SrMoO₃ 系酸化物への異元素ドープが格子定数および 固溶限界に及ぼす影響

波岡 知昭

固体酸化物形燃料電池において最も汎用的に用いられている Ni/YSZ サーメット燃料極に対し炭化水素を含む燃料ガスを供給すると、電極上に炭化物の析出や、電極のミクロ構造破壊などの電極劣化が生じる。本研究では電極劣化の原因となる Ni-free 燃料極として $Sr_2(FeMo)O_6$ を基本骨格とする酸化物を有力な一つの代替電極材料と考え、その B' サイト (Mo サイト) に Nb や Mg をドープしたときのカチオン種の違いが格子パラメータや電子導電率に対して及ぼす影響を評価した。カチオンドープ量は 2 $mol\%程度のためカチオン種の違いが格子パラメータに及ぼす影響はわずかであった。一方、<math>1\%H_2/Ar$ -balance 雰囲気で測定した電子導電率は Nb をドープしたものが $O(10^2)$ [S/cm], Mg をドープしたものは $O(10^1)$ [S/cm] となり、大きく異なる結果が得られた。

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池は水素だけでなく、都市ガスやバイオガスなども使用可能 1)・4)とされている. それは、固体酸化物形燃料電池にもともと備わる内部改質機構によるもので、燃料極に用いられているニッケルが触媒となり、炭化水素が式(1)に示す反応にて水素に転換されるためである. しかし、実際の燃料電池に炭化水素を供給すると、電極上に炭化物の析出や、電極の剥がれ、ミクロ構造の変化などの不可逆的な劣化が生じることも報告されている. 実はこの原因も電極にニッケルを使用していることが原因であり、ニッケルが以下の式(2)に示す、環化縮合・炭化反応をも促進してしまうためである.

$$CH_4+H_2O$$
 \rightarrow $CO+3H_2$ 内部改質・水蒸気改質反応 (1)

$$C_7H_8$$
 \rightarrow $C_7H_4+2H_2$ 環化縮合・炭化反応 (2)

このような課題に対し、ニッケルフリーの酸化物電極の提案が複数行われている。初期的な取り組みは 2000 年頃に始まり、当初は $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{LaCeO}_2$ など 5 のペロブスカイト系酸化物を用いた研究が提案されていたが、2006 年頃からダブルペロブスカイト系酸化物材料 6 に関する検討が行われるようになってきた。タブルペロブスカイト系酸化物は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ などの化学式で表され,A サイトにイオン半径の大きなカチオンを,B サイトにはイオン半径の小さな金属イオンと酸化物イオンから構成されている。B サイトに 2 種類の異なる金属イオン (B と B) を配置すると,通常のペロブスカイトよりも多様な機能・特性を持つようになるといわれている。

我々はこの中でも Sr_2FeMoO_6 系のダブルペロブスカイト酸化物に注目している。この物質は酸化物の中では高い電子導電性を有する $SrMoO_3$ と酸化物イオン導電性を有する $SrFeO_3$ の混合物として考えることができるため、電子と酸化物イオンの混合導電性を有することが期待できる。また、 Sr_2FeMoO_6 自体がハーフメタルの一種でもある。ハーフメタルとはスピントロニクス分野の用語で、片方のスピン状態ではフェルミ準位 (E_F) をまたいでバンドが存在し電子が自由に移動可能で、もう片方のスピン状態ではフェルミ準位にバンドギャップがあり、電子が移動することができず絶縁

体のような振る舞いをする物質のことである. つまり、金属ほどの電子伝導性は得られなくても、 半導体よりは高い電子導電性を期待することができる.

既に Sr_2FeMoO_6 酸化物電極に関してはいくつかの先行研究が行われており、モリブデン(Mo)のサイトである B'サイトに Nb をドープした発電実験結果 7 が報告されている. しかしながら、添加したドーパントの役割についての詳細な議論はほとんどおこなわれていない. そこで、我々はドーパントが果たす役割・性能を支配する因子を明らかにし、かつ、最適なドーパントやその添加量を明らかにする研究を行うべきだと考えた.

