

セリア系サーメット粒子における吸着種の昇温脱離解析

環境材料科学研究室 07329490 澤島達也
指導教員 佐藤一則

【緒言】

本研究室では、一般的な燃料極材料である Ni-YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) サーマット粒子に比べ、Ni-CeO₂ サーマット粒子が固体酸化燃料電池 (SOFC) の CH₄ 供給時に発電性能が向上することを示した。しかし、CeO₂ を使用したことによる燃料極・電解質界面付近の CH₄ 吸着に及ぼす影響は明らかではなかった。電極での反応は、燃料極において燃料ガス分子の吸着および反応生成物の脱離がそれぞれ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、CeO₂ 系サーメットと YSZ 系サーメットにおいて、燃料ガス (CH₄, H₂, CO) 分子の吸着脱離挙動を昇温脱離 (TPD : Temperature Programmed Desorption) 測定を用いて比較・検討した。この検討結果に基づいて、CH₄ のアノード酸化反応活性化機構を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】

TPD 測定を行うための試料は含浸法により作製した。出発材料として Ni(NO₃)₂・6H₂O または Co(NO₃)₂・6H₂O をエタノールで溶解した。そこに YSZ 粉末 (東ソー・TZ-8Y) または沈殿法により作製した CeO₂ を投入し攪拌、乾燥を行った。粉末試料は大気雰囲気下で 500 °C, 1 h 焼成し、20 vol% H₂-He 雰囲気下で 500 °C, 1 h で還元した。今回作製したサーメット粒子試料は、Ni-CeO₂, Ni-YSZ, Co-CeO₂, Co-YSZ サーマット粒子も同様の手順により作製した。作製した試料は、キャラクターゼーションのために XRD, SEM, BJH 細孔分布測定を行った。

TPD 実験は ChemBET-3000 (ユアサイオニクス製) によって行った。測定試料は 5 vol% H₂-N₂ 雰囲気下で 350 °C, 1 h で試料表面を還元し、その後 N₂ 雰囲気下で 350 °C, 1 h 保持した。測定ガスは室温にて吸着させた。脱離は He 雰囲気下で 750 °C まで行い、脱離種を熱伝導度検出器 (TCD) によって検出した。

【実験結果及び考察】

XRD 測定により、作製したサーメット粒子の結晶相の同定を行った。含浸法にて得た酸化物状態の Ni-CeO₂, Ni-YSZ, Co-CeO₂, Co-YSZ サーマット

粒子に対して還元処理を行うことで、YSZ, CeO₂ のピークと面心立方構造の金属のピークのみが検出された。BET 比表面積測定結果により、作製したすべてのサーメット粒子において、TPD 測定を行うために十分な比表面積を持つことが確かめられた。BJH 細孔分布測定結果より、YSZ サーマット粒子では細孔内への金属粒子の存在が示唆されたが、CeO₂ サーマット粒子においては、細孔内への金属粒子の存在量は少ないことを示した。

図 1 に昇温速度 (β) 10 K/min での、Ni サーマットにおける CH₄-TPD 測定結果を表す。担体として CeO₂ を用いることで、脱離ピークが低温側と高温側に分離できたのに対して、Ni-YSZ では、低温側のピークと高温側のピークが接近しているため、ピークが重なっていた。また Ni-YSZ に対して Ni-CeO₂ は、高温側の脱離ピーク温度 (T_p) はより高温側にシフトしており、吸着 CH₄ 分子との吸着力が増大したことを示した。また、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 (図 2) を作成し、脱離反応における活性化エネルギーを求め、表 1 に示した。CeO₂ を担体に用いることにより、活性化エネルギーは増大した。このことから、CH₄ 分子は Ni-CeO₂ 上に吸着されると、Ni-YSZ と比較し CH₄ 分子を脱離しにくいことが示された。これは、担体の違いにより、CH₄ 分子の吸着力が変化することを示しており、金属 Ni と CeO₂ の間で何らかの相互作用が起り、吸着力が変化したのではないかと考えられる。

