

(様式第5号)

## 固体酸化物形燃料電池の性能向上に向けたその場 XAFS 解析(II) In-situ XAFS analysis of SOFC for improvement of its performance (II)

上村重明、飯原順次、富永愛子、斎藤吉広、平岩千尋、真嶋正利  
Shigeaki Uemura, Junji Iihara, Aiko Tominaga, Yoshihiro Saito,  
Chihiro Hiraiwa, and Masatoshi Majima

住友電気工業株式会社  
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、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、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、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

低コストの中温型固体酸化物形燃料電池の実用化を目指し、①その場 XAFS 測定を用いた高効率アノード触媒の探索 ②カソード劣化原因の調査に必要なハードウェアの整備を行った。

①に関しては、触媒粉末の粒径、及び、電解質担持が触媒性能に及ぼす影響を詳しく調べた。まず、Ni-Fe 触媒において、NiO 微粒原料粉は Ni および Fe 共に、Ni 組成比が多い場合に還元立ち上がり早くなる傾向がみられた。また、BZY 電解質に Ni-Fe 触媒を担持させた場合の還元率の低下は微粒原料粉の方が少ない傾向がみられた。

②に関しては、ヒータを含む加熱炉の改造とセル周りの気密性向上に取り組んだ。加熱炉に関しては、第Ⅰ期で実施したノイズ対策を施したがヒータ動作時のノイズ混入は避けられず、ヒータ OFF 状態での測定を行うことで、500°Cでの BZY 電解質中の Ba  $L_{3}$ -XANES スペクトルを取得することができた。

In this study, we have explored high efficiency anode catalysts materials that are indispensable to realize low cost intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFCs), by using the in-situ XAFS analysis technique. We synthesized Ni-Fe alloys from NiO material with very fine particle size, focusing on the effects of particle size on the catalyst performance. The in-situ XAFS measurements have clarified that the higher Ni/Fe ratio leads to the earlier start of the reduction process both for Ni and Fe. Note that the reduction rate had been confirmed to have a positive correlation with the catalyst activity. We have also investigated the effect of BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY) electrolytes that support the Ni-Fe anode. We found that the fine particle of NiO resulted in less lowering of the reduction rate.

We also built some hardware to investigate the degradation mechanism of the cathodes in SOFCs. We attempted to reduce the noise from the furnace and to improve the gas sealing in the cell. Regarding the furnace, the measures we examined in the previous term did not sufficiently reduce the noise while the heater power was supplied. However, by making the heater power off temporarily, we succeeded to obtain Ba  $L_{3}$ -XANES spectrum from the BZY electrolyte at 500 °C in the electron conversion yield XAFS mode.

### 2. 背景と目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、動作時に CO<sub>2</sub> を排出しない高効率のクリーン電源として期待されている。しかし、これまでに実用化されている動作温度 750~1000°C の高温型 SOFC の場合、熱による劣化を回避するためインコネル等の高価な材料を使用する必要があった。そこで当社では、安価なステンレス材が使用可能な 400~600°C で動作する中温型固体酸化物燃料電池(IT-SOFC)の開発に取り組んでいる。

IT-SOFC の発電効率を左右するキーエレメントの1つがアノード触媒であり、その材料探索に放射光 XAFS その場測定を活用してきた[1-3]。各触媒の初期状態は酸化物であるが、H<sub>2</sub> などの還元ガス雰囲気中で 400°C 以上の高温に保持されると金属状態に還元される。過去の実験から、この還元速度は触媒活性と正の相関を有することを確認している。即ち、その場測定により還元速度を評価することで、

SOFC を試作しなくても触媒単体での性能評価が可能になる。

今期は以下の3つの点に着目して、実験を行った。1点目は、(a)NiFe 触媒における「粒径」の効果である。第I期に試行した実験では、同じ触媒組成でも粒径が異なると還元速度が変化しうることが示唆されていた。そこで2012年長期トライアルユース[4]で評価した粒径1 μmのNiFe 触媒(組成3水準)に対応する粒径40 nmの試料を作製し、より詳細な比較を行った。2点目は、(b)粒径40 nm品に対し、BZY 電解質担持の有無による違いも比較した。3点目は、(c)Ni 触媒における担持電解質の種類の効果である。こちらも粒径40 nm品を用い、上記のBZYの他、YSZとGDCの各電解質で担持させた場合の還元速度の違いを調べた。

また、IT-SOFC 開発におけるもう1つの課題として、動作中の性能低下がある。低下率は5時間で20%と大きく、その要因として①電解質へのNi溶出②カソードへのBa溶出が考えられている。特に、Baに関しては、耐久試験後のカソード表面にはBaCO<sub>3</sub>が存在し、その前駆体として動作中にはBa(OH)<sub>2</sub>の生成が予想されているが、室温・大気雰囲気中では酸化されBaCO<sub>3</sub>となっているものと考えており、その場測定による劣化メカニズム特定を目指している。このために、第II期では第I期のノイズ対策の効果を反映させた加熱炉などの改造について検討した。

