



in situ XAFS 測定による燃料電池／ リチウムイオン二次電池の反応解析

2009.3.11 PF

内本喜晴¹, 雨澤浩史²

¹京大院人・環、²東北大院環境

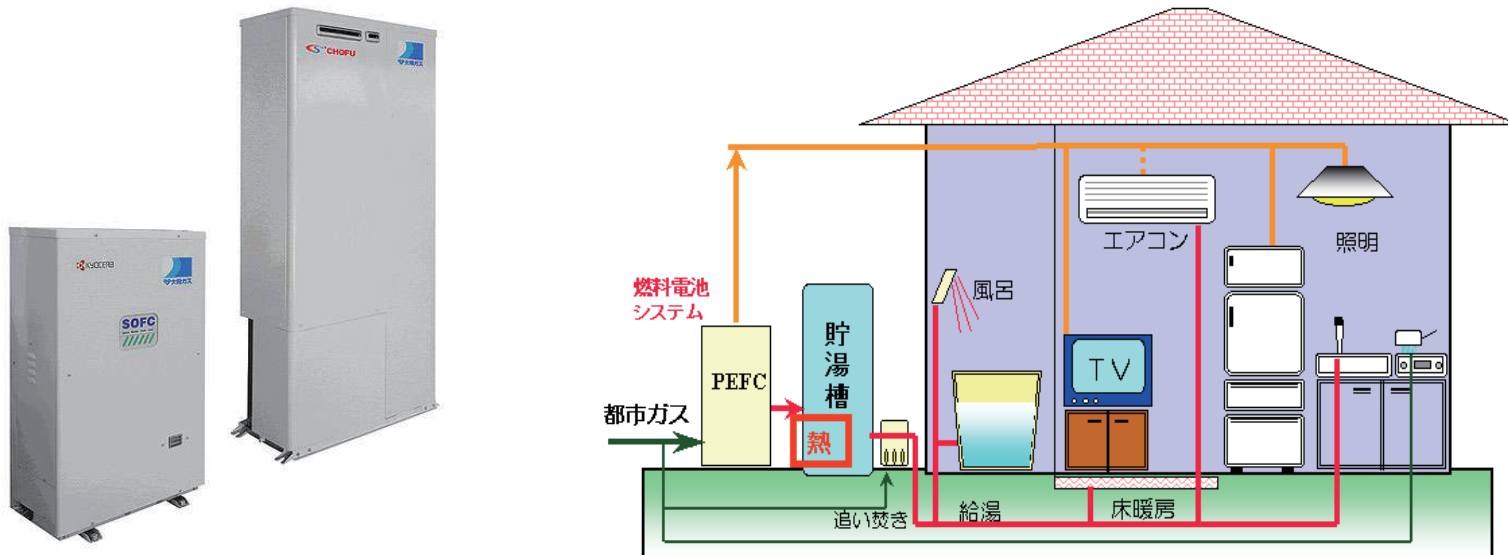
内容

- 固体酸化物形燃料電池(SOFC)
- 格子間酸素を導電種とする混合導電性電極の特性
- その場電気化学蛍光XAFSを用いたSOFC混合導電性電極反応機構の解明
- 深さ分解蛍光XAFSを用いた電極反応機構の解明

固体酸化物型燃料電池

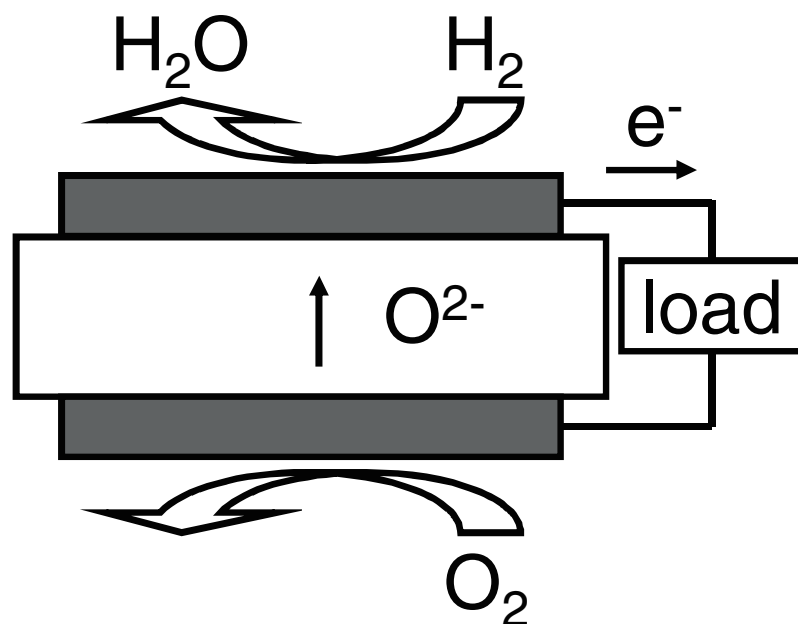
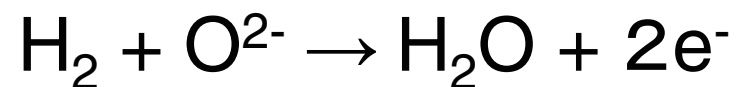
	定格発電出力 (発電効率※)	定格熱出力 (排熱回収効率※)	熱出力／発電 出力比
エンジン式コージェネレーションシステム 「エコウィル」	1.0kW (20%)	3.25kW (65%)	3.25
PEFCコージェネレーションシステム	0.7kW~1.0kW (35%)	0.90kW~1.29kW (45%)	1.29
SOFCコージェネレーションシステム	1.0kW (45%)	0.66kW (30%)	0.66

大阪ガスHP



固体酸化物型燃料電池と構成材料

アノード反応



カソード反応

アノード

電子導電性材料

電解質

酸化物イオン導電性材料

カソード¹⁻⁴

- ・La(Sr)MnO₃
- ・La(Sr)FeO₃
- ・La(Sr)CoO₃
- ・La₂NiO₄

酸化物イオン
- 電子混合
導電性電極

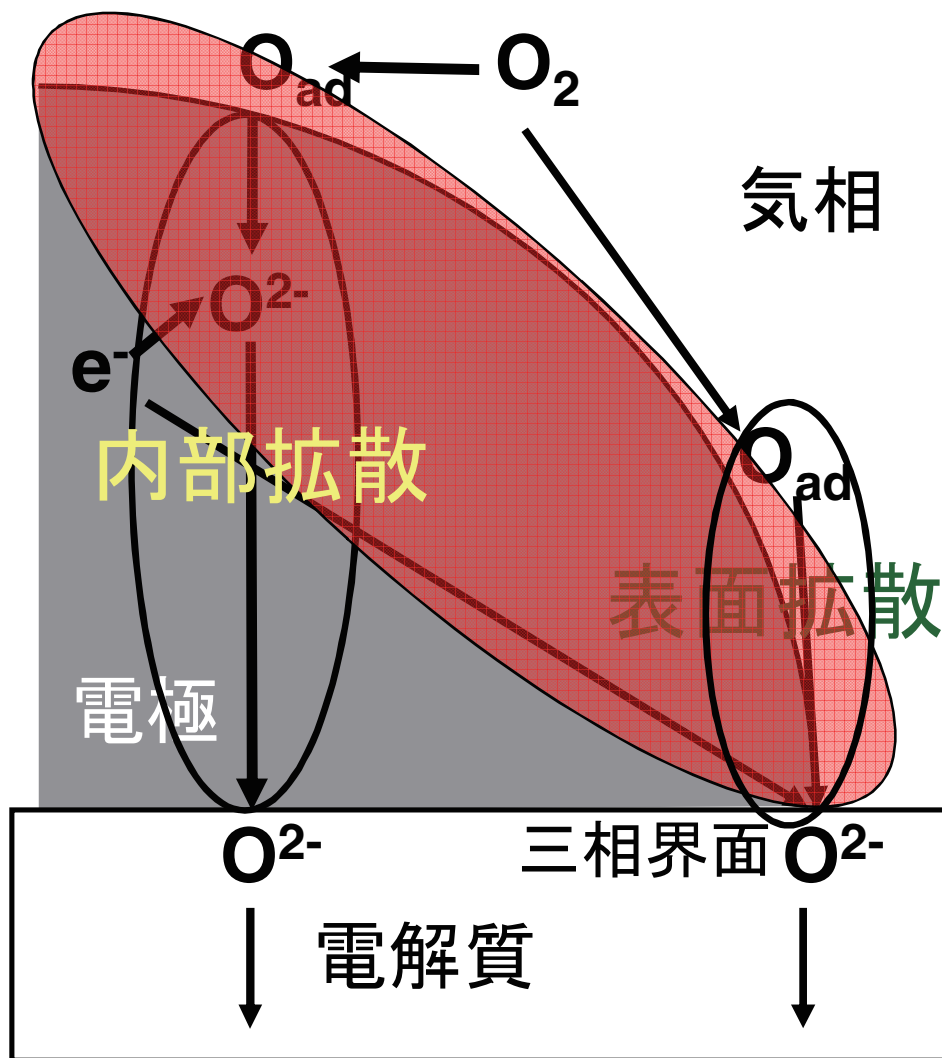
¹ N. Q. Minh et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 563 (1993).

² F. M. Figueired et al., *Solid State Ionics* **111**, 273 (1998).

