

固体電解質型燃料電池電解質材料の局所構造解析

関西電力(株) 総合技術研究所 出口 博史

K422950@kepco.co.jp

固体電解質型燃料電池の実現化に向けた方策の1つに、より高いイオン導電率を持つ固体電解質材料の開発がある。一般に固体電解質は、結晶内に酸素空孔を導入するため、ある酸化物(たとえば CeO_2) に価数の異なるドーパント酸化物(たとえば Sm_2O_3) を少量固溶させて作製する。導入された酸素空孔を介して酸化物イオン(O^{2-})が移動することによりイオン導電性が発現する。しかし発現するイオン導電率の挙動は複雑で、ドーパントの種類によって異なり、さらにドーパント種類毎に最適なドーパント濃度が存在する。このメカニズムは明らかになっていない。

このような背景の中、関西電力では、結晶構造的観点からイオン導電率挙動を解明することを目的として、様々なドーパント濃度やドーパント種類を持たせた固体電解質材料のXAFSによる局所構造解析を実施してきた。

図に CeO_2 に各種のドーパントを同濃度で固溶した試料における Ce^{4+} 周りとドーパント陽イオン周りに存在する酸化物イオン数の差を示す。イオン導電率はドーパントとしてサマリウムを添加したとき(図では SDC)に最大となることがわかっているが、それは Ce^{4+} 周りとドーパント周りの差が小さいときに対応していることがわかる。

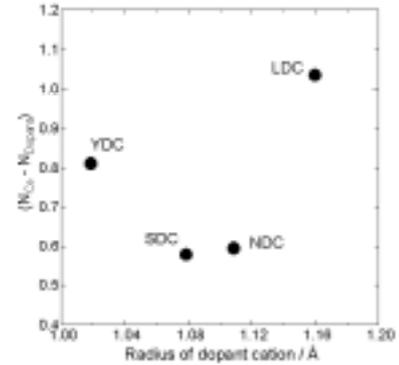


図 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{LnO}_{1.5})_{0.2}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) において、 Ce^{4+} 周りとドーパント陽イオン周りに存在する酸化物イオン数の差。 $\text{Ln}=\text{Y}$ の試料は“YDC”と表記(以下同様)。

2001.8.3 SUNBEAM研究発表会

固体電解質型燃料電池電解質材料の局所構造解析

関西電力株式会社 総合技術研究所

電力技術研究所

出口博史

エネルギー利用技術研究所

吉田洋之
稲垣 亨

関電化工株式会社 技術部

堀内正樹

関西電力が実施してきた課題

平成11年10月～12月

「イットリア安定化ジルコニア(YSZ)の構造解析」

平成12年2月～6月

「ペロブスカイト型および蛍石型固体

電解質の局所構造解析」

平成12年10月～12月

「アンモニア脱硝触媒活性種周辺の局所構造解析」

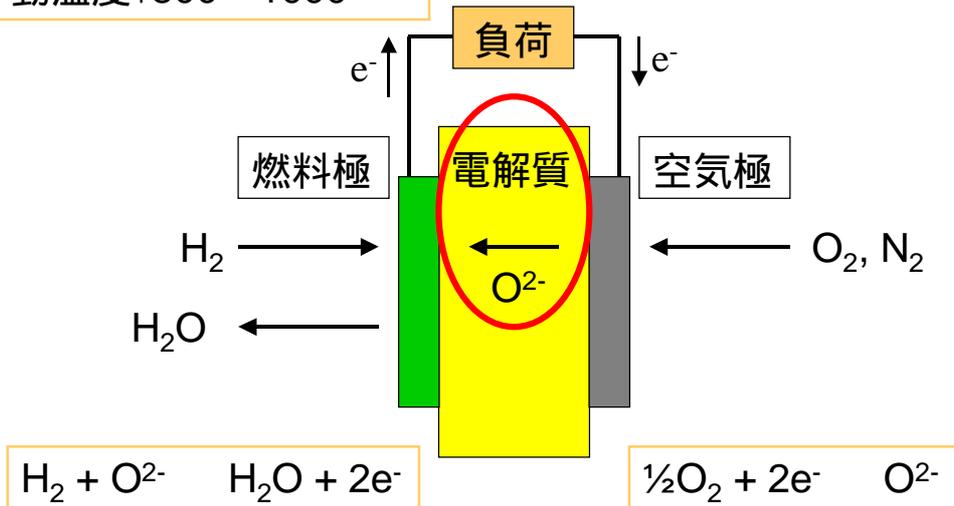
平成13年2月～6月

「XAFS法による固体酸化物型燃料電池用

ペロブスカイト酸化物の局所構造解析」

固体電解質型燃料電池 (SOFC)

