

10. 電中研における放射光を活用した材料評価技術の開発

(財)電力中央研究所 山本 融

tohru-y@criepi.denken.or.jp

電中研では放射光の特徴を活かしたサンビームの分析装置群を、エネルギー・環境関連材料や電力用半導体材料の特性評価、機能性材料の創生など、当所の推進している様々な基礎・基盤研究分野において共同利用している。

高温酸化物形燃料電池(SOFC)に関する研究では、X線吸収端分析(XAFS)やX線回折法による構造解析を実施した。その結果、電極材料の高温での安定性、熱膨張率や電気伝導度などの材料特性に深く関連する結合状態や結晶構造の変化が明らかになり、電池材料の特性評価や材料開発に関する今後の研究指針となっている。また、次世代の高電圧パワー半導体素子の研究においては、SiC単結晶基板上に形成した酸化膜のX線反射率測定を実施している。解析の結果、ナノレベルの酸化薄膜の膜厚・密度などの薄膜性状やSiC/SiO₂界面構造に関する情報が明らかになり、SiC-MOSFETの界面特性の制御・高品位化技術などのプロセスの開発への適用が期待されている。

火力発電プラント用の脱硫剤や燃焼触媒に関する研究では、XAFS法を適用した反応過程での生成物の特定や反応機構の解明を行った。また、石炭燃焼灰の分析では、BL16XUの高輝度挿入光源と蛍光X線分析装置を組み合わせることで、極微量に含まれる金属成分の検出が可能となり、図に示すように燃焼灰中に存在する化学形態の特定や、石炭火力発電プラント内における挙動解明技術としての可能性を見いだした。

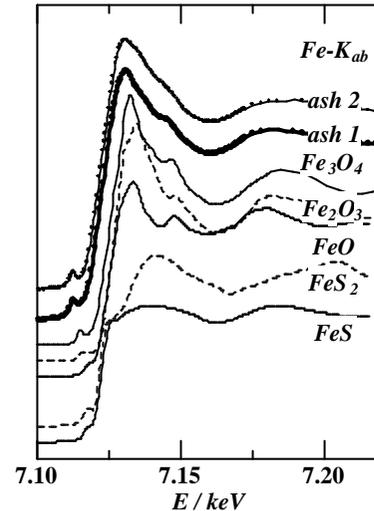
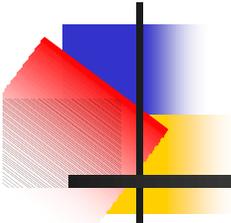
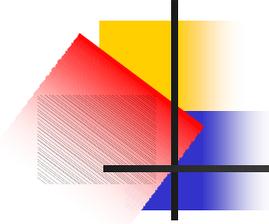