³ V. V. Kharton et al., *J. Electrochem. Soc.* **149**, (4) E125 (2002).

⁴ S. J. Skinner et al., *Solid State Ionics* **135**, 709 (2000).

混合導電性電極の特徴



電子導電性のみをもつ
カソード材料では、三相
界面が電極活性領域

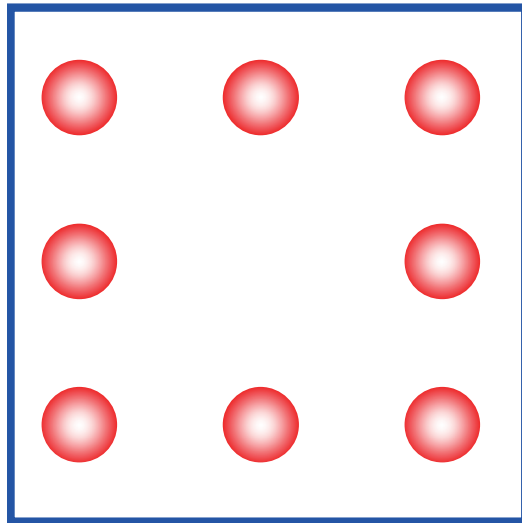
混合導電性をもつカソー
ド材料は電極活性領域
が電極表面に広がる

実効電極表面積の拡大

酸素空孔と格子間酸素によるイオン伝導

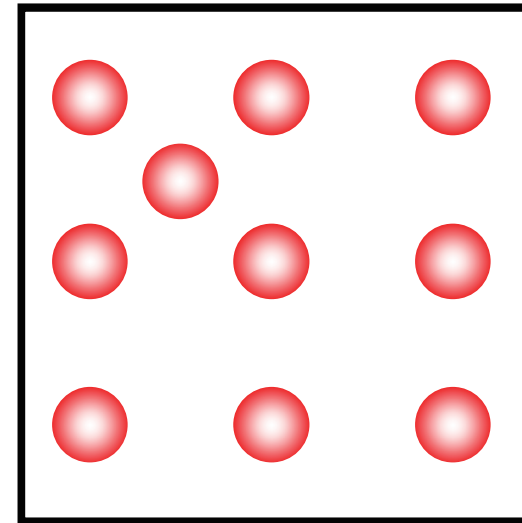


酸素空孔 (V_O) を介した
酸化物イオン伝導



ex. LaCoO_3 ¹
 LaFeO_3 ²

格子間酸素による
酸化物イオン伝導



ex. Ln_2NiO_4
(Ln = La, Nd)^{3,4}

¹ F. M. Figueired et al., *Solid State Ionics* **111**, 273 (1998).

² V. V. Kharton et al., *J. Electrochem. Soc.* **149**, (4) E125 (2002).

³ S. J. Skinner et al., *Solid State Ionics* **135**, 709 (2000).

⁴ F. Mauvy et al., *Solid State Ionics* **158**, 17 (2003).

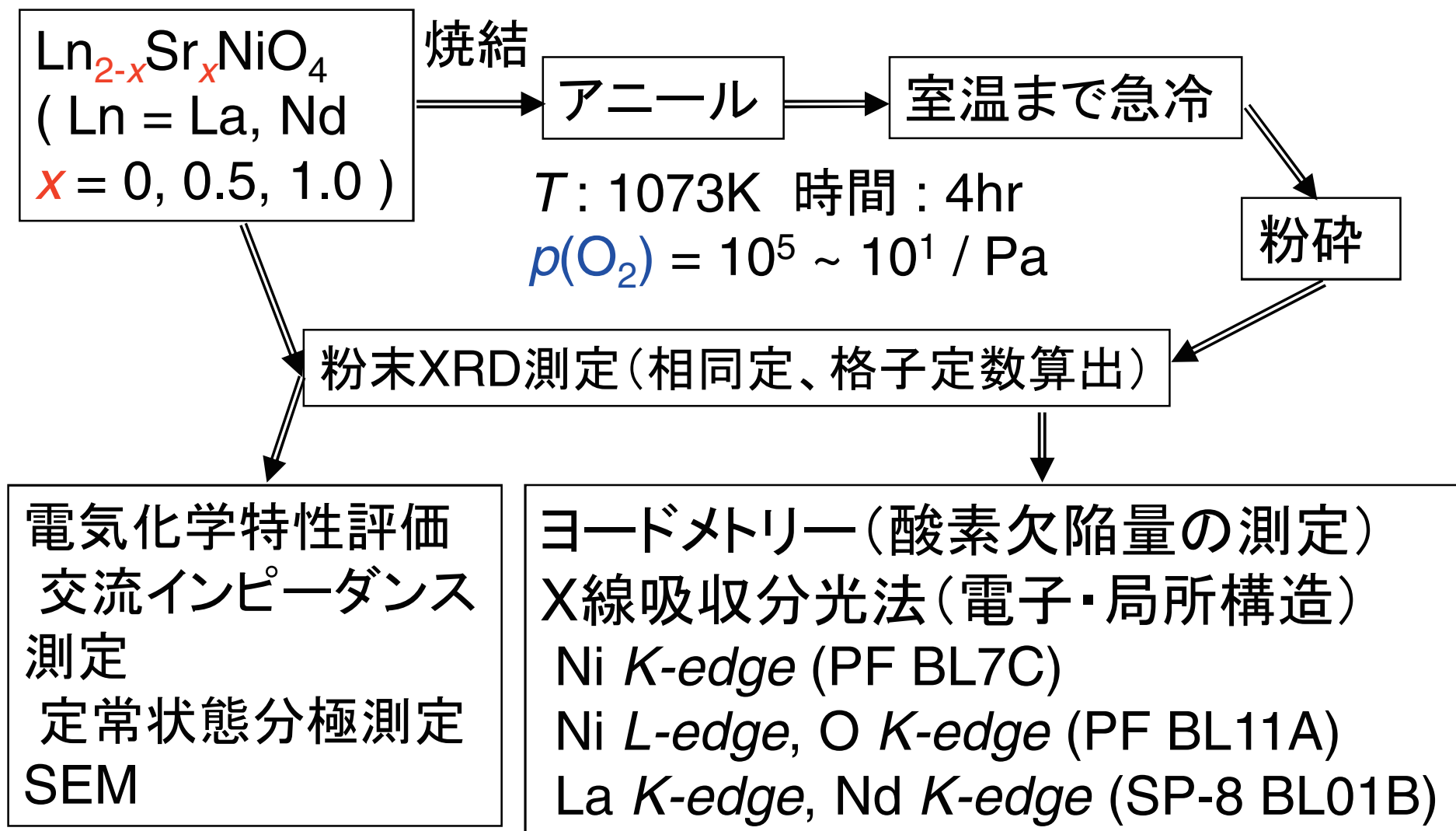


目的

本研究では格子間酸素を介した酸化物イオン伝導を基盤とした混合導電性電極の設計指針を確立することを目的とした

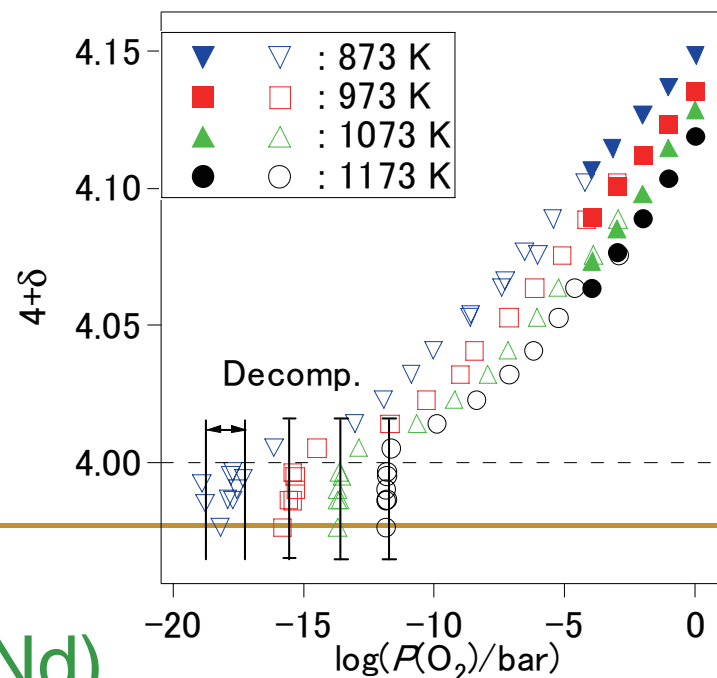
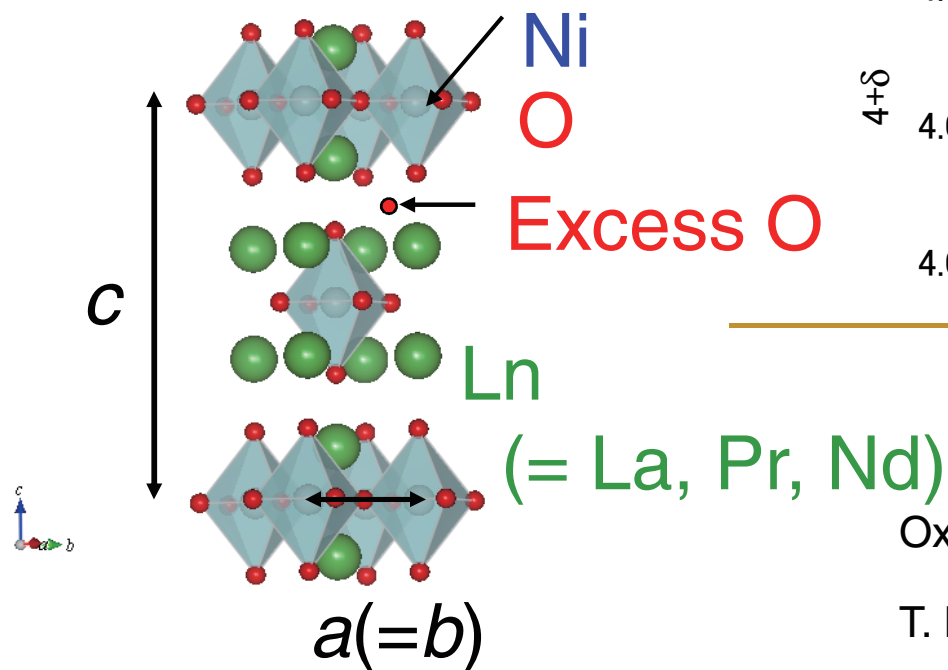
酸素点欠陥（酸素過剰、定比組成、酸素欠損）と電子・局所構造、電気化学特性の関係を明らかにし、混合導電性酸化物電極上での酸素還元反応機構の本質的解明と、それに基づく構造設計指針を導くことを目指した

