

(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 (I)

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

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, Majima Masatoshi 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、固体電解質燃料電池(SOFC)の高活性アノード触媒開発、及び電池動作時の触媒の挙動解析を目的としている。前者に関しては、触媒単体の性能評価を目指し、種々のNi系合金触媒についてin-situ XAFS法を用いた性能評価を継続している。今期は、その中でNi/Fe合金系触媒について測定を実施した。作製時は酸化物であるNi/Fe触媒を400°C、水素10%の条件で評価したところ、Fe含有率の違いにより、Ni及びFeの経時変化に違いがあることがXAFS測定より明らかになった。

また、後者に関しては電池に組み上げ、最終的には高温・水素雰囲気でのXAFS測定を目指している。今期は、まずin-situ XAFS測定で必要となる、試料電流法XAFSの測定条件の検討を、室温・大気雰囲気下で行った。その結果、アノード触媒中のNi-K XANESの信号取得が可能であることを確認した。

(English)

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are expected to become the most effective energy sources. In this study, we investigated the reduction behavior of Ni/Fe alloy, which is one of the promising candidates for the highly active anode catalyst in intermediate temperature SOFCs. Using in-situ time-resolved XAFS spectroscopy of Ni-K and Fe-K, we have found that the reduction behavior is different depending on the Ni/Fe ratio in the alloys.

In addition, we attempted to obtain the reduction behavior of catalyst in the fuel cell by sample electron mode XAFS. We have succeeded to extract the Ni-K signal of the sample in the fuel cell.

2. 背景と目的

固体電解質燃料電池 (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。ただし、従来の SOFC は動作温度が 800 °C 以上と高いため、インコネルなど高価な耐熱性部材が必要となる。当社では低価格燃料電池の実用化を目指し、400~600 °C の中温で作動する SOFC を開発中である。中温化すれば、安価なステンレス材が利用可能となり、かつ、耐久性向上による耐用年数の拡大が期待できる。

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る。発電効率向上には、高活性なアノード触媒開発が必須である。本課題は、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触媒単体の評価による高性能材料の探索、②セル組み上げ後の触媒動作挙動解析に取り組んだ。前者に関しては、種々の Ni 系合金触媒を試作し、性能評価を行う計画であり、特に今期は含浸法で作製した Ni/Fe 触媒について重点的に評価した。後者に関しては、燃料電池のセルを加熱しながら水素と空気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 による測定手法の確立を行う計画である。今期は、in-situ 測定で必要となる、試料電流法 XAFS の測定条件の検討を、室温・大気雰囲気下で行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

(1) 触媒単体の評価による高性能材料の探索 :

測定は SAGA-LS BL11 において、高温かつ還元ガス雰囲気下での in-situ XAFS 法により実施した。測定試料は硝酸 Fe 水溶液中に NiO 粉末を含浸させた後、熱処理を行ったものを使用した。試料組成は、Ni₉₀Fe₁₀, Ni₅₀Fe₅₀, Ni₁₀Fe₉₀ の 3 種である。

ガスを用いた in-situ XAFS を行う場合には、試料全体にガスを浸透させることが重要である。その為には可能なかぎり低密度で、かつ、試料が崩れないように成形する必要がある。本実験では、高エネルギー加速器研究機構で開発された上記の要件を満たす成形機を利用した (cf. パイプ中に粉末を充填し、低圧力で成形)。また、この試料パイプを加熱セルに装着するための専用ホルダを独自に設計・作製した (Fig.1)。触媒を数 mg、触媒担持用の Al₂O₃ を 20 mg、各粉末の接合性向上用に BN 粉末 10 mg を混合し上記の試料パイプ中で整形して測定試料とした。

触媒の還元挙動を経時的に追跡するため、測定は 400 °C、10% H₂-He という雰囲気下で、Quick-XAFS 法を用いて行った。ここで H₂ は触媒の還元が必要であり、温度と濃度は昨年度 SPring-8 で実施した実験結果を参考に決定した [1]。

