

燃料電池作動温度域におけるガレート系酸化物イオン伝導体の安定相とその伝導機構に関する研究

Investigation on stable phase and its conduction path of gallate-based oxide- ion conductor at operating temperature range of fuel cell

井手本 康, 北村 尚斗, 鹿島 徹也, 隅田 広志

Yasushi Idemoto, Naoto Kitamura, Tetsuya Kashima, Hiroshi Sumida

東京理科大学 理工学部 工業化学科

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Tokyo University of Science

固体酸化物形燃料電池の電解質材料として用いられている一連のガレート系酸化物イオン伝導体に着目し、特に層状構造を有する LnSrGaO_4 と $\text{LnSrGa}_3\text{O}_7$ (Ln: 希土類) を母体とする物質について結晶・電子構造解析を行った。その結果、 $\text{LnSrGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4.8}$ は希土類の種類に依らず層状ペロブスカイト型構造であり、Ga-O 間の強い共有結合性によって低い酸化物イオン伝導性を示すことが分かった。また、 $\text{LnSrGa}_3\text{O}_7$ では Sr を Ln で置換することにより格子間に伝導酸素が取り込まれ、その位置は希土類の種類に依存しないことが示唆された。

キーワード： 燃料電池、酸化物イオン伝導体、Rietveld 解析、マキシマムエントロピー法(MEM)

背景と研究目的：

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は燃料の利用効率が高く、高価な貴金属触媒を必要としないため、新たなエネルギー源として普及が望まれている。しかし、そのためには電解質材料として高いイオン伝導率を示す新規な固体電解質の開発が必要不可欠である。その候補物質の1つとして、低価数のカチオンの置換により酸素空孔を導入した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ が注目されている[1]。しかし、近年、固体酸化物形燃料電池の作動温度域では層状構造をもつ LaSrGaO_4 相や $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 相が安定相であるとの報告もあり、実際に合成条件によってはこれらが不純物相として生成することも多い。一方で、これらの物質は層状構造を有しており、それ自身も酸化物イオン伝導性を示すことが報告されている[2]。このような背景から、これらのガレート系層状酸化物に関する知見を得ることはデバイスを設計するうえで極めて重要と考えられるが、その結晶構造と導電特性の関係については不明な点が多い。

そこで本研究では、一連の層状構造を有する LnSrGaO_4 および $\text{LnSrGa}_3\text{O}_7$ (Ln: 希土類) を価数の異なるカチオンで置換した物質および参照試料として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3.8}$ に着目した。これらの物質について放射光 X 線回折測定(室温~1000K)を行い、Rietveld・MEM 解析により結晶・電子構造を明らかにすることで、導電特性との相関関係を考察した。

実験：

$\text{LnSrGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ 、 $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ を通常の固相法により合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折測定による相の同定と、ICP あるいは EDX による組成分析を行った。また、各物質の導電率を交流インピーダンス法で測定し、母構造や組成が導電特性に与える影響を検討した。さらに、結晶・電子構造を詳細に検討するため、放射光 X 線回折データを用いた Rietveld 解析(RIETAN-FP[3])および MEM による電子密度分布解析(PRIMA[4])を行った。測定には粉末を充填したキャピラリーを用い、大型デバイセラーカメラを有する BL19B2 (SPring-8)により測定波長 0.5 \AA で実験を行った。

結果および考察：

$\text{LaSrGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ について導電特性を評価した結果、Mg の置換量が増えるにつれて導電率は増加すること及び主な伝導種は酸化物イオンであることが明らかとなった。しかし、その導電率は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ 系酸化物イオン伝導体よりも低い値であった。また、 LnSrGaO_4 相について、希土類が Pr になると導電特性の向上が見られたが、これは電子伝導性の発現によるものであることが分かった。一方、 $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ についても Sr を La で置換することにより導電率の増加が見られたが、これは格子間酸素の拡散によるものと考えられる[2]。なお、 $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ 系では希土類の種類に依らず、同様の導電特性を示した。

これらの物質について結晶・電子構造を詳細に検討するため、放射光 X 線回折データを用いた Rietveld・MEM 解析を行った。Fig. 1 に一例として、 $\text{LaSrGa}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{4-\delta}$ の Rietveld 解析結果を示す。

