

中温型燃料電池用燃料極触媒の その場XAFS解析

In-situ XAFS Analysis for Fuel Electrode Catalysts of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

上村 重明*
Shigeaki Uemura

飯原 順次
Junji Iihara

富永 愛子
Aiko Tominaga

斎藤 吉広
Yoshihiro Saito

平岩 千尋
Chihiro Hiraiwa

真嶋 正利
Masatoshi Majima

次世代のクリーン電源として期待される中温型の固体酸化物形燃料電池 (IT-SOFC) の開発では、高出力を実現するための高活性燃料極触媒の探索が重要課題となっている。触媒材料としてNi, Co, Feなどの遷移金属の合金が有望視されていたが、最適組成は未解明であった。また、実際のSOFCでは燃料極触媒を固体電解質に担持させる必要があり、その触媒活性への影響を解析することも課題であった。本研究では、放射光分析の1つであるX線吸収微細構造 (XAFS) 法を応用し、上記2つの課題の解決に取り組んだ。特に、触媒活性と高い相関を持つ「(触媒自身の)還元速度」に着目し、これをその場XAFS測定で評価した。まずSOFCに組み込む前の触媒単体を試料に用い、XAFS測定モードとして最も簡便な透過法により、組成が異なる合金触媒を網羅的に評価した。その結果、Ni系とCo系では単体金属の方が合金よりも触媒活性が高く、一方、Fe系は単体よりもNiまたはCoと合金化の方が高活性となることが明らかとなった。次に、電解質に担持させたNiなどの単体試料も同様にその場測定で評価した。その結果、電解質担持により、NiとCoでは触媒活性が低下するが、Feでは逆に向上することがわかった。

The intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) is one of the promising candidates for the clean power supply. In this study, we used the in-situ x-ray absorption fine structure (XAFS) measurement techniques to solve the following two problems in the IT-SOFC development. One is to explore highly active fuel electrode catalysts that dominate the SOFC output power. We measured the reduction rate of the catalysts, since it has a strong correlation with the catalyst activity. Using the simple transmission mode XAFS technique, we evaluated Ni-, Co-, and Fe-based catalysts alone without assembling into SOFC. Our systematic exploration found that annealed pure Ni shows higher reduction rate than Ni alloys. The same trend has been confirmed for Co. In contrast, pure Fe has shown a poorer performance compared to Fe-Ni and Fe-Co alloys. The other problem is to investigate how the support by electrolytes, which is necessary in fabricating SOFC, affects the activity of the catalysts. For this purpose, we also used the in-situ XAFS analyses. Our analyses clarified that the support by electrolytes slightly lowers the activity of pure Ni and Co, whereas it increases the activity of pure Fe.

キーワード：中温型固体酸化物形燃料電池、燃料極触媒、その場XAFS測定、放射光分析

1. 緒言

近年、地球温暖化防止のためCO₂を排出しないクリーンな発電システムの開発が進められている。中でも燃料電池は、発電時のCO₂排出がゼロであり、かつ、発電効率が高いことから、家庭用の電源として期待が高まっている。

図1は、燃料電池を動作温度と発電効率の観点から分類したものである。その中で実用化が進んでいるものとして、固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)、及び、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) が挙げられる。PEFCは電解質にプロトン伝導性の固体高分子膜を用いている。高価な白金触媒が必要だが、動作温度は80~120℃と比較的低く、これまで家庭用や自動車用のシステムとして商品化されてきた。一方のSOFCは、電解質にイオン伝導性のセラミクスを用いる。貴金属と比べると廉価なニッケル系の触媒を使用可能であ

