

1.序論

固体酸化物燃料電池(SOFC)は、原理的にメタンの直接利用が可能であるが、吸着メタン分解による炭素析出が問題となっている。メタンを供給し、高効率で発電するためには十分な量の酸化物イオン供給が可能であれば、SOFC 運転温度の低下が有効である。その理由は、メタン完全酸化反応の平衡定数の温度依存性(873 K で 3.84×10^{11} , 673 K で 1.09×10^{12})による^[1]。一方で運転温度を低下させると、燃料極での酸化反応活性低下が問題となる。本研究では従来よりも低い動作温度においてメタン酸化反応活性を向上させることを目指し、燃料極物質として特徴的な結晶構造を有し、メタン酸化反応の向上への寄与が期待できる活性遷移金属酸化物 LiCoO_2 、および LiMn_2O_4 に着目した。 LiCoO_2 は Li イオンとの複合化による層状結晶構造形成に伴い Co イオンの酸化還元反応が容易となり、過去にメタンの C-H 結合を解離する特性とメタンカップリング反応に対する触媒作用が報告されており^[2]、 LiCoO_2 の特性がメタン酸化反応活性の促進に有効であると考え、本研究で着目した。 LiMn_2O_4 はスピネル構造を有する複合遷移金属酸化物で、過去に高いメタン吸着能が報告されており^[3]、この特性がアノードにおけるメタン酸化反応の活性向上に有効であると考え、本研究で着目した。本研究では、 LiCoO_2 が有するメタン酸化反応活性、 LiMn_2O_4 が有するメタン吸着能の2つの特性を利用することでメタン酸化反応活性を向上できると考え、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、及びこの2つの物質の共存状態を利用したメタンのアノード酸化反応活性向上効果について検討を行った。

2.実験方法

LiCoO_2 は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_3\text{O}_4 = 3 : 2$ のモル比で秤量した Li_2CO_3 と Co_3O_4 を混合した後、大気雰囲気下、 850°C 、20 h の条件で焼成し、焼成後の粉末を粉砕して作製した。 LiMn_2O_4 は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_3\text{O}_4 = 2 : 1$ のモル比になるよう秤量した Li_2CO_3 と Mn_2O_3 を混合し、大気雰囲気下、 850°C 、5 h の条件で焼成し、焼成後の粉末を粉砕して作製した。アノードには LiCoO_2 粉末、 LiMn_2O_4 粉末、 LiCoO_2 粉末と LiMn_2O_4 粉末を質量比 8 : 2 で混合した粉末を作製し、これらの粉末と金ペーストを質量比 1 : 1 で混合し、バインダーを混合してスラリーを電解質ディスク (YSZ ϕ 15 mm, 厚さ 0.5 mm) へ塗布し、 850°C 、10 h の条件で焼成することでアノードを作製した。対極となるカソードは金ペーストを塗布し、 850°C 、1 h で焼成して作製した。これらのセルを用いて、温度 $400^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ 、燃料極に水素(3%水蒸気添加)、10 vol%メタン(He で希釈)、空気極に酸素を供給し、起電力測定を行った。また、アノードに使用した酸化物粉末はアノード焼成条件と同じ 850°C 、10 h で焼成し

た後、粉末 X 線回折法により測定した。

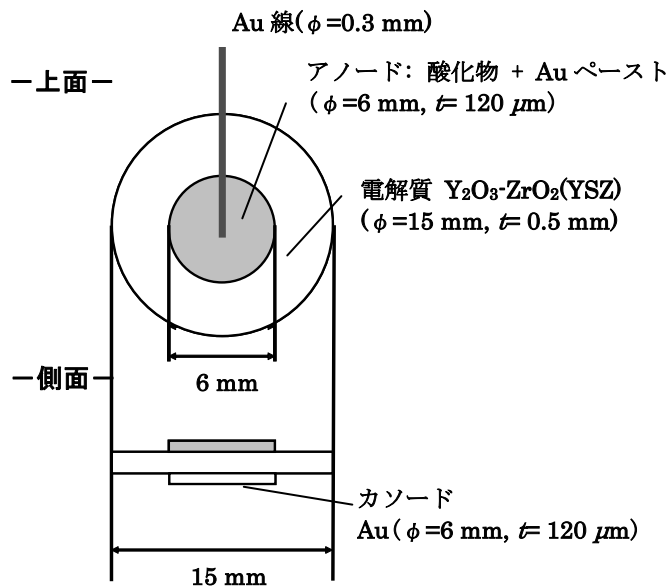


Fig.1 作製した単セルの概略図

3.結果と考察

Fig.2 は 3 vol%水蒸気添加水素供給時における起電力測定結果である。金属酸化物を分散固定したアノードはこれらの粒子を分散固定していないアノードより高い起電力が得られた。特に 80 mass% LiCoO_2 -20 mass% LiMn_2O_4 混合粒子を分散固定させたアノードは 773 K 以下においても他のアノードより高い起電力が得られた。

