

in situ XAFS によるペロブスカイト酸化物中の
複数遷移金属の酸素熱力学パラメータの考察
Study of oxygen thermodynamic parameters of multiple transition
metals in perovskite oxides by *in situ* XAFS

伊藤 孝憲^a, 平山 明香^b, 本間 徹生^b

Takanori Itoh^a, Sayaka Hirayama^b, Tetsuo Honma^b

^aAGC セイミケミカル(株)品質保証部、^b(財)高輝度光科学研究センター

^aQuality assurance Div., AGC Seimi chemical Co., Ltd., ^bSPRING-8, JASRI

固体酸化物型燃料電池(SOFC)の空気極材料は低温化、安定性においてもっとも重要な課題を抱えている。それらの課題解決には遷移金属の価数、更にはそれらの熱力学的な考察が重要であることが知られている。しかし、SOFC 空気極材料は複数の遷移金属を含み古典的な熱天秤や滴定によって価数を求めることができない。そこで本課題では中温作動型 SOFC 空気極材料として利用されている $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)の Co、Fe-K 吸収端について様々な温度、酸素分圧で *in situ* X 線吸収スペクトル(XAS)を測定することで価数、熱力学パラメータを議論する。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト型遷移金属酸化物、価数、X 線吸収

背景と研究目的：

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課題の一つに酸素拡散、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、安定性や熱力学的考察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、600°C~1000°C(50K 毎)にて酸素分圧($P(\text{O}_2)$)を 1, 0.1, 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} atm と変化させ、LSCF の B サイト Co、Fe の *in situ* XAS 測定を行い、Co、Fe-K 吸収端エネルギー(E_0)の酸素分圧依存性から、Co、Fe 近接の酸素拡散、安定性をギブス自由エネルギーの点から考察する。

実験：

$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)の Co および Fe の価数を正確に議論するために $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ (LSC, $x=0\sim 0.5$)と $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeO}_3$ (LFC, $x=0\sim 0.5$)の Co、Fe の価数と E_0 の関係を求めた。LSC、LFC はクエン酸塩法によって合成し、1200°C、6 時間焼成し、価数はヨードメトリーによって評価した。XAS の試料は適した量のチッ化ホウ素と混合し、室温にて、分光結晶には Si(111)を用いて透過法 XAS 測定を行った。 E_0 は μt を規格化した後、 $\mu\text{t}=1/2$ の値を採用した。LSCF はクエン酸塩法によ

って合成し、1200°C、6時間で焼成した。その試料をジルコニアボールにて粉碎し、1200°C、2時間で焼結させ、焼結体を厚さ 50 μ 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：2011B1764)にて行った。電気炉を用いて測定セルを 600°C~1000°C(50K 毎)に保ち $P(\text{O}_2)=1$ atm から 0.1 atm、 10^{-2} atm、 10^{-3} atm、 10^{-4} atm、1 atm と変化させた。Co、Fe-K 吸収端の XAS 測定を連続的に 5 分間、2 回行った。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 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 LSC、LSF の XAS の組成依存性を示す。LSC、LSF ともに Sr を置換することで Co、Fe の E_0 が高エネルギー側にシフトしていることが分かる。図 2 に LSC、LSF のヨードメトリーにより求めた価数と E_0 の関係を示す。LSF に関しては $x=0\sim 0.5$ において価数と E_0 は直線的な関係を示した。しかし、LSC に関しては $x\leq 0.10$ において直線的な関係とならず、本課題では $x=0.15\sim 0.5$ の価数と E_0 の関係から LSCF の Co の価数を評価することにした。

