

## 転換電子収量法 XAFS による固体酸化物型燃料電池材料表面の 遷移金属の価数考察

### Study of the valence of transition metals on surface in solid state fuel cells cathode materials by the conversion electron yield X-ray absorption fine structure

伊藤 孝憲<sup>a</sup>, 平山 明香<sup>b</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Takanori Itoh<sup>a</sup>, Sayaka Hirayama<sup>b</sup>, Hironori Ofuchi<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup> AGC セイメケミカル(株)品質保証部, <sup>b</sup> (財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> Quality assurance Div., AGC Seimi chemical Co., Ltd.

<sup>b</sup> SPring-8, JASRI

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の空気極は触媒作用も必要であり、表面状態、遷移金属の価数が重要であることが知られている。しかし、SOFC 空気極材料の表面価数状態を考察した研究はほとんどない。本課題では水粉砕によって表面状態を変化させた試料を作製し、転換電子収量法 X線吸収スペクトルによって表面価数状態について調べた。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト型遷移金属酸化物、価数、X線吸収、転換電子収量法

#### 背景と研究目的：

SOFC の普及において大きな課題がいくつかあり、その内の1つはコストに関するものである。空気極材料において最も高コストなプロセスは有機溶剤を利用する粉砕プロセスであり、本プロセスで水を用いることができれば大幅なコストダウンが期待できる。しかし、粉砕溶媒に水を使うことによって、元素が溶出する材料も確認されている。(成果公開優先利用課題 2009B1003) そこで本課題では既にフィールドテストでも用いられている空気極材料(La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)(Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>)O<sub>3-δ</sub> (LSCF)を複数条件にて水粉砕を行い、透過 X線吸収スペクトル(透過 XAFS)、転換電子収量法 X線吸収スペクトル(CEY)を測定することで、バルク内と粒子表面の価数を評価し、元素溶出について考察、SOFC 性能への影響を調べた。

#### 実験：

LSCF をクエン酸塩法によって合成した。1473 K、6 時間で焼成した後、直径 5mm のジルコニアボール、溶媒に水を用いて粉砕を行った。粉砕時間は 0.5、1、6、12、24、48 時間とした。粉砕溶媒をろ過し、ICP 発光分光分析により溶出元素を調べた。粉砕後 60°C で乾燥した試料を用いて X線吸収測定を BL14B2 にて行った。透過 XAFS は適量のチッ化ホウ素を混合し、ペレットとして、転換電子収量(CEY)-XAFS は試料をカーボンテープ上に適量付着させ測定を行った。解析には IFFEFIT の Athena を用いた。Co, Fe の吸収端エネルギー( $E_0$ )は Co 箔によって校正した。Co, Fe の動径分布は  $k=2\sim 12$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )をフーリエ変換することで求めた[1, 2]。

#### 結果および考察：

図 1 に LSCF の透過 XAFS、CEY によって測定した Co, Fe K-edge を示す。CEY においては両元素とも高精度な測定ができなかった。今後、測定方法に関して検討する必要があると考えられる。透過 XAFS、CEY について粉砕時間によって大きく変化することはなかった。しかし、 $E_0$  を詳細に調べると Co と Fe で違いがあることがわかる。図 2 に Co, Fe の  $E_0$  と粉砕時間の関係を示す。

Co は組成も少なく、 $E_0$  のばらつきが大きいですが、粉砕時間によって  $E_0$  が変化しないと考えられる。一方、Fe は透過 XAFS、CEY とも粉砕時間とともに  $E_0$  が低エネルギー側にシフトしていることが分かる。これらは粉砕によってバルク、表面の Fe の価数が低下していることが示唆される。また、透過 XAFS より CEY の  $E_0$  の方が低いエネルギーを示していることから、表面の価数の方が低いと考えられる。図 3(a)に Co K-edge の透過 XAFS、(b)に Fe K-edge の透過 XAFS、(c)に Fe K-edge の CEY、それぞれの広域 X 線微細構造(EXAFS)のフーリエ変換を示す (Co K-edge はデータのばらつきの関係で一部のみを示している)。Co K-edge の動径分布では Co-O ピーク(約 1.4 Å)が粉砕時間に依存しないが Fe K-edge では透過 XAFS、CEY とも小さくなっており、粉砕によって酸素の配位数が低下していると考えられる。ICP によって Sr が数 100ppm、0.5 時間以上の粉砕で水に溶解することが分かっている。材料中の Sr が溶出することで、電荷中性の原理より、材料中の遷移金属の価数は低下しなければならない。本結果から特に表面付近の Fe の価数が下がっていることから、Fe 近傍の Sr が溶出している可能性が考えられる。また、Fe の価数が低下することで電気特性が低下することが懸念される。

