

2011B1834

BL14B2

金属触媒複合化したペロブスカイト酸素イオン伝導材料の
in-situ XAFS 解析
In-situ XAFS Analysis of Perovskite Oxygen Ion Conductor
Combined with Metal Catalyst

高橋 洋祐^a, 西堀 麻衣子^b
Yosuke Takahashi^a, Maiko Nishibori^b

^a(株)ノリタケカンパニーリミテド, ^b九州大学
^aNORITAKE CO., LIMITED, ^bKyusyu University

固体酸化物形燃料電池(SOFC)に用いる Ag 触媒を複合化した酸素イオン伝導材料 LaSrTiFeO₃ 系材料について、作動条件(高温かつ酸化還元雰囲気下)での材料挙動を、in-situ XAFS 法で解析した。高温還元雰囲気下では、Fe に近接する酸素が欠損する挙動が現れるが、Ag 触媒を複合化しない材料と同等の傾向であり、一方、複合化した Ag 触媒には大きな価数変化がないことから、Ag 触媒を複合化していない材料と比較して、耐久性は同等であり低下しないことが明らかとなった。

キーワード： 酸素イオン伝導材料、SOFC、ペロブスカイト酸化物、XAFS

背景と研究目的：

省エネルギー化、二酸化炭素排出抑制を背景に、高効率な固体酸化物形燃料電池(SOFC)の実用化要望が増してきている。また、従来の大規模発電所では実現できない中規模分散型電源が、災害リスク対策の観点からも望まれている。SOFC は、実用化が進んでおり、2015 年ごろには普及される予定である。我々は、SOFC の心臓部となる酸素イオン伝導材料および酸素イオン伝導モジュールの実用化研究を進めてきている。環境・エネルギー分野において、これらの重要性が増してきており、国際的なニーズも増してきている。このような状況の中、Fe 系ペロブスカイト酸化物に Ag 触媒を混合するような複合化をすると、伝導特性が向上することが分かってきた。

本研究では、SOFC に用いる Ag 触媒複合化酸素イオン伝導材料 LaSrTiFeO₃ 系材料について、高温かつ酸化還元雰囲気下における作動条件において、その材料を in-situ XAFS 法により測定し、材料を構成する原子の局所構造を解析して、還元雰囲気下で高イオン伝導性能かつ高耐久性の酸素イオン伝導材料の新たな開発指針を得ることを目的とする。

実験：

Ag 触媒 1%を混合し複合化した La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} 粉末をプレス成形(φ10 mm×0.1 mm)して、XAFS 測定試料とした。なお、AgPd および Co を複合化したサンプルについては、ビームタイムが不足したことにより測定に至らなかった。別途、測定検討を行いたい。測定試料は、まず空気雰囲気下に室温から 600、700、800°C と昇温しながら、分光結晶には Si(111)を用いて、透過法により Fe-K 吸収端 in-situ XAFS 測定を行い、XANES スペクトルを得た。その後、その試料を 300°C まで一度冷却して、水素 100%濃度ガスで 5 分置換し、還元雰囲気が安定した後、再度、600、700、800°C と昇温しながら、XAFS 測定を行った。空気雰囲気下と同様に水素還元雰囲気下における XANES スペクトルを得た。EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) は予定していたが、解析に十分なスペクトルが得られなかった。

結果および考察：

図 1 に Ag 触媒を 1%複合化した La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} の酸化および還元雰囲気下における、Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。高温還元雰囲気下になるとスペクトルが変化し、Fe の価数が小さくなることが確認された。この現象は、Ag 触媒を複合化しない La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} のみの場合^[1]と同じ傾向を示した。

一方、図 2 に Ag 触媒を 1%複合化した La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} の Ag-K 吸収端 XANES スペクトル

の代表例を示す。高温還元雰囲気気下において、スペクトルの大きな変化は観察されなかった。

Ag 触媒を複合化した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 材料については、XAFS 測定では複合化の有無による違いは観察されなかった。今後、Ag 触媒の複合化量や複合化プロセスの影響を詳細に調べていく予定である。

