

Ni-Co 系サーメット燃料極におけるメタン酸化反応活性

指導教員 佐藤 一則

環境材料科学研究室 宮下 知樹

1. 緒言

近年、石油や天然ガスなどの化石燃料によるエネルギーの消費量が飛躍的に増大し、これらエネルギー資源の枯渇が懸念されている。その一方で、エネルギー消費によって排出される大量の二酸化炭素が地球の気温を増加させる主要因となっている。エネルギー資源の有効利用のためには、低効率な発電方式の効率を高め、廃熱利用することにより、省エネルギーの促進を図る分散型発電方式、いわゆるコージェネレーションの普及や、新技術による高効率なエネルギー変換をもたらす新しい発電システムの構築が必要である¹⁾。燃料電池は、天然ガスやメタノールなどの燃料を酸化剤と電気化学的に反応させることによって化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することが出来る。発電効率も燃料電池単体で約 50%と高いうえ、廃熱を利用したコージェネレーションも加味すれば約 70%以上の発電効率を得ることが出来る。燃料にバイオマスを用いれば、自然界のエネルギー循環過程から燃料を取得することになるため、地球環境への負荷は大幅に減少することが可能となる。

2. 目的

固体酸化物燃料電池(SOFC)の動作原理を Fig.1 に示す。SOFC はメタンの直接利用が原理的に可能である。しかし、メタンの熱分解反応による Ni 粒子表面への炭素析出および生成 CO による表面被毒が電極反応活性低下をもたらす。本研究では、メタンの完全酸化反応に有利な低温動作においても高い酸化物イオン伝導性を発する $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)電解質(Fig.2)、及び酸化物状態で CO に対し高い酸化触媒活性を持つ Co を Ni に置換固溶させた $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{SDC}$ サーメット燃料極 ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) に着目した。低温領域における発生起電力、放電電流密度および燃料極分極抵抗の測定を行い、メタンの直接酸化に対する $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ サーメット燃料極の活性化効果について、水素を用いた場合と比較検討を行なった。さ

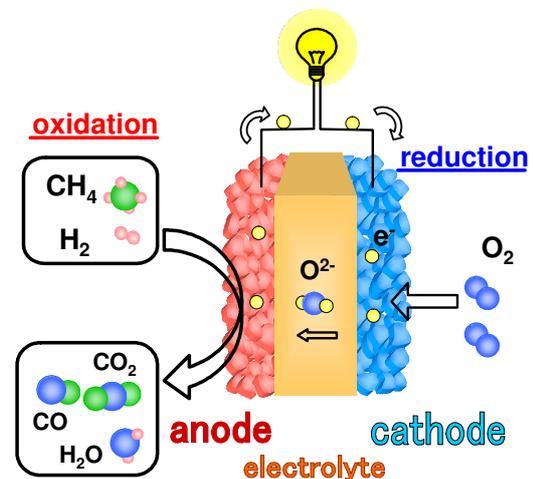


Fig. 1 固体酸化物燃料電池の動作原理

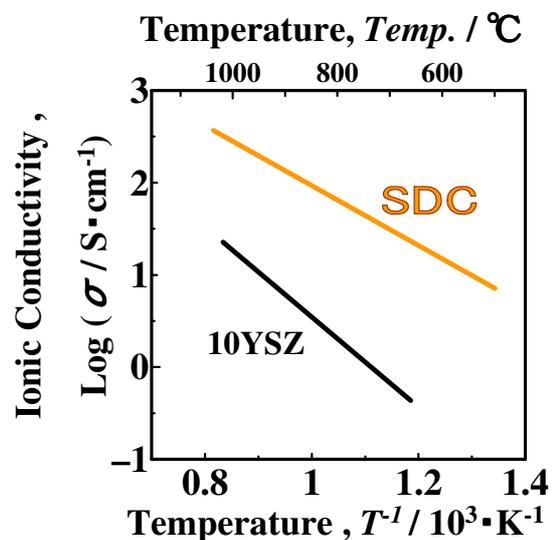


Fig. 2 各種固溶体のイオン導電率と温度の関係²⁾

らに、X線回折、走査型電子顕微鏡による試料観察、および生成ガス組成分析から $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ サーメット燃料極によるメタンのアノード酸化反応活性化機構について考察した。