り、発電効率も高いという利点はあるが、動作温度は750~1000℃と高い。高温型SOFCと分類されており、新型の家

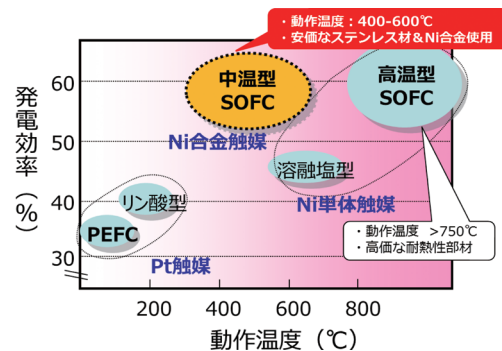


図1 各種燃料電池の動作温度と発電効率

庭用燃料電池として商品化されている。

PEFCと比較すると、高温型SOFCは発電効率の点で優れている。ただし、動作温度が高いため、電池を構成する部材が劣化しやすいという難点を抱えている。このため、従来型SOFCでは、インコネルなど高価な高耐熱部材が必要であり、低コスト化のネックとなっていた。

本研究では、動作温度が400~600℃の中温型のSOFC (Intermediate Temperature, IT-SOFC) の開発をターゲットとしている。高温型SOFCが酸素イオン伝導型の電解質を用いるのに対し、IT-SOFCはプロトン伝導型電解質⁽¹⁾を用いている。IT-SOFCでは、白金触媒と耐熱部材のいずれも不要であり、低コスト化による普及拡大が期待できる。

2. 技術課題と解決へのアプローチ

図2にIT-SOFCの模式構造と動作原理を示す。セルの中心に電解質があり、これを燃料極と空気極で挟み込んだ構造となっている。水素ガスなどの燃料は燃料極側に導入され、触媒作用によりプロトン (H⁺) と電子に分かれる。生成したH⁺は電解質中を移動し、空気極で酸素と反応して水 (H₂O) となる。一方の電子は、外部回路を通じて空気極側に達するが、この際に電気的なエネルギーを取り出すことができる。

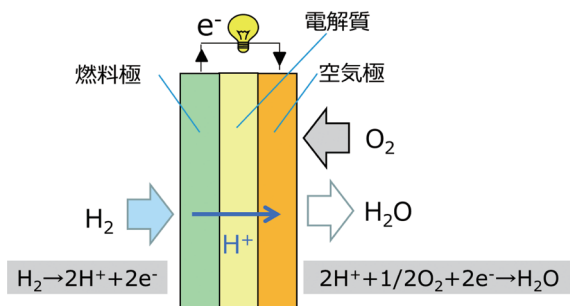


図2 IT-SOFCの模式構造

IT-SOFC開発における重要な技術課題の1つは、高活性燃料極触媒材料の探索である。燃料極触媒は、SOFCの基本性能である発電出力を左右する重要部材である。これまでNi/Co/Fe系合金が有望視されているが、どのような合金組成が好適かは明らかにされていなかった。また、SOFCでは電解質に触媒を担持させる必要があるが、それが触媒の活性に影響する可能性もある。

従来、触媒活性を評価するには、SOFCを作製して出力を測定するという間接的な方法に頼らざるをえなかった。しかし、この方法では多数の触媒候補材料を用いて実際にSOFCを作製する必要があり、膨大な時間と手間を要してしまう。かつ、SOFCの出力に対しては、空気極、電解質、電極の接

触抵抗など燃料極以外の要素も影響するため、燃料極の性能だけを評価することには問題があった。

これら2つの課題を解決するため、本研究では放射光^{*1}分析の活用を図った。佐賀LSなどの放射光施設では、市販装置に比べて1万倍以上の高輝度X線が利用できるため、極めて短時間で分析が可能となる。また、評価に用いたのはX線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) 法^{*2}であり、吸収端近傍のスペクトル形状から材料中の元素の化学状態を分析することで触媒元素の状態変化をリアルタイムで“その場測定”ができる。

その場XAFS測定は、例えばLiイオン電池 (Lithium Ion Battery, LIB) の関連で多くの報告例がある⁽²⁾。LIBの正極ではNiやCoなどの遷移金属酸化物が用いられており、充放電に伴うLiイオンの出入りに応じてNiなどの価数がどのように変化するかが調べられている。本研究の燃料極触媒もLIBと同じくNiなどの遷移金属から構成されている。異なるのは、前述のようにSOFC全体ではなく触媒単体での活性評価を必要としている点である。

