

(様式第5号)

## その場 XAFS 測定による固体酸化物形燃料電池のアノード触媒解析(III) Analysis of anode catalysts for SOFC using in-situ XAFS method (III)

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 Ihara, 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、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)

その場 XAFS 測定を用いて、①固体酸化物形燃料電池用の高効率アノード触媒の探索と、②燃料電池動作時のアノード触媒状態評価を行った。

①に関しては、触媒活性が高いほど還元速度が早くなる関係を利用して、アノード触媒としての性能を評価した。第I期のNi-Fe系およびNi-Co系触媒、第II期では、Fe-Co系触媒に続き第III期ではNi-Fe-Co系触媒と一元系電解質担持触媒を評価した。その結果、Ni、Coは、熱処理を施した100%組成のものが最も高性能であり、Feに関しては、Ni、Coと合金化することで高性能化することが示唆された。

②に関しては、加熱炉の改造を行うことで、燃料電池発電時のNiアノード触媒状態の評価を可能とした(第II期)。その結果、発電中の燃料電池のNi触媒は、金属と酸化物の混合状態にあることが分かった。しかしながら、加熱炉に用いているマントルヒータからのノイズの影響を低減する必要があることが明らかとなった。

In this study, we utilized the in-situ XAFS analysis technique for two purposes: (1) exploration of high efficiency anode catalysts for the solid oxide fuel cell (SOFC) (2) investigation of the chemical state of the catalysts during the SOFC operation.

As for (1), we measured the catalyst reduction rate, which had been confirmed to have a positive correlation with the catalyst activity. In the past, we explored the Ni-Fe and Ni-Co catalysts in Period I and the Fe-Co in Period II. In this Period III, we analyzed Ni-Co-Fe catalysts. We also investigated some single element system catalysts that were supported by an electrolyte. As a result, we have found that a sintered pure Ni shows higher reduction rate than any other Ni alloys. The same trend has been confirmed for Co. In the case of Fe, however, it has been suggested that alloying with Ni or Co leads to a better performance as the catalyst.

Regarding (2), we had found in Period II that the improved furnace enabled the XAFS measurements during the SOFC operation and that the Ni catalyst was a mixture of metal and oxide during the operation. In this Period III, however, we could not obtain any useful XAFS spectra because of unexpected noise from the heater for the furnace. We need to reduce the noise in the future.

### 2. 背景と目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は動作時に二酸化炭素を生成せず、かつ高効率発電が可能であることから将来の発電源として注目されている。但し、動作温度が750~1000℃の高温型燃料電池は、熱歪みによる材料劣化を回避するため、高価なインコネル材等を使用する必要がある。我々は安価なステンレス材が使用可能である動作温度が400~600℃の中温型固体酸化物燃料電池(IT-SOFC)を開発している。IT-SOFCの課題の一つは、発電効率が高い高活性アノード触媒開発である。本課題では、①高活性触媒組成探索、②動作中のアノード触媒の状態解析に取り組んでいる。

①に関しては、第I期でNi-Fe、Ni-Co系の組成絞込を行い、第II期でFe-Co系の組成絞込を行い、第III期で、Ni-Fe-Co系の組成絞込を行う計画で進めてきた。第I期では、計画通りNi-Fe、Ni-Co系

の組成絞込を実施し、Ni 組成が多いほど還元性能(=触媒性能)が高いという結果を得た[1]。第 II 期では、計画通り Fe-Co 系での組成絞込を実施し、Fe、Co 単独での還元挙動と比べて、大きく挙動が異なり、Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> が最も高い還元性能であることを示した[2]。第 III 期では、これまでの評価を踏まえて、Ni-Fe-Co の三元系組成での性能評価を実施した。また、次のステップとして、触媒を電解質に担持した試料を測定することで、担持による還元率への影響を評価した。

②の動作中のアノード触媒の状態解析手法開発に関しては、第 I 期の加熱炉接続部破損トラブルを受け、第 II 期では加熱炉構造の改良を行い、燃料電池動作時のアノード触媒状態の評価を可能とした。評価には、市販の燃料電池を使用し、Ni アノード触媒は金属と酸化物が混在した状態で動作していることを示した。第 III 期では、社内で作製した燃料電池での動作時のアノード触媒状態評価とヒータ電源を入れた状態でのノイズ対策によるスペクトル品質の向上を目的とした。

### 3. 実験内容

#### ① 高活性触媒組成探索

第 I 期から第 III 期で測定した触媒試料を表 1 に示す。第 III 期では、太文字で示す Ni-Fe-Co 系の 2 種類と熱処理した Ni, Co, Fe およびこれらを電解質(BZY ; BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>)に担持した 3 種類を用意した。

