

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

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、②燃料電池動作時のアノード触媒状態評価を行った。触媒活性が高いほど還元速度が高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。①については、第Ⅰ期の Ni-Fe 系および Ni-Co 系触媒に続き、第Ⅱ期では、Fe-Co 系および Ni-Fe-Co 系触媒を評価した。その結果、Fe、Co 単独での還元挙動と比べて、Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> が最も高い還元性能であることを確認した。②については、第Ⅰ期の加熱炉トラブルを受け、第Ⅱ期では加熱炉構造の改良を行い、燃料電池動作時の触媒状態の評価を可能とした。

We searched to develop high efficiency anode catalysts for the solid oxide fuel cell and to analyze the reduction behaviors of the catalysts during battery operation. As for the former, we investigated the performance of anode catalysts for using relationship more catalysts activity and higher reduction rate. As the first period, we analyzed catalysts of Ni-Fe and Ni-Co. In second period, we have found that reduction rate of Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> is highest of catalysts of Fe-Co. Regarding the latter; we analyzed in the behaviors of the anode catalysts in the battery of operation environment by improving structure of the furnace in second period.

### 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クリーンな電力源として注目されている。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。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 の課題の一つは、発電効率が高い高活性アノード触媒の開発である。

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)の高活性触媒組成探索に関しては、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いる。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 系での組成絞込を行うのに加えて、Ni-Fe-Co 系の組成の予備検討を実施した。本報では、Fe-Co 系の評価結果を中心に報告する。

(2)の動作中のアノード触媒の状態解析手法開発に関し、第Ⅰ期では自社開発の石英製加熱炉の接続部破損により、昇温実験を実施出来なかった。加熱炉の接続部はアノード側およびカソード側の雰囲気分離と、試料交換のため必要であるが、加熱部で気密保持を行う構造であったため、構造的に破損しやすくなっていたと推定し、改造を実施した。具体的な改造内容に関しては、3項にて詳細に記載

する。

### 3. 実験内容

#### (1) 高活性触媒組成探索

測定試料として、Fe-Co系を3種類、Ni-Fe-Co系を2種類用意した(表1)。Fe-Co系試料は、硝酸Fe水溶液に鉄酸化物を含浸させた後、熱処理を施して作製した。Ni-Fe-Co系試料は、硝酸Fe水溶液にNiO粉末を含浸させ、一旦乾燥させる。次にこの粉末を硝酸コバルト水溶液に含浸させた後、熱処理を施して作製した。測定試料は、触媒担持用の $\text{Al}_2\text{O}_3$ と希釈用BNに表1の各触媒を混合したものを用いた。測定は、SAGA-LS BL11にて、Fe-K、Co-K、Ni-K吸収端を透過法XAFSで実施した。測定周期はQuick-XAFSモードを利用して約90秒とした。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 °C/minのレートで400 °Cまで昇温した後、試料雰囲気を100 % Heから10 %  $\text{H}_2$ -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 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Fe金属、Co-K吸収端ではCoO、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、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

第I期では、自社開発の石英製加熱炉の接続部破損により、昇温実験を実施出来なかった。加熱炉の接続部はアノード側およびカソード側の雰囲気分離と、試料交換のため必要である。第II期では、気密性の信頼性向上のため接続部をマントルヒータに覆われた加熱領域から非加熱領域である炉の最下流側に移設する改造を施した。また、測定感度向上のため試料電流法に加え、転換電子収量法測定も可能とした。試料は石英プレート上にセラミクス系接着剤で固定した。燃料電池の発電動作中の雰囲気はアノード側に3 %  $\text{H}_2$ -He、カソード側に大気を導入している。燃料電池のアノード、カソードから電極を炉外に取り出し、これを用いてXAFS信号、燃料電池発電時の電流、電圧を計測した。なお、燃料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。

