

(様式第5号)

固体酸化物形燃料電池の性能向上に向けたその場 XAFS 解析 (I) In-situ XAFS analysis of SOFC for improvement of its performance (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 Iihara, 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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2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）

低コストの中温型固体酸化物形燃料電池の実用化を目指し、①その場 XAFS 測定を用いた高効率アノード触媒の探索 ②カソード劣化原因の調査に必要なハードウェアの整備を行った。

①に関しては、電解質担持、及び、触媒粉末の粒径が触媒性能に及ぼす影響を詳しく調べた。まず、Ni 触媒を BZY 電解質に担持させたあとの熱処理温度に関し、高温になるほど還元が速く進行し、触媒性能が向上することを確認した。また、触媒(NiO)と電解質(BCY)の混合比については、NiO が多い方が還元が速く進行した。更に、BZY 電解質に担持させる NiFe 触媒の組成比を変えたところ、Ni が多いほど還元速度は大きくなることが分かった。最後に(電解質担持なしで)NiO 粒径を2水準変えた場合、粒径 1 μm に比べ、40 nm は還元が速いことが明らかとなった。

②に関しては、加熱炉の改造およびノイズ源の調査に取り組んだ。加熱炉に関しては、高温での気密性が重要であり、その点に留意して幾度かの改良を行った。ノイズ低減は転換電子収量法での XAFS 測定では必須の課題であり、可能性のあるノイズ源を網羅的に調べた。その結果転換電子収量検出器を覆う SUS シールが効果的であり、La $L_{3,2}$ Fe K 吸収端 XANES 測定のノイズ低減が確認できた。

In this study, we utilized the in-situ XAFS analysis technique to explore high efficiency anode catalysts for the intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFCs), focusing on the effects of electrolytes supporting the catalysts. At first, we changed the annealing temperature after the BZY electrolyte supporting process and found that the higher temperature resulted in the higher reduction rate of the NiO catalyst during the SOFC operation. Note that the reduction rate had been confirmed to have a positive correlation with the catalyst activity. We also changed the mixture ratio of NiO and BCY and confirmed that the more amount of NiO lead to the higher reduction rate. Regarding the composition of Ni to Fe in the catalyst supported by the BZY, the reduction rate became higher as the Ni ratio increased. We also investigated the effect of the NiO particle size, comparing two levels of particle size without electrolyte supporting. As a result, 40 nm NiO powder showed higher reduction rate than 1 μm .

We also studied about the hardware that was necessary to investigate the degradation mechanism of the cathode electrode by the in-situ XAFS measurements. We attempted to improve the furnace structure to realize sufficient sealing at elevated temperature. We also attempted to minimize the background noise that was indispensable to perform electron conversion electron yield XAFS experiments. As a result, effective technique is shielding a detector of electron conversion electron yield in SUS mesh.

2. 背景と目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は動作時に CO_2 を排出せず、かつ、高効率発電が可能であることから、将来のクリーン電源として期待されている。但し、動作温度が $750\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ の高温型 SOFC では、熱歪みによる劣化の問題があり、高価なインコネル等の材料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な動作温度 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ の中温型固体酸化物燃料電池(IT-SOFC)の開発に

取り組んでいる。その実用化に向けた重要課題として、①発電効率が低い高活性アノード触媒の開発
②カソード劣化の原因究明がある。

① に関しては、昨年度の利用課題[1-3]では、主に電解質担持無しの触媒単体で評価してきたが、担持により触媒性能が低下することが示唆されていた。また、触媒粉末の粒径も性能に影響していることが分かってきた。そこで今年度は、担持や粒径の影響を詳しく調べることにした。具体的には、(a)電解質担持させた触媒の熱処理温度 (b)触媒と電解質の混合比 (c)電解質担持した触媒の組成比 (d) 原料の粒径、をそれぞれ変えて、還元速度などの触媒性能を評価した。

②に関しては、まずカソード劣化原因の調査に必要なハードウェアの整備を行った。具体的には、加熱炉の改造およびノイズ源の調査に取り組んだ。加熱炉に関しては、高温での気密性が重要であり、その点に留意して幾度かの改良を行った。ノイズ低減は転換電子収量法での XAFS 測定では必須の課題であり、可能性のあるノイズ源を網羅的に調べた。