Ni-Fe-Co 系試料の作製方法は以下の手順で実施した。はじめに、硝酸 Fe 水溶液に NiO 粉末を投入し、溶液成分を粉末に含浸させ、一旦乾燥させる。次に、この粉末に硝酸コバルト水溶液を含浸させた後、熱処理を施した。一方、担持試料は、NiO と電解質(BZY)を乳鉢で混合後、熱処理を施して作製した。

XAFS 測定試料は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BN で上記触媒を混合し、φ 10 の錠剤に整形して作製した。XAFS 測定は、SAGA-LS BL11 にて、Fe、Co、Ni の K 吸収端を透過法にて実施した。酸化物触媒の還元挙動をその場観察するために施設所有の加熱炉を借用した。測定環境は、室温から 20 °C/min の 400 °C まで昇温した後、試料雰囲気 を 100 % He から 10 % H<sub>2</sub>-He に切り替えて測定を行っている。測定は反応追跡のため、Quick-XAFS モードを利用して約 90 秒間隔で実施した。

XAFS スペクトル解析には Iffeffit-Athena を利用した[3]。触媒の還元状態を数値化するために、LCF(Linear Combination Fitting)解析により、構成相の比率を算出した。LCF 解析の標準試料として、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、Co-K 吸収端では CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co 金属を用いた。

#### ② 動作中のアノード触媒の状態解析

社内で作製した燃料電池のアノード触媒状態評価のために、石英製の加熱セルに燃料電池をセラミクスボンダで接着した。セラミクスボンダによる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、ヒータ電源をオンにした際に発生するノイズ対策として、社内で作製した電源を持ち込み、BL 備え付け電源と比較をすることで原因究明、対策を検討した。

### 4. 実験結果と考察

#### ① 高活性触媒組成探索

図 1 に測定結果の一例として、Ni<sub>90</sub>Co<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub> の Ni、Co、Fe の K-XANES スペクトルを示す。Ni、Co 共に酸化物に見られるホワイトライン強度が時間経過と共に減少し、金属状態のスペクトル形状に近づいており、酸化物から金属状態へと還元されていることが確認出来る。Fe に関してもホワイトライン強度の減少が認められているものの、Ni, Co に比べてその変化は小さい。図 2 に LCF 解析によって求めた元素毎の金属の割合(還元率)の経時変化を示す。以下では、これまで通り 900 秒時点での還元率と還元途中の傾斜で表される還元速度に着目して比較する。図 2(a)の Ni では、Ni<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> より

表 1 実験に用いた触媒試料

一元系	三元系	電解質担持	二元系
Ni(熱処理)	Ni <sub>90</sub> Co <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub>	Ni-BZY	Ni <sub>93</sub> Fe <sub>7</sub> , Ni <sub>93</sub> Co <sub>7</sub> , Co <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>
Co(熱処理)	Ni <sub>1</sub> Co <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	Co-BZY	Ni <sub>96</sub> Fe <sub>4</sub> , Ni <sub>96</sub> Co <sub>4</sub> , Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>
Fe(熱処理)		Fe-BZY	Co <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub>

Ni<sub>90</sub>Co<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub> の方が還元速度も早くかつ 900 秒での還元率が高くなっている。これは、Ni の組成比が高い事から、100%Ni の還元挙動により近くなっているものと考えられる。図 2(b)に示す Co も Ni と同様に、Co 比率が高い Ni<sub>90</sub>Co<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub> の方が Ni<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> より還元速度、還元率ともに高くなっているものと思われる。一方、図 2(c)に示す Fe は 100% Fe ではほとんど還元が進まないのに対して、Ni<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>、Ni<sub>90</sub>Co<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub> では、還元速度、還元率ともに増加している。特に、Ni<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> では Fe の還元率は高く 97.2%

を示す。

図3にLCF解析によって求めた電解質担持試料である Ni-BZY、Co-BZY、Fe-BZY、100% Ni、100% Co、100% Fe のNi,Co, Fe 元素毎の金属の割合の経時変化を示す。

担持していないNiではH<sub>2</sub>導入後180秒ほどで100%の還元率となる還元速度を示すが、電解質に担持すると還元率が82%に減少、かつ飽和に至る時間も800秒以上必要である。さらに、還元速度の立ち上がりはH<sub>2</sub>導入直後ではなく100秒程度遅れることが分かった。

