

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1204020AT

BL番号：BL11

(様式第5号)

実施課題名：中温型固体酸化物燃料電池開発に向けた燃料極触媒の構造解析(Ⅲ)

English：Structural Analysis of the catalyst on anode for “intermediate temperature SOFC” development (Ⅲ)

著者・共著者 氏名：富永愛子、飯原順次、平岩千尋、真嶋正利、斎藤吉広
English：Aiko Tominaga, Junji Ihara, Chihiro Hiraiwa, Masatoshi Majima and Yoshihiro Saito

著者・共著者 所属：住友電気工業株式会社
English：Sumitomo Electric Industries, Ltd.

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

本課題では、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高活性なアノード触媒開発、及び、電池動作時の触媒挙動解析を目的としている。

前者に関しては、触媒単体での性能評価を目指し、種々のアノード触媒(Ni合金)について透過法 XAFS を用いた in-situ 測定を第一期、第二期で実施した。今期は、次のステップであるイオン伝導体に担持したアノード触媒(Ni)について測定を行った。作製時は酸化物である Ni を 400 °C、10% H₂-He の条件下で評価した結果、イオン伝導体の組成や作製プロセスにより、Ni の触媒性能と相関のある還元挙動に違いがあることが示唆された。

また、後者に関しては、専用の加熱セルと試料電流 XAFS 法を組み合わせることにより、電池に組み上げた状態でのアノード触媒(Ni)の状態を、in-situ 測定することに成功した。

(English)

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are expected to become the most effective energy sources. In this study, we have investigated the reduction behavior of the ion conductor-supported Ni, which is one of the promising candidates for the highly active anode catalyst in the intermediate temperature SOFCs. Using the in-situ time-resolved XAFS spectroscopy of Ni-K technique, we have found that the reduction behavior changes depending on the chemical composition of the ion conductor and on the synthesis method of the supported Ni.

We have also attempted to clarify the reduction behavior of the catalyst in the fuel cell by sample current mode XAFS. We have succeeded to obtain the Ni-signal from the fuel-cell during the generation of electric power, by using an originally-developed heat chamber. In addition, we have found that the XANES spectrum is different depending on the temperature and transient time.

2. 背景と目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、発電効率が高くクリーンな電源として期待されている。しかし、従来の SOFC は動作温度が 800 °C 程度と高いため、インコネルなど高価な耐熱部材が必要となる。動作温度を下げることで、より安価なステンレス材など利用可能となる。このような低価格燃料電池の実用化を目指し、当社では 400~600 °C の中温で作動する SOFC を開発している。

中温型 SOFC 実現における課題の一つは、発電効率の向上であり、これには高活性なアノード触媒開発が必須である。本課題では、高活性かつ低価格の非白金系触媒の効率的開発を目指し、(1) 触媒評価による高性能材料の探索、(2) 電池組み上げ後の触媒状態解析手法の確立に取り組んでいる。今期、(1) に関してはイオン伝導体に担持したアノード触媒の評価、(2) に関しては水素と空気(酸素)を分離供給できる加熱炉の設計・作製、及び、その炉を用いた試料電流法 XAFS による in-situ 測定を確立することを目標とした。

3. 実験内容(試料、実験方法、及び、解析方法)

(1) 触媒評価による高性能材料の探索

今回は、アノード触媒である NiO をイオン伝導体に担持させるプロセス、あるいはイオン伝導体の組成が異なる3種の試料を作製した(表1)。これら試料を、in-situ 透過法 XAFS に適した濃度に希釈・成形して測定した。試料作製法の詳細は第一期の報告書[1]に記載済みである。

表1 測定試料 (触媒はNiOを使用)

No.	イオン伝導体	熱処理
1	Ba _{1.0} Zr _{0.8} Y _{0.2} O ₃ (=BZY)	無
2	Ba _{1.0} Zr _{0.8} Y _{0.2} O ₃ (=BZY)	有
3	Ba _{1.0} Ce _{0.8} Y _{0.2} O ₃ (=BCY)	有

XAFS測定はSAGA-LS BL11にて、高温/還元ガス雰囲気下で実施した。試料作製段階では酸化物である触媒の還元挙動を in-situ 測定するため、今回も一、二期と同条件の 400 °C、10% H₂-He で、Quick-XAFS法を用いて90秒毎にスペクトルを取得した。

スペクトルの解析には Iffefit-Athena を用いた[2]。特に、Athena 中の LCF (Linear Combination Fitting) 機能を活用し、Ni 金属と NiO の2種の標準試料のスペクトルを用いて、各試料の Ni-K XANES スペクトルのパターンフィッティングを行った。更に、各試料の金属と酸化物の割合を算出した。

