

NiCo YSZ サーメット粒子表面に吸着したメタンの昇温脱離解析

環境材料科学研究室 秋山 達

指導教員 佐藤 一則

1. 研究背景

近年、世界中で見られる急激なエネルギー消費量の増加が問題となっている。エネルギー源である石炭や石油などの化石燃料を燃焼することによって生じたCO₂は、温室効果ガスとして地球温暖化に大きく影響し、これにより引き起こされる急激な気候変動は、生態系や人類の活動への悪影響が懸念されている。また化石燃料の枯渇問題も深刻化しており、現在のエネルギー消費量が続いた場合、約40年で枯渇するとされている。そこで、これらのエネルギー問題および環境問題を同時に解決していくことが早急に求められており、省エネルギー化の推進と共に、化石燃料の代替エネルギーとして新エネルギーの利用拡大が重要な施策の一つとして挙げられている。新エネルギーとして、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーや、廃棄物発電やバイオマス発電などのリサイクルエネルギーなどがあり、その他に環境性の高いエネルギー利用を促進する電気と熱を並行供給するコージェネレーションや燃料電池などがある。その中で燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換し、理論的な発電効率が高いシステムとして注目されている。燃料電池は構成される電解質の種類や作動温度の違いにより分類されるが、最も高温動作で熱効率が高く、長期安定性にも優れ、貴金属触媒を必要としないことから低コスト化も実現できるといった特徴を持つ固体酸化物燃料電池(SOFC)の開発が盛んに行われている。

2. 研究目的

本研究ではSOFCの燃料極における燃料ガス分子の反応について着目した。図1にSOFCの概略図を示す。電極表面における反応解析は、電極材料の評価および発電性能を向上させる上で重要である。特に燃料としてメタンを用いる場合、

電極表面への炭素析出やメタンの部分酸化反応で生じるCOの強吸着により、反応阻害を引き起こし、発電性能低下につながる。そこで、電極上で起こる反応機構を解明し、高い電極反応活性を示す電極材料の検討が必要となる。

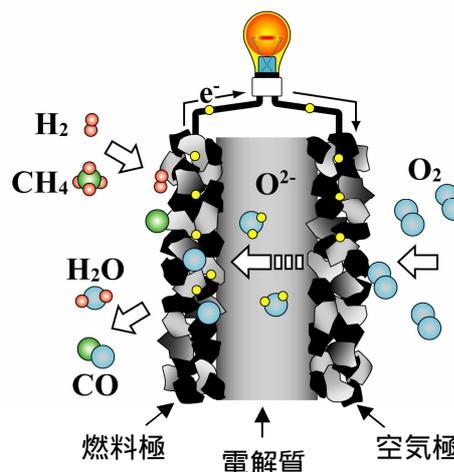


図1. SOFC 概略図

本研究では、メタン酸化活性電極材料としてNi_{1-x}Co_x-YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia)に着目し、昇温脱離法(TPD: Temperature Programmed Desorption)により燃料ガスおよび反応生成ガスの吸着脱離挙動を明らかにすることを目的とした。試料作製方法として、共沈法および含侵担持法により金属微粒子、サーメット微粒子を作製した。これにより、電極表面積の低下から生じるガス吸着反応面積の減少を防ぎ、より明確な吸着脱離挙動の比較を行うことを試みた。

3. 実験方法

共沈法による試料作製では、Ni(NO₃)₂·6H₂OとCo(NO₃)₂·6H₂Oを用いて混合溶液を作製し、シュウ酸エタノールを滴下することによりシュウ酸ニッケル・コバルト混合物として沈殿物を回収し、大気中500℃で加熱後、H₂雰囲気下で還元を行った。含侵担持法ではNi(NO₃)₂·6H₂OとCo(NO₃)₂·6H₂Oをエタノールに溶解させ、溶液中

に YSZ 粉末を混合して含浸させ蒸発乾固 焼成 H₂ 還元することにより Ni_{0.5}Co_{0.5}-YSZ サーマット粒子を得た。担持量は YSZ に対して NiCo 金属粒子が 20 wt%となるようにした。それぞれ同様の方法で出発原料を Ni(NO₃)₂6H₂O として Ni 微粒子および Ni-YSZ サーマット微粒子を作製し、比較材料とした。各粉末の作製過程における生成物質は X 線回折(XRD : X-Ray Diffraction)により評価し、表面積は BET (Brunauer-Emmett-Teller)法により測定した。また、表面における吸着ガスの評価は TPD 測定により行い、反応ガスとして H₂, CH₄, CO をそれぞれ吸着させ、室温から 700 まで 10 K・min⁻¹で昇温させて脱離挙動を観察した。

