

ニッケルコバルト合金とサマリア添加セリアを用いたサーメット燃料極が電極反応活性に及ぼす影響

Enhancement of anodic oxidation of the methane by the partial substitution of cobalt for nickel in the samaria-doped ceria cermet anode

学籍番号 06529584 土屋 宏正
指導教員 佐藤 一則

1. 序論

固体酸化物燃料電池(SOFC)のメタン直接利用では高い発電効率が期待できる。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。これらを回避するため、本研究では、メタン完全酸化反応に有利な低温度動作時の電極反応の解明を目的とした。このため600°C~800°Cにおいて高い酸化物イオン伝導を有する、10 mol%Sc₂O₃-1 mol%CeO₂-89 mol%ZrO₂(ScSZ)電解質及びCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(SDC)電解質を用いた。電解質にSDCを用いた場合、メタン直接使用時の燃料極におけるメタン酸化メカニズムについては不明な点が多かった。すなわち、SDC電解質の還元・電子伝導のメカニズムと、燃料極サーメット中のSDC結晶格子中の酸素の還元による影響が分離して比較ができなかったからである。そこで本研究ではSDC電解質を用いて構成される固体酸化物燃料電池の燃料極でのメタン酸化に寄与する酸素の特定と反応メカニズムの解明を試みた。

また燃料極には、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Ni_{1-x}Co_x/SDCサーメットに着目し、メタン酸化に及ぼす格子酸素の影響を検討した。

2. 実験方法

混合した出発原料試薬を焼成、NiO-CoO系固溶体粒子を作製した。この酸化物粒子にSDC試薬粉末の混合スラリーを電解質ディスク(SDCφ15mm厚さ0.3mm)(ScSZφ15mm厚さ0.2mm)の片面にバインダーを用いて塗布、1300°C、5hで焼成し燃料極とした。対極である空

気極として、Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(SSC)とSDCの混合スラリーを、SDC電解質へ塗布した。また、ScSZ電解質へはLa_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(LSM)粉末を空気極とし、同様に塗布した。空気極の焼成条件は1200°C、4hで行った。700°Cにおいて、燃料に10%メタン(Ar希釈)、酸化剤に酸素を用い、燃料極の過電圧を測定、AC-インピーダンス測定及び、燃料極からの排出ガスをガスクロマトグラフを用いて分析した。燃料電池セル測定後、微細構造を確認するため、SEM観察を行った。

3. 結果

Fig. 1に電解質にScSZを用いて燃料にメタンを使用した場合の750°Cにおける放電特性を示す。NiCoサーメット燃料極では、Niサーメットに比べ高い放電電流密度を示した。セル性能向上に対する燃料極メカニズムを検討するために電流遮断法による発生過電圧を比較した結果をFig. 2に示す。反応初期の活性化過電圧領域での差はほとんどないが、濃度過電圧領域でNiCo-SDCはNi-SDCに比べ低い過電圧を示した。

燃料極における過電圧の低下が微細組織変化に起因するか明らかにするため測定後のセルの二次電子像観察を行った結果をFig. 3に示す。NiCo-SDCではNi-SDCに比べSDC粒子が成長していることが確認できる。燃料極サーメットを形成するSDC粒子は出発原料であるCo₃O₄との混合焼成により粒子成長が促進されることが報告されており[1]、この焼結促進が及び、SDCの凝集が燃料極におけるガス拡散を容易にし、濃度過電圧領域における過電圧の減少につながったと考えられる。