3. 実験内容

① 高活性触媒組成探索

表1に測定した触媒試料を示す。前節で述べた4つの項目に関し、それぞれ2~3試料を用意した。試料作製プロセスとしては、(a)と(b)は市販のNiO粉末と電解質($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ 以下BZY、または、 $\text{Ba}_1\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 以下BCY)を乳鉢で混合後、熱処理を施して作製した。(c)については、NiO原料粉に硝酸鉄水溶液を含浸させた後、電解質に担持し、1200°Cで熱処理を施した。(d)については、粒径の異なる市販原料粉をそのまま用いた(cf.電解質担持無し)。

表1 測定試料

項目	サンプル名
(a) 電解質担持触媒の熱処理温度	Ni-BZY (1000°C熱処理)
	Ni-BZY (1200°C熱処理)
	Ni-BZY (1400°C熱処理)
(b) 触媒と電解質の混合比	Ni-BCY (7:3)
	Ni-BCY (3:7)
(c) 電解質担持触媒の組成比	Ni100Fe50-BZY (1200°C熱処理)
	Ni50Fe50-BZY (1200°C熱処理)
	Ni10Fe50-BZY (1200°C熱処理)
(d) NiO原料の粒径 (電解質担持なし)	NiO ($\Phi 1 \mu\text{m}$)
	NiO ($\Phi 40 \text{ nm}$)

(cf. 測定温度はすべて400°C)

XAFS測定はSAGA-LSのBL11にて実施した。まず、上記試料を Al_2O_3 とBNで希釈し、ハンドプレスを用いてSUSホルダ内で $\phi 7$ のペレットにした。これを自作の石英ボートを介して加熱炉内に設置した。この実験では佐賀LS所有の加熱炉を借用し、酸化物触媒の還元挙動のその場測定を行った。具体的には、室温から20°C/minで400°Cまで昇温した後、試料雰囲気をも100% Heから10% H_2 -Heに切り替えて、NiまたはFeの K 吸収端を透過法で測定した。反応追跡を行うため、測定間隔は約90秒とした(cf. Quick-XAFSモード利用)。

XAFSスペクトル解析には、Iffeffit-Athenaを利用した[4]。触媒の還元状態を数値化するため、LCF (Linear Combination Fitting)解析を用いて、構成相の比率を算出した。LCF解析の標準試料としては、Ni-K 吸収端ではNiO、 NiFe_2O_4 およびNi金属、Fe-K 吸収端では Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiFe_2O_4 、Fe金属、をそれぞれ用いた。

②カソード劣化原因究明のための加熱炉改造とノイズ源調査

図1に改造した加熱炉の模式図と外観写真を示す。昨年度の実験で用いた自作の加熱炉はアノード評価専用であったが、今回カソード評価にも対応出来るように改造した。昨年度との最も大きな違いは、カソード側が大気解放状態であったのに対し、今年度は気密を確保する構造とした点である。

ノイズに関しては、昨年度はヒータ電源のアースからの回り込みを中心に調査したが、充分では無かった。そこで今回は、配線、加熱炉の各部位に電磁波シールド対策を行い、外部からのノイズ低減を試みた。

また、加熱炉内には内製セル(アノード: Ni-BZY/電解質: BZY/カソード: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$)のカソ

ード側を転換電子収量検出器の高圧電極側に設置した。石英製の加熱炉にはセルをセラミクスボン
ドで固定した。セラミクスボンドによる接着層はアノード側とカソード側のガスが混合しないよう
に気密を保つ役目も担っている

