を用い、固相法により 1600°C で合成した。試料の同定には、X 線回折装置(18 kW, Rigaku, ultraX 18TTR2-300)を用いた。これらのサンプルを粉碎した後、リンデマンガラス製内径 0.3mm φ のキャピラリーに詰め、放射光 X 線

回折測定を行った。測定は大型デバイシェラーカメラを有する BL19B2 (SPRING-8)を用いて行った。この際、波長は 0.5 Å とした。リートベルト解析には RIETAN-FP、MEM 解析には PRIMA、3次元可視化には VESTA[3]を用いた。

結果および考察：

図 1 に GTO($x=2$)のリートベルト解析結果を示す。GTO($x=2$)は空間群($Fd\bar{3}m$)の立方晶に帰属された。 R 因子は R_{wp} :9.82, S : 3.10, R_B : 3.42 となり適切な解析ができたと判断できる。 $x=1.7\text{-}1.9$ についても R_{wp} :9.39-12.9, S : 2.94-3.98, R_B : 3.42-6.61 となった。格子定数、プロファイル関数を精密した後、X 線散乱に影響の大きい順から結晶構造因子の精密化を行った。格子定数は x の減少と共に減少することが確認された。図 2 に各酸素サイトの占有率を示す。O1(8a)サイトは x に依存せず占有率は 1 となった。一方、O2(48f)サイトは x の減少と共に減少することが分かった。この現象は Gd の欠損の電荷補償が O2(48f)サイトの欠損によって行われていると示唆される。図 3 に各酸素サイトの等方性原子変位パラメータ(U_{iso})を示す。O2(48f)サイトはあまり x に依存しないが、O1(8a)サイトは x の減少と共に増加している。つまり O1(8a)サイトは本来の座標からのずれが大きくなっていることが示唆される。

GTO($x=2$)について、リートベルト解析結果を用いて MEM 解析を行い、電荷密度分布を算出した。用いた結晶構造因子数は 439 であり、単位格子を $128\times 128\times 128$ に分割し電荷を分布させた。図 4 に Isosurface : 0.7 eÅ⁻³である GTO($x=2$)の電荷密度分布を示す。O2(48f)サイトと Ti 間での最低電荷密度は 0.78 eÅ⁻³となっており、他の酸化物と比べても電荷密度が高く、共有結合性が高いと考えられる。一方、O1(8a)サイトは最も近いカチオンサイトは Ti でなく、Gd であり、最低電荷密度は 0.64 eÅ⁻³となり、O2(48f)サイトと比べて共有結合性が低いことがわかる。

これらの結果より、O2(48f)サイトの欠損により Ti に直接価数変化を行い、ホールをドープさせ電子導電性を生じさせ、共有結合性の弱い O1(8a)サイトが酸素拡散に関与していると推測される。

今後の課題：

各パラメータの温度依存性を調べることで、更に詳細な導電メカニズムを考察する。

謝辞：

今回、初めてキャピラリー自動導入装置 (19 ボックス) を利用させて頂き、前回では考えられないほど効率的な測定を行うことができました。また本件に関して、高輝度光科学研究センター、産業利用推進室、大坂様、松本様に多大なご指導、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] M. Mori *et al.*, 2004 Joint International Meeting, (2005) 555.
- [2] M. Mori *et al.*, *Solid State Ionics*, 158, (2003)79.
- [3] F. Izumi *et al.*, *Solid State Phenom.*, 130 (2007) 15.

