

酸素透過膜および固体酸化物形燃料電池に用いる Ag 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 Ag  
catalyst for oxygen permeable membrane and solid oxide fuel cell

高橋 洋祐<sup>a</sup>, 西堀 麻衣子<sup>b</sup>  
Yosuke Takahashi<sup>a</sup>, Maiko Nishibori<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)ノリタケカンパニーリミテド, <sup>b</sup>(独)産業技術総合研究所  
<sup>a</sup>Noritake Co., Limited, <sup>b</sup>AIST

固体酸化物形燃料電池(SOFC)や酸素透過膜に用いる触媒複合化酸素イオン伝導材料 LaNiFeO<sub>3</sub>系材料について、作動条件(高温かつ酸化還元雰囲気)での材料挙動を、in situ XAFS で解析した。高温還元雰囲気になると、Fe および Ni に近接する酸素がともに欠損して、Fe や Ni が金属結合的挙動を示すことが明らかとなり、本材料の酸素欠陥生成のメカニズムの一部が明らかとなった。

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。また、酸素透過膜を利用した酸素濃度増大による燃焼システムの効率向上の要求が増してきている。燃焼システムは、発電所、製鉄所等の大規模事業所から、工場などの小規模事業所まで、幅広く使用されており、省エネルギー化および二酸化炭素の削減が強く求められている。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いる。

本研究では、SOFC や酸素透過膜に用いる触媒複合化酸素イオン伝導材料 LaNiFeO<sub>3</sub>系材料について、作動条件(高温かつ酸化還元雰囲気)での材料挙動を、in situ XAFS で解析し、高イオン伝導性能かつ高耐久性の酸素イオン伝導体組成改良の新たな指針を得ることを目的とする。

#### 実験：

Ag 触媒を複合化した LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> 粉末をプレス成形(φ 10mm×0.1mm)して、透過法で XAFS 評価を行った。室温、600、700、800℃で、空気雰囲気中で評価を行った。その後、300℃まで一度冷却して、水素ガスに置換した。再度、600、700、800℃と昇温しながら、還元雰囲気のまま評価を行った。

#### 結果および考察：

図 1 および 2 に、Ni および Fe 吸収端の酸化および還元雰囲気での XANES スペクトルを示す。Fe、Ni ともに、高温還元雰囲気になると価数が小さくなるとともに、酸素との結合が少なくなっていることが確認された。図 3 に Fe 吸収端の動径分布を示す。還元雰囲気中で 700~800℃になるところで、結合状態が大きく変化していることが明らかとなった。Ni および Fe ともに電子および酸素欠陥を形成していると考えられ、LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> の B サイトの酸素欠陥状態の一部が明らかとなった。材料の組成改良を進めていく上で、重要な基礎知見が得られた。

本組成系の伝導性能の高さを活用するために、少しでも還元膨張(酸素欠陥生成による格子体積膨張)を抑制した組成にする必要がある。対策として、Ni と Fe の寄与率の差異の詳細な解析が、工業的な組成適正化に対して必要と考えられる。次回以降に実験において、Ni と Fe の含有割合の異なるイオン伝導材料の測定を行い、両者の伝導メカニズムへの寄与を明確にしていく予定である。