図.石炭燃焼灰中に含まれる微量なFe成分のX線吸収端構造



電中研における放射光を活用した 材料評価技術の開発

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



当所における放射光適用研究

■ 燃料電池発電分野

- 固体酸化物形燃料電池(SOFC)の研究
- 溶融炭酸塩形燃料電池(MCFC)のガス精製技術の研究

■ 先端材料開発分野

- SiCパワー半導体材料の研究
- ナノ材料創製研究

■ 火力発電技術分野

- 石炭含有成分の挙動解明研究
- 各種触媒材料の研究開発

燃料電池発電分野での適用

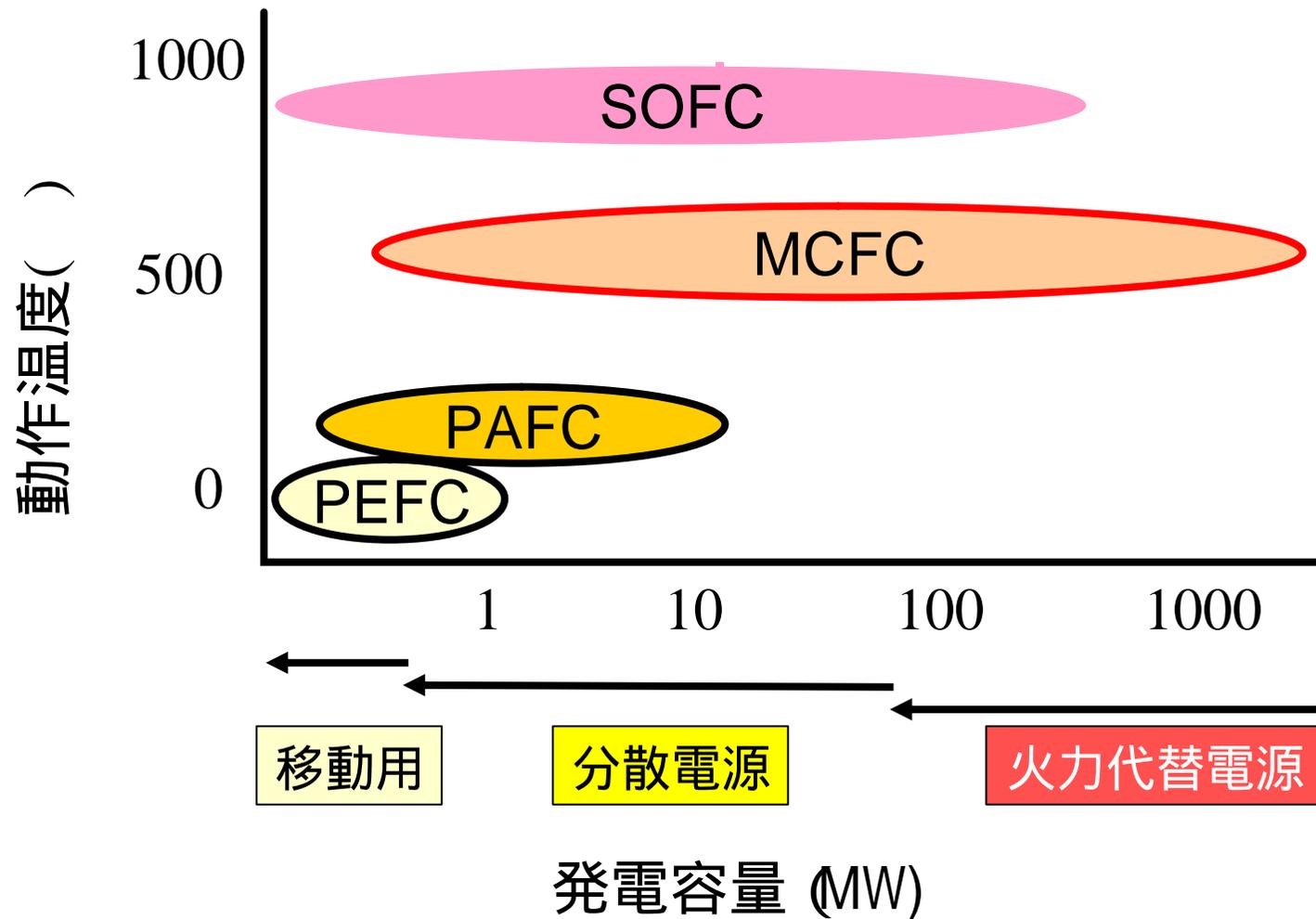
－ 燃料電池の種類 －

高温形燃料電池

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

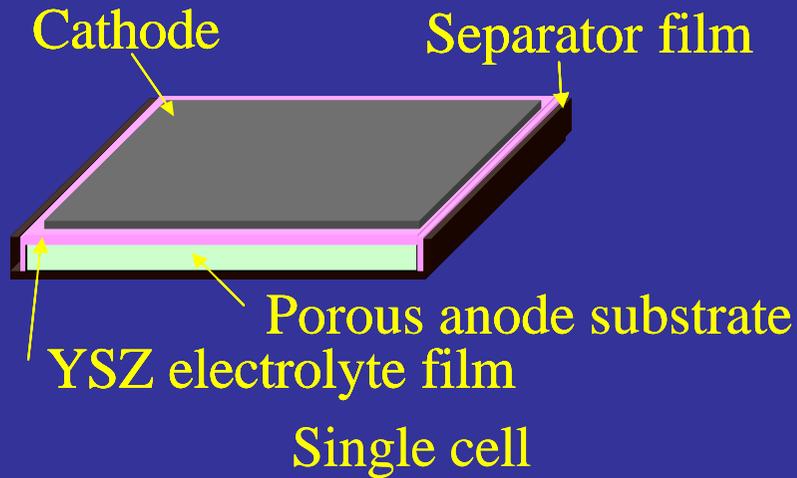
燃料電池発電分野での適用

— 燃料電池の種類 —



燃料電池発電分野での適用

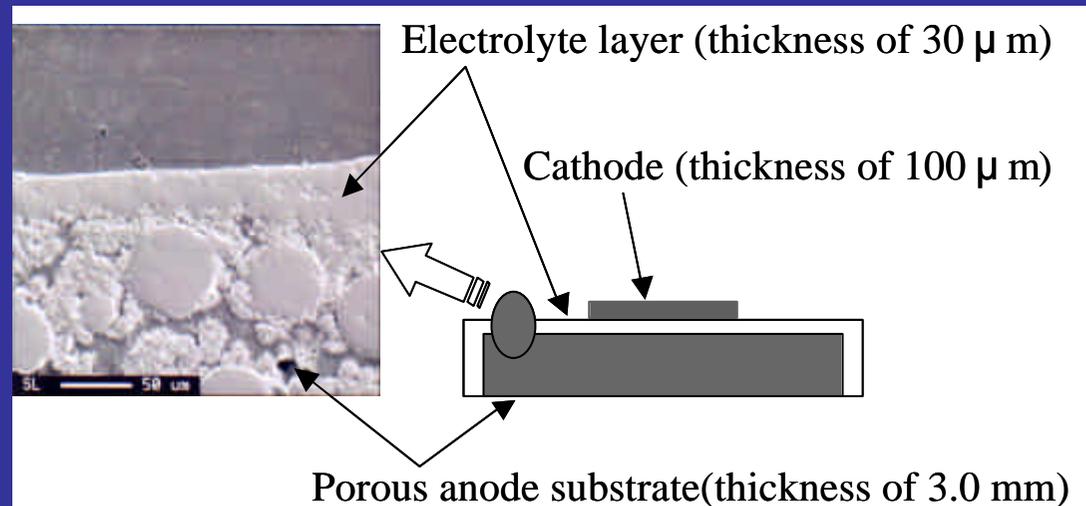
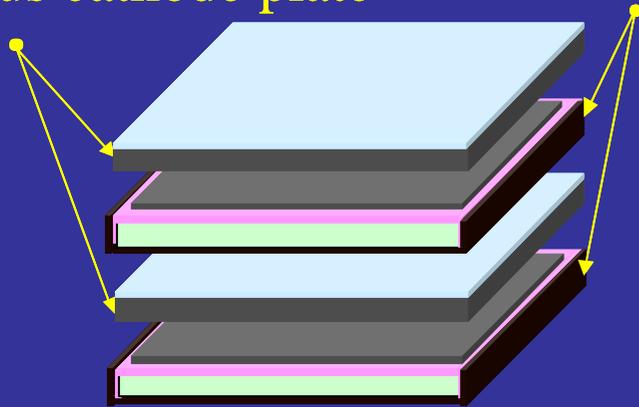
- SOFC の研究 -



A single cell for basic test
(Active area ; 3.1 cm²)

Porous cathode plate

Single cell



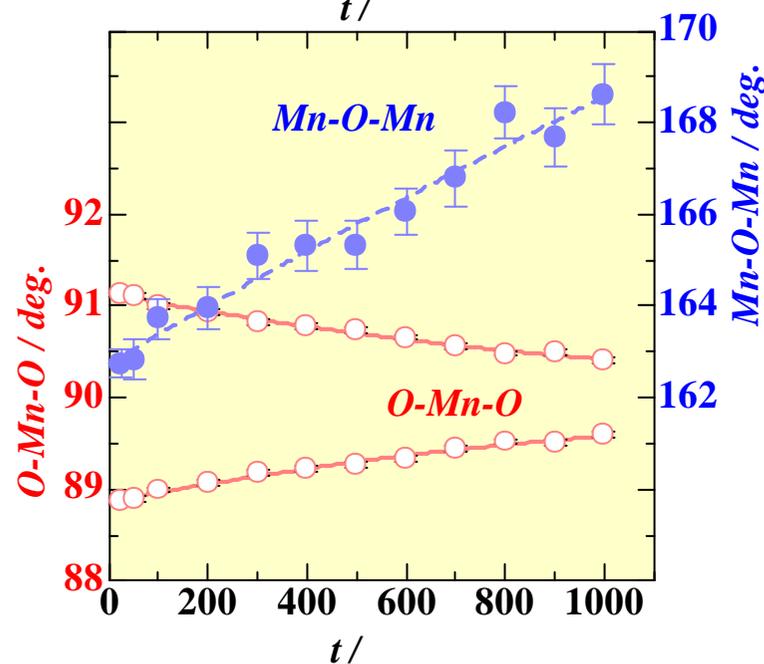
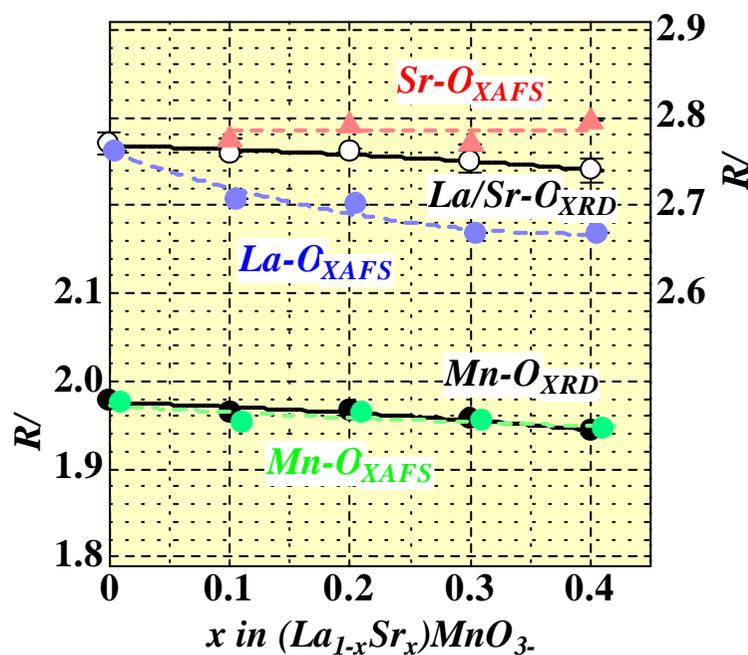
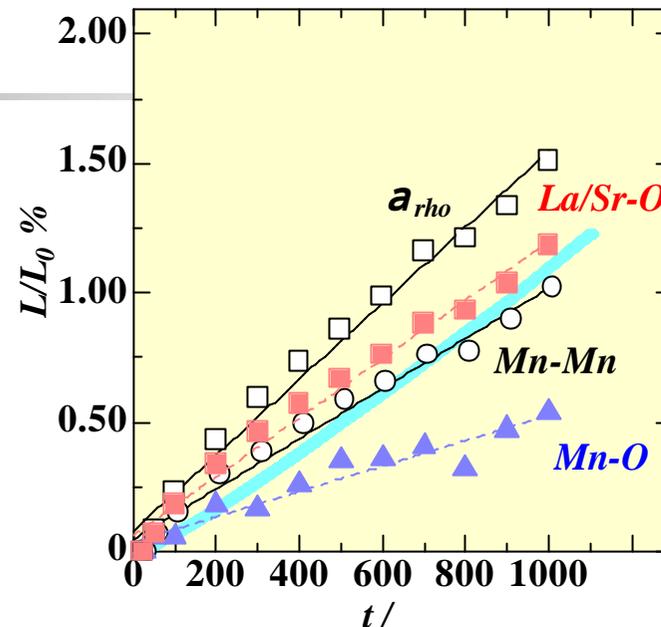
燃料電池発電分野での適用

- SOFC の研究 -

SOFC空気極材料の構造解析結果。

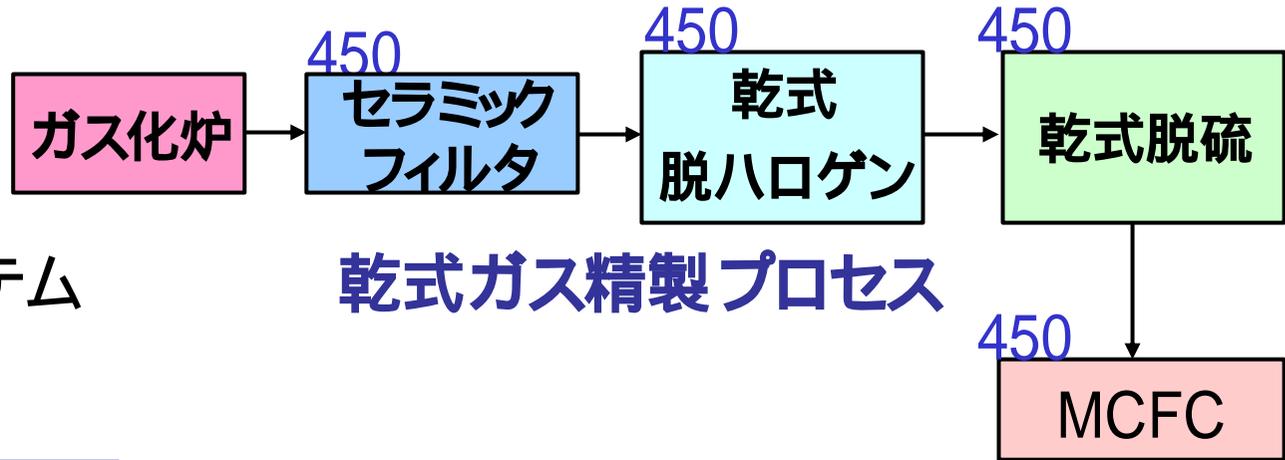
(La,Sr)MnO₃系空気極材料)

