

酸素分離膜および固体酸化物形燃料電池に用いる
ペロブスカイト酸素イオン伝導材料の *in situ* XAFS 解析
**In situ XAFS analysis of perovskite oxygen ion conductor
for oxygen permeable membrane and solid oxide fuel cell**

高橋 洋祐^a, 西堀 麻衣子^b
Yosuke Takahashi^a, Maiko Nishibori^b

^a(株) ノリタケカンパニーリミテド, ^b(独) 産業技術総合研究所
^aNoritake Co., Limited, ^bAIST

酸素イオン伝導材料の LaSrTiFeO_3 について、作動条件（高温かつ酸化還元雰囲気）での材料挙動を、*in situ* XAFS で解析した。高温還元雰囲気になると、Fe に近接する酸素が欠損して、Fe が金属結合的挙動を示すことが明らかとなった。一方、Ti に近接する酸素は脱離しないことが分かった。

キーワード： 酸素イオン伝導材料、SOFC、ペロブスカイト酸化物

背景と研究目的：

省エネルギー化、二酸化炭素排出抑制を背景に、酸素分離膜を利用した酸素濃度増大による燃焼システムの効率向上の要求が増してきている。燃焼システムは、発電所、製鉄所等の大規模事業所から、工場などの小規模事業所まで、幅広く使用されており、省エネルギー化および二酸化炭素削減が強く求められている。また、酸素分離膜は、電気化学リアクターとして用いると固体酸化物形燃料電池（SOFC）として活用できる。我々は、酸素分離膜および SOFC の心臓部となる酸素イオン伝導材料および酸素イオン伝導膜モジュールの実用化研究を進めているが、環境・エネルギー分野において、これらの重要性が増してきており、国際的なニーズも増してきている。

本研究では、酸素分離膜や SOFC に用いる高酸素イオン伝導材料の LaSrTiFeO_3 について、作動条件（高温かつ酸化還元雰囲気）での材料挙動を、*in situ* XAFS で解析し、高イオン伝導性能かつ高耐久性の酸素イオン伝導体組成改良の新たな指針をえることを目的とする。

実験：

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ （以下 LSTF1）および $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ （以下 LSTF2）粉末をプレス成形（ $\phi 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ ）して、透過法で XAFS 評価を行った。室温、600、700、800°C で、空気雰囲気で行った。800°C で、水素ガスに置換して、還元雰囲気で行い、700°C、600°C、室温に還元雰囲気のまま冷却していき評価した。

結果および考察：

図 1 に、測定雰囲気を変更した場合の XANES スペクトルを示す。Ti 吸収端は、雰囲気による変化は観察されなかった。一方、高温還元雰囲気になると、Fe 吸収端スペクトルが、酸化物から金属に近い状態（低価数）に変化していることが確認された。これは、図 2 に示す動径分布結果からも示唆された。

また、LSTF1 と LSTF2 の Fe 吸収端の高温酸化還元雰囲気でのスペクトルを比較した。ともに、高温還元雰囲気では、Fe の価数が小さくなる（酸素欠陥が発生）挙動を示しているが、Ti 置換量の多い LSTF2 の方が、XANES スペクトルのシフト量が小さくなることが確認された。

高温還元雰囲気になると、Fe 吸収端スペクトルが低価数状態になっていることから、Fe に近接する酸素が欠陥になると考えられる。一方、Ti に近接する酸素は欠陥状態となりにくく、Ti 置換量の増大にともない、酸素欠陥量が単純に減少していくと推測される。Ti は、酸素欠陥の生成を抑制する効果を発現しており、別の見方をするとペロブスカイトの結晶格子を強固なものにする骨格の一部の役割を果たしていると考えられる。

LaSrTiFeO₃系酸素イオン伝導材料は、Feに近接する酸素欠陥の移動が、イオン伝導を支配する機構になっていると考えられる。Ti置換量の増大で、酸素伝導性能が低下するが耐久性が増大する本質的な原因を明らかにできた。

