

(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(III) In-situ XAFS analysis of SOFC for improvement of its performance (III)

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自作加熱炉の改良およびその加熱炉を用いたその場 XAFS 測定で負極に溶出する不純物の調査を行った。

①に関しては、Ni-Fe 触媒単体における「粉砕方法」の効果を詳しく調べた。まず、Ni-Fe 触媒において、ボールミル処理は乳鉢処理と比較して還元率の立ち上がりが見られる傾向が見られた。また、電解質に担持した試料でもボールミルの効果は還元率の立ち上がりが見られる。なお、Fe の還元率については Ni₉₀Fe₁₀-BZY で著しい還元率の立ち上がりの増加がみられた。ボールミル処理による試料の均質化が影響を及ぼしていると思われる。

②に関しては、まずセル周りにアルミナ製治具を用いることで、気密性を向上させた。また、ヒータ動作時のノイズ混入は解消できなかったが、断熱材の利用によりヒータ OFF 状態で降温を抑えて測定することを可能とした。この加熱炉を用い、BZY 担持 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}(LSCF)カソード面のその場 XAFS 測定を実施した。発電状態2時間経過したカソード上で Ba L₃-XANES 測定を試みた結果、LSCF 劣化原因の候補と考えられていた Ba 拡散は生じていないことが明らかとなった。

We explore high efficiency anode catalyst materials that are indispensable to realize low cost intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFCs), by using the in-situ XAFS analysis technique. In this period, we focused on the effect of the grinding process for the anode materials on the reduction rate (RR), which had been demonstrated to have a positive correlation with the catalyst activity. As a result, the ball mill process gave a more rapid increase of the RR to Ni-Fe anodes than the grinding process with a mortar and pestle. The effect of ball mill was also confirmed in the anodes that were supported by BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} (BZY) electrolytes, especially in the case of Fe in Ni₉₀Fe₁₀-BZY system. The ball mill process is thought to make anodes of superior uniformity and to result in the higher performance.

We have also built some hardware to investigate the degradation mechanism of the cathodes in SOFCs. Utilizing an Al₂O₃ jig has improved gas sealing in the cell. Insertion of a heat insulator has realized a sufficient heat-retention, which enabled us to measure XAFS spectra at elevated temperature with the heater power supply off temporarily, avoiding noise from the heater. Using this equipment, we performed in-situ XAFS measurements for the La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8} (LSCF) cathode supported by the BZY electrolyte. Though the Ba diffusion from BZY had been thought to be one of the possible causes for the cathode degradation, we found no such phenomenon after two hours operation of generating electricity.

2. 背景と目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、動作時に CO₂ を排出しない高効率のクリーン電源として期待されている。しかし、これまでに実用化されている動作温度 750~1000℃の高温型 SOFC の場合、熱による劣化を回避するためインコネル等の高価な材料を使用する必要があった。そこで当社では、安価な

ステンレス材が使用可能な400～600℃で動作する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。

IT-SOFCの発電効率を左右するキーエレメントの1つがアノード触媒であり、その材料探索に放射光XAFSその場測定を活用してきた[1-3]。各触媒の初期状態は酸化物であるが、H₂などの還元ガス雰囲気中で400℃以上の高温に保持されると金属状態に還元される。過去の実験から、この還元速度は触媒活性と正の相関を有することを確認している。即ち、その場測定により還元速度を評価することで、SOFCを試作しなくても触媒単体での性能評価が可能になる。

今期は以下の点に着目して、実験を行った。(a) Ni-Fe触媒における「粉碎方法」の効果である。第II期に試行した実験[6]では、Feの比率が高いNi₁₀Fe₉₀、Ni₁₀Fe₉₀-BZYでは、NiO原料粉粒径が大きい方が還元率が高くなる結果が得られた。これは他の組成ではみられない傾向である。原因として、第II期で用いた試料は乳鉢による粉碎不十分が考えられるため、第III期ではボールミルによる粉碎処理したものを試料として、第II期の結果と比較評価した。(ちなみに2014年度のビームタイムは第II期までしか無い為、第II期の後半に実施した実験を本報告書では今期または第III期と記載する)

また、IT-SOFC開発におけるもう1つの課題として、動作中の性能低下がある。低下率は5時間で20%と大きく、その要因として①電解質へのNi溶出②カソードへのBa溶出が考えられている。特に、Baに関しては、耐久試験後のカソード表面にはBaCO₃が存在し、その前駆体として動作中にはBa(OH)₂の生成が予想されているが、室温・大気雰囲気中では酸化されBaCO₃となっているものと考えており、その場測定による劣化メカニズム特定を目指している。

