

# 燃料電池材料の in-situ 高温 XAS 解析

(財)電力中央研究所 横須賀研究所 山本 融

tohru-y@criepidenken.or.jp

燃料のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池は、高効率で環境性に優れた新しい発電方式である。なかでも固体電解質形燃料電池(SOFC)は、作動温度が1000 程度と高いため、廃熱を利用した複合発電システムや冷暖房システムなど、分散電源としての様々な用途が期待されている。SOFC は、高温でのイオン伝導や電気化学的な電極活性等の機能性を有するセラミックス材料の集合体であり、実使用条件に近い高温ガス雰囲気下での材料の適性評価と、機能性解明は不可欠な研究要素である。

本研究では、SOFC の電極、電解質、インタコネクタ等に用いられている希土類元素を含むペロブスカイト型酸化物系材料に関して、放射光を利用した特性解明に取り組んでいる。この中で、SPRing-8 の特徴の1つである高エネルギー領域でのX線吸収端(XAS)測定を実施した。その結果、ランタンマンガン系空気極材料(La(Sr)MnO<sub>3</sub>)においては、希土類元素の1種であるランタン(La)の高エネルギーXAS 測定、置換元素の局所構造や原子価状態など、従来法では困難であった結晶構造に関する詳細な情報を得ることができた。また、高温ガス条件下で in-situ 測定が可能な試料加熱装置を独自に試作して、強力な放射光を利用した高温条件下での透過法 XAS 測定をはじめて実施した(図参照)。

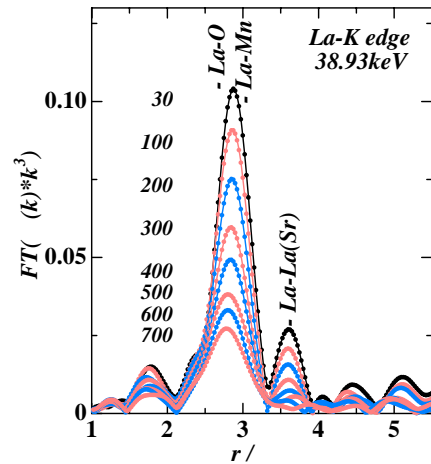


図. SOFC 空気極材料の高温 XAS 解析結果

## 燃料電池材料のin-situ高温XAS解析

電力グループ

(財)電力中央研究所 横須賀研究所

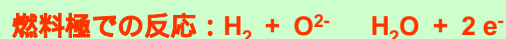
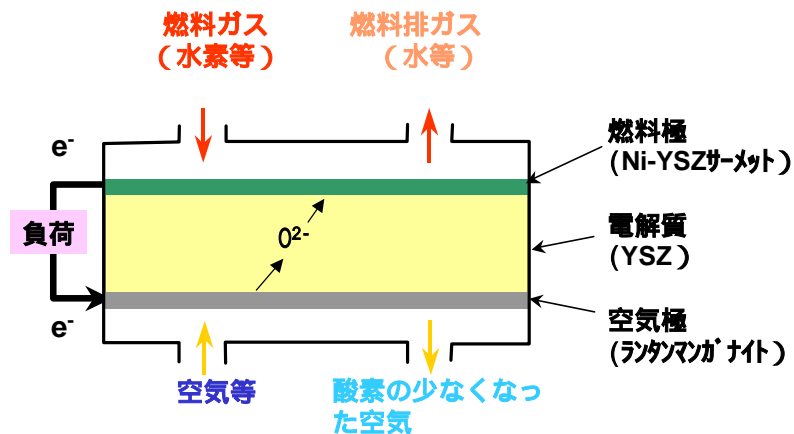
機能材料部 山本 融

## 燃料電池の種類

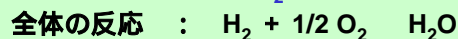
### 高温形燃料電池

|             | 固体高分子型<br>(PEFC)    | リン酸型<br>(PAFC) | 溶融炭酸塩型<br>(MCFC)       | 固体電解質型<br>(SOFC)    |
|-------------|---------------------|----------------|------------------------|---------------------|
| 動作温度        | 約100                | 約200           | 600-700                | 800-1000            |
| 電解質         | プロトン導電性<br>高分子膜     | リン酸水溶液         | 溶融炭酸塩<br>(Li/K, Li/Na) | 固体酸化物型<br>(YSZ)     |
| 使用可能<br>原燃料 | 水素<br>天然ガス<br>メタノール | 天然ガス<br>メタノール  | 天然ガス<br>メタノール<br>石炭    | 天然ガス<br>メタノール<br>石炭 |
| 適用分野        | 移動用電源<br>分散電源など     | 火力代替電源<br>分散電源 | 火力代替電源<br>分散電源         | 火力代替電源<br>分散電源      |
| プラント効率      | 36～40%              | 36～42%         | 45～65%                 | 50～65%              |
| 備考          | COによる<br>触媒被毒       | COによる<br>触媒被毒  |                        |                     |

