

2011B1918

BL14B2

中温型固体酸化物形燃料電池開発に向けた燃料極触媒の構造解析 Structural Analysis of the Catalyst on Anode for Intermediate Temperature SOFC Development

平岩 千尋, 真嶋 正利, 水原 奈保, 富永 愛子, 飯原 順次, 米村 卓巳, 斎藤 吉広
Chihiro Hiraiwa, Masatoshi Majima, Naho Mizuhara, Aiko Tominaga, Junji Iihara,
Takumi Yonemura and Yoshihiro Saito

住友電気工業株式会社
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

固体酸化物形燃料電池向けアノード触媒の高活性化を行うため、NiFe 合金触媒の還元特性を評価した。還元挙動の雰囲気組成と温度依存性より、400°C、10% H₂-He ガスを評価条件として決定した。本条件においてアノード触媒として有望な材料の1つである NiFe 合金触媒の還元特性を評価した結果、NiFe 合金触媒中の Ni の還元速度は Ni 含有量が少ないほど速いこと、Fe の還元速度は Fe 含有量が、50 wt.%から 75 wt.%の組成が最も良好であることが示唆され、Ni、Fe それぞれの（組成比×還元率）の合計としての還元率での総合性能としては Ni 含有量が多いほど触媒活性が高くなることが示唆された。

キーワード： 燃料電池、燃料極、触媒

背景と研究目的：

固体酸化物形燃料電池（以下、SOFC）はクリーンかつ高効率に発電可能なため、次世代の発電デバイスとして期待されている。しかしながら現在開発されている SOFC は、動作温度が 750°C 以上と高温であるものが大半である。これらは動作温度が高いことから、耐酸化性を有する高価な金属や酸化物を構造部材に使用する必要があり、高コストとなっている。そこで当社では低コスト化を目指して、汎用の安価材料であるステンレスを構造部材に使用可能な 600°C 以下で動作する中温型 SOFC に注目し、開発を進めている。

中温型 SOFC の課題の1つにアノード触媒の活性向上がある。そのために、種々の触媒組成を検討しているが、触媒から燃料電池作製までを行い、発電特性をもって触媒特性を評価する開発では、開発時間の長期化、発電特性に触媒特性以外の要因が多く重畳してしまうという課題がある。一方、アノード触媒の活性と還元特性の間には、還元速度が速く、還元率が高い触媒ほど活性が高いという相関があると考えられている。そこで、本課題ではアノード触媒として有望な NiFe 合金^[1,2]の還元特性の評価方法を検討し、NiFe 合金触媒の還元特性を評価した。

実験：

(a) 測定試料：

Ni と Fe の組成比を変化させた触媒粉末を作製し、測定対象とした。Ni および Fe は、酸化状態で存在していることは確認済みである。詳細な測定試料の組成比は表 1 に記載する。なお、当初計画では、NiCo、NiCu 合金触媒および固体電解質である BaY₂Zr 酸化物に担持した試料の測定も計画していたが、測定方法の項で述べる通り、測定条件を変更した。そのため、限られた時間内で系統的な測定を行うため、NiFe 合金触媒に限定して実施した。

表 1 測定試料一覧

番号	名称	組成比 (wt.%)
1	Ni100Fe0	Ni : Fe = 100 : 0
2	Ni90Fe10	Ni : Fe = 90 : 10
3	Ni50Fe50	Ni : Fe = 50 : 50
4	Ni25Fe75	Ni : Fe = 25 : 75
5	Ni0Fe100	Ni : Fe = 0 : 100

(b) 測定方法：

実験は、SPRING-8 の BL14B2 にて実施した。測定時のビームラインの条件としては、SPRING-8 の

標準型 2 結晶分光器を利用し、分光結晶には Si(111)を使用した。Ni および Fe の還元挙動は、Ni および Fe の K 吸収端で透過 XAFS 法により測定した。測定は Quick-scan モードにて 90 秒間隔で実施した。図 1 に測定に使用した加熱セルの写真を示す。試料は図 2 に示す SUS 製の試料ホルダ^[3]に充填し、試料ホルダをガラス試料台に載せた状態で、加熱炉の中に設置した。