我々はこれまでの研究からNiなどの触媒材料の「還元されやすさ」が触媒活性と高い相関を有するとの知見を得ており、図3に示すように、NH₃雰囲気下での還元温度が低いほど、触媒活性が高いことを実験的に確認している。従って、還元雰囲気下で触媒材料のその場測定を行って還元されやすさを評価することにより、高活性触媒の探索が可能になると期待できる。

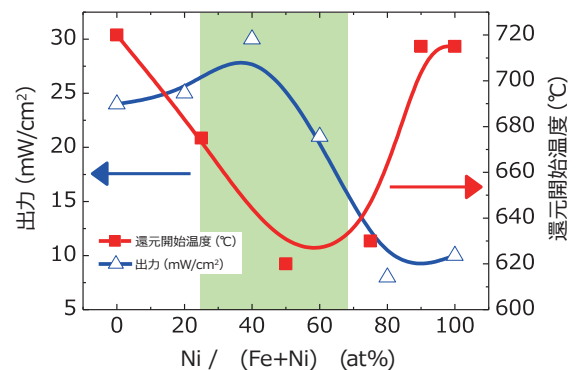


図3 NH₃分解素子の還元開始温度と発電出力の関係

その場XAFS測定を触媒探索に実際に適用するには、還元ガスの濃度や測定時間の間隔などの条件最適化が必要と予想された。また、「還元されやすさ」を定量的に比較するための適切な指標も必要であり、これらについては次節で詳述する。

3. 実 験

3-1 燃料極触媒試料作製

触媒材料として、Ni/Co/Feの単体、及び、これらの2元または3元合金を作製した。試料作製プロセスについて、ここではNi-Fe-Coの3元合金の例を述べる。まず、硝酸Feの水溶液にNiO粉末を投入し、一旦乾燥させ溶液成分を粉末に含浸させる。次に、この粉末に硝酸Co水溶液を含浸させた後、熱処理を実施すれば、粉末状の合金試料が得られる。参考までに、熱処理後の粉末合金試料のSEM像を写真1に示す。

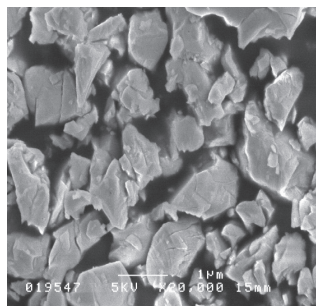


写真1 熱処理後の粉末合金試料のSEM像

また、電解質として代表的なプロトン伝導型酸化物であるイットリウム添加ジルコン酸バリウム ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, BZY) を用い、これに単体のNi/Co/Feを担持させた試料も用意した。担持試料は、NiOなどの酸化物とBZY電解質を乳鉢で混合した後、熱処理を施して作製した。

上記の各触媒をXAFS測定に最適な吸収係数となるように希釈剤 (Al_2O_3 とBN) を混合し、ペレット化 (直径7 mm、厚み3 mm) した。その際にペレットを油圧プレスで固化させずに、SUSチューブ内でハンドプレス (約0.6 kgf/cm²) することで、疎なペレットを作製し、雰囲気ガスの透過と試料の取扱性を両立させた。

3-2 XAFS測定

XAFS測定は、佐賀LSのBL11およびSPring-8のBL14B2にて透過法で実施した。図4に、測定のスキームを示す。上述のペレット試料を保持しているSUSチューブごと自作の石英ホルダーに固定し、更に市販の加熱炉内にセットした。入射X線のエネルギーは、Niなど各元素のK吸収端近傍でス

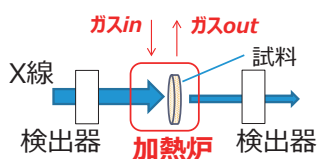


図4 透過法XAFS概要

キャンし、試料透過前後のX線強度をそれぞれイオンチャンバ検出器で測定し、X線吸収スペクトルを算出した。

触媒の還元反応は、400℃まで昇温後に雰囲気ガスを窒素 (N_2) から H_2 に切り替えることで開始する。ただし、100% H_2 では、還元反応が速すぎて90秒間隔のXAFS測定では、反応開始と反応終了間の中間状態が1点のみでプロファイルの変化を詳細に評価しているとは言えない (図5 (a))。そこでHeで希釈した H_2 を使って条件出しを行った結果、 H_2 濃度10%とすれば、QUICKスキャンモードを用いてXAFSプロファイルの時間変化を90秒間隔で評価できることがわかった (図5 (b))⁽³⁾。なお、連続測定に必要な時間は、測定に約40秒、データ転送および分光器移動に約50秒を要する。ガス切り替えは前の測定終了時に実施するため、ガス切り替え直後の測定は約50秒間ガスが流れた状態で開始される。本報告ではその測定を H_2 導入後0秒と定義している。