### 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、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  のFe-K、Co-K吸収端のXANESスペクトルを示す。これは400 °Cの条件下で10 %  $\text{H}_2$ -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されていることが確認出来る。図3にLCF解析によって求めた $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ 、 $\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$  のCo, Fe元素毎の還元率の時間変化を示す。比較のため100% Ni, Co, Feのデータも追記してある。図3(a)から、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ および $\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$ と $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ では $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ の方が早く還元されることが分かる。また、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ は、急激に還元が進むものの、400秒以降では還元がほとんど進まなくなっている。なお、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ と $\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$ は同程度の還元速度であるが、 $\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$ の方が、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ に比べて立ち上がりが遅く、この分900秒での還元率(表3)に違いが現れている。図3(b)に示すFeにおいては、Fe組成の最も多い $\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$  が最も還元率が低く、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ と $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  の還元率変化が同等であることが分かった。100% Feでは還元率が3と他元素と比較して低い値を示すが、Coと混合させることで還元率が大幅に向上している点は興味深い。表2には900秒経過時のCo-Fe系試料の還元率を示す。総合還元率に関しては、FeもしくはCoが多くなると高くなるという傾向は認められず、今

表1 実験に用いた試料組成 (設計値)

	組成 (% m/m)		
	Ni	Fe	Co
$\text{Fe}_{10}\text{Co}_{90}$	-	10	90
$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$	-	50	50
$\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$	-	90	10
$\text{Ni}_{90}\text{Fe}_5\text{Co}_5$	90	5	5
$\text{Ni}_1\text{Fe}_1\text{Co}_1$	33	33	33

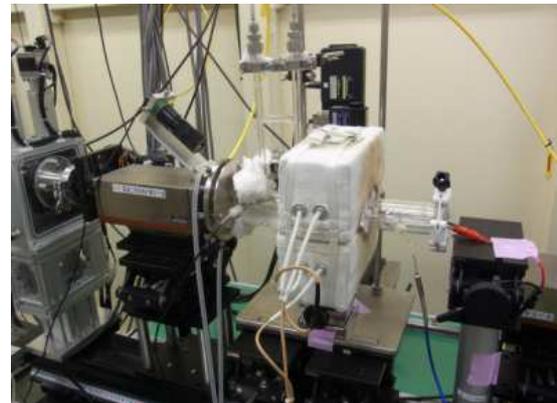


図1 加熱炉外観

回検討した中では $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ が最も高い還元率となった。

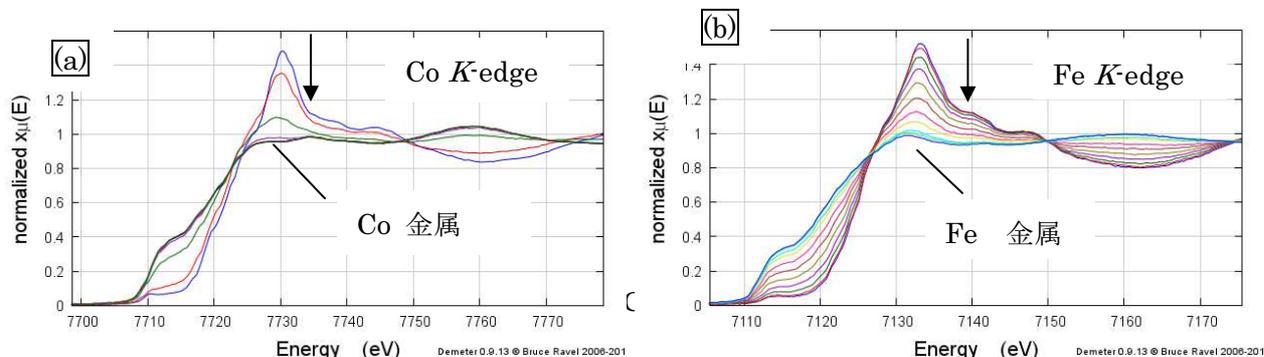


図2  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  in-situ XANES の経時変化 (a) Co *K*-edge (b) Fe *K*-edge

