

# 高輝度放射光を用いた SOFC カソード反応機構の解明

○内本 喜晴<sup>A</sup>、折笠 有基<sup>A</sup>、伊奈 稔哲<sup>A</sup>、雨澤 浩史<sup>B</sup>、  
(京大院人・環<sup>A</sup>、東北大院環境科学<sup>B</sup>)

国立大学法人 京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻  
〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町  
uchimoto.yoshiharu.2n@kyoto-u.ac.jp

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のさらなる高性能化、高寿命化を実現するためには反応機構を明らかにする必要がある。高輝度放射光を用いた電子分光は電子構造に関する情報を与える実験的手法として有用であり、特に X 線吸収微細構造 (XAFS) は、電極反応条件下での電極触媒サイトの電子構造解析・局所構造解析が出来るために極めて有用である。ここでは、XAFS を用いて SOFC 電極反応機構を明らかにした例について紹介する。

## *in situ* XAFS 測定によるペロブスカイト酸化物/酸化物イオン伝導体ヘテロ接触界面における反応機構解析

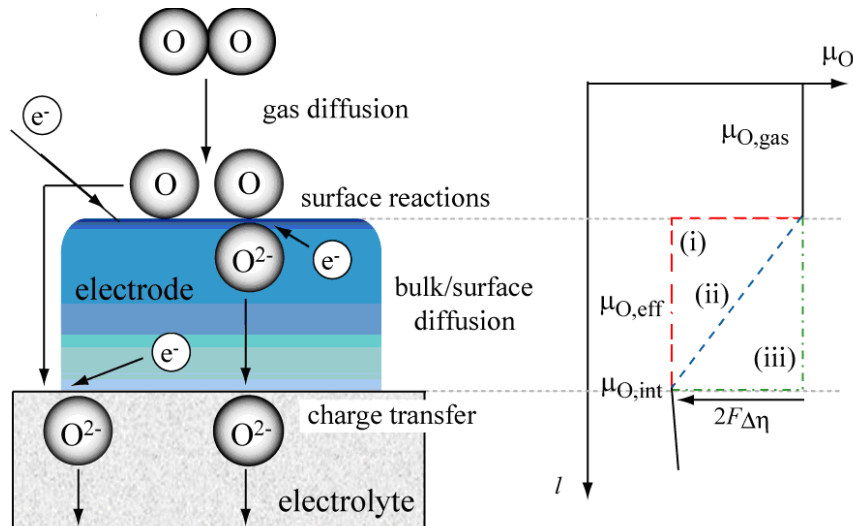
SOFC の更なる高効率化、低温作動化のためには、過電圧を発生させる電極反応の理解が必要不可欠である。しかし、その電極反応機構の解析は電気化学測定の結果からの推定が主なものであり、電極状態を *in situ* 条件で直接的に観測する評価方法の確立が求められる。近年はこのような理由から XPS、IR など、*in situ* 分光測定を用いて作動条件下での電極状態を直接評価する試みがなされてきた[1, 2]。しかしながら、これらの測定では真空など実際の作動条件とは異なる条件を必要とするなど、SOFC 電極状態の直接的・定量的評価に完全に成功したとは言えない。したがって SOFC 作動条件下における電極の *in situ* 状態を直接評価する手法の確立は渴望されている。

Fig. 1 の左図に酸化物イオン導電性を有する空気極における酸素の還元反応を示す。気相中を移動した酸素が電極表面に吸着、解離し、酸化物イオンに還元される。還元された酸素は電極内部に入り込み、電極内部を經由して電極/電解質界面に到達する。最後に酸化物イオンが電解質内部に移動することで、電極における反応が完了する。この時に過電圧のかかる反応が電極反応における律速過程となる。一般的に酸化物イオン伝導体上にある電極において、過電圧  $\eta$  は次式に示すように、電極/電解質界面における酸素ポテンシャル  $\mu_{O,int}$  の、平衡状態における値  $\mu_{O,gas}$  からのずれと解釈される。

$$2F\eta = \mu_{O,int} - \mu_{O,gas} \quad (1)$$

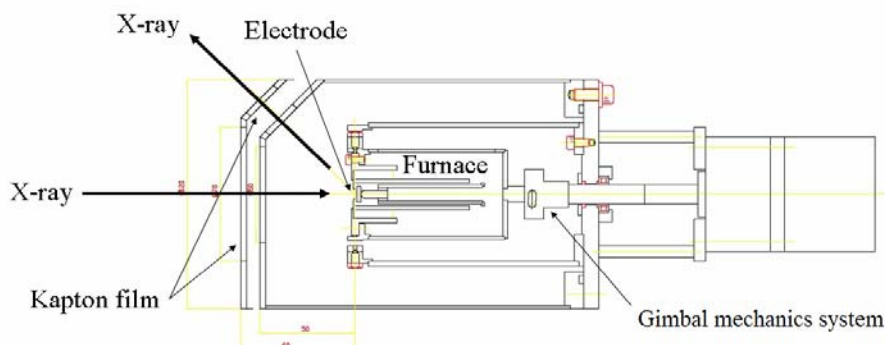
ここで  $F$  はファラデー定数である。電極が混合導電体で酸素ガスの拡散による濃度過電圧がない場合、律速反応が 1 つだけと仮定すると、電極内の酸素ポテンシャル分布は Fig. 1 のように律