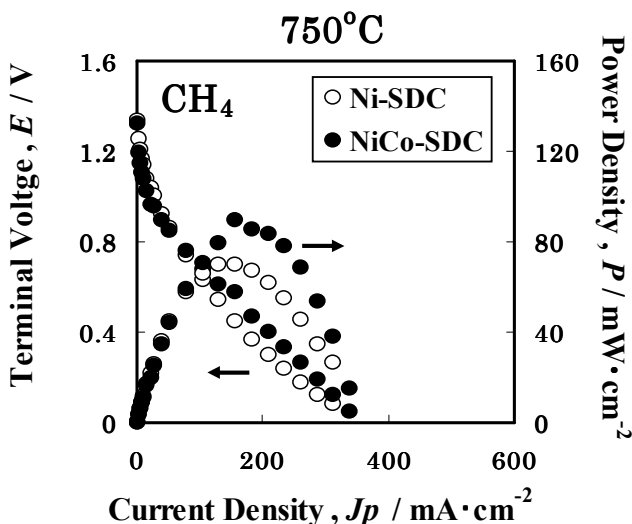


Fig. 1 放電特性比較-メタン燃料

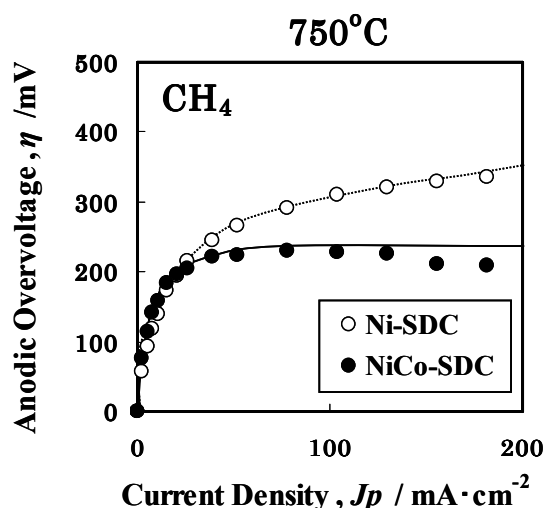


Fig. 2 燃料極過電圧比較-メタン燃料

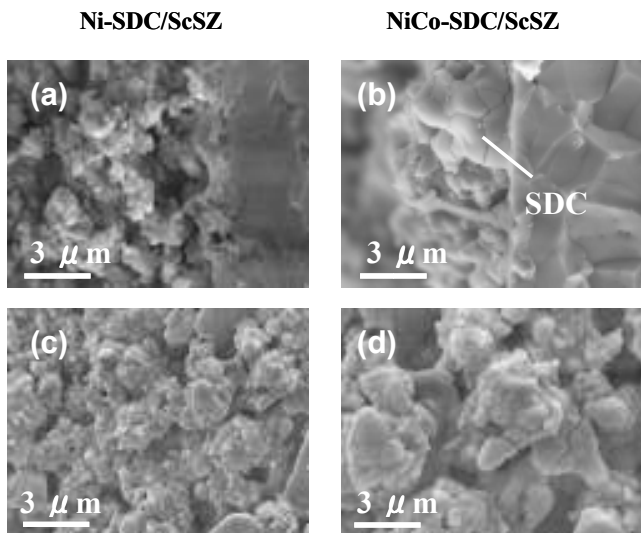


Fig. 3 サーメット燃料極の二次電子像
(a)(b) 断面、 (c)(d) 表面

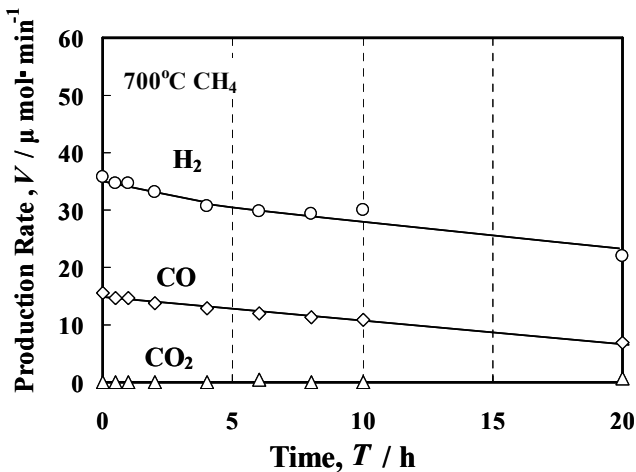


Fig. 4 燃料極生成ガス分析結果

電解質に SDC、燃料極に Ni-SDC を用いた固体酸化物燃料電池において、メタン燃料供給時、排出ガス分析の結果から H₂ 及び CO の生成を確認した。Fig. 4