担持していないCoは、H<sub>2</sub>導入後約90秒で100%近い還元率を示す。これは担持していないNiより早い還元速度である。電解質に担持した試料ではH<sub>2</sub>導入直後で70%近い還元率を示すことが分かった。H<sub>2</sub>導入は測定開始の約20秒前であることから、H<sub>2</sub>導入から測定開始までの僅かな時間で還元が進んでいることがわかる。しかしながら、最終的な還元率は82%で平衡に達している。よって、Coは電解質担持により還元率は低下するが、還元速度が速くなることが明らかとなった。

担持していないFeは、還元率が3%程度であるが、電解質に担持することで、6%程度に還元率が向上したが、Ni,Coに比べると低い還元率であった。

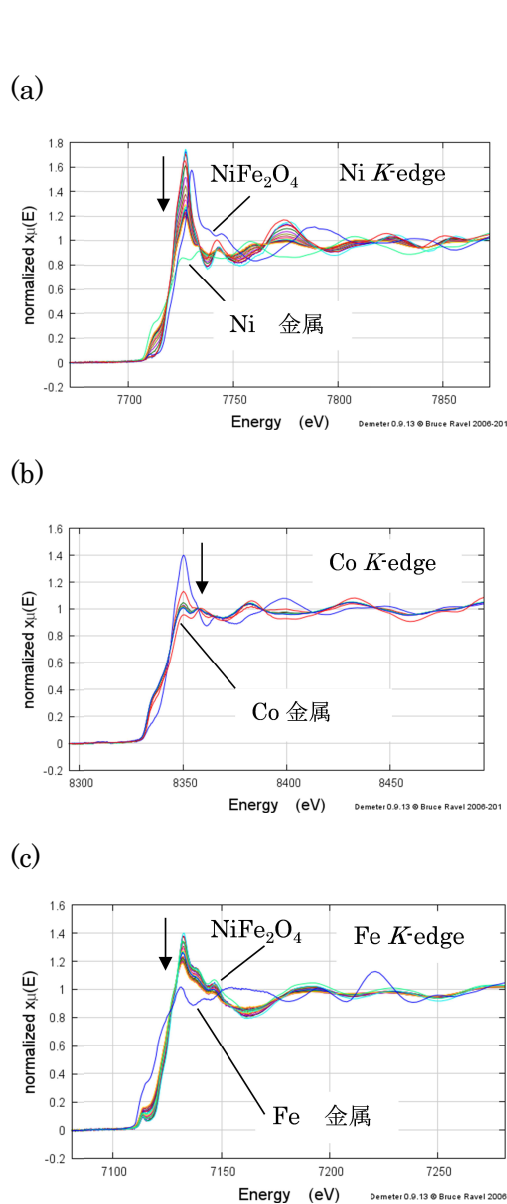


図1 Ni<sub>90</sub>Co<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub> in-situ XANES の経時変化  
(a) Ni K-edge (b) Co K-edge (c) Fe K-edge

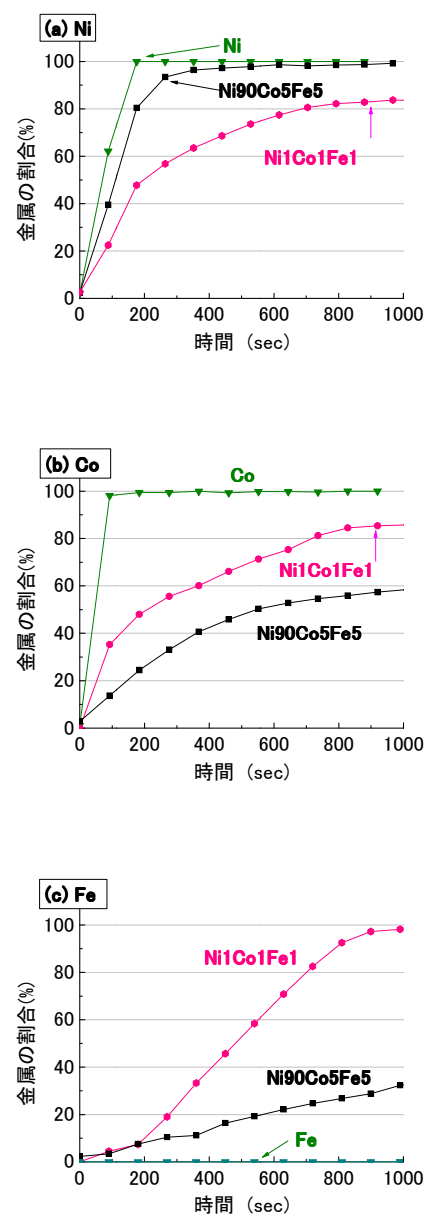


図2 Ni<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>、Ni<sub>90</sub>Co<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub> の還元率の時間変化 (a) Ni K-edge (b) Co K-edge (c) Fe K-edge

