

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18560738
 研究課題名（和文） 固体酸化物形燃料電池用Ni-セリア固溶YSZアノードの触媒および電気化学特性
 研究課題名（英文） Catalytic and Electrochemical Properties of Ceria doped YSZ Anode Catalysts for Solid Oxide Fuel Cells
 研究代表者
 竹口 竜弥（TATSUYA TAKEGUCHI）
 北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
 研究者番号：30227011

研究成果の概要：ペロブスカイト酸化物の還元処理を行いNi-Co合金アノード触媒を合成した。次に、グリコサーマル法を用いて表面水酸基を多く持ったYSZを合成しNiを担持したNi/YSZを合成した。これらの知見を生かして、固体酸化物形燃料電池用Ni-セリア固溶YSZアノードの触媒および電気化学特性の検討を行なった。内部改質型SOFCの課題である炭素析出は、YSZアノードへセリアの固溶により大幅に抑制され、電気化学特性も向上した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	1,700,000	0	1,700,000
平成19年度	1,100,000	330,000	1,430,000
平成20年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	510,000	3,910,000

研究分野： 工学
 科研費の分科・細目： プロセス工学・触媒・資源化学プロセス
 キーワード： エネルギー変換プロセス

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、メタンなどの炭化水素を直接利用できるという特性から、次世代の効率的な燃料電池システムとして多くの研究が行われている。現在、最も一般的な燃料極（アノード）燃料極としてNi-Y安定化ジルコニア（Ni-YSZ）サーメットがあげられる。Ni-YSZサーメットは、燃料の酸化や集電体として高い性能を示すことが知られている。SOFCのアノードに用いる酸素イオン導電体には、通常イットリア安定化ジルコニア（YSZ）が用いられているが、強度を確保するために、1300℃程度の高温で

処理したものが用いられており、結晶性のよい、大きな粒子の酸化物が用いられている。

しかし、Ni-YSZではNi粒子の粒子径が大きくなりすぎるために、有効に機能する活性点の数が少なく、アノードのインピーダンスが増加してしまうという、欠点がある。さらに、炭素析出などによる性能低下が起きてしまうという問題がある。そのため、メタンなどの炭化水素を原料とする発電では、スチームを加えて直接反応を行うことで炭素析出を抑制する内部改質が行われている。しかし、スチームを加えすぎると燃料が希釈されてしまい性能低下を引き起こすため、メタンの

化学エネルギーを電気エネルギーに変換するために、少ないスチーム量での発電が望まれる。

2. 研究の目的

アノードの出発材料として、従来の結晶性酸化物原料でなく、 CeO_2 -YSZ ナノ粒子を使用する。固体酸化物を構成する CeO_2 -YSZ ナノ粒子の径が小さいほど、アノードの活性点である三相界面は多くなる。また、分散したナノ粒子との相互作用により、Ni のシタリングが抑制され、Ni 粒子径も小さくなることが期待される。

従来の Ni-YSZ アノード型の SOFC では、 1000°C で水蒸気/炭素 >1.5 の、高温、水素過剰条件で発電が行われているが、本申請の Ni-CeO₂-YSZ サーマットアノードを用いることにより、炭素析出の削減とインピーダンスの低下を同時に実現することを目的とする。本実験で調製したアノードは従来のものとは、まったく性質の異なったもので、高温で焼成した固溶体から CeO_2 ナノ粒子が析出し、Ni 粒子表面に高分散している。したがって、ナノレベルでのヘテロ界面の制御が可能になる。この技術により、低温で酸素イオン導電性をもち、炭素析出の少ないまったく新規なアノードを持つ SOFC の開発に貢献できることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ペロブスカイトの還元による Ni-Co 合金の析出

ペロブスカイト酸化物は蒸発乾固法により調製した。まず、酢酸ランタン n 水和物、酢酸ニッケル 4 水和物、酢酸コバルト 4 水和物を蒸留水に完全に溶解させ、ウォーターバス上で水分を蒸発させた。その後 80°C で 10 時間乾燥させた。乾燥後、遊星型ボールミルで 300 rpm、1 時間粉碎した後に 900°C 、10 時間焼成して $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ を得た。

次に、調製した $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ に対して、5% H_2/Ar を使い、 10 K min^{-1} の昇温速度で 1000°C まで昇温し、還元処理を行った。また、 $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ の還元挙動について調べるために、還元処理と同様の条件において TPR 測定を行った。 $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ の還元前と還元後について XRD 測定を行った。

(2) グリコサーマル法で調製した YSZ を使用した Ni/YSZ アノード触媒の調製方法最適化の検討

グリコサーマル法で得られた 8YSZ を焼成なし (8YSZ-non)、焼成温度 600°C (8YSZ-600)、焼成温度 1000°C (8YSZ-1000) とそれぞれ焼成ごとに 3 種類に分類した。それぞれの粉末には、44 wt% の Ni が担持されるように $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用いて含浸させ

