

高温電気化学デバイス解析のための in situ XAFS 測定技術の開発

○雨澤浩史^A, 折笠有基^B, 伊奈稔哲^B, 福塚友和^B, 川田達也^A, 内本喜晴^B
(東北大学大学院環境科学研究科^A, 京都大学大学院人間・環境学研究科^B)

1. 緒言 固体酸化物形燃料電池(SOFC)に代表される高温電気化学デバイスは、次世代のエネルギー変換あるいは環境センシングへの応用が期待されている。これら高温電気化学デバイスの更なる高性能化のためには、デバイス作動時における電極・電解質の物理・化学状態を理解する必要があるが、これらを直接評価する手法は未だ確立されていない。このような背景を踏まえ、我々は、高温で雰囲気・印加電圧を制御しながら XAFS 測定を行うことができる高温電気化学 *in situ* XAFS 測定用試料ホルダーを開発した。本発表では、この試料ホルダーについての詳細及びこれを用いた SOFC 用酸化物空気極における電極反応評価について報告する。

2. 実験装置 本研究で作製した高温電気化学 *in situ* XAFS 測定用試料ホルダーを図 1 に示す。中央部に小型の三電極式電気化学セルを設置し、これに通電することにより、デバイス作動時に相当する状態での電極・電解質材料の XAFS 測定を可能にした。放射光からの X 線を斜め 45 度でセルに入射させ、ホルダー前面に設置したライトルあるいは 19 素子検出器により蛍光 X 線を測定した。測定に際しては、試料と入射 X 線が一定角度にならないように、セルをジンバル運動させ、回折 X 線を軽減した。さらに、セル周囲に小型電気炉を配置することにより 1000°C までの昇温を、セル全体をカプトン膜窓付容器で覆うことによりセル周囲の雰囲気制御を可能とした。

3. 測定原理 SOFC 空気極における酸素還元反応は、電極表面での O_2 の吸着・解離、 O あるいは O^{2-} の表面・バルク拡散、電極-電解質界面での電荷移動など、複数の素過程からなる。一般に、 O^{2-} 伝導体上の電極における過電圧 $\Delta\eta$ は、電極-電解質界面における酸素ポテンシャル μ_O の平衡状態からの変分に対応すると考えられている。従って、電圧印加時における電極内での μ_O 分布は、反応の律速過程に応じて、図 2 右のように異なる。SOFC 空気極には、 $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ など 3d 遷移金属を含む電気伝導性複合酸化物が使用されている。これらの酸化物では μ_O の変化に応じて酸素不定比量 δ が増減し、それに伴い、遷移金属の平均価数も変化する。従って、XAFS 測定により、電圧印加時における遷移金属の価数状態が評価できれば、SOFC 酸素還元反応の律速過程を特定することができる。なお、実際の測定結果については、ポスター P-UG01-24 で報告する。

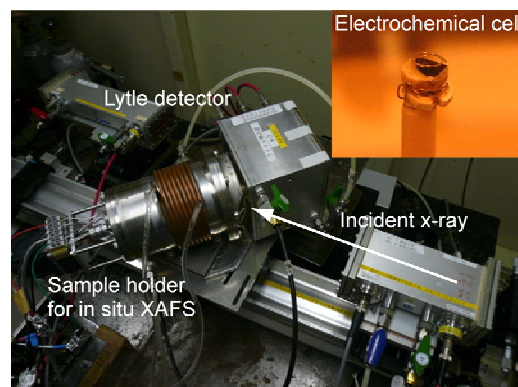


Fig.1. Experimental set-up for high-temperature electrochemical *in situ* XAFS at PF BL7C.

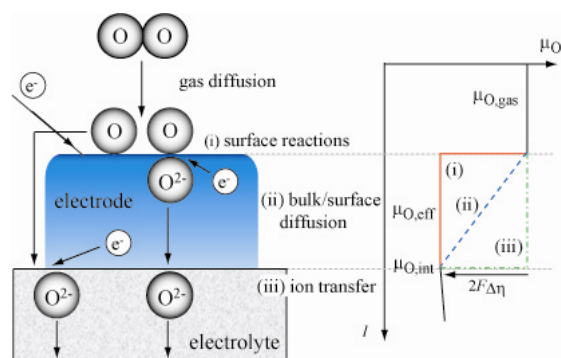


Fig.2. Schematic illustration of electrochemical oxygen reduction reaction at an SOFC cathode.