

固体酸化燃料電池のサーメット燃料極特性に及ぼす酸化マグネシウムの添加効果

学籍番号 0752890 植田 城治
指導教員 佐藤 一則

1. 序論

固体酸化燃料電池(SOFC)のメタン直接利用では高い発電効率が期待できる。メタン直接利用の問題点は、メタンの熱分解反応によるNiサーメット燃料極表面への炭素析出が電極反応活性低下をもたらすことである。本研究室ではこの問題を回避し、メタンに対して高い酸化反応活性をもつ燃料極材料として、ニッケルコバルト合金とサマリア添加セリア($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$; SDC)に着目し、研究を行ってきた。

しかし、コバルトの固溶によって、ニッケルコバルト粒子およびSDCの凝集が起こりやすくなる。この粒子凝集は、燃料極表面積の減少や、燃料ガスと酸化物イオンとの反応場である三相界面の減少を招くため、燃料極性能の低下要因となる。

そこで本研究では $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ -SDC燃料極の金属凝集を抑制するため、MgOに着目した。MgOは CO_2 に対して高い吸着能を持つことから、メタン改質触媒材料として注目されており、NiOと固溶しやすい。また還元雰囲気下でもきわめて安定であることから、金属イオンのイオン拡散を阻害し、粒子凝集を抑制することが期待できる。

本研究では $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ -SDCサーメット燃料極にMgOを添加することによって、燃料極材料の微細構造に与える影響について検討した。

2. 実験方法

NiOと Co_3O_4 をモル比1:3で混合、 1000°C 、10時間

で焼成し、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ (以下NiCoO)とした。その後 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}$ に対してMgOを10 mol%混合し、大気雰囲気下で 1150°C 、12 hの固相処理を行い、 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 粉末を得た。またSDC粉末に対しMgOを10 mass%混合し、大気雰囲気下で 1150°C 、12 hの固相処理を行い、SDC-MgO粉末を得た。

$(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ (以下NCMO)とSDC、NiCoOとSDC-MgOをそれぞれ質量比6:4で混合し、スラリー化して直径15 mm、厚さ0.5 mmの Y_2O_3 - ZrO_2 (以下YSZ)ディスクに塗布し、 1300°C 、5 hの焼成を行い燃料極とした。空気極には $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用い、 1200°C 、5 hで焼成を行なった。

MgOの添加が燃料極微細構造におよぼす影響を検討するため、燃料ガスには水素、酸化剤には酸素を用い、セルの発電性能試験とアノード過電圧の測定、インピーダンス測定、走査型電子顕微鏡による電極の表面観察を行なった。また作成した粉末はX線回折による定性分析を行った。

3. 結果

Fig. 1に 700°C 、水素における放電特性を示す。MgOを添加したNCM/SDCサーメット、NiCo/SDC-MgOサーメット燃料極では、NiCo/SDCサーメットに比べやや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、 800°C 、水素における交流インピーダンス測定結果をFig. 3に示す。MgOを

