

(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 (I) Analysis of anode catalysts for SOFC using in-situ XAFS method (I)

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

本研究は、固体酸化物形燃料電池における高効率アノード触媒の開発と、燃料電池動作時のアノード触媒状態評価を目的としている。前者に関しては、in-situ 透過法 XAFS を用いて 400 °C 10 % H<sub>2</sub>-He 雰囲気中での還元挙動を測定し、アノード触媒単体としての性能を評価した。昨年度までの調査で、Ni/Fe 系および Ni/Co 系合金では Ni 含有率が高いほど触媒活性が高い傾向が得られている。これらの結果を受け、第一期では上記の各合金系で Ni 組成が 90 %以上の領域に絞り込んで評価した。その結果、還元率は Ni/Fe 系より Ni/Co 系の方が高いことが明らかとなった。

後者に関しては、セル動作下での in-situ XAFS 測定で発電時の触媒挙動や構造を明らかにすることが最終目標である。昨年度は独自セルを用いた燃料電池動作中の Ni 触媒状態を試料電流法 XAFS での測定に成功しているが、十分な S/N での測定が出来ていなかった。第一期では、シグナル線へ混入する AC 成分をノイズ要因と仮定し、測定回路の最適化を図ったが十分な効果は得られなかった。また、実験中の加熱炉の接続部破損により昇温実験に至らなかった。

The purpose of this study is to develop high efficiency anode catalysts for the solid oxide fuel cell and to analyze the reduction behavior of the catalysts during battery operation. As for the former, we have investigated the performance of the simple anode catalyst, by in-situ transmission-mode XAFS at the 400 degrees Celsius in 10 % H<sub>2</sub>-He atmosphere. We have found that the reduction rate of the Ni/Co catalysis is higher than that of the Ni/Fe, when the Ni composition is higher than 90%.

Regarding the latter, we attempted to clarify the behavior and structure of the catalysts in the battery. Though we succeeded in the in-situ sample-current-mode XAFS measurements for the anode catalyst in fuel cell last year, the quality of the obtained spectrum was poor due to the noise. This year, we attempted to optimize the signal circuit, which did not improve the quality so much. We also had a trouble with the chamber in heater and failed to perform the in-situ measurements.

### 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、高効率発電が可能であることから注目されている。但し、動作温度が 750~1000 °Cの高温型燃料電池は、熱歪みによる材料劣化が激しく、高価なインコネル材等を使用する必要がある。そこで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 °Cの中温型固体酸化物燃料電池(IT-SOFC)を開発している。IT-SOFC の問題の一つは、発電効率が高い高活性アノード触媒を開発することである。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。第一期では、(1)に関しては Ni 組成が 90 %以上の Ni/Fe 系、Ni/Co 系合金の触媒性能評価、(2)に関しては、燃料極、空気極にそれぞれ水素、大気(酸素)を供給する自社開発加熱炉の改良および、燃料電池動作状態でのアノード触媒の in-situ XAFS 評価条件確立を目標とした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

### (1)高活性触媒組成探索

2012年度長期トライアルユースの評価で、Ni/Fe系およびNi/Co系合金ではNi含有率が高いほど触媒活性が高い傾向[1]が得られている。そこで、さらに最適組成を絞り込むために、Ni/Fe系、Ni/Co系合金においてNi組成が90%以上となる試料(2種類ずつ)を作成した(表1)。測定試料は硝酸Feおよび硝酸Co水溶液にNiO粉末を含浸させた後、熱処理を施して作成している。

表1 実験に用いた試料

	組成 (% m/m)		
	Ni	Fe	Co
試料 1	96	4	-
試料 2	93	7	-
試料 3	96	-	4
試料 4	93	-	7

測定試料は、触媒担持用のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と希釈用BNに表1の各触媒を混合したものをを用いた。測定は、SAGA-LS BL11にて、Fe-K、Co-K、Ni-K吸収端の透過法XAFSを実施した。測定周期はQuick-XAFSモードを利用して90秒とした。一部の試料については、更に細かい時間間隔での還元挙動を観察するため、XANES領域に限定し、30秒間隔で測定を実施した。酸化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。室温から20℃/minのレートで400℃まで昇温した後、試料雰囲気は100% Heから10% H<sub>2</sub>-Heに切り替えて測定を行っている。

XAFSスペクトル解析にはIffeffit-Athenaを利用した[2]。触媒の還元状態を数値化するために、Ni-K吸収端ではNiO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>、Fe金属、Co-K吸収端ではCoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co金属を標準試料として用いてLCF(Linear Combination Fitting)解析した。