本研究ではその取り組みの第一歩として、B'サイトにニオブ (Nb) をドープした $Sr_{2.1}FeMo_{0.8}Nb_{0.2}O_6$ とマグネシウム (Mg) をドープした $Sr_2FeMo_{0.75}Mg_{0.25}O_6$ の 2 つの酸化物を調製し、その格子パラメータを明らかとし、また、その電子導電率の測定をおこなうことにした.

2. 実験方法

2.1 試料調整方法

2.1.1 Sr_{2.1}FeMo_{0.8}Nb_{0.2}O₆の調製

 $Sr_{2.1}FeMo_{0.8}Nb_{0.2}O_6$ (以降, SFMNb) は固相反応法により調製した. 原料は炭酸ストロンチウム(II)(純度 99.99%,株式会社高純度化学研究所), α -酸化第二鉄(純度 99.9%,株式会社高純度化学研究所),酸化モリブデン(VI)(純度 99.98%,株式会社高純度化学研究所),酸化ニオブ(V)(純度 99.9%,株式会社高純度化学研究所)を用いた. A サイトの Sr の組成が 2.1 としているのは、後述の不純物生成量を抑制することが目的である. ただし、本報告においてその詳細は割愛する.

SrCO₃, Fe₂O₃, MoO₃, Nb₂O₅, の計量後, 遊星型ボールミル(フリッチュ社 PULVERISETTE 7 Classic Line)にて、200 rpm 90 min 湿式粉砕・混合を行った.その後,焼成のため ϕ 10 mm の粉体成形金型を用い、1 軸プレスで 108MPa の圧力にて 180 秒間プレスを行い,丸形のディスクの作製を行った.そして電気炉(FO100,ヤマト科学)にて 1000℃で 5 時間の仮焼成を行い,遊星ボールミル粉砕後,角柱用粉体成形金型を用いて 5 mm×4 mm×40 mm の角柱を作成し,冷間静水圧プレス後,1440 度で 5 時間の本焼成を行った.なお,この角柱用粉体成形金型(Figure 1)は本研究費および機械工学実験室の技術員の協力のもと,当研究室において自作したものである.

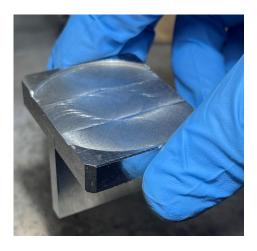




Figure 1 Mold for fabricating prisms for electronic conductivity measurement.

2.1.2 Sr₂FeMo_{0.75}Mg_{0.25}O₆の調製

 $Sr_2FeMo_{0.75}Mg_{0.25}O_6$ (以降 SFMMg) も固相反応法により調製した. 原料は炭酸ストロンチウム(II)(純度 99.99%,株式会社高純度化学研究所), α -酸化第二鉄(純度 99.9%,株式会社高純度化学研究所),酸化モリブデン(VI)(純度 99.98%,株式会社高純度化学研究所),マグネシア(純度 99.9%,株式会社高純度化学研究所)を用いた. 調製方法は SFMNb と同一の方法で調製した.

2.2 XRD 測定とリートベルド解析

作製した試料と同一の条件で作製し、粉砕した試料の XRD 測定を行った. また、得られた結果を用いてリートベルド解析を行い、格子パラメータを算出した. リートベルド解析には泉富士夫氏により開発された Rietan-FP8)を用いた.

2.3 温度雰囲気制御導電率測定装置

燃料電池の操作温度・雰囲気にて導電率を測定することが可能な温度雰囲気制御導電率測定装置 (Figure 2) も本予算を用いて作製した. 導電率測定装置は,ガス制御盤,電気炉,抵抗計,酸素センサー,電気炉制御装置,加湿装置から構成されている. 測定試料は雰囲気ガスの流通する石英製管状炉内に設置され,石英管外部から電気炉により温度制御ができる構造となっている. 雰囲気は主に使用する組成のガスシリンダーを供給することにより制御したが,導電率測定装置の後方に酸素センサーを設置することにより常時炉内酸素分圧を監視した. 測定する試料の抵抗は比較的低いため,直流四端子法により測定した.

