

高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定を用いた
SOFC 酸化物カソードにおける反応場の解明
Investigation on electrochemical reaction area at SOFC oxide cathodes
by using high temperature electrochemical *in situ* micro XAFS measurements

雨澤浩史^a, 宇根本篤^a, 渡邊秀貴^a, 川田達也^a,
折笠有基^b, 伊奈稔哲^b, 福塚友和^b, 内本喜晴^b, 寺田靖子^c
Koji Amezawa^a, Atsushi Unemoto^a, Hidetaka Watanabe^a, Tatsuya Kawada^a,
Yuki Orikasa^b, Toshiaki Ina^b, Tomokazu Fukutsuka^b, Yoshiharu Uchimoto^b, and Yasuko Terada^c

^a東北大学院環境科学, ^b京都大学院人間・環境学, ^a高輝度光科学研究センター
^aTohoku University, ^bKyoto University, ^cJASRI

2008A 期までに開発した高温雰囲気制御 *in situ* マイクロ XAFS 測定用試料ホルダーを改良し, 高温, 制御雰囲気, 通電状態においてマイクロ XAFS 測定が可能な試料ホルダーを製作した。これを用い, 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)MnO₃ 多孔質電極 (厚さ 100 μ m) 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, 電圧を印加することにより, 電極/電解質界面から 10 μ m 以内にある (La,Sr)MnO₃ では, Mn の平均価数が電圧印加前のそれに比べ小さくなることが分かった。これは, 厚さ 100 μ m の電極のうち, 電極/電解質界面からおおよそ 10 μ m 程度の領域のみが電気化学的な酸素還元反応の実効的な反応場として機能していることを示唆している。

The high temperature electrochemical *in situ* micro XAFS measurement technique, which enabled us to measure XAFS spectra at elevated temperatures while controlling atmospheric conditions and passing the electrical current, was developed. This noble analytical technique was applied to investigate electronic structures of the (La,Sr)MnO₃ porous electrode which showed excellent electrochemical oxygen reduction properties as an SOFC cathode. As results, it was found that Mn ions in (La,Sr)MnO₃ within 10 μ m from the electrolyte-electrode interface were partially reduced when the electrical current was applied. This suggested that the area of 10 μ m from the electrolyte-electrode interface in the porous electrode functioned as an effective reaction area for electrochemical oxygen reduction in the case of the investigated (La,Sr)MnO₃ porous electrode.

序論: 固体酸化物形燃料電池(SOFC)は, 高エネルギー利用効率, 多様な燃料が使用可能といった長所から, 環境調和性に優れた次世代分散型発電システムとして期待されている。現在 SOFC の実用化に向けて, 更なる出力密度の向上や長寿命化を可能とする高性能電極の開発が盛んに進められている。SOFC における電極反応は, 基本的には, 電解質/電子導電性電極/反応・生成ガスが共存する「三相界面」で起こるガス電極反応である。したがって, SOFC における電極反応を理解するためには, 「三相界面」近傍の電極あるいは電解質材料の物理・化学状態を精密に評価し, 実際に反応が生じている反応場を特定する必要がある。しかし, SOFC の電極反応は, 高温, 特殊雰囲気, 通電といった, 汎用的な測定手法が適用困難な条件下で進行する。そのため, 反応進行時の「三相界面」の状態評価ならびに反応場の特定ができる実験手法は皆無であった。

このような状況を打開するために, 本研究では, マイクロビームを用いた X 線吸収分光法に着目し, SOFC 各構成材料の化学・物理状態を, 高温/制御雰囲気下で, 電気化学反応が進行している状態で, μ m あるいはサブ μ m レベルの位置分解能で, 評価できる手法の確立を目指した。さらに開発された手法を用い, SOFC カソード材料として利用が検討されている電子導電性ペロブスカイト酸化物(La,Sr)MnO_{3- δ} 電極における反応場の特定を試みた。

実験方法: 本研究で開発・使用した, 高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定用試料ホルダーの写真を Fig.1 に示す。本ホルダーは, 我々によってこれまでに開発・使用されてきた高温 *in situ* マイクロ XAFS 測定用試料ホルダー[1, 2]をベースとしている。試料ホルダー中央に, SOFC ハーフセルを配置し, ホルダー後部から電極(作用極, 対極, 参照極) リード線を取ることによ

