

(1) 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、上村重明、真嶋正利
住友電気工業株式会社

1. はじめに

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。当社では低価格かつ耐久性の良い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X線吸収微細構造(XAFS)が有効である。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。

2. 実験

実験は、九州シンクロトロン光研究センターのBL11で実施した。

(1) 触媒粉末の性能評価

透過法XAFSによるその場測定では、Ni/Co系とNi/Fe系触媒を試料に用いた (cf. いずれも作製時は酸化物)。試料作製は、硝酸Co水溶液もしくは硝酸Fe水溶液中にNiO粉末を浸漬→乾燥→粉碎→熱処理の順で行った。Niに対するCo及びFeの重量比は、それぞれ90:10、50:50、10:90の3水準である。

その場XAFSを行う場合、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)。

今回は、作製段階において酸化物である触媒の還元

挙動に注目した。その為、温度および雰囲気は室温から400 °CまでN₂雰囲気下で昇温した後、温度を保持した状態で10%H₂-He雰囲気に切り替えた。XAFS測定はQuick-XAFSモードにて90秒毎にスペクトルを取得した。なお、上記の水素濃度は、SPring-8で実施した実験結果を参考に決定したものである[1]。

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) 機能を活用し、酸化物や金属の標準試料を用いて、触媒のXANES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) 電池動作環境下での触媒状態解析

電池に組み上げると、電解質やカソードなど触媒以外の電池部材でもX線が吸収される為、透過法でアノード触媒を測定することは出来ない。そこで、試料電流法による測定を試みた。これはX線照射により試料から放出される電子の量を測定する方法であるが、試料電流は微弱であり、かつ、電池の発電によるmAオーダーの電流と重畳することが問題となった。そこで今回は、ライトチョッパを用いて放射光を変調し、それに同期した成分をロックインアンプで取り出すことにより、放射光励起電流と発電電流の分離を行った。

また、電池動作環境を模擬した「その場」測定を行

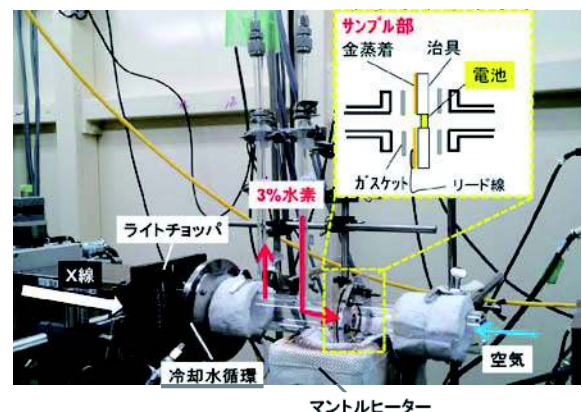


図1 その場試料電流法 XAFS 用の加熱炉外観

うため、専用の加熱炉を新たに作製した(図1)。

今回は、市販の電池セル(アノード触媒はNiO)を使用し測定法や測定条件の検討を行い、最終的に400/600°C、3% H_2 -He雰囲気でのNi-K端の吸収スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

(1) 触媒粉末の性能評価

測定結果の例として、図2に水素ガス導入後のNi-10%Co触媒のXANES経時変化を示す。Ni K-XANES、Co K-XANES共にホワイトラインの強度が低下し、酸化物から金属へと還元されることを確認できた。これまでの検討で、作製段階では酸化物である本触媒は、「還元され易さ」が触媒性能に対応することが示唆されていた。そこで、本研究でも金属の割合(=還元率)に着目して評価を実施することにした。図3はNi/Co系とNi/Fe系触媒におけるNi還元率の経時変化を示したものである。一定時間における還元率で比較した場合、いずれの系においてもNi割合が高い方が、還元率が高く、触媒性能が優れていることが明らかになった。また、Ni/Co系がNi/Fe系よりも高性能であることも明らかとなった。

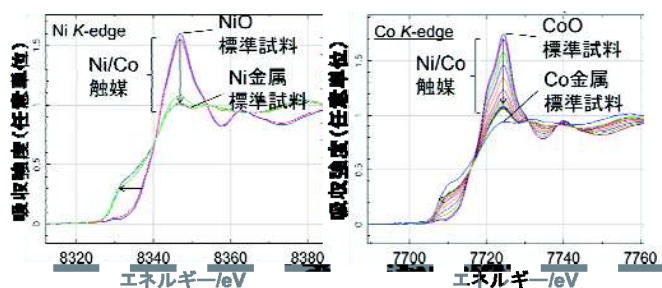


図2 Ni-10%CoのXAFSスペクトル

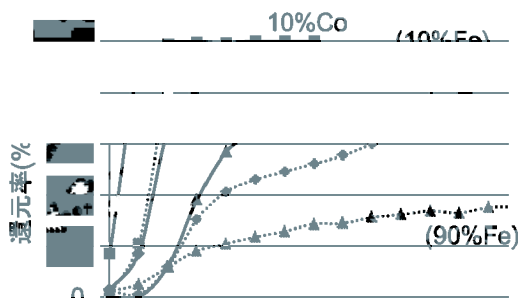


図3 Ni還元率の経時変化

(実線: Ni/Co系、点線: Ni/Fe系)

(2) 電池動作環境下での触媒状態解析

図4に、400°Cと600°Cの条件で得られたNi-K端のXANESスペクトルを示す。400°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、電池に組み上げた状態でもアノード触媒の還元が進行したことが明らかとなった。また、600°Cでは、30分程度でNi金属単相に近い状態まで還元されることが確認できた。

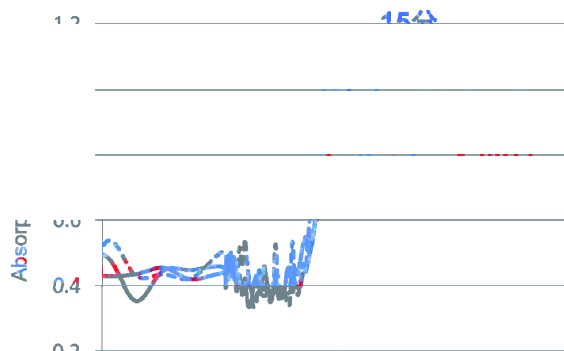


図4 試料電流法におけるNi-K端のXANESスペクトル

このように、試料電流法と専用加熱炉を組み合わせることで、燃料電池動作環境における電池中のアノード触媒のin-situ XAFS測定が可能であることを確認した。但し、温調機接続時は、電源系統からのノイズの影響で、アンプゲインが測定レベル(=10⁶V/A)まで達しなかったため、測定は温調機の電源をオフし、コンセントを抜いた状態で行った。

今後、ノイズ低減対策の検討に加え、電池動作中の詳細な触媒状態や劣化解析を行うために、S/N向上を目指してシステムの改良を進める。

参考文献

- [1] Majima et al., SPring-8 User Experimental Report, 2011B1918.
- [2] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, 537-541 (2005).

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。