

(様式第5号)

実施課題名

X線吸収条件下での固体酸化物形燃料電池用酸化物電極の電気化学特性評価
Electrochemical properties of oxide electrode for solid oxide fuel cells under
X-ray absorption conditions

雨澤浩史¹, 中村崇司¹, 岡島敏浩²
Koji Amezawa¹, Takashi Nakamura¹, Toshihiro Okajima²

¹東北大学多元物質科学研究所, ²九州シンクロトロン光研究センター
¹IMRAM, Tohoku University, ²Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

今回の実験では放射光照射による SOFC 空気極の電気化学特性への影響を評価した。測定には我々が開発した In-situ XAS 測定装置を用い、高温-雰囲気制御下での電気化学測定中に XAS 測定を行った。その結果、放射光照射は電気化学反応にほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった。今回得られた結果より、これまで我々が行ってきた SOFC 電極に対する In-situ XAS の実験結果が、現実の SOFC 作動状況下での電極状態を表すものである事を確認する事ができた。

(English)

We evaluated the effect of X-ray radiation on the electrochemical reaction at the cathode of solid oxide fuel cells by using in-situ XAS technique we have developed. During cathodic reaction, no significant influence on the electrochemical response was observed by the X-ray radiation. The results of the present study demonstrate the validity of our in-situ XAS measurement technique for the evaluation of SOFC components under operating conditions.

2. 背景と目的

申請者等はこれまでに、高温、制御ガス雰囲気、通電下の SOFC 空気極や電解質の XAFS 測定に成功している[1, 2]。しかし一方で、比較的高いエネルギーの X 線が照射された状態での SOFC 構成材料が、実際の作動状態でのそれと同じであるかについては議論の余地が残されている。電極に含まれる元素により X 線が吸収された場合、一定量の内殻電子は励起された状態にある。すなわち、電極材料の電子状態は X 線の照射・吸収の有無によって異なると言える。SOFC 電極での反応は、常に電子の授受を伴うことから、その性能は材料の電子状態に依存する可能性がある。しかしながら、X 線照射下における SOFC 電極材料の電気化学特性について詳細に調べた例は申請者等の知る限りない。

そこで本申請課題では、申請者等がこれまでに開発した、「その場 XAFS 測定用雰囲気制御型加熱試料ホルダー」を用い、X 線吸収条件下において固体酸化物形燃料電池用酸化物電極の電極特性を評価する。これにより、X 線の照射・吸収が材料の電気化学特性に及ぼす影響について検討することを目的とする。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

SOFC 空気極のモデル電極として、申請者等による各種実験経験と基礎データが十分に蓄積されている La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ 緻密膜電極を用いた。Co K 吸収端近傍 (7~8 keV) のエネルギーを有する X 線を

照射し、蛍光法による X 線吸収分光測定を行うと共に、X 線の照射・吸収の有無が同材料の電気化学特性に及ぼす影響について調べた。照射 X 線のビームサイズは、できるだけ広いエリアに X 線を照射できるよう 5 mm 角とした。用いる試料電極サイズは、直径 3-5 mm φ 程度、厚み 500 nm 程度の緻密薄膜とした。電極ならびに電気化学セルの概観は下図に示すとおりである。以上の条件を用いることにより、電極のほぼ全体が X 線照射・吸収の影響を受けるようにした。試料の温度は室温～1073 K で各測定を実施した。実験装置及び電気化学セルの図を Figure 1 に示す。

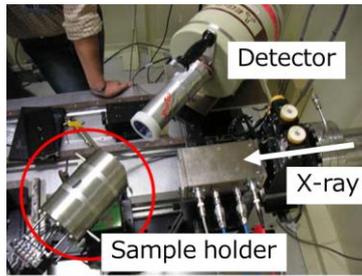


Figure 1-(a). 装置配置

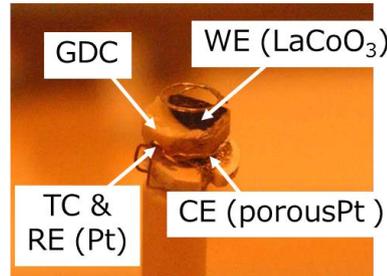


Figure 1-(b). 電気化学セル

4. 実験結果と考察

Figure 2 に -400mV vs. air 保持状態の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 緻密膜電極に、吸収端前後のエネルギー (7.6, 7.75, 7.9 keV) を持った放射光を照射した際の電流応答を示す。この定電位保持状態のとき得られる電流は、SOFC の空気極における酸素還元反応 ($\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$) により発生する電流である。測定中に観測された電流値の減衰は電極反応の分極によるものであり、放射光の照射とは無関係である。図に示す通り、放射光照射による電流値の顕著な変動は起こらなかった。これは X 線吸収に伴い励起された電子が、電気化学反応にはほとんど寄与しないという事を示していると考えられる。以上のことから、吸収端近傍の放射光照射は電気化学反応にほとんど影響を及ぼさない事が明らかになった。放射光照射前後でのインピーダンス測定結果を Figure 3 に示す。放射光照射後、抵抗成分が若干小さくなっているが、これは放射光の影響ではなく経時変化による影響が主要であると考えられる。電気化学反応および酸化物電極に対する放射光照射の影響は小さいと考えられる。

以上まとめると、XAS 測定が電気化学反応に与える影響は無視できるほど小さい事が確認され、これまで我々が報告してきた SOFC 運転条件下での In-situ XAS 測定の結果が、SOFC の実作動条件下の電極や電解質材料の状態を良く表している事が確認できた。

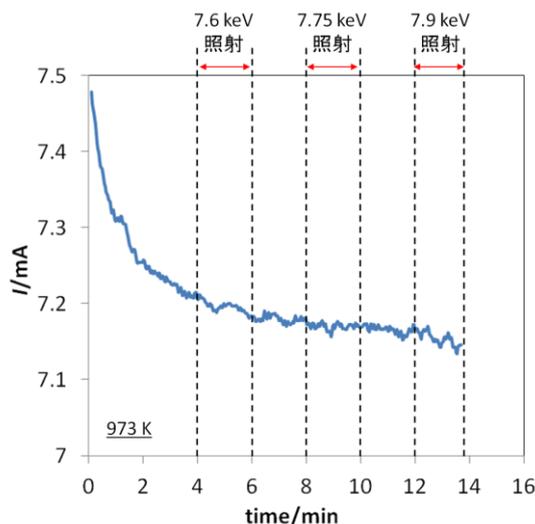


Figure 2. 定常分極状態への放射光照射効果

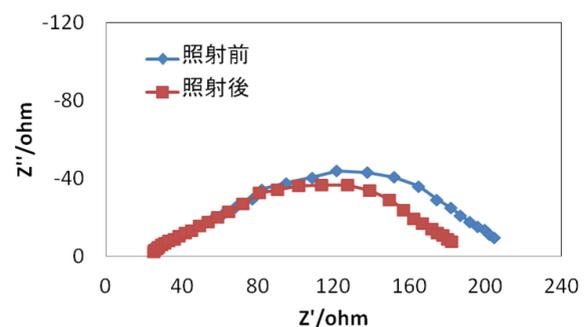


Figure 3. インピーダンスプロット

5. 今後の課題

今回の測定によって、放射光照射が電気化学反応に与える影響が小さいことが明らかになった。これは XAS 測定が電気化学反応を利用したデバイスのその場観察に有効であることを示している。今後は SOFC に限らず、様々な電気化学デバイスのその場観察に応用していきたいと考えている。

6. 参考文献

- [1] “Electronic and Local Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ Studied by *In-Situ* Micro XAS Measurements.”, K. Amezawa, Y. Orikasa, T. Ina, A. Unemoto, M. Sase, H. Watanabe, T. Fukutsuka, T. Kawada, Y. Terada, Y. Uchimoto, *Electrochem. Soc. Trans.*, 13(6), 161 (2008)
- [2] “Investigation on oxygen potential distribution in a ZrO_2 -based solid electrolyte by using *In-Situ* Micro XAS Measurements.”, K. Amezawa, T. Ina, Y. Orikasa, A. Unemoto, H. Watanabe, F. Iguchi, Y. Terada, T. Fukutsuka, T. Kawada, H. Yugami, Y. Uchimoto, *Electrochemical Soc. Trans.*, 25(2), 345 (2009)

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- (1) “Investigation on oxygen potential distribution in a ZrO_2 -based solid electrolyte by using *In-Situ* Micro XAS Measurements.”, K. Amezawa, T. Ina, Y. Orikasa, A. Unemoto, H. Watanabe, F. Iguchi, Y. Terada, T. Fukutsuka, T. Kawada, H. Yugami, Y. Uchimoto, *Electrochemical Soc. Trans.*, 25(2), 345 (2009)
- (2) “Electronic and Local Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ Studied by *In-Situ* Micro XAS Measurements.”, K. Amezawa, Y. Orikasa, T. Ina, A. Unemoto, M. Sase, H. Watanabe, T. Fukutsuka, T. Kawada, Y. Terada, Y. Uchimoto, *Electrochem. Soc. Trans.*, 13(6), 161 (2008)
- (3) “X-Ray Absorption Spectroscopic Studies on Electronic Structure in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ Perovskite-Type Oxides.”, Y. Orikasa, T. Ina, T. Fukutsuka, K. Amezawa, T. Kawada, Y. Uchimoto, *Electrochem. Soc. Trans.*, 13, 161 (2008)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

固体酸化物形燃料電池, 混合導電性酸化物, LaCoO_3

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2014年3月頃を予定)