XAFS を用いた固体酸化物形燃料電池の電極反応解析

雨 澤 浩 史

東北大学多元物質科学研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1

(2015 年 11 月 23 日受付; 2015 年 12 月 11 日掲載決定)

Analysis of Electrode Reaction in Solid Oxide Fuel Cells by Using XAFS

Koji AMEZAWA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received November 23, 2015 ; Accepted December 11, 2015)

Solid oxide fuel cell (SOFC), which is one type of fuel cells having a potential of high energy conversion efficiency, has been commercialized, for instance since 2011 in Japan. For further wide-spread commercialization of SOFC, improvements of the cell performance are highly required. Since electrode performance often limits the cell performance, it is important to improve the electrode kinetics based on the knowledge of physical/chemical states of the electrodes. However, SOFC operates at high temperature under specific atmospheric condition. Thus it is not so easy to directly observe the states of the electrodes under operation. In this paper, our experimental trials of direct observation of SOFC electrodes by means of X-ray absorption fine structure (XAFS) are reviewed.

KEYWORDS : solid oxide fuel cell, electrode, XAFS, hard X-ray, soft X-ray

1. は じ め に

燃料電池は、燃料のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができるため、高効率のエネルギー変換デバイスとして期待されている。燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて作動温度の異なるいくつかのタイプがある。現在、最も広く普及しているのは、プロトン導電性の固体高分子膜を用いる固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) である。一方、安定化ジルコニア (たとえば、 $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$, 8YSZ) に代表される酸化物イオン導電体など、イオン伝導性セラミックスを電解質に用いる固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) も、次世代燃料電池として注目されている。SOFC は、その高い作動温度 (700-1000℃) ゆえに、燃料電池の中でもエネルギー変換効率が高く、また、多様な燃料が使用可能である、高品位な排熱利用ができる、など、優れ

た特徴を有している。

我が国では 2011 年より既に SOFC の販売が開始されているが、今後 SOFC を本格的に普及させていくためには、現状よりもさらなる高性能化、高効率化、高信頼性化、長寿命化、低コスト化を図る必要がある。これらを達成するために解決すべき課題には様々なものが考えられるが、なかでも、電池特性を左右する電極、特に酸素ガスの電気化学還元反応を伴う空気極の性能向上は、最も大きな課題の一つといえよう。

SOFC の空気極には、一般的に、 $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$ や $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ に代表される酸化物イオン-電子混合導電性材料が用いられる。この場合、電極反応は、電極 (イオン-電子混合導電体)/ガス (反応ガス, 生成ガス) から構成される二相界面において進行する。実際の SOFC 電極としては、反応が起こる表面を増やし、かつ、反応ガスあるいは生成ガスが内部を容易に拡散し得るよう、電極材料 (もしくは電極材料と電解質材料のコンポジット) を多孔体にして用いるのが一般的である。したがって、高性能電極を開発するためには、二相界面

における電極反応過程（ガス拡散，ガスの吸着・解離，イオン拡散，電荷移動など）や反応サイトおよび反応量の分布を理解した上で，トータルの電極反応を円滑に進行させ得るよう，電極材料・構造を選択・設計することが重要である。

SOFC における電極反応を調べる際，最も多用されるのは直流分極や交流インピーダンスといった電気化学的手法である。これらの手法は，電極反応に関する有益な情報を多く与えてくれるが，得られる信号は電圧印可に伴う電流信号あるいは逆に限られるため，これらのみから電極や電解質の物理/化学状態を直接知るのは困難である。電極や電解質の状態を直接評価するには，電気化学的手法と分光学的手法の併用が有効である。このような考えのもと，筆者等の研究グループでは，SOFC の電極や電解質の状態を，実際のデバイス作動環境下，もしくはそれに近い環境下において評価することのできる「高温・雰囲気制御・電気化学オペランド分光測定法」の開発を行ってきた。特に，高輝度，高指向性の X 線を得ることのできる大型放射光施設を利用することで，新たなオペランド分光測定技術の確立に努めてきた。本稿では，X 線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure, XAFS）測定を用いて我々が取り組んでいる，SOFC 電極の反応解析の研究の数例を紹介する。

