

高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定による (La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>  
 ヘテロ接触界面における SOFC カソード反応促進現象の解明  
**High temperature electrochemical *in situ* micro XAFS studies  
 on accelerated phenomena of SOFC cathodic reaction  
 at the (La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> hetero interface.**

雨澤浩史<sup>a</sup>, 佐瀬摩耶<sup>a</sup>, 渡邊秀貴<sup>a</sup>, 宇根本篤<sup>a</sup>, 川田達也<sup>a</sup>,  
 折笠有基<sup>b</sup>, 伊奈稔哲<sup>b</sup>, 福塚友和<sup>b</sup>, 内本喜晴<sup>b</sup>, 寺田靖子<sup>c</sup>

Koji Amezawa<sup>a</sup>, Maya Sase<sup>a</sup>, Hidetaka Watanabe<sup>a</sup>, Atsushi Unemoto<sup>a</sup>, Tatsuya Kawada<sup>a</sup>,  
 Yuki Orikasa<sup>b</sup>, Toshiaki Ina<sup>b</sup>, Yoshiharu Uchimoto<sup>b</sup>, Tomokazu Fukutsuka<sup>b</sup>, and Yasuko Terada<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東北大学院環境科学, <sup>b</sup>京都大学院人間・環境学, <sup>a</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Tohoku University, <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>JASRI

2007A 期までに開発した高温雰囲気制御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)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 層状複合電極の *in situ* マイクロ XAFS 測定を行い、SOFC 作動条件下における同試料の電子構造について検討した。その結果、複合電極中の (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 相における Co の平均価数が、①界面近傍において、同相単体の場合よりも高く、(La,Sr)CoO<sub>3</sub> 相における値に近いこと、②界面からの距離が離れるにつれて、同相単体の値に近づくこと、が確認された。これらの結果は、界面近傍の (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 相において、過剰な酸素が取り込まれていることを示唆している。以上の結果は、(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 相 (La,Sr)CoO<sub>3</sub> 相各単体における Co の平均価数に大きな差が見られる低温、高酸素分圧においてより優れた酸素還元特性が得られるという、交流インピーダンス測定との傾向と整合するものであった。

The *in situ* micro XAFS measurement technique was applied to investigate electronic structures at the hetero-interface in the (La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> layered electrode which showed excellent electrochemical oxygen reduction properties as an SOFC cathode. As results it was confirmed that the Co valence in (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> in the vicinity of the hetero-interface was significantly high and seemed equivalent with that in (La,Sr)CoO<sub>3</sub> (~+3.2). The Co valence in (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> gradually varied to its original value (~+3) with the distance from the interface. This suggested oxygen dissolution into (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> near the interface, and such an excess oxygen might enhance the reaction rate of electrochemical oxygen reduction at the layered electrode. The results obtained by XAS measurements agreed well with those by the ac impedance measurements.

**序論:** 高エネルギー利用効率を有し、使用燃料の多様性に富む固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、新たな低環境負荷エネルギー変換システムとして期待されている。しかし本格的な実用化に向けては、更なる出力向上や長寿命化が課題とされている。実用化に耐えうる高性能・高耐久性電極を開発するためには、セル作動時の電極状態を正確に把握し、電極反応のメカニズムについて理解することが必要不可欠である。このための評価手法として、筆者等はこれまでのナノテク課題において、高温・制御ガス雰囲気中において、電気化学反応進行の SOFC 電極材料について、 $\mu\text{m}$  オーダーの位置分解能で X 線吸収分光 (XAS) 測定の開発に成功した。また 2007B 期には、この手法を用い、優れた酸素還元特性を示す (La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> カソードについて、SOFC 作動条件下における *in situ* マイクロ XAS 測定を行った。その結果、複合電極

中の (La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 相における Co イオンの異常原子価状態 (異常酸素不定比性) が、その電極特性と深く関わっている可能性が指摘された [1, 2]。今期の研究では、この現象をさらに明らかにすることを目的とし、*in situ* マイクロ XAS 測定を用い、(La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> 複合電極における Co イオンの価数の位置分布をより詳細に検討すると共に、結果の再現性の確認を行った。さらに XAS 測定と平行して、種々の温度・酸素分圧下における同電極のインピーダンス測定を行い、同複合電極における電気化学酸素還元特性と Co 価数変化との相関について検討した。

**実験方法:** (La,Sr)CoO<sub>3</sub>/(La,Sr)<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> カソードのモデル試料として、2007B 期での実験と同様、La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub> 緻密焼結体上に LaSrCoO<sub>4+ $\delta$</sub> をスラリーコートにより塗布、焼成したものをを用い