#### 今後の課題：

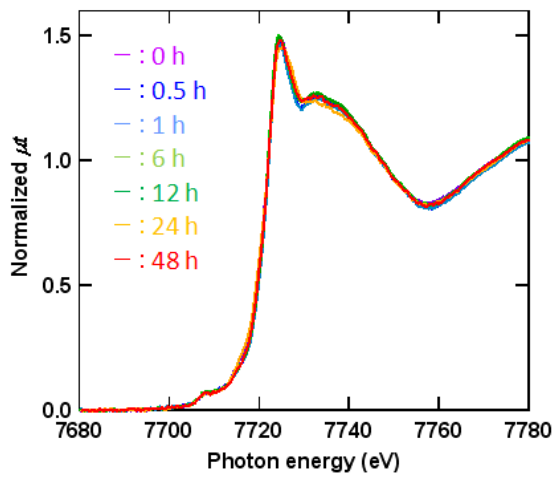
今後は本材料の電気特性を評価することで、バルク、表面の価数との関係を見出す。

#### 謝辞：

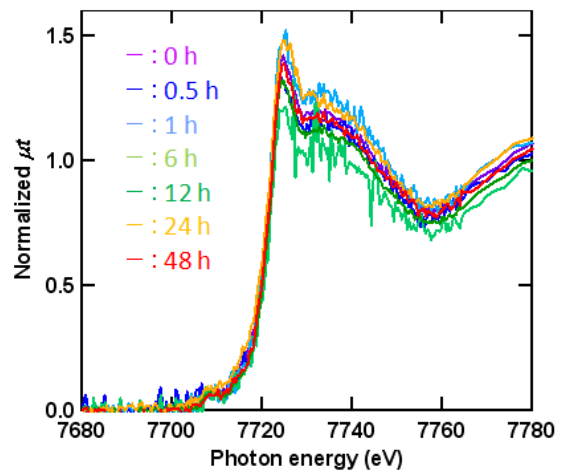
本研究は NEDO が行っているプロジェクト「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」の一環として実施されたものです。関係各位のご指導、ご協力に深く感謝いたします。

#### 参考文献：

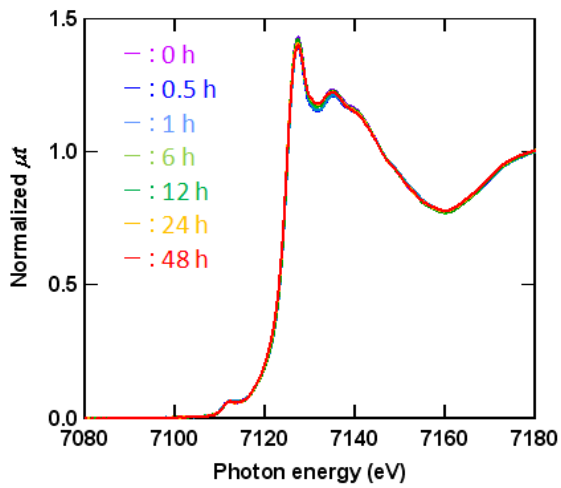
- [1] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 537.
- [2] M. Newville, J. Synchrotron Rad. 8 (2001) 322.



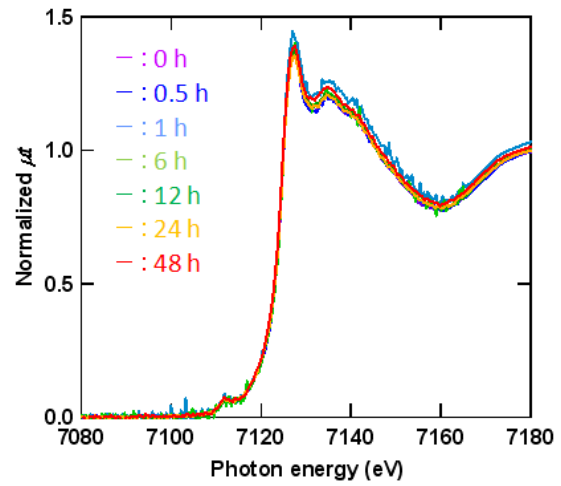
(a) Co *K*-edge (透過 XAFS)



(b) Co *K*-edge (CEY-XAFS)



(a) Fe *K*-edge (透過 XAFS)



(b) Fe *K*-edge (CEY-XAFS)

