

in situ マイクロ XAFS 測定を用いた
SOFC カソードにおける酸素還元反応機構の解明
Investigation on oxygen reduction reaction mechanism at the SOFC cathode
by using *in situ* micro XAFS measurements

雨澤浩史^a, 佐瀬摩耶^a, 渡邊秀貴^a, 宇根本篤^a, 川田達也^a,
折笠有基^b, 伊奈稔哲^b, 内本喜晴^b, 寺田靖子^c
K. Amezawa^a, M. Sase^a, H. Watanabe^a, A. Unemoto^a, T. Kawada^a,
Y. Oriksa^b, T. Ina^b, Y. Uchimoto^b, and Y. 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

2007A 期までに開発された高温雰囲気制御型試料ホルダを用いて、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 用カソードとして優れた酸素還元特性を示す (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ 複合電極の *in situ* マイクロ XAFS 測定を行い、SOFC 作動条件である高温 (~800°C)、制御雰囲気 ($p(\text{O}_2) = 10 \sim 10^5 \text{ Pa}$) における同試料の電子構造について検討した。その結果、(La,Sr)CoO₃ と (La,Sr)₂CoO₄ の界面近傍にある (La,Sr)₂CoO₄ 相における Co の平均価数が、同相単体の場合よりも高く、(La,Sr)CoO₃ 相における値に近いことがわかった。これは、界面近傍の (La,Sr)₂CoO₄ 相において、過剰な酸素が取り込まれていることを表しており、(La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ 複合電極の優れた酸素還元特性との相関が示唆された。

In situ micro XAFS measurements at high temperatures (~800°C) under controlled atmospheres ($p(\text{O}_2) = 10 \sim 10^5 \text{ Pa}$) were applied to investigate electronic structures in a composite of (La,Sr)CoO₃ and (La,Sr)₂CoO₄, which showed excellent electrochemical oxygen reduction properties as an SOFC cathode. It was found that Co mean valence in (La,Sr)₂CoO₄ approached that in (La,Sr)CoO₃ in the vicinity of their interface. This suggested oxygen dissolution into (La,Sr)₂CoO₄ near the interface, and such an excess oxygen might enhance the reaction rate of electrochemical oxygen reduction at the (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ composite electrode.

序論：固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、高いエネルギー利用効率や使用燃料の多様性といった特徴から、次世代高効率発電システムとして期待されている。SOFC の更なる出力向上や長寿命化を可能とする高性能電極の開発のためには、セル作動時の電極状態を把握することが重要である。このためには、高温、制御雰囲気、通電といった特殊環境にある SOFC の電極の状態を直接評価する方法が有用である。以上を踏まえ筆者等は、雰囲気や温度に対する特別な制約なしに、材料の化学状態や構造に関する情報を得ることができる X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定に着目し、研究を行ってきた。その結果、2007A 期までのナノテク課題において、

- (1) 高温かつ制御されたガス雰囲気において、
- (2) 電気化学反応が進行している状態で、
- (3) μm オーダーの位置分解能で

SOFC 電極材料の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を蛍光法あるいは透過法により行うことができる試料ホルダの開発に成功した[1]。

一方で筆者等は、低温作動型 SOFC 用 Co 酸化物系カソードの性能向上に関する研究を行う

過程において、(La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ 複合材料がその二相界面において優れた酸素交換反応特性を示すこと、また同複合材料を SOFC カソードとして用いることにより、(La,Sr)CoO₃ 単体を用いた場合に比べ、電極反応抵抗を約 1/60 に低減できることを見出した[2]。

本研究では、このような (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ 複合電極における酸素還元反応の促進メカニズムを解明することを目的とし、SOFC 作動条件下における (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ 複合材料の *in situ* マイクロ XAFS 測定を行い、同材料の電子構造について調べた。

実験方法：(La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ 複合電極のモデル試料として、La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3- δ} 緻密焼結体上に LaSrCoO_{4+ δ} をスラリーコートにより塗布、焼成したもの (以下(La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ 積層試料) を用いた。試料の一部 (約 30 x 30 μm) は、透過法による XAFS 測定が可能のように、収束イオンビーム加工装置 (FIB) により、厚み約 20 μm に薄片化した。XAFS 測定は、SPring-8, BL37XU において、Co K 吸収端について行った。

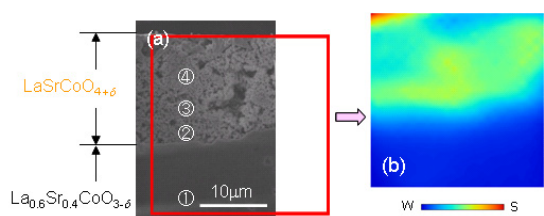


Fig.1. (a) SEM image of layered specimen with porous $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ and a dense $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$. (b) Intensity mapping of transmission x-ray for the selected area in (a).

