

固体酸化物形燃料電池セル内ルテニウム局所構造の XAFS による解析

実験責任者: 関西電力株式会社 吉田 洋之 (ユーザー番号 0005585)

使用ビームライン: BL14B2

測定日: 2007年10月4日 10:00 ~ 2007年10月5日 10:00

実験結果:

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、燃料極、電解質、空気極からなるセルにより発電する。電解質はセラミックス緻密体であり、燃料極はセラミックスと金属ニッケルの複合材料をネットワーク化した多孔体である。これまでに、燃料改質および電極反応の活性化を図るため、従来の材料にルテニウムをナノ分散させた新規の燃料極を開発した。また、改質効率を上げるために、セルと接する集電体にルテニウムを含有する改質触媒を担持することを試みた。これらの材料中におけるルテニウムの状態を調べることは触媒活性の観点から重要である。そこで今回 X 線吸収微細構造(XAFS)測定による解析を試みた。

2. 実験

燃料極として $\text{Ru-Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)、電解質として $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC)、空気極として $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) で構成される直径 120mm の円盤状の単セルを作製した。また、多孔質の金属シートに Ru-Ni-GDC を含浸させた円盤状の触媒担持集電体を作製した。これらの Ru-K 端付近の XAFS スペクトルを測定した。単セルは水素にて電池試験後の試料を測定した。また、触媒担持集電体はメタン中で発電試験後の試料を測定した。検出器には 19 素子 SSD を使用した。すべての測定は室温・大気中で行った。

3. 結果

Fig. 1 に触媒担持集電体の中心部、中間部、端部における Ru-K 端付近の規格化した X 線吸収端構造(XANES)スペクトルを示す。図中の CC は集電体(Current Collector)を意味する。触媒担持集電体に含まれるルテニウム量は比較的多いため容易に測定することができた。また、7mm、27mm、55mm というのは集電体中心からの距離を示す。集電体は中心にガスを流すための穴を設けてあるため、中心(0mm)を測定することができない。そのため中心付近ということで 7mm を測定した。この図から、中心から 27mm までの試料は金属 Ru と同じ位置からスペクトルが立ち上がっており、ルテニウムは金属 Ru と同様の価数を持つことが分かる。ただし立ち上がり後のスペクトルには金属 Ru とは若干のずれがあり、金属 Ru かどうかについてはスペクトル解析が必要である。一方 55mm の試料は立ち上がりの開始点は金属 Ru と同じだったが、立ち上がりの途中でずれ始め、酸化物のスペクトルに近づいていくことが分かった。そのため端部では一部酸化されていると考えられる。現在触媒担持集電体の第一シェル(Ru-M 結合: $M = \text{Ru}, \text{Ni}$)のスペクトル解析を実施しており、ルテニウムがニッケルと合金化されているかどうかを確認しているところである。

Fig. 2 に、実用サイズセル試験後燃料極の Ru-K 端付近の XANES スペクトルを示す。実用サイ

ズセル中のルテニウム含有量は非常に微量なため、そのままでは吸収端の立ち上がりすら確認することができなかった。これはルテニウム種による蛍光が表面の電極材料で吸収されてしまったためと考え、電極表面を削り薄くして測定したところ、吸収端の立ち上がりを検出することに成功した。しかしS/N比の良好なスペクトルが得られなかったため、EXAFS振動領域は解析できなかった。そのため今回作製したセル試料と標準試料である金属ルテニウムおよび酸化ルテニウムのXANESスペクトルを比較した。Fig. 2より、吸収端の立ち上がりおよびXANES領域が酸化ルテニウムとよい一致を示した。電池試験時には還元雰囲気さらされるためルテニウムは金属状態で存在していると予想していたが、電池試験後のセル中のルテニウムは酸化ルテニウムとして存在していることが分かった。

・論文等による成果発表の予定：平成19年度NEDO成果報告会 平成20年6月

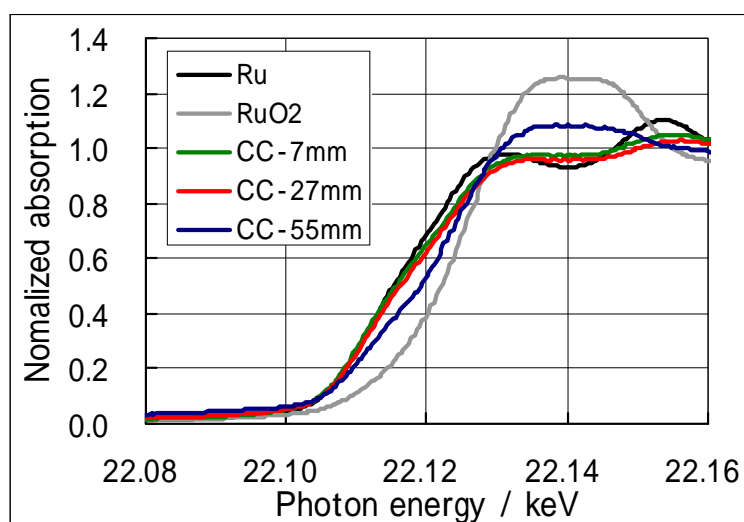


Fig. 1 触媒担持集電体のRu-K端付近のXANESスペクトル。

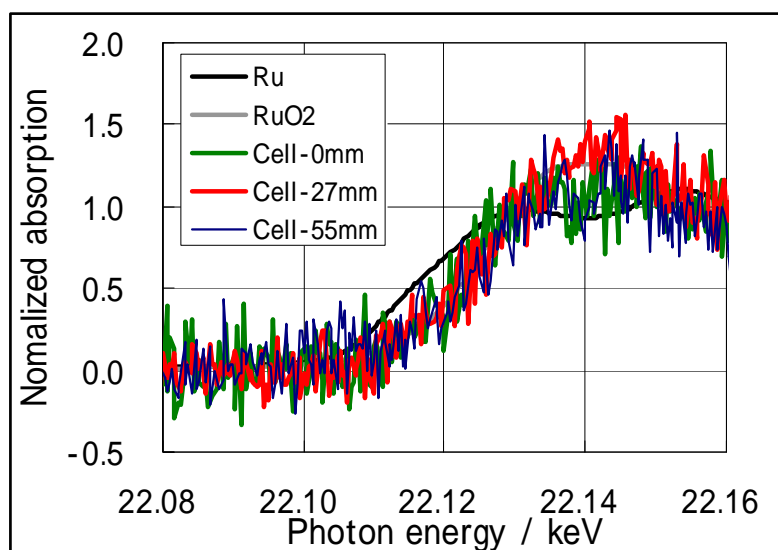


Fig. 2 実用サイズセル試験後燃料極のRu-K端付近のXANESスペクトル。