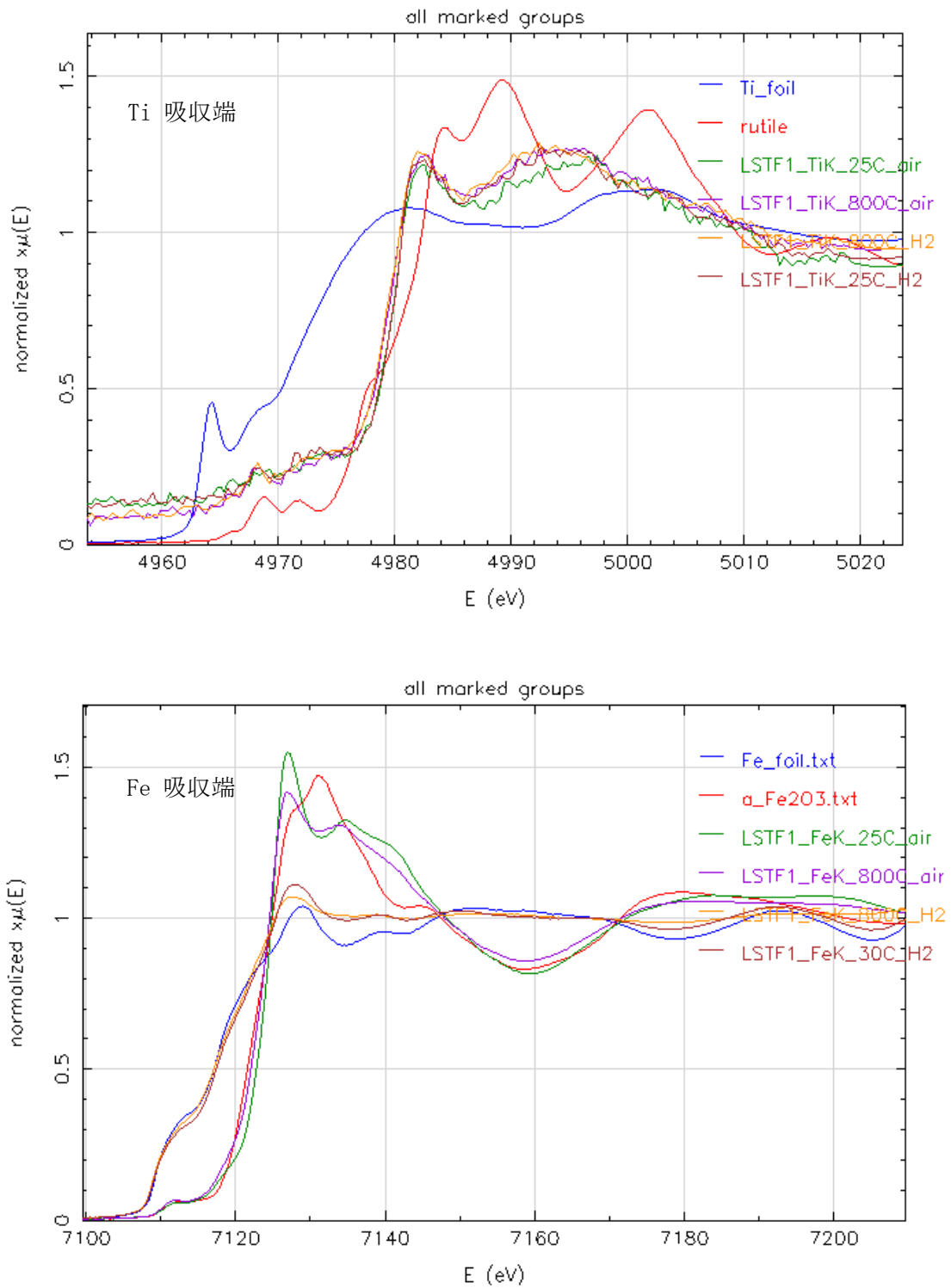


図1. La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.1}Fe_{0.9}O_{3- δ} のXANESスペクトル (雰囲気評価)

