

# ニッケルコバルト基ジルコニア系サーメット粒子に対する昇温脱離解析

環境材料科学研究室 07531184 高柳紘貴  
指導教員 佐藤一則

## 【緒言】

本研究室では  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$  固溶合金とジルコニア系から構成されるサーメット燃料極が、 $\text{CH}_4$  使用固体酸化燃料電池(SOFC)の発電性能向上に有用なことを示してきた。しかし、Ni に対する Co の置換固溶が燃料極・電解質界面付近の  $\text{CH}_4$  吸着に及ぼす影響は明らかでなかった。CO は燃料極において  $\text{CH}_4$  の部分酸化反応によって生成する。電極表面上の CO の強吸着は炭素析出や炭素被毒を引き起こし、電極性能を低下させる。また、燃料極において燃料分子および反応生成物の吸着脱離が容易に進行することにより、反応場は維持される。本研究では、合金組成の異なる NiCo-YSZ (Ytria-Stabilized Zirconia)サーメット粒子に対して、昇温脱離(TPD)法による燃料ガス吸着状態の検討を行った。

## 【実験手法】

$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ -YSZ サーメット粒子は含浸法により作製した。出発材料として  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及び  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$  を用いた。粉末試料は大気雰囲気下で  $500^\circ\text{C}$ , 1 h で煅焼し、20% $\text{H}_2$ -He 雰囲気下で  $500^\circ\text{C}$ , 1 h で還元した。作製した各試料の生成相を同定するため、X 線回折(XRD)測定を行った。TPD 実験は ChemBET-3000(ユアサイオニクス製)によって行った。測定試料を窒素雰囲気下で  $350^\circ\text{C}$ , 1 h 保持し、室温にて測定ガスを吸着させた。脱離は He 雰囲気下で  $700^\circ\text{C}$  まで行い、脱離種は熱伝導度検出器(TCD)によって検出した。

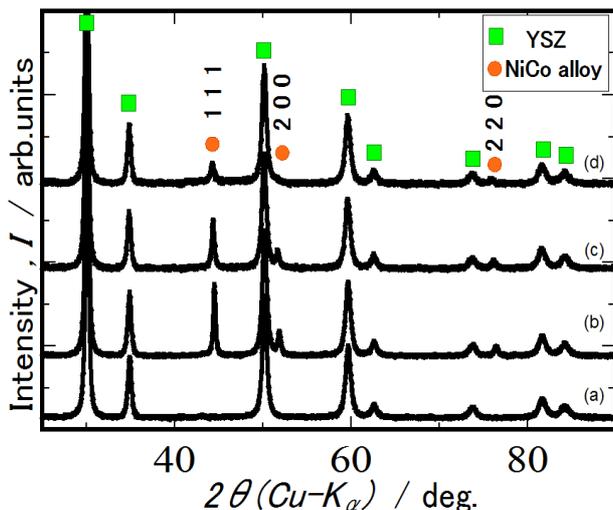


図1 XRD 測定結果

(a) YSZ (b) Ni-YSZ (c)  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ -YSZ (d) Co-YSZ

## 【結果および考察】

図1にXRD測定結果を示す。図1の回折ピークから生成相を同定した結果、担持したNiCo合金は面心立方(fcc)構造であることがわかった。また、Co組成濃度増加に伴い、回折強度の低下が見られた。これはCoのfcc相の結晶性が低いことを示している。

図2に昇温速度( $\beta$ )10 K/minでの、 $\text{CH}_4$ -TPDの結果を表す。Co濃度増加によって、脱離ピーク温度( $T_p$ )が高温側にピークシフトした。これは吸着メタンと金属粒子表面との結合力が増加したことを示している。また、脱離ピークがCo組成濃度増加によって、シャープなピークとなった。脱離ピークより $\text{CH}_4$ 吸着量を求めた(表1)。Co組成濃度増加によって、 $\text{CH}_4$ 吸着量が増加したことがTPDスペクトルからわかった。脱離反応における活性化エネルギーを導出するため、等量線法と呼ばれる異なる昇温速度による脱離ピーク温度変化から、アレニウスプロットを作成し、図3に示した。アレニウスプロットの傾きから脱離反応における活性化エネルギーを求め<sup>1)</sup>、表2に示した。Co置換固溶による $\text{CH}_4$ 脱離反応に対する活性化エネルギーへの影響はほとんど認められなかった。吸着ガスとしてCO及び $\text{H}_2$ を用いて同様の実験を行い、考察を行った。