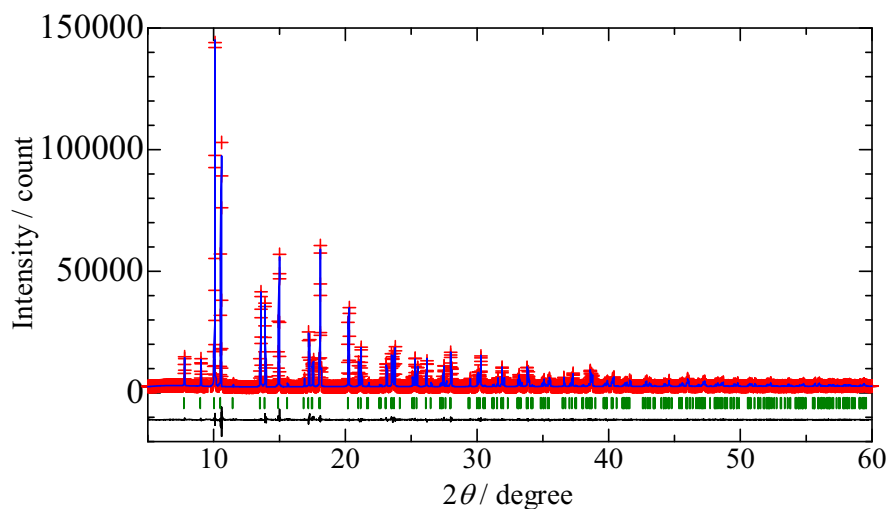


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of $\text{LaSrGa}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{4-\delta}$ (S. G.; $I4/mmm$). Plus marks show observed intensities, and a blue solid line represents calculated intensities. Vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections. A curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities.

R-factors: $R_{wp}=3.31 \%$, $R_p=1.97 \%$, $R_1=2.33 \%$, $R_F=1.68 \%$

Lattice constants: $a=0.384283(2) \text{ nm}$, $c=1.268700(9) \text{ nm}$

この図からも分かるように、希土類の種類に依らず $\text{LnSrGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{4-\delta}$ では空間群 $I4/mmm$ 、 $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ では空間群 $P-42_1m$ を用いることにより、結晶構造を精密化することが可能であっ

た。また、MEM 解析を行った結果、層状構造を有する $\text{LaSrGa}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{4.6}$ における Ga-O 間の共有結合性はペロブスカイト型構造の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ よりも強いことが示唆された。このことが、前者の系において酸化物イオン伝導性が低かった一因であると考えられる。

Fig. 2 に $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ 系物質の一例として $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ の電子密度分布を示す。なお、同物質における格子間酸素の位置は不明であるため、その存在を仮定せずに解析を行った。

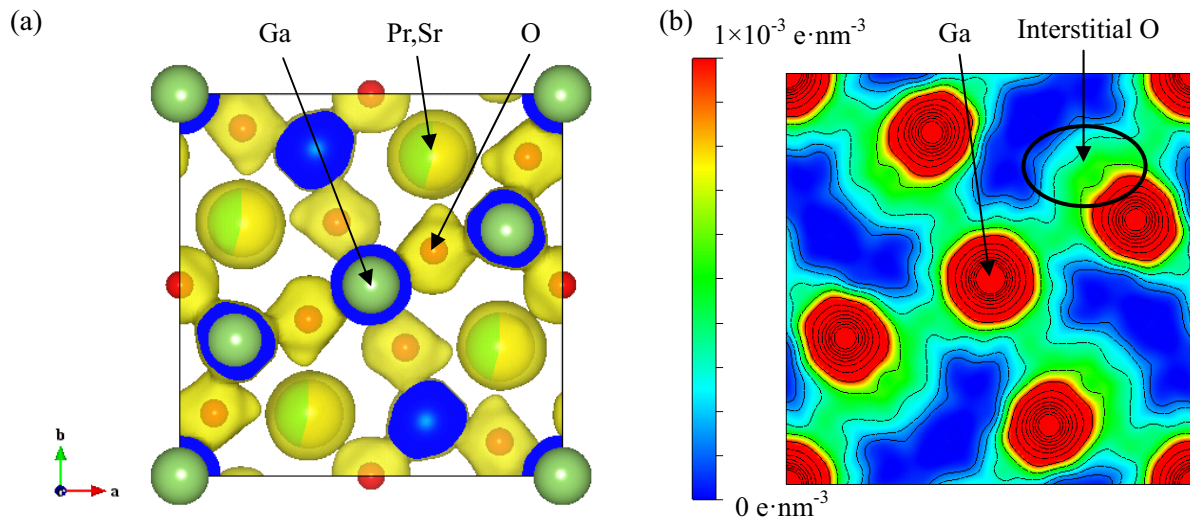


Fig. 2 Electron density distribution of $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$: (a) 3D distribution (The isosurface level is $1.0 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$) and (b) 2D distribution of the (001) plane.

その結果、図に示した格子間位置に電子密度が見られることが明らかとなった。この位置は $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ において格子間酸素の存在が示唆されている位置と一致しており[2]、伝導する酸素の位置は希土類の種類に依存しないことが示唆された。また、酸素-金属間の結合長・結合角の変化から、格子間酸素が存在すると考えられる位置の周辺では、空隙の体積が大きくなっていることが分かった。

今後の課題：

今後、SOFC の作動温度域で長時間保持した試料についても Rietveld・MEM 解析を行い、結晶・電子構造と安定相の関係についても検討する。また、MPF (MEM-based pattern fitting) 解析を行うことで、より精度の高い結晶・電子構造解析を行っていく。

参考文献：

- [1] T. Ishihara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- [2] X. Kuang et al., *Nature Materials*, **7**, 498 (2008).
- [3] F. Izumi, et al., *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [4] F. Izumi, et al. *Mater. Sci. Forum.*, **378-381**, 59 (2001).