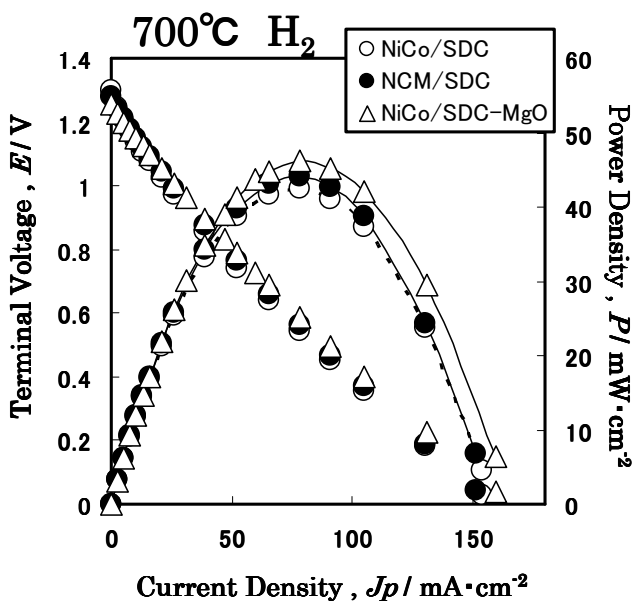


Fig. 1 放電特性比較 水素

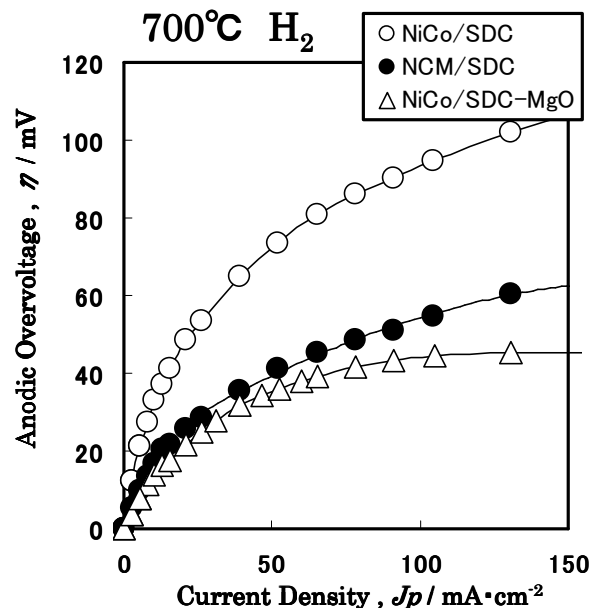


Fig. 2 燃料極過電圧比較 水素

添加したサーメット燃料極は NiCo-SDC に比べ低い過電圧を示し、NiCo/SDC-MgO で最も低くなった。

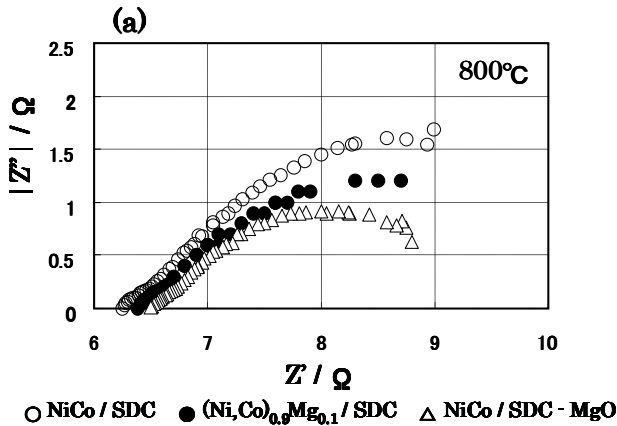


Fig. 3 インピーダンス測定結果

Cole-cole-plot による複素インピーダンス表示では、円弧の大きさは過電圧と同様に電極反応抵抗として評価できる。過電圧と同様に、MgO を添加したサーメット燃料極は NiCo-SDC に比べ低い反応抵抗を示し、NiCo/SDC-MgO で最も低くなった。また複素インピーダンス表示における円弧と実軸との交点は、電解質及び電極材料の直流抵抗分として評価できる。この直流抵抗分は、MgO の添加により増加した。電極反応抵抗の低減は、セル構成材料の直流抵抗分の増加によって相殺され、放電特性に大きな差は見られなかったと考えられる。

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、水素還元後の燃料極の二次電子像観察結果を Fig. 4 に示す。MgO を添加した燃料極サーメットでは NiCo/SDC に比べ、燃料極粒子の凝集が抑制されていることが確認できる。