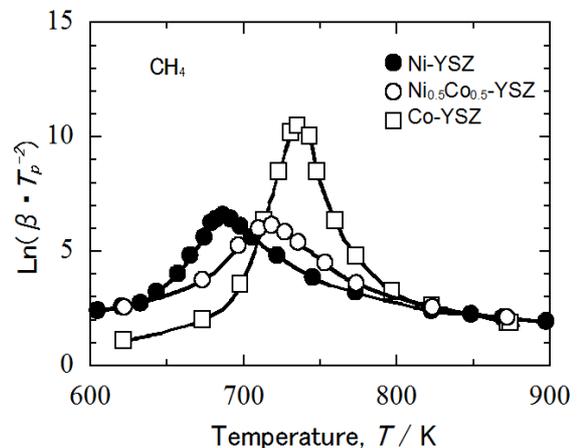


図2  $\text{CH}_4$ 脱離に及ぼすCo組成濃度の影響

表1  $\text{CH}_4$ の吸着量の比較

Sample	$\text{CH}_4$ の脱離ピーク面積比
Ni-YSZ	1
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ -YSZ	1.5
Co-YSZ	1.5

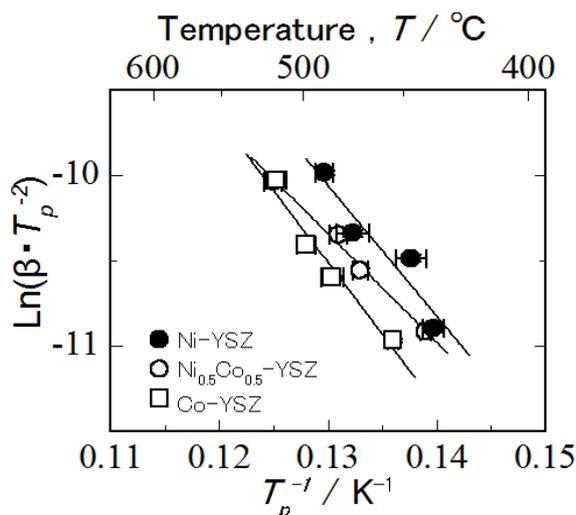


図3 CH<sub>4</sub>分子脱離反応のアレニウスプロット

表2 脱離反応における活性化エネルギー

Sample	脱離反応における活性化エネルギー / kJ·mol <sup>-1</sup>
Ni-YSZ	64 ± 10
Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> -YSZ	55 ± 5
Co-YSZ	70 ± 14

XRD 測定結果より、Co 組成濃度の増加によって回折強度が低下し、fcc 構造の結晶性が低下することが確認された。Co 金属の特性として、低温では六方最密充填(hcp)構造をとり、722 K 以上で fcc 構造に転移することが知られている。今回の煅焼温度が 773 K と低いため、不完全な fcc 構造としてサーメットにおいて金属粒子が存在したと考えられる。Ni 金属は室温において fcc 構造が安定なため、高い結晶性を有していたといえる。この Ni 金属と Co 金属の特性の差が Co-YSZ の CH<sub>4</sub>-TPD スペクトルにおける脱離ピーク温度の狭い分布を示したと考えられる。担持された Co の準安定な fcc 構造によって CH<sub>4</sub> の吸着状態が平均化されたため、狭い温度範囲において脱離反応が進行したと考えられる。CH<sub>4</sub> 分子の脱離反応における活性化エネルギーは図 3 および表 2 より NiCo 合金組成の影響はほとんど認められなかった。よって NiCo 合金においてその吸着形態に変化がないといえる。しかし、Co の Ni への固溶によって CH<sub>4</sub> の吸着量だけでなく、CO および H<sub>2</sub> に対する吸着量も増加したことから、Co 原子の固溶による準安定な fcc 構造が吸着サイト数の増加をもたらしたと考えられる。

#### 【結論】

安定化ジルコニア(YSZ)粒子に金属硝酸塩を出発原料として含浸担持法を用いて分散固定処理を行ったサーメット試料(Ni-YSZ, Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>-YSZ, Co-YSZ)を作製し、この試料に対して昇温脱離法を用いてメタン、水素、および一酸化炭素に対する吸着状態の解析を昇温脱離法により行った。メタン脱離反応の活性化エネルギーに及ぼす Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>合金組成の影響は小さく、Co の Ni への置換固溶により、メタンの吸着サイト数増加に寄与することを示した。

#### 【参考文献】

- 1) J. L. Falconer and J. A. Schwarz, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol.25 (1983) 141-227.