速反応に応じて大別される。すなわち律速反応が表面反応のときは、(i)のように電極表面で酸素ポテンシャルの勾配が生じ、電極中の酸素ポテンシャルはほぼ一定値と見なすことができる。したがってこのとき電極内での実効酸素ポテンシャル  $\mu_{O,eff}$  は、 $\mu_{O,eff} = \mu_{O,int}$  と表される。律速反応が電極内の酸化イオン拡散あるいは電極/電解質界面での電荷移動反応のときは、電極内の実効酸素ポテンシャルはそれぞれ(ii), (iii) で示されるように、 $\mu_{O,int}$  とは異なる値をとる。以上より、電極内部の酸素ポテンシャル分布から電極内部の過電圧分布が分かるため、律速過程の解明には酸素ポテンシャル分布の解析が非常に有効である。



**Fig. 1.** Schematic illustration of electrochemical oxygen reduction reaction and oxygen potential profiles in a dense mixed conductor electrode on oxide conductor electrolyte when rate-determining step are (i) surface reactions (ii) bulk diffusion and (iii) charge transfer.

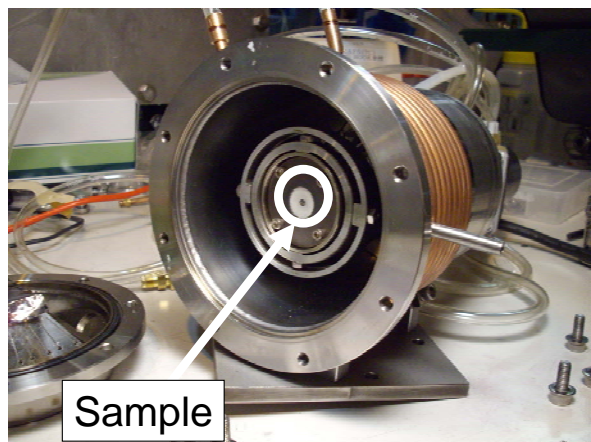
そこで本研究では、高温で雰囲気・印加電圧を制御しながら X 線吸収分光測定を行うことができる高温電気化学 *in situ* XAFS 測定装置を作製した。



**Fig. 2** Schematic view of the sample holder of *in situ* electrochemical cell.

Fig. 2, Fig. 3 に *in situ* XAFS 測定用装置の概略図並びに装置の写真を示す。紙面右手より放射光源からの入射 X 線がサンプルチャンバに導入され、試料表面に照射される。その入射 X 線により試料の Co 内殻電子を励起させ、その際生じる蛍光 X 線を上側の単素子 SSD(Solid State Detector)

検出器で検出した。チャンバの X 線入射部および蛍光検出部はアルミニウムを蒸着したカプトン膜によって被い、チャンバ内のガス雰囲気制御を可能とした。単結晶や配向した多結晶においては、X 線回折ピークが X 線吸収スペクトルにおける重大なノイズとなることが知られている。回折ピーク強度を減らすには試料が回折角にある時間を減らすことが有効である。そこで小型加熱炉をもつチャンバ中心部を可動リングに二点で保持させ、この軸と垂直な方向の二点で可動リングを外枠に固定し、試料部の中心軸をやや偏心させてモータロッドに接続するジンバル構造を組み込んだ。代表的なカソード材料である  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) を用いた SOFC 作動環境下での *in situ* 観察を行った。Gd 添加  $\text{CeO}_2$  (GDC) 上に作製した LSC 緻密薄膜電極をモデル電極とし、SOFC 作動条件下での LSC 内の酸素ポテンシャル分布を評価すると共に、LSC / GDC における酸素還元反応について考察した。

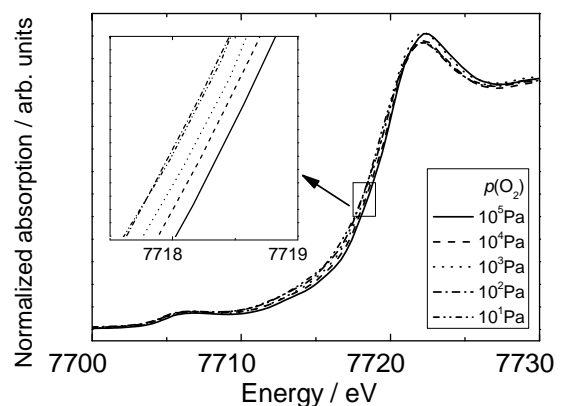


**Fig. 3** Photograph of *in situ* electrochemical cell for the measurement under high temperature and various atmospheres.