## 燃料電池の作動原理(SOFC)



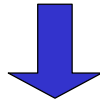
< 電解質中を酸素イオン (O<sup>2-</sup>) が移動する >





## 固体電解質形燃料電池(SOFC)の特徴

|                  |  |
|------------------|--|
| <b>電気化学反応</b>    | 化学エネルギーから電気エネルギーへの直接変換<br>高効率変換と優れた環境性           |
| <b>~1,000 作動</b> | 他の燃料電池よりも高出力多様な燃料ガスの直接利用<br>高温排熱の有効利用による複合発電システム |
| <b>全セラミックス製</b>  | 金属材料の腐食問題等の回避と長寿命化への期待<br>低コストなセラミックス・プロセスの適用    |
| <b>発電容量選択性</b>   | 発電規模に柔軟に対応<br>冷却水不要による内陸立地も可能                    |



高効率な次世代エネルギー変換技術への期待



## 研究目的

SOFCの構成材料である希土類、遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物の特性解明。

空気極材料:ランタンマンガナイト( $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Ca, Sr:  $0 \leq x \leq 0.5$ ))

- 放射光を利用した精密構造解析
  - Laならびに、Ca, Srの置換効果
  - 局所構造の解析(配位数、結合距離)
  - Mnの原子価状態
  - 温度・酸素分圧依存性
  - 熱化学的安定性
- 機能発現因子の解明
  - 相転移現象
  - 熱機械的特性(熱膨張、安定性)
  - 諸特性(電気伝導度、電極活性)
- 高・広範囲エネルギー
  - 高エネルギー領域での希土類元素(La)の局所構造の解明
- 高輝度特性
  - 低エネルギー領域での精密な測定
  - 高温・ガス雰囲気におけるその場観察



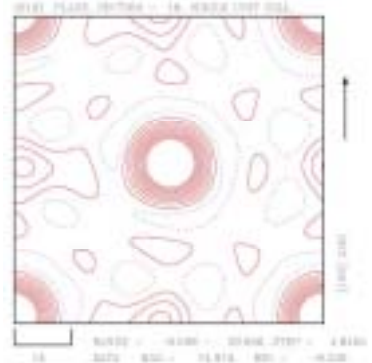
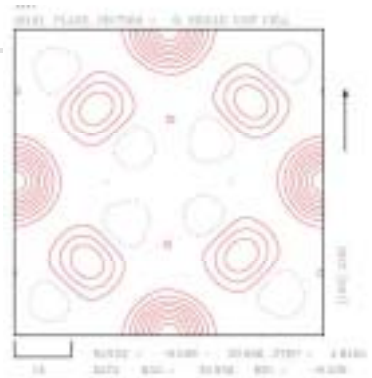
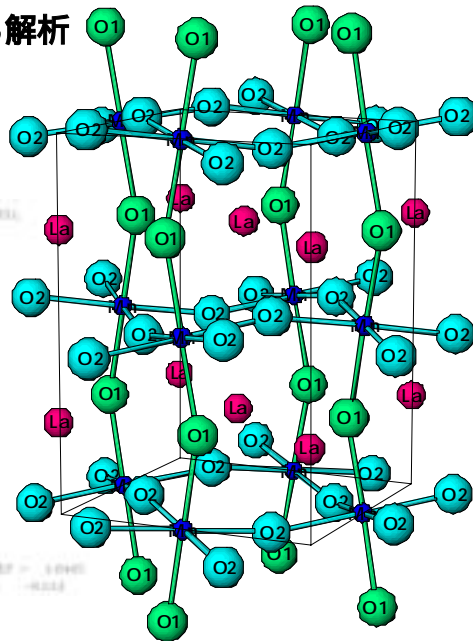
## 平均構造の解析

- 雰囲気制御型 X線回折測定装置
  - 出力:最大18kW
  - ガス雰囲気:石炭ガス化ガス組成、燃料電池ガス組成、真空
  - 最高温度:~700、~1500、~2000