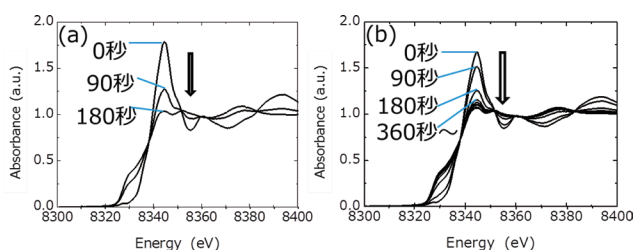


図5 400℃でのNi XAFS時間変化の水素濃度依存性 (a) 100% H_2 、(b) 10% H_2 -He

3-3 スペクトル解析と還元率の定義

実測スペクトルから触媒の還元状態を数値化するために、線形結合フィッティング解析 (Linear Combination Fitting, LCF) を行った。解析ソフトにはIffeffit-Athena⁽⁴⁾を用いた。

解析に関しては標準試料としてNi金属及びNiOのXAFSスペクトルを測定しておき、それに組成を掛けて足し合わせ、Ni触媒の実測スペクトルとの差の二乗和を計算する。組成を細かく変えて計算を繰り返し、差の二乗和が最小となる点を触媒試料の組成とする。ここでは、Ni全体量に占めるNi金属の割合を「還元率」、還元率-時間の傾きを「還元速度」と定義し、還元されやすさの指標として用いることにする。Ni触媒での解析例を図6に示す⁽⁵⁾。ここではNiO 48%、Ni金属52%となり還元率は52%であった。同様の手法での解析をNi、CoおよびFeの各吸収端で実施した。なお、今回用いた標準試料のスペクトルはNi系がNi/NiO/NiFe₂O₄、Fe系がFe/Fe₂O₃/Fe₃O₄/NiFe₂O₄、Co系はCo/CoO/Co₃O₄である。

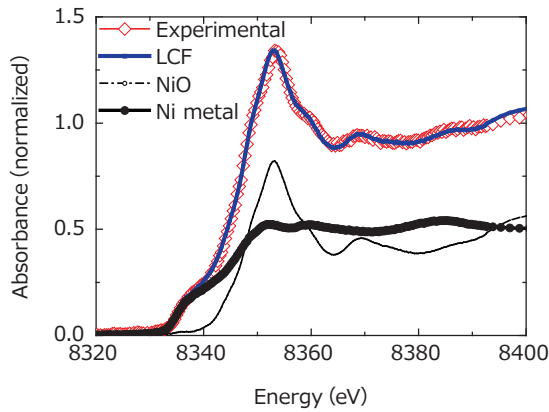


図6 Ni触媒での線形結合フィッティング

4. 結果と考察

4-1 燃料極触媒単体での還元挙動

測定結果の例として、3元合金 $\text{Ni}_{90}\text{Co}_5\text{Fe}_5$ の 400°C におけるNiのXAFSスペクトルの経時変化を図7 (a) に示す⁽⁶⁾。 H_2 導入前のスペクトルはNiOと非常によく似ている。Ni酸化物に特徴的なホワイトライン (8350 eV付近のピーク) の強度に着目すると、 H_2 導入後時間と共に減少し、同図に併記したNi金属のスペクトル形状に近づいており、酸化物から金属へと還元されていく様子が分かる。図7 (b), (c) には、同じ試料から得られたCo及びFeのスペクトルも示してある。Coの場合は H_2 導入前のスペクトルはCoOと良く似た形状をしている。 H_2 導入後は、7728 eVのピーク強度が減少している。Co金属を含めて等吸収点を有していることから、CoOからCoへの還元が進んでいるものと考えられる。一方Feの場合は、 H_2 導入前の形状は標準試料と一致するものがなかった。 H_2 導入後は、ホワイトライン (7133 eV) の経時的な強度減少と吸収端の低エネルギーシフトが認められ、還元が進んでいるが、その変化量は小さい。したがって、NiあるいはCoに比べて酸化物から金属状態へと還元される割合は明らかに少ないことがわかる。

