



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2011I002

研究責任者： 伊藤孝憲、AGC セイミケミカル株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C

利用期間： 2011年10月～2012年9月

in situ XAFS によるペロブスカイト中の 複数遷移金属価数の物性への影響 Dependence of Transition metal valences in perovskite to Solid State Properties by in situ XAFS

伊藤 孝憲¹、西野 希美¹、西野 潤一²、仁谷 浩明²
Takanori Itoh¹, Nozomi Nishino¹, Junuchi Nishino², Hiroaki Nitani²

¹AGC セイミケミカル株式会社、²高エネルギー加速器研究機構
¹AGC SEIMI Chemical Co., LTD., ²KEK

アブストラクト： 固体酸化物型燃料電池(SOFC)の低温作動型空気極材料として期待されるペロブスカイト酸化物($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$) $\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)の Co, Fe に関係する酸素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 での吸収の経時変化の測定を行った。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 と大きな値となることが分かった。

The changes of white line and Pre-edge of Co and Fe K-edge in ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$) $\text{O}_{2.3-\delta}$ (BSCF) perovskite oxide, promised for low temperature operating Solid State Fuel Cell (SOFC) cathode material, was observed for the oxygen diffusion related to Co and Fe by using in situ XAFS during oxidation of BSCF. The temporal changes of absorption were fitted by the exponential decay function with two terms. The relaxation time (τ) with short time, related to induce oxygen gas to cell, is independent of temperature. The τ with long time, related to the oxygen diffusion during oxidation of BSCF, is dependent on temperature. The oxygen diffusion coefficients were calculated from the τ . At 763 K, D showed the same degree of value of each absorption. On the hand, at 803 K, D related to Fe K-edge white line is higher than other absorption. The activation energy (E_a) was calculated from Arrhenius equation of D . Values of E_a related to Co K-edge white line, Co Pre-edge, and Fe Pre-edge were 1.8 ~ 2.0 eV. The value related to Fe K-edge white line, however, is higher than other absorption, and about 2.3 eV.

キーワード： 酸素拡散、ペロブスカイト酸化物、in situ XAFS、Co K-edge、Fe K-edge

1. はじめに：

近年、エネルギーの解決策として、効率が高い固体酸化物型燃料電池(SOFC)が期待されている。SOFCは作動温度が高いために電機以外に排熱も利用し、コージェネレーションシステムをすることで更に効率を上げることが可能である。また、高温であるために電極に高価な貴金属触媒を用いる必要がなく、燃料としても水素はも

ろん、都市ガスなどの hidroカーボン系燃料の利用も可能である。このような点からSOFCは将来の分散型エネルギー源として非常に注目されている。

このような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大きく向上すると考えられている。現状の低くても作動温度は

800°C程度であり、SOFCの部材は全てセラミックスとなっており、材料費、加工費の点から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が可能となる。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予想されている。そのような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 $ABO_{3-\delta}$ であり、Bサイトが遷移金属となり、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性能バランスを保つことが可能となる。[1, 2]

X線吸収(XAFS)の最大の魅力は元素選択性にある。また、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。ペロブスカイト遷移金属酸化物を対象にXAFSによって複数の遷移金属酸化物の価数を議論した研究は既に多くある。我々も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ない。

本課題では低温作動型空気極材料($Ba_{0.5}Sr_{0.5}$)($Co_{0.8}Fe_{0.2}$) $O_{3-\delta}$ (BSCF)を対象に、高温 (460~500°C) にて還元雰囲気から酸化雰囲気に変化した時のCo、FeのXANESの時間変化を観察し、Co、Feの元素毎の酸素拡散との関係について考察し、得られた結果をもとに低温作動化に適した材料設計の指針を得ることにある。

2. 実験:

測定試料はクエン酸法によって合成したBSCFを用いた。[4]10mmφ、厚さ1mmの圧粉体を1000°C、6時間、空气中で焼結し、セラテックジャパン社にて厚さ20μmにまで研磨した。測定は測定試料を高温セルに設置し、所定の温度に設定する。真空ポンプによってセル内を真空にし、真空ポンプ側のバルブを閉め、酸素が充填してあるシリンダー側のバルブを開ける。この一連の過程でのXANES、吸収の変化を測定する。(図1) まず、どのエネルギーで吸収変化を観察するかを検討するためにCo、Fe K-edgeにてQXAFSを測定し、各Pre-edgeとWhite lineのエネルギーを決め、各エネルギーでモノクロメーターを固定し、真空から酸素を導入する過程で測定を行う。測定したエネルギーを表1に示す。測定はイオンチャンバーを用いて10msでデータを取得する。