3. 実験方法

NiO と Co_3O_4 をモル比で混合、 1000°C 、10時間で2度焼成し、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ 系固溶体粒子を作製した。この固溶体粒子にSDC粉末を6:4の重量比で混合し、バインダーを用いて電解質に塗布、 1300°C 、5時間で焼成し燃料極とした。空気極は $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3(\text{SSC})$ とSDCを7:3の重量比で混合し、燃料極と同様に電解質へ塗布、 1200°C 、5時間で焼成した。集電体は、 $3 \times 3 \text{ mm}$ のPtメッシュと2cmのPt線をスポット溶接し、Ptペーストを用いて両電極上にPtメッシュ部を塗布、 1050°C 、1時間で焼成し、単セルとした。供給ガスは燃料に水素及び10 vol.%メタン(He希釈)、酸化剤に酸素を用い、それぞれ $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。放電特性、過電圧測定を行い、燃料極から排出されるガスをガスクロマトグラフを用いて分析した。また、X線回折(XRD)及び二次電子像(SEM)を用いて燃料極における微細組織変化について観察し、発電性能に対する影響について検討した。

4. 結果および考察

$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ サーメット燃料極において、 700°C における水素およびメタンに対する、放電電流密度と端子電圧の関係および放電電流密度と発生電力密度の関係(J - V 特性、 J - P 特性)をFig.3に示す。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ サーメット燃料極におけるCoモル濃度が高くなるにつれ、出力密度も増加し、水素およびメタンに共にCo 50 mol%において最も高い電力密度を示した。これは、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ 燃料極を用いた場合、電池性能はCo濃度に依存し、Co濃度に適正值が存在することを示唆している。

燃料極微細組織を観察した結果をFig.4に示す。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ 燃料極の微細組織を観察したところ、Coモル濃度増加に伴い、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ 粒子およびSDC粒子共に凝集、粒子成長が生じていることが確認された。X線回折パターンから、 $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{-SDC}$ 中に Co_3O_4 が存在することが明らかになった(Fig.5)。 Co_3O_4 の融点は 920°C と酸化物の中でも特に低温である。 $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}$

