

新規燃料電池電解質材料の安定性に及ぼす  
微量鉄元素の役割の解明に向けた XAFS 解析  
XAFS Analysis on Solid Electrolyte Materials to Investigate an Effect of  
a Small Amount of Iron Elements on Its Stability

嶺重 温<sup>a</sup>, 吉岡 秀樹<sup>b</sup>, 矢澤 哲夫<sup>a</sup>  
Atsushi Mineshige<sup>a</sup>, Hideki Yoshioka<sup>b</sup>, Tetsuo Yazawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>兵庫県立大学工学研究科, <sup>b</sup>兵庫県立工業技術センター  
<sup>a</sup>Univ. Hyogo, <sup>b</sup>Hyogo Pref. Inst. Tech.

ランタンシリケート(LSO)系材料を燃料電池用固体電解質に用いることを検討する中で、極微量の鉄添加が材料の化学的安定性を大きく向上させる現象が見出された。そこで、重点産業利用課題「新規利用者」として、SPring-8におけるQXAFSによる鉄の状態解析を行った。その結果、鉄は大部分はLSO中のSiサイトに置換することが見出された。また原子価はほぼ3価と考えられた。加えて鉄は別の状態(相)をもとり得ることが示唆された。この相が安定性向上に寄与したのではないかと推測された。

キーワード： 燃料電池、微量元素、XAFS

#### 背景と研究目的：

セラミックス固体電解質を用いる固体酸化物形燃料電池(SOFC)はクリーンで高効率なエネルギー変換システムとして、特に貴金属が不要、熱電併給が可能、種々の燃料が使用可能との利点を活かして大規模あるいは民生用発電システムとしての応用が期待されている。我々は新しいタイプのO<sup>2</sup>導電性固体電解質、ランタンシリケート(LSO, 組成 La<sub>9.33+x</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26+1.5x</sub>)に注目している。本材料はイオン導電性が高く、伝導の活性化エネルギーが低いことが特徴[1-3]で、SOFCの作動温度低温化に向けて非常に有望な材料である。しかし高イオン導電性を示す過剰ランタンを含む組成(x>0.5)において、周囲の水や二酸化炭素と反応することによる自己崩壊現象をおこす可能性があることが大きな問題となっている。我々はこの材料の安定性を向上させる種々の試みを行っている中で、極微量の鉄の添加が材料の安定性を飛躍的に向上させることを見出した。その理由は明らかではないが、微量鉄元素の状態を知ることができれば、その安定性向上に資するメカニズムが解明でき、今後の材料設計に大いに役立てることができる。それにより本材料を用いる燃料電池の実用化に向けた取り組みが加速すると考えられる。そこで本研究では、極微量の鉄元素添加がLSOの安定性を飛躍的に向上させるメカニズムを探るため、SPring-8におけるX線吸収微細構造(XAFS)測定によってその状態分析を行って鉄の価数ならびに配位状態を明らかとし、材料の崩壊を食い止めている含Fe化合物を特定することで、本材料を真の実用材料とすることが目的である。

#### 実験：

LSOへの鉄元素添加が構造に与える影響を調べるために、鉄の濃度の異なる試料①La<sub>10</sub>(Si<sub>5.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.05</sub>)O<sub>x</sub>および試料②La<sub>10</sub>(Si<sub>5.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.005</sub>)O<sub>x</sub>のQXAFS測定を行った。用いた試料の構成元素比は重量比でLaが約70%、Siが8.2%、Alが0.2%、酸素が約22%である。一方、添加した鉄は全体の①0.14%、②140 ppmと極微量である。そこで19素子半導体検出器を用いた蛍光法によるXAFS測定を行うこととし、Si(111)分光器で単色化されたX線を試料に照射した際に発する蛍光のスペクトルを描かせた。検出器前にはカプトン膜を何重か重ねたフィルターをおいた。なお試料作製時には、原料に含まれる極微量の鉄不純物にも注意を払う必要がある。そこで本研究ではSi源となる酸化ケイ素に高純度(純度99.9%)のものを使用し、固相法により試料を合成した。以上に加えて、試料①および②をそれぞれ水素アニールした試料③および④(鉄の価数と酸素の数のみが変わらずに変化していると予想される)と、ブランクである鉄無添加試料：

