

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、来 順秋^b、北村尚斗^b、雨澤浩史^b、内本喜晴^b、
宇根本篤^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、^c 高輝度光科学研究センター

^aTohoku University, ^bKyoto University, ^cJASRI

固体酸化物燃料電池の空気極材料である (La,Sr)CoO₃ について、(La,Sr)₂CoO₄ 相との共存界面で酸素の気 - 固相交換反応速度が増大する原因を探るために、2006A 期に作製した nano-XAFS 用加熱試料ホルダを用い、高温、大気中で界面近傍の Co K 吸収端の蛍光 XANES 測定を行った。La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ と La_{1.5}Sr_{0.5}CoO₄ との積層膜では、La_{1.5}Sr_{0.5}CoO₄ 中の Co の酸化状態が単独膜に比べて増加していた。La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ を高温処理して (La,Sr)₂CoO₄ 相を析出させた試料でも同様の傾向が見られた。

The enhancement of gas-solid oxygen exchange reaction rate at the boundary of (La,Sr)CoO₃ and (La,Sr)₂CoO₄ was investigated by micro-beam XANES on Co K-edge at high temperatures with using the sample heating stage developed in the term 2006A. The average valence number of Co in a dense film of La_{1.5}Sr_{0.5}CoO₄ increased by the existence of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ layer. The similar change was also observed in (La,Sr)CoO₄ deposited from high temperature treatment of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ ceramics.

序論

固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、ガスタービンとの複合発電システムから小規模の分散電源、可搬型電源まで幅広いスコープで開発が進められている。最近では、部材コストの低減と小規模システムでの熱自立の観点から、800°C 以下で動作する SOFC の研究が盛んである。

SOFC の空気極としては、通常、(La,Sr)MnO₃ や (La,Sr)(Co,Fe)O₃ などのペロブスカイト型酸化物が用いられる。このうち、Mn 系ペロブ

スカイトは、電解質である安定化ジルコニアとの両立性が良好で、1000°C の高温でも安定に動作する。ただし高電流密度運転や通電サイクル下で、微細構造が変化するとの報告もあり、長期耐久性が焦点となっている。一方 Co 系ペロブスカイトは、安定化ジルコニアと反応するため保護層が必要となるが、電極活性は Mn 系に比べて高く、800°C で作動する SOFC 用として十分な性能を示す。現在ではさらに低温での特性向上に向けた研究が行われている。

本研究に先駆けて実施した 2006A 期ナノテク課題では、Mn 系電極の長期耐久性に焦点をあてた。微構造変化の駆動力は通電によって電極内に生じる酸素ポテンシャル勾配と考えられる。そこで、通電した電極層内の各場所で Mn の平均価数を測定し、酸素ポテンシャル分布を見積もることを試みた。この研究では、高温／大気中で通電しながらマイクロメータレベルの位置分解能で XAFS 測定を行う必要があった。そこで BL37XU ライン用の加熱試料ホルダを新たに作製し、Mn K 吸収端の XANES 測定を実施した。

今期は、この装置を用いて、低温作動型 SOFC 用 Co 系空気極の特性向上に関する実験を行った。当初は多孔質電極を対象とする計画であったが、最近、以下に示すように Co 系空気極の特性を飛躍的に改善する新規な現象を見いだしたので、この機構の解明を優先することとした。 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ は、還元すると K_2NiF_4 型構造の $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ と CoO に分解する。この析出相が現れた試料について、酸素同位体交換を行い、二次イオン質量分析計 (SIMS) で同位体分布を測定したところ、母相と析出相との界面付近で、酸素交換が通常の 1000 倍近くの速度で進行することを見いだした¹⁾。この界面では電子状態が通常の表面とは異なることが予想される。そこで本研究では、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3/(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ ヘテロ界面を作製し、Co K 吸収端の測定を行い、反応速度促進効果の機構解明の手がかりを得ることを目指した。

実験方法

$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ を基板として、この上にパルスレーザ堆積法 (Pulsed Laser Deposition) に

よって $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ 膜を順に製膜した。これらの膜は、一部分が重なる位置に配することで、それぞれの相の単独膜と複合膜が 1 つの試料上に形成されるようにした。また、この他に $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ 相が析出した $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ 焼結体を用意した。これは、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 粉末を一軸成形し 1300°C で処理したもので、粒成長した焼結体中に一部 $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ 相が析出していることを X 線回折によって確認した。

測定には、2006A 期に作製した BL37XU 用加熱試料ホルダを用いた。始めに構成元素の蛍光マッピングによる位置決めを行った後、1073K まで昇温し、蛍光法による XAFS 測定を行った。

結果

Fig. 1 に、測定に用いた複合薄膜試料の光学顕微鏡写真を示す。写真の上半分部分にペロブスカイト相膜 (113 膜) が、右側に K_2NiF_4 相膜 (214 膜) が見える。写真の上部右側部分は、113 膜上に 214 膜が重なっている。113 膜の厚さは約 $1.5 \mu\text{m}$ 、214 膜の厚さは約 $0.6 \mu\text{m}$ であった。