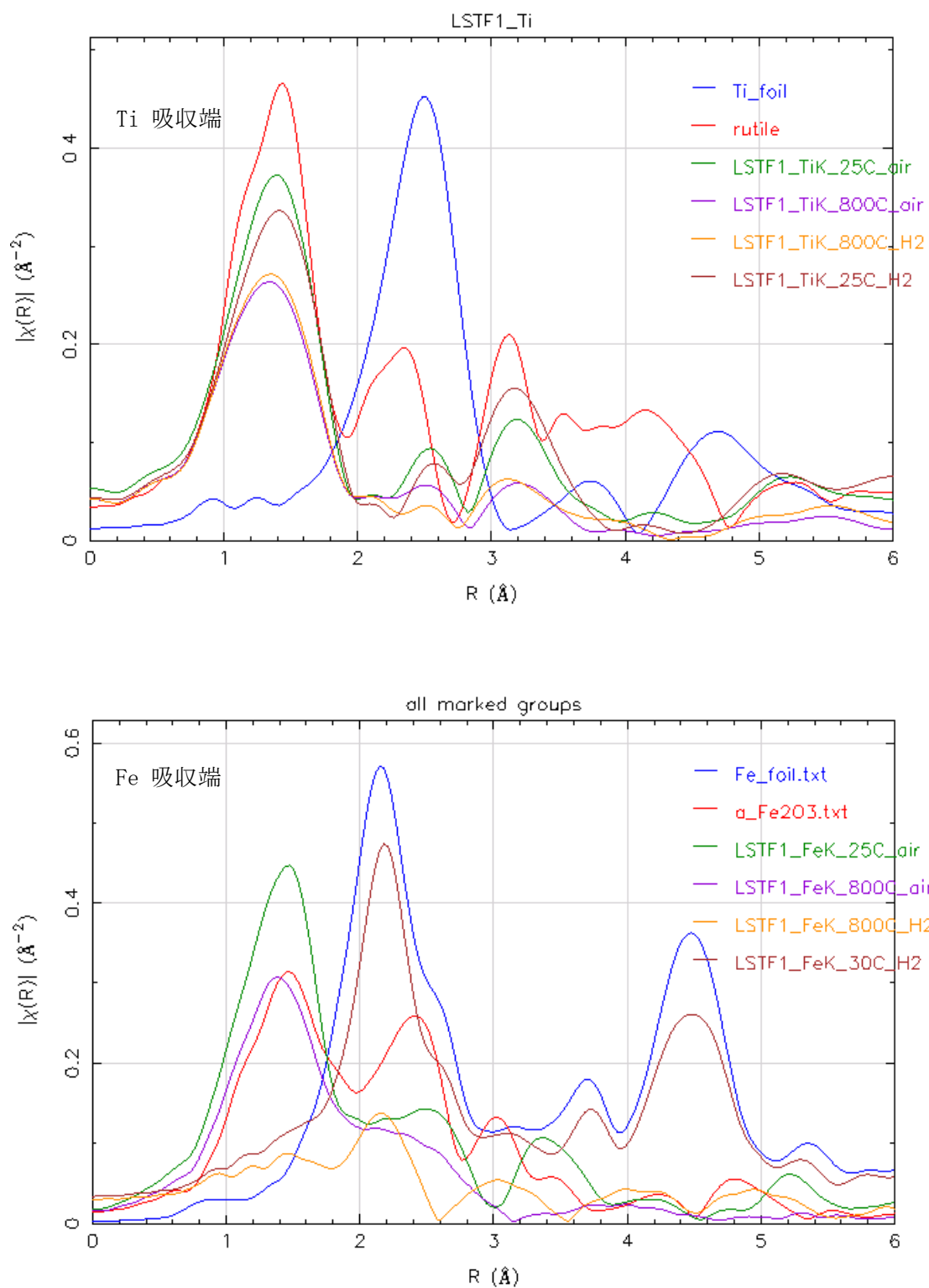


図2. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3.3}$ の動径分布 (EXAFS)

今後の課題：

本試験では、還元雰囲気として、水素 100%条件で実験を行ったが、実際の使用条件では、弱還元雰囲気となるもう少し酸素分圧の高い条件に、材料が暴露されることも多い。今後、酸素分圧条件を変更した条件での、材料挙動評価が課題と考えられる。