

2011B1764

BL14B2

in situ XAFS によるペロブスカイト酸化物中の
複数遷移金属の酸素熱力学パラメータの考察
Study of Oxygen Thermodynamic Parameters of Multiple
Transition Metals in Perovskite Oxides by *In Situ* XAFS

伊藤 孝憲^a, 平山 明香^b, 本間 徹生^b
Takanori Itoh^a, Sayaka Hirayama^b, Tetsuo Honma^b

^aAGC セイメケミカル (株) 品質保証部, ^b (公財) 高輝度光科学研究センター

^aQuality assurance Div., AGC Seimi chemical Co., Ltd.,

^bSPring-8, JASRI

固体酸化物型燃料電池(SOFC)の空気極材料は低温化、安定性においてもっとも重要な課題を抱えている。それらの課題解決には遷移金属の価数、更にはそれらの熱力学的な考察が重要であることが知られている。しかし、空気極材料は複数の遷移金属を含み古典的な熱天秤や滴定によって価数を求めることができない。そこで本課題では中温作動型 SOFC 空気極材料として利用されている(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} (LSCF)、低温作動型として期待される(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ} (BSCF)の Co、Fe-K 吸収端について様々な温度、酸素分圧で *in situ* X 線吸収スペクトル(XASF)を測定することで Co、Fe の価数、熱力学パラメータを議論した。Co、Fe の部分モルエンタルピー、部分モルエントロピーから Co 価数の方が Fe 価数より増加しやすいことが分かった。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト型遷移金属酸化物、価数、XAFS

背景と研究目的：

SOFC は作動温度の低温化、耐久性が重要な課題となっている。特に空気極材料がこれらの課題解決のボトルネックとなりつつある。空気極材料で最も重要な課題の一つに酸素拡散、安定性があり、今まで数多くの報告がなされてきた。

しかし、それらは主に格子の平均構造解析(回折法)や電気化学的測定であり、格子の局所構造と酸素拡散、安定性や熱力学的考察についての議論はほとんどなされていないのが現状である。我々も放射光 X 線、中性子回折データを解析することによって、酸素挙動を研究してきたが、それらはあくまで平均的挙動であり、元素毎の特徴を捉えたものではない^[1, 2]。本研究は、600°C~1000°C (50 K 毎)にて酸素分圧 ($P(O_2)$) を 1, 0.1, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ atm と変化させ、LSCF、BSCF の B サイト Co、Fe の *in situ* XAFS 測定を行い、Co、Fe-K 吸収端エネルギー (E_0) の酸素分圧依存性から、Co、Fe 近接の酸素の安定性をギブス自由エネルギーの点から考察する。本課題では LSCF、BSCF について検討を行ったが、BSCF は解析の途中であり本報告書では LSCF を中心に説明する。

実験：

LSCF の Co、Fe の価数を正確に議論するために、まず(La_{1-x}Sr_x)CoO₃ (LSC, x=0~0.5)と(La_{1-x}Sr_x)FeO₃ (LSF, x=0~0.5)の Co、Fe の価数と E_0 の関係を求める。LSC、LSF はクエン酸塩法に

よって合成し、1200°C、6 時間焼成した。その試料の Co、Fe の価数はヨードメトリーによって評価した。XAFS 測定試料は適量のチツ化ホウ素と混合し、室温にて Co、Fe-K 吸収端の透過法 XAS 測定を行った。二分光結晶には Si(111)を用いた。 E_0 は Ifeffit-Athena を用いて吸収(μ)を吸収端の前後で規格化した後、 $\mu=1/2$ の値を採用した^[3]。次に LSCF はクエン酸塩法によって合成し、1200°C、6 時間焼成した。その試料をジルコニアボールにて粉碎し、1200°C、2 時間焼結させ、焼結体を厚さ 50 μm まで研磨して XAFS の測定試料とした。LSCF の XAFS 測定は上述の LSC、LSF 試料を測定したときと同様に透過法にて行った。LSCF 試料の XAFS 測定においては電気炉を用いて測定セルを 600°C~1000°C (50 K 毎) に保ち $P(\text{O}_2)=1 \text{ atm}$ から 0.1 atm、 10^{-2} atm 、 10^{-3} atm 、 10^{-4} atm 、1 atm と変化させながら、Co、Fe-K 吸収端の XAFS 測定を連続的に 5 分間、2 回行った。測定セルから出てきたガスを質量分析によって確認した。