自作加熱炉の課題としては2点挙げられる。1点目はシグナル系へのヒータ電源ON時のノイズ混入である。第II期までに転換電子収量検出器の高圧電極のシールドやSUSメッシュによる加熱炉全体のシールドを試みたが十分な効果は得られていない。ヒータOFF状態での測定が対策の一つではあるが試料温度の低下に注意する必要がある。そこで今期では第II期までのシールド対策に加え、放熱対策に注力した。2点目はセル固定部のクラック対策である。セルは雰囲気ガスの気密性向上のためセラミクスボンドで固定する。第II期まではセルと治具の熱膨張差を考慮した構造の石英製で作製していたが、クラックを抑えることができなかった。第III期では、セルおよびセラミクスボンドと熱膨張係数の近いアルミナ製の治具を採用した。

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。前節で述べた各項目に関し、それぞれ組成の異なる3種類の試料を用意した。試料作製プロセスを以下に記す。(a)φ40 nmのNiO原料粉に硝酸鉄水溶液を含浸させた後、乳鉢で粉碎した第II期の残サンプルをボールミルで粉碎した。その後、1200℃で熱処理および電解質(BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} 以下BZY、Ba₁Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ})と触媒をボールミルで混合後、1200℃で熱処理を施した。

表1 着目点と測定試料

項目	試料組成 (atomic%)		担持 電解質	試料名
	Fe	Ni		
(a)粉碎方法の効果 今回の試料はボールミルで作製	10	90	なし	B_Ni ₁₀ Fe ₉₀
	50	50		B_Ni ₅₀ Fe ₅₀
	90	10		B_Ni ₉₀ Fe ₁₀
(cf.乳鉢粉碎試料は、第II期に測定したデータを使用[6])	10	90	あり (BZY)	B_Ni ₁₀ Fe ₉₀ -BZY
	50	50		B_Ni ₅₀ Fe ₅₀ -BZY
	90	10		B_Ni ₉₀ Fe ₁₀ -BZY

(cf. 焼成温度=1200℃、NiO原料粉粒径=40 nm)

XAFS測定はSAGA-LSのBL11にて実施した。まず、上記試料をAl₂O₃とBNで希釈し、ハンドプレスを用いてSUSホルダ内でφ7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℃/minで400℃まで昇温した後、試料雰囲気を100% Heから10% H₂-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[5]。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、

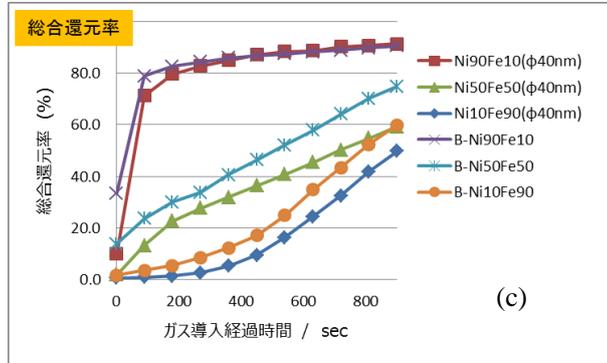
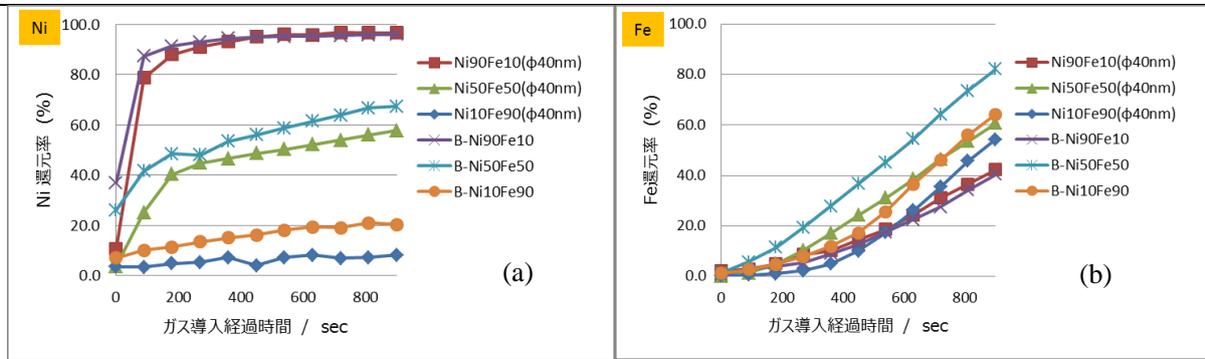
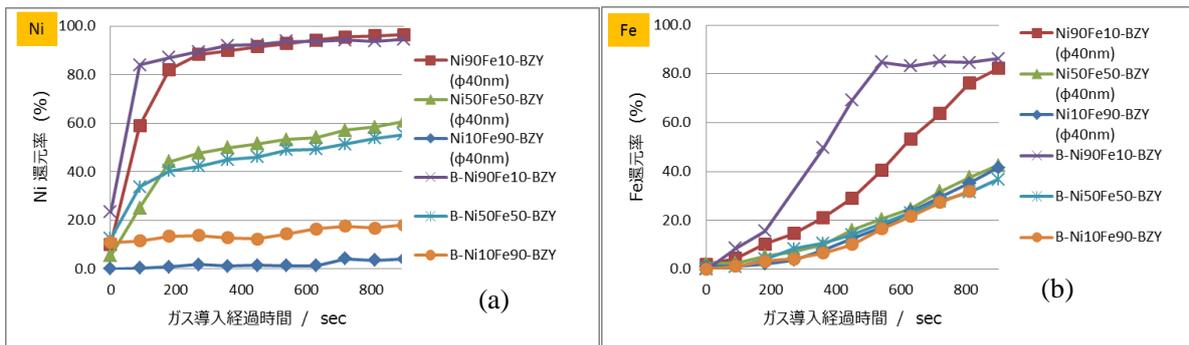