## 平均構造の解析

- リトベルト法による解析



## 透過法XASの解析結果(XANES)

- $(La_{1-x}Sr(Ca)_x)MnO_3$ 中のMnの原子価
  - X線吸収端エネルギー(XANES)による分析  
 $(La^{2+}_{1-x}Sr^{2+}_x)Mn^{3+,4+}O_{3+}$
  - TGによる還元分解法、ON分析計による分析  
 $La_2O_3 + SrO + Mn(O) + O_2$

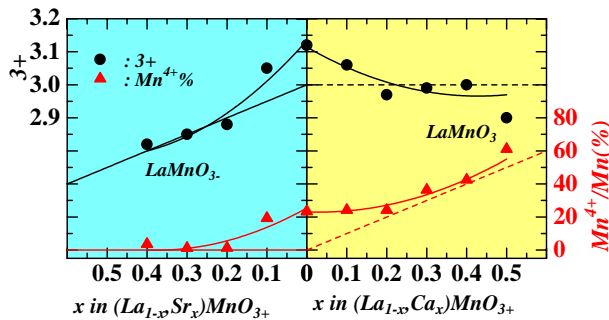


図. 化学分析による含有酸素量の組成変化と、Mn4+の存在割合

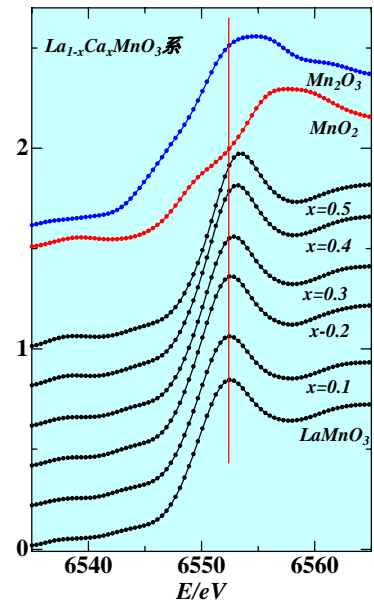
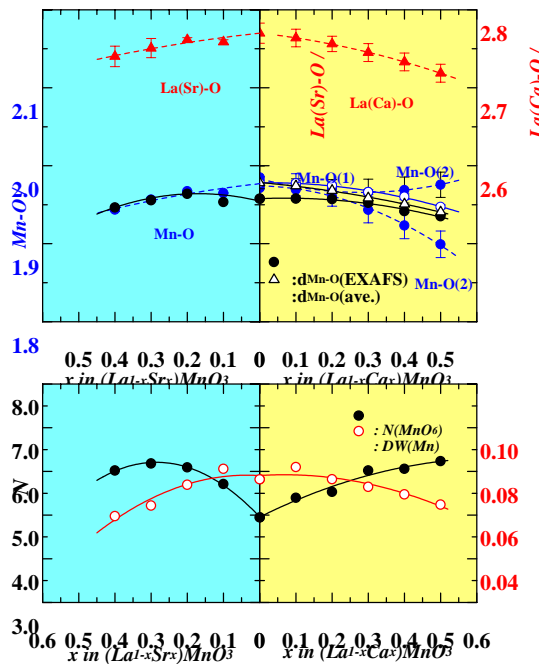
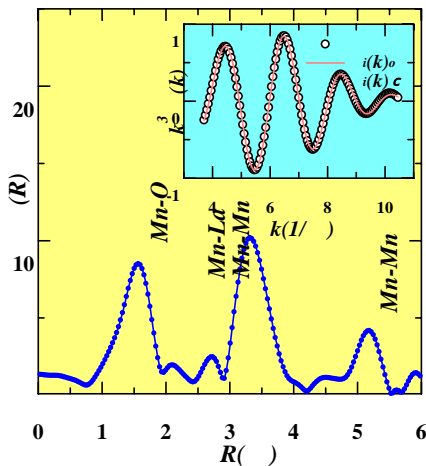


図. X線吸収端エネルギーの組成変化

## 透過法XASの解析結果(EXAFS)

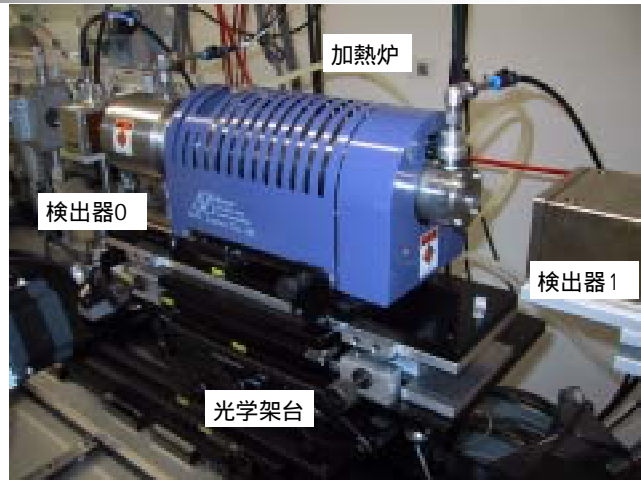
- EXAFS解析結果の一例
- Mn-Oの原子間距離をX線回折によるリートベルト解析と、EXAFS解析と比較