図 3 に 1000°C、 $P(\text{O}_2)=1\sim 10^{-4}$ atm の LSCF の Co、Fe の XAS 変化を示す。Co、Fe ともに $P(\text{O}_2)$ が小さくなるに従い、 E_0 は低エネルギー側にシフトし、価数が低下することが示唆される。また、 $P(\text{O}_2)=10^{-4}$ atm から 1 atm に戻した際に、 E_0 が高エネルギー側に戻ることも確認している。これらからエネルギーシフトは酸素不定比性が原因であると考えられる。また、Co、Fe を比較した場合、Co の E_0 の方が大きくシフトすることが確認された。図 2 の検量線を用いて、温度、 $P(\text{O}_2)$ を変化させた XAS 測定の E_0 から Co、Fe 価数を算出した。図 4 に Co、Fe 価数と $P(\text{O}_2)$ 、温度の関係を示す。Co、Fe ともに高温、低 $P(\text{O}_2)$ で価数が下がることが分かった。これは基本的に熱天秤等での結果と同様である。今回は XAS によって元素が選択的に検討することが可能であり、Co、Fe の比較ができる。Co は Fe に比べて温度、 $P(\text{O}_2)$ に対する価数変化が大きいことがわかる。よって、Co 価数の方が変化しやすく、Fe の周りの酸素より、Co の周りの酸素の方が動きやすいことが示唆される。これらのデータから Co、Fe の酸化反応における部分モルエンタルピー(ΔH_0)および部分モルエントロピー(ΔS_0)を算出した。 ΔH_0 、 ΔS_0 とも Co の方が低い値を示し、Co の周りの酸素の方が安定に存在することが示唆された。

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.