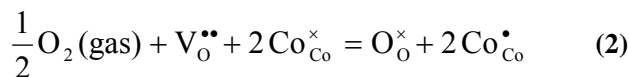
これまで我々は代表的な SOFC カソード電極材料である  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  に対して、XAFS を用いた点欠陥構造の変化とそれに伴う電子、局所構造の変化について研究を行ってきた[3-5]。  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  について、O K 吸収端と Co L 吸収端の X 線吸収端近傍構造(XANES)から Co 3d 軌道と O 2p 軌道が強く混成していること、また、酸素欠損の増加により混成軌道が非局在化し導電率を減少させることが分かった[3]。また、  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  に対して、Co, Fe L 吸収端 XANES から、酸素空孔の導入による価数の補償が Co によって優先的に行われていること、Fe K 吸収端広域 X 線吸収端近傍構造(EXAFS)から、酸素空孔の導入に対して Fe 周りの局所歪みが大きくなること分かった[4]。さらに、  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  の EXAFS 解析から、酸素空孔が La 周りに優先的に取り込まれること、局所構造変化による酸化物イオン移動の変化の関係を明らかにした[5]。

酸素不定比性を有する LSC ではポテンシャルの評価方法として XANES による Co の平均価数変化が利用できる。XAFS 測定用試料として酸素分圧  $10^1 \sim 10^5$  Pa において  $800^\circ\text{C}$ 、4hr 熱処理後、急冷した LSC バルク試料を用い、Photon-Factory, BL-7C において透過法により測定を行った。

Fig. 4 に、 $800^\circ\text{C}$ 、種々の酸素分圧下で熱処理後、急冷して得られた LSC における Co K 吸収端の XANES スペクトルを示す。熱処理時の酸素分圧が低いほど、吸収端位置が低エネルギー側にシフトする傾向が見られた。Co の平均価数変化に対応する結果を考えると以下の Kröger-Vink 式で表される。



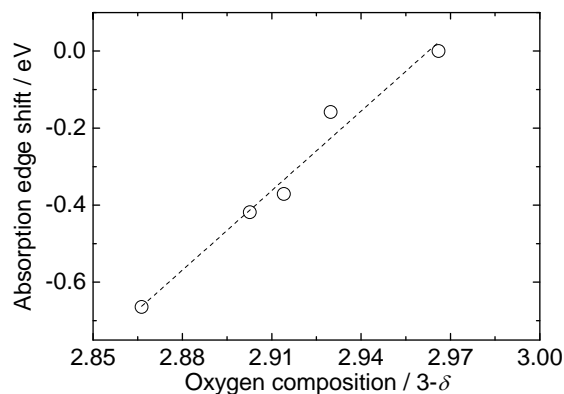
**Fig. 4.** Co K-edge XANES spectra of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  annealed under various oxygen partial pressures at 1073 K.



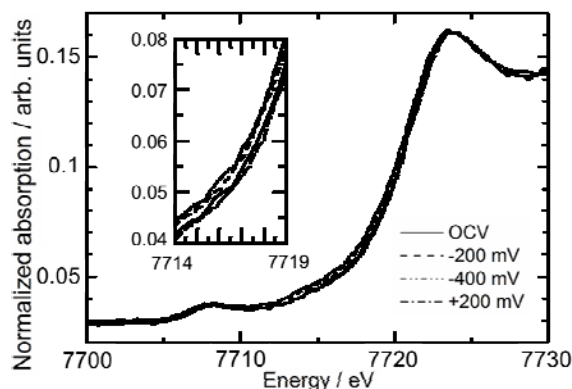
すなわち、酸素分圧の低下により LSC における酸素空孔量が増加し、それに伴い Co の平均価数が減少したためと考えられる。ヨードメトリー滴定結果との比較により、LSC における Co の平均価数と Co-K 吸収端位置の間には、良い相関が確認され、LSC における酸素ポテンシャルが Co の平均価数で評価できることが明らかになった(Fig. 5)[3]。以上の結果は、XAFS 測定により LSC の酸素ポテンシャルを評価できるということを示している。

この結果を踏まえ、GDC 上に成膜した LSC 薄膜電極を用い、SOFC 作動条件下における *in situ* XAFS 測定を行った。測定条件は以下のとおりである。作用極には、PLD 法により GDC 上に作製した LSC 薄膜電極を用いた。対極、参照極には LSC-Pt 混合物、Pt をそれぞれ用いた。高温電気化学 *in situ* XAFS 測定は SPring-8、BL-01B1 において、Co K 吸収端について蛍光法により行った。測定は、温度 800°C、酸素分圧  $10^1 \sim 10^5$  Pa、印加電圧 -400~+200mV の条件で行った。なお電圧を印加した際には電位-時間曲線を測定し、定常状態に達したのを確認してから各 XAFS 測定を行った。XAFS 測定前後にはインピーダンス測定を行い、電気化学セルが正常に機能していること、および試料の状態が変わっていないことを確認した。このときの掃引周波数は  $0.1 \sim 10^5$  Hz とした。またインピーダンスプロットから電解質抵抗を求め、電圧印加時に観測される定常電流値から IR 損を見積もり、電極にかかる過電圧を算出した。

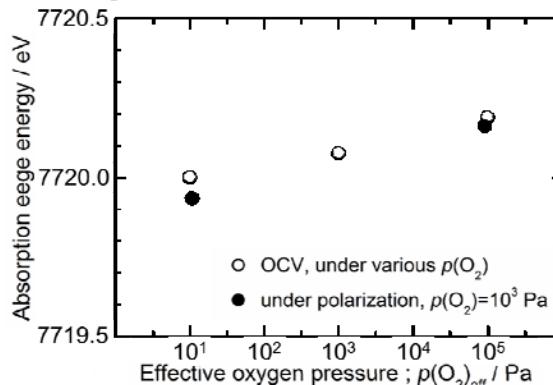
800°C、空気中において、-400~+200mV の電圧を印加した際に得られた Co K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 6 に示す。吸収端位置は、開回路状態に比べ、カソード分極させることにより低エネルギー側に、アノード分極させることにより高エネルギー側にシフトした。この結果は、電圧の印加により LSC 薄膜中における Co の平均価数が変化していることを示している。一般に、酸化物イオン伝導体上の電極における過電圧は、電極



**Fig. 5.** Shift of absorption edge energy at Co K-edge XANES of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  annealed under various oxygen partial pressures at 1073 K.