### 3. 実験内容

#### ① 高活性触媒組成探索

表1に測定した触媒試料を示す。前節で述べた各項目に関し、それぞれ組成の異なる3種類の試料を用意した。試料作製プロセスを以下に記す。(a)φ40 nmのNiO原料粉に硝酸鉄水溶液を含浸させた後、乳鉢で粉碎後、電解質に担持し、1200℃で熱処理を施した。φ1 μmのNiO原料粉を用いた試料[5]も同様に作製した。(b)については、φ40 nmの粒径のNiO原料粉に硝酸鉄水溶液を含浸させ、乾燥後、乳鉢粉碎し、1200℃で熱処理を施した。(c)については、φ40 nmの粒径のNiO原料粉と電解質(BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>、以下BZY、Ba<sub>1</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>、以下BCY、または、Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>、以下GDC)を乳鉢で混合後、1200℃で熱処理を施した。

表1 着目点と測定試料

項目	組成 (atomic%)		担持 電解質	NiO 原料粉 粒径	試料名
	Fe	Ni			
(a) 粒径の効果	10	90	なし	40 nm	Ni <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub>
	50	50			Ni <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>
	90	10			Ni <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>
(b) 微粒触媒の担持有無の効果	10	90	BZY		Ni <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> -BZY
	50	50			Ni <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> -BZY
	90	10			Ni <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub> -BZY
(c) 担持電解質の種類の効果	100	0	BZY		Ni-BZY
	100	0	YSZ		Ni-YSZ
	100	0	GDC		Ni-GDC

焼成温度は全て1200℃

XAFS測定はSAGA-LSのBL11にて実施した。まず、上記試料をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とBNで希釈し、ハンドプレスを用いてSUSホルダ内でφ7のペレットにした。これを自作の石英ボートを介して加熱炉内に設置した。この実験では佐賀LS所有の加熱炉を借用し、酸化物触媒の還元挙動のその場測定を行った。具体的には、室温から20℃/minで400℃まで昇温した後、試料雰囲気を100% Heから10% H<sub>2</sub>-Heに切り替えて、NiまたはFeのK吸収端を透過法で測定した。反応追跡を行うため、測定間隔は約90秒とした(cf. Quick-XAFSモード利用)。

XAFSスペクトル解析には、Iffeffit-Athenaを利用した[5]。触媒の還元状態を数値化するため、LCF (Linear Combination Fitting)解析を用いて、構成相の比率を算出した。LCF解析の標準試料としては、Ni-K吸収端ではNiO、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびNi金属、Fe-K吸収端ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe金属、をそれぞれ用いた。

#### ②カソード劣化原因究明のための発電状態調査

図1に自作加熱炉の模式図と外観写真を示す。今年度の加熱炉はカソード評価にも対応出来るよう

にアノード側とカソード側を分離して気密を確保する構造としている。第一期との違いは、外部からのノイズ対策として、転換電子収量検出器の高圧電極をSUSシールドで覆う等の対策を施した。また、加熱炉内には内製セル(アノード: Ni-BZY/電解質: BZY/カソード:  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ )のカソード側を転換電子収量検出器の高圧電極側に設置した。また、セルと石英製治具の熱膨張係数を考慮し、セラミクスボンンドで接着している。この接着層はアノード側とカソード側のガスが混合しないように気密を保つ役目も担っている。また、第I期で断線したヒータを新調すると共に断熱性能を向上させる改良を実施している。

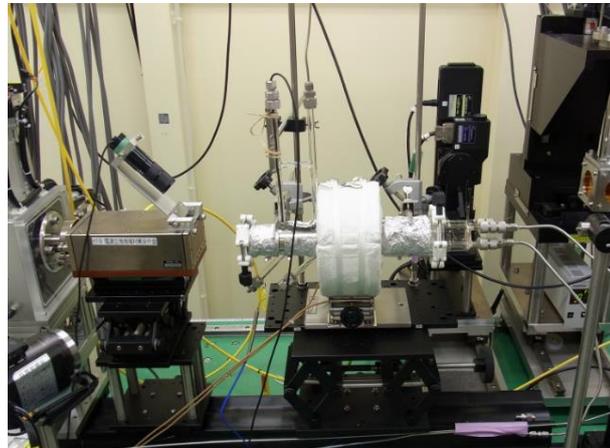
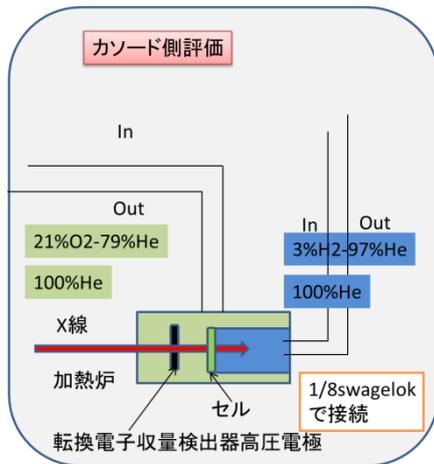


