

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 空気極材料の高温における A,B
サイトの酸素配位数、金属-酸素結合長の考察
Study of oxygen coordination number to A, B sites and A, B-oxygen
bond length of SOFC cathode materials in high temperature

伊藤孝憲
Takanori Itoh

AGC セイミケミカル (株) エネルギー事業推進部
Sustainable Energy Materials R & D Div. AGC SEIMICEMICAL CO., LTD.

クエン酸塩法によって合成した固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 空気極材料である $(La_{0.6}Sr_{0.4})CoO_3$ の室温から $700^{\circ}C$ 、空気中で X 線吸収測定を行った。Co-K 吸収端では高温になると共に低エネルギー側へシフトし、Co の価数が低下していることが確認された。動径分布に関しては Co-O、Co-Co のピークが急激に減少し、温度上昇による酸素欠損やデバイ・ワラー因子の増加などが考えられる。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト、EXAFS、XANES

目的

今後、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) が中温～低温作動域 ($800^{\circ}C$ 以下) での高出力、高耐久を目指すにあたって、最大の課題は空気極材料の開発となる。ペロブスカイト型酸化物 $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.33}$ (BSCF) は今後、中低温の空気極材料として有望視されている。我々は、これまでに BSCF において中性子回折、ヨードメトリー法により酸素量が 2.3 程度であることを確認した。また X 線回折、中性子回折により、斜方晶で 2 つの酸素サイトで占有率、等方原子変位パラメータが大きく違うことを確認している。また MEM 解析により、結合によって電荷密度が違うことも確認している。しかし、これら回折の実験は平均的な現象と捉えており、各元素の特徴を考察することは不可能である。本研究の目的は、BSCF、BSCF の母物質となる $(La_{0.6}Sr_{0.4})CoO_3$ (LSC) をはじめとする幾つかの Co 系空気極材料の A、B サイトの XAFS (EXAFS 領域まで) を測定し、各元素における酸素に対する配位数、結合長、等方原子変位パラメータ、またこれらの温度依存性を調べることによって空気極材料の性能との関係を見出し、今後の低温化材料への設計指針とすることが目的である。

実験方法

BSCF、LSC をクエン酸法によって合成した。 $1000\sim 1200^{\circ}C$ 、6 時間で焼成した試料を、ジルコニアボールにて粉碎し測定試料とした。測定試料と所定量のチッ化ホウ素を乳鉢で十分に混合し、直径 10mm のペレットに成型した。測定は SPring-8、BL14B2 にて行った。電気炉に関しては図 1 に示す装置を用い室温、100、200、300、400、500、600、 $700^{\circ}C$ にて測定を行った。雰囲気は空気とした。EXAFS 領域の解析については、リガク製 REX-2000 を使用した。

結果及び考察

図2にLSCのCo K-edge XANES スペクトルの温度依存性を示す。XANES スペクトルの形状は温度によって大きな変化は確認されなかった。しかし、拡大してみるとCo-K吸収端が温度上昇に伴って低エネルギー側にシフトしていることがわかる。TG等のデータで確認されているように、温度上昇によって、LSCに酸素欠損が生じ、Coの価数が低下していることに一致する。図3にCo-K吸収端における動径分布関数を示す。第一近接にはCo-Oのピーク、第二近接にはCo-Coのピークが観察された。どちらのピークも温度の上昇と共にピーク強度が低下していった。Co-Coピーク強度に関してはデバイ・ワラー因子によるものと考えられるが、Co-Oピークに関しては、デバイ・ワラー因子と酸素欠損による強度低下が考えられる。今後はシミュレーションすることで、更に詳細な情報を議論する。また、BSCFについても同様な解析を行い、Co、Fe周りの酸素の情報を得る予定である。

謝辞

今回のXAFS測定に関しましては、高輝度光科学研究センター、産業利用推進室、大淵博宣様、平山明香様、本間徹生様に多大なご指導、ご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