実験方法



K_2NiF_4 -type oxide, $Ln_2NiO_{4+\delta}$

K_2NiF_4 -type oxide



Oxygen nonstoichiometry of $Nd_2NiO_{4+\delta}$

T. Nakamura *et al.*, 1C02, SSIJ34

Excess oxygen { with decreasing T
with increasing $p(O_2)$ } High O^{2-} conduction

ヨードメトリー結果 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$

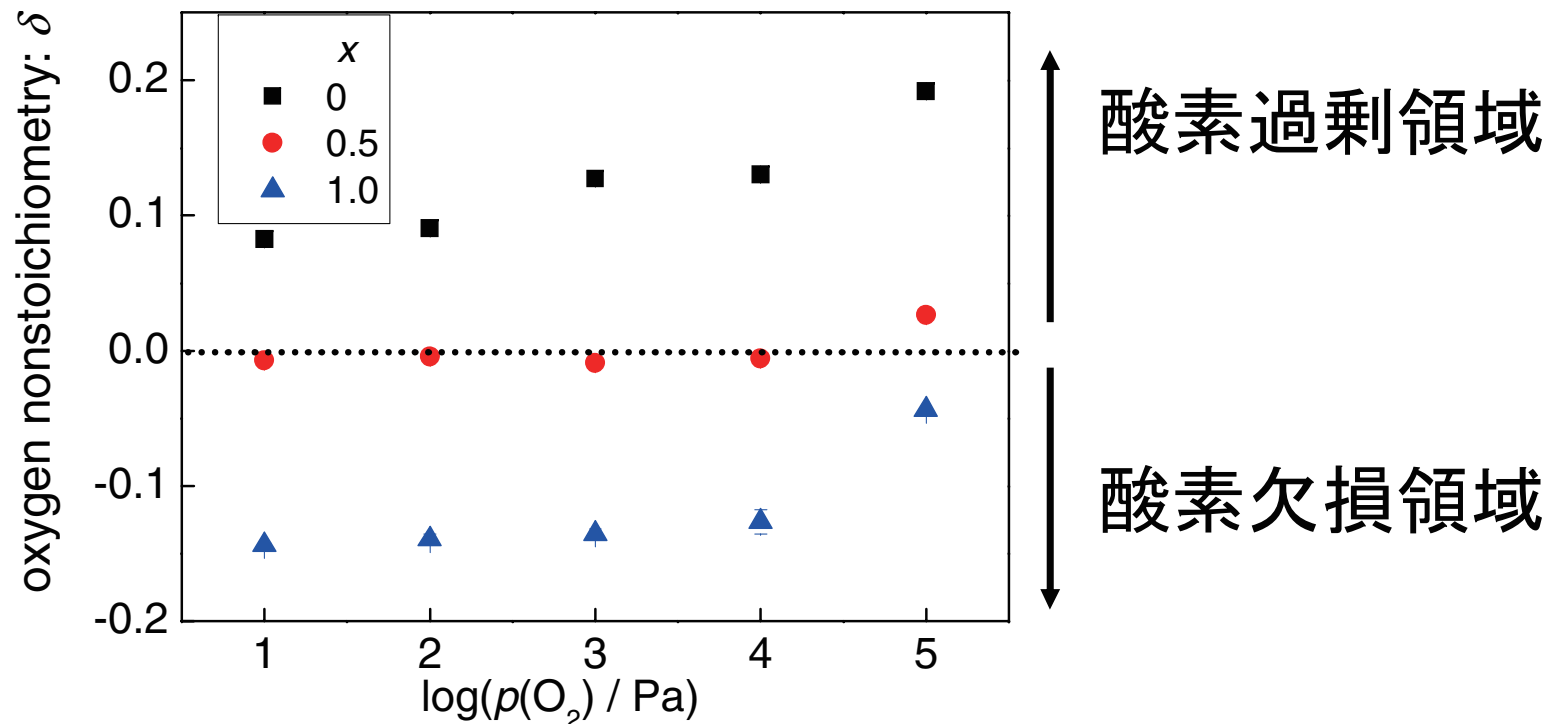


Fig. oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

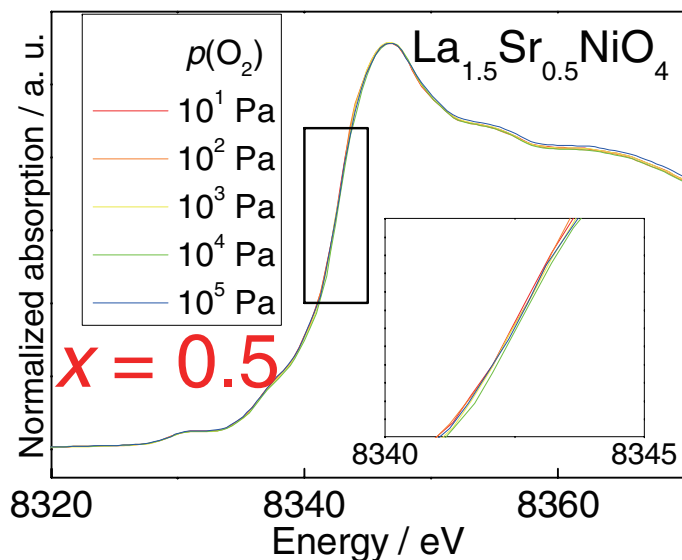
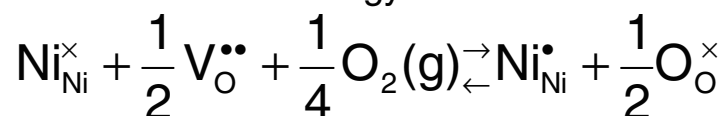
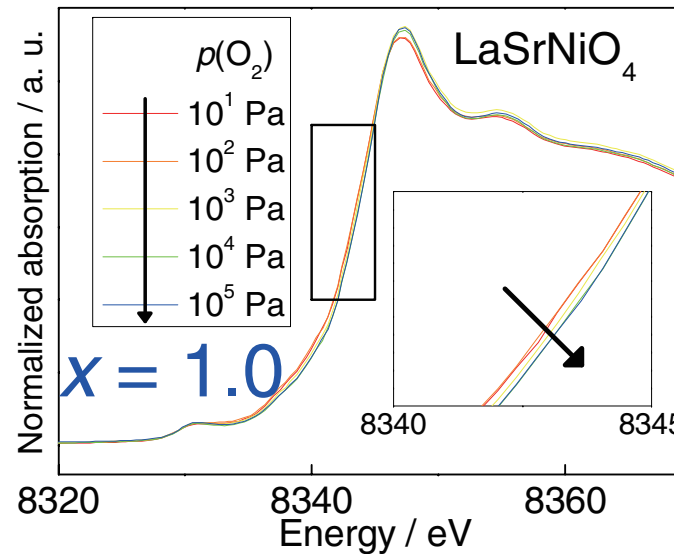
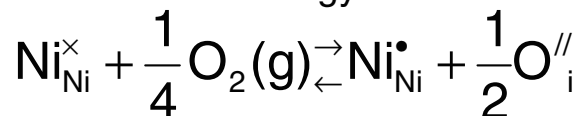
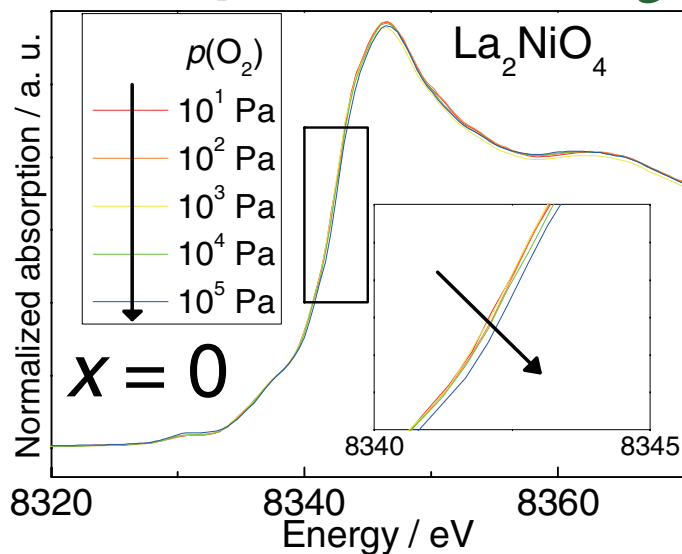
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 酸素過剰