以上の結果から、酸化マグネシウムの少量添加によって燃料極粒子の凝集・粗大化を抑制でき、反応場で

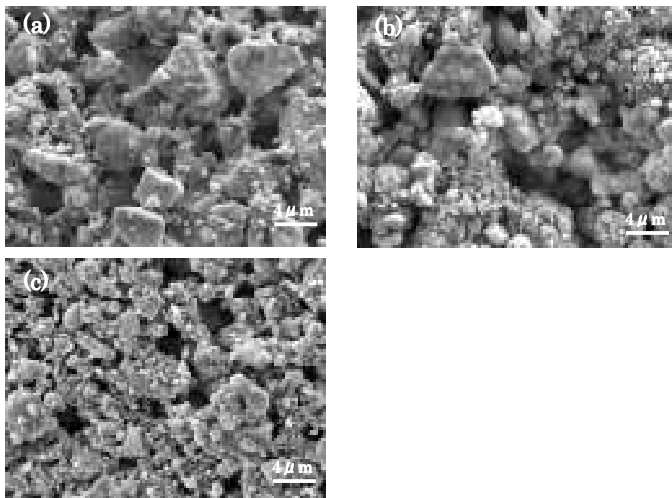


Fig.4 サーメット燃料極の二次電子像
(a)NiCo/SDC (b)NCM/SDC

ある三相界面が増加することが明らかと成った。

MgO を NiCo に添加し焼成することで MgO と NiCo は固溶体を形成することを示した。この固溶体形成により、(Ni,Co)_{0.9}Mg_{0.1} / SDC サーメット燃料極の電子伝導性は低下したと考えられる。一方、MgO を SDC に添加し焼成した粉末を用いた NiCo/SDC-MgO サーメット燃料極は、燃料極焼成条件において、MgO と SDC は新しい結晶相を生成しないことが分かった。このため、SDC 粒子の持つ高い酸化物イオン導電性は燃料極材料との反応物の生成等によって提言されることなく維持され、(Ni,Co)_{0.9}Mg_{0.1} / SDC サーメット燃料極に比べ燃料極反応抵抗が低減されたと考えられる。

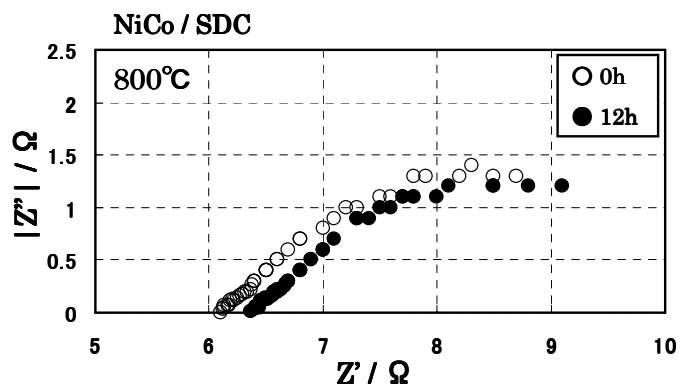


Fig. 5 インピーダンスの計時変化

燃料電池性能の長期安定性について検討するため、Fig.5 に長時間運転における NiCo/SDC サーメット燃料極のインピーダンス測定結果の計時変化を示す。12 時間後の測定で、NiCo/SDC サーメット燃料極の燃料電池のオーミック抵抗は増加した。この増加は燃料極粒子が凝集することによって電極断面積が減少したことに起因すると考えられる。酸化マグネシウムを添加したセルでこのようなオーミック抵抗の増加は見られなかったことから、NiCo-SDC 燃料極への酸化マグネシウムの添加は、長時間運転に対する燃料極粒子の凝集・粗大化を抑制し、安定した発電が可能であることを示した。

4.結論

NiCoO₂ 及び SDC への MgO の添加により、セル全体の直流抵抗は増加するが、燃料極材料の粒子成長を抑制することができ、反応抵抗の低減が可能であった。MgO は燃料極材料である NiCoO₂ と燃料極焼成時に反応し、固溶体を形成するため、十分な電極反応活性を得ることはできない。これに対し、MgO を SDC に添加し仮焼することで、MgO と燃料極材料との間に生成物を生成することなく、電池性能の向上が可能であることが明らかになった。