

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

富永 愛子、飯原 順次、平岩 千尋、真嶋 正利、上村 重明

住友電気工業株式会社

■背景

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。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。中温型 SOFC 実現における課題の一つは発電効率の向上であり、そのためには、高性能なアノード触媒開発が必須である。触媒性能は化学状態と密接に関係しており、その分析には XAFS 法が有望である。本研究では、高性能な触媒探索を目的として、透過法と試料電流法の二種類のその場 XAFS 測定法により、（1）触媒粉末の性能評価、（2）電池動作環境下での触媒状態解析について検討したので報告する。

■実験手法

実験は、九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）の BL11 と SPring-8 BL14B2 で実施した。（1）触媒粉末の性能評価については、透過法 XAFS によるその場測定を行った。測定試料は Ni/Fe 系触媒（作製時は酸化物）を中心に検討した。実験は、施設所有の高温セルを用いて、400–600°C、10%H₂-He~100%H₂ 雰囲気条件下で実施した。Ni-K 端、Fe-K 端の XANES 測定により、還元挙動の追跡を行った。解析は Iffefit-Athena (Ravel and Newville, 2005) を用いた。（2）電池動作環境下での触媒状態解析については、電解質やカソードといった電池の必須部材が X 線を吸収する為、透過法での測定は出来ない。そこで、試料電流法による測定を試みた。試料電流法によるその場測定を可能にするため、専用の加熱セルを作製した。測定法や測定条件の検討が必要であった為、今回は市販の電池セル（アノード触媒は NiO）を使用し、400°C、3%H₂-He 雰囲気 Ni-K 端の挙動を追跡した。

■結果

（1）触媒粉末の性能評価：これまでの検討により、触媒の性能は還元され易さに対応することが示唆されているため、本研究でも各元素の金属の割合（＝還元率）に注目した。還元率は、標準試料のスペクトルを基に各スペクトルをパターンフィッティングして導出した。その結果、Ni と Fe の還元率の経時変化が触媒組成により異なることが明らかになり（右図）、本手法での触媒探索は有効であることが示唆された。

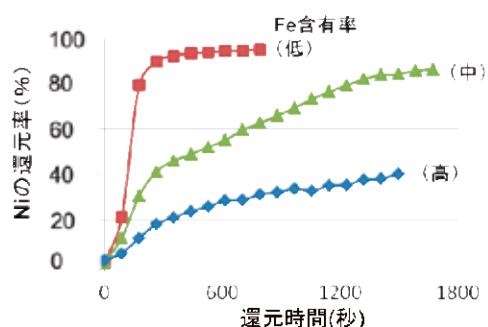


図 還元率の経時変化(Ni の例)

（2）電池動作環境下での触媒状態解析:新規作製した加熱セルを用いることで、高温・水素雰囲気下での電池中のアノード触媒の信号取得が可能となった。今後、更なる解析を実施する為には S/N の改善が必要であるが、この測定法を応用することで電池動作中の触媒の状態を追跡できると推定される。

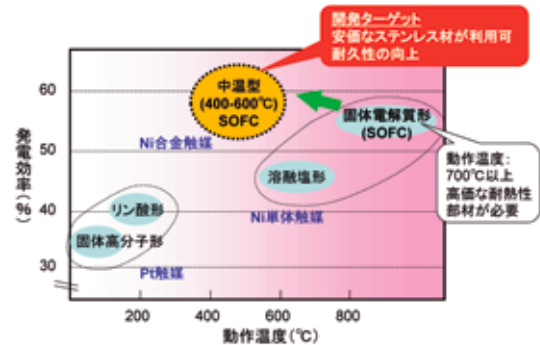
■謝辞：本研究は、NEDO の支援を受けて実施しました。

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

住友電気工業(株)
富永愛子、飯原順次、平岩千尋
上村重明、真嶋正利

SUMITOMO ELECTRIC

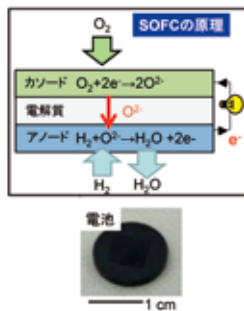
背景:各燃料電池の性能比較



SUMITOMO ELECTRIC

1

背景:SOFCの発電原理と一般的な構成材料



構成部位	一般的な材料
カソード (空気極)	LSM (La _{1-x} Sr _x MnO ₃)
電解質	YSZ (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃)
アノード (燃料極)	Ni-YSZ