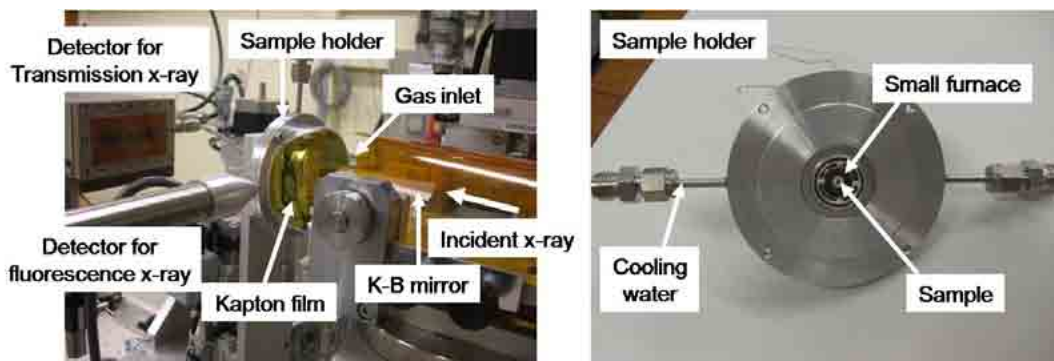


Fig. 1. Experimental setup for high temperature electrochemical *in situ* micro XAFS measurements at BL37XU, SPring-8.

り、3 電極方式でセルへの通電が可能な構造とした。本研究では、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 多孔質電極を SOFC モデルカソード（作用極）とし、YSZ 多結晶焼結体上に厚み約 $100\mu\text{m}$ でスクリーンプリント・焼成した。対極、参照極には多孔質白金を使用した。このように作製されたセルの断面方向より、X 線を入射し、その際に発生する蛍光 X 線を検出することにより、XAFS スペクトルを得た。測定は、Mn K 吸収端について行った。実験温度は 1073 K 、雰囲気中の $p(\text{O}_2)$ は O_2 ガスをフローすることにより 10^5 Pa に保った。セルへの通電は、作用極の電位を参照極のそれに対して -0.5 V に保つことにより行った。XAFS スペクトルの測定は、各条件を 1-3 時間保持した後、開始した。

結果： 1073 K において測定された $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 多孔質電極の Mn K 吸収端の XANES スペクトルを図 2 に示す。測定は、まず開回路状態（図中 OCV）において行い、その後、電圧印加状態において、電極/電解質界面からの距離を変化させて測定した。電圧を印加した場合、特に電極/電解質界面近傍において、吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトする傾向が観測された。一般に、3d 遷移金属の K 吸収端エネルギーは、その金属元素がとる価数状態を反映しており、低価数状態であるほど、吸収端位置が低エネルギー側にシフトすると言われている。本研究で用いた $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ は、ペロブスカイト構造を取り、酸素ポテンシャルに依存して、A サイト空孔の生成・消滅に伴う酸素不定比性を示し、Mn の平均価数が変化する。これらを考慮すると、図 2 に見られた吸収端位置のシフトは、カソード電圧の印加に伴い、電極における酸素ポテンシャルが、特に電極/電解質界面において低下し、その結果、Mn の平均価数が減少した様子を表わしていると考えられる。以上の結果は、本研究で用いた手法により、電圧印加に伴う局所的な酸素ポテンシ

ル変化の評価が可能であることを表わしている。

一方、電極/電解質界面からの距離が離れるにつれ、吸収端位置は高エネルギー側にシフトし、 $10\text{-}15\mu\text{m}$ 程度離れたところでは、開回路状態とほとんど変わらない値を示した。この結果は、今回用いた多孔質電極では、厚さ $100\mu\text{m}$ の電極のうち、電極/電解質界面から $10\mu\text{m}$ 以内の領域のみが実効的な電極反応場として機能していることを示唆している。ただしこの値は、以前に電気化学測定から推測された値（約 $60\mu\text{m}$ ）と比較すると小さかった[3]。実効的な有効反応場は、電極のモルフォロジーに大きく依存すると考えられることから、今回得られた結果と既報の結果を直接比較することはできないが、今回得られた結果の妥当性を検証するためには、より詳細な位置分解能測定が必要であり、これは今後の検討課題である。

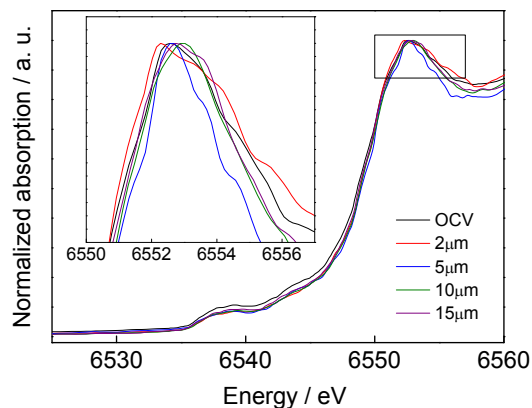


Fig.2. *In-situ* Mn K-edge XANES spectra obtained at various positions in the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ porous electrode under $E = -0.5\text{ V}$ and OCV at 1073 K , $p(\text{O}_2) = 10^5\text{ Pa}$.

参考文献：[1] K. Amezawa *et al.*, *Electrochem. Soc. Trans.*, vol. 13, p.161 (2008), [2] 雨澤他, 第 75 回電気化学会大会 (2008) [3] T. Kawada *et al.*, in “SOFC VIII”, S. Singhal and M. Dokiya (eds), The Electrochem. Soc. Inc., NJ, p.470 (2003).