$\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_x$  についても測定を行った。鉄無添加試料は、試料①、②と同じ高純度の酸化ケイ素を用いた試料⑤、ならびに汎用の酸化ケイ素(純度 99%)を用いた試料⑥の 2 種類を合成した。レファレンスには  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、水素還元  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{LaFeO}_3$  を準備し、透過 QXAFS 測定を行った。これらは透過時のジャンプ量が最適となるように BN と混合したペレットを予め作製した。加えて鉄フォイルの測定を行った。

### 結果および考察：

本測定における第一の目的は、微量の鉄についての良好なスペクトルを得ることができるかどうかを明らかにすることであった。特に大過剰に存在するランタンによる妨害の有無を把握することが重要であった。測定スペクトルからは、ランタンの蛍光に起因すると思われるバックグラウンドの影響を受けるものの、比較的良好的なスペクトル形状が得られることを確認した。よって、蛍光法による LSO 中の極微量鉄の評価が行えることが分かった。

図 1 ならびに図 2 に試料①および②のスペクトルを各レファレンス試料のスペクトルとともに示す。①、②両試料において、7112 eV 付近のプレエッジが明確に観測され、四面体環境にある鉄が存在しているということがわかった[4,5]。一方で、スペクトルは種々用意したレファレンス試料のいずれとも一致しなかったことから、これら単純酸化物の構造をとっていないものと予想された。また吸収端位置から原子価はほぼ 3 価と推測された。LSO において、Si は、構造中で  $\text{SiO}_4$  四面体を形成している。よって、微量に添加した鉄は LSO の Si サイトにおいて 3 価に近い状態として存在している可能性が高いと考えられた。

鉄濃度の高い試料①について EXAFS 解析を行った。図 3 に示す EXAFS 振動をもとに、四配位鉄 [ $\text{FeO}_4$ ] をモデルとして、第一配位圏について QFS 計算結果によるカーブフィッティングを行ったところ、図 4 に示すとおり良好なフィッティングが可能であった。フィッティングから得られた Fe-O 距離は 1.86 Å であった。以上より、鉄は LSO 中で四面体構造をとる Si サイト (Si-O 距離 1.63-1.65 Å) に置換しているものと推測された。

一方、試料②のスペクトル形状は、試料①とは少し異なっており、添加量が極微量の際には、鉄は異なる状態をとることが示唆された。しかし依然として四面体位置の鉄を示すプレエッジも観測させていることから、試料②では少なくとも二つの鉄の状態が共存しているものと考えられた。試料②は①に比べて 7125-7130 eV 近辺のピーク強度が増加している。これは参照スペクト

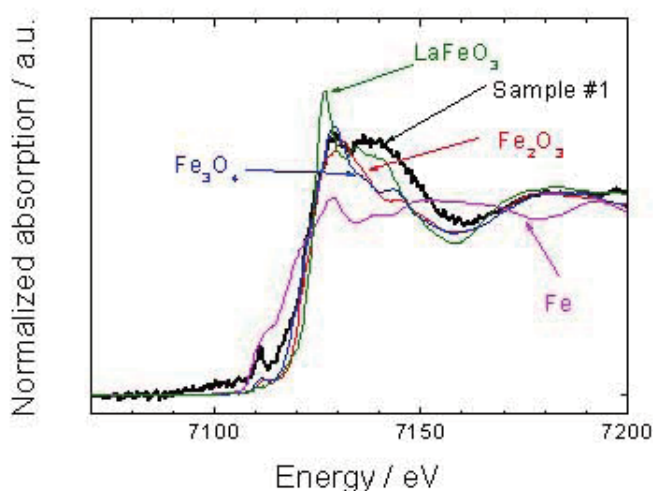


図 1. Fe K-edge XANES for  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_x$  (#1) compared with some references.

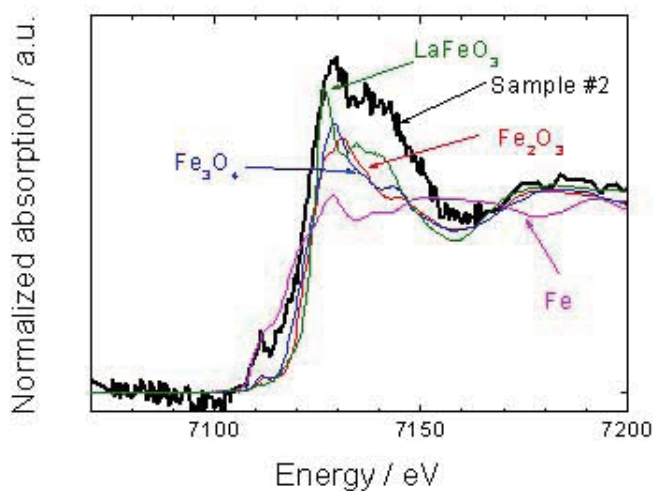


図 2. Fe K-edge XANES for  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.005})\text{O}_x$  (#2) compared with some references.