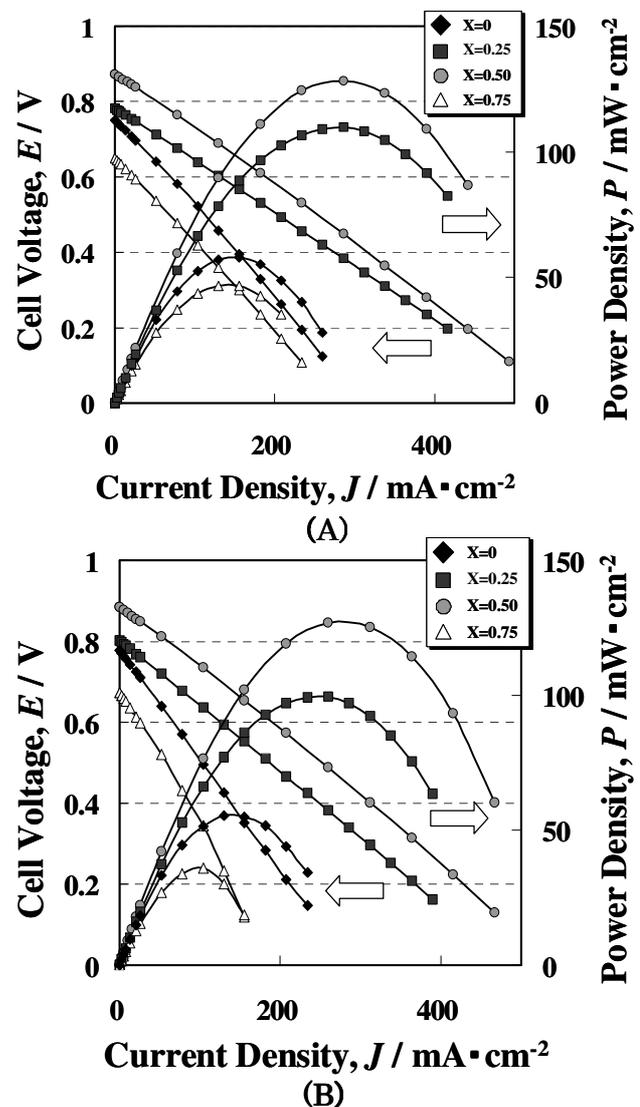


Fig.3 各組成の放電特性
(700°C 、Anode : $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$)
(A) 水素 (B) メタン

粒子と SDC とのサーメット化における Co_3O_4 の液相化は焼成時において、(1) 液相の生成により、粒子の再配列がおき、より効果的な充填状態となると共に緻密化が生じる、(2) 液相を通じての物質移動により、焼結過程において小粒子の溶解と大粒子の成長が起こる³⁾、といった現象を生じると考えられる。そのために $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 粒子だけでなく SDC 粒子も同時に凝集、粒子成長及び緻密化が生じたものと考えられる。この粒子成長は $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 粒子/SDC 粒子界面の接触性を向上させ、粒界抵抗の低下に寄与するものと考えられ、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ 燃料極における導電率⁴⁾の向上が粒子成長に起因することが分かっている。しかし、 $X=1$ では Co-SDC 燃料極が SDC 電解質から簡単に剥離してしまい、Co モル濃度比が高い場合、燃料極/電解質の接合性が弱くなるといったデメリットを有する。そのため、Co モル濃度に伴う、燃料極の微細組織変化が電池性能に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

また、メタン酸化反応活性について検討するため、 700°C において燃料極から排出されるメタン酸化反応後のガスについて組成分析を行った結果を Fig.6 に示す。全組成において、放電電流密度に対するそれぞれの生成ガス量がほぼ近似する結果となった。この結果からメタン酸化は電流密度、すなわち空気極から供給される酸化物イオン量によってメタンの酸化が決まることを示唆しており、メタン酸化に対する Co の化学的影響がほとんどないことを示唆している。つまり、Ni に対する Co 固溶に伴う電池性能への影響は、Co の化学的特性に比べ、固溶合金化によって生じる電極微細組織変化が支配的であると考えられる。また、全ての組成について、OCV (Open Circuit Voltage: 開回路電圧) において H_2 、 CO 、 CO_2 、それぞれの生成ガスを検出した。これは、(1)式のような、SDC 格子中のセリウムイオン

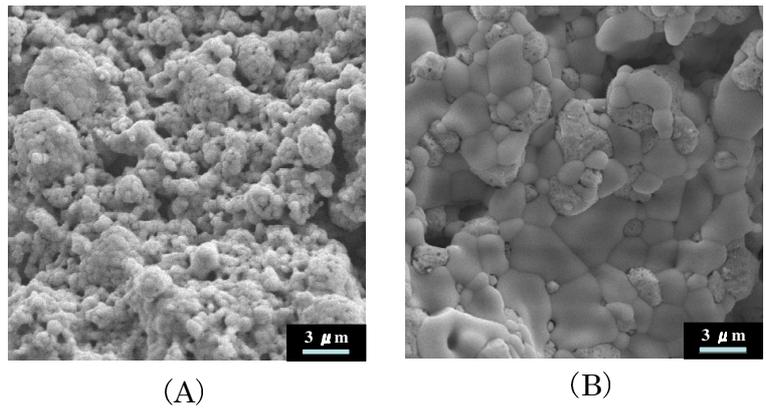


Fig.4 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-SDC}$ サーメット燃料極表面における二次電子像 (A) $X=0$ 、(B) $X=0.75$

