

高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定を用いた
 固体酸化物形燃料電池電解質における電位分布評価

**Investigation of electrical-potential distribution
 in the electrolyte of solid oxide fuel cells
 by using high temperature electrochemical *in situ* micro XAFS measurements**

雨澤浩史^a, 伊奈稔哲^b, 折笠有基^b, 中尾孝之^b, 渡邊秀貴^a, 宇根本篤^a,
 福塚友和^b, 寺田靖子^c, 川田達也^a, 内本喜晴^b

Koji Amezawa^a, Toshiaki Ina^b, Yuki Oriaka^b, Takyuki Nakao^b, Hidetaka Watanabe^a, Atsushi Unemoto^a,
 Tomokazu Fukutsuka^b, Yasuko Terada^c, Tatsuya Kawada^a, and Yoshiharu Uchimoto^b

^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

2008B 期までに開発された, 高温で雰囲気制御が可能な高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定用試料ホルダーを用い, 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 電解質における酸素ポテンシャル分布の評価を行った。最も一般的な SOFC 電解質である 8%Y₂O₃-ZrO₂ に酸素ポテンシャルプローブとして 5mol% の Mn を添加したものをモデル電解質に, 緻密白金薄膜電極 (厚さ 400nm) をモデルカソードに用いた。Mn K 吸収端の *in situ* マイクロ XAFS 測定により, 電解質中の Mn イオンの価数の位置分布を測定することにより, 開回路時および通電時下 (-0.5V) における電極近傍の酸素ポテンシャル分布を評価した。その結果, 電圧を印加することにより, 電極から深さ 30μm の電解質位置では, 白金電極端から水平方向±100μm 以内において, 酸素ポテンシャルの急激な変化が見られることが分かった。

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 applied to evaluate the distribution of oxygen potential in the SOFC electrolyte. In this study, a dense compact of 5mol%Mn-doped 8YSZ and a dense Pt film (400nm thick) were used as a model SOFC electrolyte and cathode, respectively. By evaluating the distribution of valence state of Mn ion in the electrolyte from Mn K-edge *in situ* XAFS measurements, the distribution of oxygen potential in the electrolyte in the vicinity of the electrode was investigated under OCV and current flow conditions. As results, it was found that at the 30μm in depth from the electrode the oxygen potential was drastically changed in the horizontal positions within ±100μm from the electrode edge by applying the electrical potential of -0.5V.

序論: 固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) は, 高効率なエネルギー変換デバイスとしてその実用化が期待されている。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 (あるいは生成) ガスの三相が共存する「三相界面」で起こるガス電極反応である。従って, SOFC における電極反応を理解し, システムの性能及び耐久性の向上を図るためには, 電池作動時の「三相界面」近傍にある電極および電解質の化学・物理状態を精密に把握する必要がある。しかしながら, SOFC は, 高温, 特殊雰囲気, 通電といった一般的な材料評価手法には非常に困難な条件下で作動するため, 電池作動時の「三相界面」の化学・物理状態についてはほとんど理解されておらず, これが高性能・高耐久性 SOFC 開発の大きな支障となっている。例えば, 「三相界面」近傍への電流集中に伴う, 電解質内の不均一な電

位分布は, 電解質内での急峻な酸素ポテンシャル勾配を引き起こし, 電解質を破損させる要因の一つと考えられている。従って, 電解質における電位, 酸素ポテンシャル分布の把握は, 燃料電池の高耐久性化を図る上で必要不可欠であるが, 燃料電池作動時の電位分布を直接観察した研究例はこれまでにない。以上のような現状を踏まえ, 本研究では, 我々によってこれまでに開発された高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定法^[1]を適用し, SOFC 作動時の「三相界面」近傍の電解質における電位 (酸素ポテンシャル) 分布を明らかにすることを目的とした。

実験方法: SOFC 電解質及び空気極のモデル材料として, 最も単純な反応機構が予想される緻密 Pt 薄膜電極と 8mol% イットリア安定化ジルコニア (8YSZ) 電解質からなる系を測定対象とした。電解質に用いる 8YSZ には, 酸素ポテン