-Ni foil    - NiO    -LNF 25°C    -LNF 600°C    -LNF 700°C    -LNF 800°C

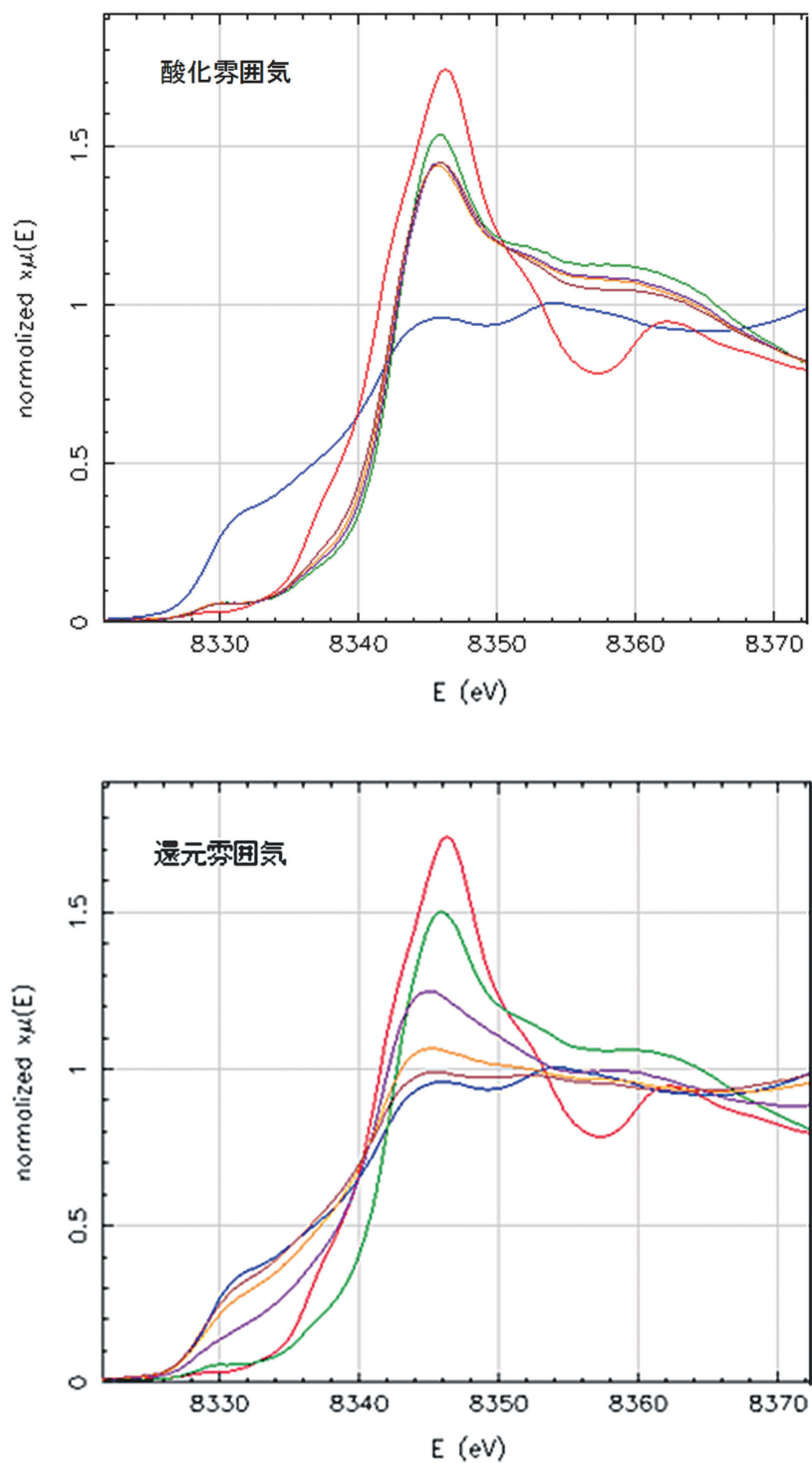


図1.  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ のNi吸収端 XANESスペクトル(雰囲気評価)

—Fe foil —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —LNF 25°C —LNF 600°C —LNF 700°C —LNF 800°C

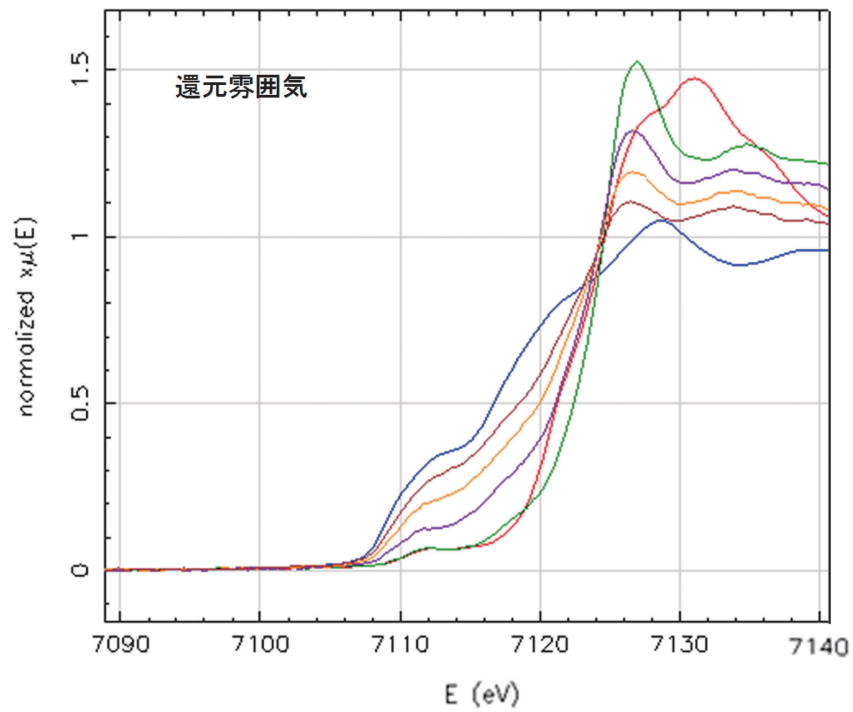
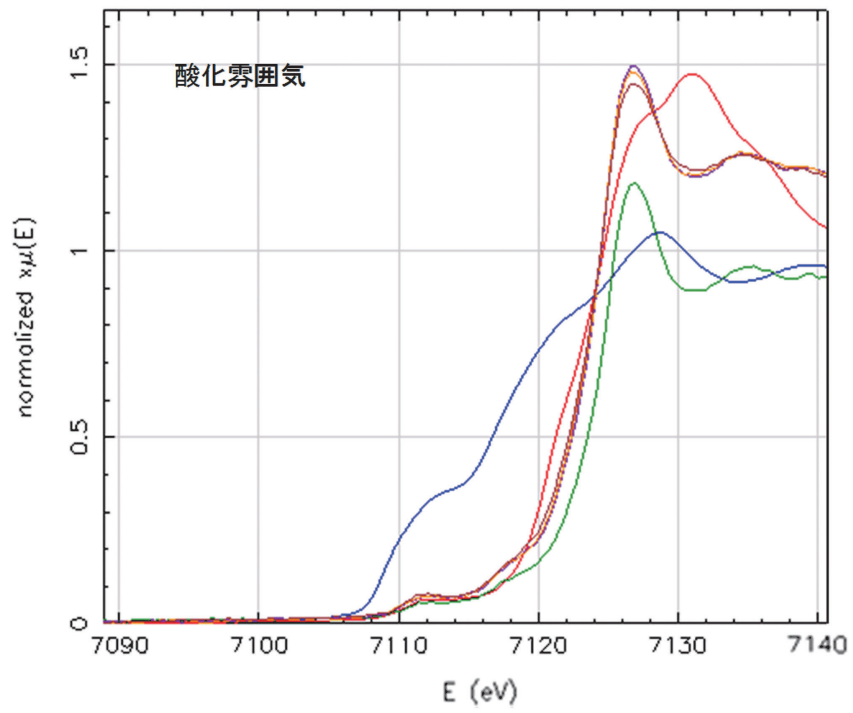