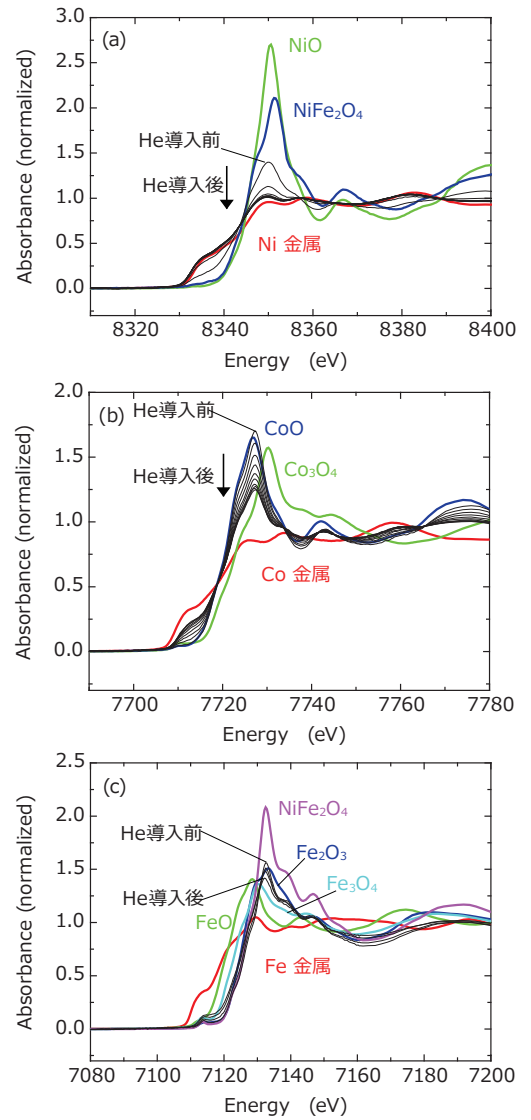


図7 $\text{Ni}_{90}\text{Co}_5\text{Fe}_5$ のXAFSスペクトルの時間変化
測定間隔は (a) Niと (b) Coは90秒、(c) Feは360秒