N₂ 雰囲気中で、20 °C/min で 400 °C まで昇温後、温度を保持した状態で 10% H₂-He 雰囲気中に切り替え、QXAFS モードにて 90 秒サイクルでスペクトルを取得した。XAFS スペクトルの解析には、Iffefit-Athena を用いた [2]。また、Athena 中の LCF (Linear Combination Fitting) 機能を使用し、Ni-K XANES については、Ni 金属と NiO の 2 種の標準試料で、Fe-K XANES については Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiFe₂O₄, Fe 金属の 4 種の標準試料を用いて、触媒試料の各スペクトルをパターンフィッティングし、各状態の割合を算出した。

(2) セル組み上げ後の触媒動作挙動解析：

今回は市販品の燃料電池を測定試料として、常温、大気圧下でアノード触媒である Ni の信号抽出法を検討した。また、電流の取り出しは燃料電池から延びる Pt 線を用いて行った。電池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情報と重畳すると予想された。そ

こで、放射光をライトチョッパにより変調し、カップリングコンデンサを通じて発電電流と放射光励起の試料電流を分離し、ロックインアンプを用いて測定した。また、試料電流は微弱であると推定されたため(1)の実験で利用する BL11 に加え、BL7 のウィグラーBLを用いて高フラックスでの測定を実施した。検討したパラメータは変調周波数、カップリングコンデンサ容量である。

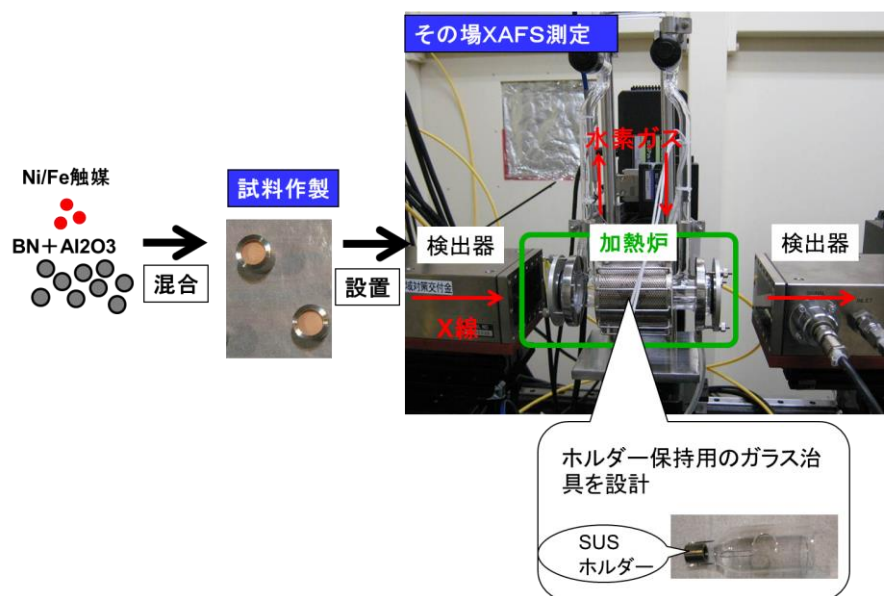


Fig.1 in-situ XAFS 測定の概略

4. 実験結果と考察

(1) 触媒単体の評価による高性能材料の探索：

測定結果の例として、Fig.2 に水素導入後の Ni50Fe50 の XANES 経時変化を示す。Ni K-XANES、Fe K-XANES 共にホワイトラインの強度が徐々に低下し、出発状態である酸化物から金属へと徐々に還元が進行することが確認

