

ニッケル基サーメット粒子のキャラクタリゼーション

環境材料科学研究室 09326781 池下康平

【緒言】メタンを水素に改質処理することなく直接使用可能な固体酸化燃料電池 (SOFC) は、二酸化炭素排出が最も少ない燃料電池発電である。しかし、メタンの電気化学的酸化活性を高めることが困難なためにメタンを直接使用できる技術は確立されていない。本研究室では、金属 Ni と金属 Co の固溶合金と酸化セリウム (CeO₂) を組み合わせたサーメット燃料極を用いた SOFC 単セルがメタンに対する発電性能を向上することを見だし、その燃料極における反応機構を明らかにするために昇温脱離 (TPD: Temperature-Programmed Desorption) 法を用いて検討している。TPD 解析では作製サーメット試料の構成粒子存在形態の把握が不可欠である。本研究では、このサーメット試料粒子の存在形態を X 線回折 (XRD) 測定、BET 比表面積測定、および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により明らかにすることを目的とした。

【実験方法】4 種類のサーメット粒子 Ni-YSZ, Ni-CeO₂, Ni_{0.5}Co_{0.5}-YSZ, Ni_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂ を含浸法により金属の割合が 20 mass% になるよう作製した。Ni-YSZ, Ni-CeO₂ は出発材料を Ni(NO₃)₂ · 6H₂O と YSZ ((Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}) 及び沈殿法により作製した CeO₂ を用いた。Ni_{0.5}Co_{0.5}-YSZ, Ni_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂ についても出発材料を Ni(NO₃)₂ · 6H₂O と Co(NO₃)₂ · 6H₂O を 1:1 のモル比に合わせてそれぞれ作製した。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、サーメット粒子を得た。作製した試料の生成相を同定するために、XRD 測定を行った。比表面積を測定するため BET 比表面積測定装置 (Shimadzu, Tristar-3000) を用いて測定を行った。測定結果から BET 式より比表面積を求め、BJH 法より細孔分布を求めた。作製試料粒子を観察するため、200 kV 透過型電子顕微鏡 (日本電子, JEM-2010) を用いて観察を行った。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて試料の元素分析を行った。

【実験結果及び考察】 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、全ての試料において金属相の Ni, NiCo 固溶体の回折ピークが現れ、金属酸化物相の回折ピークが消失したことを示し、20 vol% H₂-He 雰囲気下で 500 °C, 1 h の条件で還元されることを確認した。

図 2 と図 3 に細孔分布の測定結果を示す。図 2 では YSZ の細孔体積は Ni 及び Ni_{0.5}Co_{0.5} を混合することにより、どちらのサーメットも細孔体積が減少していることを示した。また図 3 から CeO₂ の細孔体積は Ni-CeO₂ は減少しているが、図 2 の Ni-YSZ の減少量と比べて少ない。また Ni_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂ において細孔体積は Ni_{0.5}Co_{0.5}-YSZ