た。試料の一部(約 30 x 30 $\mu\text{m}$ )を、収束イオンビーム加工(FIB)装置により、厚み約 20 $\mu\text{m}$ に薄片化し、透過法による XAS 測定が可能になるようにした。XAS 測定は、Spring-8, BL37XU において、Co K 吸収端について行った。温度 800 $^{\circ}\text{C}$ において、 $p(\text{O}_2)$ を  $10\sim 10^5\text{Pa}$  の範囲で制御し、XAS 測定を行った。なお本測定で使った X 線のビームサイズは 0.7x1.5 $\mu\text{m}$  になるように調整した。

**結果[4-6]：**  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  積層試料を用いて、800 $^{\circ}\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2)=10^5\text{Pa}$  で *in situ* 測定された Co K 吸収端 XANES スペクトルを図 1 に示す。測定を行った点は、それぞれ、両相の界面から 2, 3, 5, 10 $\mu\text{m}$  にある  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  相及び界面から 5 $\mu\text{m}$  にある  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  相である。図 1 より明らかな通り、界面からの距離が十分に遠い箇所(例えば界面から 10 $\mu\text{m}$ )にある  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  相の場合、その吸収端は  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  相のそれよりも低いエネルギー位置で観測された。これは、酸素不定比性をほとんど示さない  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  における Co イオンの価数がほぼ +3 であるのに対し、酸素欠損型の不定比性を示す  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  における Co イオンの価数が約 +3.2 (800 $^{\circ}\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2)=10^5\text{Pa}$ ) と高いことに起因すると考えられる[3]。一方、界面からの距離が近い箇所にある  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  では、吸収端が高エネルギー側にシフトする傾向が観測された。界面のごく近傍(例えば界面から 2 $\mu\text{m}$ )にある  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  では、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  のそれとほぼ同じエネルギー位置に吸収端が観測された。これらの結果は、 $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  における Co イオンの価数が、界面に近づくにつれて、 $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  単体の場合よりも高くなっていること、また界面近傍にある  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  では  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  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。界面に近づくにつれて  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  における Co イオンの価数が高くなっていることは、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  とのヘテロ接触界面の形成により、界面近傍の  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  により多くの酸素が取り込まれていることを示唆している。以上の結果は、2007B 期の実験において得られた結果と同じ傾向を示しており、本実験において再現性が確認されると共に、より詳細な Co イオンの価数分布を明らかにすることができた。

以上の結果から、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  ヘテロ接触界面における過剰な酸素の取込みが、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  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示唆された。図 2 に、異なる酸素分圧において測定された  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  単相電極及

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  積層電極の電極反応抵抗を示す。この図より、 $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  との界面形成による酸素還元反応の促進は、高酸素分圧及び低温において顕著になることが分かった。一般に、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  相と  $\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  相における Co イオンの価数は、高酸素分圧及び低温ほど、大きな差が見られる。そのため、高酸素分圧及び低温ほど過剰な酸素の取込みが顕著になると考えられ、そのため酸素還元反応の促進がより顕著になった可能性が考えられる。

**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] 雨澤他, 電気化学会第 75 回大会, (2008) [5] 佐瀬他, 電気化学会第 75 回大会, (2008) [6] T. Kawada et al., Pacific Rim Meeting on Electrochem. and Solid-State Sci. 2008 (PRiME 2008), 1311 (2008).

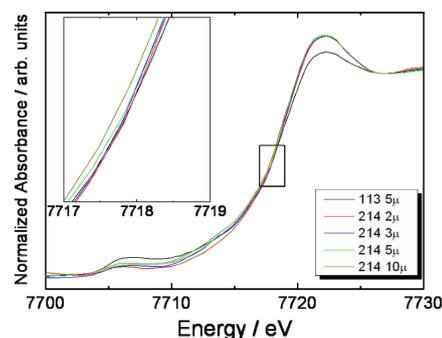


Fig.1. *In-situ* Co K-edge XANES spectra obtained at various positions in the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LaSrCoO}_{4+\delta}$  electrode at 873 K,  $p(\text{O}_2) = 10^5\text{Pa}$ .

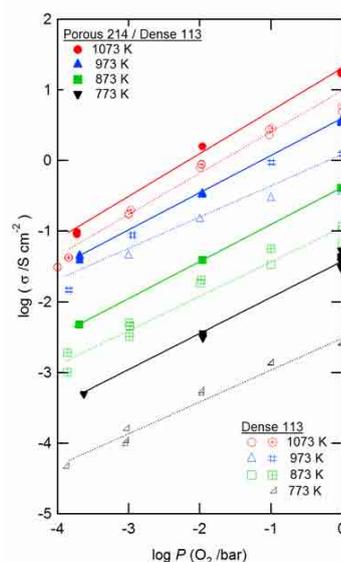


Fig.2. Electrode impedance of layered electrode with the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CoO}_4$  electrode.