Fig.3はヘリウム希釈 10 vol%メタン供給時における起電力測定結果である。本条件では水素供給時と比べて起電力が低下した。本条件において、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 及び、80 mass% LiCoO_2 -20 mass% LiMn_2O_4 混合粒子を分散固定させたアノードはこれらの粒子を分散していないアノードより高い起電力が得られた。

LiCoO_2 粒子、 LiMn_2O_4 粒子をそれぞれ単独で分散固定したアノードを用いたセルにおいて、 LiCoO_2 はメタンの C-H 結合解離によるメタンの酸化反応の活性化、 LiMn_2O_4 はメタン吸着能によってメタン酸化反応の活性が向上したために起電力が上昇したと考えられる。80 mass% LiCoO_2 -20 mass% LiMn_2O_4 混合粒子は、 LiCoO_2 が含まれていたために、この LiCoO_2 によりメタン酸化反応の活性が向上したため起電力が上昇したと考えられる。

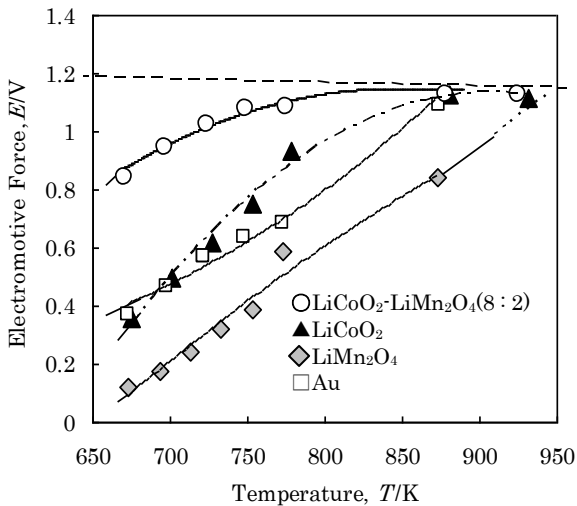


Fig. 2 H₂+3 vol%H₂O 供給時における起電力測定結果

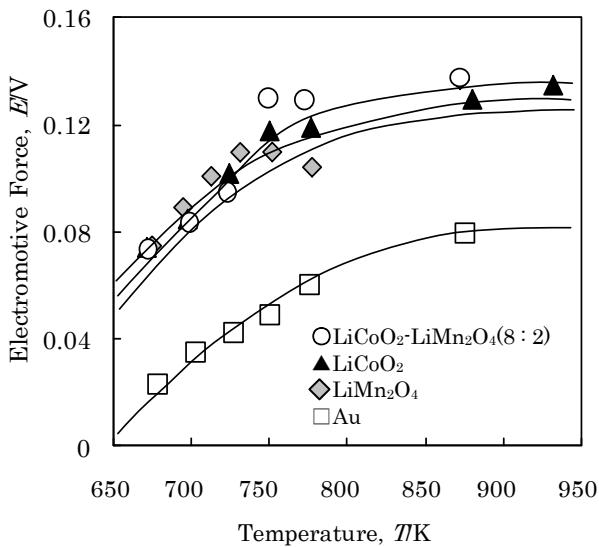
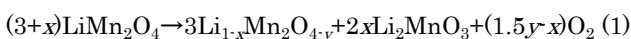


Fig. 3 10 vol%CH₄ 供給時における起電力測定結果

アノード作製条件と同じ条件である大気雰囲気下、1123 K、10 h で焼成した 80 mass%LiCoO₂-20 mass%LiMn₂O₄ の粉末を XRD で測定した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示した。80 mass%LiCoO₂-20 mass%LiMn₂O₄ では LiCoO₂ と一致したピークが認められたが、LiMn₂O₄ と一致するピークは認められなかった。LiCoO₂ 以外のピークについては Li₂MnO₃ と一致したピークが確認された。Li₂MnO₃ は(1)式に示した LiMn₂O₄ の分解反応により生じたと考えられる^[4]。