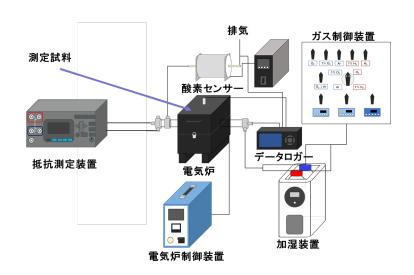


Figure 2 Temperature and atmosphere controlled electronic conductivity measurement device

2.4 導電率測定方法

導電率測定装置の石英管内に設置した. 雰囲気は $1\%H_2/Ar$ -Balance 雰囲気とした. 電気炉にて 800% に昇温し、平衡状態を確認するためその温度・雰囲気で複数回抵抗値を測定した. ほぼ測定値が安定したことを確認し、そのときの値をその温度・雰囲気における抵抗値とした. そして、予め測定した中央 2 端子間距離 I と試料断面積 S を用いて、測定した抵抗 R を式(3)を用いて導電率 G に変換した. 温度は 800% から徐々に降温させ、G 500% となるまで測定した. はじめて導電率を測定する試料の場合は抵抗値が安定するまでに G 48 時間以上必要とした場合もあった.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \tag{3}$$

3. 実験結果および考察

3.1 調製後の元素比および格子パラメータ

導電率測定用試料と同一条件で作製した SFMNb 粉末の XRF 測定結果を,元素比に換算した結果を Table 1 に示す。本試料は Sr: Fe: Mo: Nb = 2.1:1:0.8:0.2 の比率となることを目標に調製した。 調製後の Sr の比率は目標値に近く, Fe も概ね近い値を示したが, Mo と Nb の元素比はやや目標値 からかい離がみられた。

Table 1 Elemental molar composition of SFMNb based on XRD analysis

	Sr	Fe	Mo	Nb
Target value	2.1	1.00	0.8	0.2
Analytical value	2.08	1.09	0.591	0.237

SFMNbのXRD測定結果を Figure 3 に示す. 得られたピークの大半は SFMNb に割り当てられたが、唯一 26°付近に SrMoO4に起因するピークが確認された. このことから、導電率測定に用いた試料は単相ではないことが明らかとなった. XRF 測定では Mo および Nb の元素比が目標値とやや異なっていたが、これは生成した物質の不均一性が影響している可能性があると考えられる. 得られたピークを用いてリートベルド解析(結晶構造精密化)を実施し、単相ではないことを考慮して SrMoO4を含む多相解析を行った. その結果、理論 XRD スペクトルと実測 XRD スペクトルのかい離を示すRwp 値は 5.33%となり、良好な結果が得られた. このことから、本試料は単相ではないものの、SFMNbと SrMoO4の二相から構成されているとみなすことができる. X線のミクロ吸収を無視して算出した組成比は、SFMNb: SrMoO4 = 81:19 であった.

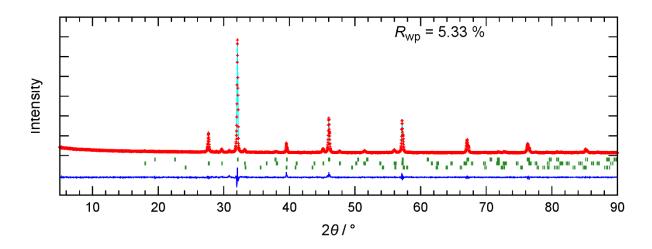


Figure 3 XRD spectrum of SFMNb, Top tick mark: SFMNb, Middle tick mark: SrMoO₄, Bottom tick mark:Fe₂O₃.

導電率測定用試料と同一条件で作製した SFMMg 粉末の XRF 測定結果を組成比に変換した結果を

Table 2 に示す. 本試料は Sr: Fe: Mo: Mg = 2.0:1:0.75:0.25 の比率となることを目標に調製をおこなった. Sr と Fe は約 10%のかい離であったが、特に Mg は目標値に対して半分以下の元素比であった.