4. 実験結果および考察

・生成相の同定

図 2, 図 3 に共沈法により作製した試料の X 線回折パターンを示す。共沈法による金属粒子作製では Ni 金属粒子を目的として作製した試料において、還元処理後、Ni 粒子とわずかな NiO 粒子の混在状態を確認した。Ni_{0.5}Co_{0.5} 金属粒子を目的として作製した試料においては還元後、NiCoO 粒子とわずかな NiCo₂O₄ の混在を確認し NiCo 金属への還元は確認されなかった。

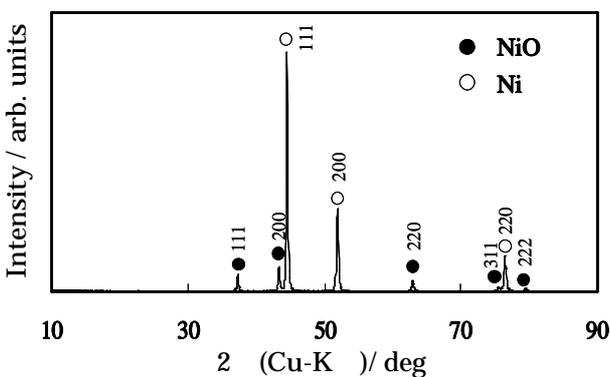


図 2. 共沈法により作製した Ni 粒子の XRD パターン

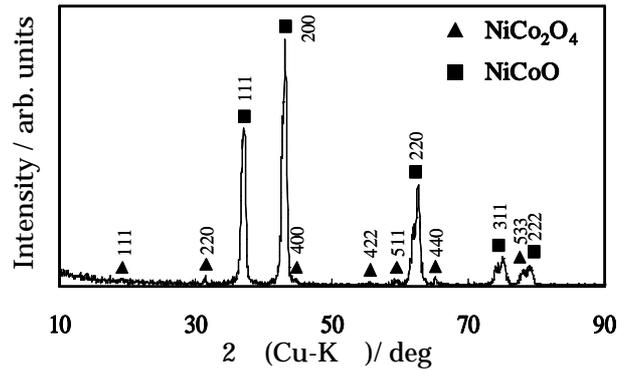


図 3. 共沈法により作製した NiCo 粒子の XRD パターン

また、図 4, 図 5 に共沈法により作製した試料を焼成して得られた NiO 粒子および NiCoO 粒子を YSZ 粒子と機械的に混合して還元を行った、混合粒子の X 線回折パターンを示す。還元条件は混合ガス(H₂ : 3 cm³・min⁻¹, He : 27 cm³・min⁻¹)フロー中で、500、2 h とした。どちらの試料においても完全な還元は進行せず、酸化物粒子の混在が確認されたが両試料ともに金属粒子が支配的に存在していることを確認した。