Co サーマットにおける昇温速度 (β) 10 K/min での CH₄-TPD の結果より、Co-YSZ に対して Co-CeO₂ は、脱離ピーク温度 (T_p) がより高温側にシフトしており、吸着 CH₄ 分子との吸着力が増大したことを示した。また、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、脱離反応における活性化エネルギーを求めた。その結果、CeO₂ を担体に用いることにより、脱離反応における活性化エネルギーは増大した。

CH₄ の部分酸化反応における生成分子である CO 分子及び H₂ 分子についても同様の実験を行

った。

吸着種として H₂ 分子を用いた場合、サーメット粒子の構成成分を変化させても TPD カーブの形状、脱離反応における活性化エネルギーの値に有意差が見られなかった。H₂ 分子においては、サーメット粒子構成成分が変化しても吸着 H₂ 分子との吸着・脱離に変化を及ぼさないのではないかと考えられる。

吸着種として CO 分子を用いた場合、Ni 系サーメットにおいては、担体として CeO₂ を用いることで脱離反応における活性化エネルギーが低下することが示された。Co 系サーメットにおいては、担体として CeO₂ を用いることで脱離反応における活性化エネルギーが上昇することが示された。

【結論】 含浸法にて作製した Ni-CeO₂, Ni-YSZ, Co-CeO₂, Co-YSZ サーメット粒子に対して、昇温脱離法を用いて CH₄, H₂, CO の吸着状態の解析を行った。脱離反応における活性化エネルギーの測定結果より、Ni サーメット粒子において CeO₂ を用いることで CO 分子の脱離ピーク温度は低下するが、CH₄ 分子の脱離ピーク温度は上昇することを示した。この昇温脱離解析の結果から、燃料極での吸着 CH₄ 分子と電解質から供給される O²⁻イオンとの電極反応（アノード酸化反応）において、反応種と生成種の吸着と脱離がサーメット構成成分の影響を大きく受けることを明らかにした。また、Co サーメット粒子においても、担体である金属酸化物を変えることで、吸着・脱離反応に大きな影響を与えることを明らかにした。

【参考文献】

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

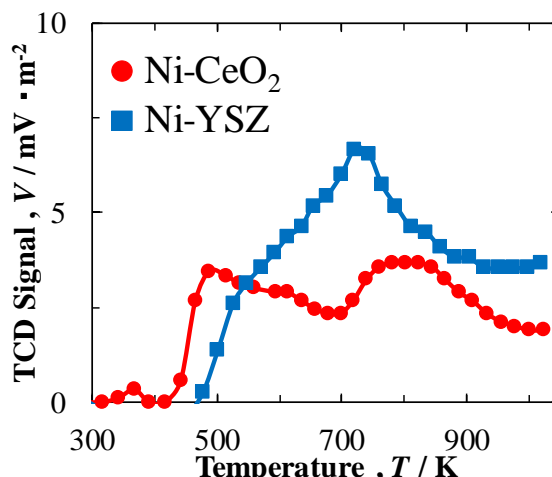


図1 Ni-YSZ, Ni-CeO₂ の CH₄-TPD カーブ

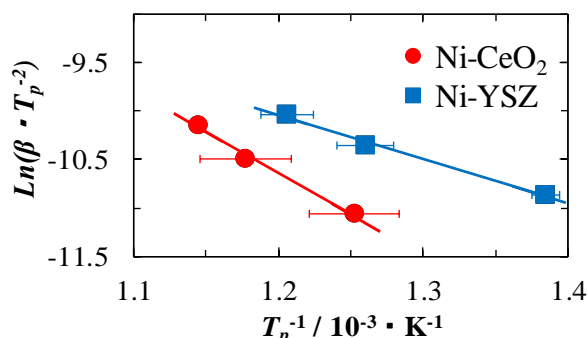


図2 CH₄分子のアレニウスプロット

表1 吸着種ごとの脱離反応における活性化エネルギー

	$E_d / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	CH ₄	H ₂	CO
Ni-CeO ₂	69 ± 15	45 ± 3	12 ± 1
Ni-YSZ	37 ± 3	53 ± 5	38 ± 3
Co-CeO ₂	59 ± 9	39 ± 1	57 ± 4
Co-YSZ	53 ± 1	41 ± 2	30 ± 3