Table 2 Elemental molar composition of S	SFMMg based on XRD analysi	S
--	----------------------------	---

	Sr	Fe	Mo	Mg
Target value	2.0	1.0	0.75	0.25
Analytical value	2.216	0.898	0.789	0.097

SFMMg の XRD 測定結果を Figure 4 に示す. SFMNb の場合と同様に、26°付近に SrMoO4に割り当てられるピークが検出され、単相ではないことが確認された. ただし、SrMoO4のピーク強度は SFMNb における同物質のピークよりも低く、SFMMg では SFMNb よりも SrMoO4の含有量が少ないと考えられる. SFMMg と SrMoO4を考慮に入れたリートベルド多相解析を行ったところ、Rwp は 4.44%となり、試料はほぼこれら 2 相から構成されているとみなせることがわかった. 元素比が目標値からかい離しているのは、SFMNb の場合と同様に、SFMMg が単相ではなく、固相内で元素の偏りが生じていることが一因と考えられる. しかし、SFMNb に比べて不純物の生成量は少ないことから、この要因だけでは説明できない可能性がある. この点についての考察は、まだ十分ではない.

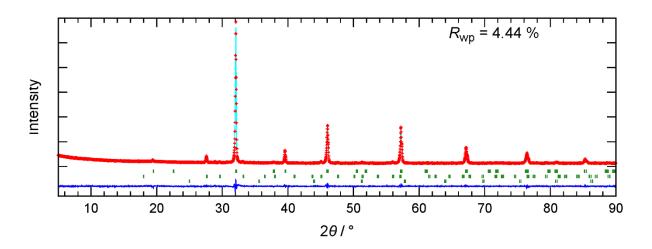


Figure 4 XRD spectrum of SFMMg, Top tick mark: SFMMg, Middle tick mark: SrMoO₄, Bottom tick mark: Sr₂Fe₂O₅.

リートベルド解析の結果から得られた格子パラメータを Table 3 に示す。6 配位の Nb のイオン半径は、価数が+5 の場合 0.64 Å、+4 の場合 0.68 Å であり、6 配位の Mg のイオン半径は 0.72 Å である。酸化雰囲気下では、Nb の価数は+5 と+4 の混合原子価状態であると推定される。このため、Mg をドープした SFMMg の自由体積は、Nb をドープした場合と比較してわずかに大きくなることが予想されていた。実際に測定した結果、自由体積は 0.0124% 増加していた。増加幅は微量であるが、SFMNb における Nb のモル比は 2 mol.%、SFMMg における Mg のモル比は 2.5 mol.%であることを考慮すると、定量的にも妥当な結果といえる。つまり、今回の実験条件の範囲では、元素置換が格子パラメー

タに対して大きな影響を及ぼしていないことが示唆される.

	SFMNb [nm]	SFMMg [nm]		Nb→Mg
а	0.5573	0.5571	$\Delta a/a_{ m Nb}$	-0.0359 %
b	0.5573	0.5571	$\Deltab/b_{ m Nb}$	-0.0359 %
c	0.7888	0.7896	$\Deltac/c_{ m Nb}$	0.101 %
Free volume	0.24504 nm ³	0.24507 nm ³	$\Delta V/V_{ m Nb}$	0.0124 %

Table 3 Lattice parameters and these changes of SFMNb and SFMMg

3.2 電子導電率測定結果

SFMNb および SFMMg の電子導電率の温度依存性を Figure 5 に示す. SFMNb の電子導電率は約300 S/cm, SFMMg の電子導電率は約70 S/cm であり, SFMNb の電子導電率は SFMMg の約4倍高いことが確認された. 格子パラメータにはほとんど変化が見られなかったが, 分子中のわずか2 mol%程度の元素置換によってこれほど大きな電子導電率の差が生じることが明らかとなり, 非常に興味深い結果となった.