$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ 定比組成 をそれぞれ確認

$\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$ 酸素欠損

アニール、急冷により酸素不定比量が変化している

電子構造 Ni K-edge XANES ~ 酸素分圧との関係



$p(\text{O}_2)$ 増加 $\left\{ \begin{array}{l} x=0, 1.0 : \text{吸収端エネルギー一増} \\ x=0.5 : \text{依存性なし} \end{array} \right.$

吸収端エネルギー一増加 \Rightarrow Ni価数増加

点欠陥がNiの価数変化により生じた

定常状態分極測定

$x = 0$ 酸素過剰

$x = 0.5$ 定比組成

$x = 1.0$ 酸素欠損

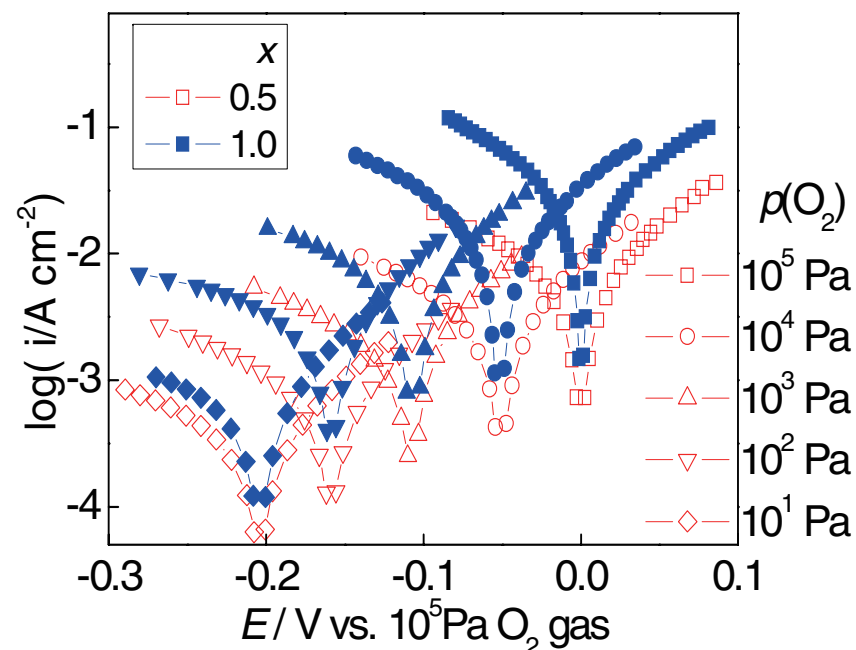
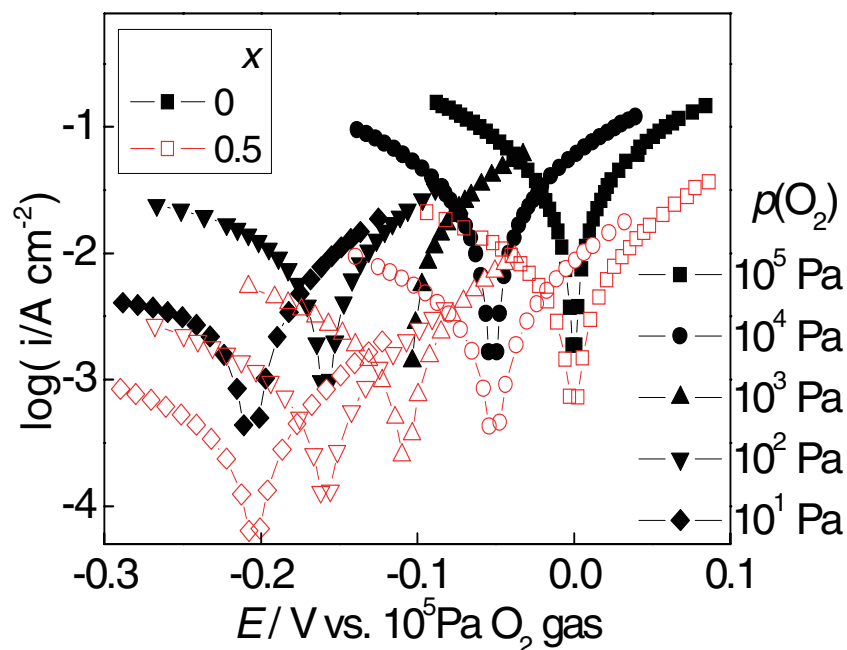
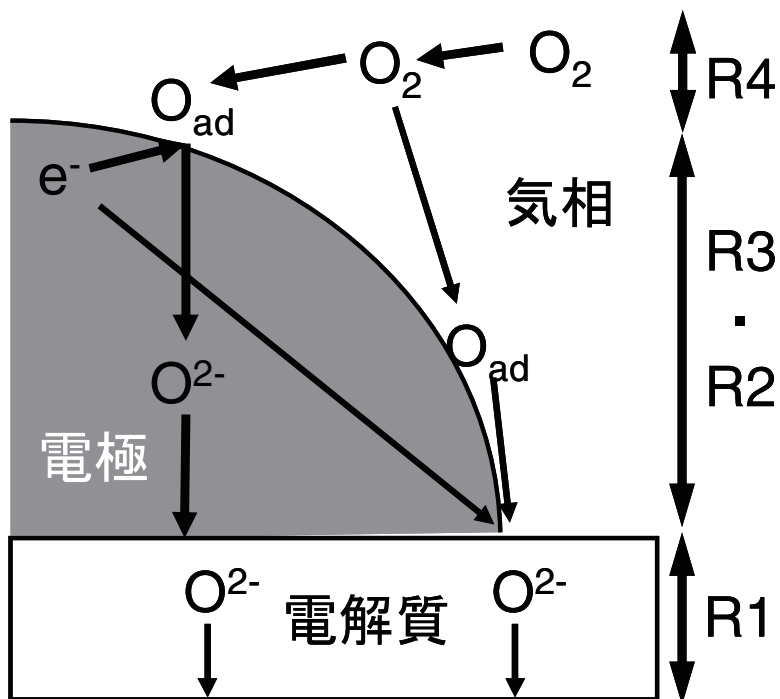
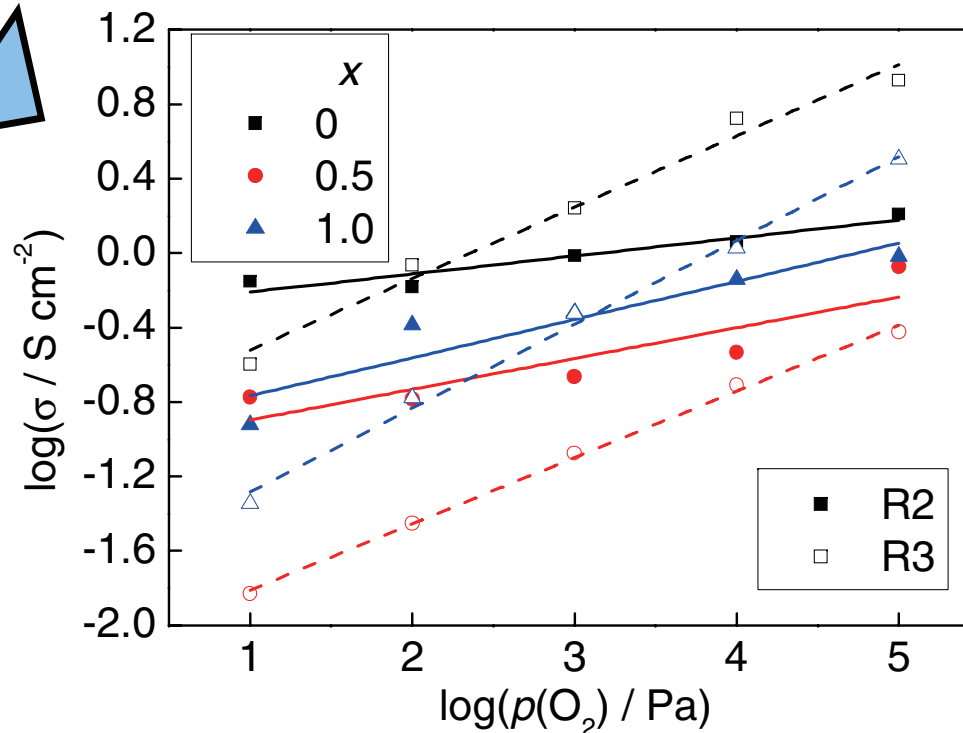
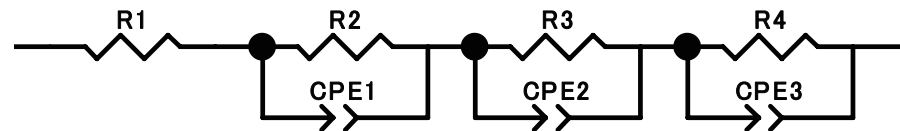
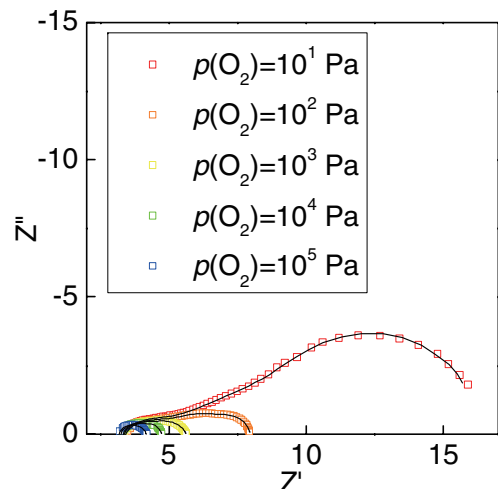


Fig. Current-voltage relationship with $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ electrode ($x = 0, 0.5, 1.0$).