図8は組成比が異なる3水準の触媒試料の測定結果のLCF解析から得られた還元率の比較である。図8 (a) は、Niに

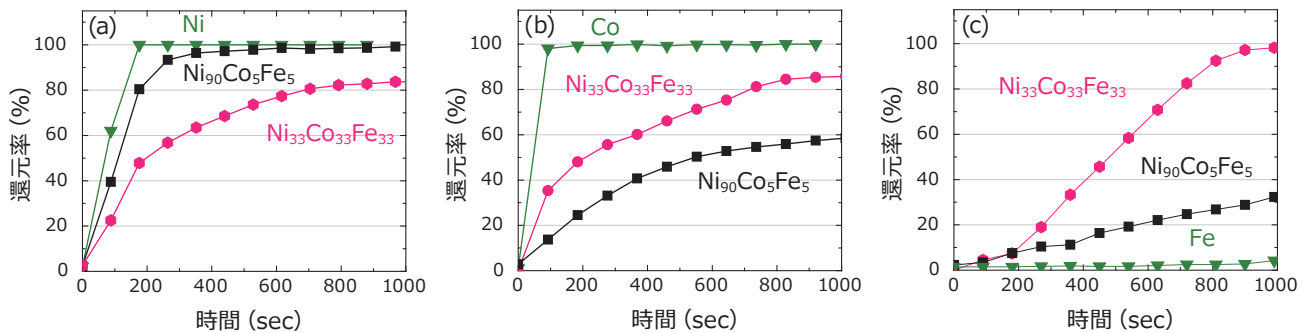


図8 Ni-Fe-Co系触媒および単体金属触媒の還元率の時間依存性 (a) Ni、(b) Co、(c) Fe

関する結果であり、Niの割合が高いほど還元速度も速く、かつ、還元開始後900秒での還元率も高くなっている。図8 (b) はCoに関する結果であり、Niと同様に、Coが多いほど還元率が高く、還元速度も速い。一方、図8 (c) に示すFeでは、単体のFeではほとんど還元が進まないのに対して、Ni₃₃Co₃₃Fe₃₃、Ni₉₀Co₅Fe₅では、還元速度、還元率ともに増加している。特に、Ni₃₃Co₃₃Fe₃₃においては、Feがほぼ100%まで還元されており、合金化の効果が現れている。

4-2 電解質担持による還元挙動の変化

図9に、各単体金属について、BZY電解質への担持の有無による還元率の経時変化の違いを示す。まずNiの場合、担持なしではH₂導入後180秒程度で還元率は100%に達した。一方、電解質担持では、還元率は最大で82%であり、かつ、それに至る時間も800秒以上必要であった。また、還元速度の立ち上がりがH₂導入直後ではなく、90秒程度遅れることも明らかとなった。

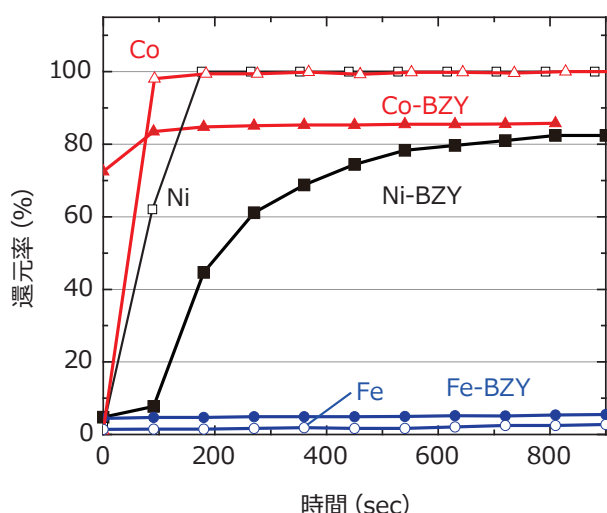


図9 電解質に担持した単体金属触媒の還元率の時間依存性

次にCoの場合、担持なしではH₂導入後約90秒で100%近い還元率を示す。一方、担持ありではH₂導入直後で70%近い還元率を示すものの、最終的な還元率は82%であり、担持なしに比べると低い。H₂導入から測定開始まで約50秒の時間があるが、この僅かな時間で還元反応が進行することがわかる。結局Coでは、電解質担持により初期の還元速度は速くなるが、最終的な還元率は低下することが明らかとなった。

最後にFeについては、担持なしでの還元率は約3%だが、電解質担持により同6%程度に向上した。しかし、いずれにしても、Ni及びCoに比べると極端に低い還元率であることがわかった。

4-3 還元率の組成依存性

図10は、各系の単体から2元または3元系合金での還元開始後900秒の還元率を一つのグラフにまとめたものである。結論として、評価した材料の中では単体Niおよび単体Coが最も触媒活性が高いことが明らかとなった。

得られた主な実験結果は以下のようにまとめられる。

- ① 還元率の合金組成依存：NiとCoでは合金<単体、Feは合金>単体
- ② 電解質担持の影響：NiとCoでは、担持により最終的な還元率が低下
- ③ 金属間の比較：Ni、Coと比べてFeの還元率が極端に低い

