

SOFC モデル電極のマイクロ XANES 測定 Micro XANES Measurement of SOFC Model Electrodes

川田達也^a、栗 順秋^b、北村尚斗^b、雨澤浩史^b、内本喜晴^b、
佐藤一永^a、開米篤志^a、寺田靖子^c

Tatsuya Kawada^a, Muneaki Rai^b, Naoto Kitamura^b, Koji Amezawa^b, Yoshiharu Uchimoto^b,
Kazuhisa Sato^a, Atsushi Kaimai^a, Yasuko Terada^c

^a東北大学、^b京都大学、^a高輝度光科学研究センター
^aTohoku University, ^bKyoto University, ^cJASRI

高温大気雰囲気下で試料に通電しながら nano-XAFS 測定を可能にする加熱試料ホルダを作製した。これを用いて、固体酸化物燃料電池の空気極材料である (La,Sr)MnO₃ とジルコニア電解質との界面における Mn K 吸収端の測定を、1073K で電極反応を進行させながら行うことに成功した。以前に行った表面酸素ポテンシャル測定の結果から、通電によって Mn の価数が変化することを予想したが、今回の測定では優位な変化は見られなかった。

A sample heating stage was developed to enable *in situ* nano-XAFS measurements at high temperatures with applying electric current. Mn K-edge XANES spectra were successfully obtained at 1073 K for the electrochemically active interface of a (La,Sr)MnO₃ electrode and a zirconia electrolyte. No significant change was observed in the valence state of Mn contrary to the expectation from our previous studies on surface oxygen potential measurement.

序論

固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、高い発電効率と高品位排熱の利用による総合的な高効率エネルギー変換システムとして期待されている。実用化にはコストの削減が不可欠であり、そのためには材料あたりの出力密度の向上と、材料の長寿命化が急務の課題である。

材料コストを抑えつつ十分な性能を維持するためには、適切な材料を必要な量だけ、最適な形状で配置することが求められる。このためには作動環境下での材料の挙動を的確に

知る必要がある。しかし SOFC の作動は高温・ガス雰囲気中で行われるため、各種機器分析手法の適用には制約がある。そこで本研究では、SOFC 空気極材料をとりあげ
(1) 高温/ガス雰囲気制御下で、
(2) 電気化学反応が起きている電極を、
(3) マイクロメートルレベルの位置分解能で評価する手法の開発を目指した。

本研究では、評価すべき対象として、電極層内における酸素ポテンシャル分布に着目した。作動中の電極では、物質輸送や反応の不可逆性に伴う電圧ロス（過電圧）が生じる。

酸素イオン導電体上の電極の場合、「過電圧」は、電極／電解質界面の酸素ポテンシャルの、平衡からのずれに対応すると解釈される。このとき電極内部の酸素ポテンシャル分布は、表面反応、拡散、界面イオン移動の各プロセスの速度に応じて決まる。逆に、酸素ポテンシャル分布が分かれば、電極反応の律速過程とそれが生じる場所を推定することができる。また、酸素ポテンシャル変化は、電極粒子の格子体積変化や応力発生、カチオン移動の原因ともなるので、電極の構造／組成の長期安定性を予測するためにも重要な情報である。

筆者らは、微細な酸素センサを作製し、(La,Sr)MnO₃ 空気極のモデル界面について、電極表面の酸素ポテンシャルを測定することを試みている¹⁾。この実験では、電極反応の進行に伴って表面酸素ポテンシャルが変化することを確認している。ただし、この測定では電極材料内部の変化については確認できないため、電極の酸化還元状態を直接観察する手法が求められていた。

SOFC の空気極に用いられる (La,Sr)MnO₃ 系、(La,Sr)CoO₃ 系、(La,Sr)FeO₃ 系などのペロブスカイト型酸化物では、酸素ポテンシャルに応じて酸素空孔濃度が変化する。酸素空孔濃度と遷移金属の平均価数は電荷中性条件によ

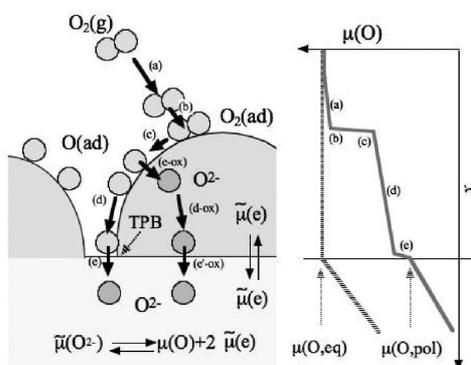


Fig. 1 Schematic diagram of oxygen incorporation reaction and the oxygen potential profile.