### (2) 動作中のアノード触媒の状態解析

本方式の燃料電池はアノード側にH<sub>2</sub>、カソード側にO<sub>2</sub>(大気)を導入し、400℃以上の高温環境下で動作させるため評価では耐熱性、気密性が重要となる。自社開発の石英製加熱炉(図1)では石英板に貼付けた電池セルを2本の石英管で挟む方式とし、接続部はマイカガスケットで気密を確保している。加熱は試料近傍をマントルヒータで覆う方式である。X線が入射するアノード側には水冷カプトン窓が用いられている。なお、カソード側は大気解放状態である。

試料電流は、電池セルのアノード、カソード極がAu蒸着石英板にそれぞれ銀ペーストで導通されておりAu蒸着面にPt線を接続することで計測している。なお、電池発電電流と放射光励起による試料電流との切り分けのためにライトチョッパーにより放射光励起電流に変調を与え、コンデンサを通すことで、放射光励起電流と発電電流を切り分けた。放射光励起電流は微弱であるため、ロックインアンプを用いて信号を取り出した。

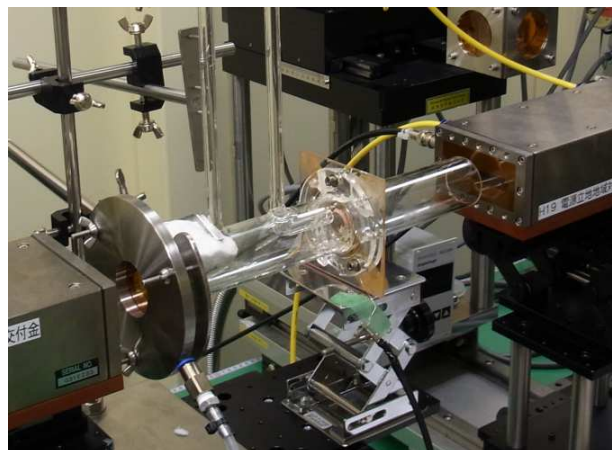


図1 加熱セル外観(マントルヒータは未設置)

## 4. 実験結果と考察

### (1) 高活性触媒組成探索

図2に測定結果の一例として、 $Ni_{96}Co_4$ のNi-K、Co-K吸収端のXANESスペクトルを示す。400 °Cの条件下で10 %  $H_2$ -Heを導入直後から90秒間隔で計測したものである。Ni K-吸収端、Co K-吸収端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していることが確認出来る。触媒性能と還元されやすさには相関が見られていることから、今回も以前と同様にLCF解析により金属の割合の経時変化(還元率)を求めた。図3(a)にLCF解析によって求めた元素毎の金属の割合の経時変化(90秒間隔測定)を示す。これよりNiはCo、Feより高い還元率を示すことが分かる。さらにNiは10 %  $H_2$ -Heを導入直後から200秒程度で90 %以上の還元率を示すことが分かった。Niの還元反応を詳細に観測するために、測定領域を制限し30秒間隔での測定を行った結果が図3(b)である。図3(a)のCoおよびFeと合せてみると、FeとCoの還元率はCoの方が高く早いことが分かる。この特性は、 $Ni_{96}Co_4$ 、 $Ni_{96}Fe_4$ などの組成比が等しい試料の還元率と相関が見られるため、元素間での何らかの影響を及ぼしていることを示唆するものである。