(2) 電池組み上げ後の触媒状態解析

測定には専用の加熱セルを用いた (cf. 加熱セルの詳細は第二期の報告書[3]に記載)。試料電流は、電池サンプル表面に Au を蒸着し、蒸着面に Ag ペーストで固定した Pt 線

を用いて取出した。電池の動作状態では、発電による電流と放射光励起による試料電流の信号が重畳することが予想された。そこで、放射光をチョップにより変調して、発電電流と試料電流を分離するロックイン計測を用いた (cf. 試料電流法の詳細は第一期の報告書[1]に記載)。

既に報告したように、第二期の実験では、ノイズが原因となりアンプゲインが上がらず、目的の信号が取得できなかった。検討の結果、ノイズは電磁波と電源系からのものと推定した。そこで今期は、電磁波のアンテナになっていると考えられる Au 蒸着部の面積を減らし、電源系についてはノイズキャンセлтаップを介してヒーターを分電盤に接続するという対策を実施した。

測定温度は 400, 600 °C、燃料電池に供給するガスは、アノード側には 3% H_2 -He を 20 ml/min、カソード側は空気とした。また、昇温・降温中はアノード側に 100% N_2 を導入した。

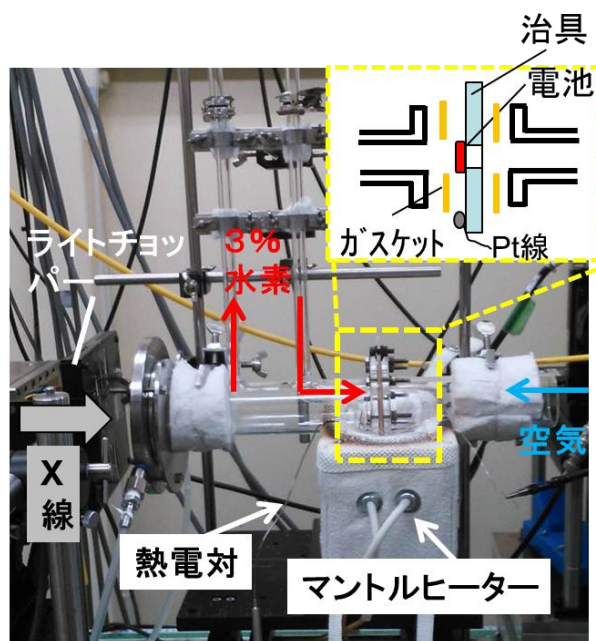


図 1. 加熱セルの外観

4. 実験結果と考察

(1) 触媒評価による高性能材料の探索

図 2 に試料 No.1 と No.2 のスペクトル経時変化 (水素導入時~600 秒) を示す。図 2(a) の熱処理無の試料(No.1)の初期状態は標準試料 NiO と一致するのに対し、図 2(b)の熱処理を施した試料(No.2)ではホワイトラインピークの強度が NiO よりわずかに低く、熱処理の有無により初期状態が異なっていることが分かる。別途実施した XRD 分析では、熱処理有の場合のみに NiO の他にイオン伝導体との反応生成物である BaY_2NiO_5 が検出されており、この反応物が初期の XANES スペクトル形状に違いを生んだと推定できる。また、図 2 では、3% H_2 -He 導入後の熱処理有と熱処理無の XANES 経時変化も示している。いずれの試料においても、時間経過に伴いホワイトライン強度が低下し、酸化物から金属へと還元することを確認できた。

これまでの検討で、触媒性能が還元され易さに対応することが示されているため、本

研究でも金属の割合 (=還元率) に着目した。上述の通り、熱処理有の試料では、初期状態が NiO とは少し異なった状態であるが、初期状態の (NiO+BaY₂NiO₅) と金属 Ni を端成分として、各スペクトルに対し LCF 解析を行った。熱処理無については、従来通り、NiO と Ni 金属を端成分に取り、解析した。

図 3 は LCF 解析により求めた、各条件での Ni 還元率の経時変化である。熱処理した試料は、5 分程度で還元率 100 % に到達するのに対し、熱処理無の試料は、900 秒経過しても還元率は 80 % 程度までしか還元されないことが明らかとなった (図 3(a))。この挙動は、標準試料である NiO のものとほぼ一致する。また、イオン伝導体の組成による Ni 還元率の違いについては、BCY 担持の方がより速く Ni 金属単相まで還元されることが明らかとなった(図 3(b))。今後、発電量評価の結果と照らし合わせ、Ni 還元挙動に及ぼす伝導体の組成や作製法の影響を詳しく検討する予定である。