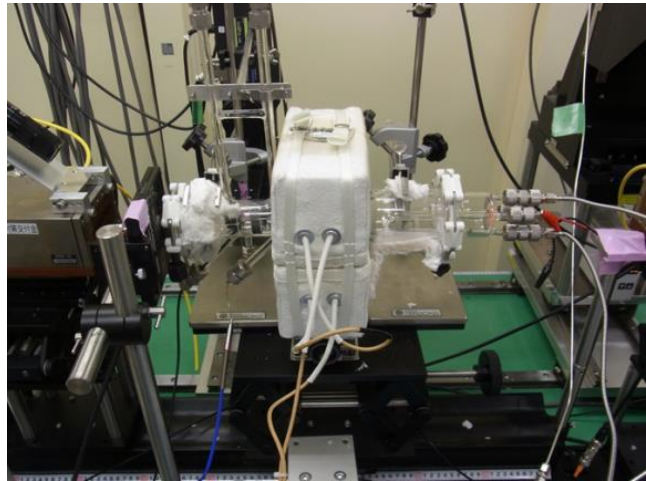
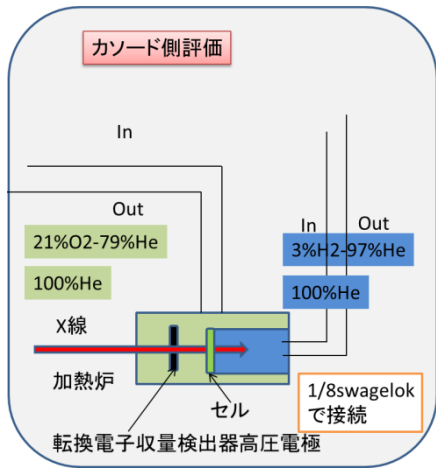


図1 加熱炉の模式図と外観写真

4. 実験結果と考察

① 高活性触媒組成探索

図2(a)~(d)に、表1の各項目の実験結果を示す。まず図2(a)は、Ni触媒をBYZ電解質に担持させたあとの熱処理温度による還元挙動の違いである。この測定から、高温になるほど還元が速く進行することが明らかとなった。図2(b)は触媒(NiO)と電解質(BCY)の混合比を変えたときの、還元挙動である。結果として、NiOが多い方が還元が速く進行することが確認された。図2(c)は、BZY電解質に担持させるNiFe触媒の組成比による還元速度の違いである。ここで縦軸はNiとFeの平均値を表している。この実験では、Niが多いほど還元速度は大きくなることが分かった。最後に図2(d)はNiO粒径の影響を調べたものである(cf. 電解質担持なし)。粒径1 μm に比べ、40nmの方が還元が速いことが明らかとなった。NiO粒径を球と仮定すると、粒径40nmは1 μm より比表面積で625倍広い。比表面積は初期の還元速度に影響すると考えられ、還元開始0秒での金属の割合の差を定性的に反映している。また、粒径1 μm は還元開始180秒程度で以降の金属の割合が一定になるのに対し、粒径40nmは以降も増加を示すことが分かった。