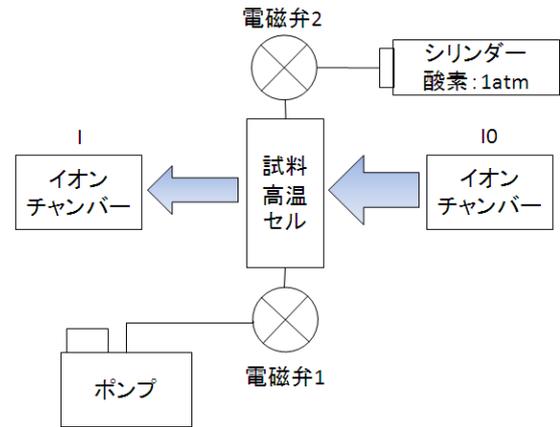


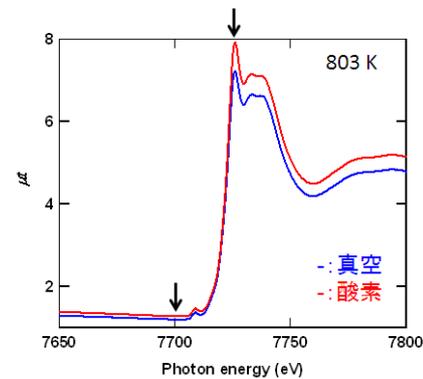
Fig. 1 Measurement equipment

Table 1 Measurement energy

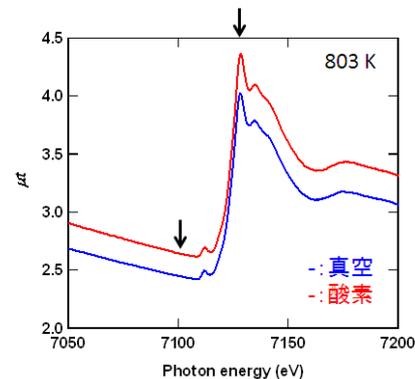
	Photon energy (eV)
Co K-edge white line	7726
Co Pre-edge	7700
Fe K-edge white line	7128
Fe Pre-edge	7100

3. 結果および考察:

図1にCo、Fe K-edgeのXANESスペクトル(μ)を示す。真空から酸素に変わった場合、 μ はセル内が酸素に満たされることで高くなっている



(a) Co K-edge

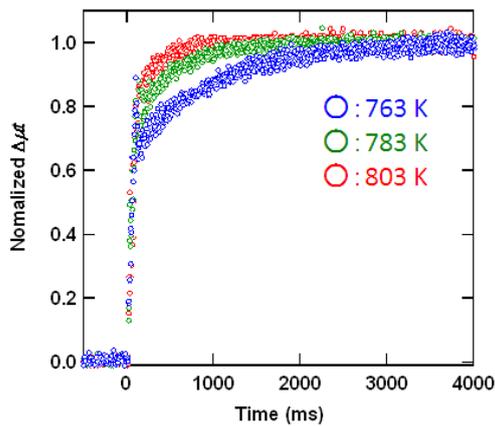


(b) Fe K-edge

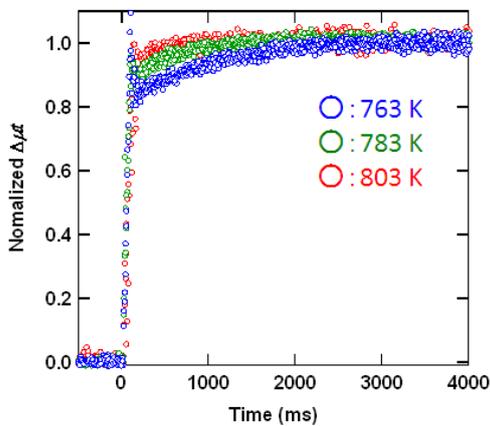
Fig. 2 XANES spectra

ことが分かる。更に吸収端エネルギー(E_a)以上では酸素の置換による吸収以上が確認され Co、Fe の関与が示唆される。図 1 中の矢印のエネルギー (表 1) でモノクロメーターを固定し、真空から酸素に変化させた際の μt の経時変化を測定した。測定は再現性を確認するために 2 回行った。

図 2 に Co、Fe K-edge white line の μt の経時変化を示す。



(a) Co K-edge white line



(b) Fe K-edge white line

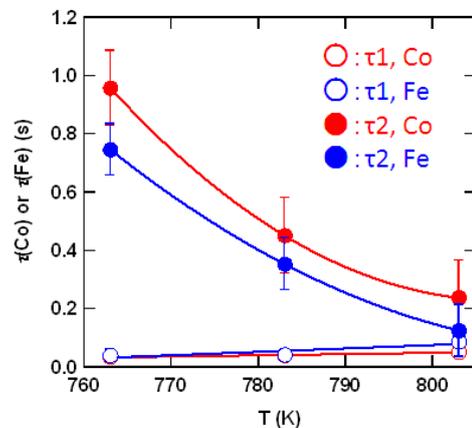
Fig. 3 Plots of the normalized $\Delta\mu t$ as a function of time during oxidation of BSCF at high temperature.

