

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1204020AT

BL番号：BL11

(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(Ⅱ)

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

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)

本課題は、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高活性アノード触媒開発、及び、電池動作時の触媒挙動解析を目的としている。前者に関しては、触媒単体での性能評価を目指し、種々のNi系合金触媒について透過法XAFSを用いたin-situ測定による性能評価を継続している。今期は、その中でNi/Co混合触媒について測定を実施した。作製時は酸化物であるNi/Co触媒を400°C、10% H_2 -Heの条件下で評価した結果、合金組成の違いにより、Ni及びCoの還元挙動に違いがあること明らかになった。

また、後者に関しては電池に組み上げた後、高温/還元雰囲気での動作環境下でXAFS測定を行い、動作中の触媒の挙動や構造を明らかにすることを最終目標としている。今期は、第三期で実施するin-situ測定に向けて、新規に作製した専用の加熱セルを持ち込み、施設設備との接続確認と加熱テストを行った。また、加熱セル内に電池試料をセットし、試料電流法XAFSによる触媒からの信号取得を試みた。その結果、セルの設置と昇温は問題なく実施できたが、信号取得については、ノイズの影響によりアンプゲインが上げられずに測定できなかった。

(English)

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are expected to become the most effective energy sources. In this study, we have investigated the reduction behavior of Ni/Co 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 Co-K, we have found that the reduction behavior is different depending on the Ni/Co ratio in the alloys.

We have also attempted to obtain the reduction behavior of catalyst in the fuel cell by sample electron mode XAFS. In this term, we examined the performance of an originally developed heat chamber, which was improved to realize the in-situ XAFS

experiments in our future projects. As a result, we succeeded in install of the new chamber and the high-temperature generation. However, we found that the amplifier did not work effectively due to noise problem and that the further improvement would be necessary for the measurement of in-situ XAFS.

2. 背景と目的

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 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。動作温度を下げることで、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。このため当社では、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、これには高活性なアノード触媒開発が必須である。本課題では、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電池組み上げ後の触媒状態解析を実施する。前者に関しては、in-situ 透過法 XAFS により、種々の Ni 系合金触媒を試作し、性能評価を行う計画である。今期は、一期で実施できなかった Ni/Co 系触媒を重点的に評価した。後者に関しては、水素と空気(酸素)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 in-situ 測定を確立する計画である。今期は、試作した加熱セルを持ち込み、ハッチ内での設置確認を行った後、昇温テストを実施した。その後、加熱セルに電池試料を設置した状態で Ni アノード触媒信号取得を目指した。

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：

触媒試料は硝酸Co水溶液中にNiO粉末を含浸させた後、熱処理を行い作製した。NiとCoの組成比は、90:10, 50:50, 10:90の3水準とした。XAFS測定用の試料準備の詳細は第一期の報告書[1]に記載済みである。

測定はSAGA-LS BL11にて、高温かつ還元ガス雰囲気下で実施した。作製段階では酸化物である触媒の還元挙動をその場測定するため、今回も第一期と同じ条件(400°C、10% H_2 -He)で、Quick-XAFS法を用いて90秒毎にスペクトルを取得した。

スペクトルの解析にはIffefit-Athenaを用いた[2]。特に、Athena中のLCF(Linear Combination Fitting)機能を活用し、Ni-K XANESについてはNi金属とNiOの2種の標準試料を用いて、また、Co-K XANESについてはCo金属 - Co_3O_4 - CoOの3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た。そこから、各試料に関し、金属/酸化物の状態の割合を算出した。

(2) 電池組み上げ後の触媒状態解析：本測定用に新規作製した加熱セルの写真を Fig.1

に示す。測定試料には市販の燃料電池を用いた。これを二本のガラス管で挟む構成であり、ガラス管と試料の封止には、マイカガスケットを使用した。また、アノード側のガラス管には、ガス導入用の枝管を2本付け、カソード側はガラス管を開放して空気が流れ込む様に設計した。試料部の加熱にはマントルヒーターを使用し、最高 600°Cまで加熱した。X線透過用の窓にはポリイミドを使用しており、熱によるダメージを低減する為、水冷用金具も取り付けした。

試料電流は、電池に Au を蒸着し、蒸着面に Pt 線を Ag ペーストで接着して取出した (cf. 測定の詳細は第一期の報告書[1]に記載)。今回は、加熱セルをハッチ内の実験ステージにセットした後、マントルヒーターと施設所有の温調機を接続して、大気圧下で昇温テストし、更に、アノード触媒の試料電流取得を試みた。

