

複合型サーメット燃料極によるメタンのアノード酸化活性化

環境材料科学研究室 加藤 幸人

指導教員 佐藤 一則

1. 背景

世界的なエネルギー消費量の増加に伴い、石油、天然ガスなどの天然資源の枯渇問題や大気汚染、地球温暖化などの環境問題が地球規模で発生している。そのため、クリーンかつ効率の高いエネルギー変換手段が重要であり、新しい発電システムの構築が必要である。燃料電池は化石燃料を高効率で電力に変換するシステムとして近年注目されている。固体酸化物型燃料電池（SOFC）は社会基盤の整理された都市ガスおよび天然ガス（主成分はメタンガス）を直接利用することが原理的に可能である。しかし、これまでのSOFCにおけるメタンの直接使用は、燃料極部におけるメタンの熱分解反応による金属ニッケル粒子表面への炭素析出、および生成COの金属ニッケル粒子表面への強吸着にともなう電極反応活性低下をもたらす。この活性低下は、メタン直接使用のSOFCにおけるセル性能低下の要因となっている。平衡論的にメタンの完全酸化反応は低温において有利であり、メタンの熱分解反応は約650℃以下では起こりにくい。そのため、従来よりも低温領域において高い酸化物イオン導電率を示す電解質、およびメタンに対する電気化学的酸化反応を活性化させる新たな燃料極材料の開発が強く望まれている。

2. 研究目的

本研究ではSOFCにおけるメタンの直接利用および低温作動を可能にする燃料極の開発を目指した。高いイオン伝導性を持つCeO₂に希土類金属酸化物Sm₂O₃が固溶したCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}（Samaria Doped Ceria：SDC）電解質とNi-Co系固溶合金粒子とSDCを構成要素とするサーメット燃料極に着目した。本研究では、SDC電解質とNi_{1-x}Co_x/SDCサーメット燃料極を用いて構成したSOFC

について、700℃以下の低温作動におけるメタンの直接酸化に対するNi_{1-x}Co_x/SDCサーメットの電極性能を検討した。

3. 実験方法

電解質には直径15 mm、厚さ0.3 mmのSDCディスクを用いた。重量比6:4のNi_{1-x}Co_xO:SDC混合スラリーをディスク片面に塗布し、燃料極とした。焼成は1300℃、5 hで行った。重量比7:3のSm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃（SSC）:SDC混合スラリーをディスク反対面に塗布し、空気極とした。焼成は1200℃、5 hで行なった。燃料ガスはCH₄、酸化ガスにはO₂を用いた。600℃~700℃の間で電流-電圧（放電）特性、電流遮断法による発生過電圧の評価、インピーダンスによる界面抵抗およびオーミック抵抗測定、および直流4端子法による導電率測定を行った。また、サーメット試料に対して、X線回折法、SEM観察および昇温脱離（TPD）法によるキャラクタリゼーションを行なった。

4. 結果および考察

4-1 発生起電力比較

図1にNiとCoの組成比が異なるNi_{1-x}Co_x/SDCサーメットを燃料極とするセルをそれぞれ用いて、メタンに対する、各セルの起電力（開回路電圧：OCV）の温度依存性を示す。いずれのセルも温度上昇と共にOCVは低下した。また、Ni_{1-x}Co_xO/SDCサーメット燃料極におけるCoのモル濃度比が高くなるにつれてOCVは増加し、X=0.75において最高値を示した。

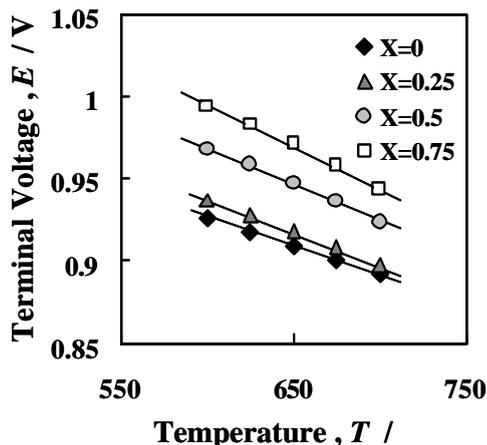


図1 発生起電力比較

4-2 放電特性比較

図2に700 °Cにおけるメタンに対する放電特性を示す。Ni_{1-x}Co_xO/SDCサーメット燃料極におけるCoのモル濃度比が高くなるにつれて発生電力密度が増加し、X=0.75において最高値を示した。セル性能の向上に対する燃料極の役割を検討するために電流遮断法による発生過電圧の評価、およびインピーダンス測定による界面抵抗およびオーミック抵抗評価を行った。