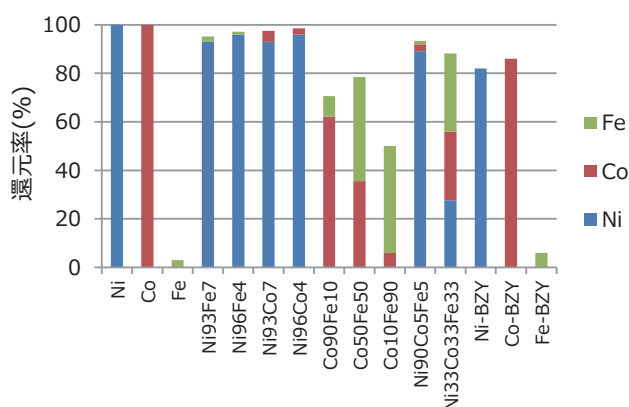


図10 還元率の組成依存性

以上より、今回評価した中では、NiもしくはCo単体が高活性な触媒であると考えられる。しかしながら、興味深いのはCo-Fe合金系であり、単体でほとんど還元が進まないFeがCoとの合金形成により、還元率が高く高活性な触媒となっていることを示唆している。Ni-Fe合金ではこのような傾向は認められておらずCoとFeが共存することで、Feの還元率が高くなっているものと考えられる。Ni-Co-Fe 3元系合金においてもFeの還元率は高くなっており、やはりCoの効果が出ているものと考えられる。Ni、CoはBZY担持により還元率が低下しているが、Feは逆に向上している。Fe-BZYの関係、CoとFeの関係を利用することにより、BZYに担持しても還元率が低下しない触媒を実現できると期待される。今後、Ni、Co、Fe以外の金属との組み合わせや触媒粒子サイズにも着目した検討を行っていく。

5. 結 言

その場XAFS分析を応用し、IT-SOFC開発における2つの技術課題に取り組んだ。まず、燃料極触媒の探索では、

SOFCに組み込む前の触媒試料を用い、希釈H₂雰囲気下400℃で90秒毎の透過法その場XAFS測定を行った。得られたデータを線形結合フィッティング法で解析し、触媒活性と正の相関を有する還元率あるいは還元速度を算出した。その結果、Ni系とCo系では単体金属の方が合金よりも触媒活性が高く、一方、Fe系は単体よりもNiまたはCoと合金化する方が高活性となることが明らかとなった。

次に、BYZ電解質に担持させたときの触媒活性を、同じくその場XAFS測定で評価した。結果として、Ni及びCo単体では電解質担持により活性が低下するが、Fe単体では逆に活性が向上することが確認された。

その場XAFS測定で得られた知見を適用したセルは、動作温度600℃以下の特に低温域において出力向上が確認できた。今後は、セルの大型化及びスタック化により更に出力を向上させ、中温型SOFCの実用化を加速していく予定である。

6. 謝 辞

本研究はNEDOイノベーション推進事業を利用して実施しました。また、本実験は佐賀LSの長期トライアルユース1204020ATおよび県有BL先端創世利用課題(長期タイプ)1303018A、SPring-8の2011B1918にて実施しました。

用語集

※1 放射光(Synchrotron Radiation)

ほぼ光速の荷電粒子(一般的には電子)が磁場の力を受けて進行方向を変えられる際に接線方向に放出される電磁波のこと。放射光実験は、国内の放射光施設(SPring-8、PF、SAGA-LS、あいちSRなど)で実施可能である。

※2 X線吸収微細構造(XAFS)法

X線を物質に照射する際に元素毎の吸収を観測することによって、物質の電子状態、特に非占有軌道の情報を得る手法。

参 考 文 献

- (1) C. Hiraiwa et al., J. Am. Ceram. Soc., 96-3 (2013) 879
- (2) I. Nakai et al., J. Solid. State. Chem. 140 (1997) 145
- (3) M. Majima et al., SPring-8利用報告書 2011B1918
- (4) B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12, p537-541 (2005)
- (5) SAGA-LS利用報告書 H24年度 長期トライアルユース(1-3期)(2012)
- (6) SAGA-LS利用報告書 H25年度 長期タイプ(1-3期)(2013)

執 筆 者

上村 重明* : 解析技術研究センター 主席
博士(理学)



飯原 順次 : 解析技術研究センター 主幹
博士(理学)



富永 愛子 : 解析技術研究センター
博士(理学)



斎藤 吉広 : 解析技術研究センター グループ長
博士(工学)



平岩 千尋 : エネルギー・電子材料研究所
主査



真嶋 正利 : エネルギー・電子材料研究所
グループ長
博士(エネルギー科学)



*主執筆者