図2 Ni-Fe 触媒の粉碎方法(乳鉢、ボールミル)による還元率の時間依存性
(a)Ni、(b)Fe、(c)総合

(a-2) 図3に電解質(BZY)に担持したNi-Fe触媒について、ボールミル粉碎試料の還元挙動を乳鉢粉碎試料の還元挙動[6]と比較した結果を示す。なお、図3(a)の、Niの還元率の時間依存性に関しては、Ni-Fe組成比により大きく還元率が異なっており、Ni割合が多いほど同時間での還元率が高くなっており、これは粉碎方法にかかわらず共通している。粉碎方法による違いとしては、Ni₁₀Fe₉₀-BZY では乳鉢粉碎処理よりボールミル粉碎処理の還元率が高い。一方、Ni₉₀Fe₁₀-BZY、Ni₅₀Fe₅₀-BZYではそれぞれ、還元率の立ち上がりはボールミル粉碎処理が高いが、Ni₉₀Fe₁₀-BZY は200 秒以降で、またはNi₅₀Fe₅₀-BZYでは600秒以降で乳鉢粉碎処理の方が還元率が高くなることがわかった。図3(b)に示すFeの還元率の時間依存性に関しては、Ni₉₀Fe₁₀-BZYが他の組成と比較して明らかに還元率が高いことがわかる。また、Ni₉₀Fe₁₀-BZYはボールミル処理により還元率が大幅に増加することがわかった。なお、他の組成は組成依存性および粉碎処理方法による明らかな差異が見られなかった。最後に、図3(c)の総合還元率の時間依存性に関しては、Ni割合が多いほど同時間での還元率が高くなることがわかった。なお、組成によらずボールミル処理により還元率の立ち上がりが増加することがわかった。



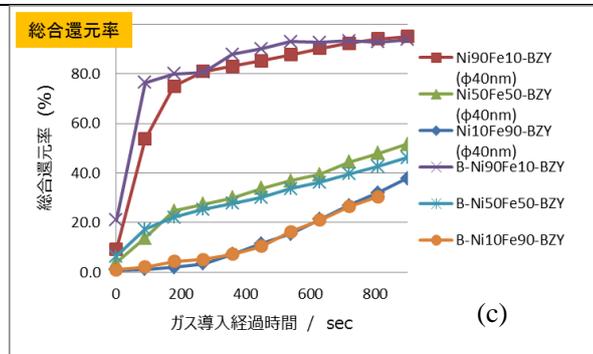


図3 電解質(BZY)に担持した Ni-Fe 触媒の粉碎方法(乳鉢、ボールミル)による還元率の時間依存性 (a)Ni、(b)Fe、 (c)総合

表2に900 秒時の還元率を示す。これから言えることは、ボールミル処理は、乳鉢処理と比較して、900秒後の総合還元率ではNi₅₀Fe₅₀、Ni₁₀Fe₉₀の場合を除き、10%以上の差異はないことがわかった。一方、前述の実験結果から、ボールミル処理は還元率の立ち上がりを向上させる傾向があることがわかった。また、第II期のNiO原料粒径依存性の実験で触媒試料の原料粉末粒径と還元率の立ち上がりの相関関係が示唆されていた。これより、ボールミル処理による試料の均質化が還元率の立ち上がり増大に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