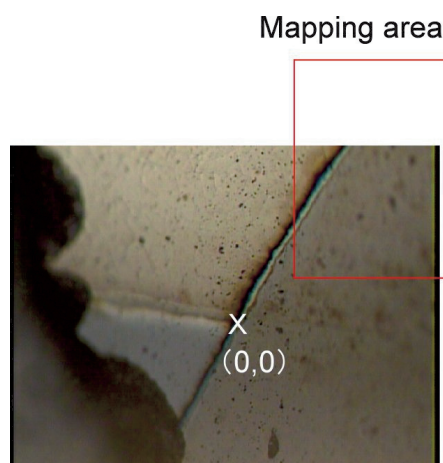


Fig. 1 Optical micrograph of the composite film of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ deposited on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.

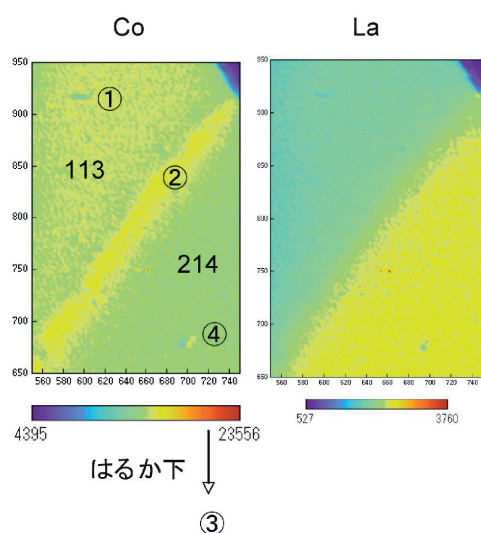


Fig. 2 XRF mapping of the double composite film in the area shown in Fig.1 as the red square.

この試料を 1073K まで加熱した状態で Co と La の元素マップを測定した結果が Fig. 2 である。マッピング領域は Fig. 1 の図中、赤線で囲った部分に対応する。113 膜単独の部分（左上半分）に比べて、214 膜が重なっている積層部分（右下半分）では La の強度が大きい。これは 214 層中で La 濃度が濃く、さらに下地の 113 膜中の La からの信号も併せて検出しているためと考えられる。一方、Co については、113 膜単独部分のほうが複合膜部よりも強度が高い。下地の膜からの影響よりも、214 層中の組成の影響がより強く現れていることを示している。

Fig. 2 中で、①～④で示した位置にビーム位置を固定して、Co K-Edge の XANES を測定した。③はマッピング範囲をはずれた 214 単独膜部分である。それぞれの点での測定結果を Fig. 3 にまとめて示す。シグナルは吸収端のピーク位置の強度で規格化した。214 相単独部分では 113 相に比べて吸収端位置が低エネルギー側にシフトしており、Co の平均価数が低下していることがわかる。この傾向

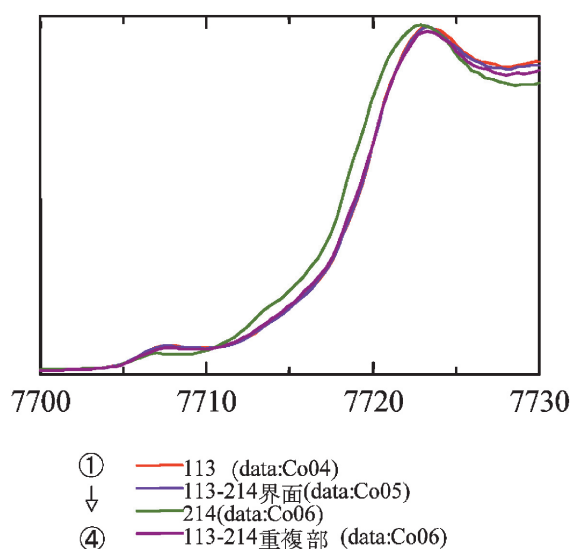


Fig. 3 Co K-edge XANES on the points (1) to (5) displayed in Fig.2.

は、温度を上昇させた場合に顕著であった。一方 214/113 複合膜部分では、検出された吸収端位置は 113 膜とほぼ同じであった。214 膜の厚さは 113 膜に比べて約 1/3 であるが、214 膜が 113 膜を覆っていること、また、上述したように、Co の強度が 113 膜に比べて小さく、214 膜の組成を反映していることを考慮すると、この部分で検出されるシグナルには 214 膜中の Co からの寄与が大きいものと考えてよからう。この結果は、214 相中の Co の酸化状態が、113 相の存在によって影響を受けることを示唆している。

次に、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 焼結体中に 214 相が析出した試料の光学写真を Fig. 4 に、蛍光 X 線マッピングの結果を Fig. 5 に、図中に数字で示した各位置での XANES の測定結果を Fig. 6 に示す。④は 113 相、それ以外は 214 相にビームを当てて測定したものである。比較的大きな 214 粒子が析出している③、⑤においては 113 相に比べて吸収端が低エネルギー側にシフトしているが、粒子径の小さな①、②においては、複合膜で見られたのと同様に、113

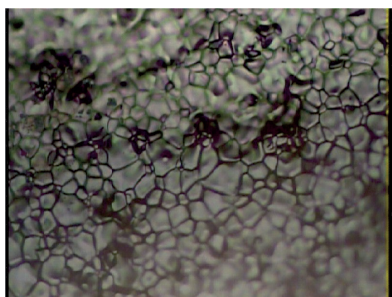


Fig. 4 Optical micrograph of the sintered $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ with $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ deposits.

