

中性子非弾性散乱を用いたSOFC用電解質の 酸素拡散挙動の観察

利用者 今瀬肇¹、高野佳樹¹、佐久間隆²、高橋東之²、伊藤孝憲³

所属 ¹茨城県企画部、²茨城大学、³AGCセイミケミカル(株)

1. はじめに

現在、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の重要課題の一つとして低温作動化がある。低温化としてのボトルネックは電解質のイオン拡散となっている。現状のイットリウム安定化ジルコニアは作動温度1000 °Cであり、コージェネレーションを考慮しても作動温度が高すぎる。また、作動温度が高温であると構成部材は全てセラミックスとなり、コスト、耐久性に問題がある。そこで低温作動可能な電解質を開発することが重要となっている。しかし、現状はイオン拡散の詳細な原因が解明されておらず、明確な材料設計指針がない状況である。SOFCはセルでの電気化学的な評価が多く、材料設計に活かせるようなデータは皆無である。そこで本研究はSOFC用電解質において低温作動型電解質として期待されているリン酸スズ (SnPO) (構造を図1に示す。) のプロトン拡散挙動をダイレクトに観察するために中性子非弾性散乱測定を行った。更にQ依存性を測定することで、プロトンの拡散経路などを考察できる可能性がある。可能であれば弾性散乱によって低エネルギーフォノンの温度依存性を観察、考察し、プロトン拡散との関係を調べる。これらの実験を行うことによって、プロトン拡散の原因を解明することができ、SOFC用電解質の低温作動化への材料設計の方向付けを明確にする。

2. 実験方法

合成したリン酸スズ粉末をバブリングしたArガスを用いて200 °C、3時間アニールし、プロトン化を行った。バナジウムのサンプルホルダーに粉末試料を入れ、室温にて中性子非弾性散乱の測定を行った。測定条件は $Q=0.60, 1.00, 1.53, 1.85 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $E=-1 \sim 3 \text{ meV}$ 。

3. 実験結果

図2に室温における中性子非弾性散乱のスペクトルを示す。 $Q=0.6 \sim 1.85 \text{ \AA}^{-1}$ 全てのスペクトルがほぼローレンツ型の非弾性散乱によってFittingされる。装置の分解能を除いたスペクトルの半値幅はQに依存せずほぼ一定の値をとり、単純な連続的拡散でないことがわかる。また、Qが大きくなることによってスペクトルのピーク強度が小さくなることから、連続拡散に振動的な拡散を加え、振動部分のデバイワラー温度因子が影響したと考えられる。1振動的拡散を考慮した跳躍拡散モデルから自己拡散係数を求めると、 $Q=0.60$ 、 $D=2.56 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ となりK.S.Singwiら²が報告している水の拡散係数に近い。よってアニールの際に試料に含まれた水を検出している可能性がある。しかし、 $Q=1.5$ 以上では、デバイワラー因子の効果が見られピーク強度が低下し、 $D=4.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり結晶中の水素が観測できている可能性がある。B.Grobら³はBaZr_{0.85}In_{0.15}O_{2.925} (BaZrInO)を試料に非弾性散乱から同様に拡散係数を算出しており、 $D=2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ としている。3 SnPOはBaZrInOに比べ倍以上の導電率を示すことから、算出した拡散係数は妥当な値であると考えられる。しかし、本実験で結晶中の水素であるか、粒子の表面の水素が観測されているかは判断できない。今後は非弾性散乱の温度変化を測定し、アーレニウスプロットにより活性化エネルギーを見積もることで、結晶内または粒子表面の水素であるか判断する。また、試料を重水によってアニールし、中性子回折によって重水素が結晶内に存在することを確認する必要がある。

4. まとめ

プロトン伝導体であるリン酸スズをプロトン化し、中性子非弾性散乱測定を行った。プロトン伝導は単なる連続拡散ではなく、跳躍拡散モデルで説明することができる。今後は温度変化の測定により活性化エネルギー、中性子回折測定によって結晶内の水素の存在位置に関して考察する予定である。

参考文献

1. 星埜禎男著編集「中性子回折」(共立出版、1971)第13章
2. K.S.Singwi et al. Phys. Rev., **119** (1960) 863.
3. B.Grob et al. Solid State Ionics **145** (2001) 325.

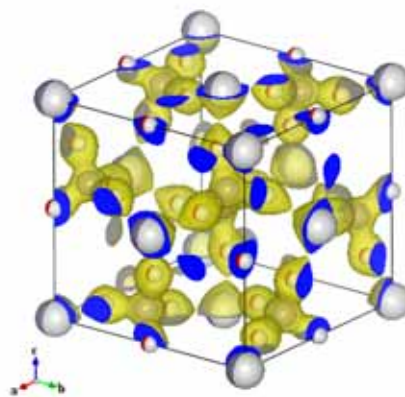


図1 リン酸スズの結晶構造

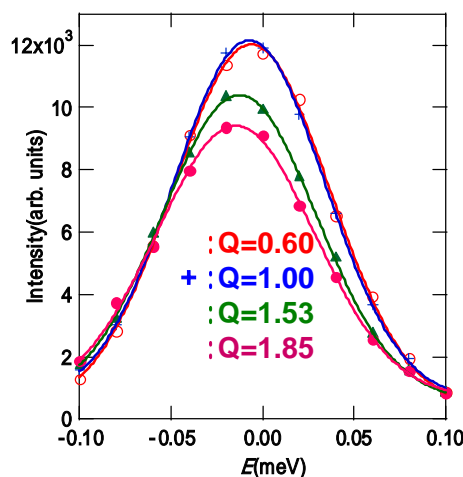


図2 非弾性散乱のスペクトル