原子間距離の組成依存性 (下) 温度依存性 (右上)と 結合角度の温度依存性 (右下)。



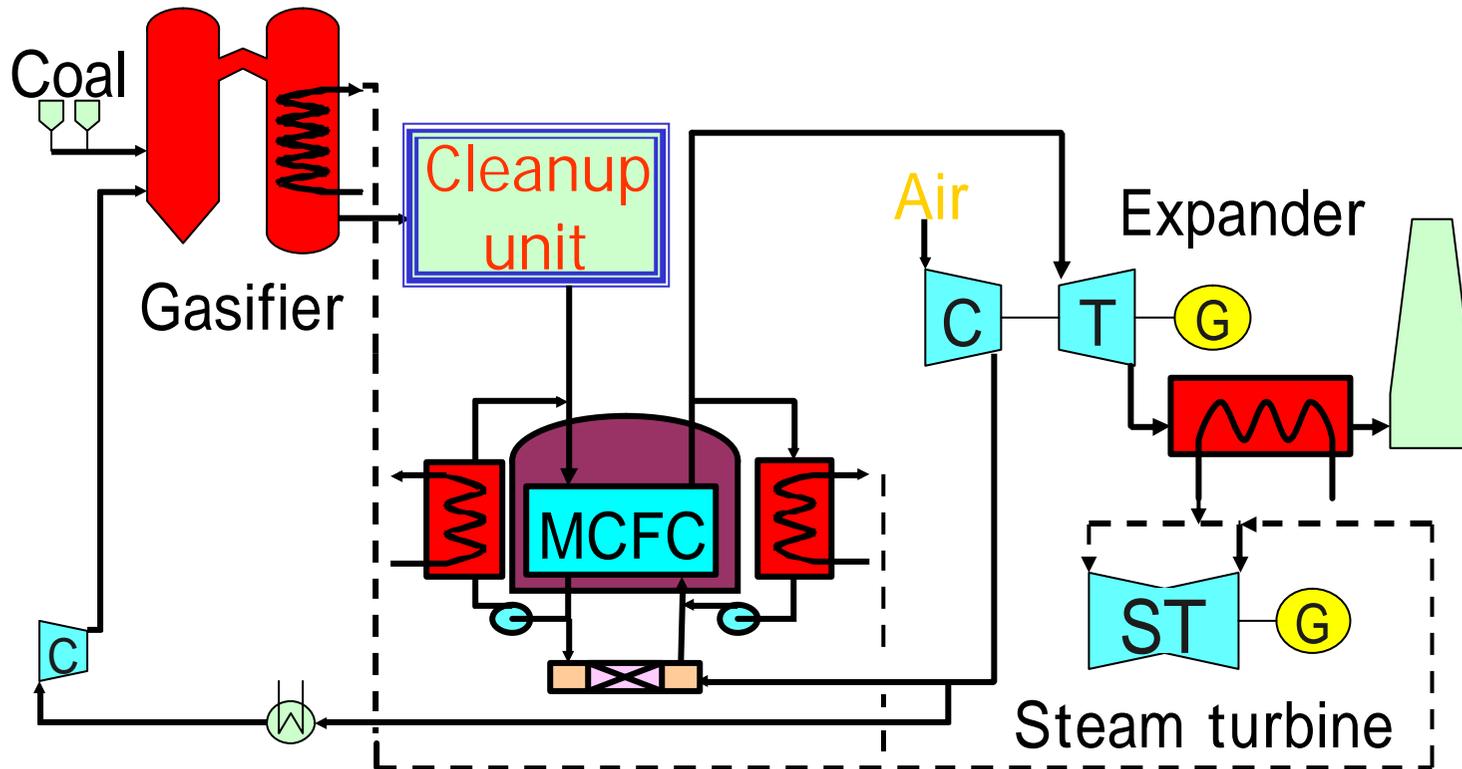
燃料電池発電分野での適用

— MCFCのガス精製技術の研究 —



IG-MCFC発電システム

乾式ガス精製プロセス

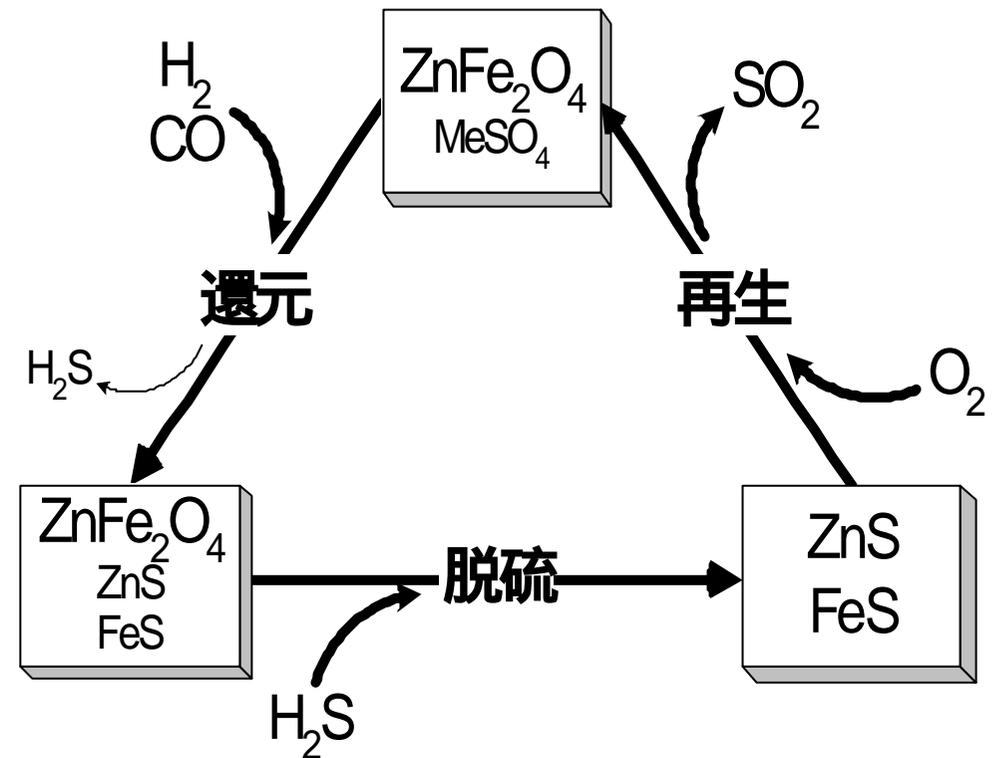


燃料電池発電分野での適用

— MCFCのガス精製技術の研究 —

乾式脱硫剤の技術

- IG-MCFC発電システムの実現に向け、石炭ガスに含まれる硫黄化合物を低濃度まで効率よく除去する乾式脱硫剤の研究を実施。
- 亜鉛フェライト(ZnFe_2O_4)が低濃度まで除去する脱硫物質として有望。
- より高性能な脱硫剤の開発には、脱硫時の反応メカニズムの解明が必要。
- 硫黄化合物を低濃度まで除去する反応メカニズムの解明に向け、SPring-8により物質構解析を実施