結果および考察：

図 1 に LSC、LSF の XAFS スペクトルの組成依存性を示す。LSC、LSF とともに Sr を置換することで Co、Fe の E_0 が高エネルギー側にシフトしていることが分かる。図 2 に LSC、LSF のヨードメトリーにより求めた価数と E_0 の関係を示す。LSF に関しては $x=0\sim 0.5$ において価数と E_0 は直線的な関係を示した。しかし、LSC に関しては $x\leq 0.10$ において直線的な関係とならず、本課題では $x=0.15\sim 0.5$ の価数と E_0 の関係から LSCF の Co の価数を評価することにした。

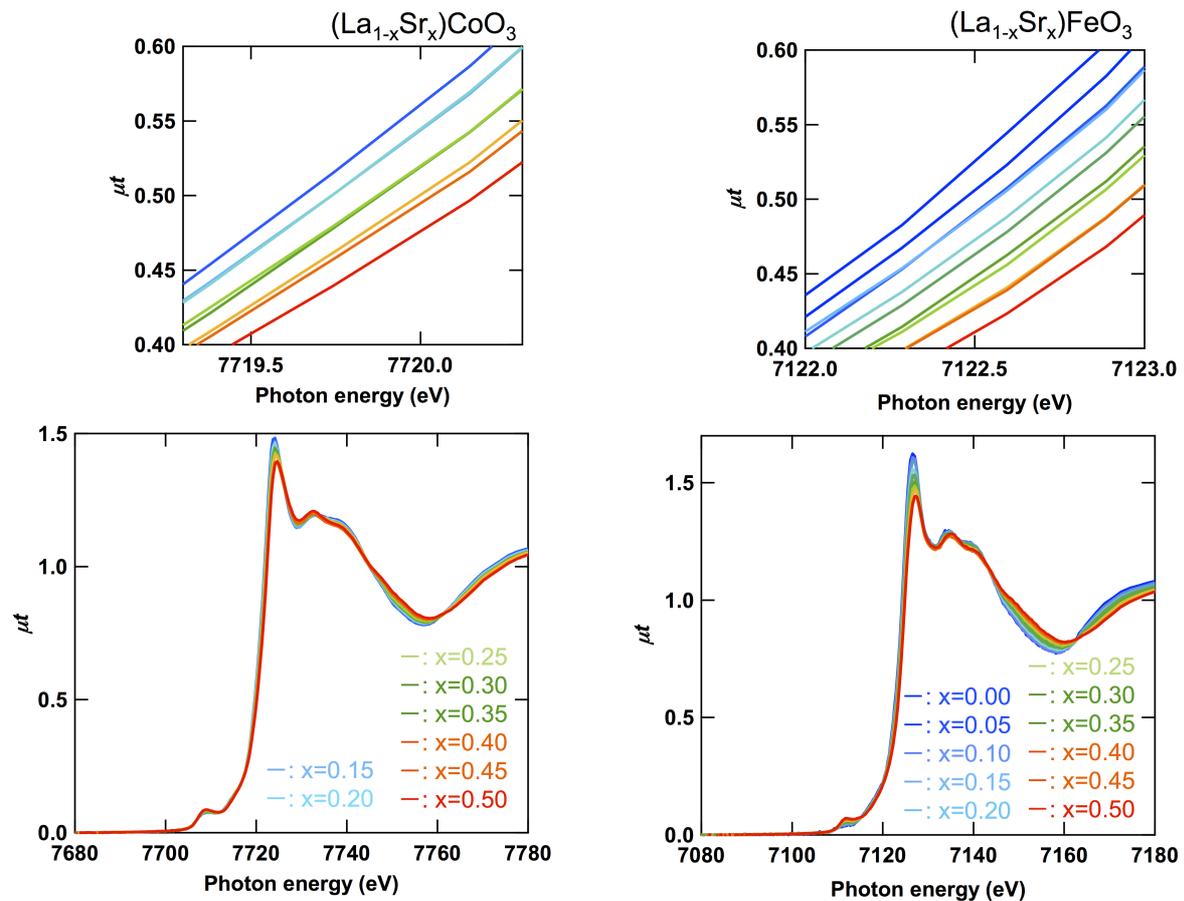


図 1. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeO}_3$ の X 線吸収スペクトルの組成依存性