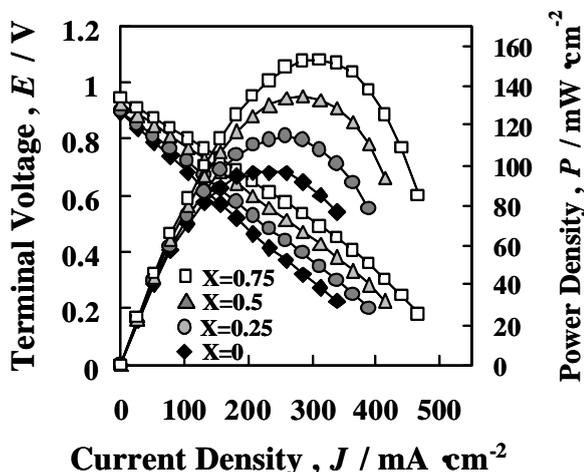


図2 放電特性比較

4-3 燃料極反応抵抗比較

図3に700 °Cにおけるメタンに対する燃料極過電圧を、図4に過電圧測定より求めた分極抵抗 (R_p)のアレニウスプロットを示す。Ni_{1-x}Co_xO/SDCサーメット燃料極におけるCoのモル濃度比増大に比

例して、 R_p^{-1} が低下した。この結果はNi_{1-x}Co_xO/SDCサーメット燃料極におけるCoのモル濃度比増大に比例して燃料極における酸化反応速度増加が、セル性能向上に寄与することを示している。

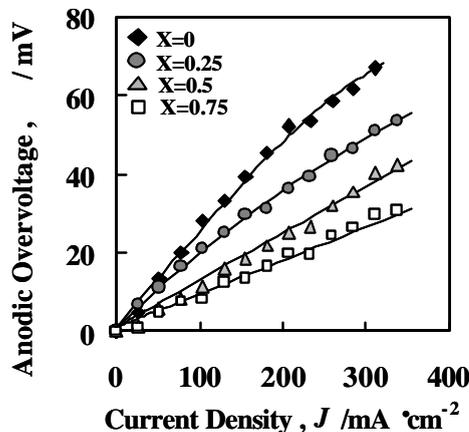


図3 燃料極過電圧の比較

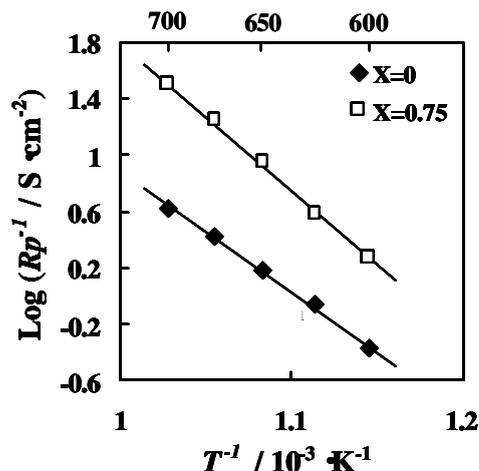


図4 分極抵抗のアレニウスプロット

4-4 界面抵抗およびオーミック抵抗比較

図5にインピーダンス測定により得られたコールコールプロットを、表1にこのプロットから求めた電極/電解質界面抵抗およびオーミック抵抗を示す。Ni_{1-x}Co_xO/SDCサーメット燃料極におけるCoのモル濃度比増大に比例して、界面抵抗が低下した。今回、測定した4セルは同じ電解質および空気極を用いたので、この界面抵抗の低下は、燃料極/電解質界面抵抗の低下であると考えられる。また、

