

***In-situ* XAFS 解析による SOFC 空気極材料の酸素拡散と局所構造の関係****Study of the relationship between oxygen diffusion and local structure for SOFC cathode materials by *in-situ* XAFS analysis**

伊藤孝憲<sup>a</sup>, 白崎紗央里<sup>a</sup>, 西田有希<sup>a</sup>, 大淵博宣<sup>b</sup>, 平山明香<sup>b</sup>, 本間徹生<sup>b</sup>

Takanori Itoh<sup>a</sup>, Saori Shirasaki<sup>a</sup>, Yuki Nishida<sup>a</sup>,  
Hironori Ofuchi<sup>b</sup>, Sayaka Hirayama<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>AGC セイミケミカル(株)エネルギー事業推進部

<sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター産業利用推進室

<sup>a</sup>Sustainable Energy Materials R & D Div. AGC SEIMICEMICAL CO., LTD.

<sup>b</sup>Industrial Application Division, JASRI

クエン酸塩法によって合成した固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 空気極材料である  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC)、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.3-\delta}$  (BSCF) 等 Co 系酸化物の 1000K の酸素雰囲気から還元雰囲気へ変化させた状況での B サイト (Co、Fe-K 吸収端) の X 線吸収測定を行った。LSC において Co-K 吸収端が低エネルギー側へシフトし、Co の価数が低下していることが確認された。BSCF において Co-K 吸収端は LSC と同様の傾向を示したが、Fe-K 吸収端は変化しなかった。これらの結果より酸素拡散は Co 価数変化が支配的であることが示唆される。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト、EXAFS、XANES、酸素拡散

**背景と研究目的：**

今後、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) が中温～低温作動域 (800℃以下) での高出力、高耐久を目指すにあたって、最大の課題は空気極材料の開発となる。ペロブスカイト型酸化物  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.3-\delta}$  (BSCF) は中低温の空気極材料として有望視されている。我々は、これまでに BSCF において中性子回折、ヨードメトリー法により酸素量が 2.3 程度であることを確認した。また X 線回折、中性子回折により、斜方晶、2 つの酸素サイトを有し占有率、等方原子変位パラメータが大きく違うことを確認している。また MEM 解析により、電荷密度が違い、イオン性結合、共有結合性が混在していることも確認している。[1]、[2]しかし、これら回折の実験は平均的な現象と捉えており、各元素の特徴を考察することは不可能である。また、酸素拡散を直接とらえる動的な測定方法ではない。本研究の目的は、酸素雰囲気から還元雰囲気に変えた際の酸素拡散している状況で、BSCF と、BSCF の母物質となる  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) をはじめとする Co 系空気極材料の B サイトの XAFS (EXAFS 領域まで) を測定し、酸素拡散と Co、Fe-K 吸収端変化、酸素配位数、結合長、等方原子変位パラメータとの関連を見出すことにある。最終的にはそれらの結果によって、今後の低温化空気極材料への設計指針とすることである。

## 実験：

LSC、BSCF、 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)をクエン酸塩法によって合成した。1000～1200℃、6時間で焼成した試料をジルコニアボールにて粉碎し測定試料とした。測定試料と所定量チッ化ホウ素を乳鉢で十分に混合し、直径10mmのペレットに成型した。測定はSPring-8、BL14B2にて行った。電気炉を用いて1000Kに保ち酸素雰囲気からHe雰囲気へと変化させ、その際のCo-K、Fe-K吸収端のX線吸収測定を行った。雰囲気を変化させる前から2分毎にX線吸収測定を連続して1時間行った。またセルから出てきたガスを質量分析によって確認した。

## 結果および考察：

図1にLSC、Co-K吸収端XANESスペクトルの酸素雰囲気から還元雰囲気への経時変化を示す。還元雰囲気にした際にCo-K吸収端は徐々に低エネルギー側に変化していることがわかる。これは酸素拡散がCo価数低下と関係していることが示唆される。図2にBSCFのCo、Fe-K吸収端XANESスペクトルを示す。Co-K吸収端はLSCと同様、低エネルギーに変化することが確認された。BSCFはLSCに比べてエネルギーシフトが大きいことがわかる。これはBSCFが1000KでLSCより酸素拡散しやすいことが考えられ、電気化学的測定結果と一致する。一方、Fe-K吸収端は経時変化しないことがわかった。これによってBSCFの酸素拡散はCo価数変化が支配的であると考えられる。図3にLSCFのCo、Fe-K吸収端XANESスペクトルを示す。Co、Fe-K吸収端は両方ともエネルギーシフトが確認されなかった。電気化学的測定では1000KにおいてLSCFも十分に酸素拡散することが確認されている。これらの差異は今回のX線吸収測定でチッ化ホウ素を試料に混ぜたことが原因と考えられる。しかし、EXAFS解析まで行うためには今回の材料において単独で1 $\mu\text{m}$ 以下の厚さであることが必要となる。今後、蛍光X線吸収法などの測定方法を検討すべきである。