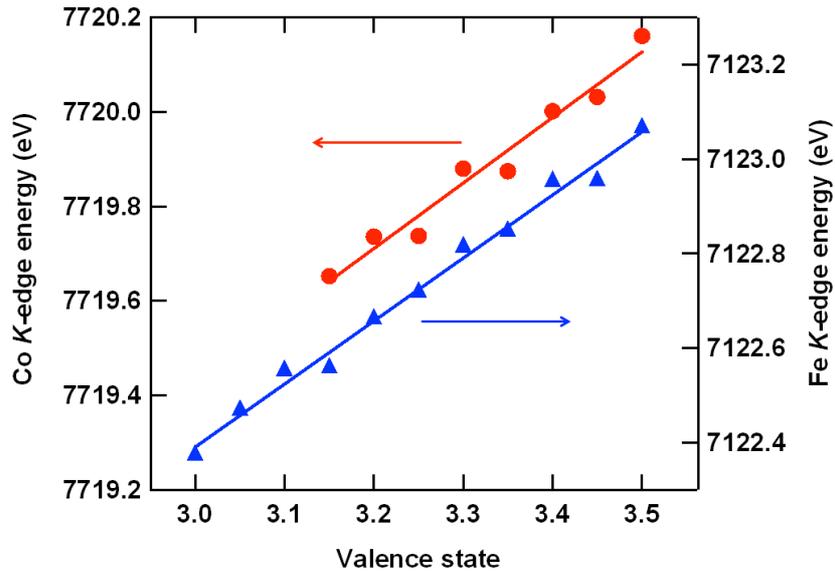


図 2. $(La_{1-x}Sr_x)CoO_3$ 、 $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$ の価数と Co (赤)、Fe (青) -K 吸収端エネルギーの関係

図 3 に 1000°C 、 $P(O_2)=1\sim 10^{-4}$ atm の LSCF の Co、Fe の XAFS 変化を示す。Co、Fe ともに $P(O_2)$ が小さくなるに従い、 E_0 は低エネルギー側にシフトし、価数が低下することが示唆される。また、