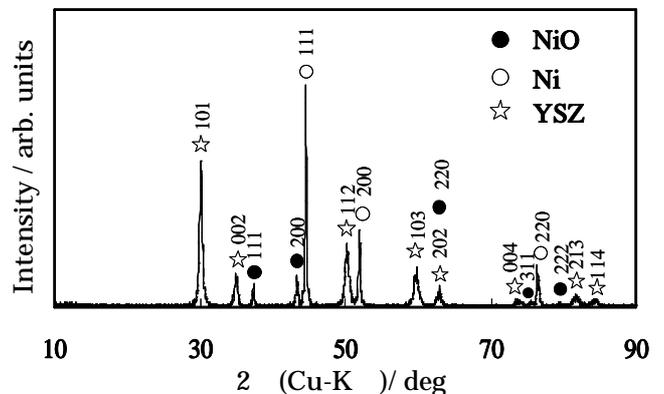


図 4. Ni-YSZ の XRD パターン

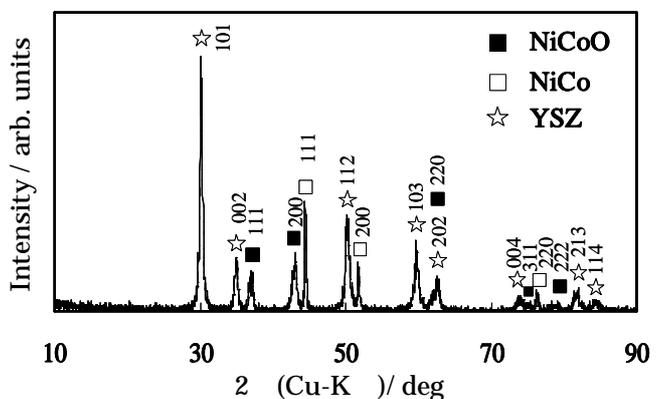


図 5. Ni_{0.5}Co_{0.5}-YSZ の XRD パターン

・TPD 測定結果

図 6 に共沈法により作製した試料の CO における TPD 測定結果を示し、図 7 には YSZ 粒子と混合してサーメット化した試料による CO-TPD の結果を示す。図 8、図 9 には吸着ガスを CH₄ とした時のそれぞれの TPD 結果を示す。図 6 における CO-TPD の結果、酸化物混在 Ni 粒子および NiCoO 酸化物粒子ともに 200~300 の範囲に明瞭な脱離ピークが確認された。この脱離ピークは NiCoO 酸化物粒子の方が酸化物混在 Ni 粒子に比べ高い温度で現れた。また NiCoO 酸化物粒子では 650 付近に明瞭な脱離ピークが確認された。しかしそれぞれを YSZ と混合してサーメット化した結果、図 7 において 200~300 の範囲で見られたピークのずれは極めてわずかとなり、NiCoO 酸化物粒子で見られた 650 付近で現れる明瞭な脱離ピークも緩和されることが確認された。吸着ガスとして CH₄ を用いた場合、図 8 において酸化物混在 Ni 粒子および NiCoO 酸化物粒子ともに CO-TPD の時と同様に 200~300 の範囲に明瞭な脱離ピークが確認された。また、その脱離ピークの温度は NiCoO 酸化物粒子の方が 100 ほど高温側で確認された。NiCoO 酸化物粒子に対して CO-TPD において見られた 650 付近の特異的な脱離ピークは CH₄-TPD でも同様に確認された。この脱離ピークは YSZ と混合した混合粒子状態において図 9 に示す通り、やはり脱離ピーク強度の減少が確認された。

Ni および NiCo 金属粒子が支配的に存在する混合粒子状態では、ガス脱離挙動の差はわずかにしか現れないが、酸化物が支配的である粒子状態においては、低温側の脱離ピークの差や NiCoO 酸化物粒子のみに見られる 650 付近の特異的な脱離ピークなどから、Co 添加によるガス吸着挙動の有意差が確認された。