Sr₂FeMoO₀中の Fe および Mo イオンの電子状態は、Fe²+/Mo⁵+と Fe²+/Mo⁵+の混合原子価状態であると報告されている $^{9\text{-}11}$). この Mo サイトに Nb⁴+と Nb⁵+の混合原子価状態の Nb をドープすることで、電荷補償のため電子が結晶格子内に放出され、キャリア濃度が増加し、電子導電率が向上した可能性が考えられる. ただし、SFMNb は 600° C -900° Cの還元雰囲気(燃料極作動条件)において一部分解することが確認されている. また、分解生成物の一つである SrMoO₃は高い電子導電率を有することが知られているため、分解生成物の影響を含む他の要因も電子導電率に関与している可能性がある. 一方、Mg のドープによる影響は、絶縁性の MgO をドープしたことによる電子導電率の低下に起因すると考えられる. ただし、一般に酸化物は不導体が多く、その電子導電率は 10° 6 -10° 8/cm の範囲にある. 今回の測定では、SFMMg の電子導電率は SFMNb と比較すると相対的に低いように見えるが、絶対的には依然として高い電子導電率を示している. これは、母物質である Sr₂FeMoO₅が高い電子伝導性を示すことによるものと考えられる.

さらに、SFMNb と SFMMg は電子導電率の温度依存性において逆の傾向を示すことが確認された. すなわち、SFMNb は雰囲気温度の上昇に伴い電子導電率が低下する金属的導電性を示したのに対し、SFMMg は雰囲気温度の上昇に伴い電子導電率が増加する半導体的導電性を示した. Sr_2FeMoO_6 はハーフメタルであり、スピン分極した片側のバンドが金属的伝導を示すことが知られている. よって、Nb の添加は Sr_2FeMoO_6 の特徴を強める方向に作用し、一方、Mg の添加はその特徴を抑制する方向に作用したものと考えられる.

3.3 電子導電率測定前後の酸素分圧の変化

800℃および 700℃における SFMMg の電子導電率測定中に、酸素分圧の上昇が観察された。800℃ 換算した酸素分圧測定結果を Table 4 に示す。今回の測定で使用したガスは、1% H₂/Ar-balance のガスシリンダーから供給されており、酸素分圧はすべて 10^{-19} atm であった。しかし、800℃では 10^{-17} atm、700℃では 10^{-18} atm へと上昇が確認された。酸素分圧が 1 桁上昇することは有意な差であり、特に 2 桁の上昇は顕著な変化といえる。このような現象は SFMNb では観察されなかった。

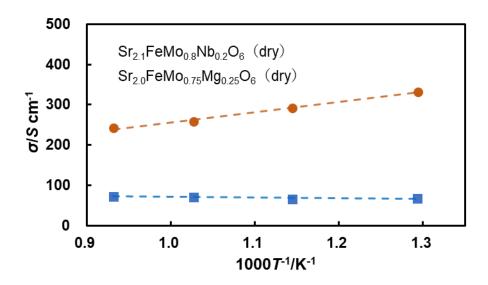


Figure 5 Temperature dependency of electronic conductivities of SFMNb and SFMMg in 1%H2/Ar atmosphere.

電子導電率測定前後の酸素分圧変化に関する報告例はほとんどなく、現時点で断定はできないものの、この現象のメカニズムとして酸素ポンプ効果の影響が考えられる。酸素ポンプとは、電極間に電圧を印加することで、一方の電極で O_2 が電子を受け取り O^2 -(酸化物イオン)となり、それがもう一方の電極へ移動し、移動後に電子を放出して再び O_2 ガスとして放出される現象を指す。酸素ポンプ効果は電解質特有の現象であるため、SFMMg は 700° C以上で酸化物イオン導電体としての特性を示している可能性が示唆される。LaGaO $_3$ 系酸化物や $BaCeO_3$ 系酸化物において、BサイトにMgをドープすると酸化物イオン導電性が向上することが報告されており、これは酸素空孔の生成や結晶構造の歪みによる影響と考えられている。 Sr_2 FeMoO $_6$ の場合、Mo はMo⁵⁺/Mo⁶⁺の混合原子価状態で存在していることが報告されている 9° 11)。このサイトにMg²⁺を導入すると、電気的中性を保つために酸素空孔が生じやすくなり、酸化物イオン導電性が付与された可能性が考えられる。

Table 4 Change in O2 partial pressure during electronic conductivity measurement of SFMMg using the DC four-probe method.