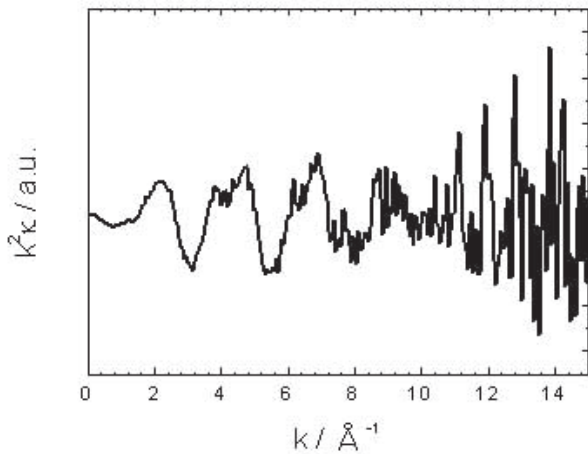


図 3. k-space XAFS spectrum for  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_x$  (#1).

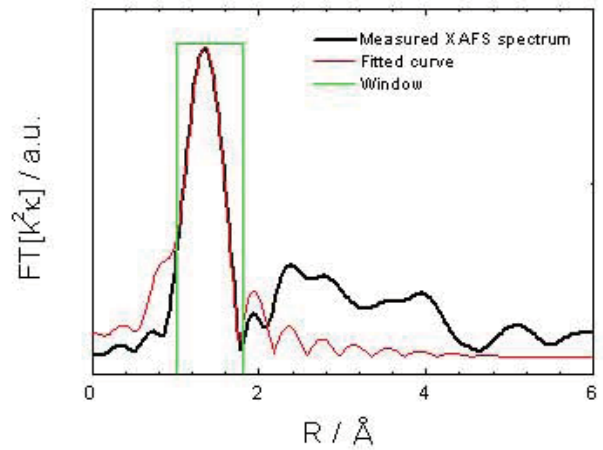


図 4. R-space XAFS spectrum for  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_x$  (#1).

ルと比較すると  $\text{LaFeO}_3$  のスペクトルの特徴と似ている。今後さらに詳細な測定と解析が必要であるが、試料②のように極微量鉄添加の際には、鉄は  $\text{LaFeO}_3$  相形成に使われるものと Si サイトに置換した四面体環境に属するものの 2 種存在し、鉄をさらに添加した場合に、後者の割合が増加するものと推測している。そこでこの  $\text{LaFeO}_3$  相の形成が試料の安定性に何らかの形で寄与している可能性があることが示唆された。

試料①と②をそれぞれ水素還元した試料③と④においては、吸収端後のピークのわずかな低エネルギー側へのシフトが見られた。四面体位置の鉄を示すピークの形状はあまり変わっていないようであった。Si サイトの鉄が 2 価の方向に向かって還元しているように思われた。また水素還元によって試料②の 7125-7130 eV 近辺の相対ピーク強度増加の特徴は失われるように見られた。 $\text{LaFeO}_3$  相であれば水素還元によって、より低価数の鉄の単純酸化物に変化している可能性があるため、今後この点に注目して、例えば  $\text{LaFeO}_3$  を水素アニールしたレファレンス試料の XANES スペクトルを測定して比較することで、極微量添加時の鉄の存在状態をより明確に捉えることができると期待される。

また鉄を添加していない 2 種類の  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_x$  試料の比較を行ったところ、ICP(誘導結合プラズマ発光)分析から得られている結果から予想されるとおりの結果となった。即ち試料⑤は酸化ケイ素原料に高純度のものを用いており、鉄はほとんど存在しないが、試料⑥は汎用の酸化ケイ素原料を用いており、原料に既に鉄が含まれていることに対応するスペクトルが得られた。図 5 に示すジャンプ量の比較(図の正規化を行っていない)から、汎用の酸化ケイ素原料には、LSO 組成式で示すと  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.005})\text{O}_x$  と  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_x$  の間に相当する鉄の量を含むことが分かった。