吸収の変化($\Delta\mu t$)は 1 に規格化し解析を行った。室温での真空から酸素導入の検討でセル内のガス置換が 50~100ms かかることを確認した。また、ガス導入時に吸収が大きくなるのは、室温のガスを高温セルに導入する際にガス膨張を起し、 μt に影響を与えると考えられる。この影響による $\Delta\mu t$ が大きくなる部分(70~220ms)を除いて指数減衰関数による Fitting を行い、動的挙動を議論した。第 1 項のみを含む指数減衰関数で Fitting を行ったところ、残差が大きく Fit してい

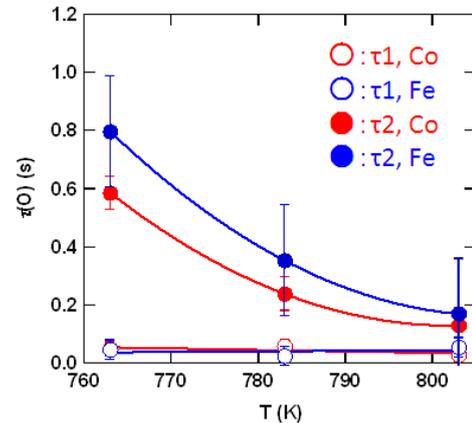
ないことが分かった。そこで次式のような第 2 項を含む指数減衰関数によって Fitting を行ったところ Fit することが確認できた。

$$\Delta\mu t = \Delta\mu t_1 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

短い緩和時間(τ_1)は 20~40ms で温度依存性を示さなかった。よって τ_1 はセルへの酸素導入時の置換時間と関係していると考えられる。一方、 τ_2 は 0.1~1s となり、温度の上昇と共に小さな値となる。これらの結果を図 4 に示す。エラーバーは同条件 n2 のデータ差の 3 温度での平均値とした。



(a) Co and Fe K-edge white line



(b) Co and Fe Pre-edge

Fig. 4 Temperature dependence of the relaxation time.

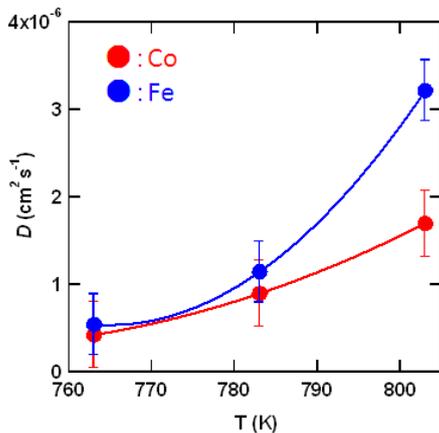
τ_2 の温度依存性から酸素拡散に関係していることが示唆される。White line での τ_2 は、Co に関係する方が大きい。また、Pre-edge では Fe に関係する方が大きい。エラーバーが大きいため比較を議論するのは困難であると考えられる。次に以下の無限平板の緩和時間と拡散係数

(D)の関係から D を求めた。

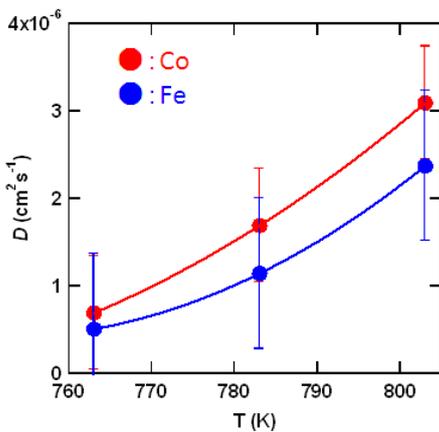
$$D = \frac{h^2}{\pi^2 \tau}$$

h : 試料の厚さ(20 μm)

τ : 緩和時間(τ_2)



