

# 電気化学インピーダンス法による活性微粒子分散型燃料極の性能評価

環境材料科学研究室 00382583 千葉 浩一

指導教官 佐藤 一則

## 1. はじめに

固体酸化燃料電池(SOFC)は、燃料のもつ化学エネルギーを電気エネルギーへ直接変換できる発電方式である。燃料電池の中でもSOFCは、最も高い発電効率を有すると同時に有害ガス排出がないため、将来のオンサイト発電あるいは分散型発電として注目されている。

本研究では、燃料電池の電解質/電極系の評価法の一つとして交流インピーダンス法に着目した。交流インピーダンス法は、電極内部での電荷移動現象、電解質内部での電荷移動現象に関するインピーダンスを求めることができ、SOFCにおいて最も重要な電極反応性の評価に適した測定法である。周波数応答分析器(FRA; Frequency Response Analyzer)を用いて、電極・電解質界面における電荷移行を明らかにする、低周波数領域の交流インピーダンス測定法の確立を目的とした。

本研究室では、これまで複合遷移金属酸化物粒子を多孔質金属基質に分散した複合型電極を用いて、メタン直接利用 SOFC のアノード反応活性化効果を検討してきた。本研究では、さらに反応活性を高めるために PdCoO<sub>2</sub> 粒子に注目し新しい微粒子化合成法を試みた。合成した PdCoO<sub>2</sub> 微粒子の多孔質基質電極への分散により電解質/ガス/電極の三相界面が増加する。これによりもたらされるアノード酸化反応活性化効果を、FRA を用いた交流インピーダンス測定法により検討した。このために、酸化セリウムを電解質として SOFC を構成し、発生起電力、放電電流密度、および交流インピーダンス測定をそれぞれ行った。これらの測定結果を比較検討することによって、メタンのアノード酸化反応活性化効果について考察した。

## 2. 実験方法

(1)交流インピーダンス測定システムの設計  
FRA、ポテンシostat、パーソナルコンピュータ、測定用セルを図1に示すように構成し、さらに、データ取込みと設定周波数制御を行うために必要な BASIC プログラムを作成することにより、交流インピーダンス測定システムを確立した。FRAにより、セル電極間に微小電圧(10mV)を印加し、流れる電流の大きさや位相を測定することにより、セルの各抵抗を求めることができる。インピーダンス測定原理を図2に示す。

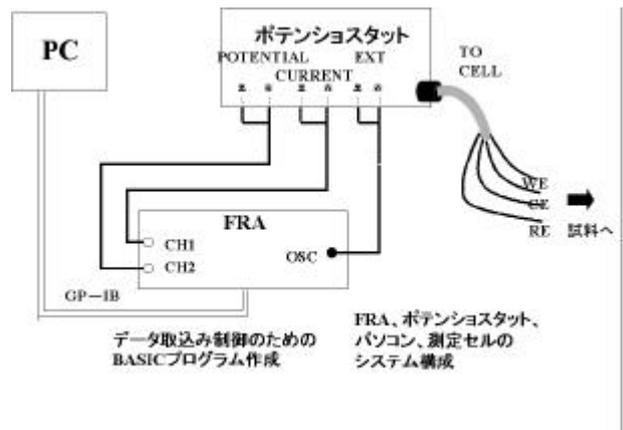


図1 インピーダンス測定システム概略図

## 燃料極反応

電解質/ガス/電極、三相界面で進行

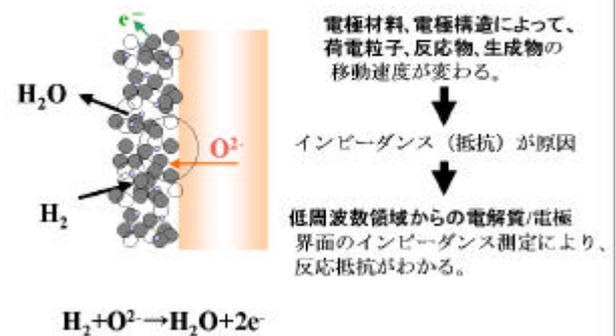


図2 インピーダンス測定原理

図 3 にインピーダンス測定における測定セルのコール・コールプロットを示す。図 3 において、インピーダンス軌跡の高周波数側と実軸との交点(図中左側)は電解質抵抗を表し、低周波数側と実軸との交点は電解質/電極系抵抗(図中右側)を表す。従って、このインピーダンス軌跡の直径が電解質と電極間の反応抵抗となる。