図1 加熱炉の模式図と外観写真

#### 4. 実験結果と考察

##### ① 高活性触媒組成探索

(a) 図2に微粉化による効果を粒径 $1\mu\text{m}$ のデータ[4]と比較した結果を示す。なお、左の、Niの還元率の時間依存性に関しては、Ni-Fe組成比により大きく還元率が異なっており、Ni割合が多いほど同時間での還元率が高くなっている。粒形による違いとしては、 $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ では微粒触媒のほうが立ち上がり早いものの、最終的な還元率では粒形による違いは認められなかった。 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ でも立ち上がりは微粒触媒のほうが早いものの、還元率は途中で逆転している。最終の還元率では粗粒のほうが僅かに高くなっている。 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{90}$ では粒径による差が大きいだけでなく、微粒触媒が立ち上がり遅く、かつ最終還元率も低い結果となり、 $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ および $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ の粒径による傾向と逆であった。一方Feの還元率に関しては、 $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ ではいずれも微粒が立ち上がり早く、かつ還元率が高くなっている。一方、 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{90}$ では立ち上がりは微粒触媒が早いものの最終の還元率では粒形に関係なくほぼ同等であった。以上より、 $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ においては、微粒触媒の方が還元率の立ち上がり、最終還元率ともに高性能もしくは同等であることがわかった。しかし、 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{90}$ は、Niの還元率については粒径微粒化の方が還元率の立ち上がりが遅くなっていることがわかった。

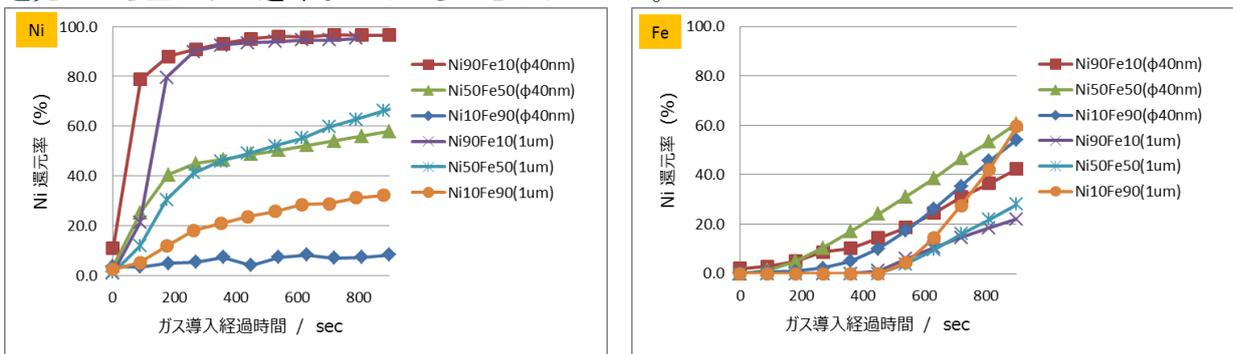


図2 Ni-Fe系触媒の粒子径による還元挙動の違い

(左) Ni還元率の時間依存性、(右) Fe還元率の時間依存性

(b) 図3に微粒触媒試料のBZY電解質への担持有無による還元挙動を調査した結果を示す。左図のNiの還元挙動に着目すると $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ 以外の2組成ではBZYへの担持によって還元率が低下しているが、大きな違いとはなっていない。Feに関しては、 $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ においてBZY担持によって大幅に還元率が向上している。しかしながら、 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ では非担持の方が還元率が高く、 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{90}$ では担持の有無による明確