り一対一対応するから、電極内の特定のマイクロ領域での遷移金属の価数が分かれば、その場所の酸素ポテンシャルを特定できる。

(La,Sr)CoO₃ 系モデル電極については、本研究と平行して、雰囲気制御高温 *in-situ* XAFS 測定を試みており、過電圧による酸素ポテンシャルの変化が Co K 吸収端のシフトと対応することがわかった²⁾。本研究では、この手法をより複雑な実電極に適用するために、電極層のマイクロ領域で *in situ* XANES 測定を行い、酸素ポテンシャルプロファイルを得ることを目指す。今回の測定では、BL37XU ビームラインで使用可能な加熱試料ホルダを開発し、800℃ までの高温に加熱した試料について、測定を試みた。

加熱試料ホルダの試作

本実験に用いる試料ホルダの設計にあたっては、以下の点に留意した。

- (1) BL37XU の標準試料台を利用できること
- (2) 試料を 800℃ に加熱してもミラーや検出器への影響がないこと
- (3) 熱的な定常状態が短時間で実現され、測定中の試料位置の変化が小さいこと

このため試料サイズを 2mm 以下とし十分な断熱構造を持たせた上で、全体が BL37XU 標準マウント用ジグのサイズに収まるように設計した。

Fig. 2 に、試作した試料ホルダの写真を示す。ホルダの中心部は、内径 2mm のアルミナチューブに Pt-Rh 線を無誘導巻きにし、セラミック接着剤で固定した小型電気炉であり、これをセラミックウールおよびセラミックブロックを介してアルミナ外管の中央部に固定した。アルミナ管の X 線照射側には、中心に



Fig. 2 The sample heating stage.

直径約 1mm の孔を開けた厚さ約 200 μm のアルミナ板を配した。この加熱ユニットをアルミニウム製ホルダの中央孔に挿入し、アルミナセメントを用いて、前面、背面、それぞれ 4 点で固定した。この中央孔の周囲には、伝熱面積を小さくするために両面から溝を施し、その外部を水冷した。この構造によって、電気炉からの伝熱を小さくするとともに、速やかに熱的定常が達成されることを期待した。

試料

試料には SOFC の空気極材料として標準的な $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用いた。この粉末 (PraxAir Specialty Ceramics 社製、東京ガス (株) ご提供) を 1573 K で仮焼した後、エチルセルロースを混合してテレピン油に分散させ、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 焼結体ペレットに塗布して 1623K で 4 時間焼き付けた。このペレットを電極面に垂直に切り出して小片とし、切断面を鏡面研磨した。この試料を外径 1.8mm のアルミナ管先端に固定した後、Fig. 3 のように対極および参照極として白金ペーストを塗布した。それぞれの電極には 0.1mm 径の白金リード線を接続した。参照極用のリード線は R-Type 熱電対の白金線を兼ねた。同様の方法で、 $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 電極を作製したが、電極と電解質の密着性が悪く、良好な界面を

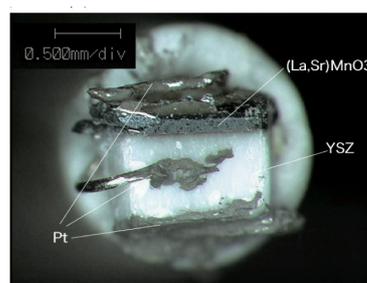


Fig. 3 The photo of the sample.

得ることができなかった。

測定

測定にあたっては、構成元素の蛍光マッピングによる位置決めの後、1073K まで升温し、電気化学インピーダンス測定を行った。特性が安定した後、蛍光法による XAFS 測定を行った。直流バイアス印加での測定にあたっては、通電後、同様に特性が安定したのを確認してから XAFS 測定を行った。

結果

Fig. 4 に 1073K における $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 試料の蛍光マッピングの結果を示す。ビームサイズは約 1 μm x 2 μm であった。今回用いた試料では、この程度の分解能があれば、電極層、電解質層の境界や電極構成粒子の凹凸を識別することができる。また、高温でも安定して使用可能であることがわかった。ただし、測定中、徐々に試料が y 軸方向に移動した。ずれ量は 1 日あたり数マイクロメートル程度であった。試料の移動方向から、熱膨張よりも試料の固定方法の問題が大きいと考えられる。XAFS 測定にあたっては、信号強度が極大となる位置を測定点とし、各測定ごとに測定点まわりで極大位置を確認することで、常に同じ点で測定を行うようにした。

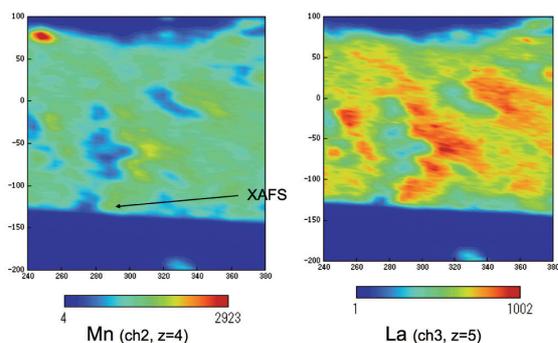


Fig. 4 X-ray mapping of Mn and La.