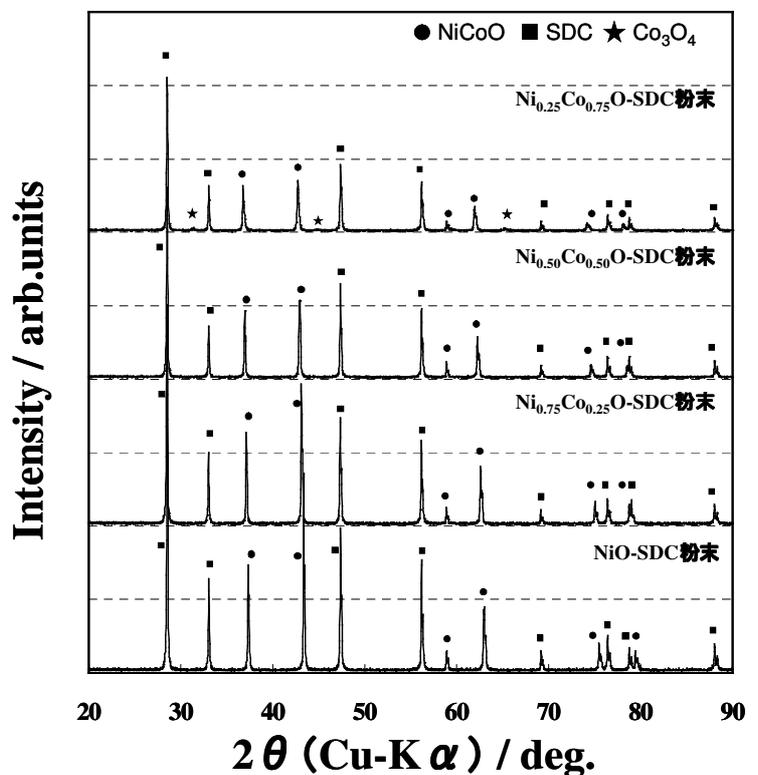
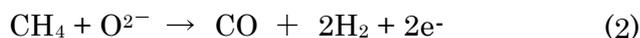


Fig.5 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-SDC}$ の X 線回折パターン

また、メタン酸化反応活性について検討するため、 700°C において燃料極から排出されるメタン酸化反応後のガスについて組成分析を行った結果を Fig.6 に示す。全組成において、放電電流密度に対するそれぞれの生成ガス量がほぼ近似する結果となった。この結果からメタン酸化は電流密度、すなわち空気極から供給される酸化物イオン量によってメタンの酸化が決まることを示唆しており、メタン酸化に対する Co の化学的影響がほとんどないことを示唆している。つまり、Ni に対する Co 固溶に伴う電池性能への影響は、Co の化学的特性に比べ、固溶合金化によって生じる電極微細組織変化が支配的であると考えられる。また、全ての組成について、OCV (Open Circuit Voltage: 開回路電圧) において H_2 、 CO 、 CO_2 、それぞれの生成ガスを検出した。これは、(1)式のような、SDC 格子中のセリウムイオン

が+4 価から+3 価に還元され、SDC 中の格子酸素がメタンと反応したために各生成ガスが生じたと考えられる。H₂およびCOの生成量が著しく多いことから、(2)式のメタン部分酸化反応が支配的であると考えられる。