**Fig. 6.** Co-Kedge in-situ XANES spectra of  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  at 1073 K in air with various electric potentials.



**Fig. 7.** Absorption edge energies for Co K-edge of the  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  thin film electrode on the  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  electrolyte as a function of effective oxygen pressure.

における酸素ポテンシャルの平衡状態からの変分に対応すると考えられている。Co *K* 吸収端の位置から見積もった LSC 薄膜における Co の平均価数を、印加した過電圧量に相当する酸素分圧に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。両者の間には非常に良い一致が見られた。

以上の結果より、GDC 電解質上の LSC 緻密電極では、分極によって電極内の酸素ポテンシャルが変化し、その変化量が対応する  $p(\text{O}_2)$  変化によるものとほぼ一致することが判明した。

*in situ* XAFS の結果、分極時の電極付近の酸素ポテンシャルは Fig. 1 中に示す(i)の分布をとり、電極表面で酸素ポテンシャルに勾配が生じていることが判明した。したがって、今回測定した GDC 電解質上の LSC 混合導電性緻密電極におけるカソード反応は表面反応律速であることが確認された以上の結果は、高温ヘテロ接触界面における反応機構を *in situ* 測定し、電極表面で酸素ポテンシャルが劇的に変化することを捉えた最初の例である。

混合導電性電極における詳細な酸素化学ポテンシャル分布の評価のためには、*in situ* XAFS をさらに発展させ、電極内部の深さ方向へのプロファイル解明が求められている。そこで混合導電性電極に対して深さ方向に分解能を有する深さ分解 XAFS 測定を高温かつ過電圧印加状態で行うことで、電極内部の酸素化学ポテンシャル分布についての知見を得ることを目指した。

Fig. 8 に深さ分解 XAFS 測定の原理を示す。蛍光 X 線の脱出深度は、図に示される通り、その出射角度によって異なる。すなわち、低角 (Fig. 8 中①) では内部の蛍光 X 線は材料により自己吸収するため試料表面近傍の蛍光 X 線のみが検出されるのに対し、高角 (例えば Fig. 8 中③) になるにつれて、より深いところからの蛍光 X 線も検出されるようになる。従って、出射角度を変化させて蛍光 X 線を検出することにより、深さ方向に分解能を有した XAFS 測定が可能になる。本手法はリチウムイオン二次電池、燃料電池材料の解析に適用されており、特に固体間のヘテロ界面を解析する手法として有用である[6]。

測定温度は 500°C、酸素分圧は  $10^5$  Pa、OCV~-240mV の電圧を印加して測定した。Fig. 9 に測定時の概略図を示す。下側より放射光源からの入射 X 線がセル内に導入され、試料に照射される。そ

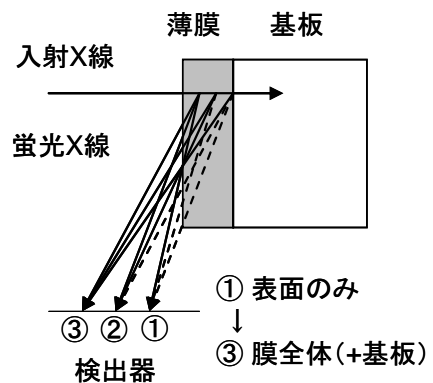


Fig. 8. Principle of depth-resolved X-ray absorption measurements.

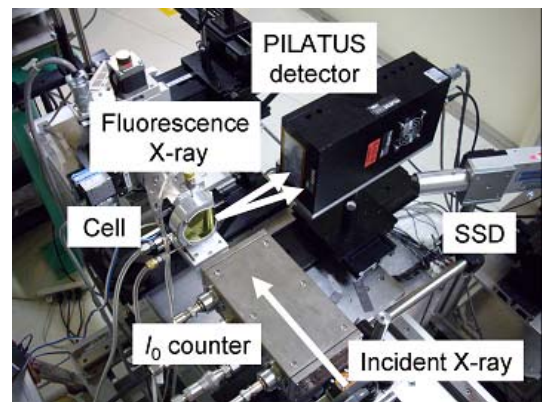


Fig. 9. Experimental setup for depth resolved *in situ* XAS measurement.