図2.  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ のFe吸収端 XANESスペクトル(雰囲気評価)

—Fe foil — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —LNF 25°C —LNF 600°C —LNF 700°C —LNF 800°C

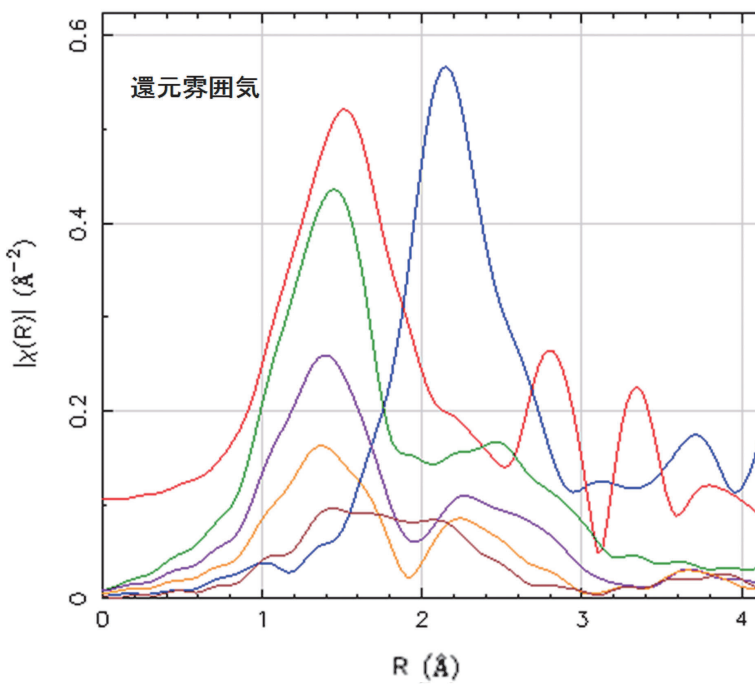
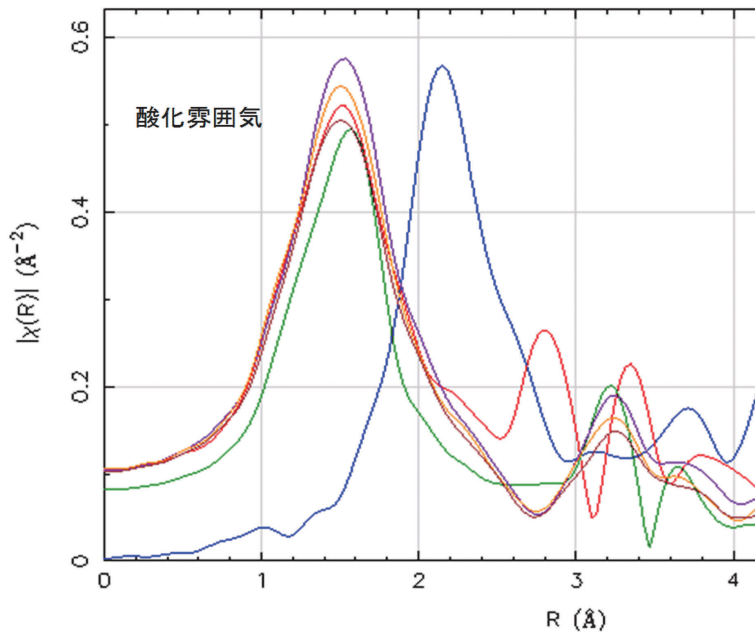


図3. LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>のFe吸収端 動径分布(雰囲気評価)

**今後の課題：**

本試験では、還元雰囲気として、水素 100%条件で実験を行ったが、実際の使用条件では、弱還元雰囲気となるもう少し酸素分圧の高い条件に、材料が暴露されることも多い。今後、酸素分圧条件を変更した条件での、材料挙動評価が課題と考えられる。