作動温度: 800 ~ 1000



電解質に要求される性能: **高いイオン導電率**

イオン導電性の原理

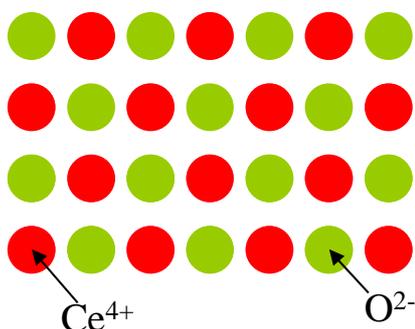
Key Point : ドーパントとして **何を
どれだけ**

Sm₂O₃ 1ヶあたり1ヶの
酸素空孔が生成

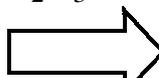


O²⁻によるイオン
導電性の発現

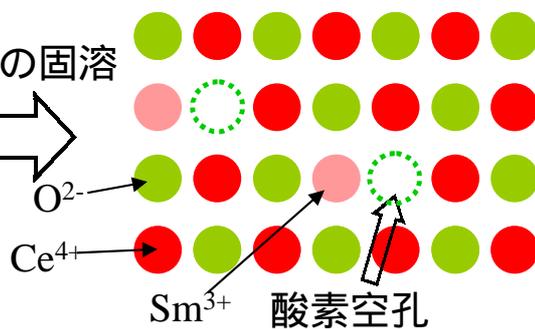
CeO₂の模式図



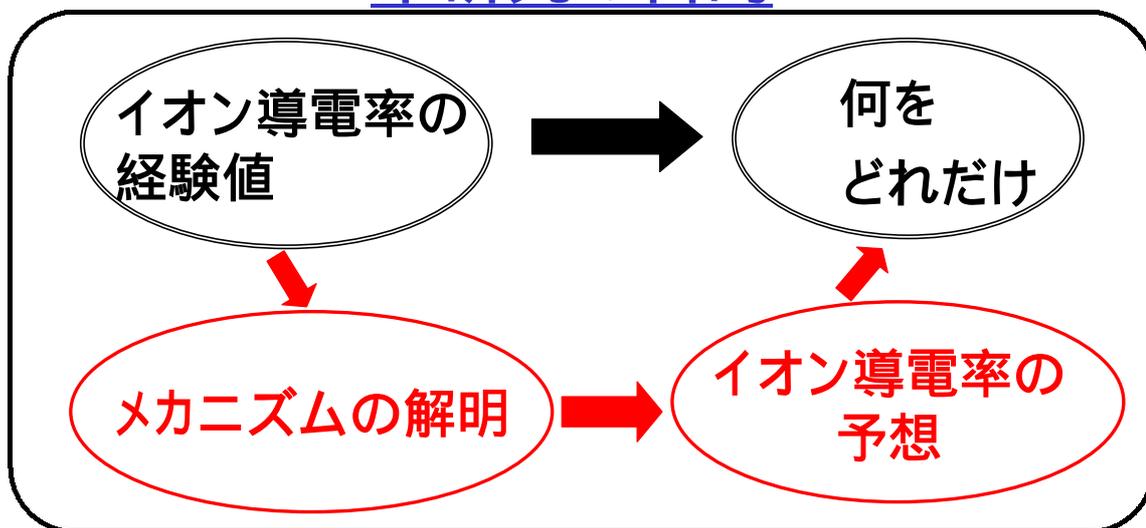
Sm₂O₃の固溶



SDCの模式図



本研究の目的



イオン導電率はホスト側、ドーパント側それぞれの周辺構造に依存



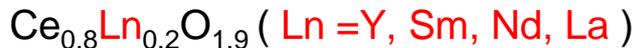
XAFS利用のメリット:

それぞれの周辺構造を別々に得ることが可能

試料および測定条件

測定試料

セリア系電解質



ジルコニア系電解質



($x=0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$)

測定吸収端

Ce-K (40.440 keV)

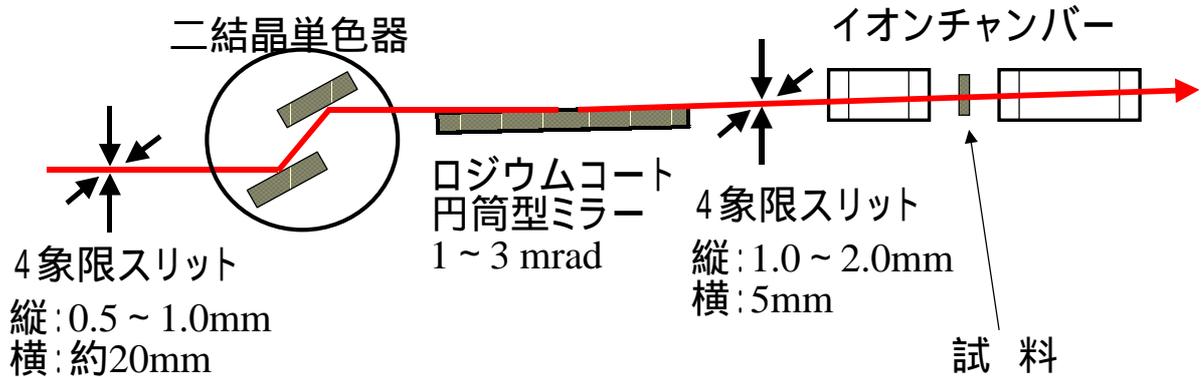
Sm-K (46.830 keV)

Y-K (17.040 keV)

Nd-K (43.565 keV)

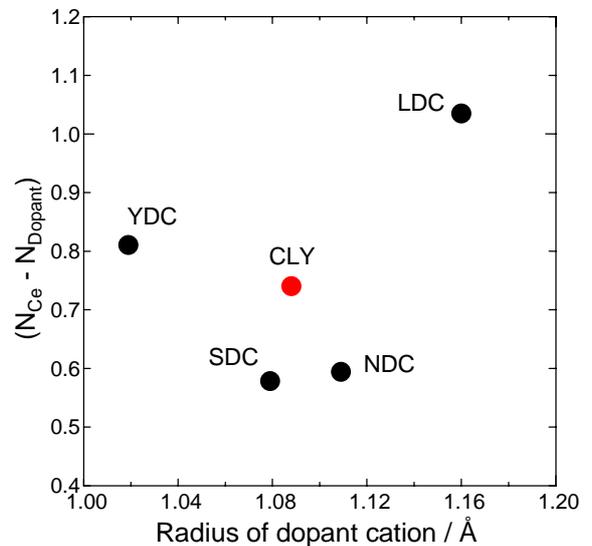
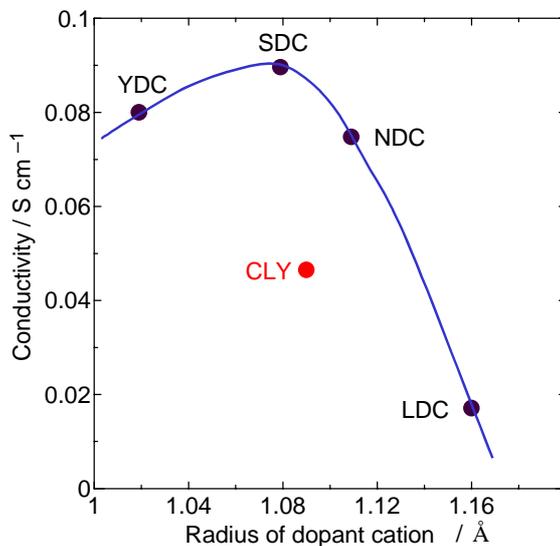
La-K (38.921 keV)

Zr-K (17.999 keV)