- $x=0$ (酸素過剰), 1.0 (酸素欠損)の方が $x=0.5$ (定比組成)よりも同じ過電圧での電流値が大きいつまり、電極性能が高い
- 低酸素分圧では $x=0$ が 1.0 よりも高い性能を示す

交流インピーダンス測定

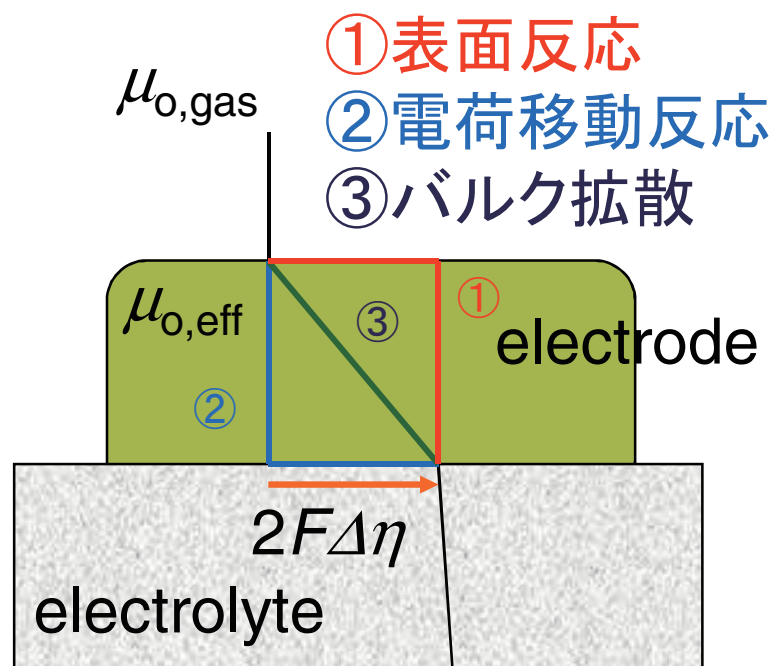


電極性能

Fig. conductivity of electrode.

La_2NiO_4 > LaSrNiO_4 > $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$
 酸素過剰 酸素欠損 定比組成

格子間酸素による酸化物イオン伝導を有する系の電極反応機構の解明



• 律速過程はどの反応であるか？

• 分極下では酸素化学ポテンシャルが律速過程の部分で大きく変化する

• 既存の研究は電気化学的な手法から反応機構を推測するにとどまる

その場X線吸収分光法によりSOFC作動状態で観察

実験方法

WE: $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 多結晶膜(PLD;300nm)

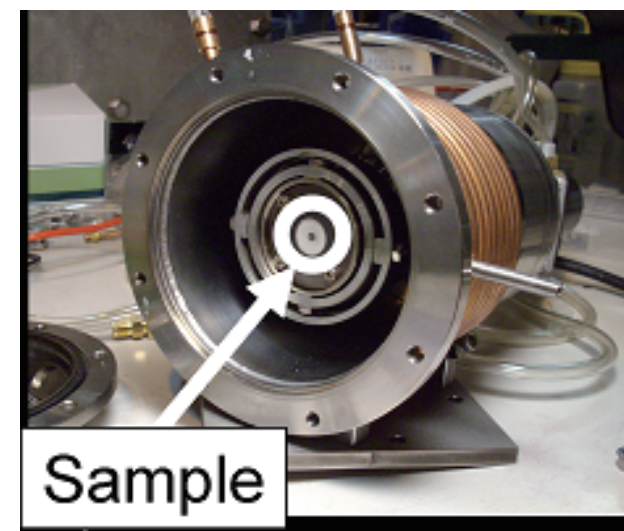
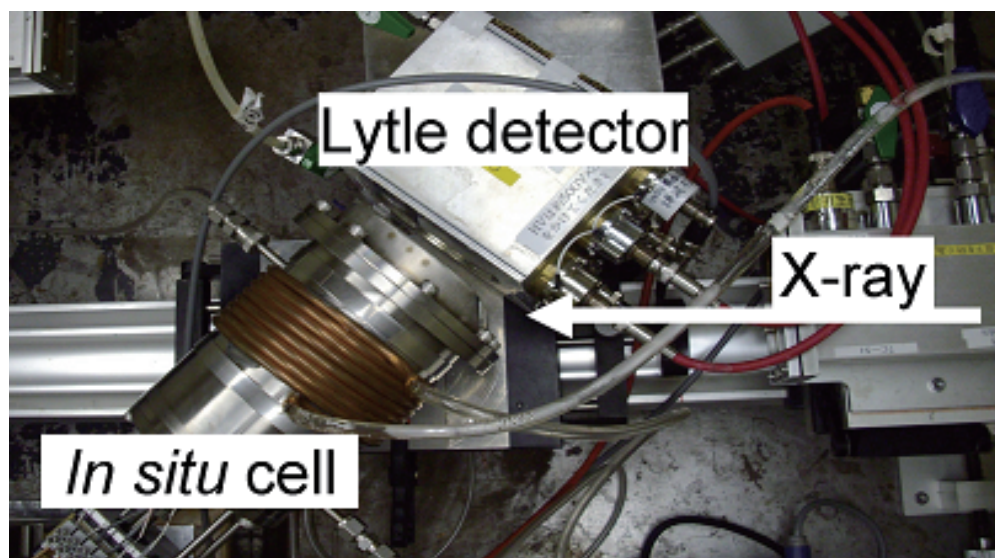
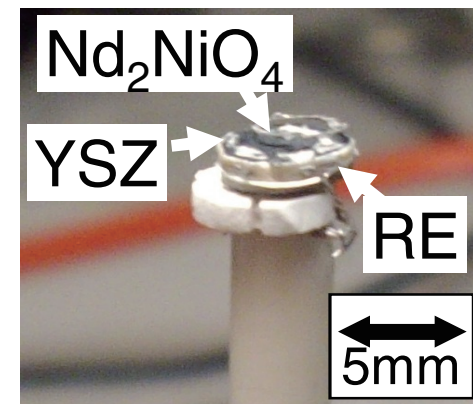
電解質: YSZ

CE: Pt / YSZ, RE: Pt

歳差運動

in situ XAS 測定 (@PF BL7C)

- Ni K-edge, 蛍光法
- 温度: 700°C , $p(\text{O}_2): 10 \sim 10^5\text{Pa}$,
- 印加電圧: $-210 \sim +155\text{ mV vs. RE}$



in situ electrochemical XANES

$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta} // \text{YSZ}$ (多結晶膜)

酸素分圧変化

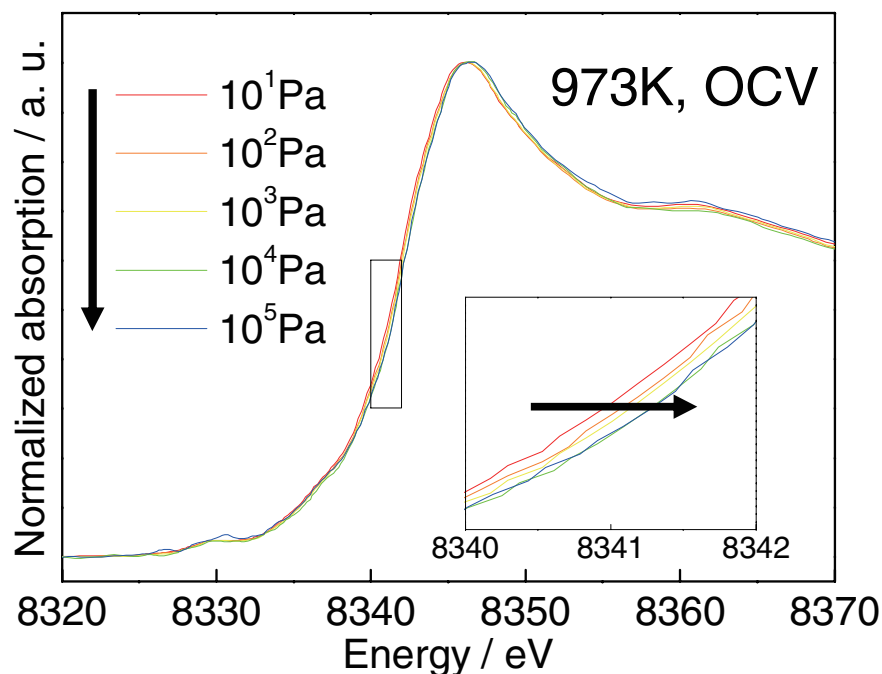


Fig. Ni *K*-edge XANES spectra under various $p(\text{O}_2)$.