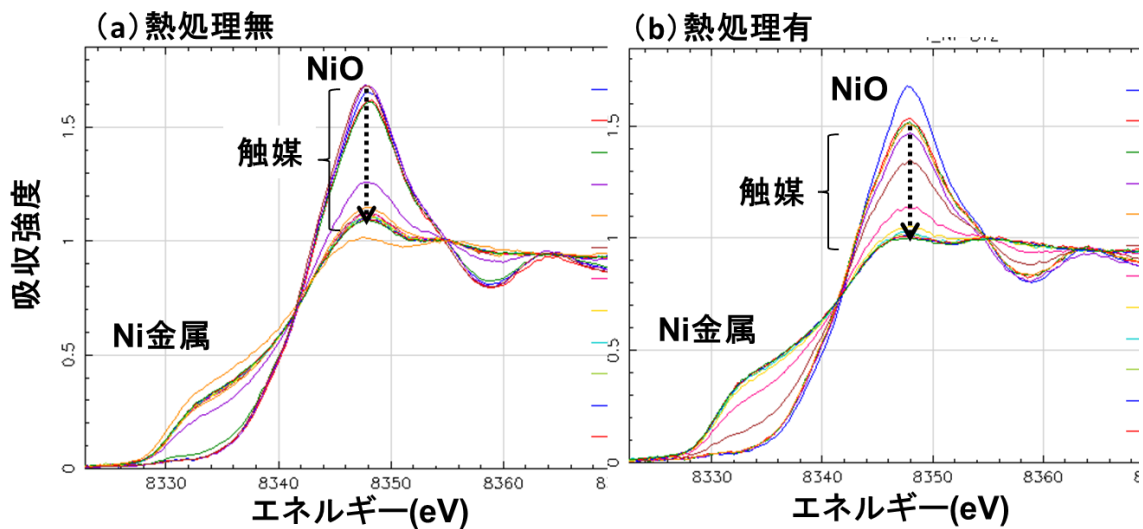


図 2. in-situ XAFS 測定におけるスペクトルの経時変化

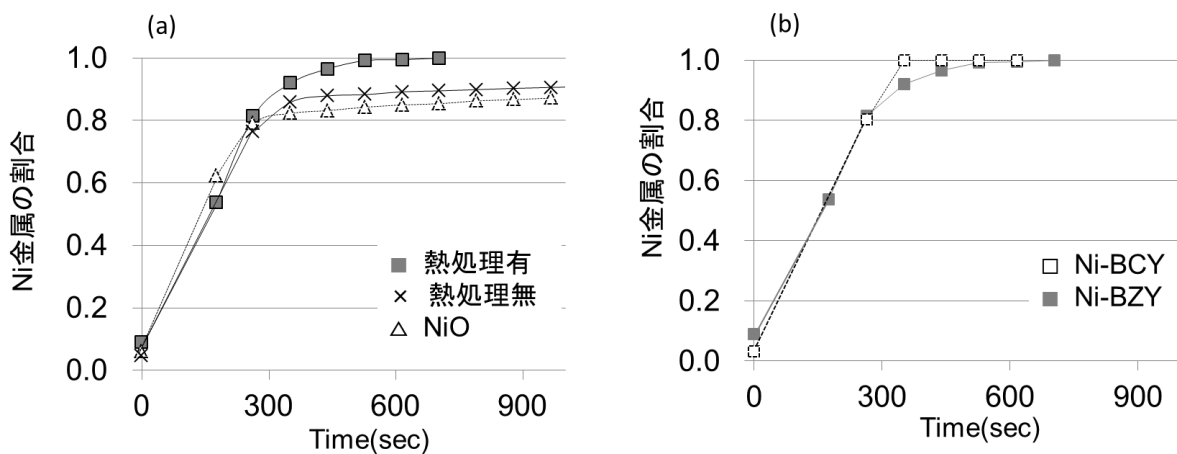


図 3. Ni 金属割合の経時変化

(a) 熱処理有無の比較、(b) イオン伝導体組成の比較

(2) 電池組み上げ後の触媒状態解析

加熱セルを実験ステージ上で組み立てた後、施設に設置されているガス供給設備、温調機、及び、チラーと接続した。まず、第二期の課題であったアンプゲイン確保のためのノイズ低減対策の結果を述べる。電磁波を受ける面積を低減する為、試料の Au 蒸着

面を 1/3 程度に減らした試料を用意したが、アンプゲインは測定に必要なレベル ($=10^9$ V/A) には到達せず、ノイズ低減効果は不十分であった。しかし、偶然ながら試料をマントルヒーターに収めることで、ノイズは減少し、アンプゲインが測定可能な条件に設定可能になることが分かった。マントルヒーターのヒーター線が電磁波遮断の役割を果たしたと推定される。

