

## 低温作動型燃料電池用材料の結晶構造変化 Crystal structure change of materials for low-temperature fuel cells

尾本 和樹<sup>a</sup>, 八島 正知<sup>a,b</sup>, チン イ ジン<sup>a</sup>, 佐藤 大祐<sup>a</sup>, 米原 幸彦<sup>a</sup>,  
加藤 浩輝<sup>a</sup>, 史 宇飛<sup>a</sup>, 松山 将太<sup>a</sup>, 伊藤 孝憲<sup>c</sup>  
Kazuki Omoto<sup>a</sup>, Masatomo Yashima<sup>a,b</sup>, Yi-Ching Chen<sup>a</sup>, Daisuke Sato<sup>a</sup>, Yukihiro Yonehara<sup>a</sup>,  
Hiroki Kato<sup>a</sup>, Uhi Fumi<sup>a</sup>, Shota Matsuyama<sup>a</sup>, Takanori Itoh<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻, <sup>b</sup>東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻, <sup>c</sup>AGC セイミケミカル(株)品質保証部

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology.

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology.

<sup>c</sup>Sustainable Energy Materials R & D Div., AGC Seimi chemical Co., Ltd.

本研究は固体酸化物形燃料電池(SOFCs)の空気極や触媒として応用が期待されているペロブスカイト型酸化物  $\text{LaFeO}_3$  の電子密度分布を研究した。 $\text{LaFeO}_3$  の電子密度分布は Fe-O 結合間の共有結合を示した。Fe-O 結合に比べて La-O 結合はよりイオン性である。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト型遷移金属酸化物、放射光 X 線粉末回折、電子密度、MEM

### 背景と研究目的：

本研究では中低温領域で作動する固体酸化物形燃料電池 SOFCs の空気極や触媒として応用が期待されているペロブスカイト型酸化物  $\text{LaFeO}_3$  に着目した。 $\text{LaFeO}_3$  は他のペロブスカイト型遷移金属酸化物  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Cr-Cu}$ ) と比べると高温・還元雰囲気下で安定であることから  $\text{LaFeO}_3$  を母体とした材料を空気極として用いた SOFCs の発電試験が実施されている。これまで  $\text{LaFeO}_3$  の結晶構造、電気化学特性および熱力学的安定性については多くの研究者により調査されている。しかしながら、 $\text{LaFeO}_3$  の電子密度分布を研究した例はない。また、ペロブスカイト型遷移金属酸化物の遷移金属の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道が形成する共有結合と物性間に相関があると推定されているが、詳細な研究はなされていない。そこで本研究はペロブスカイト型酸化物  $\text{LaFeO}_3$  の電子密度、特に Fe-O 結合間の電子密度についてリートベルトおよび MEM 解析を用いて研究した。まず放射光 X 線回折データのリートベルト解析により構造を精密化した。次に得られた構造因子を用いた最大エントロピー法(MEM)による解析により  $\text{LaFeO}_3$  の電子密度を求め、電子密度分布を研究した。

### 実験：

$\text{LaFeO}_3$  試料を固相反応法により作製した。出発原料  $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.9%, 関東化学株式会社製) を化学量論比で秤量、エタノールを用いた湿式混合と乾式混合を繰り返した。得られた混合粉末を一軸加圧によりペレットに成型後、1450°C、8h、空气中で焼成した。焼成後の試料を粉碎し、

石英またはリンデマンガラス製の内径 0.2 mm  $\phi$  のキャピラリーに詰め、放射光 X 線粉末回折実験を行った。測定は BL02B2(SPring-8)に設置されたデバイシェラーカメラ[1]を用いて行った。この際、波長は 0.4 Å とした。リートベルト解析には RIETAN-FP[2], MEM 解析には PRIMA[3]、3次元の可視化には VESTA[4]を用いた。

#### 結果および考察：

図 1 に 303 K で測定した  $\text{LaFeO}_3$  の放射光回折データのリートベルト解析図形を示す。リートベルト解析により精密化した格子定数は  $a = 5.56756 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.85593 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.55605 \text{ \AA}$  であり、これらは文献値とほぼ一致した。図 2 に MEM 解析により得られた  $\text{LaFeO}_3$  の電子密度分布を示す。Fe-O 結合間に電子密度の重なりがある。これは Fe-O 結合が共有結合を持つことを示している。Fe-O 結合間(最小価電子密度:  $1.17 \text{ \AA}^{-3}$ )より La-O 結合間(最小電子密度:  $0.93 \text{ \AA}^{-3}$ )の電子密度の方が低かった。従って、La-O 結合はよりイオン性である。第一原理計算により得られた  $\text{LaFeO}_3$  の電子密度分布の結果でも、La-O 結合間よりも Fe-O 結合間の電子密度が高いことがわかり、大小関係に矛盾の無い結果を得た。

#### 今後の課題：

今後は高温における  $\text{LaFeO}_3$  の結晶構造と電子密度分布を調べる予定である。

#### 謝辞：

今回の X 線回折測定に関して、高輝度光科学研究センターの金 廷恩博士および辻 成希博士に多大な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]Nishibori, E.; Takata, M.; Kato, K.; Sakata, M.; Kubota, Y.; Aoyagi, S.; Kuroiwa, Y.; Yamakata, M.; Ikeda, N. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2001**, 467-468, 1045-1048.
- [2]Izumi, F.; Momma, K. *Solid State Phenom.* **2007**, 130, 15-20.
- [3]Izumi, F.; Dilanian, R. A. *Recent Res. Develop. Phys.* **2002**, 3, 699-726.
- [4]Momma, K.; Izumi F. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653-658.

