

## XAFS による固体酸化物型燃料電池材料中遷移金属の 価数の温度、酸素分圧依存性

### Study of dependence of temperature and partial oxygen pressure for valence of transition metals in SOFC materials by XAFS

伊藤 孝憲<sup>a</sup>, 芹澤 信幸<sup>b</sup>, 森 昌史<sup>b</sup>, 大淵 博宣<sup>c</sup>, 平山 明香<sup>c</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>  
Takanori Itoh<sup>a</sup>, Nobuyuki Serizawa<sup>b</sup>, Masashi Mori<sup>b</sup>,  
Hironori Ofuchi<sup>c</sup>, Sayaka Hirayama<sup>c</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>

<sup>a</sup> AGC セイミケミカル (株) FC 事業推進部

<sup>b</sup> (財) 電力中央研究所 材料科学研究所

<sup>c</sup> (財) 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> FC Div., AGC SEIMICHEMICAL CO., LTD.

<sup>b</sup> Materials Science Research Lab., CRIEPI

<sup>c</sup> SPring-8, JASRI

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) において、低温作動型空気極材料として期待されている (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>) (Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>) O<sub>3.8</sub> (LSCF) 中の Co、Fe-K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) 温度、酸素分圧依存性について検討した。Co、Fe-K 吸収端は温度が高く、酸素分圧が低いほど低エネルギー側にシフトすることが確認された。これは酸素量変化による Co、Fe 価数変化が表れていると考えられる。Co と Fe-K 吸収端を比較すると Co-K 吸収端の方が Fe-K 吸収端より約 1.5 倍大きくシフトし、酸素量変化は Co の価数が支配的であることが示唆された。

キーワード： SOFC、ペロブスカイト、XAFS、XANES、遷移金属、価数

#### 背景と研究目的：

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は作動温度の低温化、耐久性が重要な課題となっている。特に空気極材料がこれらの課題解決のボトルネックとなりつつある。空気極材料で最も重要な物性の一つに酸素拡散、安定性があり、今まで数多くの報告がなされてきた。しかし、それらは主に格子の平均構造解析 (回折法) や電気化学的測定であり、格子の局所構造と酸素拡散、安定性の関係についての議論はほとんどなされていないのが現状である。我々も放射光 X 線、中性子回折データを解析することによって、酸素挙動を研究してきたが、それらはあくまで平均的挙動であり、元素毎の特徴を捉えたものではない[1, 2]。本研究は、900K、1000K にて酸素分圧 ( $P(O_2) = 1-10^{-4}$  atm) を変化させ、(La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>) (Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>) O<sub>3.8</sub> (LSCF) B サイトの *in situ* での X 線吸収端近傍構造 (XANES) を観察し、Co、Fe-K 吸収端 ( $E_0$ ) の酸素分圧依存性から、Co、Fe 近接の酸素拡散、安定性について議論する。

#### 実験：

LSCF をクエン酸塩法によって合成した。1473 K、6 時間で焼成した試料をジルコニアボールにて粉碎し、1473 K、2 時間で焼結させ、焼結体を厚さ 50 $\mu$ m まで研磨し測定試料とした。測定は SPring-8、BL14B2 (重点産業利用課題：2010A1696) にて行った。電気炉を用いて測定セル 900 K、1000 K に保ち  $P(O_2) = 1$  atm から 0.1 atm、 $10^{-2}$  atm、 $10^{-3}$  atm、 $10^{-4}$  atm、1 atm と変化させ、Co、Fe-K 吸収端の XAFS 測定を 10 分間行った。また測定セルから出てきたガスを質量分析によって

確認した。規格化した吸収の1/2を吸収端エネルギー( $E_0$ )とした。解析には Ifeffit-Athena (Background 処理、規格化) を用いた[3]。

### 結果および考察：

図1に1000 Kにおける Co と Fe の  $E_0$  付近の XANES スペクトルを示す。Co、Fe とも  $P(O_2)$  が低下すると共に、 $E_0$  が低エネルギー側にシフトすることが確認された。LSCF の組成量から Fe の  $E_0$  は  $P(O_2)$  の違いによって、明瞭に変化を確認することができた。各  $P(O_2)$  で7回測定を行ったが、測定の標準偏差は0.01以下となり、精度が高いことがわかった。一方、Co については組成量が少ないために、 $E_0$  のばらつきも大きくなり、測定の標準偏差は0.02程度となった。図2に1000 Kにおける Co、Fe の  $E_0$  の経時、 $P(O_2)$  変化を示す。 $P(O_2)$  の低下と共に  $E_0$  が低下し、再度  $P(O_2) = 1 \text{ atm}$  にした場合、Co、Fe とも  $E_0$  が初期値に戻ることが確認された。この結果より、 $P(O_2)$  の変化による Co、Fe の価数変化は可逆的であることが分かった。これまでの回折法の研究結果から示唆されるように、酸素分圧の変化により、酸素空孔（あるいは遷移金属の格子内欠陥）のような点欠陥が生成する一方、ホスト構造（ペロブスカイト構造）が  $10^{-4} \text{ atm}$  まで保たれるようなトポケミカル反応が進行していると考えられる。よって電荷中性の原理より Co、Fe の価数が下がり、 $E_0$  が低エネルギー側にシフトすると考えられる。 $P(O_2)$  が高くなった場合には気相の酸素ケミカルポテンシャル： $\mu(O_2)$  が高くなるため、LSCF 中の酸素ケミカルポテンシャル： $\mu(O)$  も高くなり、酸素量が増加、Co、Fe の価数が高くなる。 $E_0$  と Co、Fe 価数の関係を求めるために、 $Co_3O_4$ 、 $(La,Sr)CoO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $(La,Sr)FeO_3$  の XAFS 測定を行った。 $(La,Sr)CoO_3$  と  $(La,Sr)FeO_3$  の Co、Fe 価数はヨードメトリーにより評価した。Co、Fe とも  $E_0$  と価数はほぼ直線関係にあることが確認された。図3にこれらの関係から求めた Co、Fe 価数の酸素分圧依存性を示す。Co、Fe とも酸素分圧の低下、温度の上昇によって価数が下がり、熱天秤等で求められるペロブスカイト酸化物内の酸素量の  $P(O_2)$  依存性と同様な結果が得られた。Co と Fe を比較すると、900 K ではあまり差はないが、1000 K では Co の方が価数は低く、酸素脱離には Co に関係していることが示唆される。今後 Co、Fe 近接酸素の拡散、構造の安定性に関して議論する。