但し、温調機を AC 電源に接続すると再びノイズが発生し、ゲインが上がらないことが分かった。電源系統からのノイズを防ぐために、分電盤には温調機のみを接続し、更にノイズキャンセлтаップを介した接続も試みたが、効果がなかった。その為、今回は、XAFS 測定中は温調機電源を OFF にし、コンセントを分電盤から抜くことでアンプゲインを確保した。なお、測定中は、セルの露出部に断熱材を巻き、温度低下を抑制した。これにより、15 分間の測定中の温度低下は $10\text{ }^\circ\text{C}$ に抑えることができた。今回は $400\text{ }^\circ\text{C}$ と $600\text{ }^\circ\text{C}$ での Ni 状態の比較が目的であるため、この程度の温度変化は許容できるとして、測定を行った。

上記対策により、燃料電池動作環境における電池中のアノード触媒である Ni の in-situ XAFS 測定に成功した。図 4 に、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ と $600\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で得られた Ni-K 端の XAFS スペクトルを示す。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ では、経過時間と共にホワイトラインピーク強度が減少しており、還元が進行している様子が観察できた。また、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ では、30 分程度で Ni 金属まで還元されることが確認できた。しかし、今後、電池動作中の Ni の状態追跡を行うためには、LCF 解析が実施できる程度まで S/N を向上させる必要がある。

(3) まとめ

触媒評価による高性能材料の探索については、今期はイオン伝導体に担持した Ni 触媒に対し、作製プロセスやイオン伝導体の組成に起因する触媒の性能の違いを明らかにした。また、一期と二期では Ni 合金触媒の性能評価にも取り組んだ。これらの成果を、高性能な触媒組成や作製プロセスの絞り込みに活用している。

一方、電池組み上げ後の触媒状態解析については、今期は、第一期、第二期で実施した測定条件の検討や加熱セルのテスト結果を基に、実際の電池動作環境を再現するセルを作製と、試料電流法 XAFS を組み合わせた測定に成功し、目的であった Ni 触媒の状態解明にこの手法が有効であることを示した。

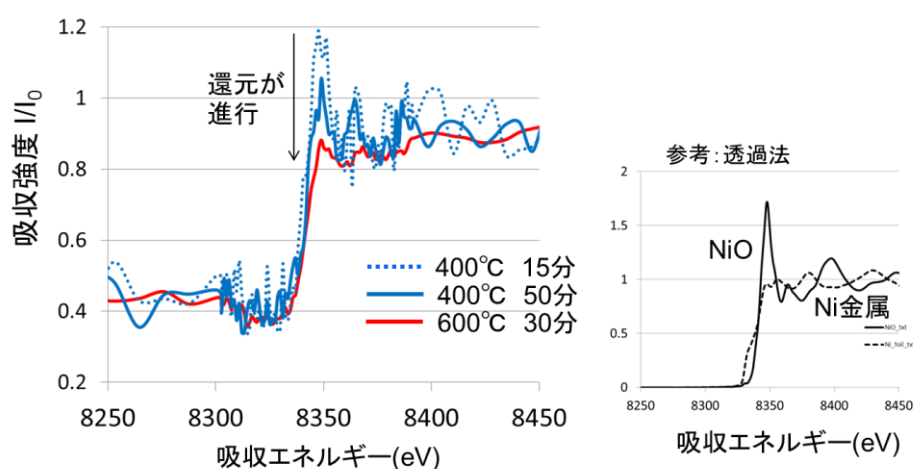


図 4. 試料電流法による Ni-K 端の XANES スペクトル

5. 今後の課題

(1) 触媒評価による高性能材料の探索

これまで実施してきた二元系については、混合比の最適化に本法を活用する。更に、二元系触媒での結果を基に三元系（Ni/Fe/Co 系など）触媒の評価にも着手し、高性能な触媒の探索に活用していく。

(2) 電池組み上げ後の触媒状態解析

電池動作中の状態解析に向け、S/N を向上させるための測定条件の最適化（測定回路の最適化、カップリングコンデンサを挿入）を検討する。また、ノイズ低減に向けて周波数の測定や直流電源の使用などの対策を行う。

6. 参考文献

[1] 富永他, SAGA-LS 利用報告書 H24 年度 長期トライアルユース（一期）, 印刷中

[2] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, pp 537-541 (2005)

[3] 富永他, SAGA-LS 利用報告書 H24 年度 長期トライアルユース（二期）, 印刷中

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

加熱セルについて特許出願中

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

固体酸化物形燃料電池、アノード触媒、in-situ XAFS、試料電流法 XAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい（2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。）

~~① 論文（査読付）発表の報告~~ (報告時期：年月)

~~② 研究成果公報の原稿提出~~ (提出時期：年月)

10. 謝辞

本研究は、NEDO の支援を受けて実施しました。