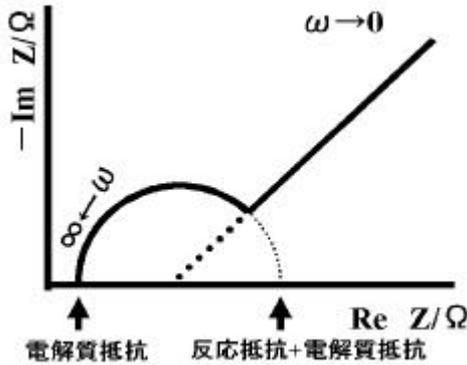


図 3 測定セルのコール・コールプロット

(2) PdCoO<sub>2</sub> 微粒子の作製

コバルト( )2.4-ペンタジオネートおよび、パラジウム( )2.4-ペンタジオネートをフェノールに溶解させ、アンモニア水を用いて pH を調整した。その後、70 °C においてエキシマレーザー (ArF, λ=193nm) を照射、加水分解法により目的生成物前駆体を得た。析出試料に対して熱処理を行い目的生成物である PdCoO<sub>2</sub> 微粒子を得た。

(3) アノード反応活性化効果の検討

作製 PdCoO<sub>2</sub> 微粒子のアノード酸化反応活性化効果を調べるために、NiO-20 wt%SDC/SDC/SSC セル、グリセリンに PdCoO<sub>2</sub> を混合したもの Pt ペーストに PdCoO<sub>2</sub> を分散したもの Pt ペーストを NiO-20 wt%SDC/SDC/SSC のアノード表面に塗布したセルの起電力・放電電流密度、電解質/電極系インピーダンスを測定した。測定した 4 種類のセルを図 3 に示す。起電力・放電電流密度測定回路を図 4 に示す。

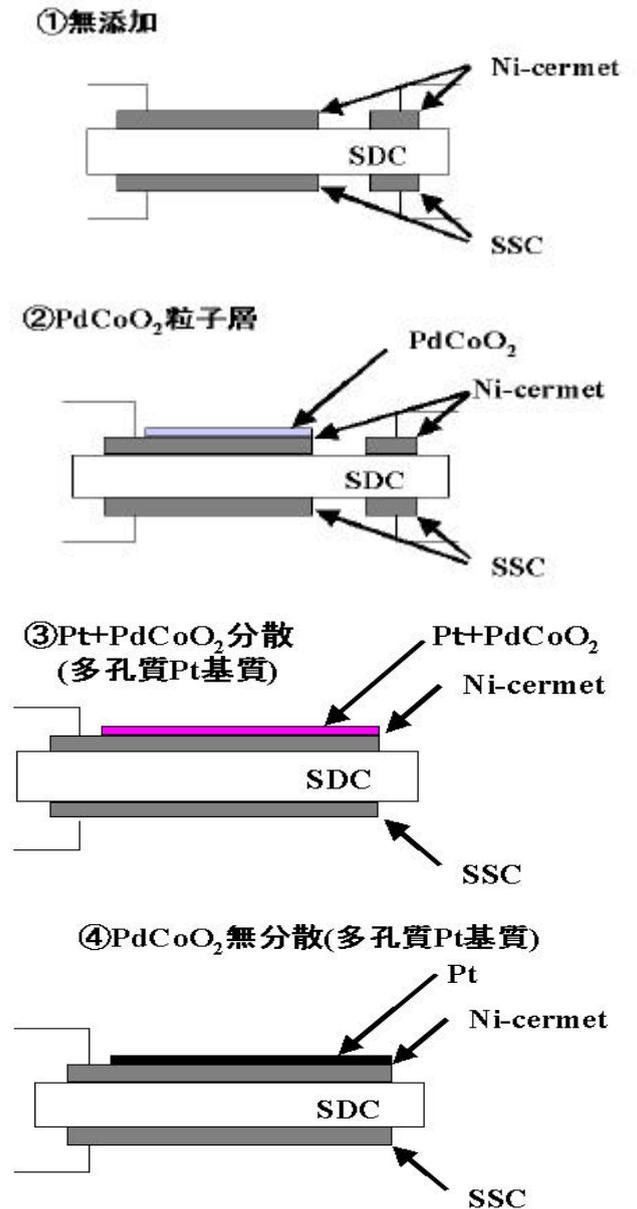


図 3 測定用セル (SDC:Samaria-Doped Ceria SSC:Samaria-Strontium Cobaltite)