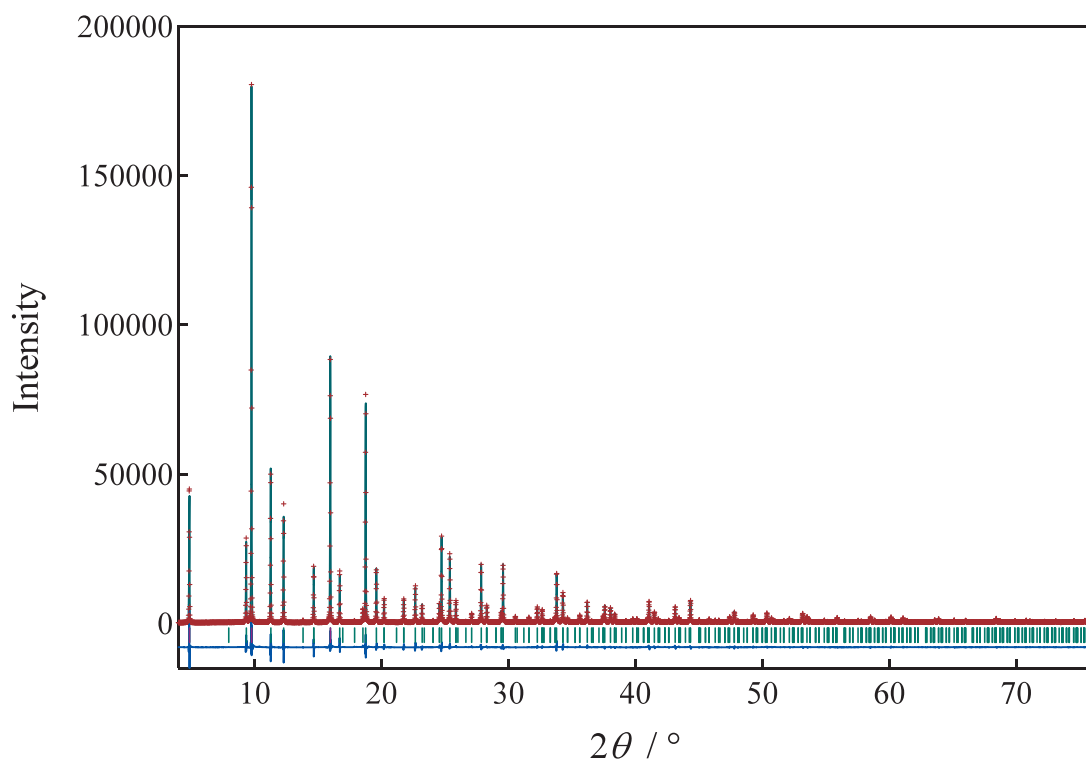


図1 $Gd_2Ti_2O_7$ のリートベルト解析

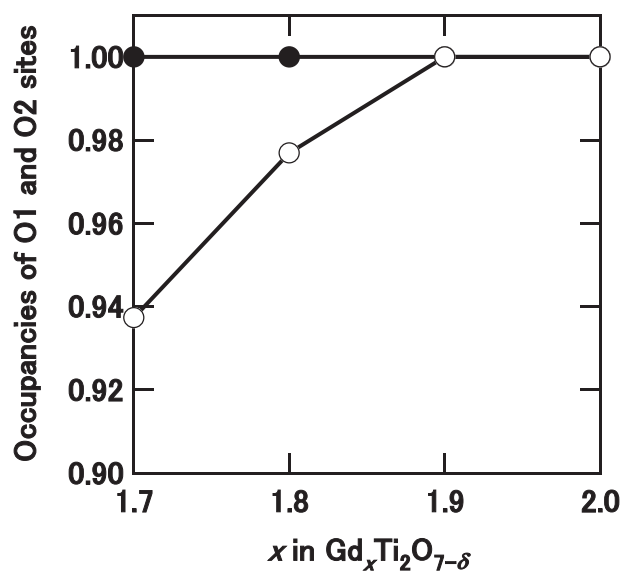


図2 各酸素サイト占有率の x 依存性
 ● : O1(8a), ○ : O2(48f)