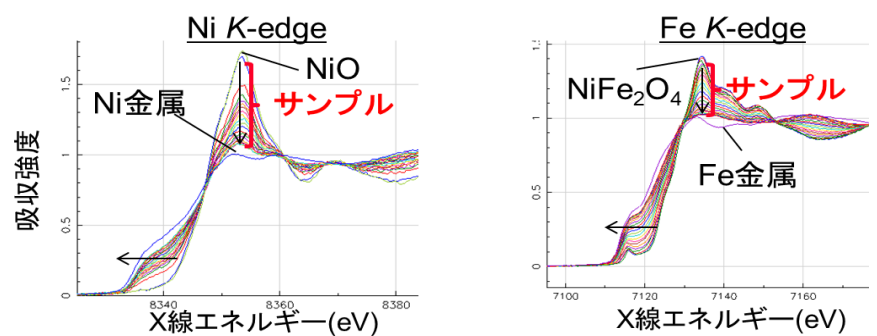


Fig.2 in-situ XAFS 測定におけるスペクトルの経時変化 (Ni50Fe50)

できた。これら XANES スペクトルに対して LCF 解析を行った。Fig.3 では、解析後の Ni 金属と Fe 金属の経時変化を示す。社内での検討より、触媒性能は、還元性能と対応が示唆されているため、本研究でも金属の割合(還元率)に着目した。両元素とも Ni, Fe 含有率と還元率には正の相関があることが分かった。また、Ni は還元ガス導入直後から金属成分が出現するのに対し、Fe はガス導入後 600 秒後より金属成分が出現することが明らかとなった。この違いは、還元プロセス、触媒構造、反応性を反映していると推定しており、今後、本結果と触媒の組織観察を組み合わせ、還元挙動の解明に繋げる予定である。また、各触媒の還元率

をまとめた結果を Fig.4 に示した。Ni/Fe 触媒のうち、Ni90Fe10 の還元率が最も高く、高性能な触媒である可能性が示唆された。

今期は Ni/Fe 系に加え、Ni/Co 系の測定も実施する予定にしていたが、ガスの切り替えに時間を要し、実施できなかった。これらの測定は、ガス切り替えの効率化を検討した後、第二期に実施する予定である。

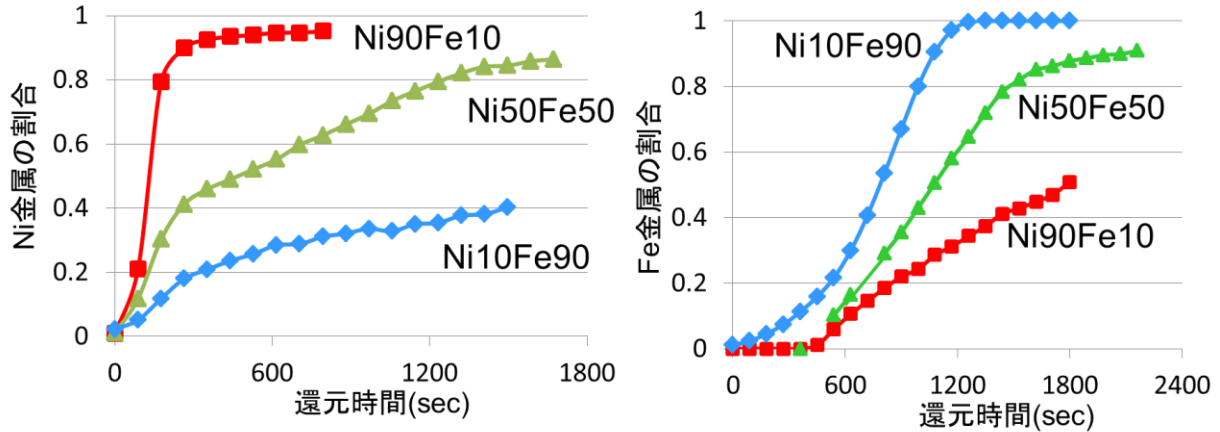


Fig.3 Ni, Fe 金属割合の経時変化

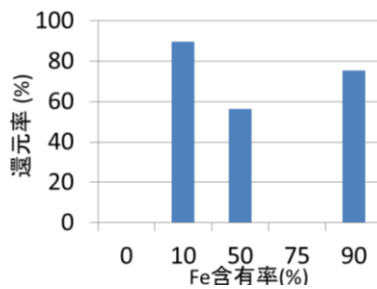


Fig.4 Ni/Fe 触媒の還元率比較 (ガス導入から 900 秒時)
 (還元率=Ni 含有率×Ni の還元率+Fe 含有率×Fe の還元率)