とほぼ同じ減少量であった。

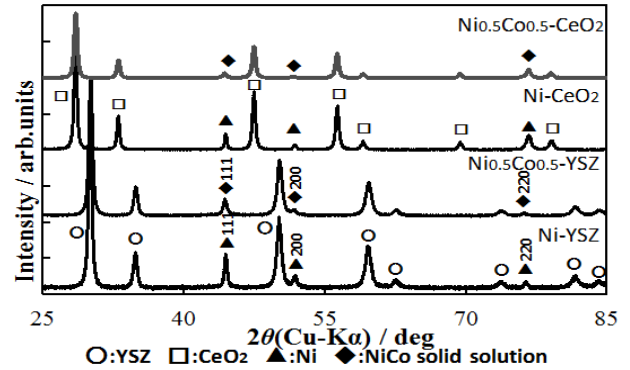


図 1 還元後の XRD 測定結果

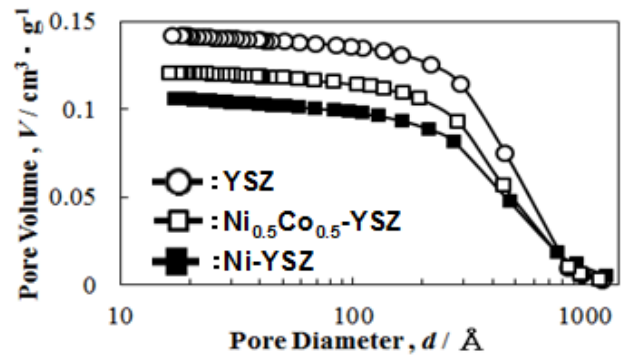


図 2 YSZ と YSZ サーメットの細孔分布

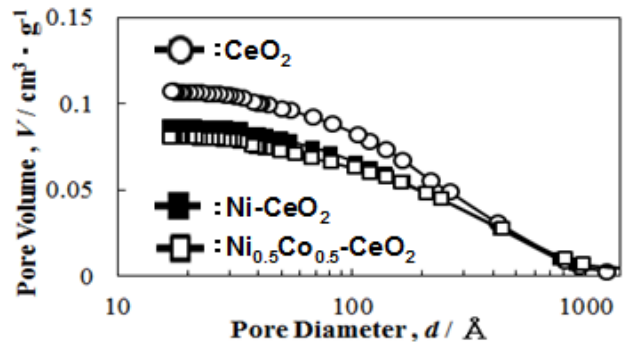


図 3 CeO₂ と CeO₂ サーメットの細孔分布

図 4 に Ni_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂ の TEM 像を示し、図 5 に図 4 の番号に対応する粒子群の EDS による元素分析結果を示した。図 4 と図 5 から①, ②の粒子群では Ni と Co による最も高い特性 X 線スペクトルピークと Ce による特性 X 線スペクトルピークの強度比は約 1:9 であった。③の粒子群では同じピーク強度比が約 9:1 であった。さらに、④の粒子群では Ce による特性 X 線スペクトルピークはほとんど検出できなかった。これらの結果は、Ni_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂ のサーメット粒子における Ni_{0.5}Co_{0.5} 粒子と CeO₂ 粒子の混在状態が不均一で

あることを示している。図5からNiとCoの特性X線スペクトルピークは分析箇所すべてでほぼ1:1の強度比であった。この結果はNiとCoは固溶合金粒子としてほぼ均一濃度で存在していることを示している。

図6にNi_{0.5}Co_{0.5}-YSZのTEM像を示す。EDSによる元素分析結果では、いずれの分析箇所においてもNiとCoに対するCeのそれぞれの特性X線スペクトルピーク強度比がほぼ一定であった。この結果はNi_{0.5}Co_{0.5}-YSZサーメット粒子はほぼ均一な混在状態であることを示している。図4, 図6, 及び図7を比較すると、YSZ粒子形状は球形に近く、粒径がある程度揃っていることがわかった。図4および図7からCeO₂粒子は角状形態を示し、粒径は不均一であった。

Ni_{0.5}Co_{0.5}-YSZのサーメット粒子は球状で粒径がある程度揃っていたことから混合状態が均一になったと考えられる。細孔分布測定結果においても、YSZ粒子表面の細孔部にNi金属粒子あるいはNi_{0.5}Co_{0.5}粒子が接合しやすいため、サーメット粒子において細孔体積が減少したと考えられる。比表面積がCeO₂より小さいことも細孔体積が減少する要因と考えられる。一方、Ni_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂サーメット粒子はCeO₂サーメット粒径分布が幅広いために不均一な混在状態になったと考えられる。このことはCeO₂の細孔体積がNi_{0.5}Co_{0.5}合金粒子の存在にほとんど影響を受けなかった測定結果と一致している。また、Ni-YSZとNi-CeO₂についてもそれぞれ同様の結果が得られた。

【結論】作製サーメット試料に対する透過型電子顕微鏡観察と観察視野における特性X線分析、および試料粒子に対する細孔分布測定結果ほかにより、以下のことを明らかにした。Ni-YSZおよびNi_{0.5}Co_{0.5}-YSZサーメットはNiおよびNi_{0.5}Co_{0.5}粒子とYSZ粒子がほぼ均一な混在形態を示し、NiおよびNi_{0.5}Co_{0.5}とYSZにおける粒子間接合性が高いと考えられる。一方、Ni-CeO₂およびNi_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂サーメット粒子は不均一な混在状態のためNiおよびNi_{0.5}Co_{0.5}とCeO₂における粒子間接合性がYSZ混合サーメットに比べて低い可能性がある。