図 1. 透過 XAFS、CEY-XAFS による Co, Fe *K*-edge スペクトル

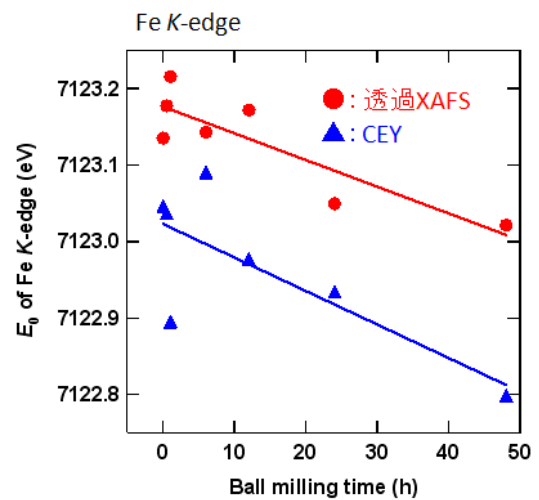
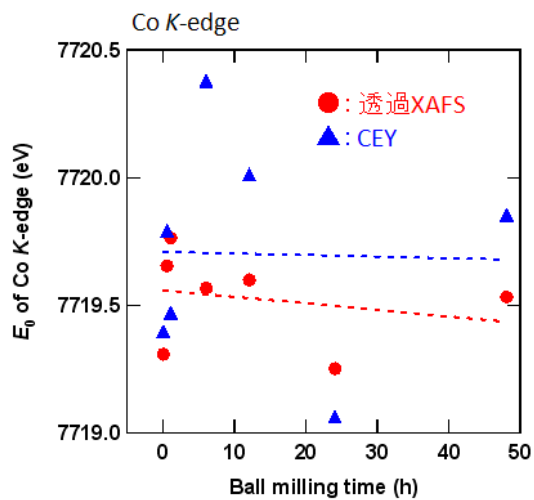
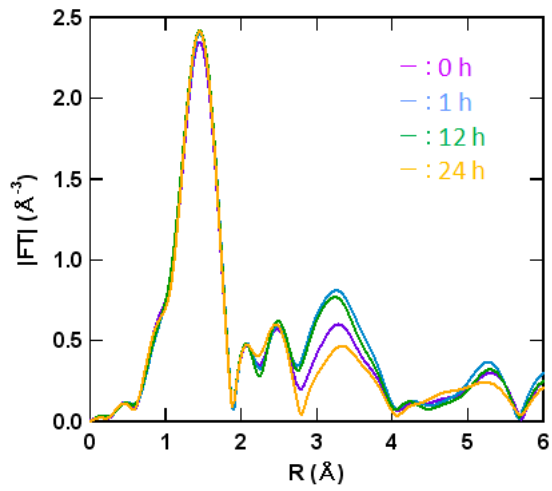
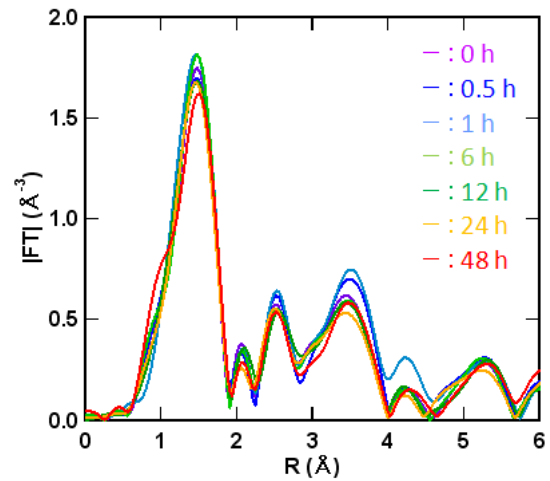
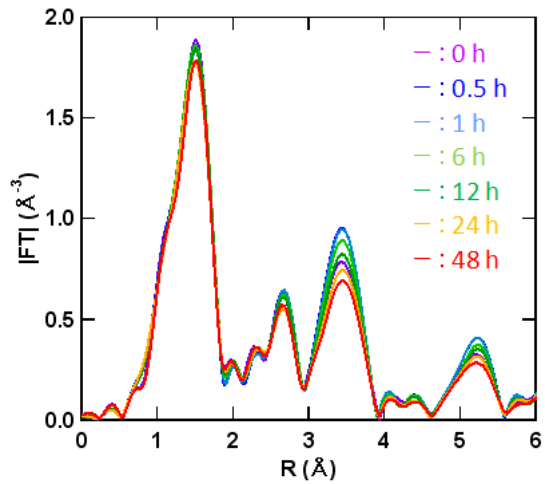


図 2. 水粉砕時間と Co, Fe *K*-edge エネルギーの関係



(a) 透過 XAFS の Co *K*-edge における動径分布



(b) 透過 XAFS の Fe *K*-edge における動径分布 (c) CEY-XAFS の Fe *K*-edge における動径分布

図 3. Co, Fe *K*-edge における動径分布