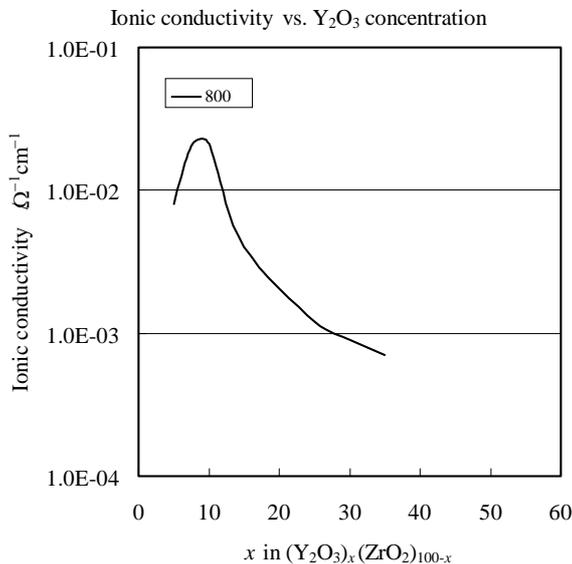
セリア系材料における “何を” の効果

N_{Ce} と N_{Dopant} の差が小さいとき
酸素空孔が試料中に均一に存在するとき導電率最大。



YSZにおける“どれだけ”の効果

EXAFS解析結果



低ドーパント濃度領域

導入された酸素空孔は Zr^{4+} に隣接し、 Zr^{4+} 周辺の O^{2-} 原子配列の歪みが緩和される(立方晶安定化)。

イオン導電率の増加

高ドーパント濃度領域

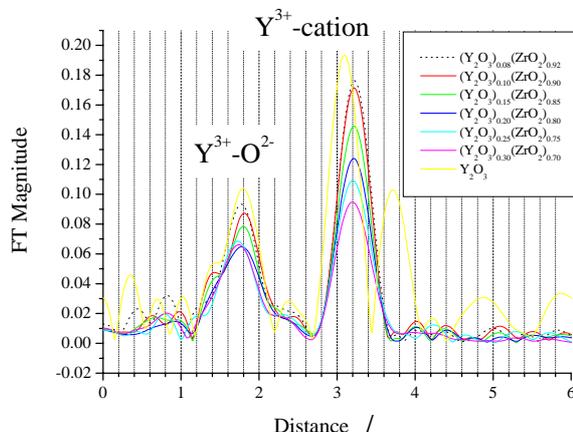
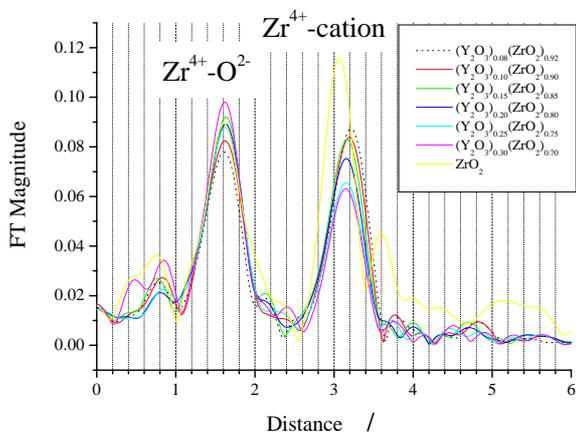
立方晶安定化に寄与できなくなった酸素空孔は主に Y^{3+} に隣接し、 Y^{3+} 周辺の陽イオン配列の歪みを増加させる。

イオン導電率の減少

EXAFS解析で得られたYSZの動径分布関数

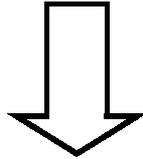
ドーパント濃度が増加すると

- ・ $Zr^{4+}-O^{2-}$ を表すピーク高さが増加 O^{2-} 配列の歪みの緩和
- ・ Y^{3+} -cationを表すピーク高さが大きく減少
cation配列の歪みの増加



まとめ

固体電解質型電解質材料にXAFSを適用し、イオン導電率と局所構造との関連性が少しずつ見えてきた。



今後、これまで実施してきた分野に限らず、より広い範囲に研究対象を広げていく。

(blank)