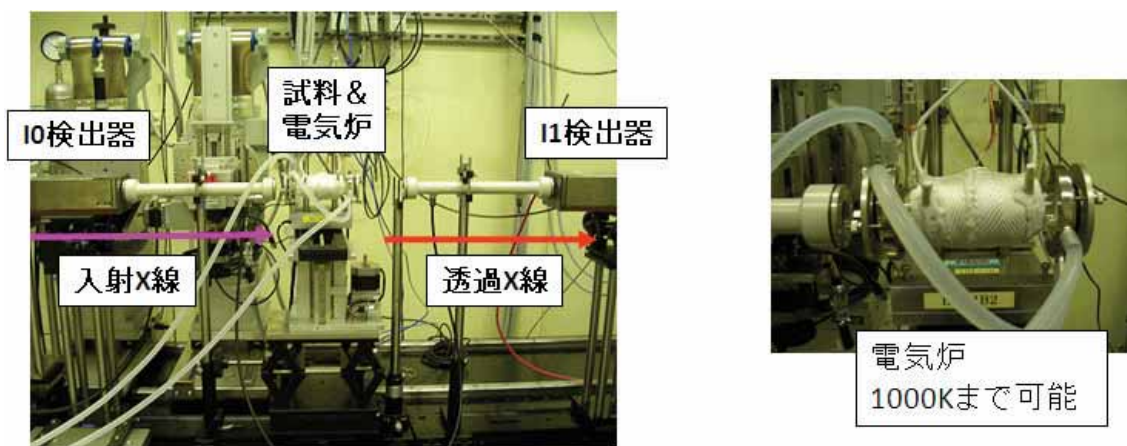


図1. 高温測定用電気炉

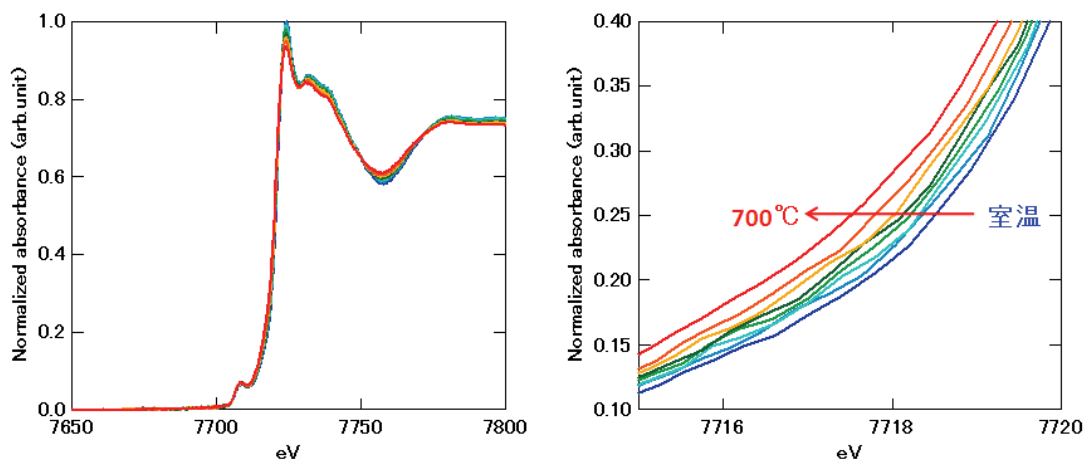


図2. Co K-edge XANES スペクトルの温度依存性

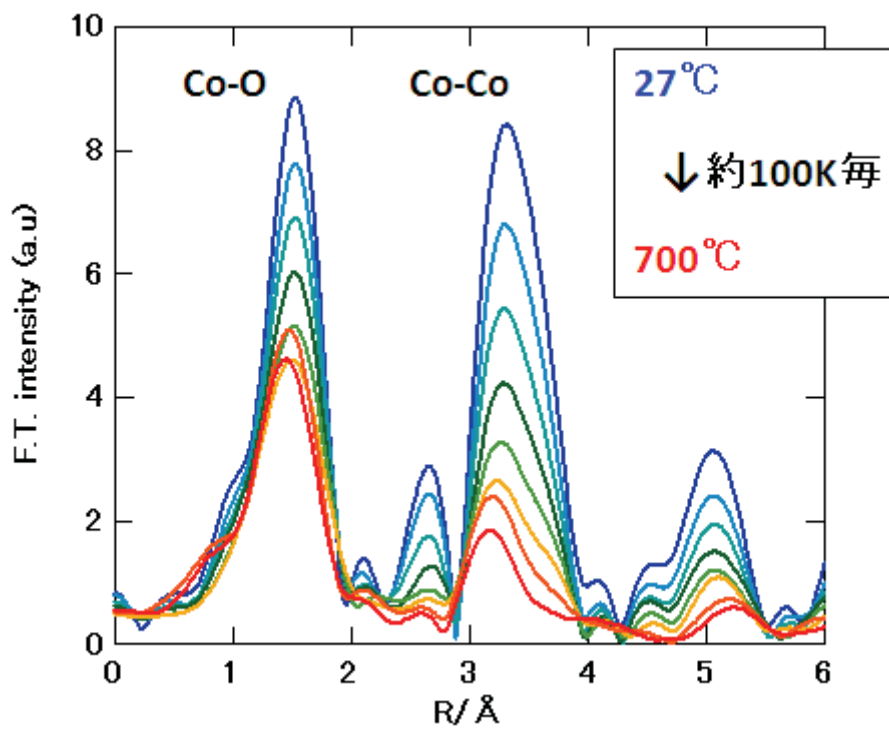


図3. Co-K 吸収端における動径分布