(a) Co and Fe K-edge white line

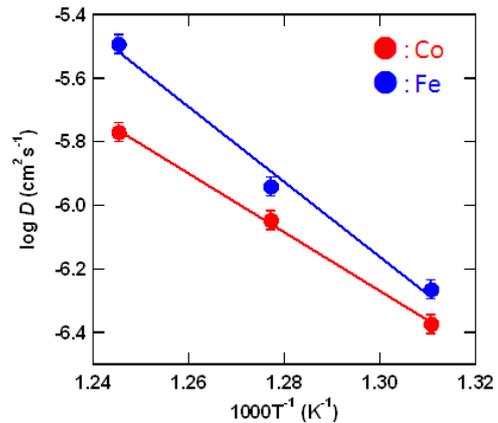


(b) Co and Fe Pre-edge

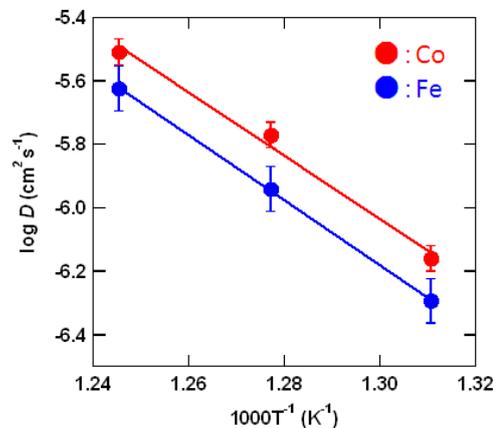
Fig. 5 Temperature dependence of the oxygen diffusion coefficient.

D の温度依存性を図 5 に示す。今回の方法で求めた D は熱天秤、導電率測定で同程度の値となり、 D の求め方として妥当であると考えられる。[5] 763 K においては、 D は元素、測定エネルギーによってあまり変化は見られないが、803 K では差が大きくなる。特に Fe K-edge white line に関する D は他に温度依存性が高いことが分かる。 D の活性化エネルギーを考察するために D のアレーニウスプロットを取った。その結果を図 6、表 2 に示す。 D の活性化エネルギー(E_a)

は約 2 eV となり、熱天秤、導電率測定で報告されている約 2 倍の値となっている。[6] この差は今後、測定原理等からも考察していく必要がある。また、Fe K-edge white line に関する D の E_a は 2.3 eV となり他の値より大きくなっている。酸素が BSCF 内を拡散し、Fe の電荷と変わる反応を考えた場合、その E_a が大きいことが予想されるが、今後第一原理計算等を用いて考察する予定である。



(a) Co and Fe K-edge white line



(b) Co and Fe Pre-edge

Fig. 6 Arrhenius plots of D calculated from τ .

Table 2 Activation energy of D	
	Activation energy (eV)
Co K-edge white line	1.83
Co Pre-edge	1.98
Fe K-edge white line	2.34
Fe Pre-edge	2.03

4. まとめ：

本課題において世界で初めて単一物質の自立膜を用いて、1 材料中の複数元素に関する D を検討することに成功した。BSCF 中では、絶対値としては Fe に関する D の方が Co よりも大きい、 E_a は Fe の方が大きく、低温においては Fe に関する D が影響することが考えられる。

今後の課題：

本課題では変化を観察しやすいために XANES スペクトルの一番変化が大きい White line のエネルギーで測定を行った。しかし、White line での吸収の変化が構造的、物理的にどのような意味があるか明確になっていない。今後は第一原理計算(Wien2k, FEFF 等)を用いて、Co, Fe K-edge white line の構造的、物理的考察を行う。

また、今回の高温実験に関して、設定温度を 1073K としたが、SPring-8 の温度変化させた XANES から温度を換算すると 803K となった。自立膜試料が 20~50 μm と薄く、セルと接触部分もほとんどないため、また実験者の熱電対等の設置ミスによって約 200K の温度差が生じてしまった。今後は温度を確認するために薄膜に熱電対を付け検温する等を行いたい。

謝辞：

本課題は PF、XAFS グループスタッフの技術支援、アドヴァイス等によって実施できました。ここに感謝の意を表します。

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, S. Shirasaki, H. Ofuchi, S. Hirayama, T. Honma, M. Nakayama, Solid State Commun. 152 (2012) 278.
- [4] T. Itoh, S. Shirasaki, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, H. Ofuchi, S. Hirayama, T. Honma, I. Hirose, J. Alloys Compd. 491 (2010) 527535.
- [5] S. Kim, Y.L. Yang, A.J. Jacobson, B. Abeles, Solid State Ionics 106 (1998) 189.
- [6] B. Wei, Z. L'u, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin, W. Su, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 2827.

成果発表状況：

早急に課題対応し、1 年以内に特許出願、学会発表、論文発表を行う予定。