電圧印加

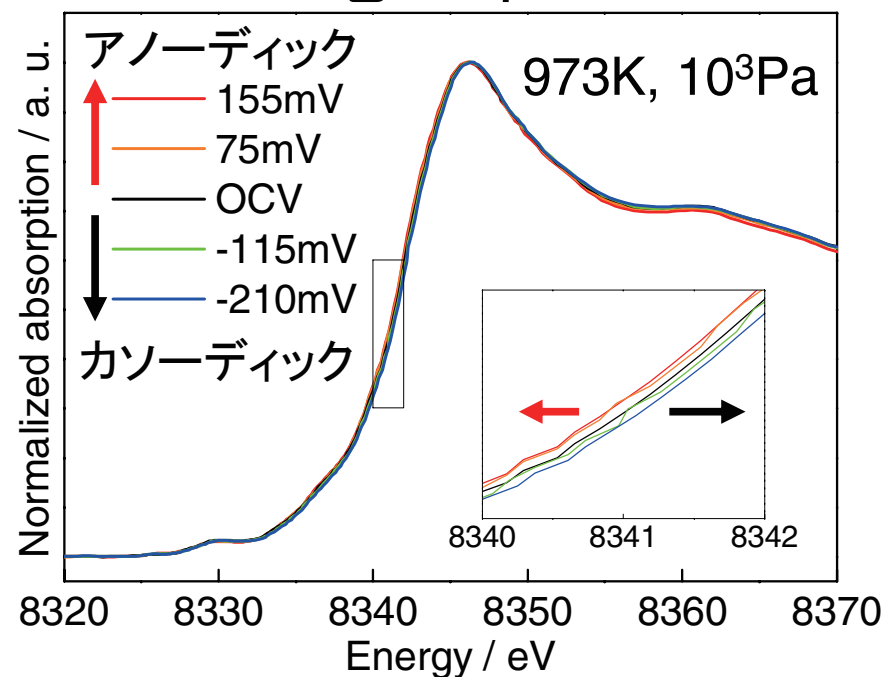
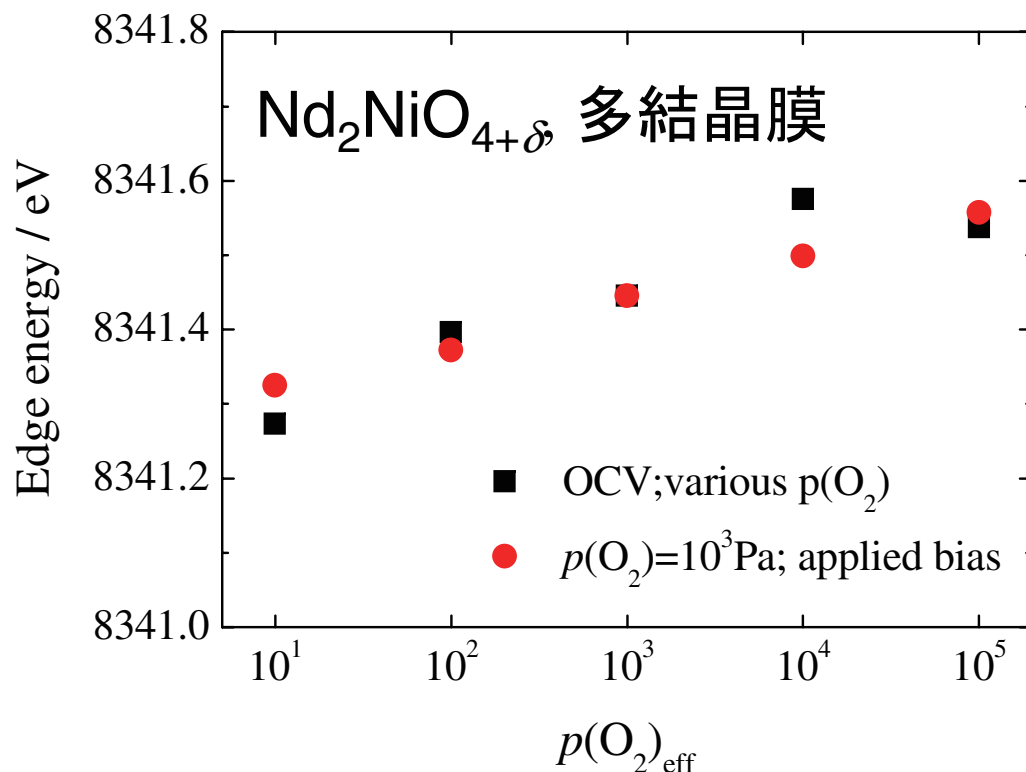


Fig. Ni *K*-edge XANES spectra under various applied electrical potential.

過電圧印加により、酸素分圧変化と同様、Ni平均価数が変化

吸収端エネルギーの比較



Absorption energy for Ni *K*-edge of Nd₂NiO_{4+δ}

実効酸素分圧を以下の式から算出

$$p(\text{O}_2)_{\text{eff}} = p(\text{O}_2) \exp\left\{\frac{4F\eta}{RT}\right\}$$

$p(\text{O}_2)$: 測定時の酸素分圧

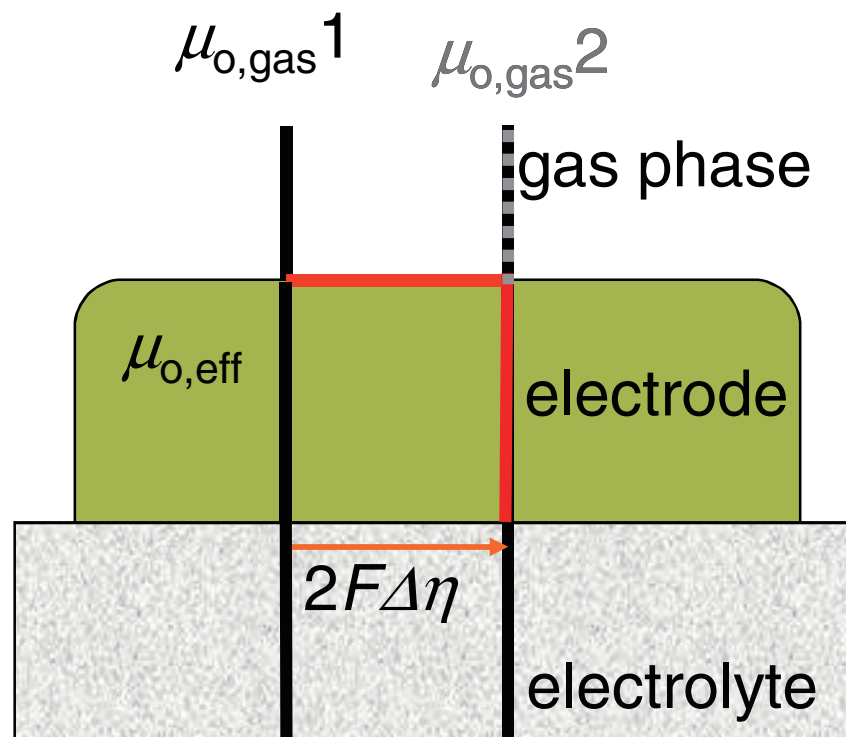
T : 測定時の温度

η : 電極にかかる過電圧

吸収端シフトは酸素ポテンシャル変化に対応

分極による $\mu_{\text{O,eff}}$ 変化
 =
 $p(\text{O}_2)$ 変化による $\mu_{\text{O,eff}}$ 変化

考察～酸素ポテンシャル分布～



Oxygen potential profile of the cathode reaction for electrochemical devices.

電圧印加時の吸収端シフト量はそれと同等な酸素分圧下でのシフト量に一致



分極による $\mu_{O,eff}$ 変化
=
 $p(O_2)$ 変化による $\mu_{O,eff}$ 変化

**Nd₂NiO₄電極における
律速過程は酸素の表面反応である。**



深さ分解XAFS 測定による 燃料電池の反応解析

内本喜晴¹, 雨澤浩史², 山田淳夫³, 高垣昌史⁴,
宇留賀朋哉⁴, 谷田肇⁴, 豊川秀訓⁴, 寺田靖子⁴

¹京大院人・環、²東北大院環境、³東工大院総理工、⁴JASRI

高性能電極の作製指針

表面反応の促進が必要

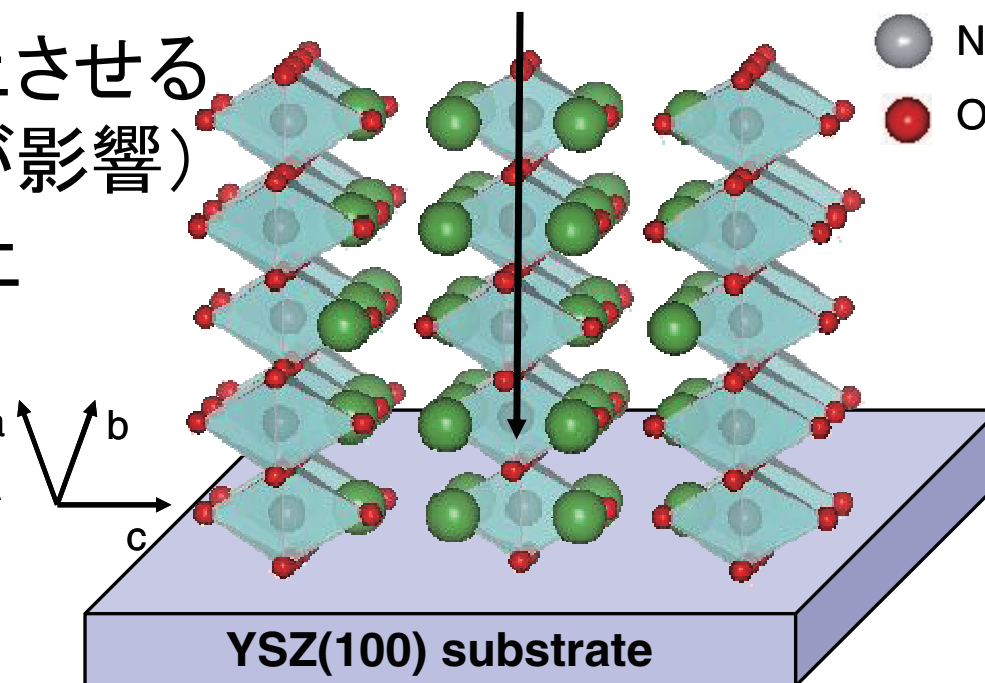
- ・酸化物イオン伝導を向上させる
(表面状態、応力場が影響)