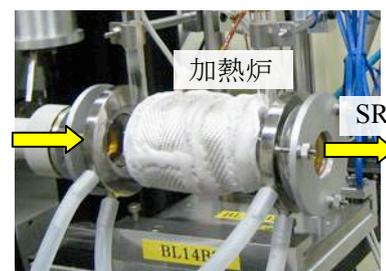


図 1 測定に使用した加熱炉

当初の計画では、2% H₂-He ガス雰囲気下で 800°C に昇温し、600°C、500°C、400°C と段階的に温度を下げては触媒状態を測定する計画であったが、この方法では還元後の状態しか測定できない可能性が懸念された。そのため不活性ガス雰囲気中で所定温度まで昇温し、還元ガスを導入した後の還元挙動の評価に切り替えた。この変更により試料ごとに昇温、還元挙動を測定することとなり、1 試料・温度あたりの測定時間が長くなった。そこで今回は NiFe 合金触媒に絞って実験を実施した。



図 2 ガラス試料台と試料容器

実験は想定している触媒の使用温度の上下限である 600°C と 400°C で実施した。還元雰囲気は、触媒の還元変化を追跡できるように水素濃度を変化させて条件検討を実施した。詳細は後述するが、10% H₂-He ガスの条件で、組成が異なる触媒の還元挙動の解析を実施した。

測定の手順としては、20°C/min、不活性ガス雰囲気 (100% He ガス) で所定温度まで昇温した後、還元雰囲気に切り替えた。測定は昇温開始直後から 90 秒間隔で連続的に実施し、還元ガス導入後から 900 秒以上までの時間追跡を実施した。

解析は、ATHENA^[4]を用いて、得られた XANES スペクトルに対し、Linear Combination Fitting (以下、LCF) 解析を行って、試料内の酸化物と金属の割合を定量化した。

結果および考察：

<実験条件の検討>

はじめに、還元雰囲気の検討結果を示す。還元反応が遅いと考えられる触媒使用の下限温度である 400°C において、還元挙動を追跡できる水素濃度の検討を実施した。条件検討試料には、Ni₁₀₀Fe₀ を用いた。図 3 に 100% H₂ ガスおよび 10% H₂-He ガスを用いて還元を実施した際の Ni の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。赤線が 400°C に到達した際のスペクトル、黒線が水素ガス導入後 90 秒ごとに繰り返し測定したスペクトルである。図 3(a)に 100% H₂ ガスで還元した際の結果を示す。水素ガスを導入した直後に金属 Ni まで還元されていることが分かる。これでは、還元プロセスを追跡できないことから、水素ガスをヘリウムガスで希釈し、10% H₂-He ガスにて還元挙動を調査した結果が、図 3(b)である。水素ガス導入後、8343 eV のホワイトラインピーク強度が減少し、8330 eV のプリエッジピーク強度が増加しており、段階的に金属 Ni に向けて還元が進んでいることを確認することが出来た。この様に、90 秒間隔で測定を行っても還元挙動を追跡可能であることから、以降の評価では 10% H₂-He ガスの雰囲気で行うこととした。