な違いは認められなかった。

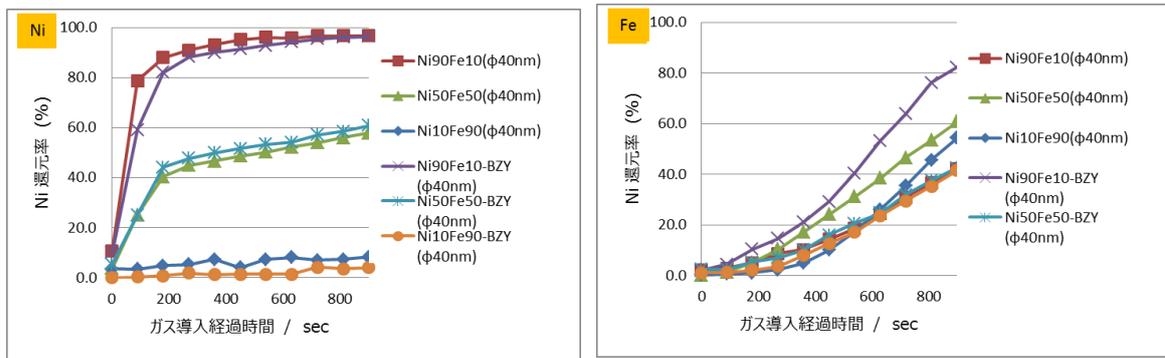


図3 微粒触媒のBZYへの担持による還元挙動の違い  
(左) Ni還元率の時間依存性、(右)Fe還元率の時間依存性

(c) 図4にNi<sub>100</sub>触媒の担持する電解質による還元挙動の比較を示す。最も立ち上がりが遅く、還元率も低いのがBZY 担持試料である。GDC、YSZでは立ち上がりGDCが早いものの最終的な還元率に関しては両者がほぼ同等となっている。

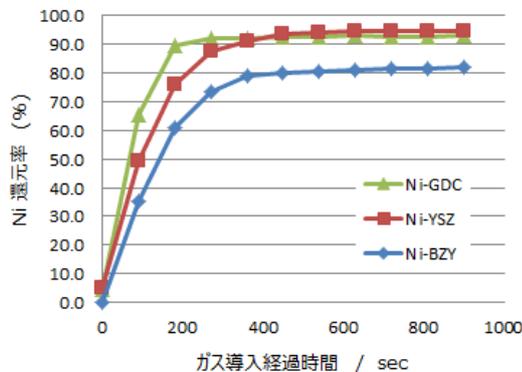


図4 Ni触媒の担持する電解質種類による還元挙動の比較

## ②カソード劣化原因究明のための発電状態調査

図5には今回得られた500℃でのBZY電解質中のBa L<sub>3</sub>-XANESスペクトルである。5200 eV-5240 eVの領域はモノクロ結晶のグリッジによるノイズである。また、ポストエッジの5260 eV領域でのS/Nも良くないが、カソード中のBaのXANESを測定することに成功した。しかしながら、第I期で実施したノイズ対策を用いても、ヒータ加熱を実施しながらでは測定系に大きなノイズが重畳してしまうことがわかった。そのため本結果は加熱を一時的に停止して測定したものであり、今後さらなるノイズ対策の実施または、加熱方式の変更検討が必要である。また、昇温後にセル接続部の石英治具にクラックが発生していることがわかった。クラックによる雰囲気ガスの混合は発電性能評価に影響を及ぼすため、セル接続部の構造および素材選定を検討する。

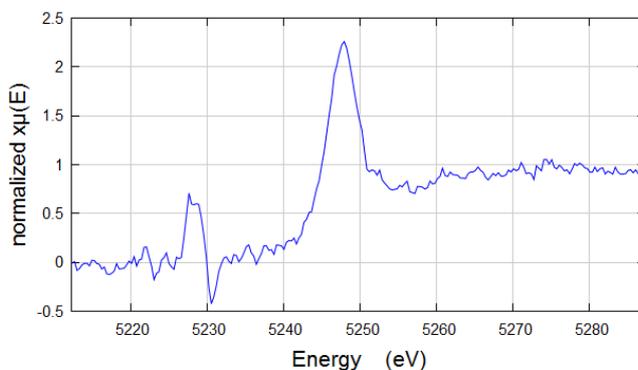


図5 BZY 電解質中の Ba L<sub>3</sub>-XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

(1) 高活性触媒組成探索では、今期は原料粉の粒径微粒化が触媒反応時の還元率向上に有効なことを確認した。また、触媒の微粒化は電解質担持時の還元率の低下が抑えられる傾向がみられた。しかし、

Ni<sub>10</sub>Fe<sub>90</sub>では還元率の振る舞いが他の組成と異なる傾向があることがわかった。今後はこれらの指針を参考にして、さらなる高性能な電解質担持合金触媒の探索を進める。

(2)発電状態での燃料電池のアノード触媒のその場測定における課題として、ヒータ加熱時の測定系へのノイズ混入および、セル接続部のリーク対策が挙げられる。前者は、加熱機構の変更または試料の保温性能向上によるヒータ OFF 時の温度低下の減少、後者はセル接続部の構成、素材変更による気密性向上を検討する。

## 6. 参考文献

- [1] 上村他、SAGA-LS 利用報告書 H25 年度 長期タイプ(一期) (2013)
- [2] 上村他、SAGA-LS 利用報告書 H25 年度 長期タイプ(二期) (2013)
- [3] 上村他、SAGA-LS 利用報告書 H25 年度 長期タイプ(三期) (2013)
- [4] 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) (2012)
- [5] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, p537-541(2005)

## 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 透過法 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ください。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ください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

~~② 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)~~