Coのモル濃度比の増加に伴いわずかながらオーミック抵抗が低下した。このオーミック抵抗の低下が燃料極に起因するか明らかにするために燃料極に対する導電率測定を行った。図6に直流4端子法により測定した抵抗より算出した導電率を示す。Coのモル濃度比が高くなるにつれて導電率は向上した。これは前述のインピーダンス測定におけるオーミック抵抗の傾向と一致している。これらの燃料極/電解質界面抵抗および燃料極オーミック抵抗の低下は燃料極/電解質界面および燃料極内における電荷移行の促進を示している。

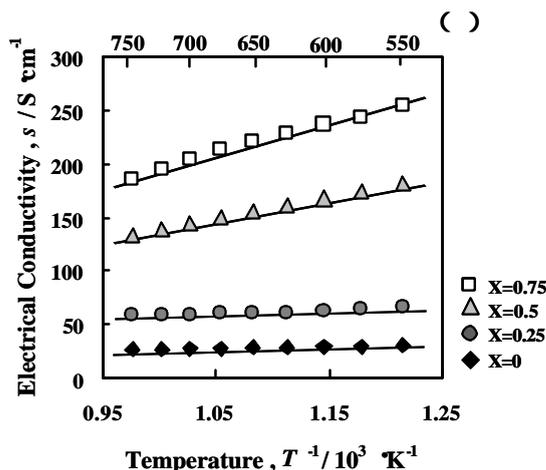


図6 導電率比較

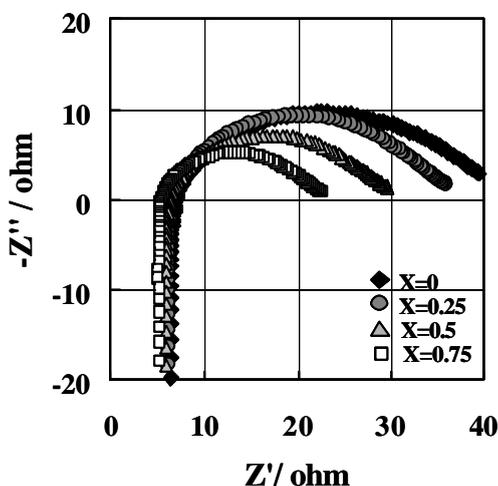


図5 インピーダンス比較

表1 界面抵抗およびオーミック抵抗

	オーミック抵抗 ()		界面抵抗 ()	
	水素	メタン	水素	メタン
X=0	5.8	7.0	32.7	32.5
X=0.25	5.8	6.7	29.4	29.4
X=0.50	5.6	6.3	23.9	23.2
X=0.75	4.7	5.5	17.7	17.2

4-5 走査型電子顕微鏡(SEM)による試料観察

燃料極における酸化反応速度の増加、燃料極/電解質界面抵抗および燃料極オーミック抵抗の低下が、結晶相変化あるいは微細組織変化に起因するか明らかにするためにX線回折およびSEMによる観察を行った。Ni_{1-x}Co_xO/SDC粉末試料のX線回折測定結果より、いずれの試料においてもNi_{1-x}Co_xOとSDCの反応相は認められなかった。図7にNi_{1-x}Co_x/SDCサーメット燃料極表面の二次電子象(SEI)を示す。定分析より大きな粒子がNi_{1-x}Co_x、小さな粒子がSDCであることを確認した。Ni_{1-x}Co_x/SDCサーメット燃料極におけるCoのモル濃度比増大に比例しNi_{1-x}Co_x粒子およびSDC粒子の成長、および粒子成長にともなう燃料極/電解質界面の接触面積の増大が観察された。これにより、反応に有効な三相界面が増加し、燃料極における酸化反応速度が増加したと考えられる。さらに、燃料極/電解質界面の接触面積の増大により、燃料極/電解質界面における電荷移動度が増加し、界面抵抗が低下したと考えられる。また、粒子成長にともなう燃料極粒子間の接触面積の増大が観察された。これにより結晶粒界抵抗が減少し、燃料極オーミック抵抗が低下したと考えられる。