た後、 1000°C で 4 時間焼成し硝酸塩の NO_x を除去した。その後、 1400°C で 4 時間焼成することでアノードの調製を行った。調製したアノードは、それぞれ Ni/8YSZ-non, Ni/8YSZ-600, Ni/8YSZ-1000 と以下表記する。

(3) $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2$ を共固溶した ZrO_2 微粒子から調製した Ni anode の性能評価

グリコサーマル法により $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ (8YSZ) および $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{CeO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_{0.92-x}$ ($x=0.01, 0.04, 0.08, 0.12$) (8Y1CeSZ, 8Y4CeSZ, 8Y8CeSZ, 8Y12CeSZ) の合成を行った。

これらを 1000°C で焼成したものの XRD 測定を行った結果において 60° 付近のピークに注目すると、 CeO_2 の固溶量を増やすにしたがってこのピークは低角度側にシフトがみられた。このことより CeO_2 が Y_2O_3 - ZrO_2 に共固溶していることが確認できた。焼成後の 8YSZ, 8Y1CeSZ, 8Y4CeSZ, 8Y8CeSZ および 8Y12CeSZ を NiO と、1:4 の割合で自動乳鉢を用いて 7 時間物理混合した。この混合物を 1400°C で焼成することによりアノードとした (Ni-8YSZ, Ni-8Y1CeSZ, Ni-8Y4CeSZ, Ni-8Y8CeSZ, Ni-8Y12CeSZ)。また、比較のため NiO, 8YSZ および 8Y8CeSZ に含まれるのと同量の CeO_2 を同様に物理混合し、 1400°C で焼成を行うことでアノード合成を行なった (Ni-8YSZ-CeO₂)。

4. 研究成果

(1) $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ペロブスカイトの還元による Ni-Co 合金の析出

$\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ の還元によって得られた金属 ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$) の回折ピークの中で、最もはっきりと現れている (111) 面のピークから算出した d 値を、 $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ 前駆体中の Ni の割合 x に対してプロットした。その結果を図 1 に示す。x=1.0 の場合は Ni^0 の d 値と一致し、x=0.0 の場合は Co^0 の d 値と一致した。また、x の増加に伴い d 値は直線的に減

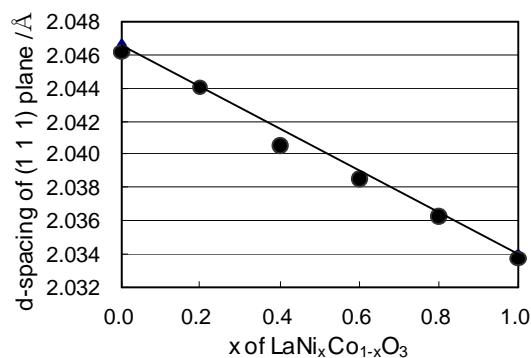


図 1 Ni 含有量が Ni-Co 合金の 111 面の面間隔に与える影響

少した。このことから Ni-Co 合金が形成されたことが確認された。LaNi_xCo_{1-x}O₃ 前駆体の還元により、ペロブスカイト構造が崩壊し、Ni-Co 合金が La₂O₃ 上に析出した。

(2) グリコサーマル法で調製した YSZ を使用した Ni/YSZ アノード触媒の調製方法最適化の検討

グリコサーマル法により 8YSZ を合成した。合成した 8YSZ に、Ni を含浸担持することで、SOFC で代表的なアノードである Ni/YSZ を調製した。調製した触媒の炭素析出速度、TPR 測定および、発電性能の測定を行った。炭素析出速度は、図 2 に示した通り、Ni/8YSZ-non > Ni/8YSZ-600 > Ni/8YSZ-1000 の順で抑制された。これは、TPR にて測定した Ni と 8YSZ の相互作用の強い順に対応した。この相互作用の違いは、8YSZ の焼成温度の違いによる表面水酸基の量ではないかと考えられる。このことから、8YSZ の表面水酸基の量の制御を行い、Ni と 8YSZ の相互作用の制御を行うことで、炭素析出の抑制につながると考えられる。発電性能は、燃料に H₂ を用いたときも CH₄ を用いたときも、各アノード間でほとんど違いが見られなかった。このことより、アノード触媒の水蒸気改質の触媒活性と電気化学触媒活性には、Ni と 8YSZ の相互作用は影響しなかったと考えられる。