亜鉛フェライト脱硫剤の反応サイクル

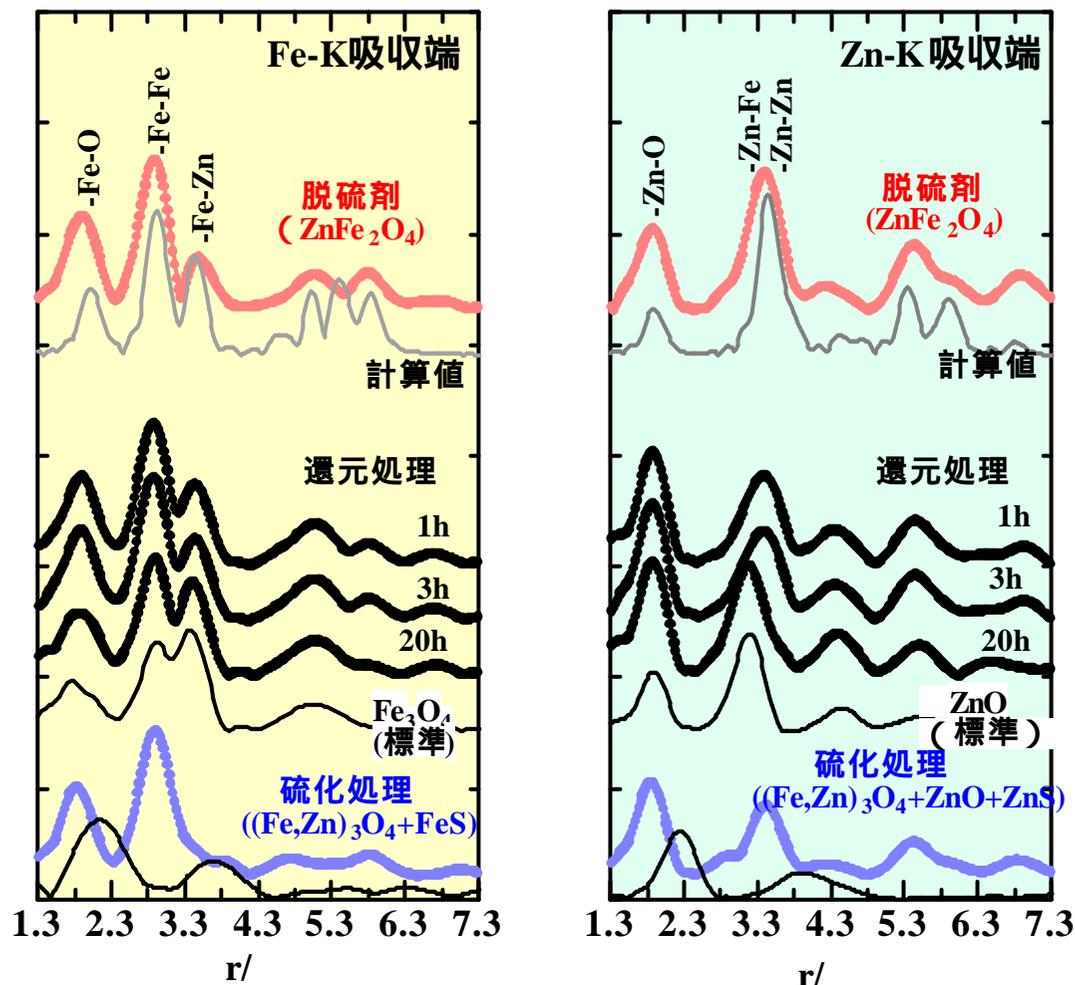
燃料電池発電分野での適用

— MCFCのガス精製技術の研究 —

亜鉛フェライト系脱硫剤の研究



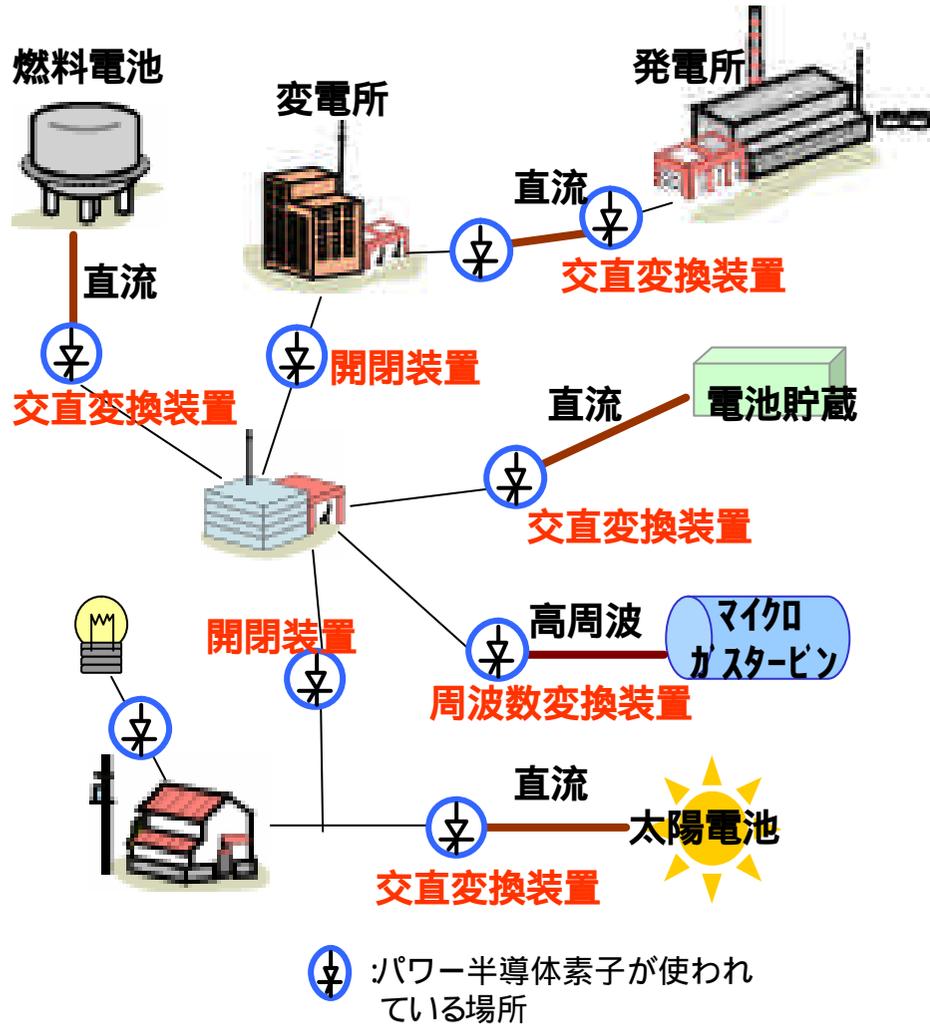
亜鉛フェライト(ZnFe_2O_4) 吸収剤



透過法XAFS法により実施した亜鉛フェライト系脱硫剤の形態分析結果(BL16B2)。

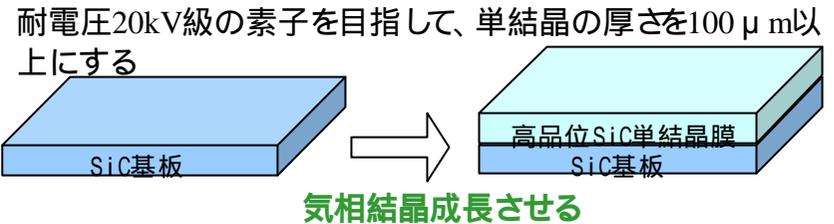
先端材料開発分野での適用

— SiCパワー半導体研究 —

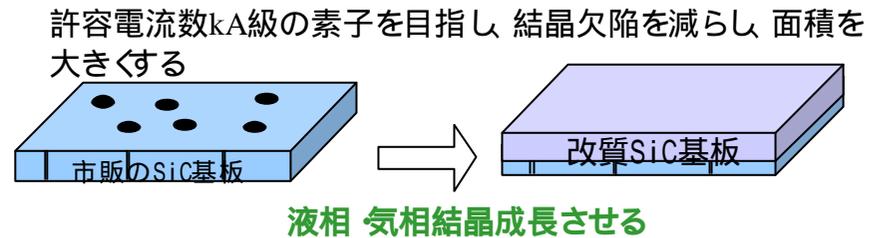


パワー半導体素子の適応例

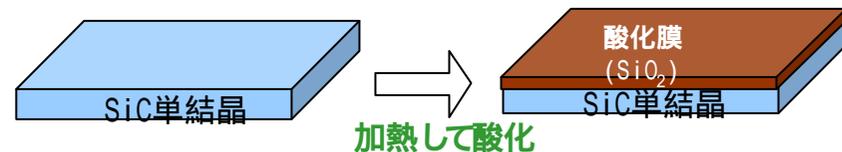
高電圧化に向けた厚膜化の研究



大電流化に向けた結晶欠陥技術・結晶評価技術の研究