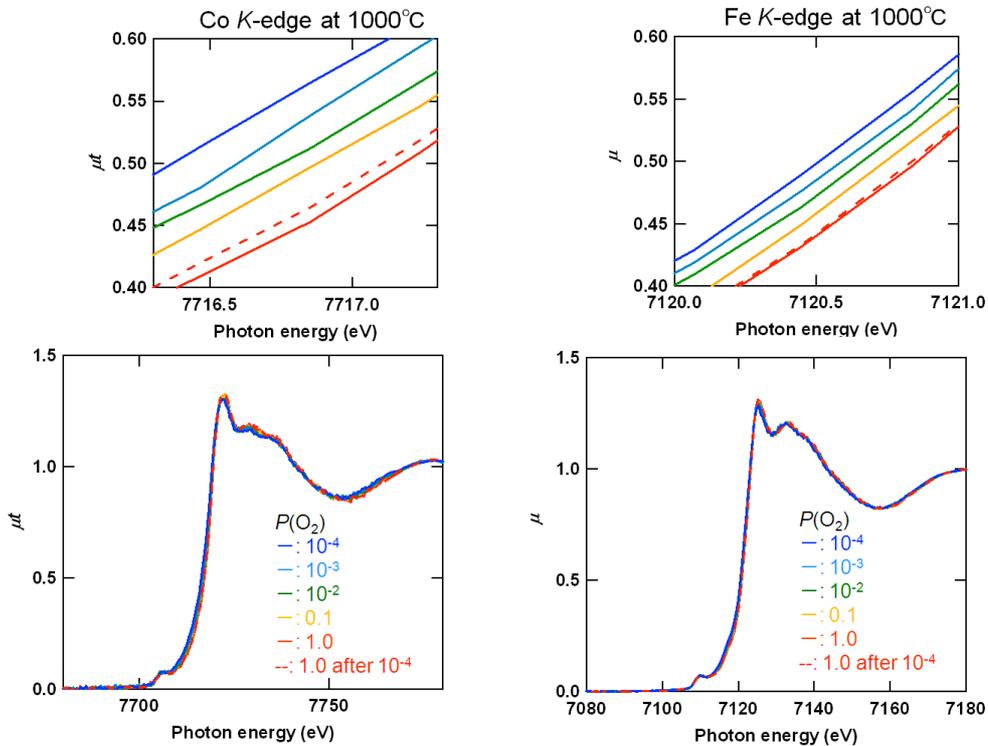


図 3. $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ の Co、Fe-K 吸収端の酸素分圧依存性

$P(O_2)=10^{-4}$ atm から 1 atm に戻した際に、 E_0 が高エネルギー側に戻ることも確認している。これらからエネルギーシフトは酸素不定比性が原因であると考えられる。また、Co、Fe を比較した場合、Co の E_0 の方が大きくシフトすることが確認された。図 2 の検量線を用いて、温度、 $P(O_2)$ を変化させた XAFS 測定 の E_0 から Co、Fe 価数を算出した。図 4 に Co、Fe 価数と $P(O_2)$ 、温度の関係を示す。Co、Fe とともに高温、低 $P(O_2)$ で価数が下がることが分かった。これは基本的に熱天秤等での結果と同様である。今回は XAFS によって元素が選択的に検討することが可能であり、Co、Fe

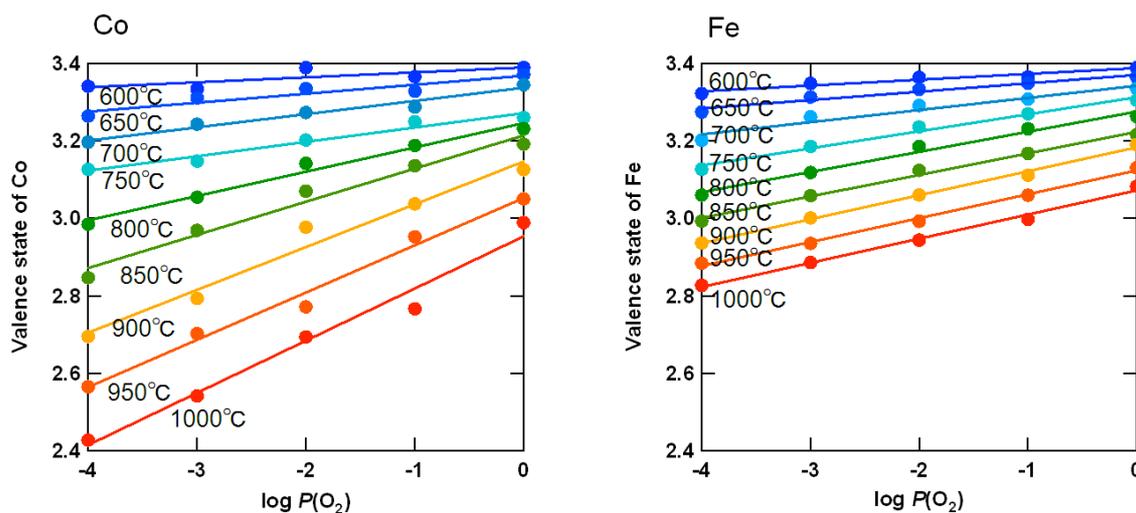


図 4. $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ の Co、Fe 価数と温度、酸素分圧の関係