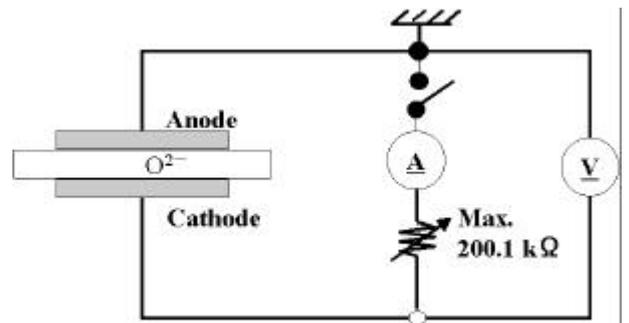


図 4 起電力・放電電流密度測定回路図

### 3. 結果

#### (1) 交流インピーダンス測定システム

NiO-20 wt%SDC/SDC/LSC、NiO-20 wt%SDC/SDC/SSC および、Au/SDC/Au セル、Au/YSZ/Au セルに対して交流インピーダンス測定を行い、その正常動作を確認した。この交流インピーダンス測定システムを用いて、燃料極・電解質系における電極反応性の評価を行った。

#### (2) PdCoO<sub>2</sub> 微粒子合成

図 5 に作製試料の組成分析結果を示す。Cu の X 線スペクトルピークは試料支持体の銅マイクログリッド、Si のピークは封入石英管の破砕粒子に、それぞれ起因する。特性 X 線の Pd 強度と Co 強度は十分に高く、O のピークも明瞭であった。さらに電子線回折パターンから PdCoO<sub>2</sub> の相生成を確認した。

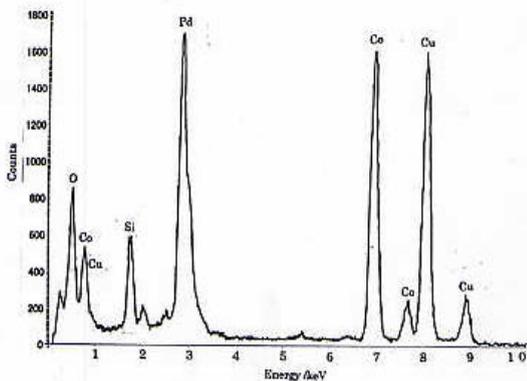


図 5 作製試料の特性 X 線スペクトル

#### (3) アノード反応活性化効果

図 6 に各セルの放電特性・電力特性を示す。図 6 より、放電特性・電力特性は Ni-cermet が最もよく、続いて、Ni-cermet+PdCoO<sub>2</sub>(表面)、Ni-cermet +Pt+PdCoO<sub>2</sub>分散(表面)、Ni-cermet+Pt(表面) の順となった。

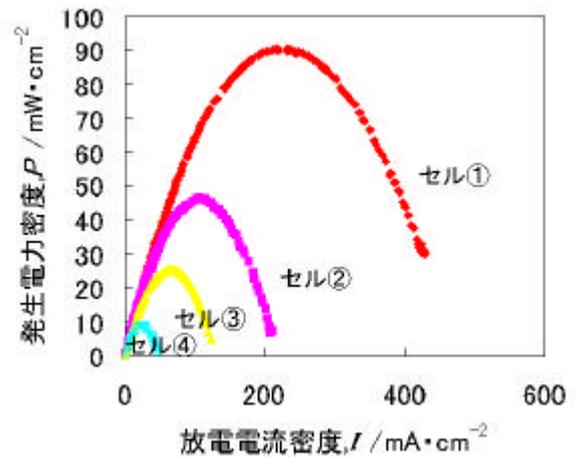
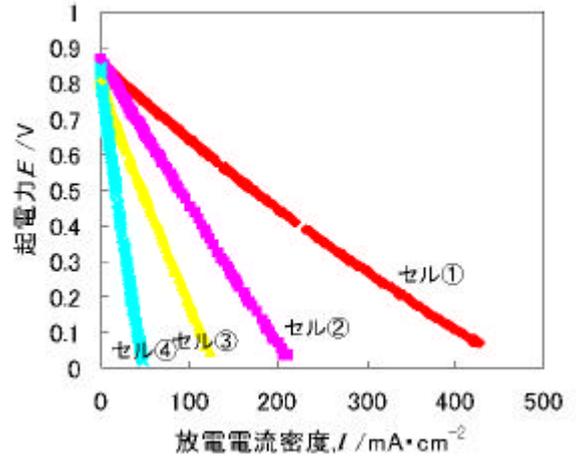


図 6 700 におけるメタン燃料での I-V 特性(上図)、I-P 特性(下図)

図 7 に Ni-cermet +Pt+PdCoO<sub>2</sub>分散(表面)と Ni-cermet+Pt(表面)の交流インピーダンス測定結果を示す。

図 7 より、Ni-cermet +Pt+PdCoO<sub>2</sub>分散(表面)の方が Ni-cermet+Pt(表面)よりも、全体のインピーダンスが低くなった。