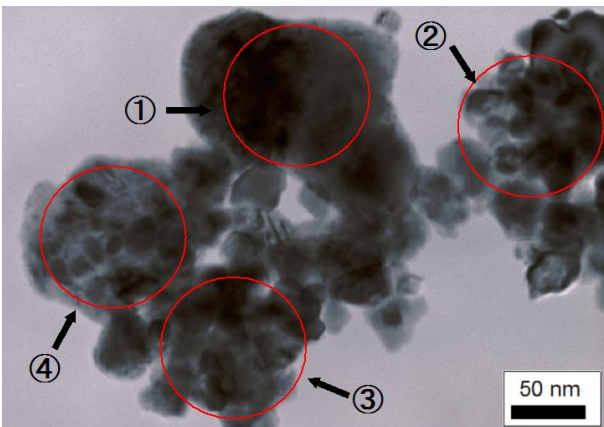


図4 Ni_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂のTEM像

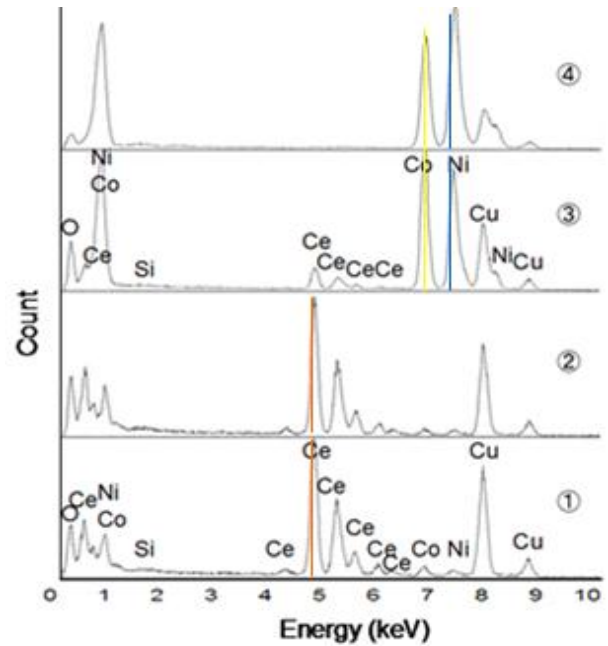


図5 EDSによるNi_{0.5}Co_{0.5}-CeO₂の元素分析結果

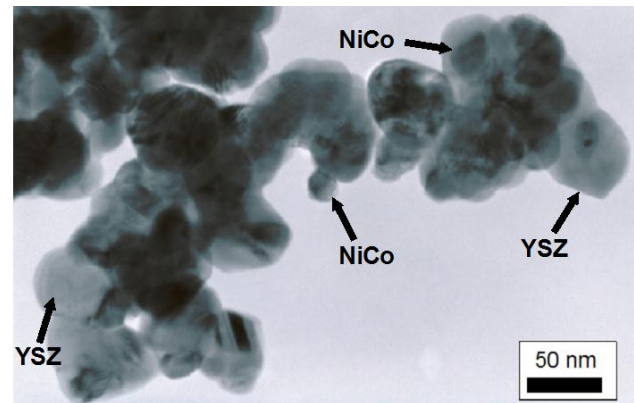


図6 Ni_{0.5}Co_{0.5}-YSZのTEM像

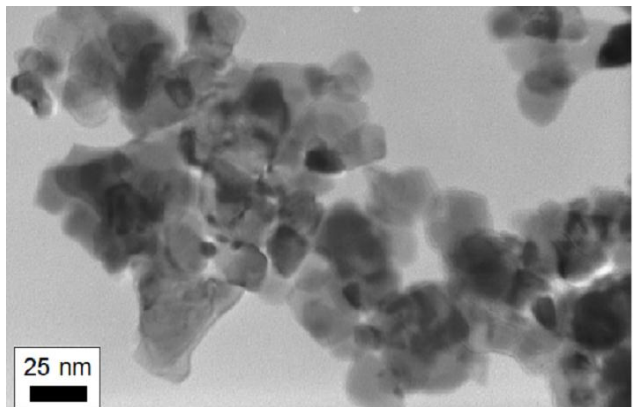


図7 CeO₂のTEM像