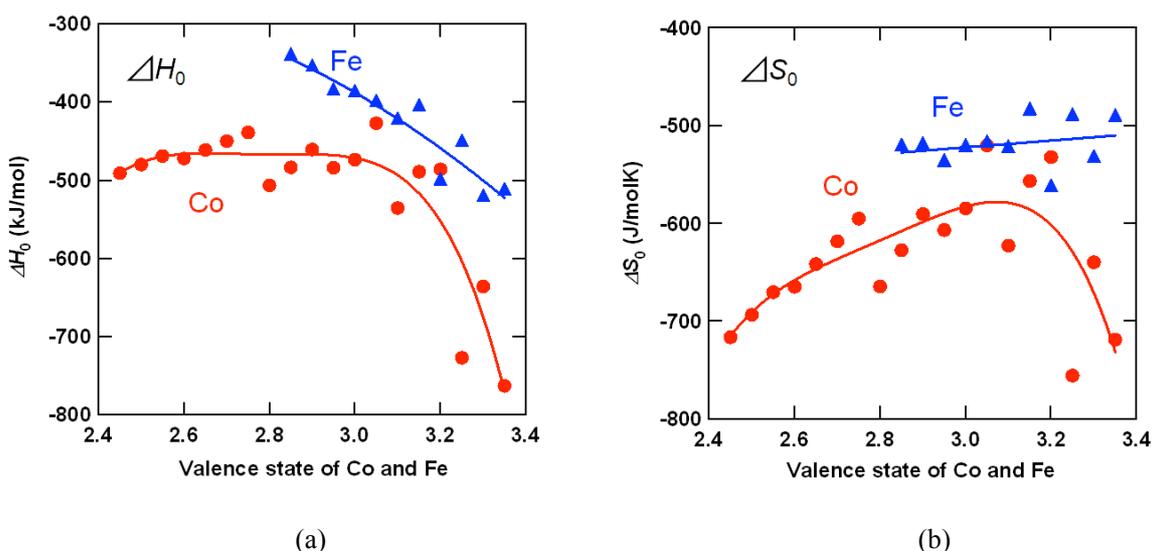
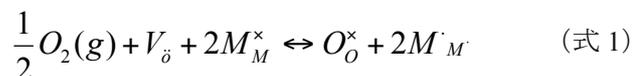


図 5. $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ の Co、Fe 価数と (a) 部分モルエンタルピー、
(b) 部分モルエントロピーの関係

の比較ができる。Co は Fe に比べて温度、 $P(\text{O}_2)$ に対する価数変化が大きいことがわかる。よって、Co 価数の方が変化しやすく、Fe の周りの酸素より、Co の周りの酸素の方が動きやすいことが示唆される。これらのデータから Co、Fe の酸化反応における部分モルエンタルピー (ΔH_0) および部分モルエントロピー (ΔS_0) を算出し、結果を図 5 に示す。(ΔH_0 、 ΔS_0 の算出法は[4]を参照) 反応としては以下に示すように 1 mol の酸素が反応する式を想定している。



$M = \text{Co}, \text{Fe}$

$\text{O}_2(\text{g})$: 酸素 (気体)、 V_{O} : 酸素欠損、 M_M^{\times} : 3 価の Co または Fe、 O_{O}^{\times} : -2 価の酸素イオン、 M_M^{\cdot} : 4 価の Co または Fe

Co、Fe を比較した場合、 ΔH_0 、 ΔS_0 とも Co の方が低い値を示し、Co は酸化された方が安定していることが示唆された。また、Co は価数が 3.2 以上で急激に安定することも分かった。一方、Fe に関しても Co ほど価数依存性は高くないが、 ΔH_0 から高価数側で安定することが分かった。今後は第一原理計算等によって、Co、Fe の周りの酸素のエネルギー計算を行うことで、今回の結果の検証を行う。また、同様な解析を BSCF についても行う予定である。

参考文献：

- [1] T. Itoh, et al., *J. Alloys Comp.*, **491** (2010) 527.
- [2] T. Itoh, et al., *Physica B*, **405** (2010) 2091.
- [3] B. Ravel et al., *J. Synchrotron Rad.*, **12** (2005) 537.
- [4] J. Mizusaki et al., *J. Solid State Chem.*, **80** (1989) 102.

©JASRI

(Received: January 7, 2015; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)