## 高温ガス雰囲気下でのXAS測定

### 測定条件

- 試料: (La,Sr(Ca))MnO<sub>3</sub>
- 測定法: 透過法
- 吸収端: La-K (38.9keV)  
Sr-K (16.1keV)  
Mn-K (6.5keV)
- 温度: 室温 ~ 700
- 雰囲気: 大気 ~ 不活性ガス

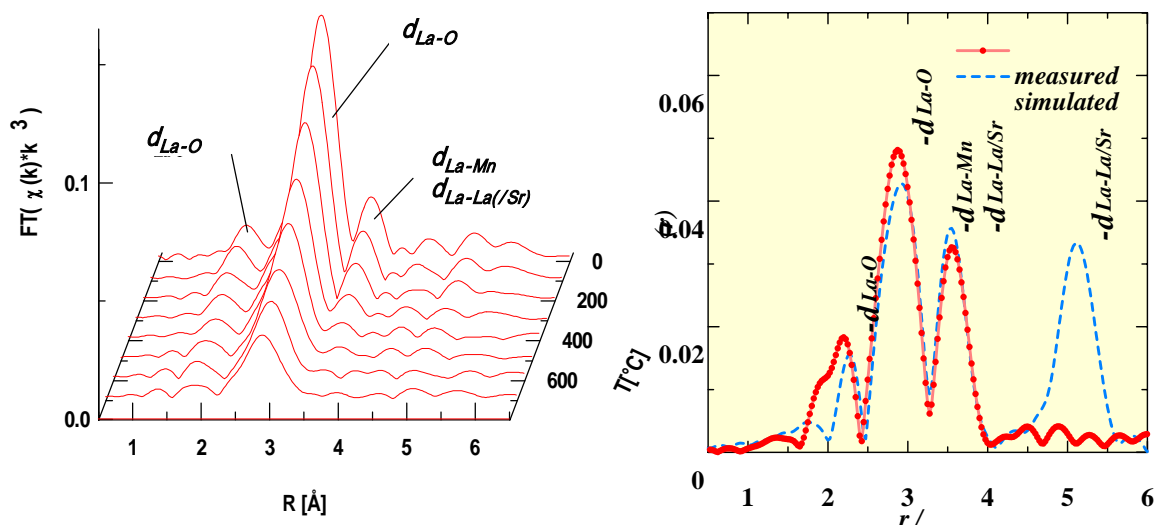


### 主な仕様

- ・閉鎖式管状電気炉(水冷)
- ・X線透過窓(ガト、石英)
- ・加圧式試料ホルダ
- ・外部出入口端子
- ・温度範囲: 室温 ~ 1500
- ・雰囲気: Po<sub>2</sub>=10<sup>-6</sup> ~ 1atm  
不活性ガス、真空
- ・雰囲気制御器、酸素センサ
- ・設置架台、真空バス 他

## 高温条件下のEXAFS解析結果

- (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub>材料中のLaの局所構造の解析
- 構造解析結果に基づいたシュミレーション結果との比較





## まとめと 今後の予定

---

- **S O F C 構成材料の機能性解明**
  - **高エネルギー領域でのXAS測定解析**
    - 空気極:  $\text{LaMnO}_3$ 系、
    - セパレータ材料:  $\text{LaCrO}_3$ 系
    - 分離膜:  $\text{LaCoO}_3$ - $\text{LaFeO}_3$ 系
  - **高温雰囲気領域でのXAS測定解析**
    - $\text{LaMnO}_3$ 系酸化物のLa-K, Sr-K, Mn-K吸収端測定
    - 局所構造と諸特性との相関関係、材料創製・評価手法の検討
  
- **その他、予備検討実験**
  - 極微量元素の分析技術(蛍光X線、XAFSなど)
  - 表面状態の分析技術(特殊なXAFS測定)
  - X線イメージング測定技術(マイクロ-m、透過)
  - 新規測定・評価手法 等

(blank)