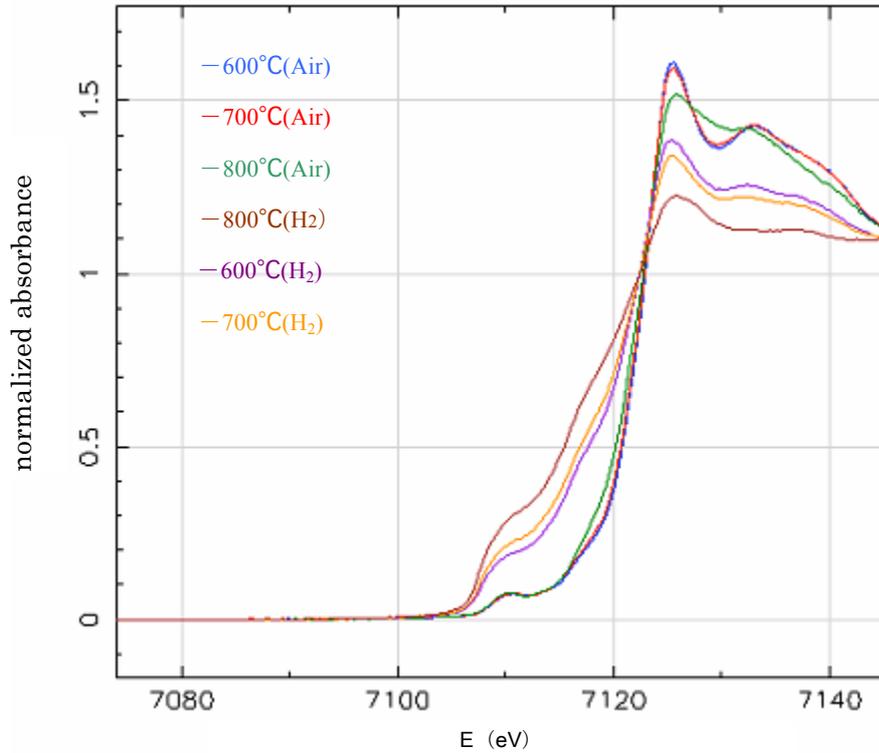


図1. Ag触媒1%複合化した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ のXANESスペクトル(Fe-K吸収端)

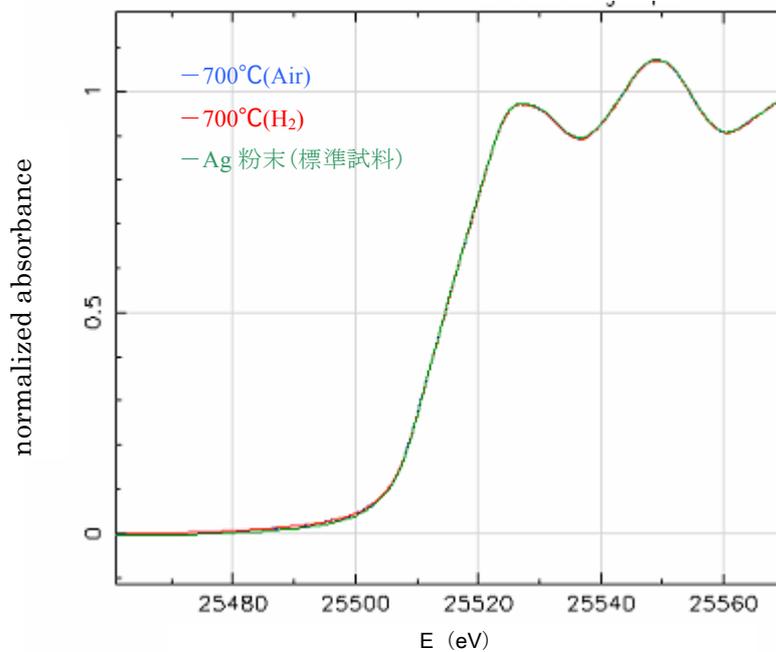


図2. Ag触媒1%複合化した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ のXANESスペクトル(Ag-K吸収端)

今後の課題：

本試験では、Ag 触媒の複合化量やプロセスを限定した条件のサンプルについての測定であった。

次回以降の実験において、Ag 触媒の複合化量や複合化プロセスの異なるサンプルについて、さらに XAFS 測定を行い、伝導メカニズムへの複合化した触媒の寄与を明確にできるかが課題と考えられる。

参考文献

[1] 高橋, 西堀, 平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2010A) 2010A1855.

©JASRI

(Received: April 6, 2012; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)