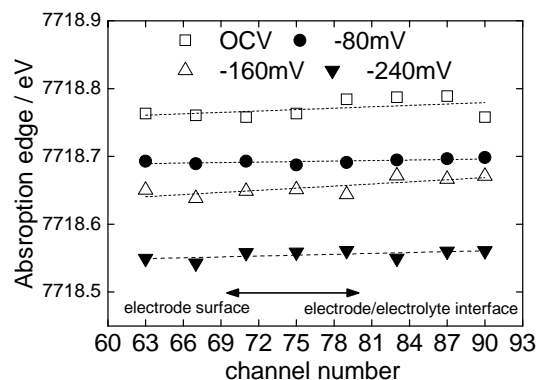
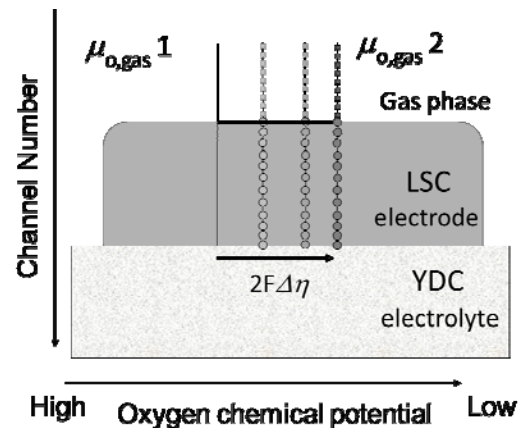


Fig. 10 Absorption edge of *in situ* Co *K*-edge XANES from various PILATUS channels for LSC thin film under various applied electrical potential.

の入射 X 線により試料の Co 内殻電子を励起させ、その際生じる蛍光 X 線を二次元検出器 PILATUS で検出した。セルの X 線入射部および蛍光検出部はアルミニウムを蒸着したカプトン膜によって被い、チャンバ内のガス雰囲気制御を可能とした。

XAFS 測定により LSC の酸素ポテンシャルが評価できることから、Fig. 10 に様々な電圧を印加した LSC 薄膜の Co K 吸収端 XANES の吸収端位置を示す。図内の横軸の番号は蛍光 X 線の検出に用いた PILATUS 二次元検出器のチャンネル番号を表す。大きい番号ほど低検出角度、すなわち電極薄膜表面からの信号をより多く含むスペクトルに対応する。一方、小さい番号ほど高検出角度、すなわち電極/電解質界面からの信号をより多く含むスペクトルに対応する。Fig.10 より、いずれの印加電圧においてもチャンネル番号に対して吸収端エネルギーは変化しないことが分かった。一方、電圧の印加に対応して、吸収端エネルギーが減少していることが分かった。このことは、酸素化学ポテンシャルは電極表面で変化し、電極内部では一定であることを示している。すなわち、Fig.11 に示すように混合導電体電極 LSC は電圧の印加量によらず、電圧印加に対して電極表面でポテンシャルが急激に変化し、電極内部および電極/電解質界面ではポテンシャルの変化が生じないということが分かった。以上より、LSC/YDC における電極の律速過程が表面反応であり、電極内部のポテンシャルに変化がないことが直接示された。



**Fig. 11** Oxygen potential depth profile of the electrode reaction for high temperature electrochemical device.

### *in situ* XAFS 測定による層状ペロブスカイト酸化物/酸化物イオン伝導体ヘテロ接触界面における反応機構解析

$K_2NiF_4$  構造を持つ  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Nd, Pr$ ) は、Fig. 6 に示すようにペロブスカイト構造と岩塩型構造が交互に積み重なった層状ペロブスカイト構造を有する。岩塩型構造中に過剰酸素を有し、それによる高い酸化物イオン/電子混合導電性を示すことから、低温作動型 SOFC のカソード材料として期待されている。本研究では、 $K_2NiF_4$  構造を持つ混合導電性電極を対象にし、イオン移動速度を制御した高機能電極の構築とその設計指針を確立することを目的とした。そのため、まず前章で取り上げた *in situ* XAFS 測定を用いて電極反応の律速過程を明らかにした。次に、律速過程を促進するための方法についてバルクの点欠陥構造変化に伴う電子・局所構造変化を XANES, EXAFS を用いて検討した。さらに、深さ分解 *in situ* XAFS を適用して nm オーダーの分解能でのヘテロ接触界面評価を行うことにより、イオン移動現象に寄与する諸性質（空間電荷層、力学的歪み等）の寄与の明確化を試みた。

LSC 系で確立したその場測定手法を用いて、最初に律速過程の把握を行った。格子間酸素系のモデル電極として NNO を使い、SOFC 作動条件下での XAFS 測定をすることにより電子構造解析から酸素ポテンシャル分布の評価を行い、同材料における律速過程の解明を行った。

その結果、開回路状態で酸素分圧を変化させたときの Ni K 吸収端の XANES スペクトルと、酸素分圧を  $p(O_2) = 10^3$  Pa に固定し、酸素分圧の変化に対応するよう電圧を印加した Ni K 吸収端の

XANES スペクトルの吸収端エネルギーの変化量が一致した。つまり、LSC/GDC の系と同様に電極過電圧による酸素ポテンシャル変化が空気/電極の界面で急激に変化していることを示しており、NNO モデル電極における電極反応の律速過程が表面反応であることを示している。このことは、電極特性の向上には表面交換反応の促進が必要であることを示している。そのため、表面交換反応係数が電極材料のどのような物性によって変化するかを明らかにすることで電極特性の向上が見込まれる。