2. SOFC 空気極の硬 X 線 XAFS 測定

2.1 硬 X 線オペランド XAFS 測定

X 線は 0.01-0.1 nm 程度の波長をもつ電磁波であり，一般に物質との相互作用は小さい。しかし，含まれる元素の内殻電子を非占有軌道以上に励起するに十分なエネルギーをもった X 線を物質に入射すると，入射 X 線の一部が物質に吸収される。吸収が生じる X 線エネルギーは，含まれる元素の種類，化学状態，構造・配位状態などに依存する。本稿で紹介する研究に用いられる XAFS 測定は，この X 線吸収現象を観測することにより，物質の電子構造や局所構造を分析評価する手法である。XAFS 測定は，特定の元素に関する情報が選択的に，かつ比較的高感度で得られる，原理的には非破壊・非接触の分析手法である。特に，比較的エネルギーの高い X 線（約 4 keV 以上，硬 X 線）は，物質に対する透過能が高いため，軽元素で構成される物質（ガス，溶媒，有機・高分子材料など）を容易に透過する。さらに，硬 X 線を用いた各種測定は，温度や雰囲気に対する制約も少なく，極低温から高温，高真空から高圧条件まで対応可能である。そのため，硬 X 線を用いた XAFS 測定は，特殊環境下で作動するデバイスのオペランド分析に広く用いられている¹⁾。

Fig. 1. (color online). Equipment for high-temperature electrochemical operando XAFS measurements: (a) three terminal electrochemical cell and (b) sample holder.

しかし，本稿で対象とする固体酸化物形燃料電池は，高温（700-1000℃ 程度），制御ガス雰囲気（ O_2 ， H_2 ， H_2O 分圧など），通電といった非常に特殊な条件下で作動する。そのため，前述のような特徴をもつ硬 X 線 XAFS 測定ですら，オペランド測定への適用例はほとんどなかった。このような状況に対し，筆者等は，Fig. 1 に示す高温電気化学 XAFS 測定用試料ホルダーを開発した²⁾。このホルダーでは，先端に 3 電極式の固体電気化学セルを搭載でき，このセル周囲にカンタル線ヒーターを配置することで，セル温度を 1000℃ まで昇温できるようにした。電極リード線，熱電対，ヒーター線は，試料ホルダー後部から取り出せる構造とした。セル周囲の雰囲気（ガス分圧）は，X 線入・出射用のカプトン膜製窓を配した筒で試料ホルダーを覆い，ホルダー内に任意のガスを一定流量でフローすることにより，調整可能とした。X 線吸収量の測定は蛍光収量法により行った。次節では，この装置を用いてオペランド計測された薄膜モデル SOFC 空気極の結果を紹介する。

2.2 薄膜モデル空気極を用いた電極反応解析

本節では，SOFC 空気極を模擬した緻密薄膜電極のオペランド XAFS 測定を通し，電極反応メカニズムについて検討した例を紹介する^{2,3)}。電解質（ Y_2O_3 ）_{0.08}（ ZrO_2 ）_{0.92}（8YSZ）上に作製した $La_2NiO_{4+\delta}$ （LNO）薄膜（150 nm 厚）電極を用いて得られた Ni K

Fig. 2. Ni K-edge XAFS spectra of the $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dense thin film electrode on the $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ electrolyte at 700°C (a) under open circuit and $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ –1 bar, and (b) under cathodic bias of -210 – $+155$ mV and $p(\text{O}_2) = 10^{-2}$ bar.

端 XAFS スペクトルを **Fig. 2** に示す。この実験は SPring-8 の BL01B1 において行われた。Fig. 2 (a) は、温度： 700°C の開回路状態において、雰囲気中の $p(\text{O}_2)$ を変化させた際に得られたスペクトルである。この図に示されるとおり、Ni K 吸収端は、雰囲気中の $p(\text{O}_2)$ の増加に伴い、わずかではあるが、高エネルギー側にシフトした。LNO は、格子間酸素生成による顕著な酸素不定比性を示すことが知られており、この過剰酸素により酸化物イオン伝導が発現する。過剰酸素量 δ は、材料が曝される酸素ポテンシャル（酸素分圧 $p(\text{O}_2)$ ）に応じて増減する。Fig. 2 (a) で観測された吸収端エネルギーの変化は、 $p(\text{O}_2)$ 変化により、LNO 中の酸素不定比量が増加し、それに伴って Ni イオンの形式価数が増加したことを反映していると解釈される。本実験での $p(\text{O}_2)$ 変化 (1 – 10^{-4} bar) に対し、LNO における酸素不定比量 δ の変化は多くても 0.05 程度、Ni イオンの形式価数変化にすると 0.1 程度と見積もられる。Fig. 2 (a) の結果は、この程度のわずかなカチオン価数の変化であっても

Fig. 3. Relation between effective oxygen pressure and energy shift of Ni K-edge XAFS spectra of the $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dense thin film electrode at 700°C .

XAFS 測定により検出できることを示している。

Fig. 2 (b) に、温度： 700°C 、 $p(\text{O}_2) : 10^{-2}$ bar に保ちながら、LNO 緻密薄膜電極に通電した際に測定された Ni K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。温度、 $p(\text{O}_2)$ が一定であるにもかかわらず、吸収端エネルギーは、カソード分極（マイナスの電圧を印加）させると低エネルギー側に、アノード分極（プラスの電圧を印加）させると高エネルギー側にシフトした。この結果は、電圧の印加により、電極中の酸素の不定比量、カチオンの形式価数が変化すること、言い換えると、電極が曝される酸素ポテンシャルが変化することを示している。

Fig. 2 (a), (b) のスペクトルで観測された吸収端エネルギーのシフト量を **Fig. 3** に示す。この図では、 10^{-2} bar、開回路時のスペクトルにおける吸収端エネルギーを基準とした。また、電圧印加時の実効酸素分圧 $p^{\text{eff}}(\text{O}_2)$ （酸素ポテンシャル $\mu_0 = 1/2 \ln p^{\text{eff}}(\text{O}_2)$ ）は、電極に加えられた過電圧 $\Delta\eta$ （電極に加えられた電圧から、電解質抵抗などオーミック抵抗による電圧ロスを差し引いた量）と気相の酸素分圧 $p(\text{O}_2)$ により、次式に従って求めた。

$$p^{\text{eff}}(\text{O}_2) = p(\text{O}_2) \exp(4F\Delta\eta/RT) \quad (1)$$

なお、 F 、 R はそれぞれ、ファラデー定数、ガス定数である。Fig. 3 より、電圧印可時の吸収端シフト量は、開回路時のそれとよく一致することがわかった。この結果は、電圧印可に伴う実効酸素分圧変化は、(1) 式で表されると解釈できることを示している。今回測定に使用した LNO 薄膜の厚さは、硬 X 線が十分に透過できる 150 nm であることから、分極に伴う実効酸素分圧変化は、膜厚方向に平均した電極状態を観測していることになる。すなわち、Fig. 3 の結果は、通電時の電極近傍での

Fig. 4. Schematic illustration of electrochemical oxygen reduction reaction and oxygen chemical potential distribution at an SOFC mixed-conducting cathode.

酸素ポテンシャル変化の様子が電極表面で生じており、電極の内部では酸素ポテンシャルがほぼ一定と見做せることを示している。SOFC 空気極における酸素の電気化学還元反応は、トータルでは、

と記述することができるが、より詳細にみると、Fig. 4 に示されるとおり、酸素ガスの拡散、酸素ガスの電極表面への吸着・解離（表面反応）、電極内部あるいは表面での酸素イオンの拡散、電極/電解質界面での電荷移動など、いくつかの素過程からなると考えられている。電圧印可に伴う酸素ポテンシャル変化が電極表面で生じているということは、8YSZ 上の LNO 薄膜電極における酸素の電気化学還元反応が表面反応律速であることを表している。このように、オペランド XAFS 測定を用いることにより、従来の手法では評価が困難であった電池作動時の SOFC 材料の化学状態を直接明らかにすることができ、これにより電極反応メカニズムに関する情報を得ることが可能となる。

2.3 さらに高度な硬 X 線オペランド XAFS 測定

諸言で述べたとおり、実際の SOFC では、一般に、電極材料の微粒子を多孔体にした多孔体電極が用いられる。2.2 節の測定で用いた薄膜モデル電極では、電極反応が進行する二相界面は電極薄膜表面に限定され、また反応量も部位に依らず一様と見做することができる。一方、実際の多孔体電極では、二相界面は 3 次元的に広がって存在する。しかも、すべての二相界面において電気化学反応が一様に起こるわけではない。そのため、電極反応サイトの分布ならびに個々のサイトにおける反応量を知ること、高性能電極を開発する上では重要である。このような SOFC 電極における反応分布の評価も、たとえばマイクロ X 線ビームを用いた位置分解 XAFS 測定を行えば可能となる。実際、筆者等の研究グループ

では、マイクロ X 線ビームを使用することのできる SPring-8 の BL37XU において、オペランドの硬 X 線マイクロ XAFS 測定を行い、たとえば $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 多孔体電極における反応分布の直接評価にも成功している。紙面の都合上、本稿では詳細には触れないが、興味のある方は別報を参考されたい^{4,5)}。

3. SOFC 空気極の軟 X 線 XAFS 測定

3.1 軟 X 線オペランド XAFS 測定

SOFC 空気極には、3d 遷移金属 (Mn, Fe, Co, Ni など) を含む複合酸化物が用いられることが多い。前章では、硬 X 線 XAFS 測定を SOFC 電極反応解析に適用した例を示した。しかし、硬 X 線を用いた 3d 遷移金属 *K* 吸収端の XAFS 測定では、主として 3d 遷移金属の 1s 軌道から 4p 軌道への励起に伴う X 線吸収現象を観測しているため、電気的、電気化学的性質に深く関連する酸化物のフェルミレベル近傍の電子状態 (3d 遷移金属 3d 軌道、酸素 2p 軌道) を直接観測しているわけではない。3d 遷移金属の 3d 軌道、酸素 2p 軌道の電子状態を評価するには、3d 遷移金属 *L_{II}*, *L_{III}* 吸収端、O *K* 吸収端での XAFS 測定が有効である。しかし、これらの吸収端は、硬 X 線よりもエネルギーの低い軟 X 線領域 (500~1000 eV) にある。軟 X 線は、硬 X 線とは異なり、酸素、窒素等のガスにも容易に吸収されてしまうため、軟 X 線 XAFS 測定は高真空中で行われるのが一般的である。しかし、温度、 $p(\text{O}_2)$ によって酸素不定比量が変化する酸化物にとって、高真空中での測定は適切ではない。

このような現状を打破すべく、筆者等のグループは、3d 遷移金属酸化物の電子構造を高温、制御雰囲気中で評価できる軟 X 線 XAFS 測定技術の開発を行ってきた。JASRI・為則等によって開発された大気圧環境下軟 X 線分光用差動排気システム⁶⁾の試料室を、 Si_3N_4 薄膜の窓で差動排気部 (軟 X 線導入部) から隔離することにより、制御雰囲気下での軟 X 線 XAFS 測定が可能となった^{7,8)}。試料雰囲気は、試料室に任意のガス (たとえば、 $p(\text{O}_2)$ 制御の場合、He 希釈の O_2 ガス) をフローすることで、試料周囲の全圧を 1 bar に保ちつつ、制御した。オペランド測定は、硬 X 線 XAFS 測定に用いたものとはほぼ同じ構造の三電極式セルを、自作の小型電気炉に搭載することにより行った。

高温・雰囲気制御型軟 X 線 XAFS 測定の有効性、適用限界について検討した結果を以下に示す。Fig. 5 (a) には温度: 室温, $p(\text{O}_2)$: 10^{-1} - 10^{-4} bar, Fig. 5 (b) には温度: 室温-600°C, $p(\text{O}_2)$: 10^{-4} bar の条件下で測定された LaCoO_3 の Co *L_{II}*, *L_{III}* 吸収端 XAFS スペクトルを示す。この実験は SPring-8 の BL27SU において行われ

Fig. 5. Co L_{II} - and L_{III} -edge XAFS spectra of LaCoO_3 (a) under $p(\text{O}_2) = 10^{-1}$ – 10^{-4} bar at room temperature and (b) under $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar at room temperature –600°C.

た。筆者等の開発したシステムにより、大気圧環境下であっても、 $p(\text{O}_2)$ や温度がある程度低ければ、軟X線XAFSスペクトルの取得が可能であることがわかる。一方で、 $p(\text{O}_2)$ が 10^{-1} bar以上あるいは温度が600°C以上になると、雰囲気中の酸素ガスによるX線の吸収あるいは電気炉からの輻射の影響により、少なくとも今回のセットアップでは、XAFS測定は困難であった。

3.2 薄膜モデル空気極を用いた電極反応解析

3.1節で紹介した軟X線オペランドXAFS測定技術を用いて、2.2節で用いたものと同様のLNO緻密薄膜電極のオペランド計測に適用した⁹⁾。温度：500°C、 $p(\text{O}_2)$ ： 10^{-3} barにおいて、LNO緻密膜電極をカソードあるいはアノード分極した際に観測されたNi L_{III} 吸収端、O K 吸収端XAFSスペクトルを、Fig. 6 (a), (b)にそれぞれ示す。いずれも明瞭なスペクトルが観測されたことから、筆者等によって開発された技術を用いれば、完全なSOFC作動条件（温度：700～800°C前後、 $p(\text{O}_2)$ ：0.21 bar）下とはいえないが、それにかなり近い条件下においてSOFC材料の軟X線オペランドXAFS測定が可能であることがわかった。Fig. 6 (a)のNi L_{III} 吸収端スペクトルでは、電圧印可をしてもスペクトルに顕著な変化

Fig. 6. (a) Ni L_{III} -edge and (b) O K -edge XAFS spectra of the $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dense thin film electrode on the $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ electrolyte under $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$ bar and –160–+160 mV of cathodic bias at 700°C.

は見られなかった。これに対し、O K 吸収端スペクトルでは、分極に伴い、Ni 3d軌道との混成軌道に起因すると考えられる528.5 eV付近のピークの強度が増減した。3.2節で述べたとおり、この結果は、カソードあるいはアノード分極に伴い、LNO緻密膜電極の酸素不定比量が減少あるいは増加することを示している。一般に、LNOのような3d遷移金属酸化物の酸素不定比変化は、含まれる3d遷移金属イオンの価数の増減を引き起こすと解釈される。しかし、Fig. 6 (a)および(b)の結果は、酸素不定比量の増減、すなわち酸化物の酸化還元が、3d遷移金属イオンではなく、酸化物イオンの酸化還元によることを示している。軟X線オペランド測定によるSOFC電極の状態ならびに反応解析はまだまだその端緒にすぎないが、Fig. 6に示した結果は、SOFC電極で生じている変化を、電子構造変化の観点からより正確に把握できる可能性があることを示している。

4. ま と め

本稿では、筆者等が行ってきたオペランド測定による

SOFC 電極の状態評価や反応解析の研究成果の一端を紹介した。オペランド測定への導入は、これまで困難であった SOFC 材料の作動条件下における直接分析を可能とする。近年では、大型放射光等への敷居が比較的低くなったこともあり、本稿で紹介した XAFS 測定に代表される、量子ビームを利用したオペランド測定も以前に比べて一般的になりつつある。また、計測・制御機器の高性能化も著しく、たとえば、高位置分解あるいは高時間分解測定、二～三次元測定、極表面分析など、測定手法の高度化も進められている。もちろん、これまでも汎用的に用いられている電気化学測定等の測定・分析手法が有用であることはいうまでもない。しかし、これらの汎用測定とオペランド分光測定を組み合わせることにより、SOFC における反応やイオン輸送についての理解を深められることが期待される。さらに、本稿で紹介した測定技術は、SOFC 材料のみならず、高温、制御雰囲気下における酸化物の物性研究にも適用が可能であろう。本稿がそのような研究に携わる読者諸氏の一助になったのであれば幸いである。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、京都大学・内本喜晴教授、折笠有基助教、東北大学・川田達也教授、八代圭司准教授、宇根本篤講師、中村崇司助教、高輝度光科学研究センター・宇留賀朋哉博士、谷田肇博士（現京都大学）、

寺田靖子博士、新田清文博士、為則雄祐博士（以上、順不同）はじめ、多くの方々のご協力のもと実施されたものである。ここに改めて謝意を表する。

文 献

- 1) 太田俊明編：“X 線吸収分光法—XAFS とその応用—”，アイピーシー（2002）。
- 2) 雨澤浩史，内本喜晴：Electrochemistry **79**, 720 (2011)。
- 3) Y. Orikasa, T. Ina, K. Yamamoto, T. Nakano, A. Mineshige, K. Amezawa, T. Kawada, H. Tanida, T. Uruga and Y. Uchimoto：Electrochemistry **82**, 897 (2014)。
- 4) Y. Fujimaki, H. Watanabe, Y. Terada, T. Nakamura, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Kawada and K. Amezawa：Electrochem. Soc. Trans. **57**, 1925 (2013)。
- 5) K. Amezawa, Y. Fujimaki, T. Nakamura, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, K. Nitta, Y. Terada, F. Iguchi, K. Yashiro, H. Yugami and T. Kawada：Electrochem. Soc. Trans. **66**, 129 (2015)。
- 6) Y. Tamenori：J. Synchrotron Rad. **20**, 419 (2013)。
- 7) R. Oike, K. Amezawa, T. Nakamura, Y. Tamenori, K. Yashiro and T. Kawada：Solid State Ionics **262**, 911 (2014)。
- 8) R. Oike, K. Amezawa, T. Nakamura, Y. Tamenori, K. Yashiro and T. Kawada：Electrochem. Soc. Trans. **57**, 2051 (2013)。
- 9) 大池 諒，為則雄祐，藤巻義信，中村崇司，八代圭司，川田達也，雨澤浩史：2014 年電気化学会第 81 回大会講演要旨集（2014）3C19。