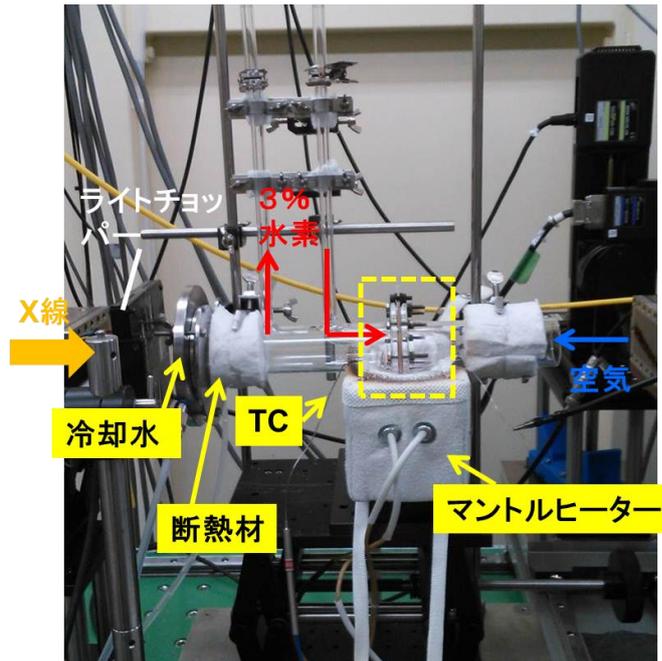


Fig.1 加熱セルの外観

4. 実験結果と考察

(1) 触媒単体の評価： 測定結果の例として、Fig.2 に 10% H_2 -He 導入後の Ni90Co10 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、触媒性能が還元され易さに対応することが示唆されているため、本研究でも金属の割合 (=還元率) に着目した。Fig.3 は LCF 解析により求めた、Ni と Co の還元率経時変化であり、前回実施した Ni50Fe50 の結果も合わせて示している。Ni あるいは Co の含有率とそれぞれの元素の還元率には正の相関があり、組成比により還元性能が異なることが分かった。また、Ni に添加する元素は Fe よりも Co の還元率が高くなることが明らかとなった。

Fig.4 には、Ni/Co, Ni/Fe 各触媒の組成毎の還元率をまとめた。その結果、全ての組成比で Ni/Fe 系よりも Ni/Co の還元率が高いことが明らかとなり、また、Ni/Co 触媒の中では、Ni90Co10 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。

今期は第一期の残件である Ni/Co 系に加え、Ni/Cu 系の測定も実施する予定にしていたが、時間の都合で優先度の高い Ni/Co 系のみを実施した。また、第一期の課題であっ

たガス切り替えについては、SAGA-LSのBLスタッフの方々のご尽力により、加熱セルの近く（ハッチ内）のバルブでの切り替えが可能となり、加熱セル内のガス交換時間が短縮された。なお、第一期との結果の比較では実験開始時に毎回実施する、標準試料NiOの測定結果を基に校正を行った。

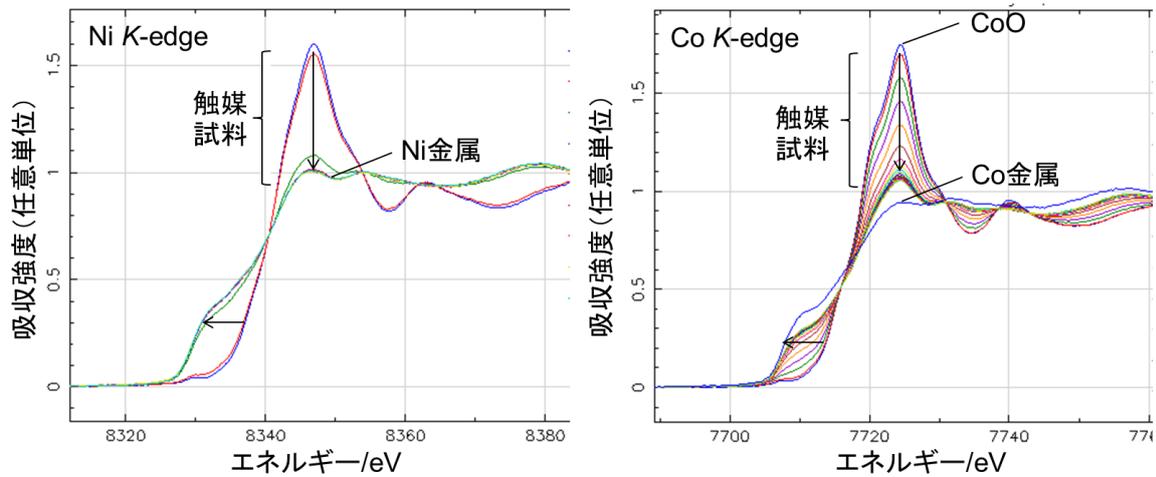


Fig.2 in-situ XAFS 測定におけるスペクトルの経時変化 (Ni90Co10)