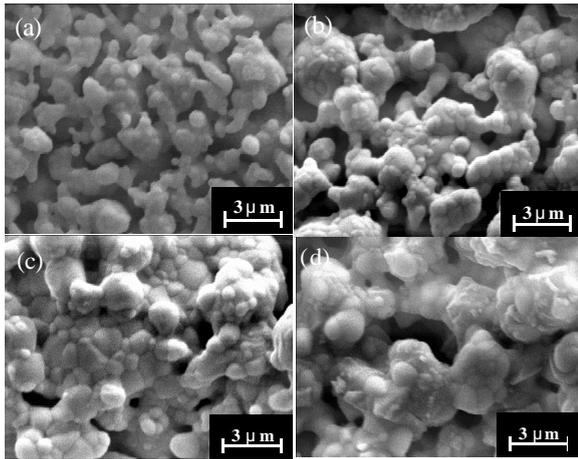


図7 $Ni_{1-x}Co_x/SDC$ サーメット燃料極の二次電子象(a) $X=0$ (b) $X=0.25$ (c) $X=0.50$ (d) $X=0.75$

4-6 生成ガス組成分析

メタンの酸化反応活性化機構を燃料極生成ガス分析より検討した。図8に燃料極生成ガス組成分析より得られた CH_4 転化率を示す。 $Ni_{1-x}Co_xO/SDC$ サーメット燃料極におけるCoのモル濃度比増大に比例して、 CH_4 転化率が増加した。COおよび H_2 に対する分析結果から $X=0.75$ ではメタンの部分酸化反応に有利であるために、 CH_4 転化率が高いことを示した。 $X=0.75$ における CH_4 転化率は放電電流密度の増加に伴い増加し、 700 では約 $350 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ において最大値を示した後、減少傾向を示した。これは、 $X=0.75$ ではある一定の電流を取り出すと主反応が部分酸化反応から完全酸化反応に移行することを示唆している。

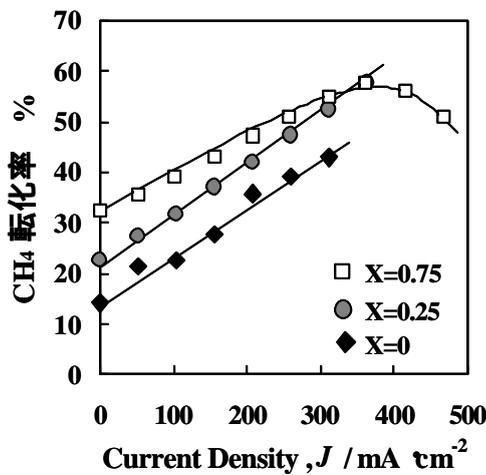


図8 生成ガス組成分析

5. 結論

$Ni_{1-x}Co_x/SDC$ サーメット燃料極におけるCoのモル濃度比増加に伴い放電性能が向上し、 $X=0.75$ において最大値を示すことを見いだした。走査電子顕微鏡 (SEM) 観察、インピーダンス測定、および導電率測定を行い、Coのモル濃度比増加にともなう $Ni_{1-x}Co_x$ 粒子およびSDC粒子の同時成長が、燃料極/電解質界面および燃料極粒子間の接合性向上をもたらすことを明らかにした。これにより、反応に有効な三相界面が増加し、燃料極における酸化反応速度が増加した。また、電荷 (電子および酸化物イオン) の移動度が増加し、燃料極と電解質の界面抵抗および燃料極のオーミック抵抗を低減することを明らかにした。

本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、生成ガス分析および表面吸着種に対する昇温脱離測定により検討した。金属状態におけるNiへのCo固溶がCO分子の金属表面への吸着能を減少させ、メタンの部分酸化反応活性を高めることを見いだした。

以上の結果は、Ni基SDCサーメットに対するCoによる合金置換が燃料極組織の適正化をもたらすと同時に、メタンのアノード酸化に対して高活性をもたらすことを示している。従って、本論文ではSDC電解質と $Ni_{1-x}Co_x/SDC$ サーメット燃料極を組み合わせたSOFCが、メタン直接使用に対する発電効率の向上に有用であることを明らかにした。