また、OCV から 300 mA/cm²の放電電流密度領域では、CO 生成量が CO₂ 生成量に比べて非常に多く、H₂ / CO 比が約 1.7 であることから(2)式のメタン部分酸化反応が支配的に生じていると考えられる。ここで、例として 200 mA/cm²における空気極側からの電解質透過酸化物イオン量は約 24 μmol/min である。しかし、CO および CO₂ から換算した使用酸化物イオン量は約 38 μmol/min であった。実際に使用された酸化物イオン量が放電電流密度から換算した理論酸化物イオン量よりも多いことから、(1)式のセリウムイオンの還元によって SDC 結晶格子から放出される酸素がメタン酸化反応に寄与しているものと考えられ、この放電電流密度領域におけるアノード反応は(1)と(2)式の反応が支配的かつ並発的に生じていると考えられる。

しかし、約 300 mA·cm⁻²以上の電流密度領域では、H₂ および CO の生成量が急激に減少し、同時に CO₂ 生成量が大幅に増加した。ここでは、(3)式のメタン完全酸化反応が支配的であると考えられる。なお、メタン完全酸化反応により、H₂O が生じていることから、メタンの改質反応(4)および(5)式が生じ、より Ni との親和性が高く、反応性の高い H₂⁵⁾ が燃料極での反応に寄与したため、CH₄ 転換率は減少したものと考えられる。また、例として 400 mA·cm⁻²における放電電流密度から換算した電解質透過酸化物イオン量は約 48 μmol/min である。

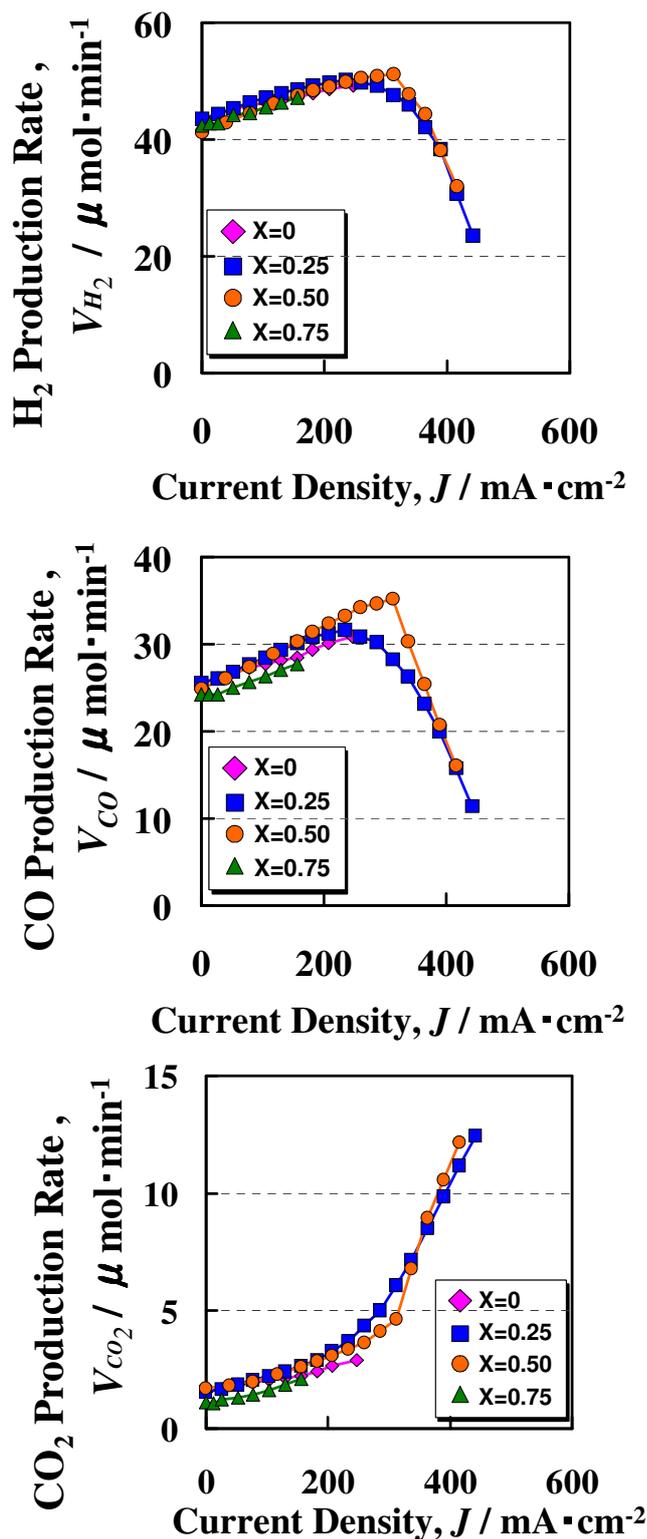
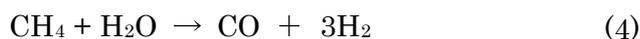