Fig. 5 に 1073K での試料の電気化学インピーダンスの測定結果を示す。複素平面上にプロットしたインピーダンスは、中心が沈んだ円弧となり、直流バイアスの印加に伴ってその半径が小さくなった。高周波側の実軸切片は、電解質およびリード線のオーム損を示し、円弧部分が電極での分極抵抗を表す。これは通常のペレット状試料の挙動と同様であった。

直流バイアス値を変化させて測定した Mn K-吸収端の XANES スペクトルを Fig. 6 に示す。若干ノイズがみられるが、吸収端位置を特定するには十分な S/N 比であった。本研究で試作した加熱試料ホルダで高温電気化学 *in-situ* XAFS 測定が可能であることが確認できた。

考察

バイアスの印加に伴って Mn の価数変化が

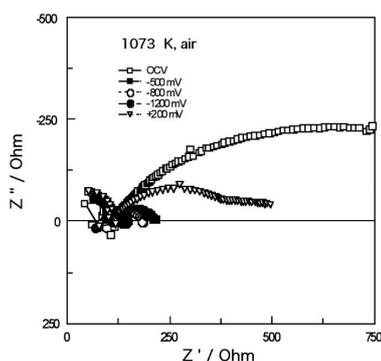


Fig. 5 Impedance plot of (La,Sr)MnO₃ electrode.

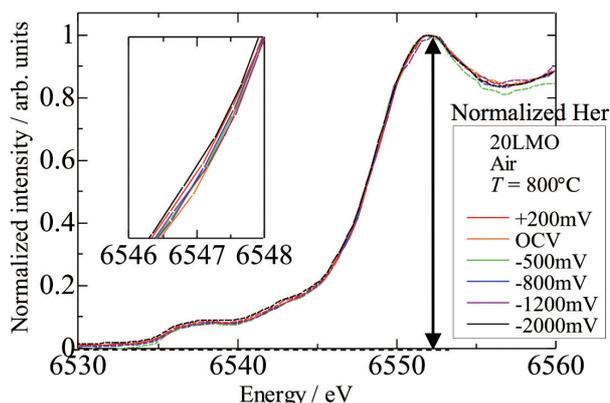


Fig. 6 Mn K-edge XANES for (La,Sr)MnO₃ at 1073K under various bias potential.

観察されるものと予想したが、実際に測定された吸収端位置の変化はごくわずかであり、またバイアス電圧との相関も明確ではなかった。吸収法による XAFS 測定では、酸素分圧の異なる雰囲気処理した (La,Sr)MnO₃ 粉末試料について、吸収端位置のシフトが見られている³⁾ことから、今回の実験条件では、電圧印加による電極材料の酸化還元は生じていないと考えるのが妥当であろう。(La,Sr)MnO₃ は、高酸素分圧下では金属不足型の酸素不定比性を示すことが知られている。この場合、電極内部と表面との平衡は、比較的遅いカチオンの拡散によって律速されるので、電極表面の酸素ポテンシャル変化が直接バルクに反映されなかった可能性がある。また酸素ポテンシャル測定を行ったモデル界面と今回使用した多孔性試料とでは、酸素の反応経路が異なることも考えられる。XAFS 測定に加えてこれらの情報を総合し電極反応場の実像を明らかにしていくことが必要であろう。

参考文献

- 1) T. Kawada, M. Kudo, A. Kaimai, Y. Nigara, J. Mizusaki, "SOFC VIII", S. Singhal and M. Dokiya (eds), The Electrochem. Soc. Inc., NJ,

(2003) 470

- 2) 末順秋, 北村尚斗, 雨澤浩史, 内本喜晴,
富井洋一, 佐瀬摩耶, 開米篤志, 佐藤一永,
川田達也, 「高温電気化学 in situ XAFS 測定
装置の開発(2)」電気化学会 2006 秋季大会発
表予定
- 3) H. Aoki, M. Rai, N. Kitamura, K. Amezawa, Y.
Uchimoto, Y. Tomii, T. Kawada and J. Mizusaki
“X-Ray Absorption Spectroscopic Studies on
Electronic and Local Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”,
To be presented in 210th Meeting of Electrochem.
Soc. (2006)

論文発表状況・特許状況

- [1] 川田達也, 開米篤志, 雨澤浩史, 内本喜晴,
寺田靖子 「高温電気化学 in situ XAFS 測定
装置の開発(1)」電気化学会 2006 秋季大会発
表予定

キーワード

・ 固体酸化物燃料電池

イオン導電性を持つセラミックスを電解質
に用いる燃料電池。

・ 空気極

燃料電池の空気側の電極。