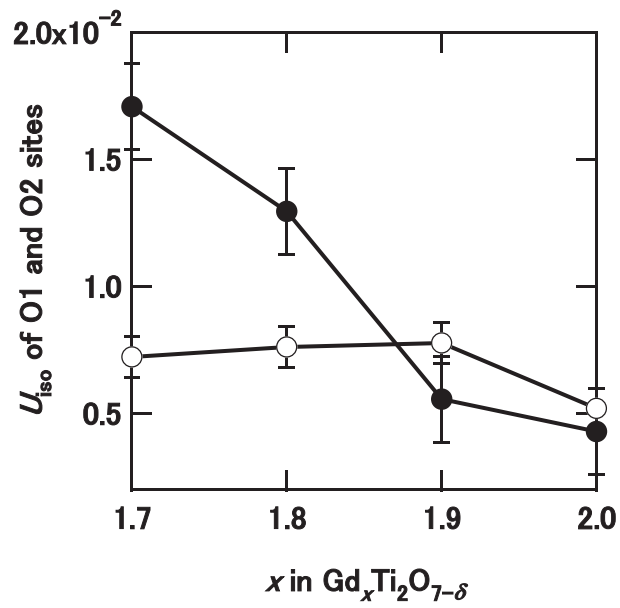


図3 各酸素サイト等方性原子変位パラメータの x 依存性
 ● : O1(8a), ○ : O2(48f)

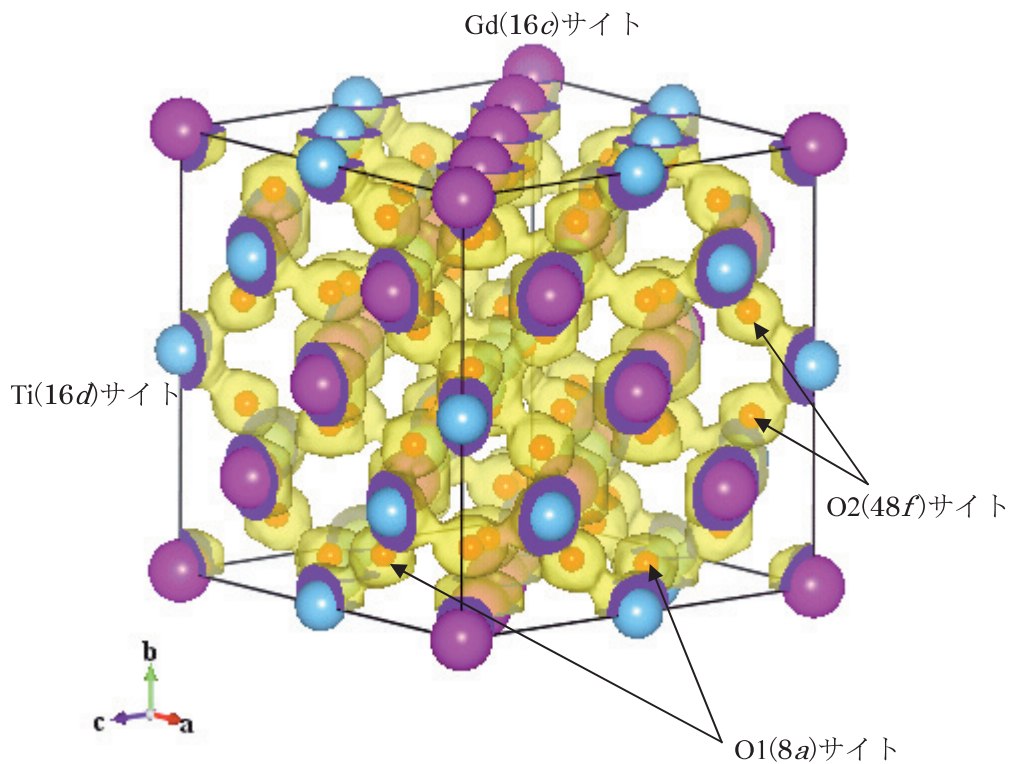


図4 $Gd_2Ti_2O_7$ の電荷密度分布
 (Isosurface : $0.7 e\text{\AA}^{-3}$)