入射 X 線は K-B ミラーによって $0.7 \times 1.5 \mu\text{m}$ のビームサイズに集光させ、 μm オーダーの位置分解能での測定を可能とした。温度および $p(\text{O}_2)$ はそれぞれ、室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 10^5\text{Pa}$ の範囲で制御し、各条件を 1 ~ 3 時間保持した後、XAFS 測定を開始した。測定部位は、蛍光 X 線 (Co, La) および透過 X 線のマッピングを行い、決定した。なお比較試料として、所定の温度、 $p(\text{O}_2)$ で熱処理、急冷した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ および $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ バルク粉末を用いた。

結果: XAFS 測定に用いた試料の SEM 写真および透過 X 線マッピングの結果を図 1(a), (b) に示す。同じ試料厚みであっても、緻密な $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ と多孔性の $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ では X 線の透過量が異なることから、透過 X 線のマッピング測定を行うことにより、両者の界面位置を特定することができる。この結果をもとに、本実験では、界面からの距離を変え、それぞれの微小領域 (図中① \sim ④) において測定を行った。

in situ マイクロ XAFS 測定に先立ち、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ および $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ の単体バルク試料を用いて室温、透過法で測定された Co *K* 吸収端 XANES スペクトルを図 2 に示す。どちらの試料も、 800°C 、 $p(\text{O}_2) = 10^5\text{Pa}$ で熱処理後、急冷することにより得た。 $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ の吸収端位置は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ のそれに比べて低エネルギー側に観測された。熱処理を行った温度、 $p(\text{O}_2)$ 下では、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ は $\delta \sim 0.1$ 程度の酸素欠損組成 (Co 価数 $\sim +3.2$)、 $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ は $\delta \sim 0$ のほぼ定比組成 (Co 価数 $\sim +3$) を取る事が知られている [3, 4]。図 3 に見られた結果は、このような両相における Co の平均価数の違いを反映していると考えられる。

$(\text{La,Sr})\text{CoO}_3/(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ 積層試料を用いて、 800°C 、 $p(\text{O}_2) = 10^5\text{Pa}$ で *in situ* 測定された Co *K* 吸収端 XANES スペクトルを図 3 に示す。図 1 に示した通り、①は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 、② \sim ④は $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ からのスペクトルである。界面からの距離が離れた (5, $10 \mu\text{m}$) ところにある $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ のスペクトルでは、その吸収端が $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ のそ

れよりも低いエネルギーで観測された。これらに対し、界面近傍の $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ のスペクトルでは、その吸収端が $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ のそれとほぼ同じエネルギー位置に観測された。この結果は、界面近傍の $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ における Co の価数が、 $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ 単体の場合よりも高く、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ における Co の価数とほぼ同程度になっていることを表している。このような Co の価数変化は、界面近傍の $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ が、単体の状態よりも酸素を多く取り込んでいることを示唆している。このような二相接触界面における過剰な酸素の取込みが、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3/(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ 積層電極において観測された酸素還元反応の促進の要因になっている可能性が考えられる。

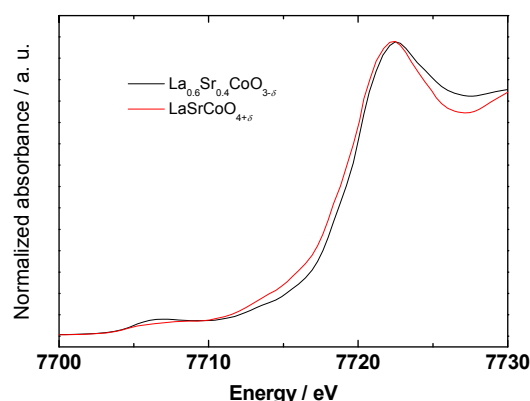


Fig.2. Co *K*-edge XANES spectra of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ annealed at 1073K under $p(\text{O}_2) = 10^5\text{Pa}$.

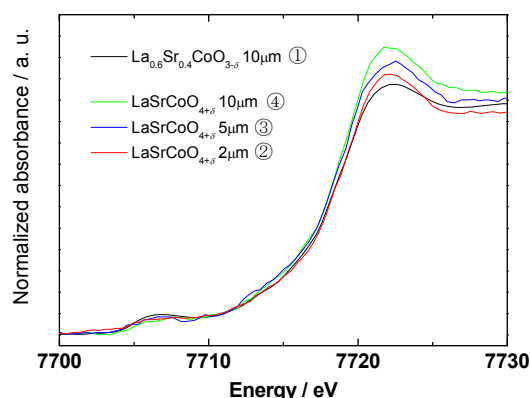


Fig.3. *In situ* Co *K*-edge XANES spectra of layered specimen with porous $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$ and dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ at 1073K under $p(\text{O}_2) = 10^5\text{Pa}$.

参考文献: [1] 雨澤他, 第 33 回固体イオニクス討論会, 3B13 (2007), [2] 佐瀬他, 第 33 回固体イオニクス討論会, 1C02 (2007), [3] J. Mizusaki et al., *J. Solid State Chem.*, **80**, 102 (1989), [4] 青木他, 第 33 回固体イオニクス討論会, 1C04 (2007).