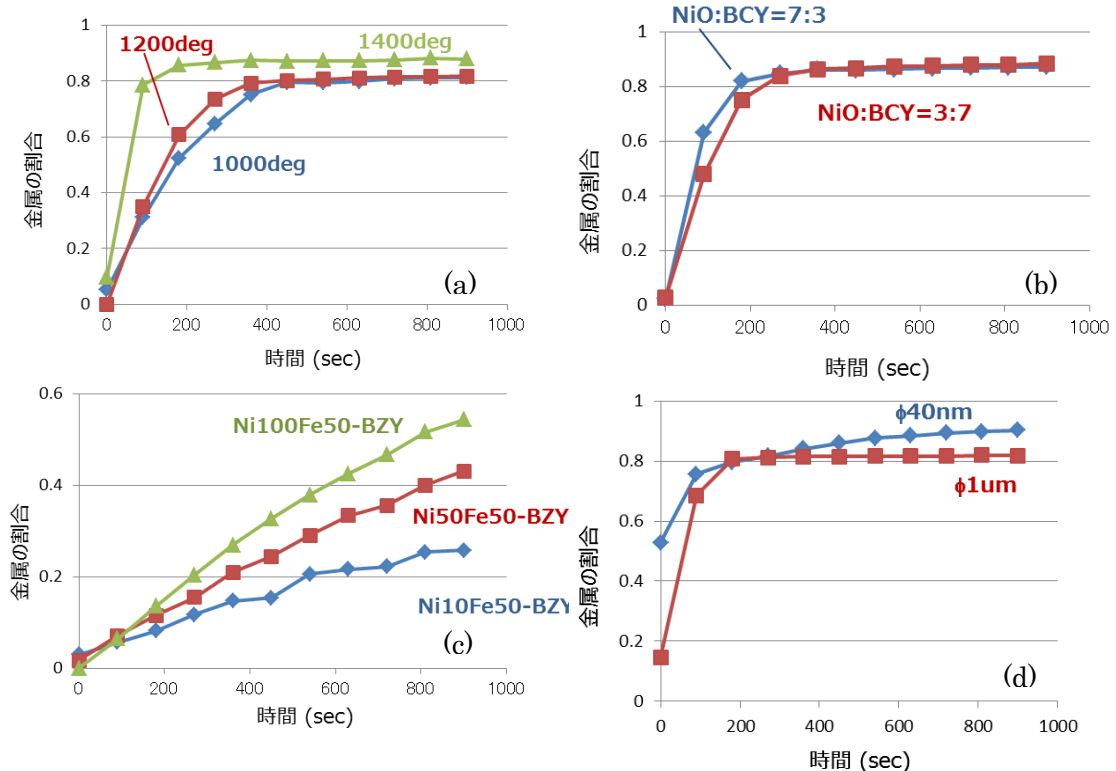


図2 各種触媒試料の還元挙動のその場測定の結果

② カソード劣化原因究明のための加熱炉改造とノイズ源調査

昨年度のアノード電極のその場 XAFS 測定では、加熱炉の気密性の向上とシグナルへのノイズ混入低減が重要な課題であった。前者の気密性は、加熱炉に接続されている配管接続部からの H₂ ガスのリーク対策に取り組んだ。具体的には加熱炉配管破損防止用に使用した O リングによるボールジョイントから金属フレキシブルチューブを用いた Swagelok 接続に変更した。これにより簡便で確実な配管脱着と加熱炉位置決めを大幅に向上させることができた。また、後者では昨年度の調査から、マントルヒータからのノイズ発生が課題となっていた。そこで、今回は加熱炉の各部位に電磁波シールドを設置し、ノイズ低減効果を検証した。その結果、最も効果があった箇所は転換電子収量検出器を覆う SUS シールドであった。これらによりノイズに埋もれていた XANES スペクトルが図 3 に示すように改善させることができた。しかし、ノイズレベルは十分でなく、さらなる対策が必要であることが分かった。

なお、今回は実験中にマントルヒータが断線し修復不可能であったため、昇温状態でのその場実験は実施できていない。その場測定における改善効果は次回に確認する。

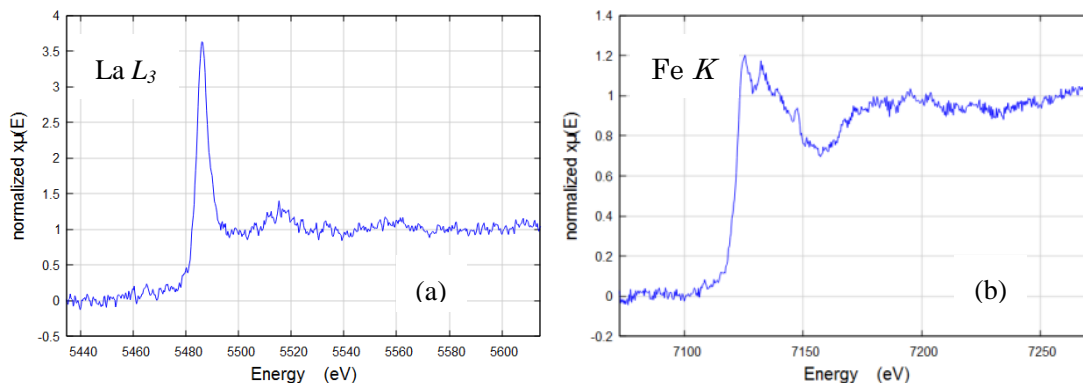


図 3 カソード(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8})中の La L₃、および Fe K 吸収端 XANES

5. 今後の課題

(1) 高活性触媒組成探索では、電解質にアノード触媒を担持させた際の性能向上要因として熱処理温度の高温化が有効であることを確認した。また、触媒の粒径が還元特性に影響を与えることが明らかとなった。今後はこれらの指針を参考にして、さらなる高性能な電解質担持合金触媒の探索を進める。

(2) 発電状態での燃料電池のアノード触媒のその場測定における課題として、気密性とシグナルに混入するノイズが存在したが、対策により改善することができた。今後は、マントルヒータ動作状態での評価を行い、その場加熱炉の基本性能を確認する。

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] 上村他、SAGA-LS 利用報告書 H25 年度 長期タイプ(二期) (2013)
- [3] 上村他、SAGA-LS 利用報告書 H25 年度 長期タイプ(三期) (2013)
- [4] 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、カソード触媒、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(2014年度実施課題は2016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： 年 月)