

メタンのアノード酸化活性に対する Ni サーメット燃料極への酸化セリウム添加効果

環境材料科学研究室 油井基彰

指導教員 佐藤一則

【緒言、目的】固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells ; SOFC)

固体酸化物形燃料電池(SOFC)のメタン直接利用では高い発電効率が望める。Fig.1 に開発意義概要を示す。しかし、メタンを燃料として利用した場合は、メタン熱分解反応による金属ニッケル表面への炭素析出が起こり、電極活性低下による SOFC 性能劣化の問題がある。平衡的にメタン酸化反応は低温において有利であり、熱分解反応は 750 °C 以下では低温になるほど起こりにくい反面、低温動作における電池性能劣化は避けられない。したがって、メタン直接利用燃料電池の開発のために、高温動作においてもメタンに対する燃料極酸化活性を高める電極材料が要求される。

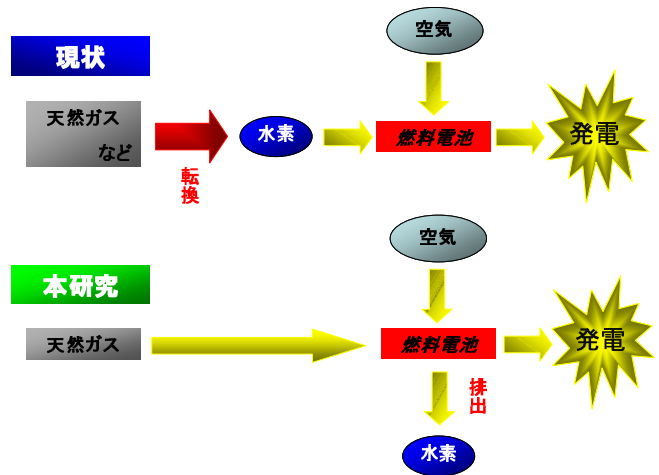


Fig.1 開発意義

イットリア安定化ジルコニア(Yttria - Stabilized - Zirconia : YSZ)を電解質とした高温域における(800 °C)メタン利用を可能にする燃料極材料として CeO₂ を用いた SOFC の検討を行った。CeO₂ は高い酸素放出/貯蔵能を有し、還元雰囲気において、酸素を放出する。また、その際、Ce⁺⁴の一部が Ce⁺³となることで電子伝導性を発現するため、燃料極において電子伝導路として作用し、過電圧を低減させることが期待できる。一方で従来材料である Ni-YSZ サーメットは YSZ における融点が高いことが Ni 金属の分散を困難にしている。また、そのサーメットに CeO₂ を添加した燃料極から構成された SOFC でのメタンについての報告は極めて少なく、発電特性への影響は不明で、CeO₂ の融点が NiO と極めて近いことは Ni 金属粒子の分散性向上に有利である。本研究では Ni-YSZ の YSZ に対する CeO₂ の置換に着目し、Ni-((45-x mass%YSZ)-x mass%CeO₂) サーメット燃料極(x = 0, 5, 10, 20, 45)として、セル構成とし、その置換効果に対する初期的、経時的発電特性を明らかにした。

【実験方法】 55 mass%NiO-((45-x) mass%YSZ-x mass%CeO₂) (x = 0, 5, 10, 20, 45)の各組成試料スラリーを調整し、直径 15 mm、厚さ 0.5 mm の 8 mol%Y₂O₃-ZrO₂ ディスク片面に塗布し、1300°C 焼成により燃料極とした。空気極は La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-YSZ を用いた。水素還元によりサーメット燃料極を得た。

【結果及び考察】Fig.2 に最大出力密度に及ぼす酸化セリウム添加量依存結果を示す。水素において、発電特性への影響は全く見出せなかったが、メタンでは x = 45 mass% の時のみ最も高い値を示した。また、メタンに対する過電圧結果から、x = 45 が最も低い過電圧値を示した。5 つのアノードに対して、アノード過電圧の低い x = 0, 5, 45 のサーメットのみを選択し、メタンに対する端子電圧経時変化測定を行った。その結果を Fig.3 に示す。

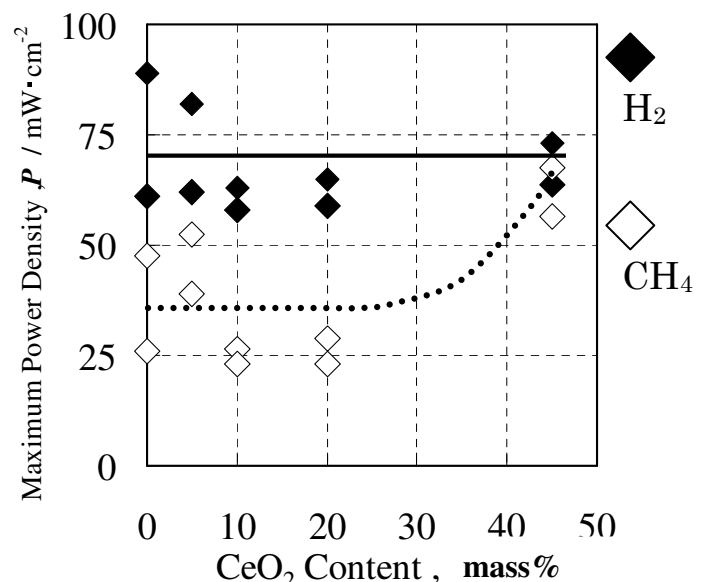


Fig.2 最大出力密度に及ぼす酸化セリウム添加効果

酸化セリウムを添加したサーメットは安定した電圧値を示したことから経時的安定性が向上した。また、メタン流入直後から OCV 定常状態までの経時変化測定結果を Fig.4 に示す。酸化セリウムを添加した全サーメットは OCV の低下が確認できた。これは酸化セリウムが有す酸素放出能 ($\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_{2-x} + x/2 \text{O}_2$) が発現したことが主因と考えられる。表面に到達したメタンが酸化されたことが電圧値に反映され、反応場が維持されたことが炭素被毒耐性向上に寄与したと考えられる。