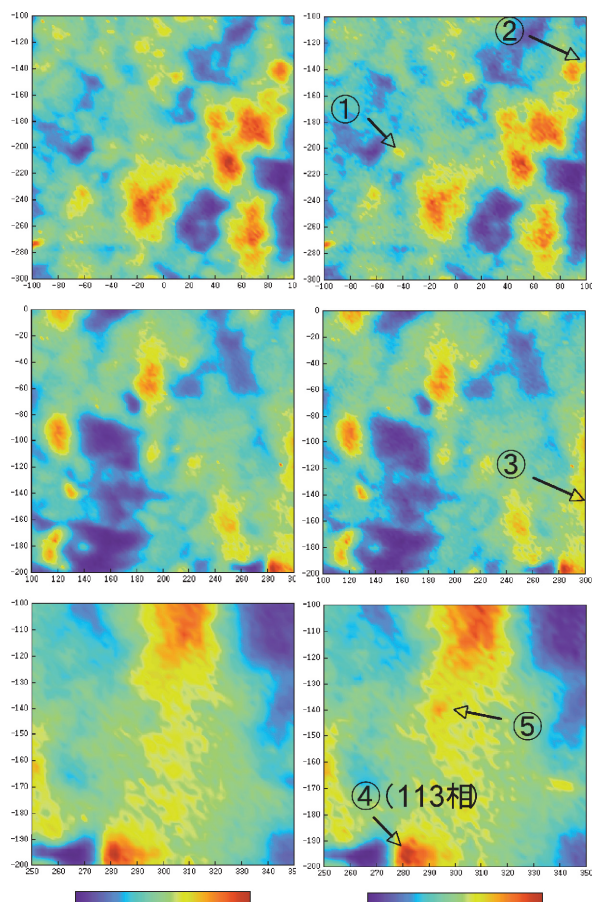


Fig. 5 XRF mapping of the sintered $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ with $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ deposits.

相とほぼ同じ位置に吸収端が見られた。膜の場合ほどは顕著ではないが、214 相の近傍に 113 相が存在する場合には、214 相中の Co の酸化状態が 113 相のそれに近づくことが確認できた。

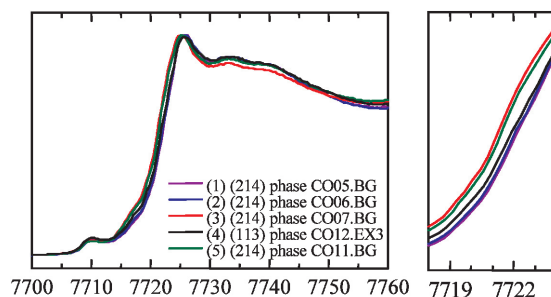


Fig. 6 Co K-edge XANES on the points (1) to (5) displayed in Fig.5.

考察

報告されている相図²⁾によれば、複合膜に用いた $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ は、空気中では熱力学的に不安定であり、実験条件では、カチオンの拡散が遅いことで形状・組成を保っているものと考えられる。単独膜中の Co の価数が、113 に比べてはるかに低いのは、これが非平衡相であることと対応する。焼結体についても、程度は異なるが同様の相関係となっていると考えられる。ところが、113 相に接触した 214 相では、113 相に合わせるように、Co の価数が増加していた。これは 214-113 接合界面での電子系の平衡化が優先した結果とみることができ、その場合、214 相の格子中および表面には、単相に比べて多量の酸素が取り込まれていることになる。界面付近での酸素交換反応速度の大幅な向上も、このような酸素の存在と無関係ではなかろう。今後、界面の組成、構造、酸素不定比性と、界面のナノイオニクス現象について、より詳細な研究を進めていくことで、高性能電極の開発に繋がるものと期待される。

参考文献

- 1) M. Sase et al., in *Proceedings of the 7th Euro Solid Oxide Fuel Cell Forum*, U. Bossel Ed., Luzern,

2006, B066

- 2) V. A. Cherepanov et al., in Solid Oxide Fuel Cells –
IV, S. Singhal et al. Edts. Proc. Electrochem. Soc.,
95-1, 434 (1995).

論文発表状況・特許状況

- [1] 川田達也ら「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
- [2] Kawada et al. “Experimental Approach to the Dynamic Behaviors of High Temperature Electrodes” Electrochem. Thermodyn. Mater. Processing for sustainable Production, Mausko Symposium, Nov.12-16, 2006, Tokyo

キーワード

・ 固体酸化物燃料電池
イオン導電性セラミックスを用いる燃料電池。