以上、本マシンタイムにおいて、LSO 中の極微量に存在する鉄の評価手法が確立された。このようなセラミックス中に微量に存在する鉄については、それが構造や物性をも支配する可能性があることから各方面において問題となることがある。今回の測定法は、このようなセラミックス

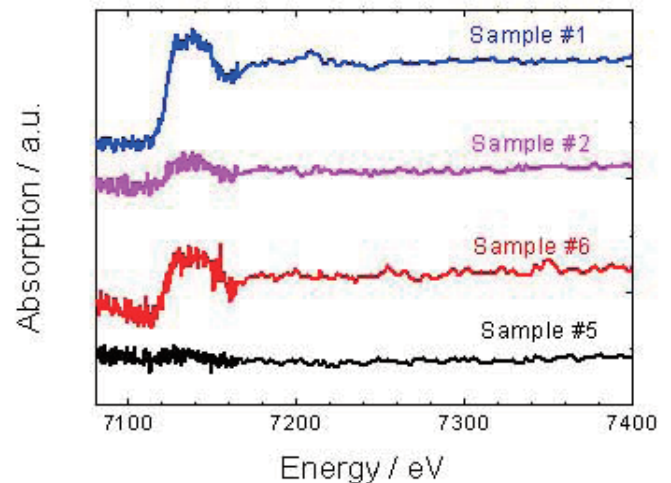


図 5. Fe K-edge XANES for  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{26.9}$  synthesized from different silica sources, compared with  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_x$  (#1) and  $\text{La}_{10}(\text{Si}_{5.8}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.005})\text{O}_x$  (#2).

に含まれる微量の鉄の解析に非常に有効であることを示すものであった。特に試料②の鉄の存在量は 140 ppm と極微量であり、これまで他の手法ではその存在状態を決して知り得ないものであった。現在、鉄を添加した LSO のイオン導電率などの物性評価や、その化学的安定性に及ぼす影響についてより詳細に評価しており、それらとの対応から、今後条件を変えた試料について本手法を適用して得られるデータの詳細な解析を行うことで、微量鉄の構造、物性への影響についての全容が解明されると期待している。

#### 今後の課題：

今回、LSO 試料の化学的安定性が鉄添加により向上することについて、ラボの XRD 測定で検出できない程度にわずかに何らかの相を形成していることが原因と予測して本測定を行った。図 2 からは一つの可能性として、LSO に微量の鉄を添加した際に、その一部は Si サイトに置換し、また別の鉄はランタンと化学反応をして  $\text{LaFeO}_3$  相を析出し、後者が LSO 試料の安定性向上に寄与していたとの仮説が導き出された。しかし共存元素のランタンの蛍光に起因すると思われるバックグラウンドの影響等で S/N 比が十分でないこともあり、本測定のみではそれを断定することはできず、結論付けるまでには至らなかった。今後、さらに条件を変えた測定を行うことでメカニズムの解明に迫りたい。例えばより微量の鉄を添加した試料や、四面体サイトにしか鉄が置換しないように工夫した試料、さらに  $\text{LaFeO}_3$  を水素アニールした試料等のスペクトルを今後測定、解析することで、極微量添加時の鉄の存在状態をより明確に捉えることができると期待される。

#### 謝辞：

本課題の遂行にあたり、測定法の検討や実験手順の計画に際し、JASRI 産業利用推進室の杉浦正治 博士、梅咲 則正 博士にご指導をいただきました。また光学系のセットアップ、測定ならびに解析に関し、大淵 博宣 博士、平山 明香 氏に全面的にご指導、ご支援をいただきました。この場を借りて謝意を表します。

#### 参考文献：

- [1] S. Nakayama, H. Aono, and Y. Sadaoka, *Chem. Lett.*, **24**, 431 (1995).
- [2] H. Yoshioka, *Chem. Lett.*, **33**, 392 (2004).
- [3] A. Mineshige, T. Nakao, M. Kobune, T. Yazawa, and H. Yoshioka, *Solid State Ionics*, **179**, 1009 (2008).
- [4] A. L. Roe, D. J. Schneider, R. J. Mayer, J. W. Pyrz, J. Widom, and L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1676 (1984).
- [5] T. Yamamoto, *X-ray Spectrometry*, **37**, 572 (2008).