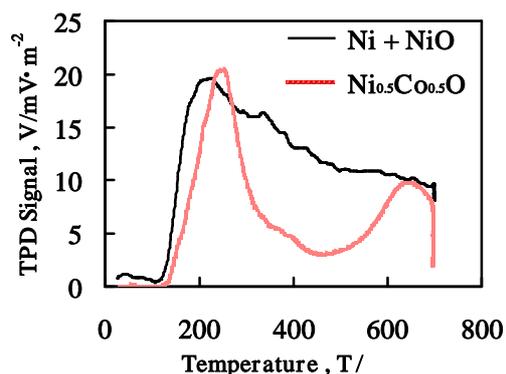


図 6. 酸化物粒子表面の CO-TPD スペクトル

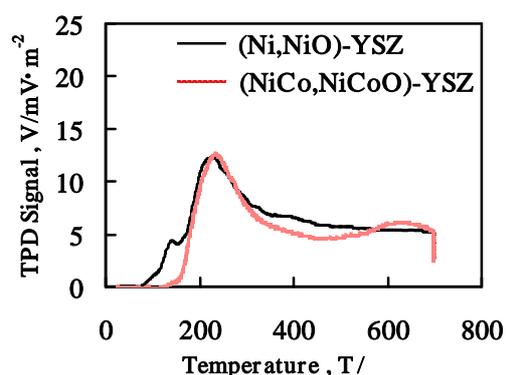


図 7. 混合粒子表面の CO-TPD スペクトル

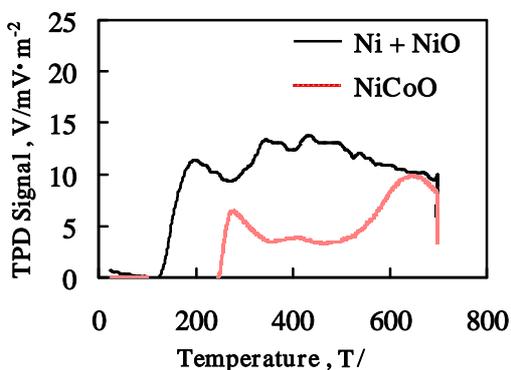


図 8. 酸化物粒子表面の CH₄-TPD スペクトル

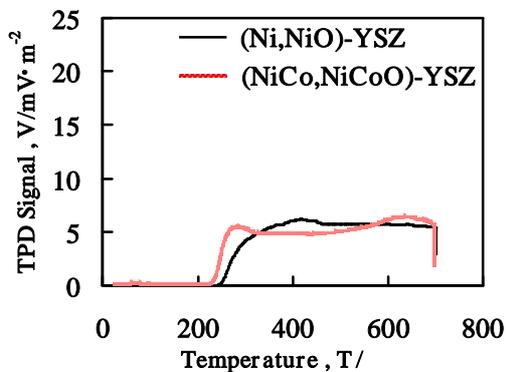


図 9. 混合粒子表面の CH₄-TPD スペクトル

5. 考察

CO-TPD および CH₄-TPD の結果より、それぞれの吸着ガス (CO, CH₄) による脱離挙動は、低温側での脱離において測定粉末粒子の違いによる差異が確認されたことから、200 ~ 300 付近で確認された脱離ピークは吸着ガス種 (CO, CH₄) の脱離であると考えられる。また、NiCoO 酸化物粒子で見られた 650 付近の明瞭な脱離ピークは CO および CH₄ とともにほぼ同様の脱離温度と脱離挙動を示したことから同一ガス種の脱離であると考えられる。この脱離種は、CO を吸着させた際には、NiCoO 粒子の格子中に存在する酸素と反応して生成された CO₂ の脱離であり、CH₄ を吸着させた際には CH₄ 中の炭素と NiCoO 粒子中の酸素が反応して生成された CO₂ の脱離であることが示唆される。このことは、YSZ 粒子と混合して金属粒子が支配的に存在した状態においては 650 付近の脱離ピークが緩和されたことから酸化物粒子における格子中の酸素の影響が大きく反映した結果であると考えられる。

酸化物粒子が支配的に存在する場合の脱離挙動の違いは、Ni および NiCo 金属が支配的である混合粒子状態においてはほとんど見られず、酸化物状態で見られる特有の挙動であることから、燃料極の反応においては、酸化物イオンとの反応によって電極表面が酸化された場合に Co 添加の影響が反映してガス吸着力向上につながることを考えられる。そのため、燃料電池において酸化物イオンとの反応によって生じるサーメット金属粒子表面の酸化状態が電極反応に影響を及ぼすモデルとして有効であると考えられる。酸化物粒子表面において、Co の存在が反応ガス分子吸着力を高めることが考えられ、燃料ガスとの反応性向上が電池性能を高める要因となることが示唆される。

6. まとめ

共沈法および、含侵担持法による試料作製において、金属酸化物微粒子およびサーメット微粒子を作製した。共沈法により作製した粉末粒子を焼成、還元後、酸化物混在 Ni 粒子および、NiCoO 酸化物粒子を得た。また、それぞれの酸化物粒子と YSZ 粒子を混合した後、還元し金属粒子が支配的である混合粒子を得た。これらの粉末粒子による昇温脱離測定において、Ni への Co 添加によるガス吸着挙動変化を検討した。Ni+NiO 混合金属粒子と Ni_{0.5}Co_{0.5}O 金属酸化物粒子における CO および CH₄ 吸着挙動の比較の結果、Co 添加によってガス吸着力が高まることを明らかにした。また NiCoO 酸化物粒子においては格子中の酸素分子と CO および C が反応したことにより生成された CO₂ と考えられる脱離ピークが確認された。酸化物状態で確認される脱離挙動の変化および、高温側での明瞭な脱離ピークは YSZ との混合粒子における金属粒子が支配的な状態においては、明確に現れなかった。以上の結果より、酸化物粒子状態において Ni への Co 添加がガス吸着挙動に影響を与えることを明らかにし、これらが Co 添加による発電性能向上をもたらす要因となる可能性を見出した。