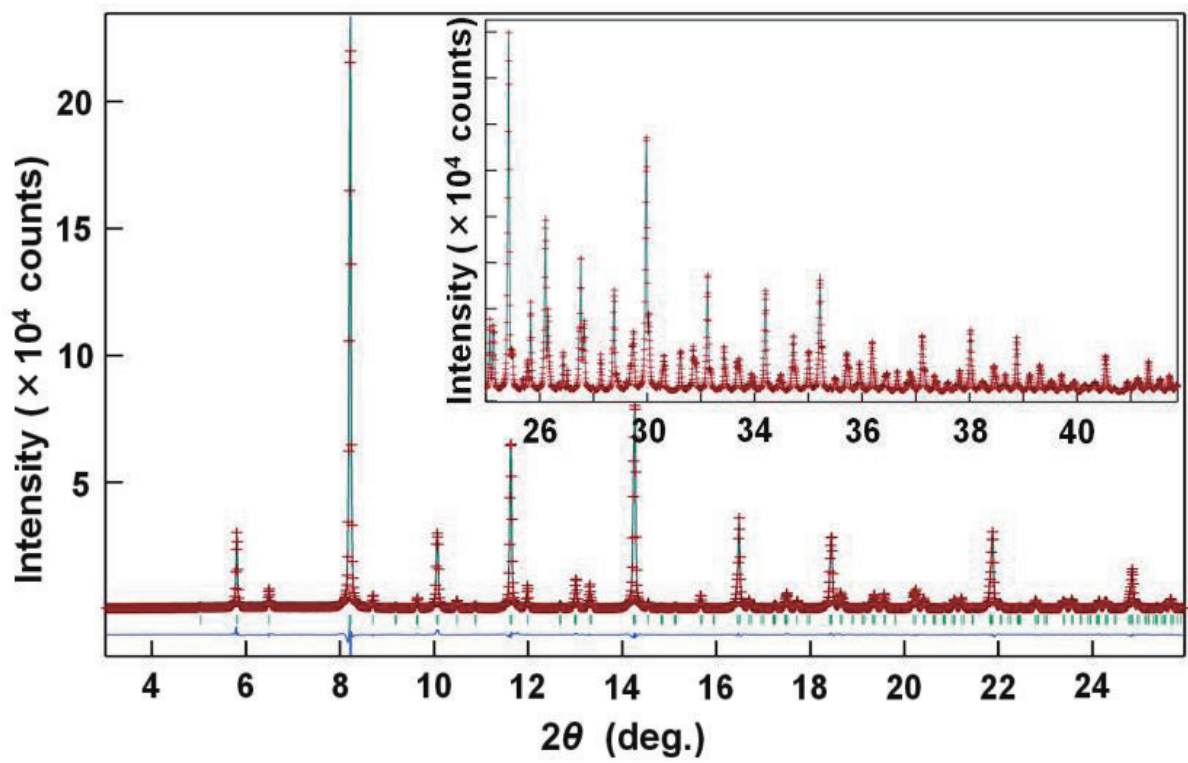


図 1.  $\text{LaFeO}_3$  のリートベルト解析パターン

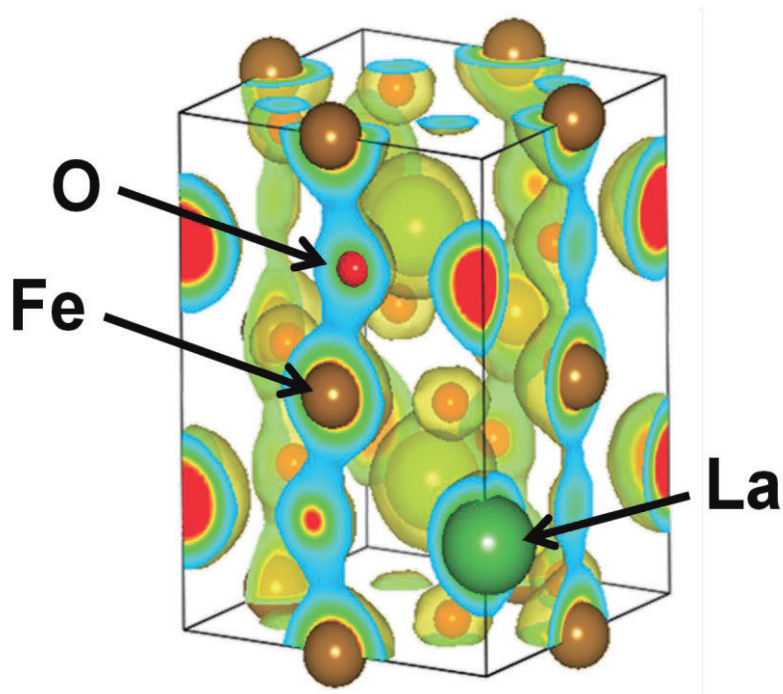


図 2. MEM 解析によって得られた  $\text{LaFeO}_3$  の電子密度分布