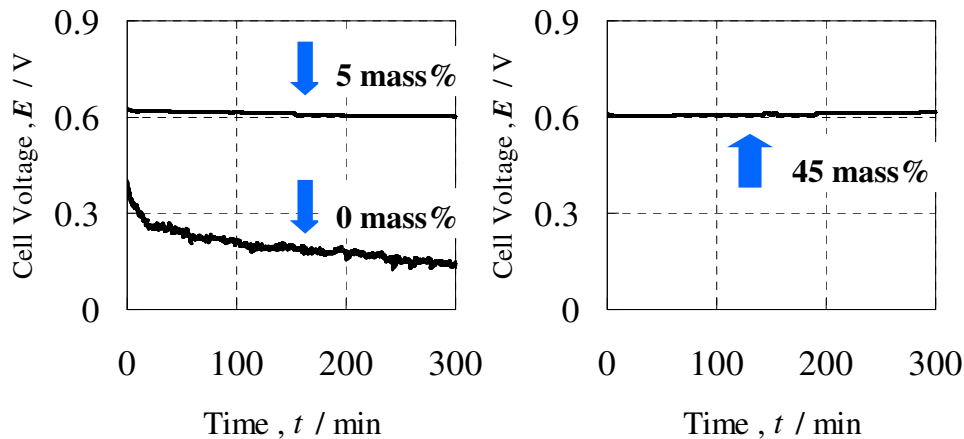


Fig.3 メタンに対する端子電圧変化(800 °C、80 mAcm⁻²)

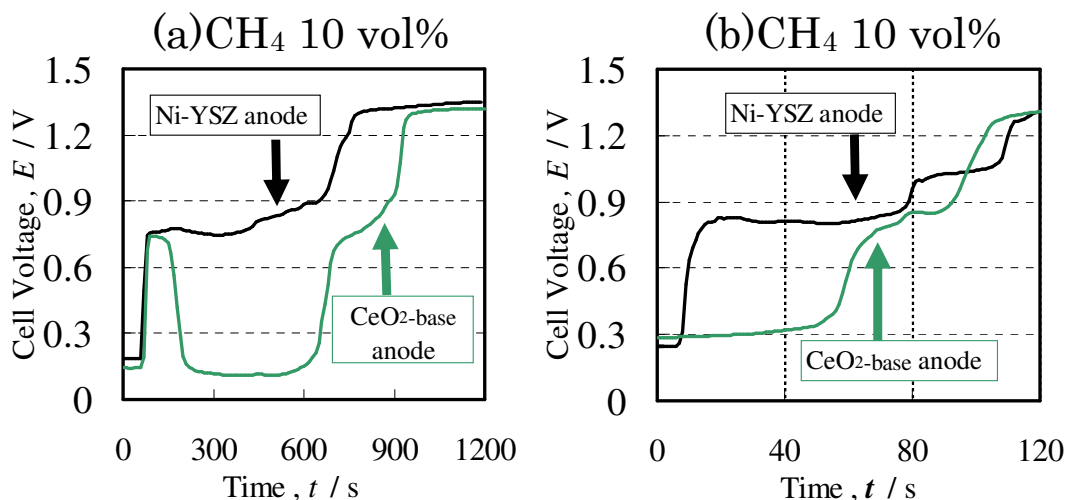


Fig.4 メタンにおける開回路起電力流量依存(a)20 ml /min (b)30 ml /min

また、発電試験後の燃料極微細組織の二次電子像結果から、 $x = 45 \text{ mass\%}$ の時に Ni 金属の分散が向上したことを確認した。以上のことから、メタン流入直後から、酸化セリウムの格子中の酸素が放出されると同時に吸着したメタン及び炭素などと酸化反応が進行した。その間における炭素析出が抑制され、放出酸素量が少量になってくると、流入したメタンが界面まで到達し、OCV 定常状態となったと考えられる。また、流量が多い場合においては、放出酸素量以上に、燃料極表面への吸着メタン量が多いために、OCV 低下が確認できず、流入直後から OCV は上昇せず、ある一定時間が経過してから、急上昇したと可能性がある。酸化セリウムの有すこの特性が反応場を保護し、経時的安定向上に寄与し、金属分散性が優れた Ni-CeO₂ 燃料極は最も優れた初期的、経時的発電特性を示した可能性があることを見出した。

【結論】

- 1 メタンに対して、Ni-CeO₂ サーメット燃料極は Ni-YSZ-CeO₂ 燃料極中、最も高い初期的、経時的電性能を示し、活性化過電圧を低減させることを見出した。
- 2 燃料極中の酸化セリウムの格子酸素がメタン吸着と同時に放出され、OCV 状態における炭素被毒耐性を獲得したことで、経時的安定性向上に寄与した可能性があることを見出した。
- 3 CeO₂ 粒子と NiO 粒子を出発原料とした燃料極サーメット作製により、Ni 金属粒子が均一分散した最適な多孔質電極を得た。