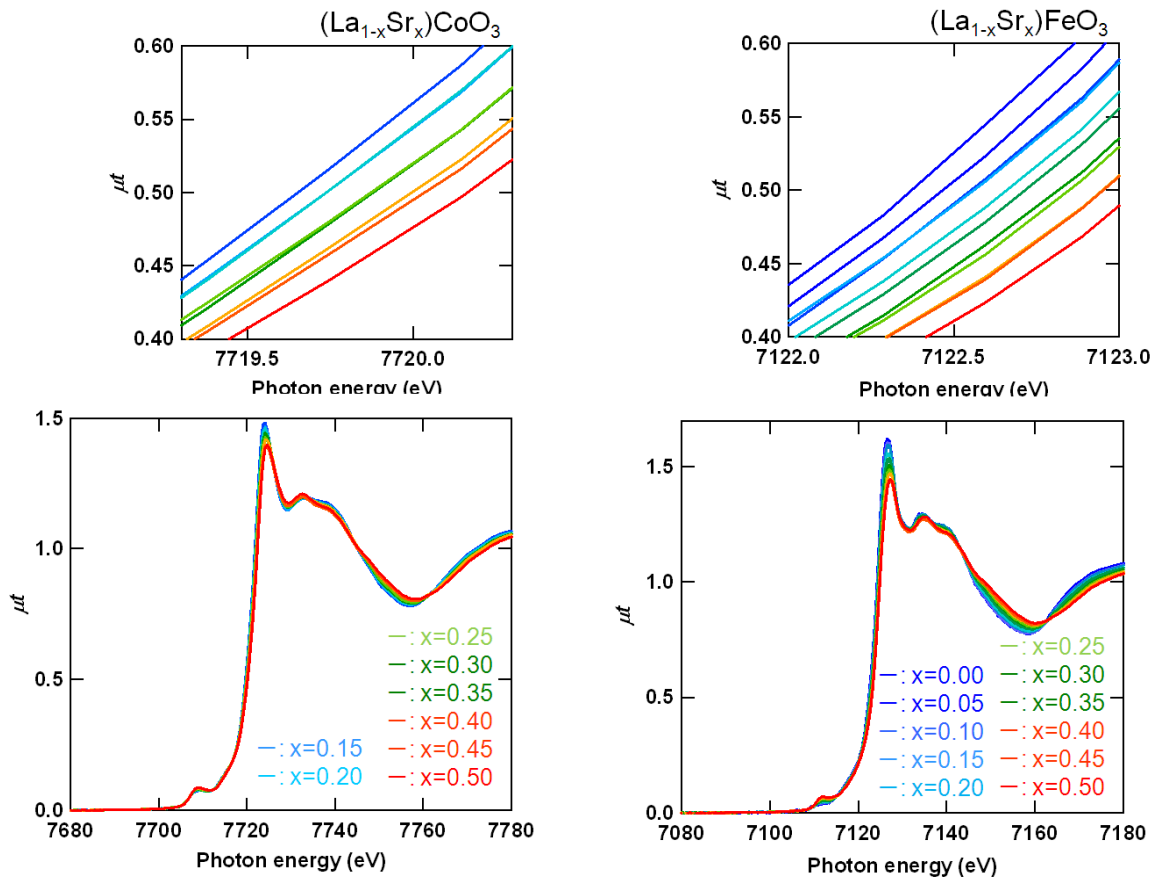


図 1. LSC、LSF の X 線吸収スペクトルの組成依存性

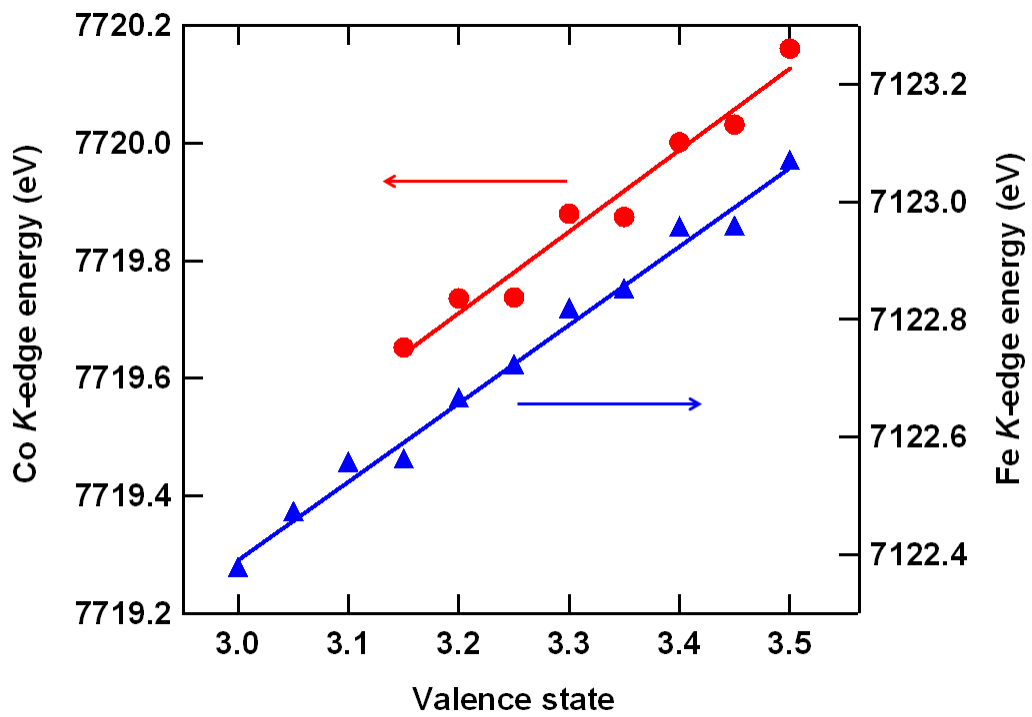


図 2. LSC、LSF の Co、Fe 価数と K 吸収端エネルギーの関係