NNO バルクサンプルの表面交換反応係数並びに化学拡散係数は導電率緩和法から求めた。導電率緩和法の測定温度は 600~900°C、測定時の酸素分圧は  $p(\text{O}_2) = 10^{-10}$  Pa であった。さらに、表面交換反応係数と化学拡散係数から酸素の表面交換反応係数並びに酸化物イオン導電率を求めた。Fig. 7 に酸素の表面交換反応係数と酸化物イオン導電率の活性化エネルギーをそれぞれプロットしたものを示す。表面交換反応係数と酸化物イオン導電率の活性化エネルギーの間にはよい相関関係があることが分かった。よって、酸素の表面交換反応の向上にはバルク中の酸化物イオン伝導の向上が必要であることが分かった。

バルクの酸化物イオン伝導を支配する構造因子は酸化物イオン伝導の伝導パスの中で一番断面積の小さい領域であるとされこの領域をボトルネックという。NNO におけるボトルネックは岩塩型構造中の Nd-Nd-Nd で構成される三角形である。ボトルネックの大きさを議論する際、局所構造についての情報を与える EXAFS を用いることが有用である[2]。以下では、ボトルネックサイズを EXAFS を解析することで算出し、ボトルネックサイズと酸化物イオン導電率の相関について検討した。Fig. 8 に Nd *K-edge* EXAFS から得られた  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  の動径構造関数を示

す。横軸は吸収原子 - 散乱原子間距離を、縦軸は配位数と Debye-Waller (DW) 因子を反映する。1.5~2 Å に見られるピークは第一近接である Nd-O、2.5~3 Å に見られるピークは第二近接である Nd-Ni、3.2~3.8 Å に見られるピークは第三近接である Nd-Nd 間相互作用にそれぞれ対応していると考えられる。これらの動径構造関数をカーブフィッティングすることにより、各相互作用に対する原子間距離、DW 因子を定量化した。ボトルネックサイズの算出には、Nd-Nd 距離を用いた。Fig. 9 に酸素の表面交換反応係数と酸化物イオン導電率の活性化エネルギーをそれぞれボトルネックサイズに対してプロットしたものを示す。いずれの値もボトルネックサイズに対して単調に変化しており、表面交換反応係数と酸化物イオン導電率の活性化エネルギーはボトルネックサイズに対してよい相関関係があることが分かった。以上の結果から、表面交換反応の促進にはボト

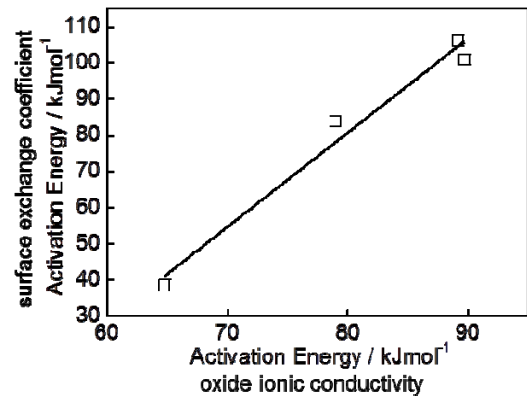


Fig. 7. Activation energy of surface exchange coefficient as a function of activation energy of oxide ionic conductivity.

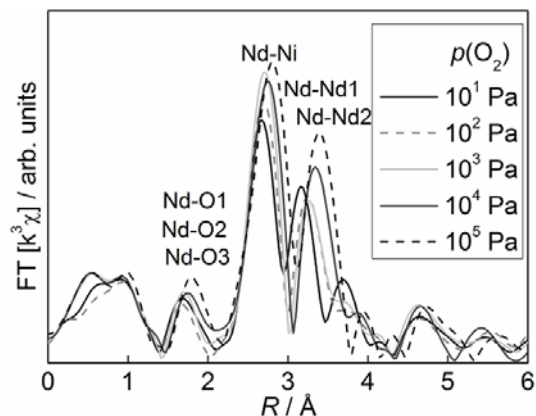


Fig. 8. Fourier transforms of the Nd *K-edge* EXAFS oscillations of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  annealed under various oxygen partial pressures at 1073 K.

ルネックサイズを制御することが必要である。

バルクサンプルにおいて、表面反応速度を向上させるには、ボトルネックサイズの変化が有効であることが分かった。そのため、電解質/電極ヘテロ接触界面におけるミスマッチを利用した、力学的な変調によりボトルネックサイズ並びにキャリアイオン濃度を制御することで、電極特性の向上を狙った。

PLD 法により (100)YSZ 上に成膜した (110)Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 単一配向ナノ薄膜 (膜厚~14nm) ((110)NNO)、(110)YSZ 上に成膜した(100)Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 単一配向ナノ薄膜 (膜厚~21nm) ((100)NNO)を用いた (東京大学山田淳夫教授よりご提供)。薄膜は真空中、基板温度 700°C で成膜した。さらに、PLD 法により成膜した多結晶薄膜 (膜厚~300nm) を用いた。