アノード触媒

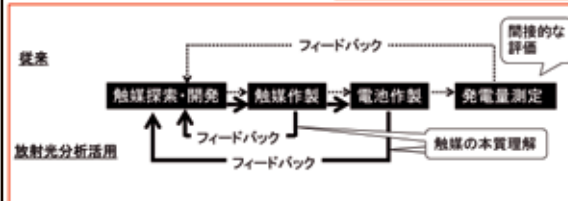
SUMITOMO ELECTRIC

2

背景:SOFC開発における放射光分析の有用性

開発目標: 中温動作SOFCの高出力化

課題:
アノード触媒の高性能化
(但し、評価方法が未確立)



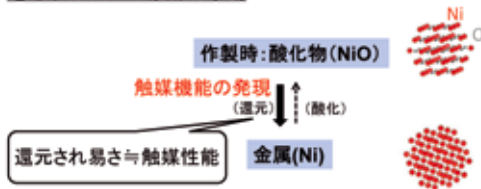
放射光その場測定を活用して、触媒の性能評価と劣化プロセス解明

SUMITOMO ELECTRIC

3

背景:触媒性能の評価方法

電池中のアノード触媒の挙動



XAFSを用いたその場測定による状態分析が有用
⇒「還元され易さ」で触媒の性能評価と高性能触媒の探索

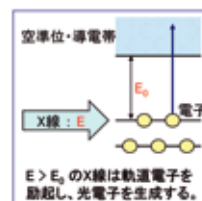
SUMITOMO ELECTRIC

4

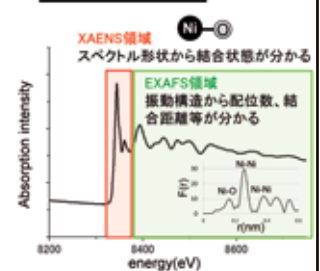
XAFS分析の概要

- ・特定元素の電子状態や原子レベルでの局所構造が評価できる。
- ・温度や雰囲気を変化させながら「その場分析」が可能。→触媒材料の特性発現メカニズムを解明

原理



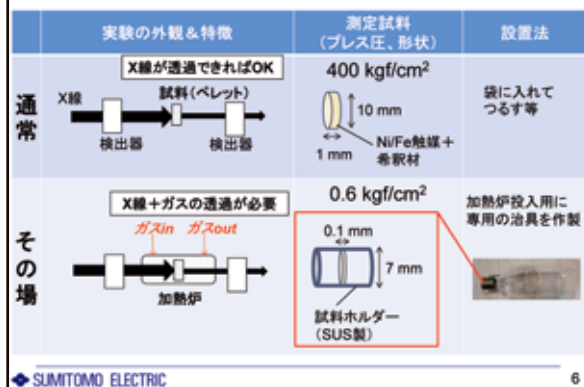
得られる情報 (NiOの例)



