

in situ XAFS を用いた酸化物中の遷移金属価数のダイナミクス Dynamics of transition metal valence states in perovskite oxide using *in situ* XAFS

伊藤孝憲

AGC セイメケミカル株式会社 CSR 室品質保証 G

エネルギー問題の解決策として、固体酸化物形燃料電池(SOFC)が期待されている。SOFC は作動温度が高いためコージェネレーションシステムとして利用可能である。また、電極に高価な貴金属触媒を用いる必要がない。しかし、SOFC が普及するためには、10 万時間使用可能な耐久性との大きな課題がある。この耐久性は作動温度の低温化で向上すると考えられている。また、現状の作動温度は低くても 800°C 程度であり、SOFC の部材は全てセラミックスで高コストになっている。作動温度が 600°C 以下となれば、一部に合金を使うことも可能となり、コストを下げることもできる。そのために 600°C 程度で SOFC の性能が確保できる材料設計が必要となる。特に酸素分子をイオン化させる空気極材料がボトルネックになることが分かっている。そのような空気極材料設計を行うためには、材料中の酸素挙動の把握が必須になる。

空気極材料はペロブスカイト遷移金属酸化物 $ABO_{3-\delta}$ で B サイトが遷移金属であり、B サイトの元素によって導電率、収縮率などの性能が大きく変化する。また複数の遷移金属を B サイトに用いることで物性、安定性の性能バランスを保つことが可能となる。[1, 2]しかし、1 つの材料中の複数元素の情報を得る方法はあまり多くない。

X 線吸収(XAFS)の魅力の一つは元素選択性にあり、X 線吸収端近傍構造(XANES)によって価数を議論することが可能となる。筆者も *in situ* XAFS を用いて高温での酸化、還元雰囲気での複数遷移金属価数を報告している。[3]しかし、空気極材料の酸化還元過程において複数の遷移金属酸化物の価数の動的な変化を報告した例はほとんどない。

本研究では中低温作動型空気極材料として期待されている $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ (BSCF)を対象とした。[4] Co、Fe に関する酸素イオンの拡散挙動を調べるために高温において真空中から酸素雰囲気に変化させた際の Co、Fe K-edge の white line と Pre-edge での経時変化測定を PF、BL-9B ビームラインにて行った。各吸収の経時変化は 2 項の指数的減衰関数で示され、緩和時間(τ)の短い項は温度依存性がなく、酸素をセルに導入することに関係すると考えられる。 τ の長い項は温度依存性があり、酸素雰囲気にした際に BSCF が酸化された過程を示していると考えられる。この τ から酸素イオン拡散係数(D)を求めると、763 K では、全て同様の値となるが、803 K では Fe K-edge white line から求めた D が大きくなることが分かった。またアレニウスの式から活性化エネルギー(E_a)を求めると、Co K-edge white line、Pre-edge、Fe Pre-edge に関する E_a は 1.8~2.0 eV と同様な値となるが、Fe K-edge white line に関する E_a は 2.3 eV と大きな値となった。これらの結果より Co と Fe の周りの酸素イオンの挙動が違うことが分かった。

参考文献

- [1] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Peederson, W. J. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2722.
- [2] E. Bucher, W. Sitte, G. B. Caraman, V. A. Cherepanov, T. V. Aksenova, M. V. Ananyev, *Solid State Ionics* **177** (2006) 3109.
- [3] T. Itoh and M. Nakayama, *J. Solid State Chem.* **192** (2012) 38.
- [4] Z. Shao and S. M. Haile, *Nature* **431** (2004) 170.