## 今後の課題：

今回の結果を用いてEXAFS解析を行い、酸素拡散と酸素配位数、結合長、等方原子変位パラメータとの関連を見出す予定である。

## 参考文献：

- [1] Takanori Itoh, Yuuki Nishida, Aya Tomita, Yoshinori Fujie, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto, Keiichi Osaka, Ichiro Hirose and Naoki Igawa, "Determination of Crystal structure and Charge density of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33}$  by Rietveld refinement and MEM analysis" Solid State Communications Solid State Communications, **149** (2009) 41-44.
- [2] Takanori Itoh, Saori Shirasaki, Yoshinori Fujie, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto, Keiichi Osaka, Ichiro Hirose and Naoki Igawa, "Electron-oxygen ion mixed conduction mechanism for  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{MnO}_{3.00}$  and  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33}$  by the Rietveld refinement and the MEM analysis" Electrochemistry, **77** (2009) 161-168.

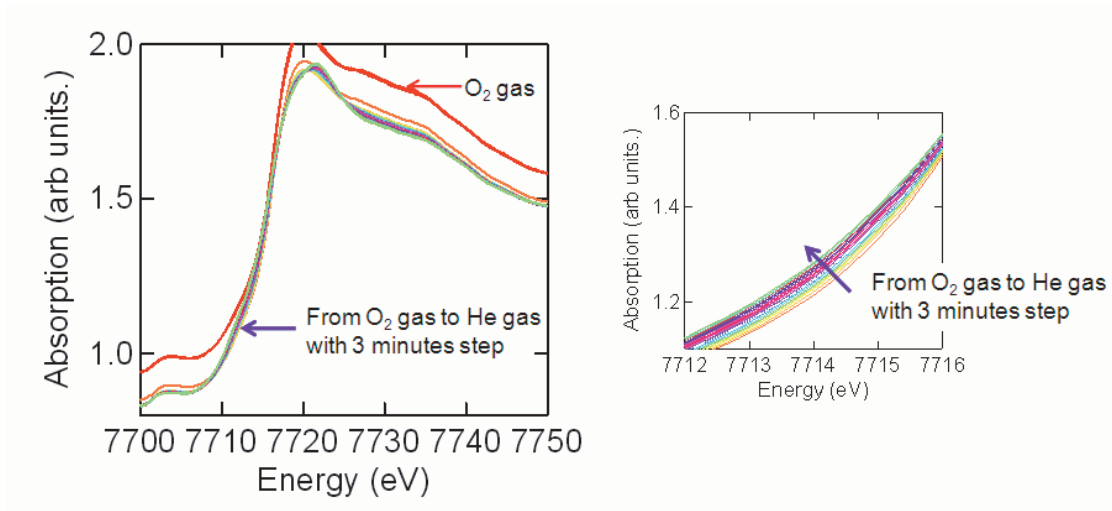


図1. LSC の Co-K 吸収端 XANES スペクトルの経時変化

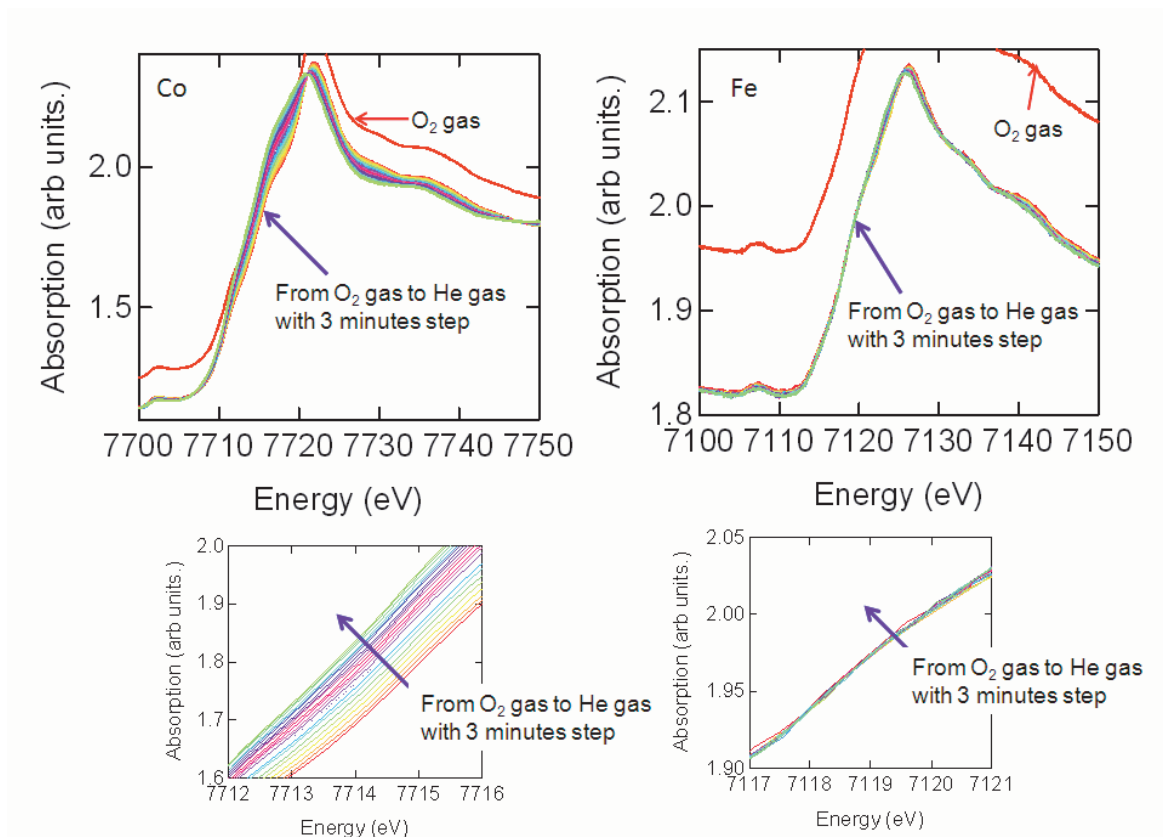


図2. BSCF の Co、Fe-K 吸収端 XANES スペクトルの経時変化

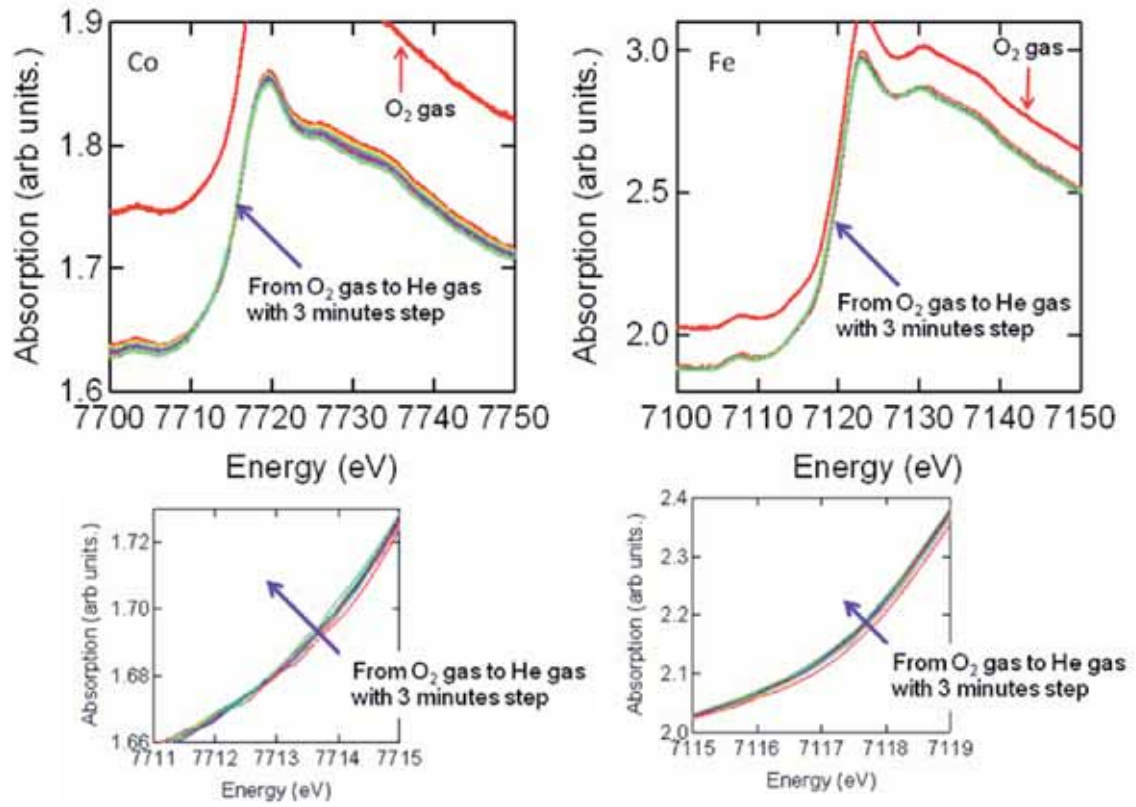


図3. LSCF の Co、Fe-K 吸収端 XANES スペクトルの経時変化