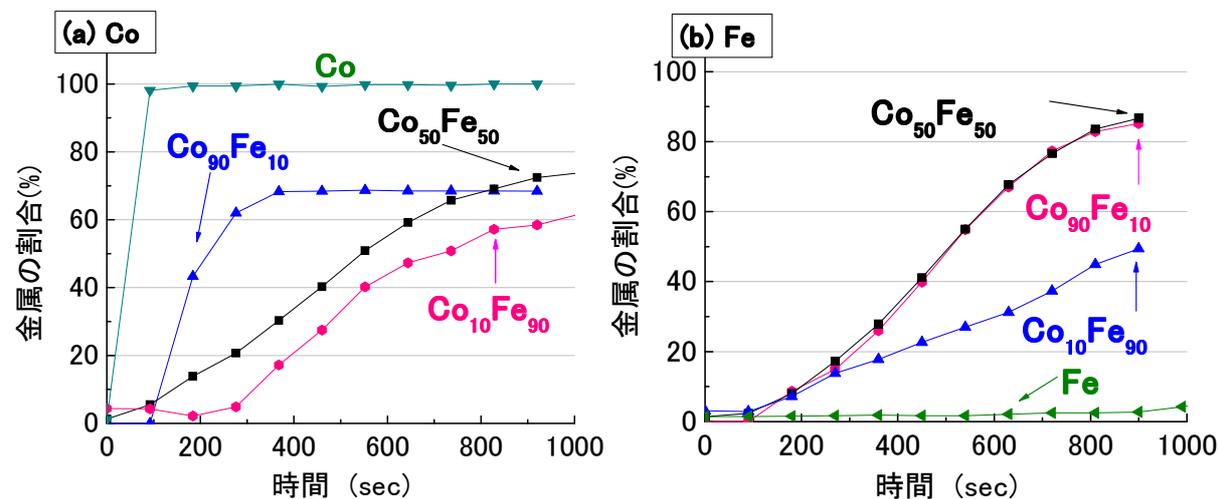


図3  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ 、 $\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$  の還元率の時間変化 (a) Co (b) Fe

表2 Co/Fe 系試料の還元率

	Ni 還元率	Co 還元率	Fe 還元率	総合 還元率
$\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90}$	-	59	49	50
$\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$	-	71	86	79
$\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$	-	69	85	70
Ni	83			83
Co		86		86
Fe			3	3

## (2) 動作中のアノード触媒の状態解析

アノード触媒に 100%Ni を用いた市販セルを動作させ、0.5~0.9V の電圧が出力されていることを確認した。動作条件は、セル温度 600°C とし、雰囲気はアノード側を 3%  $\text{H}_2\text{-He}$ 、カソード側を大気とした。この発電中のアノード触媒の Ni *K*-edge XANES を図 5 に示す。測定は転換電子収量法モードにて実施した。本測定は、上記条件に達してから、7 分後に測定したものであり、触媒単独では 95% 以上還元されている条件であるが、燃料電池動作状態での Ni 還元率はわずか約 23% であった。燃料電池動作時には Ni 触媒は金属として動作していると考えていたが、得られた結果からは、金属と酸化物が混在した状態で電池として動作していると考えられる。

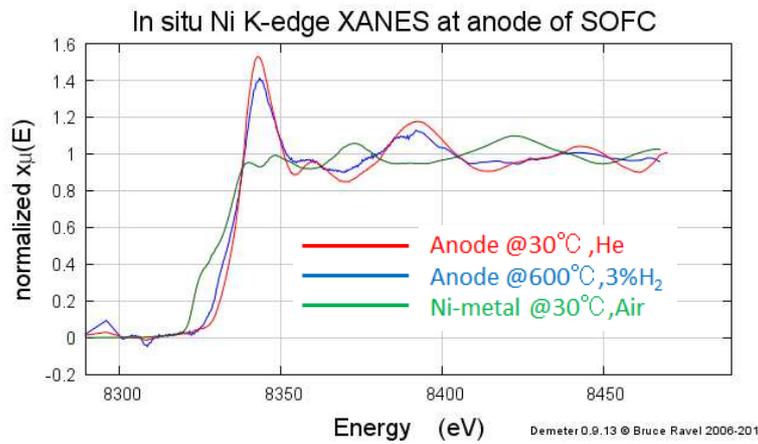


図5 転換電子収量検出器での燃料電池動作中のアノード触媒中のNi XANES

## 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を基に、Ni/Fe/Co 三元系組成の追加評価および担体に担持した触媒での評価に着手する。

(2) 発電状態での燃料電池のアノード触媒のその場測定が可能となったが、いくつかの課題が残存している。最も大きな課題は、シグナル配線に混入するノイズの影響である。ヒータ電源を入れた状態では、ノイズが大きく測定ができないため、測定時はヒータ電源をOFFした状態で測定を行っているのが現状である。測定中の温度降下は約30度であり、さらなる改善が必要である。

## 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] 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)