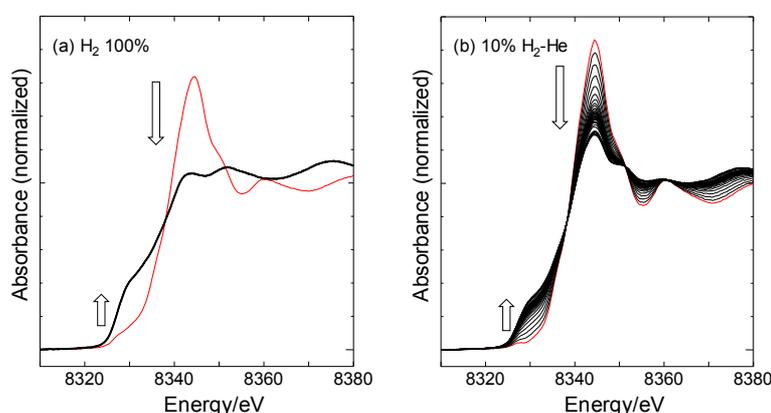


図 3 水素ガス濃度を変化させた際の Ni の還元挙動。測定温度 400°C、測定間隔 90 秒。(a) 100% H₂ ガス、(b) 10% H₂-He ガス

図 3(a)に 100% H₂ ガスで還元した際の結果を示す。水素ガスを導入した直後に金属 Ni まで還元されていることが分かる。これでは、還元プロセスを追跡できないことから、水素ガスをヘリウムガスで希釈し、10% H₂-He ガスにて還元挙動を調査した結果が、図 3(b)である。水素ガス導入後、8343 eV のホワイトラインピーク強度が減少し、8330 eV のプリエッジピーク強度が増加しており、段階的に金属 Ni に向けて還元が進んでいることを確認することが出来た。この様に、90 秒間隔で測定を行っても還元挙動を追跡可能であることから、以降の評価では 10% H₂-He ガスの雰囲気で行うこととした。

< NiFe 合金触媒の還元挙動の解析 >

○Ni の還元挙動解析

NiFe 合金触媒中の Ni の K 吸収端 XANES に関しては、図 3 に示すものと同様に NiO から金属 Ni への還元が進み、その組成によって還元速度が異なる結果となった。得られた XANES スペクトルの変化を図 4、5 に示す。図 4 には 400°C での Ni の還元挙動を示す。赤線が 400°C に到達した際のスペクトルであり、その直後に 10% H₂-He ガスを導入し、90 秒間隔で測定している。いずれのスペクトルにおいても 8343 eV のホワイトラインピーク強度が減少し、8330 eV のリエッジピークが増大する傾向を示しているが、試料により変化の速度が異なっていることが分かる。また、図 5 には 600°C での Ni の還元挙動を示す。図 4 同様に、赤線が 600°C に到達した際のスペクトルであり、その直後に 10% H₂-He ガスを導入し、90 秒間隔で測定を行っている。8343 eV のホワイトラインピーク強度が減少し、8330 eV のリエッジピークが増大する傾向は図 4 の 400°C の測定結果と同様であるが、600°C の方が速く還元されていることが分かる。

測定結果に対し、NiO、金属 Ni を標準試料として、LCF 解析し、得られた Ni の還元率の推移を図 6 に示す。ここで還元率は、LCF 解析で得られた金属 Ni の成分割合であり、還元速度は還元時間に対する還元率の変化率である。ここには、400°C での組成間の還元挙動の比較および参考のために、Ni100Fe0 のみ 600°C での還元挙動を示す。600°C で還元した Ni100Fe0 ではほぼ 100% まで金属 Ni に還元されたが、他の組成では 900 秒の時点では金属 Ni まで完全に還元されることはなかった。還元速度および還元率に着目すると、極初期の還元速度は組成によっ

