

2015A1979

BL14B2

固体酸化物型燃料電池用 Ni 電極のアンモニア環境下における
In-situ XAFS 解析
In-situ XAFS Analysis of Ni Anode for Solid Oxide Fuel Cell
under Ammonia Gas

犬飼 浩之, 岩井 広幸, 里見 恵梨佳, 斎藤 正紀
Koji Inukai, Hiroyuki Iwai, Erika Satomi, Masaki Saito

(株)ノリタケカンパニーリミテド
NORITAKE CO., LIMITED

固体酸化物形燃料電池(SOFC)に用いる Ni 電極について、アンモニア及び水素含有 N₂ ガス雰囲気中で材料の窒化挙動を XAFS 測定で解析した。5 ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気では Ni K-edge の XANES スペクトルの変化は顕著でなかったが、アンモニアの完全分解を想定したガス (25%N₂+75%H₂) 雰囲気中で処理したサンプルの Ni K-edge の XANES スペクトルは、低温から低エネルギー側へのシフトが観察され、Ni 電極の窒化の進行が示唆された。しかしながら、100%アンモニアガス中で処理した材料に比べてスペクトルの変化が小さいことから、アンモニアガスが完全分解したガス雰囲気下では、Ni 電極の窒化反応が進みにくいことを明らかにした。

キーワード： SOFC、アンモニア、Ni アノード

背景と研究目的：

CO₂ の排出量の大幅削減には、脱化石燃料や低炭素社会を進め、再生可能エネルギーの大規模利用や水素社会の普及が必要とされてきている。しかし、水素は貯蔵や輸送に関して、技術的なハードルを多く抱えており、純水素を使用したシステムの構築は困難をとらう。一方、アンモニアは肥料原料や汎用化学品原料として大量に使用され、製造・輸送・貯蔵まで一貫した技術が十分に整備されているので、次世代の低炭素社会を担う化学物質（エネルギーキャリア）としての可能性を十分に秘めている^[1]。したがって、アンモニアを燃料とするカーボンフリーのエネルギー変換システムとしてアンモニア燃料電池が確立できれば、社会的意義がある。当社では、アンモニアを燃料とする SOFC による高効率発電のシステム研究を行っており、セルスタックを製作、供給している。SOFC の燃料極には Ni-YSZ のようなニッケル系のサーメットが広く用いられている。発電時の作動温度は 500–800°C の高温領域が想定され^[2]、燃料のアンモニアとの反応が危惧されている。そのため、将来の材料設計において、温度による反応速度解析及び劣化メカニズムの解明が必要である。

本研究では、アンモニアガスを 5 ppm 含有する N₂ ガスや水素を含むガスで Ni 電極が窒化する材料挙動を室温から 800°C の温度範囲で *in-situ* XAFS 法により測定し、Ni の XANES スペクトル変化から、材料の各種ガス雰囲気における Ni 電極の挙動を解明することを目的とする。

実験：

Ni-powder (平均粒子径 0.2 μm) を使用し、適量の窒化ホウ素 (BN) と混合して、プレス成形(φ10 mm×0.1 mm)して、XAFS 測定試料とした。測定試料は、分光結晶には Si(311)を用いて、透過法により Ni K-edge *in-situ* XAFS 測定を実施した。標準試料として、Ni-foil 及び NiO-powder (平均粒子径 0.8 μm)を用いた。純粋な窒化ニッケル Ni₃N は市販品として得られないため、100%NH₃ を燃料とするアンモニア発電を想定して、Ni-YSZ を 100%NH₃ 雰囲気下(ガス流量 100 mL/min)で、予め還元処理(600°C、10 時間)し、Ni 電極が部分的に窒化されたサンプル (Ni-100%NH₃) を作製し、比較対象とした。*in-situ* 測定で用いるガス種は、5 ppmNH₃-N₂ (アンモニアガスを 5 ppm 含有する N₂ ガス)、100%N₂、25%N₂+75%H₂ (NH₃ が窒素と水素に完全分解を想定) であり、ガス流量は 100 mL/min とした。測定は、室温から 800°C まで 100°C 毎に行い、昇温速度は、10°C/min とした。測定温度到達後 5 min の保持時間を設けた後 XAFS 測定した。XANES スペクトルの解析には

Athena を、EXAFS 振動の解析には Artemis を用いた。

結果および考察：

図 1 に Ni-foil、Ni-powder、NiO-powder 及び Ni-100%NH₃ を大気中室温で計測した Ni K-edge の XANES スペクトルを示す。Ni-100%NH₃ の Ni の吸収端エネルギーは低エネルギー側にシフトした。Ni 化合物の Ni K-edge の吸収スペクトルが Ni-foil よりも低エネルギー側にシフトする挙動は、LaNi₅ において Mukerjee et al. によって報告されている^[3]。K-edge の吸収スペクトルは 1s 電子の励起によるものであり、吸収端におけるピークの強度は、空の *d* 軌道数の間接的測定と見ることができ^[3]ため、Ni-100%NH₃ の XANES スペクトルは、還元により空の *d* 軌道数が増加したことを示唆するものである。Ni-powder はわずかに Ni-foil と異なっており、Ni-powder の表面の酸化によって、吸収端の高エネルギー側へのシフト及びホワイトラインの強度が高くなったと推定される。