*in situ* XAFS 測定は SPring-8, BL01B1 において 19SSD を用いた蛍光法で行った。測定温度は 800°C、測定時の酸素分圧は  $p(\text{O}_2) = 10 \sim 10^5 \text{ Pa}$  の条件で行った。(100)NNO の *c* 軸長さは 11.23 Å, (110)NNO の *c* 軸長さは 11.32 Å, バルクサンプルの *c* 軸長さは 12.21 Å であることから、いずれのエピタキシャル薄膜も基板から大きく圧縮応力を受けており、特に、(100)NNO 薄膜ではより大きなボトルネックサイズの減少が予想される。さらに、構造変調により、次式に示される格子間酸素 (キャリアイオン) の平衡も変化していると考えられる。



500~700°C、酸素分圧 10<sup>5</sup>Pa において *in situ* 測定された(100)NNO と多結晶薄膜の Ni K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 10 に示す。(100)NNO 薄膜では温度変化に対して吸収端位置の変化はほぼ見られなかった。一方、多結晶薄膜では、温度増加に対して吸収端エネルギー位置が低エネルギー側にシフトした。このことは、式 3 より多結晶薄膜では高温になるに従い、Ni の価数が減少し、それに伴い格子間酸素が減少するが、(100)NNO では格子間酸素量が変化しないことを示している。以上より、多結晶薄膜では温度の上昇に伴い還元性雰囲気になるが、格子のミスマッチが大きい系では高温になっても格子の応力が緩和されず、結果として格子間の酸素量がほぼ変化

しないということが分かった。さらに、(100)NNO 薄膜と多結晶薄膜の電極特性を比較したところ、(100)NNO 薄膜の方がより大きな過電圧を示した。この結果は(100)NNO 薄膜では *c* 軸方向に圧縮応力がかかっており、ボトルネックサイズが減少していることと対応している。本結果は界面のミスマッチにより電極特性が低下したが、逆に圧縮応力を緩和することでボトルネックサイズが

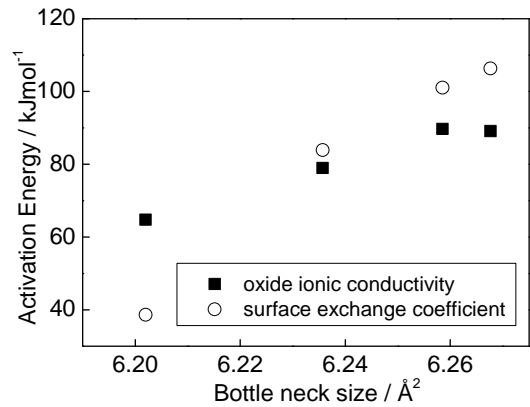


Fig. 9. Activation energy of surface exchange coefficient and oxide ionic conductivity of Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> as a function of bottle neck size of Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>.

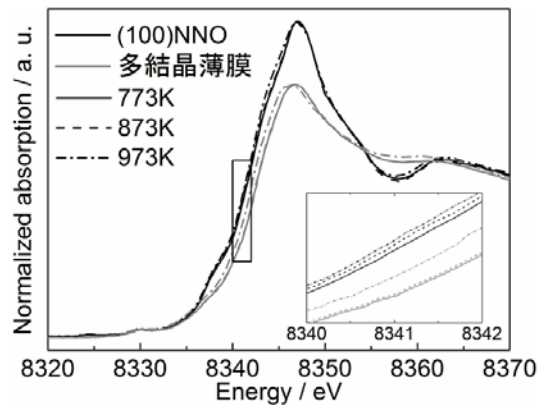


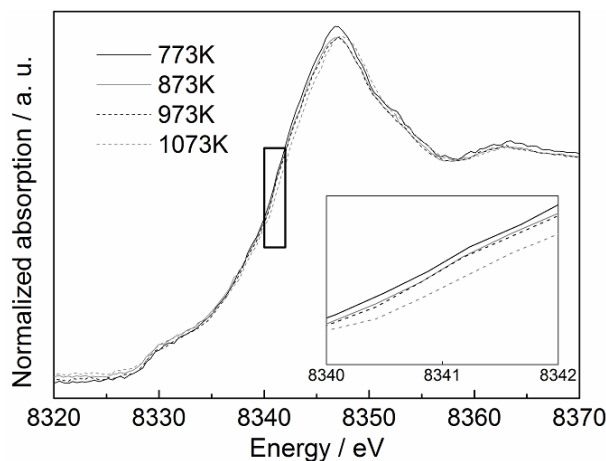
Fig. 10. Ni K-edge *in situ* XANES spectra of Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> thin films at various temperature under  $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Pa}$ .



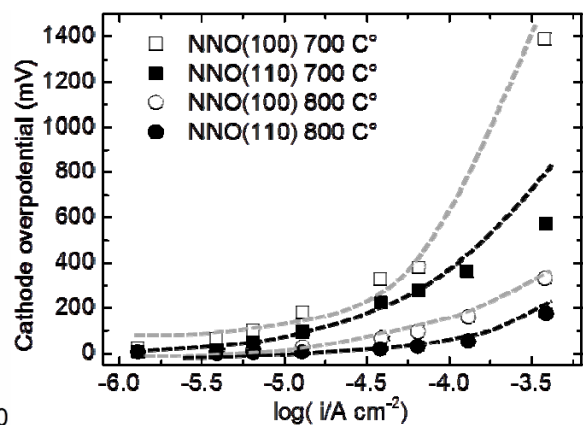
増大し、電極特性の向上が見込まれる。以上より、電解質/電極ヘテロ接触界面におけるミスマッチを利用した、ボトルネックサイズの制御による表面交換反応の制御という設計指針が示された。よって、圧縮応力を緩和したエピタキシャル薄膜を用いることで、更なる電極特性向上が期待される。