Fig.6 各組成における発生電流密度と生成ガスの関係
(700°C、Anode : Ni_{1-x}Co_x-SDC)



それに対し、CO および CO₂ 生成量から換算したメタン酸化反応に寄与した見かけ上の酸化物イオン量は約 40 μmol/min であった。この差は、メタン完全酸化反応などで生成された H₂O をガスクロマトグラフで測定していないことから、H₂O 生成に寄与した酸化物イオン量を考慮していないことに起因する。この放電電流密度領域では空気極から供給される電解質透過酸化物イオン量がメタン酸化に対し十分なため、(1)式のセリアの還元が抑制され、SDC 格子中の酸素がメタン酸化反応に寄与しないと考えられる。

以上より、燃料極での反応は全体的には(1)、(2)、(3)式の並発反応で進んでいると考えられる。低温になるにつれ、全ての組成において、H₂、CO の生成量が減少する一方で CO₂ 生成量が増加し、低電流領域においてよりメタン完全酸化反応が円滑に生じていると考えられ、炭素や一酸化炭素による燃料極表面への被毒の抑制等につながると考えられる。つまり、低温動作化は低電流領域においてもメタンの完全酸化反応に有利であり、より内部抵抗の低い構成材料などを選定することで電池性能は向上するものと考えられる。

5. 結論

Ni_{1-x}Co_x / SDCサーメット燃料極におけるCoのモル濃度増加に伴い、発電性能は向上し、X=0.50において最も高い値を示した。本燃料極におけるメタンのアノード酸化反応活性効果を、生成ガス分析により検討した。低電流密度領域においてメタンは部分酸化反応活性を高め、高電流密度においては、メタンは完全酸化反応にシフトすることを見出した。Coモル濃度がNi_{1-x}Co_x / SDCサーメットにおけるメタンの酸化触媒能に与える影響はほとんど見られず、Co固溶に伴う発電性能の向上はCoの化学的特性に起因しないことが明らかになった。

二次電子像観察、燃料極過電圧、Ni_{1-x}Co_x / SDCサーメット燃料極比表面積測定からCoのモル濃度増加に伴う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し、酸化物イオンおよび電子の混合伝導性の向上が電池性能を高めることが示唆された。しかし、Coモル濃度が100%では燃料極と電解質が簡単に剥離することから、Ni基SDCサーメットに対するCoによる置換固溶は、Coモル濃度によって電解質との接合性に影響をもたらし、電池性能に大きな影響を及ぼすことを示した。

【参考文献】

- 1) 石丸公生, 「地球にやさしい天然ガス燃料電池」, pp. 2, 日刊工業新聞社, (1994).
- 2) H. Inaba and H. Tagawa, *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 1-16, (1996).
- 3) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, 「セラミックス材料科学入門 基礎編」, 内田老鶴圃, pp.481-484, (1981).
- 4) 加藤幸人, 長岡技術科学大学修士論文, (2005).
- 5) 田川博章, 「固体酸化物型燃料電池と地球環境」, pp. 177-188, アグネ承風社, (1995).