YSZ単結晶上に Nd_2NiO_4 エピタキシャル薄膜の作製*

格子定数 $a = 4.004 \text{ \AA}$, $c = 11.325 \text{ \AA}$
(バルク $a = 3.854 \text{ \AA}$, $c = 12.214 \text{ \AA}$) *

La_2NiO_4 バルク単結晶よりも酸素拡散が起こりにくい*

酸素拡散パス



14 nm

薄膜表面を調べることで、改良の指針が得られる

* A. Yamada, Y. Suzuki, K. Saka, M. Uehara, D. Mori, R. Kanno, T. Kiguchi, F. Mauvy and J-C. Grenier, *Adv. Mater.*, **20**, 1(2008).

電子構造 エピタキシャル薄膜の酸素分圧依存性

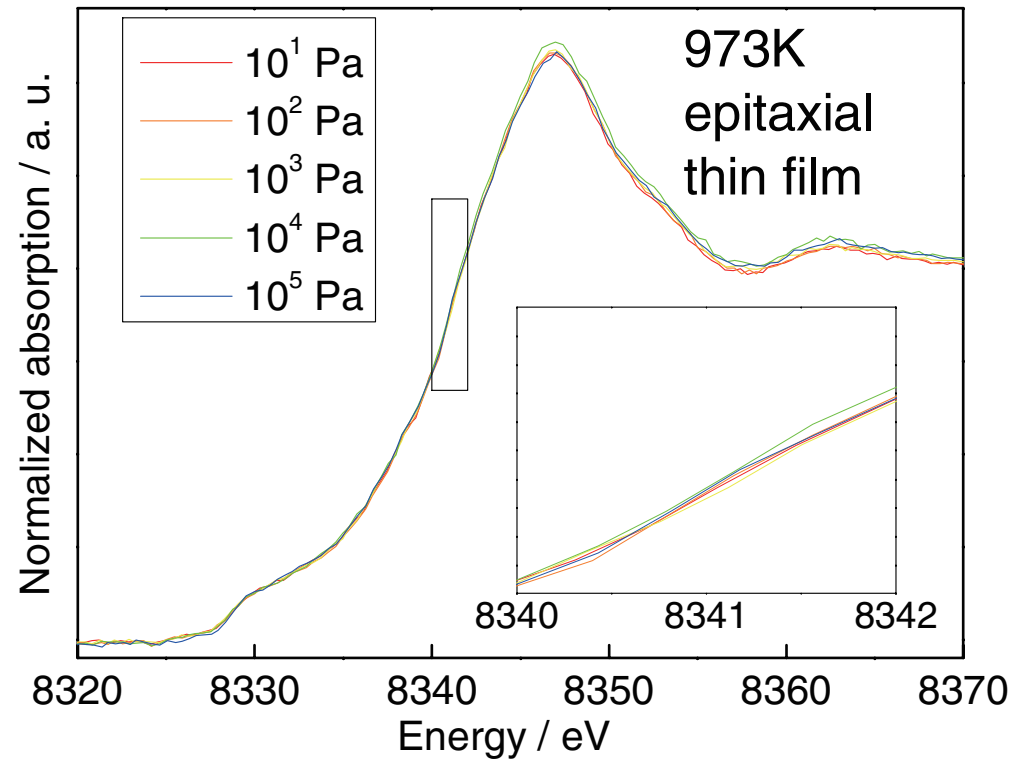
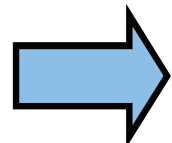


Fig. Ni K-edge XANES spectra under various $p(\text{O}_2)$.

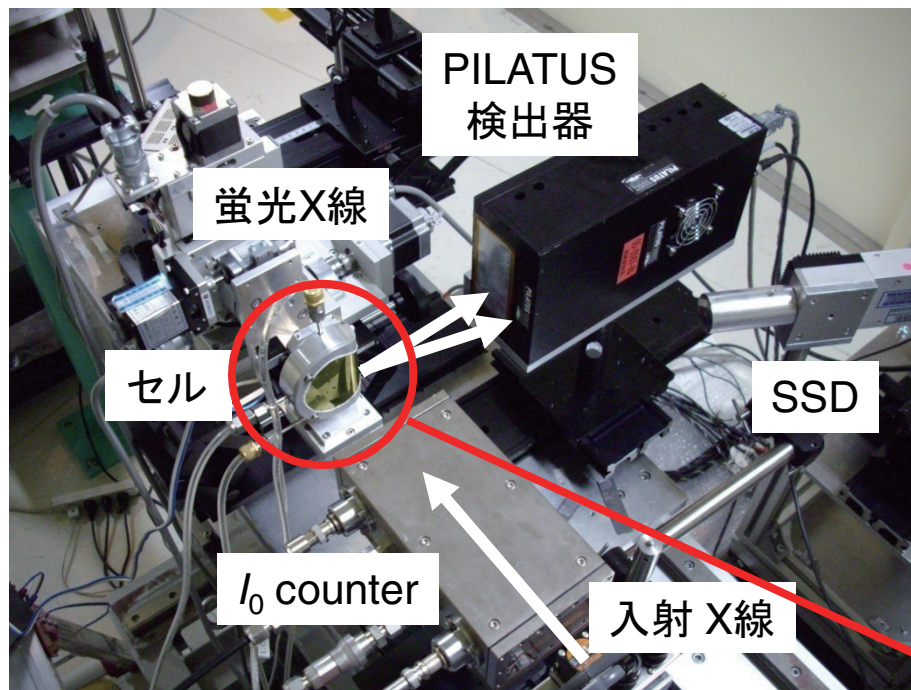
酸素分圧への依存性見られず



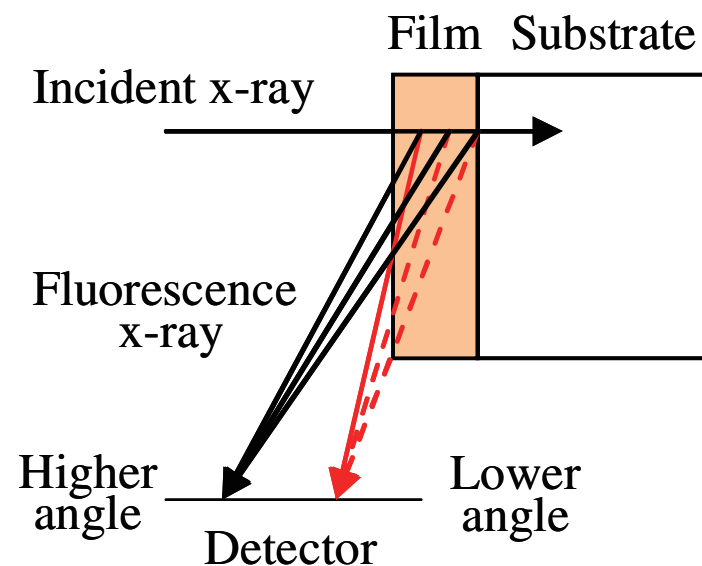
多結晶膜と異なる傾向 (酸素分圧増 → Niの価数増)