水素供給時において、80 mass%LiCoO₂-20 mass%LiMn₂O₄ の混合粒子を分散したアノードのセルで高い起電力が得られた要因としては LiCoO₂ と Li₂MnO₃ の化学的特性による影響が考えられる。LiCoO₂ は Li⁺イオン、O²⁻イオン、Co³⁺イオンのそれぞれと同種イオンの層状面が積層した層状結晶構造を有

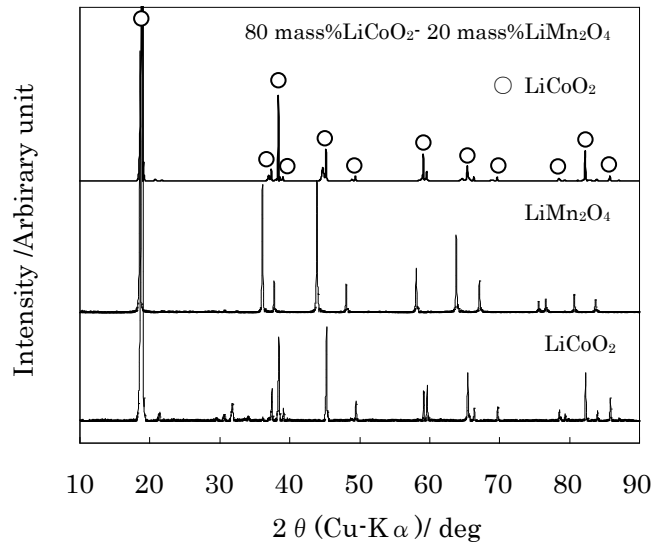


Fig. 4 アノードに使用した酸化粉末の X 線回折パターン

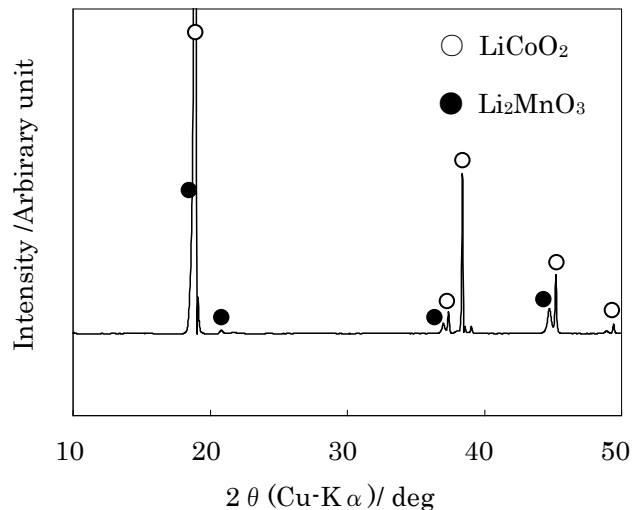


Fig. 5 80 mass%LiCoO₂-20 mass%LiMn₂O₄ の X 線回折パターン(回折角度 10° ~50°)

している。メタンの酸化カップリング反応 ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) において、反応分子が表面に吸着した LiCoO₂ などの層状金属酸化物の結晶格子表面酸素が遷移金属イオンである結晶格子表面 Co³⁺イオンとの相互作用によって酸化還元変化 ($\text{O}^{2-} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{O}^\cdot + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{Co}^{3+}$) する反応機構が報告されている^[2]。LiCoO₂ 粒子を分散固定したアノードでは金属酸化物粒子を分散固定しないアノードを用いた場合に比べて約 500°C 以下において高い起電力を示すことから、上述の反応機構は水素あるいはメタンと固体電解質の安定化ジルコニアから供給される O²⁻イオンに対するアノード酸化反応においても起こると考えられる。すなわち、結晶粒子表面の格子 Co イオンの複合的価電子(混合電荷)状態が水素あるいはメタンのアノード酸化反応活性化に寄与したことを示している。一方、Li₂MnO₃ は単斜晶の酸化物であり、LiCoO₂ や LiMn₂O₄ のように一般には混合電荷状態を示さないので水素やメタンの酸化反応に対する触媒活性が低いと