(Measured O2 partial puressure conveted to 800°C equivalent value)

	Before measuring [atm]	After measuring [atm]
800°C	1.25×10 ⁻¹⁹	3.43×10 ⁻¹⁷
700°C	2.05×10 ⁻¹⁹	1.32×10 ⁻¹⁸
600°C	1.23×10 ⁻¹⁹	1.47×10 ⁻¹⁹
500°C	2.16×10 ⁻¹⁹	2.36×10 ⁻¹⁹

4. おわりに

本研究では、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料多様化の実現に向けて、Ni/YSZ 燃料極を代替する Sr₂FeMoO₆系ダブルペロブスカイト酸化物に注目した. 特に、その B'サイトへのドーパントが果たす役割および性能を支配する因子を明らかにすることを目的とし、その第一歩として B'サイト

にニオブ (Nb) をドープした $Sr_2.1FeMo_0.8Nb_0.2O_6$ およびマグネシウム (Mg) をドープした $Sr_2FeMo_0.75Mg_0.25O_6$ の 2 種類の酸化物を調製し、それらの格子パラメータを測定するとともに、電子 導電率の評価を行った.

両物質とも単相にはならなかったが、リートベルド多相解析により格子パラメータを明らかにすることができた。その結果、今回の実験条件の範囲において、ドーパントの違いは格子定数および格子体積にほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

一方、SFMNbの電子導電率は SFMMg の約 4 倍高いことが確認された. また、SFMMg には酸化物 イオン導電性が発現した可能性が示唆された. 単相にはならなかったことや、高温還元雰囲気下で 一部が分解することから、今回の実験結果のみでは断定はできないものの、Mo サイトに Nb や Mg を添加した際に期待された効果・影響が広義において現れていたことが確認された.

単相とならなかったことは今後の課題であり、相安定性の向上、分極抵抗の低減、酸性ガスへの耐性向上の観点から、さらなるドーパントの評価を行う必要がある。また、燃料多様化の実現に向け、合成ガス、高炉ガス、メタノール製造プロセスの副生ガス、バイオガス、バイオマスガス化ガスなどの再生可能資源由来のガスによって駆動する燃料電池の電極材料の研究を継続する予定である。

本研究のさらなる発展に向け、皆様からのご指導・ご鞭撻を賜りますよう、お願い申し上げます.

参考文献

- 1) Eguchi K. Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2002;152-153:411-416.
- 2) Liu J, Madsen BD, Ji Z, Barnett SA. A fuel-flexible ceramic based anode for solid oxide fuel cells. Electrochem *Solid-State Lett.* 2002;5(6):A122.
- 3) Mogensen M, Kammer K. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. *Annu Rev Mater Res.* 2003;33(1):321-331.
- 4) McIntosh S, Gorte RJ. Direct hydrocarbon solid oxide fuelcells. Chem Rev. 2004;104(10):4845-4866.
- 5) Marina, O. A.; Canfield, N. L.; Stevenson, J. W. Solid State Ionics 2002, 149, 21.
- 6) Yuu-Hui Huang, J.B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (7) A1266-A1272 (2006)
- 7) Hanping Ding, Journal of Power Sources, 327 (2016) 573-579
- 8) F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15–20 (2007).
- 9) M.S. Moreno, J.E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R.D. Sanchez, A. De Siervo, R. Landers, G. Zampieri, *Solid State Comm.*, **120**, 161-164 (2001)
- 10) J. Navarro, C. Frontera, D. Rubi, N. Mestres, J. Fontcuberta, *Mater. Res. Bull.*, 38, 1477-1486 (2003)
- 11) Y. Tomioka, T. Okuda, R. Kumai, K. -i. Kobayashi, *Phys, Rev. B*, **61**, 422-427 (2000)