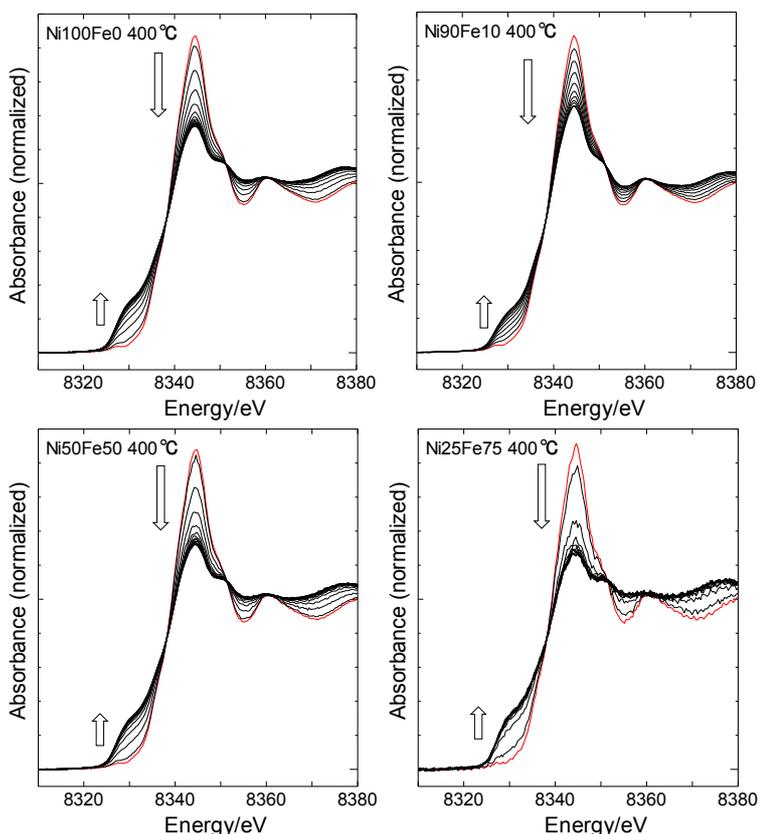


図 4 NiFe 合金触媒中の Ni の還元挙動の比較 (400°C)
赤線が 400°C 到達時、黒線は 10% H₂-He ガス雰囲気

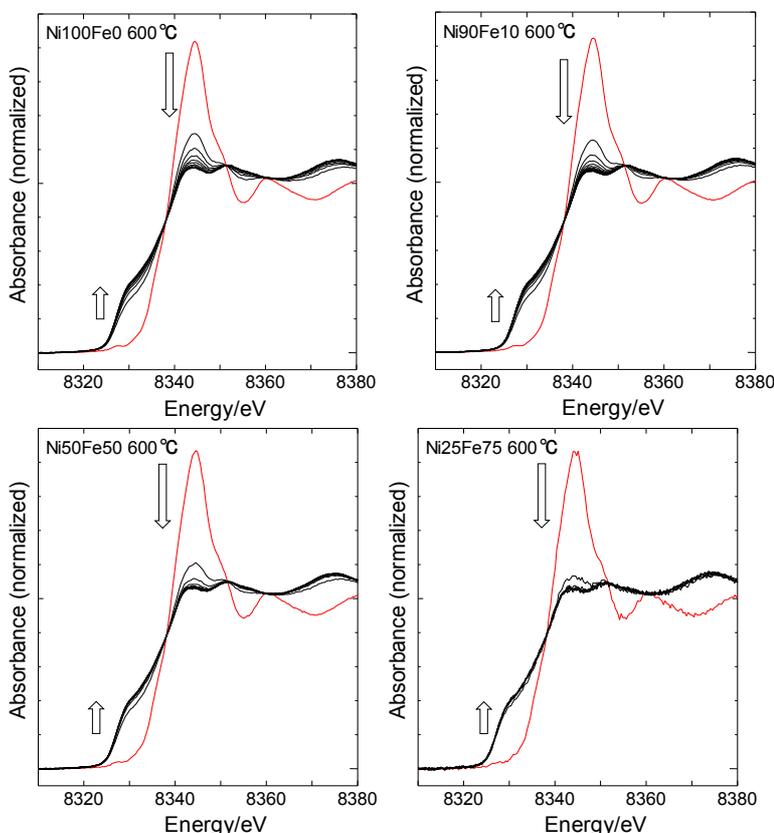


図 5 NiFe 合金触媒中の Ni の還元挙動の比較 (600°C)
赤線が 400°C 到達時、黒線は 10% H₂-He ガス雰囲気

て前後しているが、500 s までの還元速度と還元率は、還元速度が速いものほど高い還元率となっている。これらの指標は、組成間で差があり、Ni25Fe75 が最も大きく、Ni50Fe50、Ni100Fe0、Ni90Fe10 の順に小さくなる傾向となった。Ni と Fe の組成比に対する還元速度、還元率の相関としては、Ni 組成比が大きくなるとこれらの指標が小さくなる傾向を示しているようであるが、Ni100Fe0 と Ni90Fe10 が逆転している。今回使用した Ni100Fe0 は、試薬の NiO 粉末を使用しており、粒径や熱履歴が他の試料と異なっている。そこで、Ni100Fe0 を除いて考えると、Ni 含有量が少ないほど、還元速度および還元率が大きい傾向を示している可能性が高いと考えている。今後、詳細を検討していく計画である。

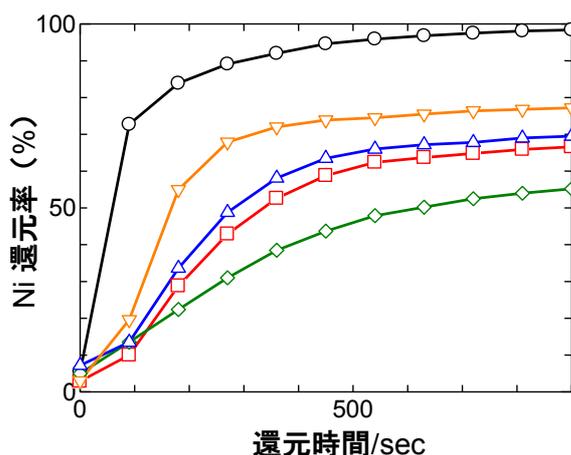


図 6 NiFe 合金触媒中の Ni の還元挙動の比較
 □ : Ni100Fe0 (400°C)、◇ : Ni90Fe10 (400°C)、
 △ : Ni50Fe50 (400°C)、▽ : Ni25Fe75 (400°C)、
 ○ : Ni100Fe0 (600°C)

○Fe の還元挙動解析

次に 400°C で還元した Fe の K 吸収端 XANES の測定結果を図 7 に示す。赤線が 400°C に到達した際のスペクトルであり、その直後に 10% H₂-He ガスを導入し、それ以降 90 秒毎に測定した結果を黒線で示す。まず、400°C までは初期状態の Fe₂O₃ からほとんど変化が認められていない。

10% H₂-He ガス導入後では、Ni0Fe100 では、全くスペクトルが変化していないのに対し、Ni25Fe75、Ni50Fe50 では還元が進むと 7110 eV のプリエッジピーク強度が増大し、7130 eV のホワイトラインピークが低エネルギー側にシフトしながら強度が減少する傾向を示した。Ni90Fe10 でも同様の傾向と思われるが、その変化が Ni25Fe75、Ni50Fe50 に比べて小さい。

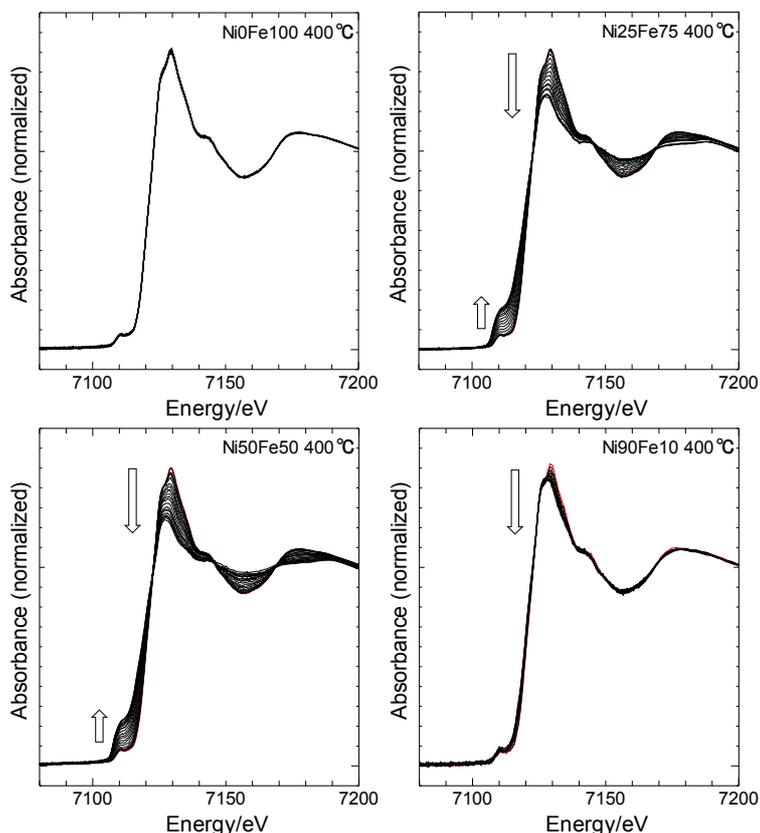


図 7 NiFe 合金触媒中の Fe の還元挙動の比較 (400°C)
 赤線が 400°C 到達時、黒線は 10% H₂-He ガス雰囲気

図 8 に 600°C で還元した Fe の K 吸収端 XANES の測定結果を示す。赤線が 600°C に到達した際のスペクトルであり、その直後に 10% H₂-He ガスを導入し、

それ以降 90 秒毎に測定した結果を黒線で示す。400°C の結果に比べて、スペクトル変化が大きいことが明らかである。また、7130 eV のホワイトラインピークに着目すると、いずれも低エネルギー側にシフトして、強度低下する傾向は同じであるが、最終状態を比較すると、Ni0Fe100 > Ni25Fe75 > Ni50Fe50 > Ni90Fe10 の順にホワイトラインピーク強度が強いことから、還元の進み方は組成によって大きく異なっている。

以下では、Ni との比較のために、400°C の測定結果を詳細解析した。Fe-O 系の平衡状態図から考えると、560°C 以下では、Fe₂O₃ が Fe₃O₄ に還元された後、金属 Fe に還元される二段階プロセスとなる。そこで、Fe₂O₃、Fe₃O₄、金属 Fe を用いて LCF 解析を実施し、各成分の経時変化を求めた。その結果を図 9 に示す。

Ni0Fe100 はスペクトル上の変化がほとんどなかったため除外した。還元速度に関しては、組成、還元時間ごとに変化しており、一律に比較することが困難であったため、900 秒での還元率で比較を行った。その結果、Ni25Fe75 と Ni50Fe50 では良く似た挙動を示し、Ni25Fe75 の方が若干ではあるが金属 Fe への還元率が高い。一方、Ni90Fe10 では還元開始時点で Fe₂O₃ の割合が他の 2 試料よりも低

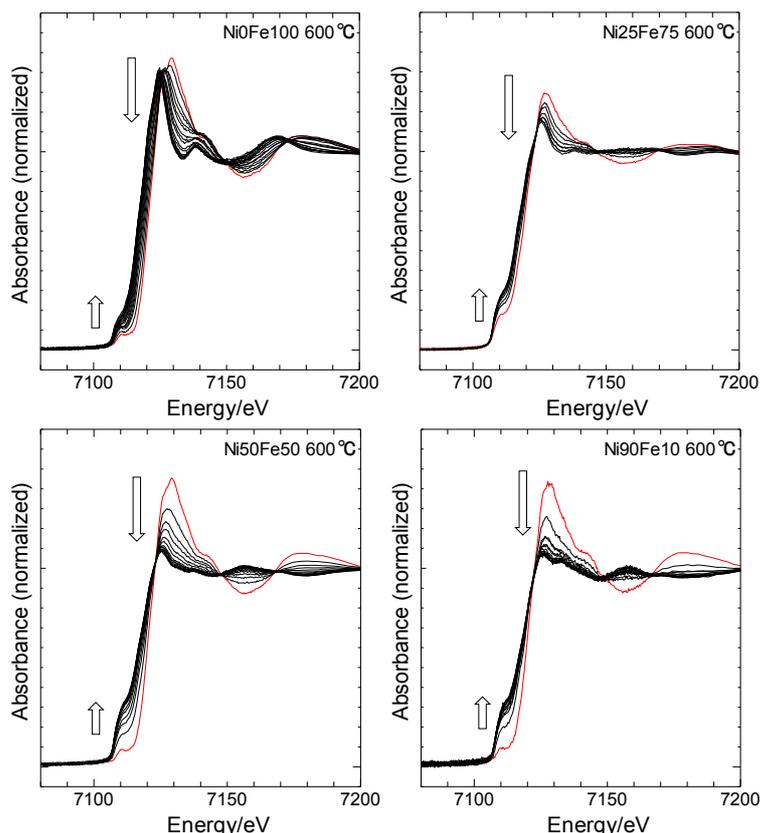


図 8 NiFe 合金触媒中の Fe の還元挙動の比較 (600°C)
赤線が 600°C 到達時、黒線は 10% H₂-He ガス雰囲気

く、Fe₃O₄ が多く生成しているが、金属への還元はほとんど進んでいないことが明らかとなった。

以上より、400°C で還元を行った際には、Ni に関しては Ni 組成が少ないほど還元速度が速く、Fe に関しては中間域の 50%、75% で還元が速く進んでいることが分かった。触媒ごとの還元率を比較するために、 $\Sigma(\text{組成比} \times \text{還元率})$ として、試料ごとの還元率を求めた結果、Ni100Fe0 では 67%、Ni90Fe10 では 50%、Ni50Fe50 では 48%、Ni25Fe75 では 43%、Ni0Fe100 では 0% となり、Ni 割合が多いほど還元率が高く、触媒活性が高くなることが示唆される結果となった。

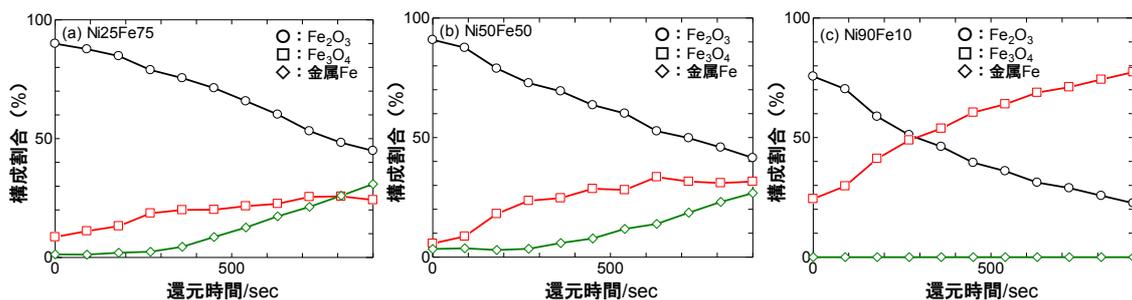


図 9 NiFe 合金触媒中の Fe の還元挙動の比較 (400°C)

○ : Fe₂O₃、□ : Fe₃O₄、◇ : 金属 Fe

今後の課題：

今後プロセス条件を揃えとともに、初期状態の結晶構造や粒径などを測定し、今回の還元挙動の差異のメカニズムを検討し、高活性触媒の開発に活用していく。

謝辞：

本研究は、NEDOのイノベーション推進事業の支援を受けて実施しました。関係各位に深く感謝致します。また本課題の実験に際し、SPring-8 の本間様他 BL14B2 担当の各位には多大なるご協力を頂きました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献：

- [1] T.Ishihara et al. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, **5**, 031205-1 (2008)
- [2] Y.Ju et al. *Journal of Power Sources*, **195**, 6294 (2010)
- [3] <http://pfxafs.kek.jp/experiment/xafs> 実験便利グッズ
- [4] M.Newville, *J.Synchrotron Rad.*, **8**, 322 (2001)

©JASRI

(Received: January 22, 2015; Early edition: September 25, 2015; Accepted: December 11, 2015;

Published: January 25, 2016)