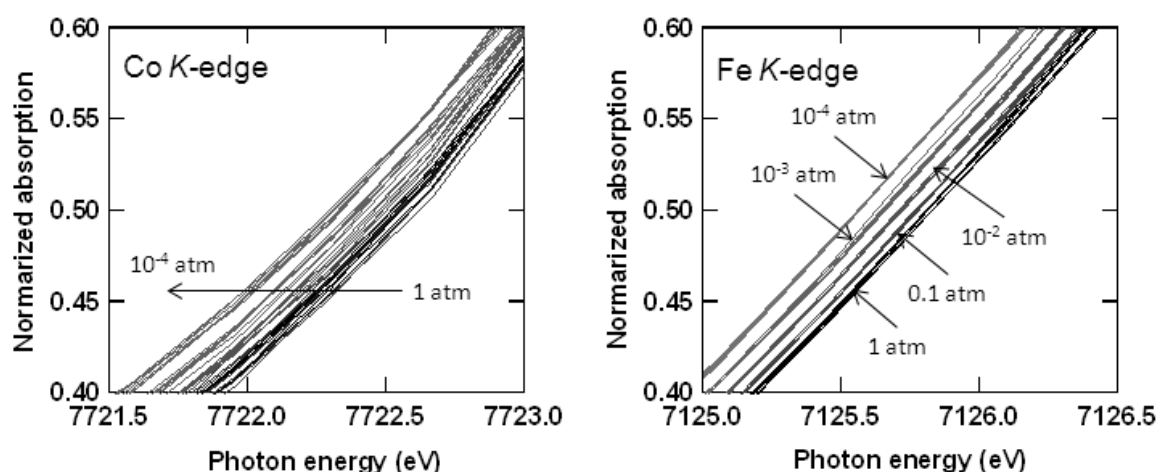


図1. Normalized XANES spectra at Co and Fe K-edge at 1000 K with changing  $P(O_2)$ .

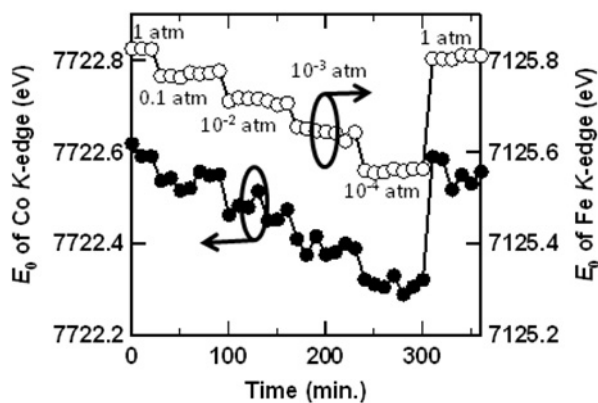


図 2. Time variation of Co and Fe K-edge at 1000 K with changing  $P(O_2)$ .

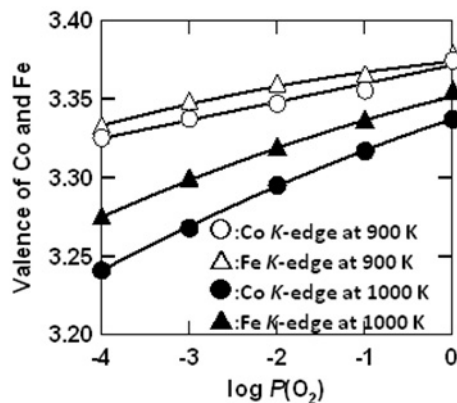


図 3.  $P(O_2)$  dependence for valence of Co and Fe at 900 K and 1000 K.

#### 今後の課題：

今回はサンプルの厚さが  $50 \mu\text{m}$  と厚かったために通常の XANES 測定では 1 測定 10 分ほどかかってしまい、動的な  $E_0$  の経時変化を観察することができなかった。次回は本サンプルを用いて Dispersive XAFS (DXAFS) によって  $P(O_2)$  を変化させた際の  $E_0$  の経時変化を観察し、Co、Fe 価数の経時変化から、各元素最近接酸素イオンの拡散について検討し、Co、Fe のどちらの最近接酸素イオンが酸素拡散に寄与しているかを議論する予定である。

#### 参考文献：

- [1] T. Itoh, et al., *J. Alloys Comp.*, **491**, (2010) 527.
- [2] T. Itoh, et al., *Physica B*, **405**, (2010) 2091.
- [3] B. Ravel et al., *J. Synchrotron Rad.* **12**, (2005) 537.