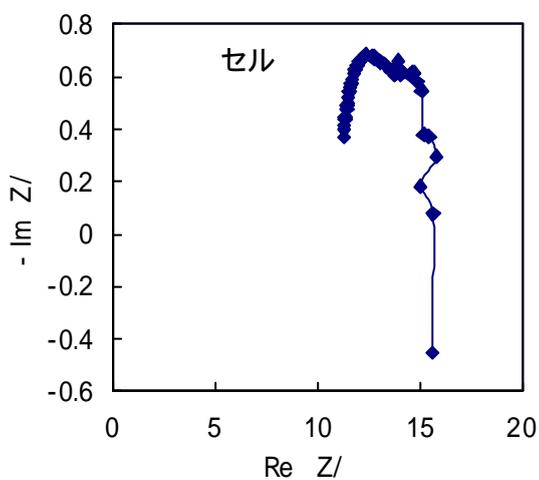
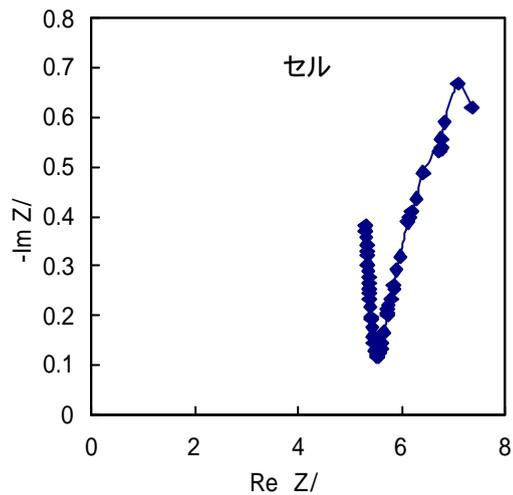


図 7 700 におけるメタン燃料でのインピーダンス特性

### 3. 考察

図 6、図 7 の結果より、Ni-cermet +Pt+PdCoO<sub>2</sub> 分散 (表面) の方が Ni-cermet+Pt(表面)よりも電池性能が向上した。PdCoO<sub>2</sub> 微粒子の分散効果を図 8 に示す。

Ni-cermet +Pt+PdCoO<sub>2</sub> 分散(表面) では PdCoO<sub>2</sub> 粒子が Pt 多孔質粒子内に均一に分散している。Pt 多孔質内において燃料ガスと生成した水蒸気による改質反応(図 8 の(2)の反応)が、PdCoO<sub>2</sub> 粒子の存在により促進され、生成水素の優先的酸化反応が燃料電池性能を向上させたと考えられる。

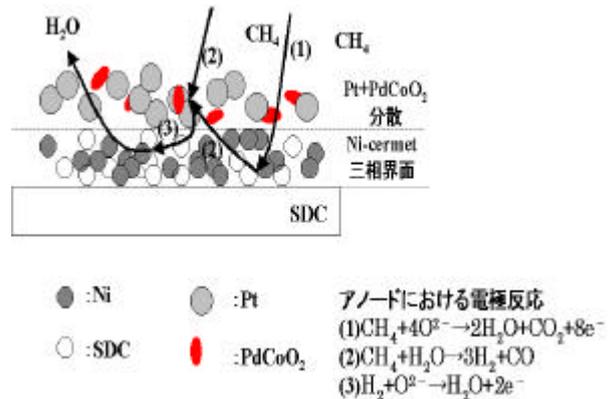


図 8 PdCoO<sub>2</sub>分散電極によるアノード酸化反応活性化効果

の PdCoO<sub>2</sub> を Ni-cermet 上に塗布したセルだと、Ni-cermet セルの電池性能を超えることはできなかった。

電池性能をさらに高めるためには、PdCoO<sub>2</sub> を Ni-cermet 内部に分散させる必要がある。PdCoO<sub>2</sub> 微粒子は 900 以上の高温において分解するため作製粒子の懸濁溶液を Ni-cermet に浸透させ、800~900 で焼結させる方法が採用できる。これにより、Ni-cermet の中に PdCoO<sub>2</sub> 微粒子が分散した燃料極の作製が可能となる。

今回の交流インピーダンス測定により、各抵抗の値を測定することは困難であった。今後、この測定システムの更なる解析が求められる。

### 4. まとめ

FRA を用いた交流インピーダンス測定法を確立した。金属錯体溶液を用いた粒子析出合成法により、PdCoO<sub>2</sub> 微粒子を得た。この作製微粒子を電極触媒として用いた燃料極におけるメタンのアノード酸化反応活性化効果を検討した。