(110)NNO 薄膜は、(100)NNO 薄膜に比べ、格子の  $c$  軸長さが長く、格子のミスマッチによる圧縮応力が緩和されていると考えられる。また、(110)NNO 薄膜においても構造変調により、式 3 に示される格子間酸素の平衡が多結晶薄膜と比べ変化していると考えられる。

700°C、酸素分圧  $10\sim 10^5\text{Pa}$  における(110)NNO の *in situ* XAFS 測定結果から、(110)NNO 薄膜では酸素分圧変化に対して吸収端位置の変化は見られなかった。一方、多結晶薄膜では、酸素分圧増加に対して吸収端エネルギー位置が高エネルギー側にシフトした。これは、バルクサンプルと同じ挙動である。このことは、多結晶薄膜では酸素分圧の増大に伴い格子間に格子間酸素が取り込まれるが、格子のミスマッチの大きい系では圧縮応力がかかり、格子内に酸素が入り込みにくくなっていることを示している。また、500~700°C、酸素分圧  $10^5\text{Pa}$  において *in situ* 測定された(110)NNO 薄膜の Ni  $K$  吸収端の XANES スペクトルを Fig.11 に示す。温度の上昇に対して吸収端位置が高エネルギー側にシフトし、式 3 より格子間酸素量が増加することが分かった。このことは高温になるにつれ格子の熱的振動が大きくなり、より多くの格子間酸素が導入されるためと考えられる。(110)NNO 薄膜と(100)NNO 薄膜では格子間酸素量とその挙動が異なることから力学変調により、キャリアイオン濃度の制御が可能であるといえる。さらに、ボトルネックサイズの制御も同時に行われていることから、力学変調により、易動度とキャリアイオン濃度の制御が可能であるといえる。Fig. 12 に 700~800°C の(110)NNO 薄膜と(100)NNO 薄膜の定常分極曲線を示す[7]。温度によらず(100)NNO 薄膜に比べ(110)NNO 薄膜の過電圧は低減された。この結果は力学的な変調により表面交換反応（酸化イオン導電率）の制御が行えることを実証している。以上より、引っ張り応力を用いることによって、高い活性を示す電極の作製が期待できる。



**Fig. 11.** Ni  $K$ -edge *in situ* XANES spectra of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  epitaxial thin film at various temperature under  $p(\text{O}_2) = 10^5\text{Pa}$ .



**Fig. 12.** Comparison of the cathodic polarization curves of the (110) NNO (black) and (100) NNO (gray) epitaxial systems at 700 °C and 800 °C under air[7].

## おわりに

本研究では SOFC の高効率化、低温化に不可欠である、電極反応の理解とりわけ過電圧を生じる律速過程の理解のために、*in situ* 条件での電極状態の直接観察手法の開発を行った。さらに、酸化物イオン-電子混合導電性材料に対して、イオン移動速度を制御した高機能電極の構築とその設計指針を確立することを目的とした。

高温で雰囲気・印加電圧を制御しながら X 線吸収分光測定を行うことができる高温電気化学 *in situ* XAFS 測定装置の作製に成功し、これを用いた SOFC 混合導電性酸化物カソードの *in situ* 観察を行った。分極時の電極付近の酸素ポテンシャルは電極表面で急激に変化していることから、LSC 混合導電性電極並びに NNO 混合導電性電極におけるカソード反応は表面反応律速であることが確認された。

格子間酸素を導電種とする NNO 混合導電性電極において、表面交換反応(酸化物イオン導電率)とボトルネックサイズにより相関があることが分かった。さらに、格子のミスマッチによる圧縮応力を制御したエピタキシャル薄膜を用いることで、ボトルネックサイズのみならずキャリアイオン濃度の制御も可能であることが分かった。また、深さ分解 XAFS から、格子のミスマッチは電極 - 電解質界面にて生じており、界面から離れるほど緩和されることが分かった。以上より、格子のミスマッチを利用する場合には、ボトルネックサイズを広げる方向に応力がかかるようにすれば酸化物イオン導電率が増大し、結果表面交換反応が促進されると予想される。

## 参考文献

- [1] M. Yang, E. Bucher and W. Sitte, *J. Power Sources*, **196**, 7313 (2011).
- [2] I. Valov, B. Luerssen, E. Mutoro, L. Gregoratti, R. A. De Souza, T. Bredow, S. Günther, A. Barinov, P. Dudin, M. Martin and J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 3394 (2011).
- [3] Y. Oriyasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi and Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16433 (2011)
- [4] Y. Oriyasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi and Y. Uchimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 16637(2011)
- [5] Y. Oriyasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi and Y. Uchimoto, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14013 (2011)
- [6] T. Okumura, T. Nakatsutsumi, T. Ina, Y. Oriyasa, H. Arai, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, T. Uruga, H. Tanida, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10051 (2011).
- [7] A. Yamada, K. Saka, M. Uehara, S. Taminato, R. Kanno, F. Mauvy and C. Grenier, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1690 (2010).