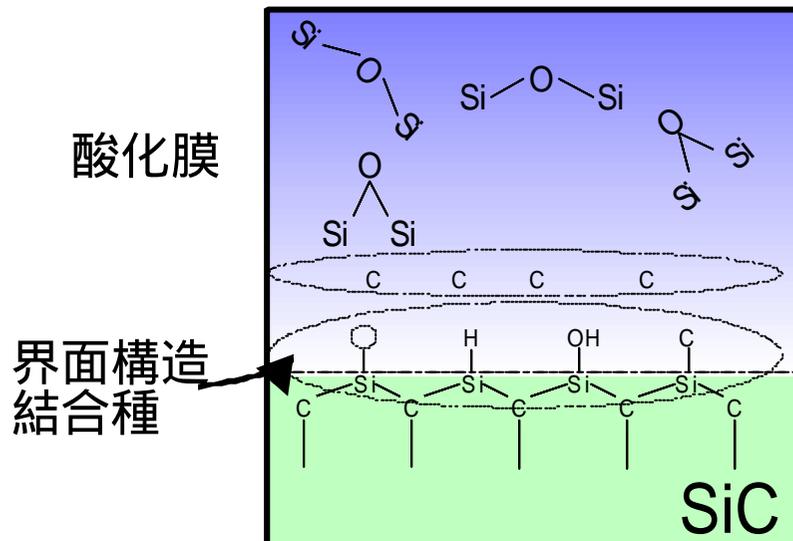


高性能化に向けた界面制御技術の研究

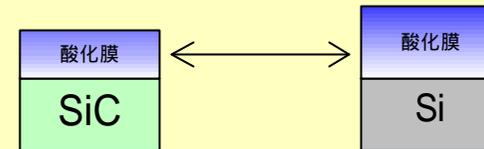


先端材料開発分野での適用

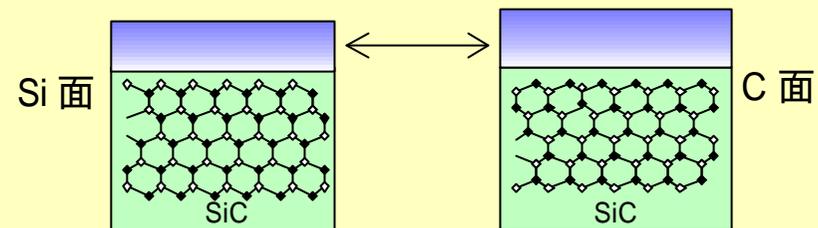
— SiCパワー半導体研究 —



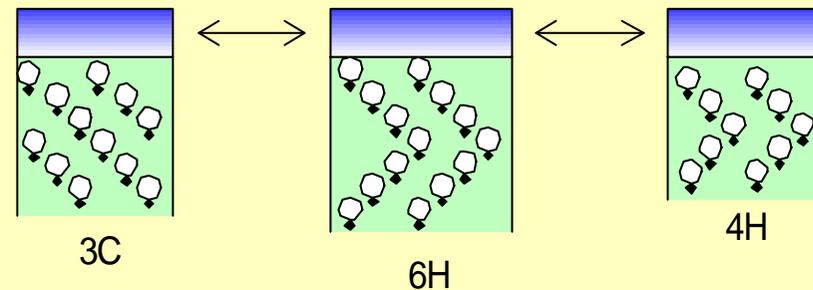
酸化膜/SiCと酸化膜/Si



面方位依存性



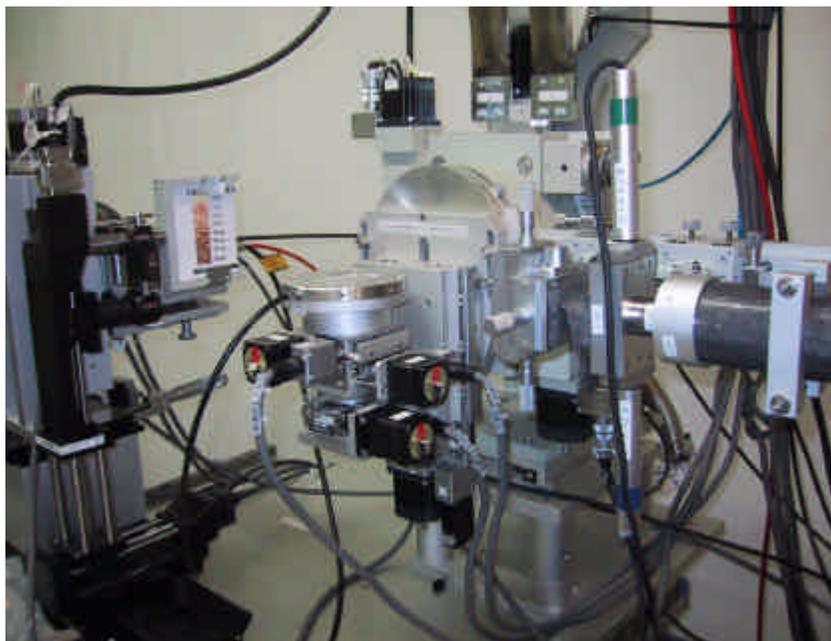
多形 (6H ,4H ,3C) による差



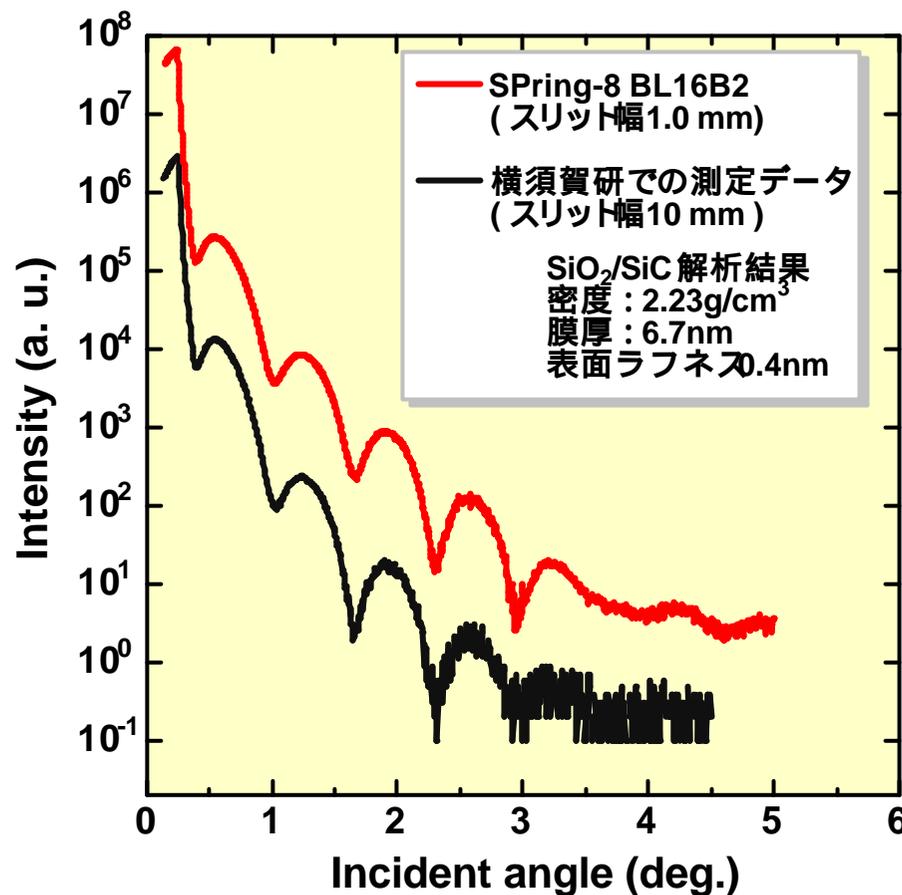
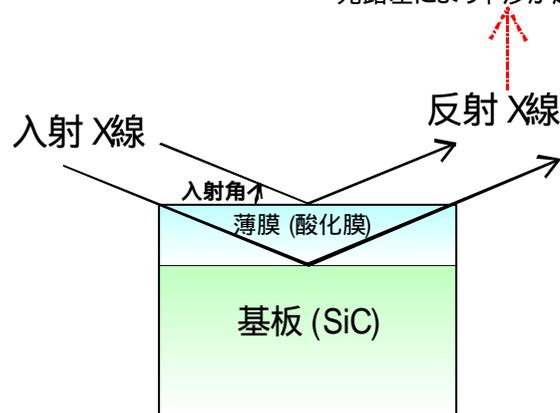
酸化レート,電気的特性に差がある.

先端材料開発分野での適用

— SiCパワー半導体研究 —



X線が薄膜内を通過するため、
光路差により干渉が起こる

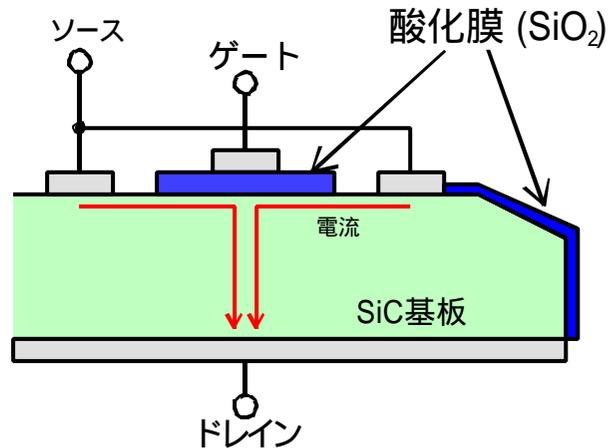


X線反射率スペクトル測定結果

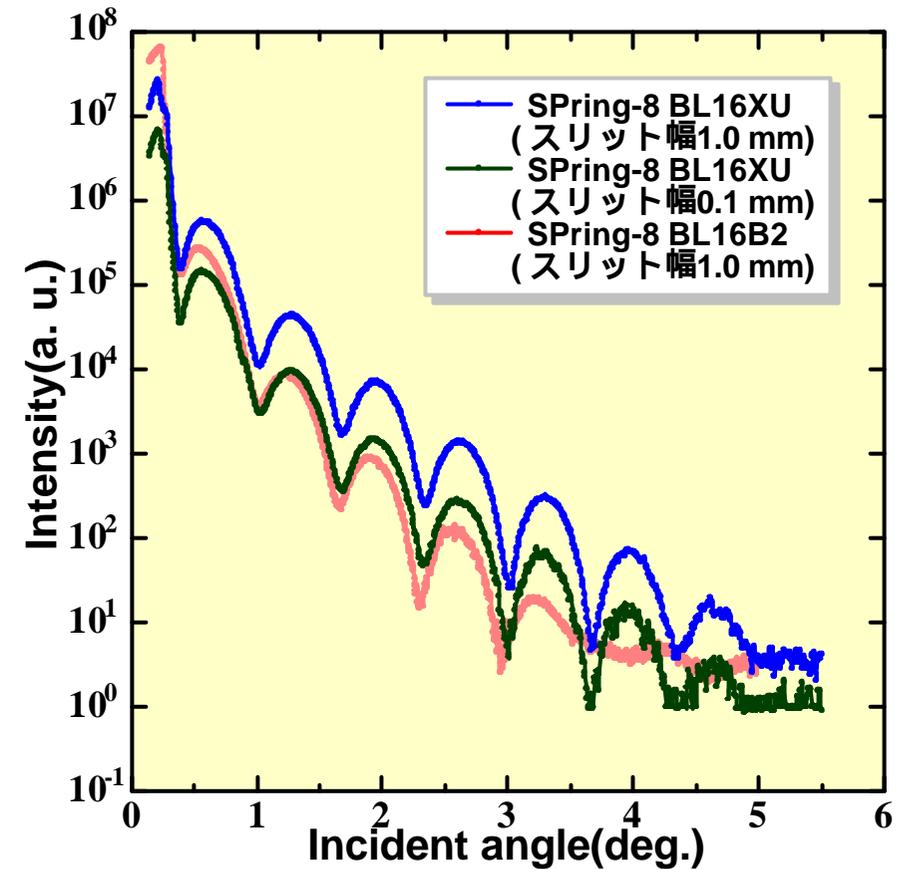
- (a) SPring-8 BL16B2で測定
- (b) 市販装置で測定

先端材料開発分野での適用

— SiCパワー半導体研究 —



SiC素子の模式図



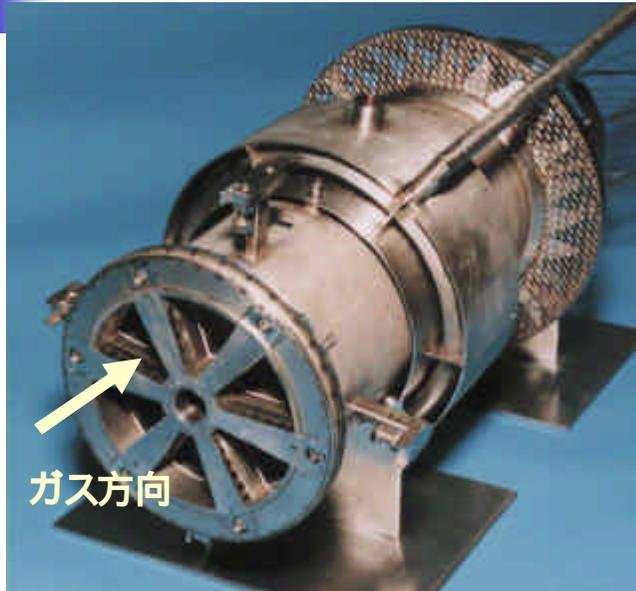
X線反射率スペクトル測定結果

(a) SPring-8 BL16B2にて測定

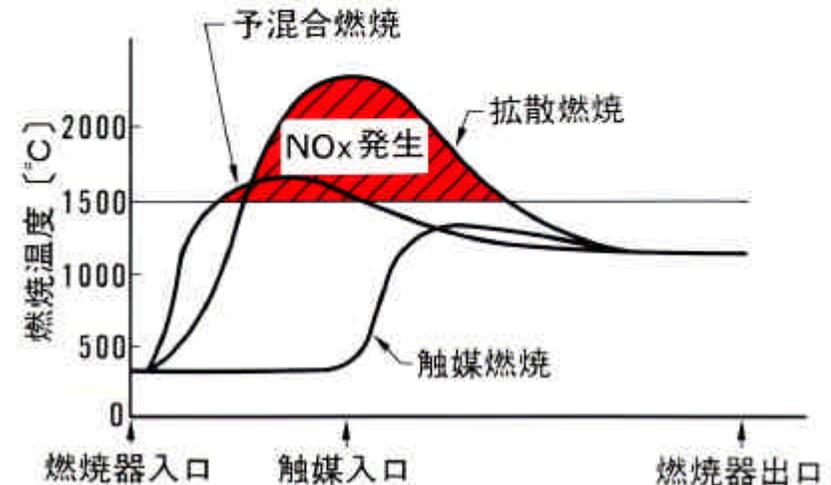
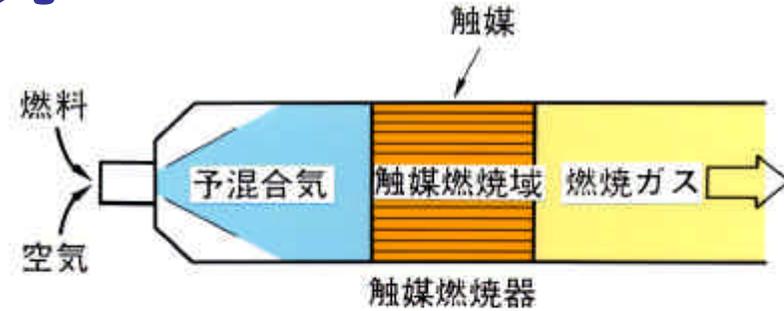
(b) BL16XUにて測定

火力発電技術分野での適用

— 触媒燃焼器開発研究 —

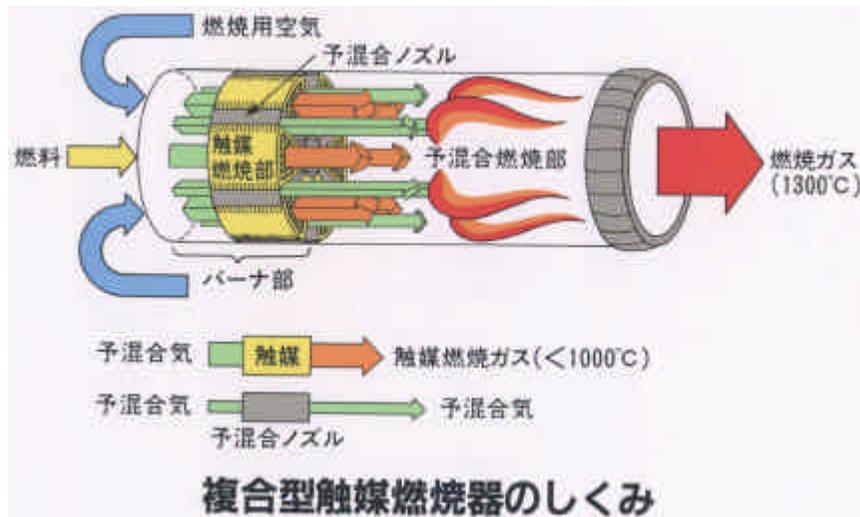


LNG用低NO_x触媒燃焼器



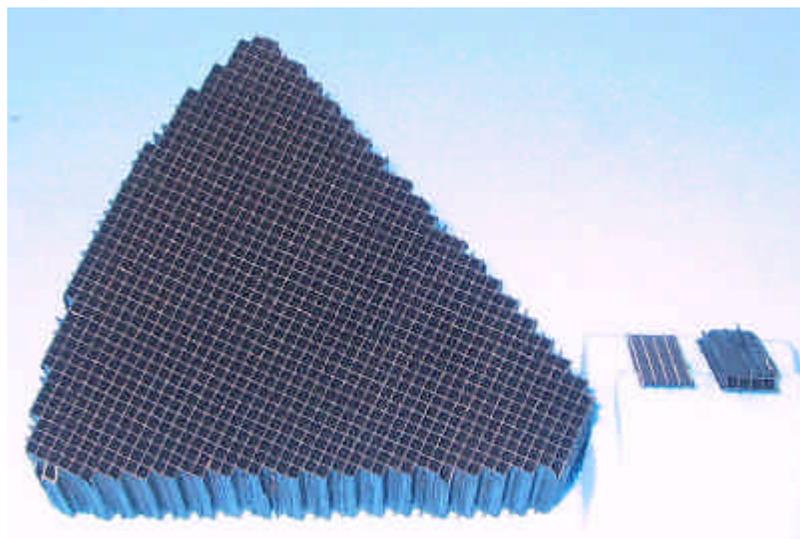
触媒燃焼の特徴

- 低温での着火 (燃焼開始)が可能
- 低濃度の燃料の燃焼が可能
- 低発熱量ガスの完全燃焼が可能
- 燃焼安定性が高い
- 遠赤外線の放射率が高い
- サーマルNO_xをほとんど発生しない



火力発電技術分野での適用

— 触媒燃焼器開発研究 —



触媒 : Pd系担持触媒

反応活性 **PdO** > Pd

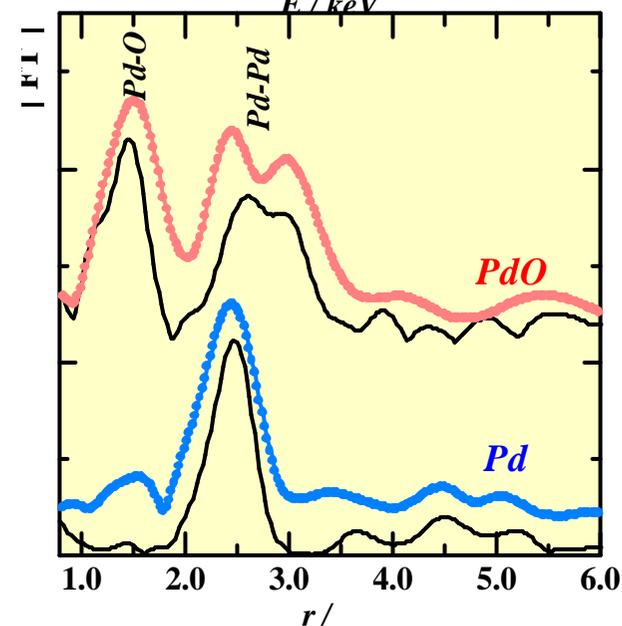
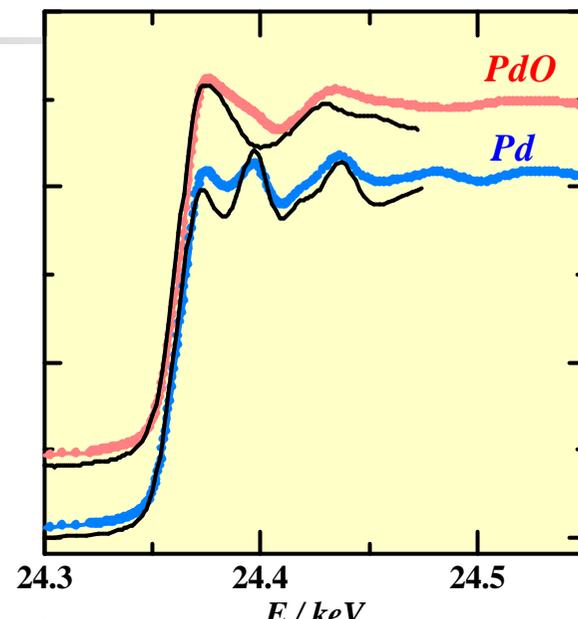
温度上昇に伴い、酸化還元サイクルが発生 (**PdO Pd**)

自己振動現象 (温度振幅)

- ・上限温度が1000 を超えると熱劣化の要因となる。
- ・運転制御が困難 (逆火や触媒損傷)。

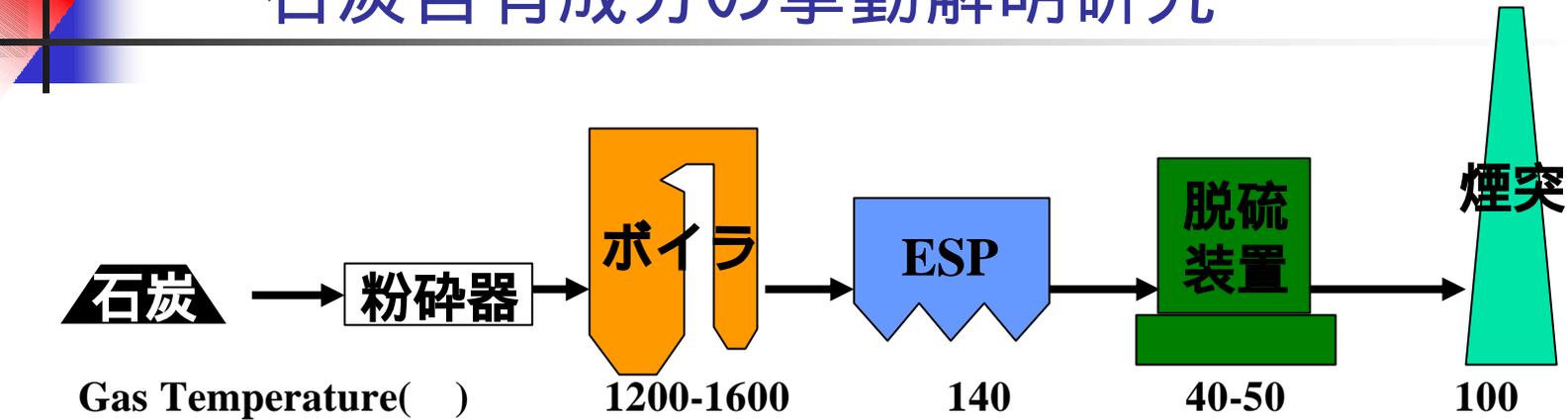
○ **高温下においても高活性なPdOを保持することが重要**
XAFSによるPd O, Pd Pdの挙動把握

反応機構および劣化要因などに関する情報が得られ、
 触媒の開発および改良に反映できる。



火力発電技術分野での適用

— 石炭含有成分の挙動解明研究 —



Group	Trace Elements	Removal ratios of trace elements (%)	Boiler	ESP	Desulfurization Device	Chimney
Group	Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Si	3.9	95.1	0.9	0.10	
Group	As, B, Be, Cd, Cu, Mo, Pd, Sb, Sc, Zn, V	1.7	96.8	1.4	0.07	
Group	Hg	0.1	33.3	36.0	30.6	
	F	0.1	0.6	58.0	41.3	
	Cl	0.1	0.2	95.1	4.6	

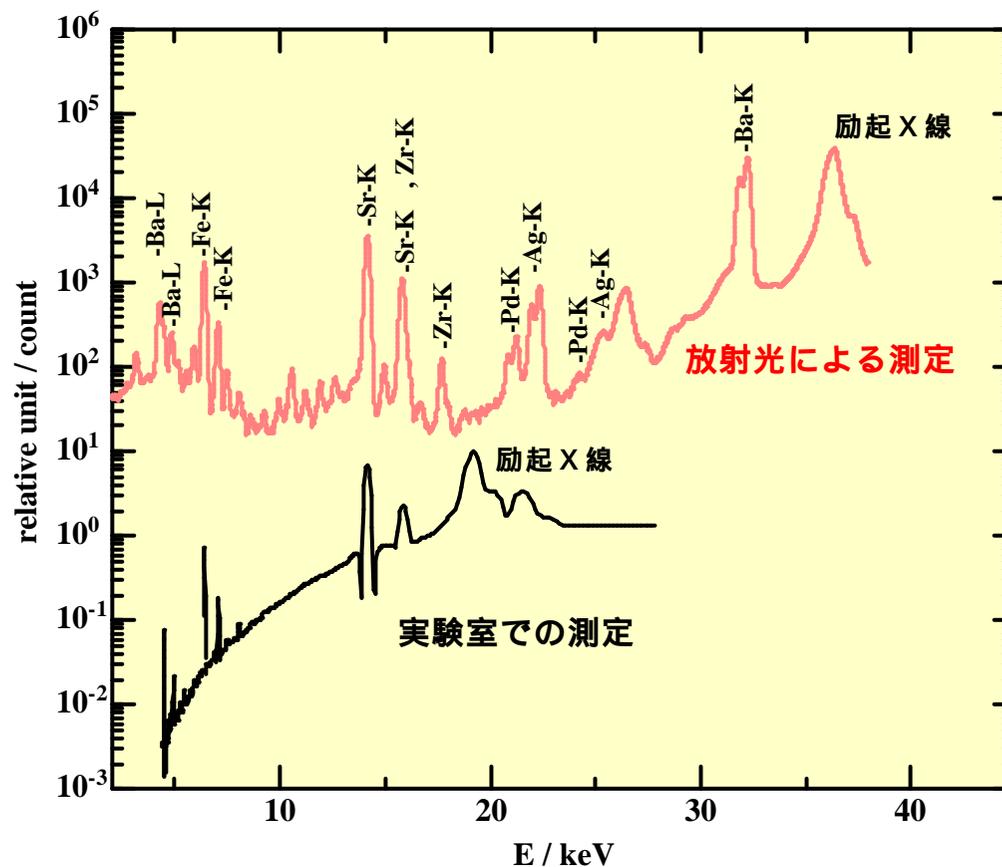
火力発電技術分野での適用

— 石炭含有成分の挙動解明研究 —



石炭の蛍光X線スペクトル測定結果

測定に使用した石炭試料(上)、Spring-8 BL16B2での蛍光X線測定結果(右)。



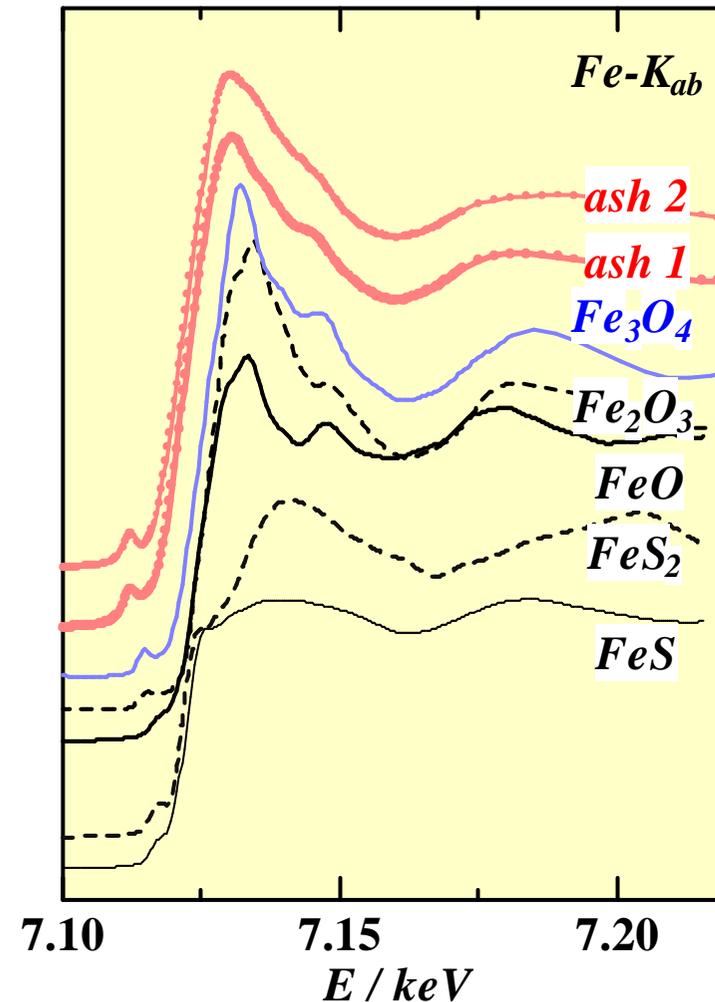
火力発電技術分野での適用

CRIEPI

— 石炭含有成分の挙動解明研究 —

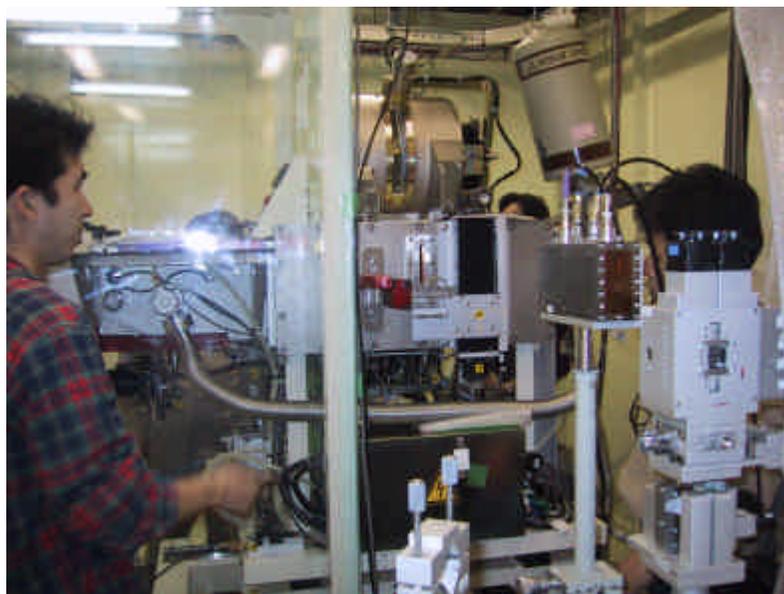


石炭灰中の鉄成分の化学形態
分析結果の一例
測定はBL16B2において、透過法に
よりおこなった。



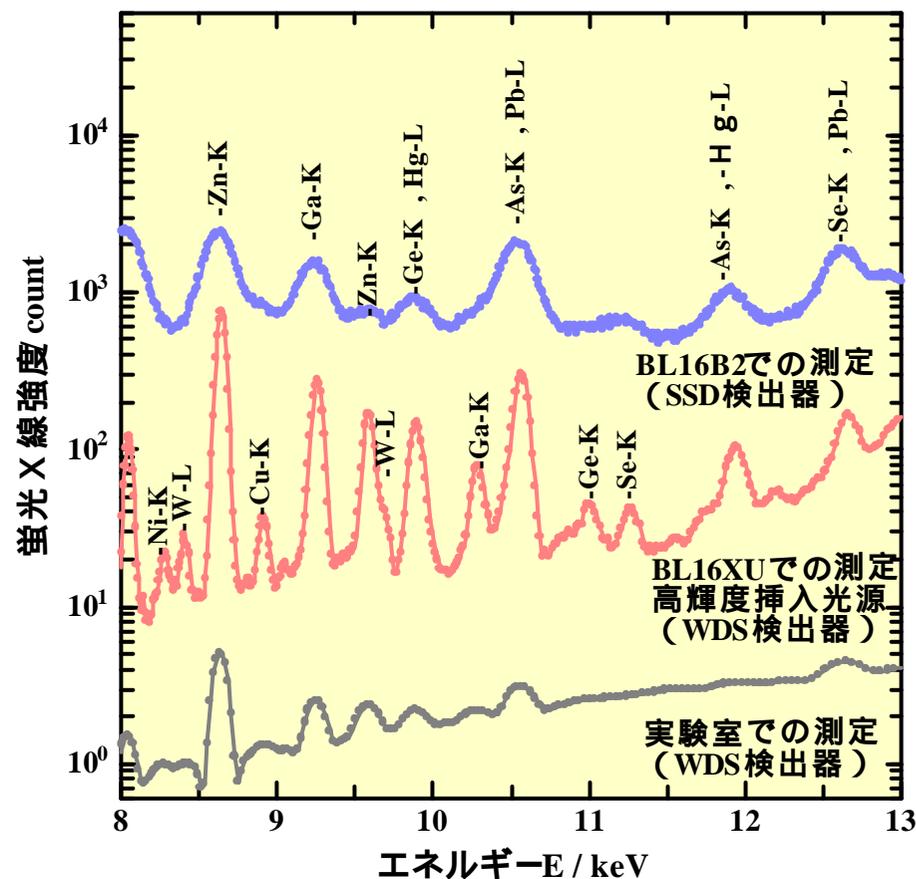
火力発電技術分野での適用

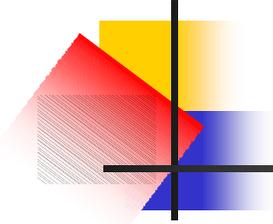
— 石炭含有成分の挙動解明研究 —



石炭灰の蛍光X線スペクトル測定結果

測定は、BL16B2のSSD検出器ならびに、BL16XUの蛍光X線分析装置においておこなった。





まとめ

- SOFC、MCFCなどの高温型燃料電池に関する研究では、電極材料の結晶構造や、燃料ガス中に含まれる有害成分吸収剤の化学形態の評価が可能となり、今後の材料開発、機構解明、システム評価などへの応用が期待できる。
- SiCパワー半導体材料に関する要素研究では、SiC単結晶基板、ならびに表層酸化膜・界面の性状の評価が可能となり、SiC単結晶基板、界面制御技術の評価などの先端材料開発に適用できる。
- 石炭・燃焼灰中に含まれる微量な含有成分の検出や、触媒材料の化学形態の評価が可能となり、触媒材料の機能解明、火力プラント内部での石炭含有成分の挙動解明研究への応用が期待できる。