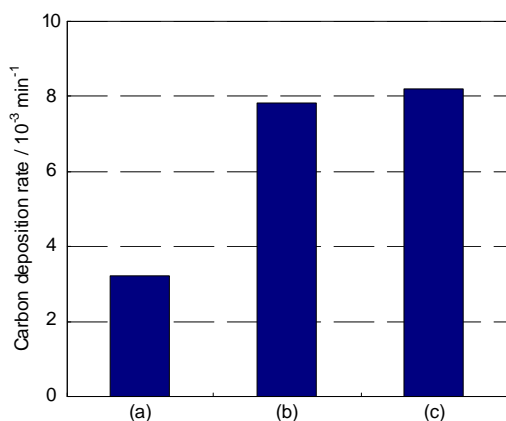


図 2 各種触媒上での炭素析出速度の比較 (a) Ni/8YSZ-non, (b) Ni/8YSZ-600 and (c) Ni/8YSZ-1000

(3) Y₂O₃ / CeO₂ を共固溶した ZrO₂ 微粒子から調製した Ni anode の性能評価

Ni-(Y₂O₃/CeO₂)共固溶 ZrO₂ アノードの検討を行なったところ、Ni-8YSZ, Ni-8Y1CeSZ, Ni-8Y4CeSZ, Ni-8Y8CeSZ の順で性能の向上が見られた。これにより CeO₂ の固溶効果が確認できた。しかし CeO₂ の量をさらに増やして Ni-8Y12CeSZ としたところ Ni-8Y8CeSZ と比べての発電特性の向上は見られなかった。このことは、アノードの XPS

測定より求めた表面の CeO₂ 量により説明できることがわかった。また、CeO₂ の仕込み量が等しくてもアノードの合成法により、アノード表面に存在し有効に作用する CeO₂ 量に違いがあることがわかった。

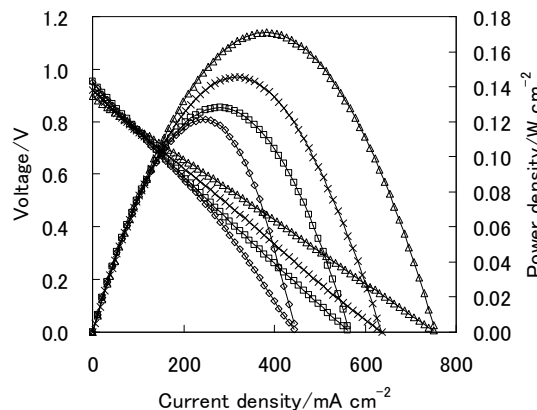


図 3 Y₂O₃ / CeO₂ を共固溶した ZrO₂ 微粒子から調製した Ni anode の SOFC 発電性能 Anode gas: H₂ (5 % H₂O); flow rate: 100 STP ml min⁻¹. Cathode gas: O₂; flow rate: 100 STP ml min⁻¹. Anode compositions were Ni-(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92} (◇) and Ni-(Y₂O₃)_{0.08}(CeO₂)_x(ZrO₂)_{0.92-x} (x = 0.01, 0.04, 0.08) (□, ×, △)

(4) まとめ

内部改質型 SOFC は、高い変換効率が期待されているが、炭素析出の問題もあり、商業ベースでの運転は困難な点が多い、本研究で新規に合成した Ni/8Y8CeSZ は、既存の Ni/8YSZ に比べて、炭素析出が大幅に少ないにもかかわらず改質活性が高かった。加えて、発電性能も向上しており、実験室のレベルでの目標は達成されたと考えている。

今後は企業との連携により、安定な内部改質型燃料電池の開発の展望が開けたものと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① Takashi Tsuchida, Tetsuya Yoshioka, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda, Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, No. 5, pp. 1443 - 1452 (2008). 査読有

② Hidenobu Wakita, Tatsuya

Takeguchi, and Wataru Ueda, Adsorbed Species on CO Preferential Oxidation in the Presence of H₂S over Ru/Al₂O₃ Catalyst, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **172**, pp. 587 - 588 (2007). 審査有

③ Hidenobu Wakita, Kunihiro Ukai, Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda, Mechanistic Investigation of Deactivation of Ru/Al₂O₃ Catalyst for Preferential CO Oxidation in the Presence of NH₃, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 5, pp. 2205 - 2211 (2007). 審査有

〔学会発表〕(計3件)

① 高橋弘樹、竹口竜弥、上田 渉、LaNi_xCo_{1-x}O₃ ペロブスカイトの還元による Ni-Co 合金の析出、SOFC 研究会、2007 年 12 月 20 日、科学技術館

② Tatsuya Takeguchi, Norikazu Yamamoto, and Wataru Ueda Steam Reforming of Methane on the Ni/Sr(La)TiO₃ Cermet Catalyst and Reduction Behavior of the Catalyst, 20th CRC International Symposium on In-situ Characterization of Catalyst-Presence and Future Aspects, September 21-22, 2007, Catalysis Research Center, Hokkaido University.

③ Tatsuya Takeguchi, Norikazu Yamamoto, Wataru Ueda, Internal Reforming SOFC with the Ni Cermet Anode Prepared from Nanoparticle YSZ, Joint Symposium on Fundamental Aspects of Nanostructured Materials and Electrocatalysis, June 22-23, 2007, Catalysis Research Center and Graduate School of Science, Hokkaido University.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹口 竜弥 (TATSUYA TAKEGUCHI)
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
研究者番号 ; 30227011

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし