

特殊環境下におけるその場 X 線吸収分光法 — 固体酸化物形燃料電池材料の評価

雨澤浩史

東北大学

1. 緒言 物質に X 線を照射すると、含まれる元素に応じて、特定のエネルギーをもつ X 線が吸収される。これは内殻電子の励起に伴うものであり、このときの吸収スペクトルを解析するのが X 線吸収分光法 (XAS) である。励起された電子が遷移選択則を満たしつつ空軌道へ遷移するときのスペクトルである X 線吸収端構造 (XANES) は、内殻に空孔がある状態の空軌道を反映し、原子の価数や電子構造に関する情報を与える。一方、励起後の電子が隣接原子によって散乱されるときに生じるスペクトルは広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) と呼ばれ、この振動を解析することで隣接原子の配位数、結合距離、局所歪などの局所構造に関する情報を得ることができる。材料分析手法としての XAS の一つの大きな長所は、極低温や高真空などの特別な測定条件を必要としないことである。そのため、XAS を用いれば、特殊環境における材料の化学・物理状態のその場測定が可能である。特に放射光施設で得られる高輝度の X 線を利用することにより、短時間、微小領域の分析も可能となる。本発表では、高温 (600~1000°C) 作動の燃料電池である固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電解質、電極材料のその場分析に XAS を用いた例を紹介する。

2. 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 燃料電池は、水素などに代表される燃料の燃焼反応により得られる Gibbs エネルギー変化を直接電気エネルギーに変換する発電システムであり、その高いエネルギー変換効率から、次世代の環境調和型エネルギー変換システムとして期待されている。そのなかでもイオン導電性セラミックスを電解質に用いる SOFC は、高い動作温度ゆえに、電極反応に伴うエネルギーロスが小さい、燃料適応性に優れる、排熱を利用したコンバインドサイクルの構築が可能である、等の特徴を有しており、分散型電源や大電力発電システムとして、実用化に向けた活発な研究が進められている。SOFC のさらなる高性能化、高効率化、長寿命化を図るためには、電池作動時の各構成材料 (電解質、空気極、燃料極など) の化学・物理状態を正確に把握することが必要不可欠である。しかしながら、SOFC は、高温、特殊雰囲気 (酸素、水素雰囲気)、通電状態という、通常の実験手法にとって苛酷な条件で作動する。そのため、これまで SOFC 作動時の各構成材料の状態を正確に評価する手法は非常に限定されていた。

3. その場 XAS 測定 前節までに述べた背景を踏まえ、我々は、京都大学、高輝度光科学研究センター (JASRI) との共同研究により、高温、制御雰囲気、通電状態における測定が可能な、各種その場 XAS 測定技術の開発を行ってきた。ここでは、そのうちの一つであるその場マイクロ XAS 測定について述べる。

(図 1) に、SPring-8 の BL37XU において行っているその場マイクロ XAS 測定装置の外観を示す。図中の試料ホルダーは、中央に SOFC ハーフセルを配置し、ホルダー後部から電極 (作用極、対極、参照極) リード線を取ることにより、3 電極方式でセルへの通電が可能な構造となっている。またホルダー全体をカプトン膜付の蓋で覆うことにより、内部の雰囲気 (例えば酸素分圧) を制御することができる。入射 X 線は、ビームライン付属の K-B ミラーによって、 $0.7 \times 1.5 \mu\text{m}$ のビームサイズに集光させ、 μm オーダーの位置分解能での測定を可能としている。

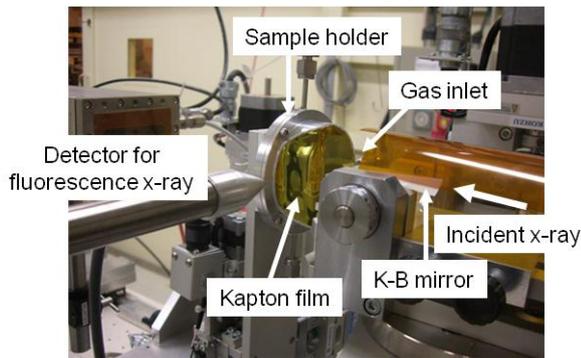


図 1: SPring8 のビームライン BL37XU に設置されたその場マイクロ XAS 測定装置の概観

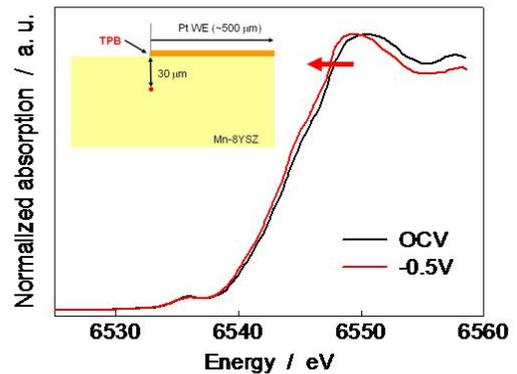


図 2: 開回路及び閉回路時の Mn-YSZ 電解質 (973K) における Mn *K* 吸収端の XANES スペクトル

電解質に Mn 添加イットリア安定化ジルコニア (Mn-YSZ) を、モデル空気極に Pt 緻密薄膜電極を用いた際に測定された Mn *K* 吸収端の XANES スペクトルを (図 2) に示す。スペクトルは、電極界面から 30 μ m の電解質内において、開回路および電圧印加時に測定した。図より明らかな通り、電圧を印加することにより、吸収端位置が低エネルギー側にシフトする傾向が観測された。一般に、XANES スペクトルの吸収端位置は、測定元素の酸化状態を反映しており、低エネルギーになるほど低価数状態にあると言われている。すなわち (図 2) の結果は、電解質における酸素ポテンシャルが、電圧印加により、開回路時に比べ還元状態になることを示している。このような酸素ポテンシャルの変化が電解質内で

のように生じているかを明らかにするために、同様の測定を電解質内の様々な位置において行った。得られた XANES スペクトルの吸収端ピークエネルギー値を、電解質内の位置に対してプロットしたものを (図 3) に示す。横軸の $x = 0$ が、電解質/電極/気相界面 (三相界面) 直下に相当する。電極から離れた位置 ($x < \sim 100 \mu\text{m}$) では、吸収端エネルギーは開回路時とほとんど変わらなかった。一方、三相界面直下近傍 ($\sim 100 < x < 100 \mu\text{m}$) では、吸収端エネルギーが急激に低エネルギー側に変化した。またその変化量は、電極からの距離が遠くなるにつれて小さくなった。用いた Pt 緻密薄膜電極では、三相界面近傍においてのみ酸素ガスの電気化学還元反応が生じていると考えられる。以上の結果は、Pt 電極では反応場が三相界面に限定されているために、その近傍において電流が集中し、局所的に酸素ポテンシャルの変化が生じていることを示している。このような SOFC 電解質中における酸素ポテンシャル分布については、コンピューターシミュレーションにより評価した例は数多くあるが、実際に実験的に観測した例は本研究が初めてである。

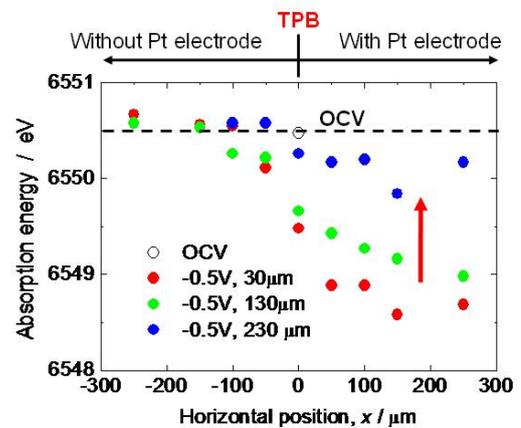


図 3: 閉回路時の Mn-YSZ 電解質 (973K) における Mn *K* 吸収端のピークエネルギーの位置分布

4. 結言 以上で述べた通り、XAS 測定は、SOFC で用いられる各種材料のその場分析に有効である。これにより得られる情報は、SOFC 材料の熱力学的・機械的安定性の評価、セル・スタック構造の設計、運転条件の最適化などを行うにあたり、非常に有益である。同様の測定は、SOFC に限らず、特殊条件下で用いられる材料のその場分析にも適用可能であろう。本発表では、上述のその場マイクロ XAS 測定を含め、我々により開発された各種その場 XAS 測定技術を紹介するが、これらが皆様の研究の一助となれば幸いである。