(2) セル組み上げ後の触媒動作挙動解析： Fig.5 には測定レイアウトを、Fig.6 には測定データの一例を示す。燃料電池の固体電解質は、室温での電気伝導が悪い。そのため、Ni の信号は Pt 電極付近からのみに限定され、信号強度が弱いと推定された。しかし、ライトチョッパの周波数が 200Hz の場合、アノード触媒中の Ni K-XANES の信号が取得可能であることを確認した。しかし、カップリングコンデンサの容量に関しては、挿入することで信号強度が弱くなり、最適化に至らなかった。この点が、今後の感度向上のための課題である。また、弱い試料電流の測定のため、今回はフラックス

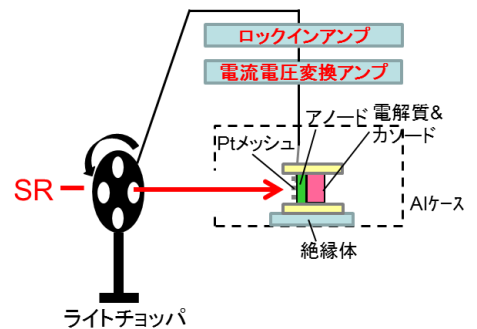


Fig.5 試料電流法による測定レイアウト

が異なる2つのBL (BL07、BL11) で比較実施した。この結果、いずれのBLでも触媒信号を捉えることが可能であった。そのため、他の評価との一貫性を考慮し、今後はBL11の測定を実施することにした。このように第1期では当初の目標としていた試料電流法でのXAFS測定が可能であることの確認とビームライン選択を完了した。これに従って、第2、3期では、in-situ測定の見直しと実測を行う。

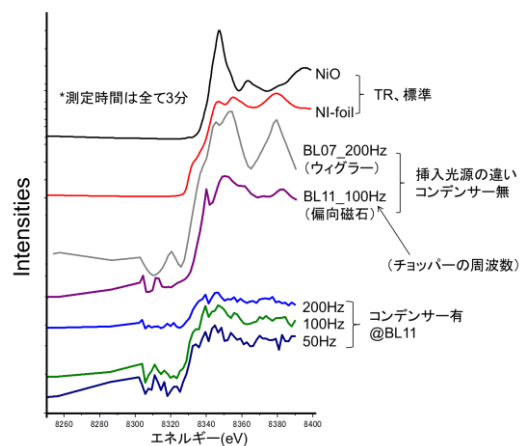


Fig.6 試料電流法による測定結果

5. 今後の課題

(1) 触媒単体の評価による高性能材料の探索：今期は不活性ガスと水素ガスの切り替えをボンベ収納ボックス内で実施したため、加熱セル内のガス置換に時間を要した。測定の効率化の為、T字配管などを用い、加熱炉近くでガスの切り替えを実現できる改造が必要である。また、2期以降は、Ni/Fe系以外の組成 (Ni/Co系、Ni/Cu系) に対しても、同じ手法で分析を実施し、より還元性能の高い触媒の探索を継続する。

(2) セル組み上げ後の触媒動作挙動解析：測定回路の最適化を行い、カップリングコンデンサを挿入した条件でのNi信号の取得を目指す。また、電池を動作させながら触媒の還元挙動観察 (第3期) を実施するために、セルを加熱しながら水素、空気を分離供給可能な実験装置の作製を進める。

6. 参考文献

- (1)Majima et al., SPring-8 利用報告書 2011B1918
- (2)B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, pp 537-541 (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)

無し

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

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。