表2 Ni-Fe系触媒の900 秒時の還元率

	乳鉢処理			ボールミル処理		
	Ni	Fe	total	Ni	Fe	total
Ni90Fe10	97	42	91	96	40	90
Ni50Fe50	58	61	59	67	82	75
Ni10Fe90	8	54	50	20	64	60
Ni90Fe10-BZY	96	82	95	94	86	94
Ni50Fe50-BZY	61	43	52	55	37	46
Ni10Fe90-BZY	4	42	38	17	32	31

注 赤字のみ810秒時の還元率。他は900秒時

②カソード劣化原因究明のための発電状態調査

今期の加熱炉の改良として、セル貼り付け治具の変更、ヒータOFF時の断熱性能向上を実施した。前者は、セル貼り付け治具を石英製からアルミナ製に変更したところ発電実験後においてもセル固定部にクラック等がみられず気密が保たれていることが確認できた。後者は断熱材をヒータ周り、光路近傍まで用いることで、一回の測定に要する50 秒間での温度低下を30°C以内に抑えることができた。これらの改良により、ヒータOFF条件ではあるもののほぼ目的とした条件で測定が可能となった。

図5には、発電開始から2時間経過し、劣化が進んでいるLSCF上のLa L₃-XANESスペクトルを示す。450°Cで発電していたセルの温度は測定終了後に430°Cを示していた。また、同一箇所でもBa L₃-XANESスペクトルを測定したが明瞭なシグナルは得ることができなかった。これはLSCF上にBaが検出限界以上には存在していないことを示している。これはBaの拡散を伴うセルの劣化が十分でない可能性もあり、より顕著な劣化条件での評価を検討する。

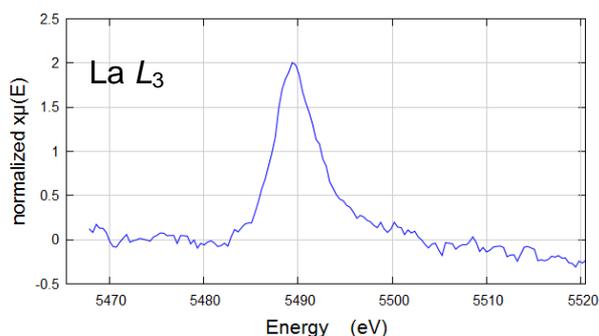


図5 発電2時間後のカソード上の La L₃-XANES スペクトル

5. 今年度実施内容の総括

今年度は、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自作加熱炉の改良およびその加熱炉を用いたその場 XAFS 測定で負極に溶出する不純物の調査を行った。

①に関しては、昨年度の触媒単体での評価に加え、電解質に担持した触媒ならびに、NiO 原料粒径の影響を調査した。これにより、電解質に担持した触媒は、触媒単体と比較して還元率が低下する傾向があるが、NiO 原料粒径を小さくすることでその影響が低減できる傾向が見られた。また、触媒を粉砕する際は乳鉢よりもボールミルを使用する方が、還元率の立ち上がりを向上させる傾向が確認できた。

②に関しては、SOFC のカソード劣化の要因となる BaCO₃ または、Ba(OH)₂ の発電状態での評価を目的として自作加熱炉によるその場 XAFS 測定手法の開発をおこなった。これにより発電状態でのカソード表面状態を評価することができるようになった。

6. 今後の課題

(1) 高活性触媒組成探索では、今期は原料粉の粉砕時にボールミルを用いると触媒反応時の還元率の立ち上がり向上に有効なことを確認した。しかし、組成により還元率の立ち上がりへの影響がことなることもわかった。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、ヒータ加熱時の測定系へのノイズ混入が挙げられる。今後はシグナルにノイズが混入しない加熱方式を導入する。これにより、加熱中でも XAFS 測定を可能とする。

7. 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] 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) (2012)
- [5] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, p537-541(2005)
- [6] 上村他、SAGA-LS 利用報告書 H26 年度 長期タイプ(二期) (2014)

8. 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

9. 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

10. 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 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：2017年3月)