考えられるが、還元雰囲気においては Li_2MnO_3 中で格子酸素欠損が生じ、その結晶構造が Fig.6 に示した層状結晶構造へ変化すること^{[4][5]}と、層状岩塩型の結晶構造へ変化した Li_2MnO_3 の結晶構造中における Mn^{3+} , Mn^{4+} の混合電荷状態が報告され、この混合電荷状態により、 Li_2MnO_3 に電子伝導性が発現すると報告されている^{[6][7]}。本実験の水素供給時の起電力測定において、 Li_2MnO_3 中では酸素欠損とそれに伴う単斜晶から層状岩塩型への結晶構造の変化と、この結晶構造の変化によって Mn^{3+} , Mn^{4+} の混合電荷状態が生じ、 Li_2MnO_3 に電子伝導性が発現したと考えられる。また、80 mass% LiCoO_2 -20 mass% LiMn_2O_4 混合粒子においては Li_2MnO_3 より還元雰囲気において安定な LiCoO_2 が存在したことで、Mn 系酸化物のみを分散固定したアノードより電子の移動が容易であったと考えられる。従って、水素供給時、80 mass% LiCoO_2 -20 mass% LiMn_2O_4 混合粒子を使用したセルで他のアノードを用いたセルより高い起電力が得られた要因としては、アノードに含まれる Li_2MnO_3 が結晶構造の変化により電子伝導性を発現したことで、 LiCoO_2 が同時に存在したことにより、電子パスができていたことで、 Li_2MnO_3 からの電子が容易に移動できたことが要因であると考えられる。

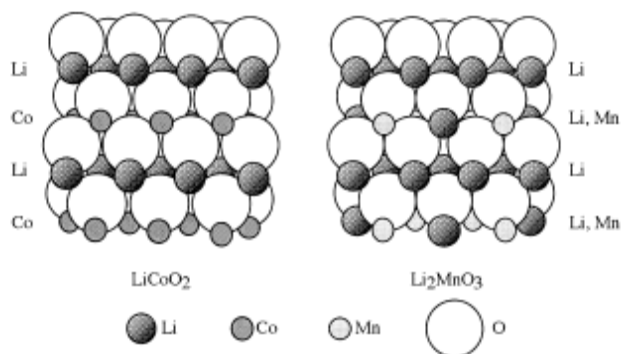


Fig.6 LiCoO_2 , Li_2MnO_3 の結晶構造の概略図^[7]

4.結論

3 vol% 水蒸気を添加した水素では、80 mass% LiCoO_2 -20 mass% LiMn_2O_4 混合粒子を分散固定したアノードを用いたセルより低い温度から最も高い起電力を示し、約 500°C 以上で理論起電力を示した。次に 50 mass% LiCoO_2 -50 mass% LiMn_2O_4 , LiCoO_2 の順に高い起電力を示した。これに対して、 LiMn_2O_4 単独粒子を分散固定したアノードを用いたセルは比較したセルの中では最も低い起電力を示した。

LiCoO_2 と Li_2MnO_3 の混合相の存在は、その特徴的な層状結晶構造における格子中の遷移金属イオンと酸化物イオンの相乗的な酸化還元変化によって吸着メタン分子と電解質から供給される O^{2-} イオンのアノード酸化反応活性を高めるものと考えられる。

ヘリウム希釈 10 vol%メタンでは、 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , および 80 mass% LiCoO_2 -20 mass% LiMn_2O_4 混合体のそれぞれの粒子を分散固定したアノードを用いたセルで、これらの粒子を分散固定しないアノードに比べて顕著に高い起電力を示した。ヘリウム希釈 10 vol% 加湿メタンでは、80 mass% LiCoO_2 -20

mass% LiMn_2O_4 混合体粒子を分散固定したセルで約 500°C 以下において最も高い起電力を示した。

参考文献

- [1] 日本金属学会, 非鉄金属精錬, 日本金属学会, pp315(1980).
- [2] T. Miyazaki, T. Doi, M. Kato, T. Miyake, and I. Matsuura, *Applied Surface Science*, **121/122**, 492-495 (1997).
- [3] I. A. Kursina, L. N. Kurusina, A. I. Galanov, and S.I. Galanov, *Catalysis Today*, **42**, 263-265 (1998).
- [4] P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, and J. M. Trascon, *Journal Of Solid State Chemistry*, **135**, 132-139 (1998).
- [5] 宮本昌泰, 神奈川大学ハイテク・リサーチセンター研究成果第3年度報告書, **03**:160-163 (2004).
- [6] Kouchi Nakamura, Hiroshi Hirano, Yoshitaka Michihiro, and Toshihiro Moriga, *Solid State Ionics*, **181**, 1359-1365 (2010).
- [7] Kouchi Numata, Chie Sakaki Hirano, and Shoji Yamanaka, *Solid State Ionics*, **181**, 257-263 (1999).