

# 中性子回折を用いた固体酸化物型燃料電池 空気極材料の長期アニールにおける安定性の考察

Study of stability during the long time annealing for solid  
oxide fuel cell cathode materials by neutron diffraction

利用者 伊藤 孝憲<sup>1)</sup>、井川 直樹<sup>2)</sup>

Takanori ITOH, Naoki IGAWA

所属 <sup>1)</sup>AGCセイミケミカル(株)、<sup>2)</sup>日本原子力研究開発機構

キーワード 中性子回折、SOFC、ペロブスカイト酸化物、リートベルト解析、MEM

## 1. 目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は高温での長時間耐久作動が重要課題である。電解質では現状、ラマン分光、X線回折によって電解質劣化原因の解析が行われている。しかし、空気極材料で解析は皆無であり、空気極材料の性能に最も関連が深い酸素に関する構造解析はなされていない。本研究の目的は、X線回折に比べ相対的な酸素の散乱能が大きい中性子を用いて、高純度原料または低純度原料を用いて合成した $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)において700°C、1000時間アニールを施し、中性子回折測定、構造解析を行い、酸素と劣化原因と関係付けることにある。

## 2. 方法

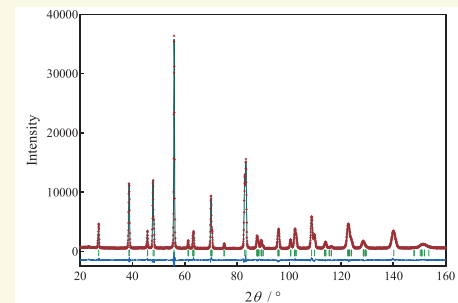
高純度原料を用いたLSCF(高純度LSCF)、低純度原料を用いたLSCF(低純度LSCF)をクエン酸塩法によって前駆体を合成し、これを1200°C、6時間、空气中で焼成し、さらにこれらの粉末をペレットにして1100°C、2時間、空气中にて焼結させた。これらの焼結体を700°C空气中にて1000時間アニールを行った。アニール前後の試料を乳鉢で粉碎し、バナジウムホルダ(φ10mm)に詰め、独)日本原子力研究開発機構、JRR-3、HRPDにて波長1.823Åを用いて中性子回折測定を行った。リートベルト、最大エントロピー法(MEM)解析にRIETAN-FP<sup>1)</sup>、PRIMA<sup>2)</sup>、結晶構造、核密度分布の可視化にはVESTA<sup>3)</sup>を用いた。

## 3. 実験結果

Fig.1, 2に700°C、1000時間アニール前後の高純度LSCFのリートベルト解析結果を示す。空間群： $R-3c$ 菱面体晶に帰属され、信頼性因子( $R_{wp}$ ,  $S$ ,  $R_B$ )から適切に解析されていることがわかる。他の試料についても $R_{wp}=4.84-5.40$ ,  $S=1.43-1.64$ ,  $R_B=1.43-1.94$ となっており適切に解析されたと考えられる。Table.1に各試料の等方原子変位パラメータ( $U_{iso}$ )を示す。低純度LSCFはアニールによって $U_{iso}$ が殆ど変化しないが、高純度LSCFは約8%低下することが確認された。Fig.3にMEMによって求めた高純度LSCF(102)面のアニール前後の核密度分布を示す。どちらも同様な核密度分布を示すことが分かった。更に詳細を調べるためにアニール後の核密度分布からアニール前の核密度分布を差し引いた。その結果をFig.4に示す。低純度LSCFはアニール前後で酸素の核密度分布の変化は少ないが、高純度LSCFはアニールすることによって、酸素核密度が安定サイトに集中することが確認された。これらの結果は $U_{iso}$ の結果と一致する。

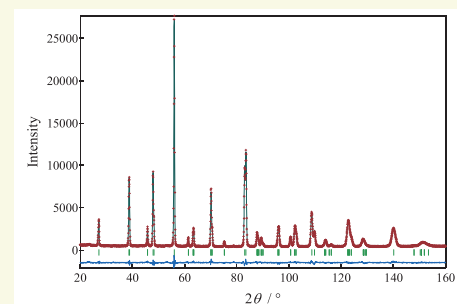
Table 1 Change of  $U_{iso}$  by annealing at 700°C, 1000h in air

	$U_{iso}$ of high purity LSCF(Å <sup>2</sup> )	$U_{iso}$ of low purity LSCF(Å <sup>2</sup> )
unannealed	0.0131(1)	0.0130(1)
Annealed at 700°C,1000h in air	0.0120(1)	0.0129(1)



Space group $R-3c$ , (Vol. A, 167) $a, b=5.50111(7)$ Å, $c=13.3758(1)$ Å, $R_{wp}=4.93\%$ , $S=1.63$ , $R_B=1.94\%$						
atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
La, Sr	6a	1.0	0	0	1/4	0.0093(1)
Co, Fe	6b	1.0	0	0	0	0.0050(1)
O	18e	0.992(1)	0.4621(1)	0	1/4	0.0131(1)