シャル分布測定のためのプローブとして、Mn を 5mol% 添加した。このようにして添加された Mn は、電解質のイオン伝導特性に影響を及ぼすことなく、電解質が曝される酸素ポテンシャルに応じて +3 ~ +2 の価数状態をとることが知られている。従って Mn K 吸収端の蛍光 XAFS 測定より得られる Mn の電子状態から、電解質中における酸素ポテンシャル分布を評価することができる。緻密 Pt 薄膜電極は、イオンスパッタ法により、電解質上に厚さ 400nm に堆積させた。対極、参照極には多孔質 Pt 電極を用いた。X 線吸収測定は、このように作製した電気化学セルの電解質側面上から、場所の異なる数か所において行った。雰囲気中の酸素ガスが電解質中の酸素ポテンシャル分布に及ぼす影響を除くために、X 線吸収測定を行う電解質側面には Al₂O₃ 緻密薄膜を PLD 法により製膜した。用いた電気化学セルの概略図を図 1 に示す。測定は、温度 800 度、酸素分圧 10⁵Pa において、セルへの印加電圧を変化させながら行った。

結果：図 2 に、温度 800 度、酸素分圧 10⁵Pa、印加電圧 -0.5V の条件において測定された Mn K 吸収端の *in situ* XANES スペクトルを示す。各スペクトルは、Pt 電極端から 30 μm 奥において、水平方向の異なる位置（図中の x 、 $x = 0$ が電極端直下に相当）において測定された。図 2 により、吸収端エネルギーは測定位置に依存し、電極直下では低エネルギー側に、電極から離れるに伴って高エネルギー側にシフトすることが分かった。また、開回路状態において同様の XANES 測定を行ったところ、吸収端位置は位置によって変化せず、図 2 における -250 μm の結果とほぼ一致することが分かった。

一般に、遷移金属 K 吸収端のエネルギー位置は、遷移金属イオンの価数状態に応じて変化し、高価数状態ほど高エネルギー側に吸収端がシフトすることが知られている。以上の結果は、本研究で用いた高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定により、電圧印加に伴う Mn の価数状態変化、言い換えれば、酸素ポテンシャル変化の位置分布の評価が可能であることを示している。すなわち図 1 の結果より、

- (1) 電極の下部 ($x > 100 \mu\text{m}$) では酸素ポテンシャルが低い状態にある。
- (2) 電極から離れた部位 ($x < -100 \mu\text{m}$) では酸素ポテンシャルが高い状態にある。
- (3) 「三相界面」直下近傍 ($-100 < x < 100 \mu\text{m}$) では酸素ポテンシャルが急峻に変化している。
- (4) 以上の酸素ポテンシャル分布は、電圧印加により引き起こされる。ただし電極から離れた部位 ($x < -100 \mu\text{m}$) での酸素ポテンシャルは、電圧

印加の有無によって影響を受けない。ことが明らかにされた。

以上をまとめると、高温電気化学 *in situ* マイクロ XAFS 測定法を用いることにより、SOFC 作動時の「三相界面」近傍の電解質における酸素ポテンシャル（電位）分布を直接評価することができた。これは、我々の知る限り、これまでシミュレーション等に頼らざるを得なかった SOFC 電解質における電位分布を実験的に観測した初めての研究例である。

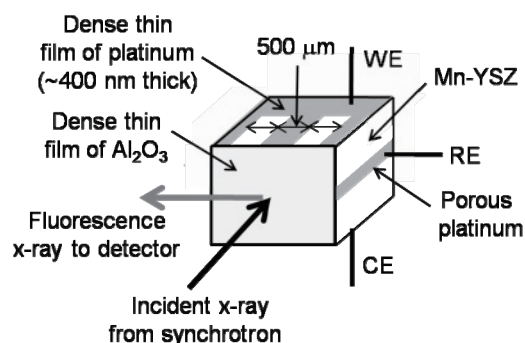


Fig.1. Schematic illustration of the electrochemical cell used for high temperature electrochemical *in situ* micro XAFS measurements.

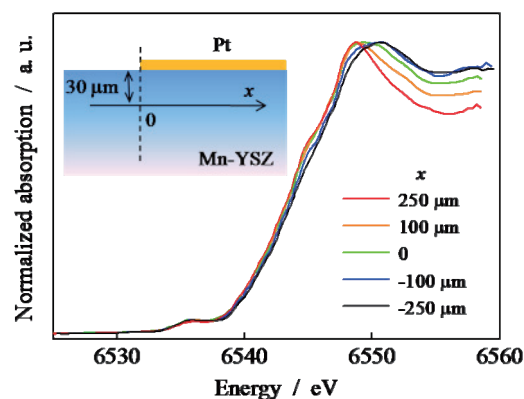


Fig.2. *In-situ* Mn K-edge XANES spectra observed at various horizontal positions in the Mn-YSZ electrolyte along the 30 μm depth from the surface when the cathodic voltage of -0.5 V was applied.

謝辞：本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 委託業務及び東北大学学際科学国際高等教育センタープログラム研究の結果得られたものである。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] K. Amezawa *et al.*, *Electrochem. Soc. Trans.*, vol. 13, p.161 (2008)