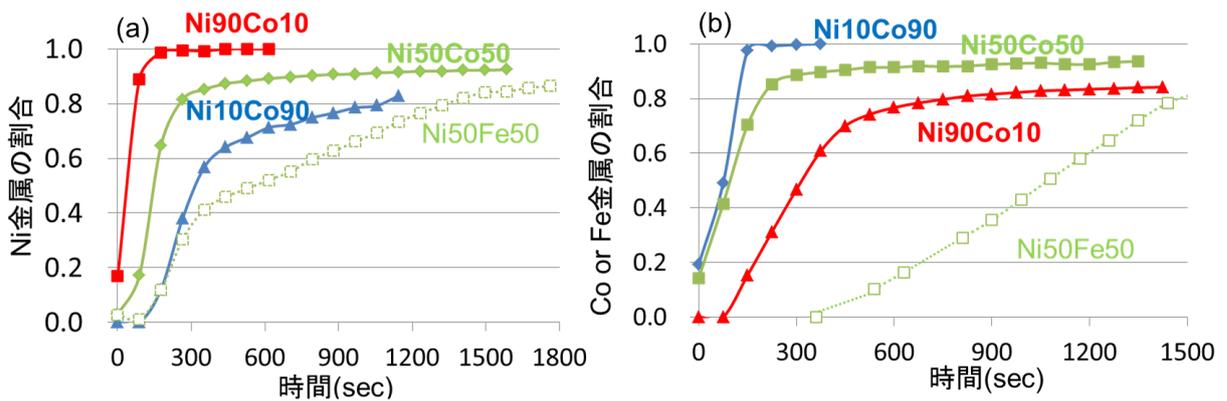


Fig.3 金属割合の経時変化. (a) Ni、(b) Fe もしくは Co

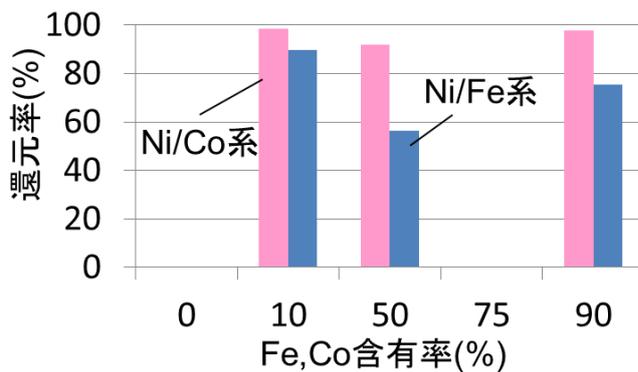


Fig.4 Ni/Co と Ni/Fe 触媒の還元率比較 (ガス導入から 900 秒時)
 還元率 = (Ni 含有率 × Ni の還元率) + (*M 含有率 × *M の還元率)
 *M = Fe or Co

(2) 電池組み上げ後の触媒状態解析：

加熱セルは、ハッチ内の実験ステージ上に組み立てた。また、加熱セルと BL 所有の温調機やチラーとの接続は問題なく実施できた。加熱テストでは、既存の加熱セルで使用されている坂口電熱製の T-35 型シーす熱電対を、サンプル近くのガラス管外に設置して、温度をモニターした。その結果、電池動作条件である 600 °C まで昇温可能であることを確認した。

次に、試料電流法による電池中の Ni アノード触媒の信号取得を試みた。まず常温でテストしたところ、アンプのゲインが 10^7 V/A に留まり、測定に必要なレベル ($=10^9$ V/A) まで上がらなかった。電池試料は、中心に穴の開いたガラス治具に設置した後、電流取り出し用に治具全面に Au 蒸着している。その為、この蒸着面がアンテナとなりノイズを拾っている可能性が考えられた。そこで、ノイズ低減策として、加熱セルの周りをアルミ箔で覆って再測定を行ったが、それでもアンプゲインは 10^8 V/A までしかなかった。次に、試料を加熱セルから取り外し、通常の試料電流測定で用いるアルミ製のファラデーケースに入れたところ、ノイズが抑制されアンプゲインは測定可能なレベルに達した。加熱セル内で試料電流を測定するには、ノイズを適切に遮断できる覆いや測定試料の Au 蒸着エリアを縮小するなどの対策が必要であることが明らかとなった。また、ノイズ源についても調査が必要である。

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：今回実施できなかった Ni/Cu 系を評価する。また、来期はイオン伝導体に担持したアノード触媒の性能を評価する。
- (2) 電池組み上げ後の触媒状態解析：加熱セルに電池試料をセットした状態で測定ができる様、ノイズ源の調査を行う。また、ノイズ対策として、試料の Au 蒸着面の低減や覆いなどを検討する。

6. 参考文献

- [1] 富永他, SAGA-LS 利用報告書 H24 年度 長期トライアルユース, 印刷中
- [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)

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 XAFS、試料電流法 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。