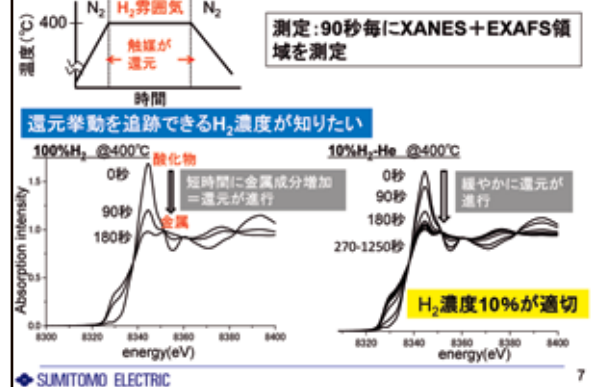
SUMITOMO ELECTRIC

5

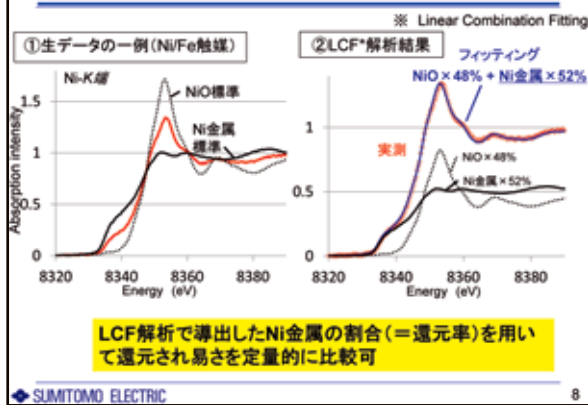
その場XAFS測定用試料作製の工夫



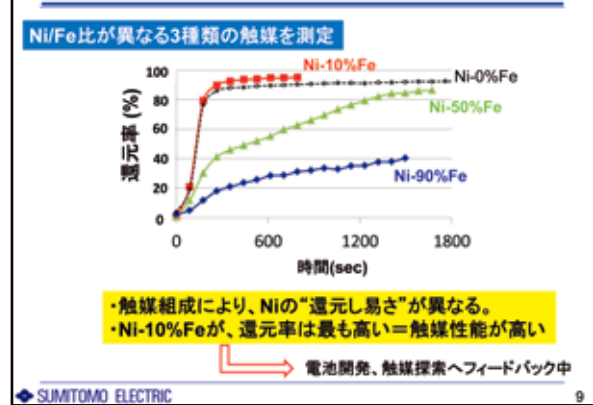
測定手順 & 最適条件の探索



“還元し易さ”の定量化

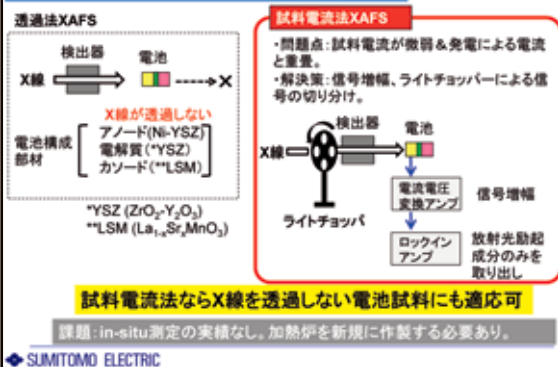


結果:アノード触媒の性能評価

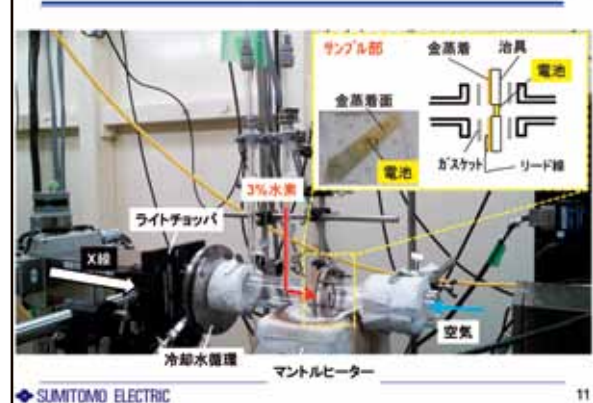


測定法の検討

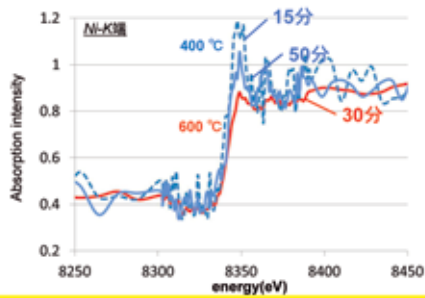
電池中のアノード触媒の情報を取り出すには?



実験の様子: 試料電流法XAFSによるその場測定



結果:動作環境下でのアノード触媒の測定結果



- ・試料電流法+専用加熱炉により、電池動作環境下でのアノード触媒の信号取得に成功。
- ・温度や水素供給時間によりNiの化学状態が異なる。

SUMITOMO ELECTRIC

12

成果と今後の展望

	成果	今後
触媒性能評価	・実験条件/解析法を確立した。 ・Ni/Fe系触媒の中で高性能な触媒を決定した。	・他の触媒組成にも展開する。 ・発電量との比較を行う。
電池動作中の触媒状態解析	・試料電流法+専用加熱炉によりその場XAFS測定を実現した。	・S/Nの改善 ・発電量との同時測定 ・劣化要因の検証をする。

<謝辞>

本研究はNEDOイノベーション推進事業を利用して 実施しました。
また、本実験はSAGA-LS (長期トリアルユース1204020AT)、SPring-8のBL14B2(2011B1918) で実施しました。関係スタッフの皆様へ感謝いたします。

SUMITOMO ELECTRIC

13