メタン供給時の CO 及び H₂ の生成は Eq. 1 で示すメタンの部分酸化反応が支配的である。



燃料の酸化反応に寄与する可能性のある酸素は、燃料極サーメット中の SDC 格子酸素の還元、電解質中の格子酸素の還元、酸化物イオンの空気極からの移動などが考えられるが、電解質に ScSZ、電極に Ni-SDC サーメットを用いた場合、開回路状態においてメタンの部分酸化反応は確認できないことから、サーメット中の SDC 格子酸素が寄与することはないと考えられる。

また、20 時間にわたって、生成される CO 中の酸素の総量をと電解質ディスクの重量から計算した酸素の量を比較すると電解質 SDC の格子酸素の還元では生成ガスに含まれる酸素の総量を説明することができない。

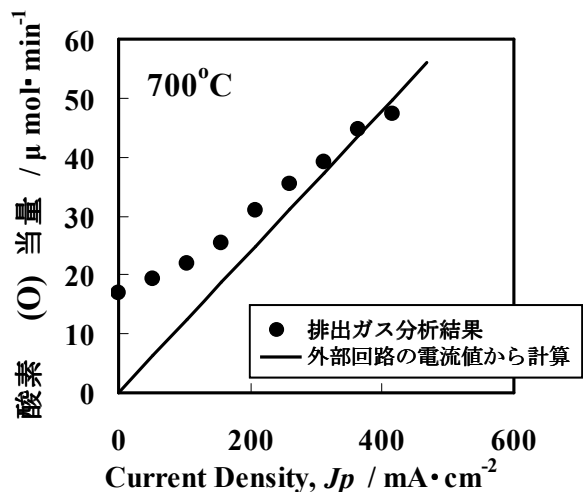


Fig. 5 電解質透過酸素イオン収支

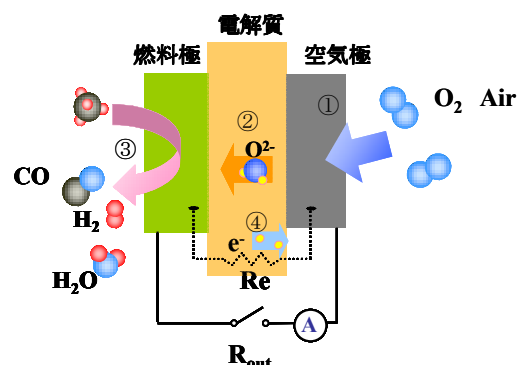


Fig. 6 開回路状態におけるメタンの部分酸化反応

Fig. 5 に外部回路を流れる電流値から計算した、電解質透過酸素量と排出ガス分析の結果から求めた酸素量との比較を示す。酸素イオン収支は高電流側では一致するが低電流領域では一致しない。これは、還元雰囲気に置かれた SDC の電子伝導性が及ぼす電解質内部の短絡回路の概念を導入することで説明できる。Fig. 6 に示すように、高電流領域では外部回路抵抗 R_{out} がほぼ 0 であり、燃料極で放出された電子は全て外部回路を通じて空気極に供給される。一方で OCV 状態では外部回路抵抗 R_{out} が大きくなるが、燃料極で放出された電子は電子伝導が発現した電解質内部を酸化物イオンとは逆方向に電解質の内部短絡回路を通じて、移動することで反応が連続的に起こる。低電流領域においては放出電子の経路が外部回路だけでなく、外部回路抵抗との合成抵抗である R_e を流れるので酸素イオン収支は一致せず、OCV においてもメタンの部分酸化反応が起こったと考えられる。

4. 結論

SDC 電解質を使用した場合、開回路状態におけるメタンの部分酸化反応は空気極からの酸化物イオンの移動に寄与しており、還元雰囲気に対する電解質の伝導機構に大きく影響されることを見出した。

参考文献

- [1] H. Yoshida and T. Inagaki, *J. Alloys Compd.*, **408/412** (2006) 632-636.