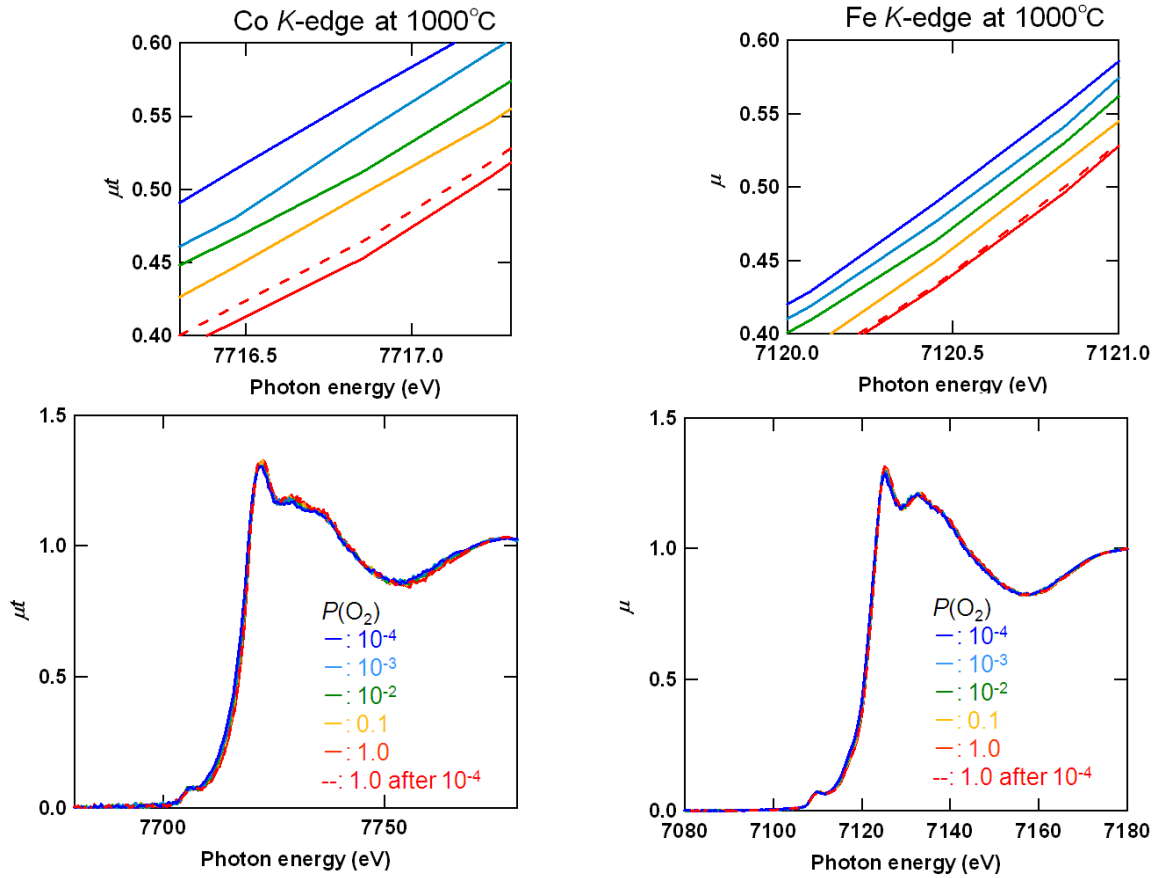


図 3. LSCF の Co、Fe K 吸収端の酸素分圧依存性

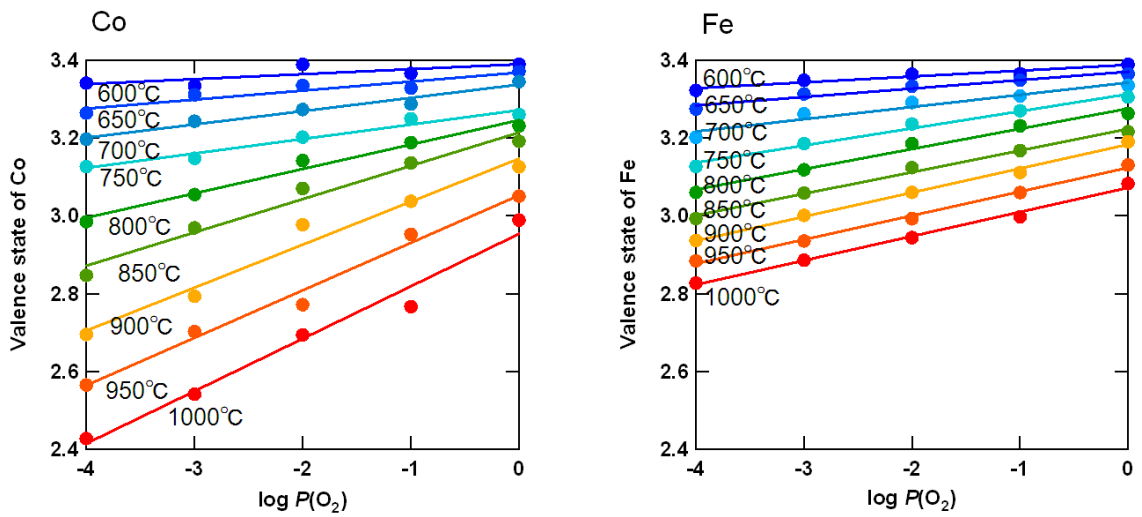


図 4. LSCF の Co、Fe 価数と温度、酸素分圧の関係