表2には第I期から第III期まで測定した全試料の還元率を示す。担持していないNi、Co、Feおよび二元系、三元系触媒の還元率からNi、Coは、熱処理を施した100%組成のものが最も高性能であり、Feに関しては、Ni、Coと合金化することで高性能化することが示唆された。また、電解質に担持した100%Ni、100%Co、100%Fe触媒の還元率から、Ni、Coは担持することで還元率は低下するだけでなく、還元開始時間に変化が見られた。また、Feは担持により還元率がわずかながら増加することが分かった。

## ② 動作中のアノード触媒の状態解析

燃料電池を社内で加熱セルに貼り付けた際には問題なかったものの、佐賀LSに持ち込み測定を会しする前のリークチェックの際、接着部の石英板にクラックが発生しており、ア

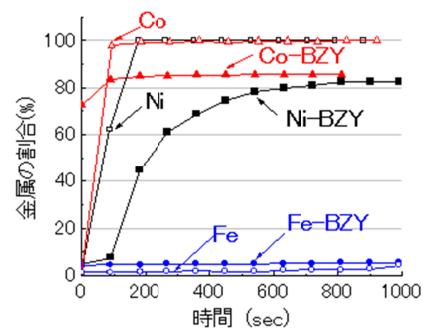


図3 Ni-BZY、Co-BZY、Fe-BZYの還元率の時間変化

表2 Ni/Co/Fe系および電解質担持試料の還元率

	組成 (% m/m)			電解質	還元率(%)			
	Ni	Co	Fe		Ni	Co	Fe	total
NiO	100	-	-	-	92	-	-	92
Ni(熱処理)	100	-	-	-	100	-	-	100
Co(熱処理)	-	100	-	-	-	100	-	100
Fe(熱処理)	-	-	100	-	-	-	3	3
Ni <sub>93</sub> Fe <sub>7</sub>	93	-	7	-	100	-	31	95
Ni <sub>96</sub> Fe <sub>4</sub>	96	-	4	-	100	-	29	97
Ni <sub>93</sub> Co <sub>7</sub>	93	7	-	-	100	65	-	98
Ni <sub>96</sub> Co <sub>4</sub>	96	3	-	-	100	62	-	98
Co <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>	-	90	10	-	-	69	85	70
Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	-	50	50	-	-	71	86	79
Co <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub>	-	10	90	-	-	59	49	50
Ni <sub>90</sub> Co <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub>	90	5	5	-	99	57	29	93
Ni <sub>1</sub> Co <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	33	33	33	-	83	85	97	88
Ni-BZY	100	-	-	BZY	82	-	-	82
Co-BZY	-	100	-	BZY	-	86	-	86
Fe-BZY	-	-	100	BZY	-	-	6	6

ノード側とカソード側の機密が不足していることが明らかとなった。複数試料用意していたもののすべての試料で同様であったため、燃料電池動作中の評価は断念した。

ヒータ電源をオンした際のノイズ原因調査結果を以下に記載する。BL備え付けの電源(増田理化学工業株式会社製; 100V)を用いる場合、電流電圧変換アンプ(Keithley 428)では、1E7 V/A以上にゲインを上げることが不可であった。本測定には、1E9 V/Aの増幅が必要であり、第II期では昇温後ヒータ電源をオフにして測定を行った。今回、社内で作製した単相200Vの電源を用いて、ノイズレベルを比較したところ1E8 V/Aでは電源オンの状態で使用可能であることを確認したが、ノイズレベルはまだ高く必要なゲインでの利用が出来ないことを確認した。更に、電源ケーブル等の確認を行い、ノイズの発生源がマントルヒータであることを確認した。

## 5. 今後の課題

(1) 高活性触媒組成探索では、これまでに得られた結果から100%Ni、100%Coの性能が良いことを確認した。しかしながら、電解質に担持させることで、還元率が低下する傾向があることが分かった。今後は、これまで得られた合金触媒の性能を参考にして、電解質に担持しても高性能が維持できる合金触媒の探索を進めていく。

(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、①燃料電池の加熱炉への固定方法、②マントルヒータ由来のノイズ対策が挙げられる。①に関しては、素材変更ならびにセル貼付け構造変更の検討。②に関しては、マントルヒータノイズのシールド強化もしくは加熱方式の変更を検討する。

## 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] 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(2013年度実施課題は2015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。

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：2015年 3月)