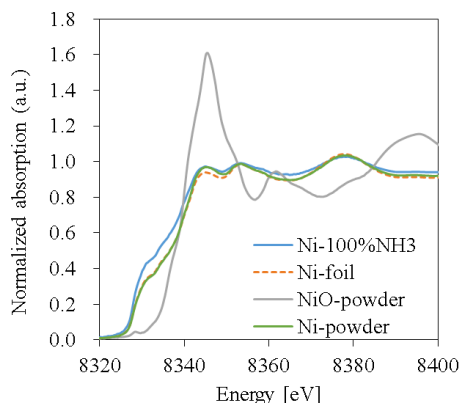


図 1 XANES スペクトル (Ni K-edge、室温)

図 2 に Ni-foil、Ni-powder 及び Ni-100%NH₃ の大気中室温で測定した Ni K-edge EXAFS スペクトルの $k^2 \times \chi(k)$ を、図 3 に Ni K-edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換の結果を示す。 k^2 の重みづけをし、フーリエ変換の範囲は 2–13 Å⁻¹ とした。2.1 Å 付近のピーク強度は、第 1 近接 Ni との Ni-Ni 結合に帰属される。Ni-powder の動径分布構造は、Ni-foil と比較してピーク強度がわずかに低下した。わずかにできた NiO により Ni-Ni 結合の割合が減少したことによるものと考えられる。Ni-100%NH₃ の動径分布構造は、ピーク強度が大きく減少した。R 空間のフィッティングを 1–3 Å の範囲で行い、フィッティングパラメータの結果を表 1 にまとめた。Ni-foil の配位数 (CN) を 12 に固定し、フィッティングした減衰因子 (S_0^2) は 0.79 であり、妥当な数値となった。この S_0^2 値を用いて Ni-powder 及び Ni-100%NH₃ のフィッティングを行った。Ni-100%NH₃ の CN 値は Ni-foil の 12 より小さく 8.0、DW (Debye-Waller) 因子は 0.0054 と見積もられた。フィッティング結果より、ピーク強度の低下は Ni 周りの配位数の減少が原因であると考えられる。

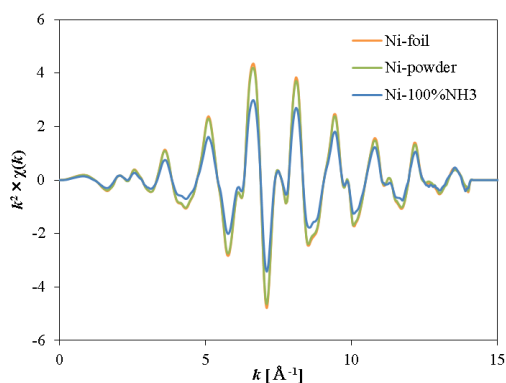


図 2 Ni K-edge EXAFS スペクトル $k^2 \times \chi(k)$

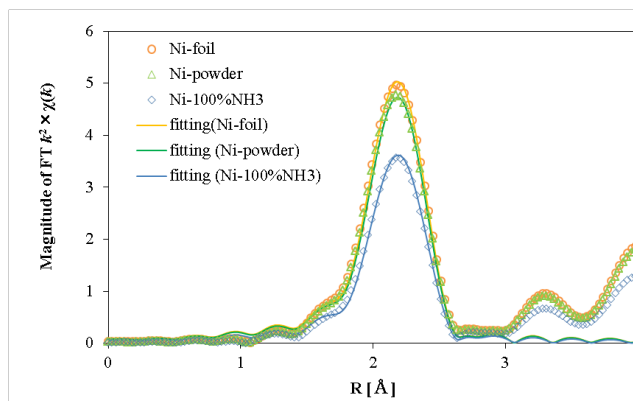


図 3 動径分布構造とフィッティング結果

表 1 Artemis によるフィッティングパラメータ

サンプル	配位数 CN	第 1 近接原子までの距離 R [Å]	Debye-Waller 因子 s^2 [Å ²]
Ni-foil	12 (固定値)	2.484	0.0061
Ni-powder	11.7	2.485	0.0061
Ni-100%NH ₃	8.0	2.486	0.0054

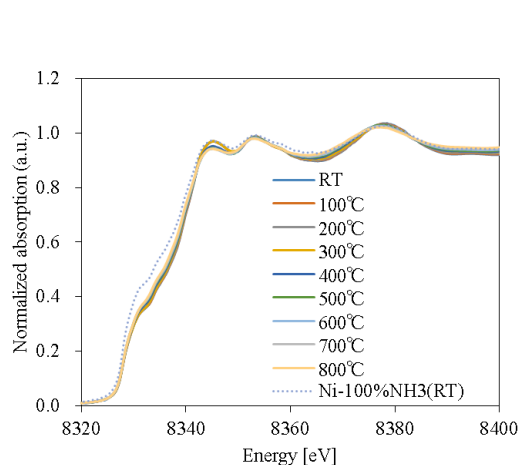


図 4(a) Ni K-edge XANES スペクトルの温度依存性測定
(5 ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気)