薄膜と基板のミスマッチが強く影響している可能性

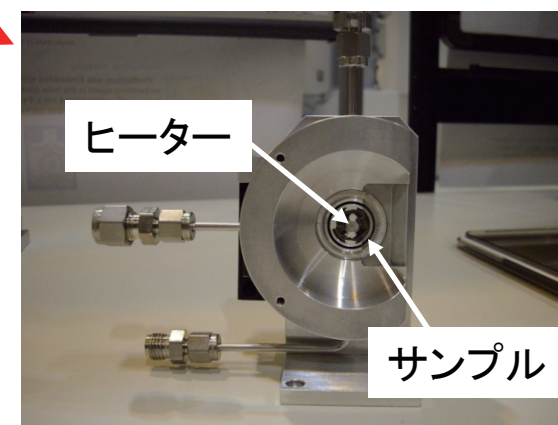
深さ分解 *in situ* XAS



斜出射 XAS

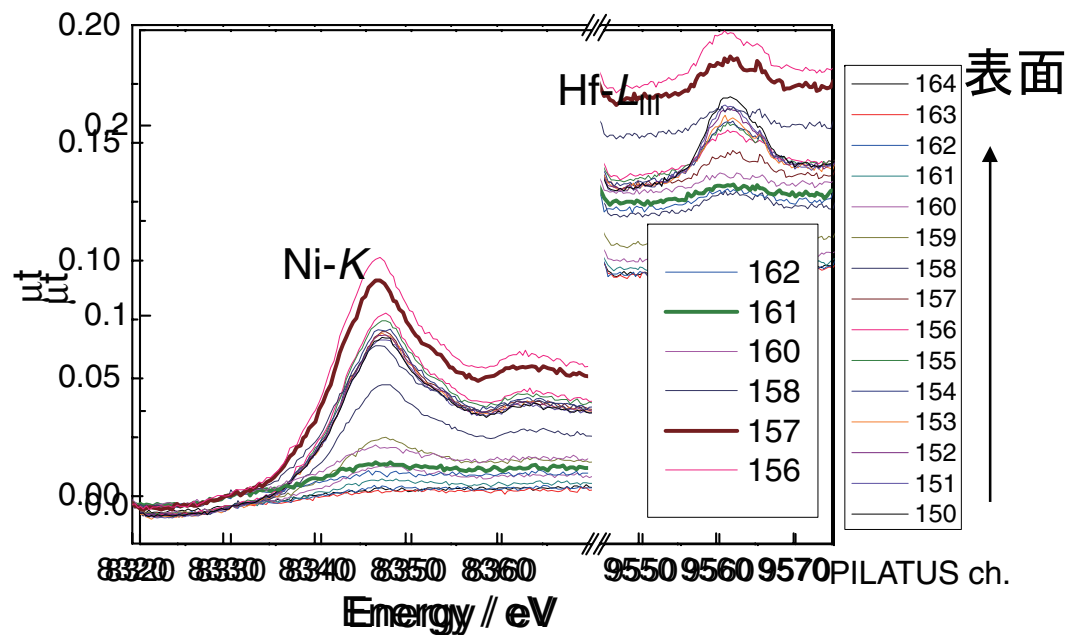
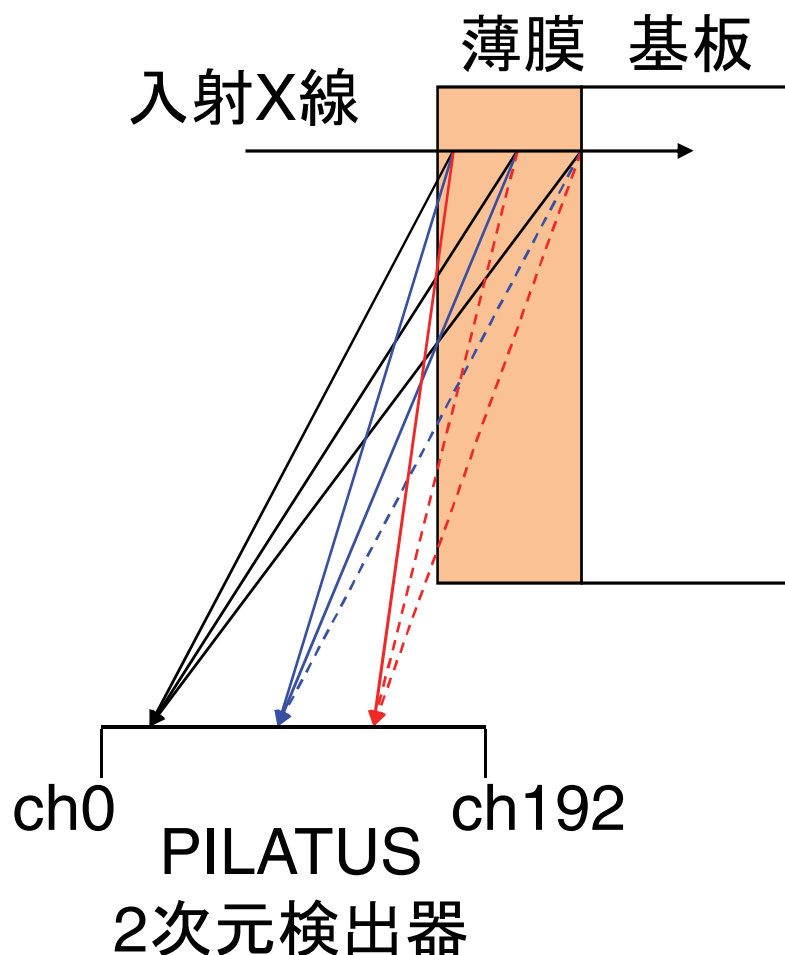


SPring-8, BL37XU
蛍光法 (PILATUS 二次元検出器)
温度: RT ~ 973 K
 $p(\text{O}_2)$: $10^1 \sim 10^5$ Pa
エピタキシャル薄膜 膜厚14nm



深さ方向の分解能

斜出射 XAS



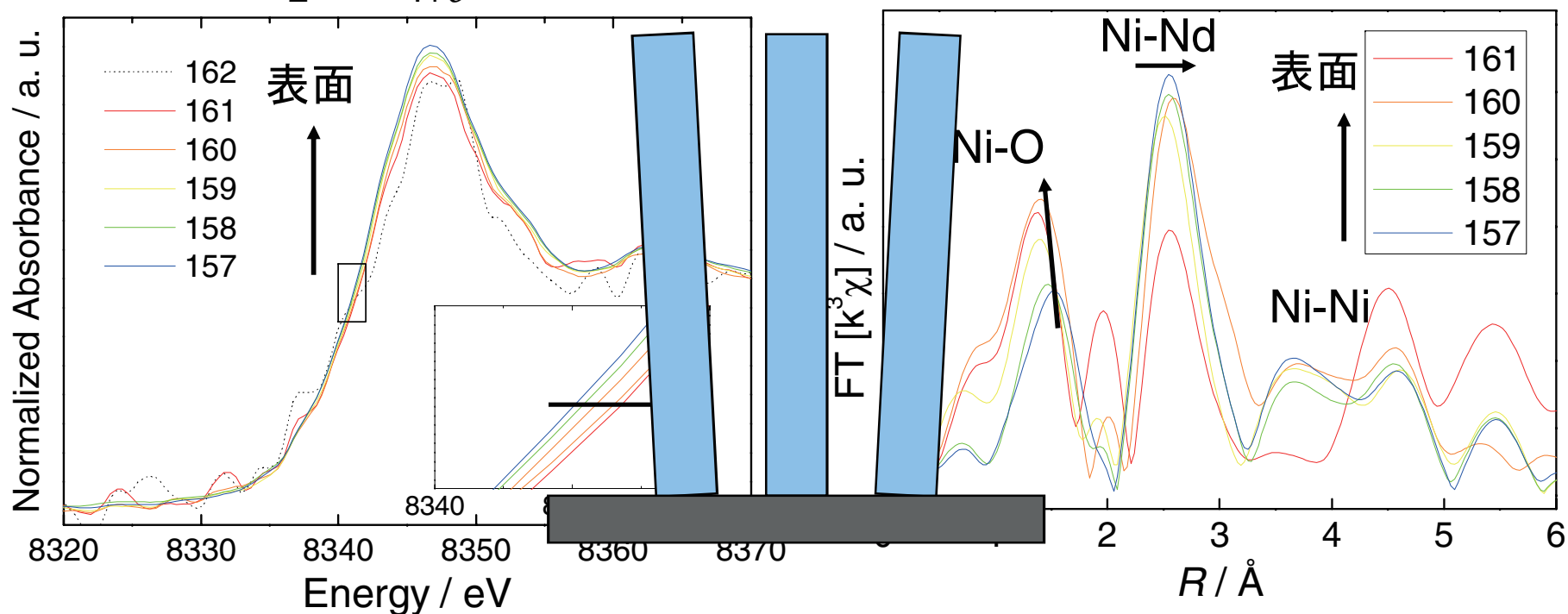
Ch. no. < 162: Absorption at Ni K-edge
 Ch. no. < 158: Absorption at Hf L_{III}-edge

→ **深さ方向分解能 ~ 3 nm**

ナノレベルでの解析が可能

室温での電子構造、局所構造

(110) $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ // (100)YSZ, RT, エピタキシャル薄膜



Ni K-edge XANES spectra.

Radial structural function around Ni atom.

- ・薄膜、基板のミスマッチは電極 - 電解質界面で最も大きい
- ・ミスマッチは、電極表面でも完全には解消されない

基板と薄膜の界面を制御できれば、電極性能向上の可能性

まとめ

- Ln_2NiO_4 系の点欠陥の解明

バルク試料の点欠陥構造を電子、局所構造の観点から解明し、電気化学特性においては格子間酸素を導電種とする系が最もよい性能を示すことが分かった。

- *in situ* electrochemical XAS

Nd_2NiO_4 電極における電極反応時の化学状態を分析し、酸素ポテンシャルが気相・電極界面で変化していることを直接示すことに成功した。

- 深さ分解XAS

深さ分解XASから電極 - 電解質界面において格子のミスマッチによる構造変調が大きく影響を及ぼすことが分かった。また、基板と薄膜の界面を制御できれば電極性能向上の可能性があることが分かった。