Fig.1 Rietveld refinement pattern for unannealed high purity LSCF



Space group $R-3c$ , (Vol. A, 167) $a, b=5.50177(7)$ Å, $c=13.3771(1)$ Å, $R_{wp}=4.84\%$ , $S=1.43$ , $R_B=1.66\%$						
atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
La, Sr	6a	1.0	0	0	1/4	0.0089(1)
Co, Fe	6b	1.0	0	0	0	0.0038(1)
O	18e	0.995(1)	0.4622(1)	0	1/4	0.0120(1)

Fig.2 Rietveld refinement pattern for high purity LSCF annealed at 700°C, 1000h in air

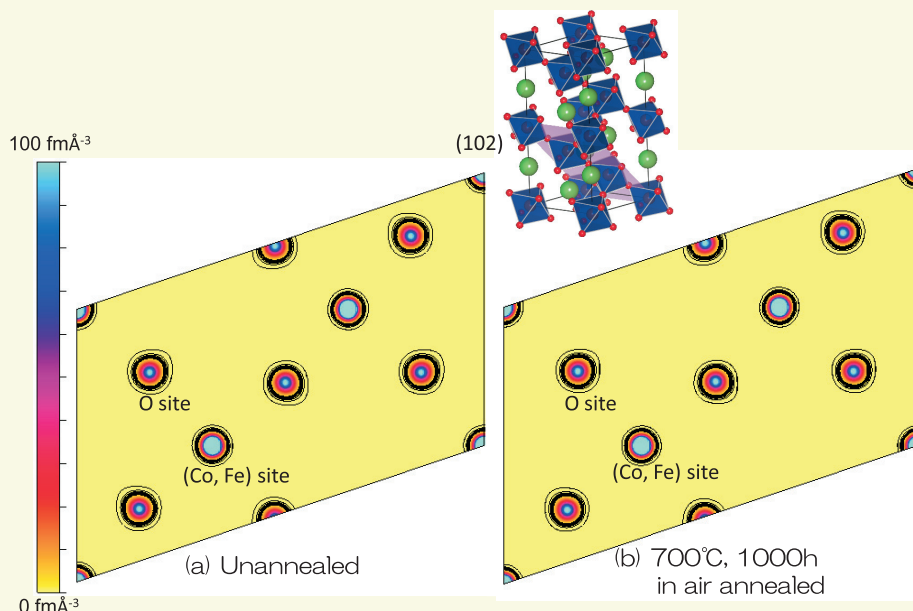


Fig.3 Neutron scattering length density distribution for high purity LSCF

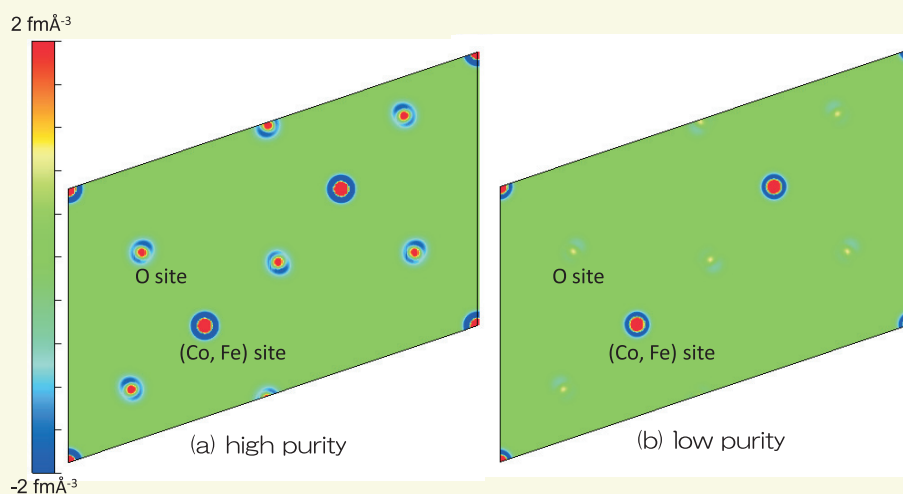


Fig.4 Change of neutron scattering length density distribution for LSCF by annealing

#### 4. まとめ

高純度LSCF、低純度LSCFにおいて700°C、1000時間アニール前後の試料をJRR-3,HRPDを用いて中性子回折を行い、酸素の変化を考察した。高純度LSCFはアニールによって酸素の原子変位パラメータが小さくなり、核密度分布が安定サイトに集中することが確認された。一方、低純度LSCFはこれらのパラメータがアニールによってあまり変化しないことが確認された。これらの結果から高純度LSCFはアニールによって酸素が更に安定化するが、低純度LSCFはアニールによって酸素の安定性が変化しないことが示唆された。今後は第一原理計算によってこれらの根拠を考察する予定である。

#### 5. 引用 (参照) 文献等

- 1) F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15 (2007).
- 2) F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum 699 (2002).
- 3) K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41, 653 (2008)

#### 謝辞

本研究はNEDOが行っているプロジェクト「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」の一環として実施されたものです。関係各位のご指導、ご協力に深く感謝いたします。