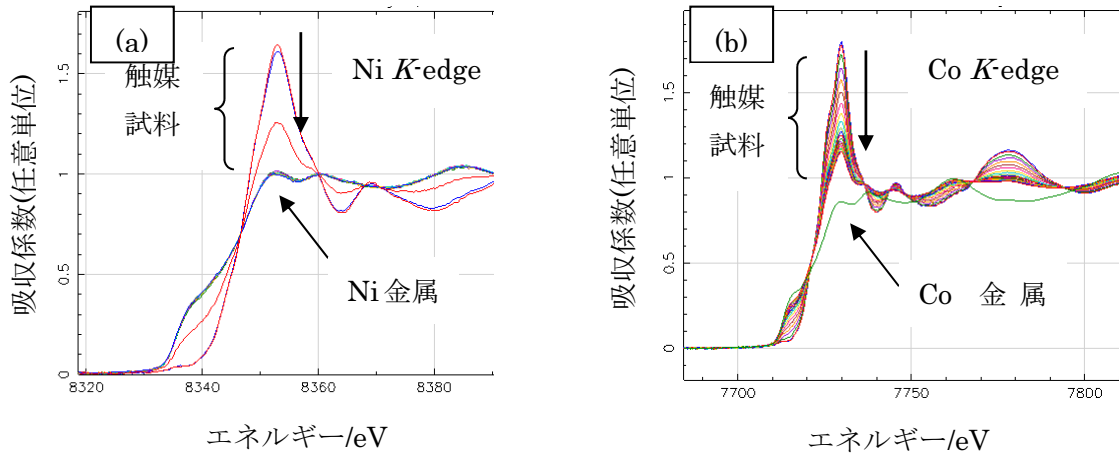


図2  $Ni_{96}Co_4$  in-situ XANES の経時変化 (a) Ni K-edge (b) Co K-edge

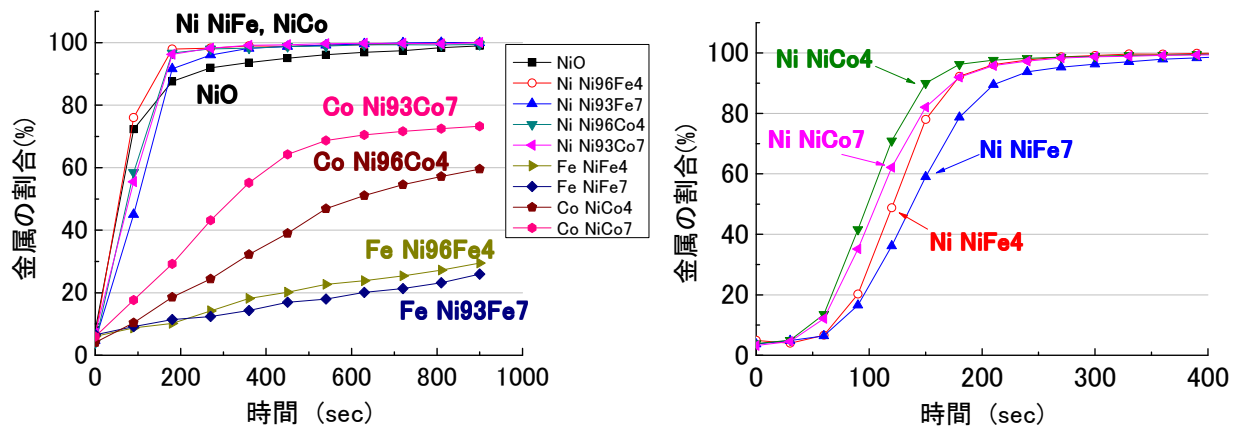


図3 金属の割合の経時変化 (a) Ni、Co および Fe(90 秒間隔)、(b) Ni(30 秒間隔)

### (2) 動作中のアノード触媒の状態解析

今回の実験に際して、試料固定時に石英管が破損するトラブルが発生し、気密性が確保出来なくなったことから、水素雰囲気その場測定を断念した。

昨年度の実験で、燃料電池動作中のアノード触媒であるNiのXANES測定を可能としたが、ノイズ混入によるS/N不足が問題となっている。そのため、今回はHeガス雰囲気中でのin-situ XANES実験を行い、ノイズ要因特定と測定条件確立を実施した。

Ni foilを用いた透過法XAFSでチョッパーおよびロックインアンプの正常動作を確認した後、試料電流法XAFSでのデータ収集を行ったが、良好なスペクトルを得ることが出来なかった。シグナルラインに混入するAC電源由来のノイズはオシロスコープで確認出来たが、チョッパー周波数、ロックインアンプ条件、メタルシールドによる電磁波遮蔽、バイパスコンデンサ等の評価でもS/N改善が見

られなかった。今後は試料電流法以外の検出方法(例えば、転換電子収量法)などを検討すると共にシグナルラインに混入するノイズ対策を実施する。

## 5. 今後の課題

- (1)高活性触媒組成探索では、Ni 組成が 90 %以上の NiCo および NiFe 二元系合金の結果を基に、Ni/Fe/Co 三元系合金の評価並びに Co/Fe 系二元系合金の評価に着手する。
- (2) 動作中のアノード触媒の状態解析では、加熱炉の気密性向上、試料交換性向上のための改良を行う。また、ノイズ対策の一つとして、転換電子収量検出器の組み込みを検討する。

## 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(一期)(二期) (2012)
- [2] 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。

**② 研究成果公報の原稿提出**

**(提出時期: 2015年3月)**