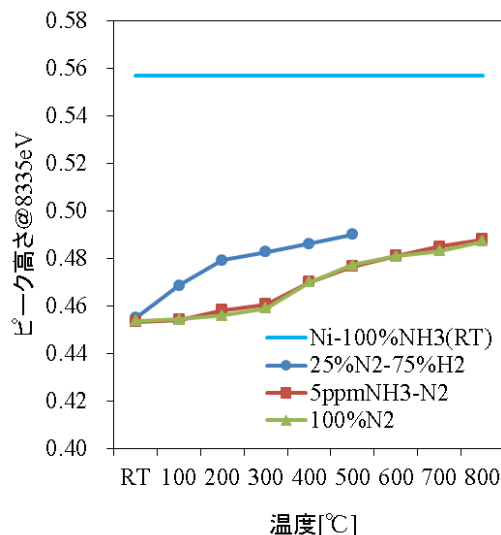


図 4(b) 各ガス条件の 8335 eV におけるピーク高さの温度依存性

図 4(a)に 5 ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気中で *in-situ* XAFS 測定を行った時の Ni K-edge スペクトルの温度依存性を示す。スペクトルの変化は小さいが、温度の上昇に伴い低エネルギー側へシフトした。スペクトルの変化をわかりやすくするため、図 4(b)にスペクトルの 8335 eV における Normalized absorption の値を比較した図を示し、また 25%N₂-75%H₂ 及び 100%N₂ の各ガス雰囲気で測定結果も合わせて示す。25%N₂-75%H₂ ガス雰囲気では 600–800°C の測定は、漏洩ガス検出器の不調で測定を中止した。

5 ppmNH₃-N₂ と 100%N₂ のガスを用いた実験では温度依存性は同等であり、5 ppm の NH₃ を含有した影響は非常に小さいものと推定される。一方、25%N₂-75%H₂ ガス (NH₃ ガスの完全分解を想定) は、低温からスペクトルの変化が大きく、5 ppmNH₃-N₂ の場合よりも低温から窒化されることが示唆された。しかしながら、いずれのスペクトルも、Ni-100%NH₃ 処理品のスペクトルよりも Ni-powder 側に近いことから、Ni 電極の窒化の程度は小さいことが示された。

次に、5 ppmNH₃-N₂ ガスを用いて雰囲気 500°C で長時間暴露の検証を行った。図 5 に Ni K-edge スペクトルを 10 min 間隔で測定し、各ガス条件の 8335 eV における Normalized absorption の値の変化を示した。本実験におけるビームタイムの制約から 4.5 時間で計測を終了した。5 ppmNH₃-N₂ ガスを用いた雰囲気 500°C では、XANES スペクトルに顕著な変化は認められず、Ni 電極の窒化は進行していないと考えられる。

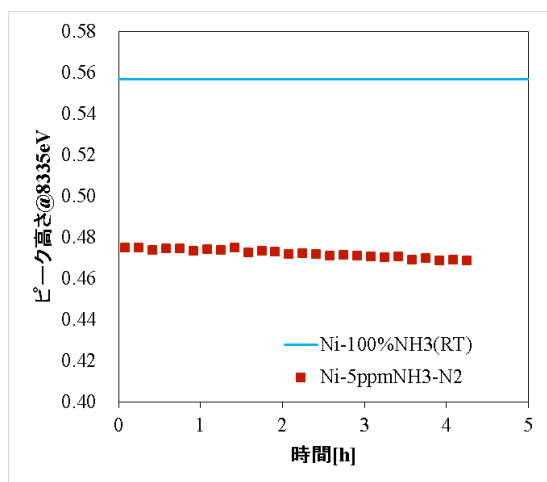


図5 Ni K-edge スペクトルの 8335 eV における Normalized absorption のピーク高さの時間依存性 (5 ppmNH₃-N₂ ガス雰囲気 500°C)

以上のことから、アンモニアが完全分解した場合や、アンモニアを含んでも微量の場合は、Ni 電極の窒化の程度が小さいことが明確となった。さらなる検証が必要であるが、アンモニアをエネルギーキャリアとした SOFC において、Ni 電極の窒化抑制のためにはアンモニアガスの分解が十分になされることが重要であることがわかった。

今後の課題：

アンモニア発電が行われている実際の状況を再現し、Ni 電極が窒化する状況を把握するためには、高い NH₃ 濃度かつ長時間での実験が可能な設備環境を構築する必要がある。

参考文献：

- [1] 江口浩一, NH₃ 燃料電池研究の現状と展望, 第 115 回触媒討論会「特別シンポジウム」予稿集, P.7
- [2] A.F.S. Molouk et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1268-F1274 (2015)
- [3] S. Mukerjee et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2278-2286 (1995)

©JASRI

(Received: October 27, 2015; Early edition: April 25, 2016;
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)