

令和元年6月10日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06978

研究課題名(和文) ユビキタス元素ナノコンポジット電極触媒を用いた燃料電池の発電性能と炭素耐性

研究課題名(英文) Electrochemical performance and hydrocarbon tolerance of metal-oxide composite electrode catalyst for a SOFC anode

研究代表者

波岡 知昭 (NAMIOKA, Tomoaki)

中部大学・工学部・准教授

研究者番号：90376955

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池用燃料極触媒として、ユビキタス元素を用いたコンポジット電極触媒の検討を行った。FeとCeO<sub>2</sub>をコンポジット化した触媒を用いることにより、Fe単独の電極触媒より大幅に過電圧を低減させることができた。NiとTiO<sub>2</sub>やMnOをコンポジット化した電極触媒は、NiとCeO<sub>2</sub>をコンポジット化した電極触媒の性能を下回った。これはNiとTiO<sub>2</sub>やMnOが複合酸化物を形成し、Niの触媒能を低下させたことが原因の一因と考えられる。燃料極用コンポジット電極触媒設計に必要な指針を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物形燃料電池用電極触媒のナノコンポジット化の研究事例はまだ少ない。また少ない検討事例においても、機構解明にまで踏み込んだ研究・考察はほとんどない。本研究は、既往研究で得られた高性能Ni-CeO<sub>2</sub>電極触媒の機構解明を根拠に代替物質の提案を行っている点が本研究の学術的な意義といえる。

また、希少な元素を資源量豊富な元素に置き換える元素戦略は資源の乏しい日本においては重要であり、比較的安価な元素や酸化物との間の相互作用やナノコンポジット化粒子の機能に関しては、燃料電池電極触媒の範囲にとどまらず他の反応系の触媒設計に関わる広範囲な分野への波及効果が大きいものと考えている。

研究成果の概要(英文)：Composite effect of common metal and functional oxide as an anode catalyst for a SOFC on electrochemical performance was evaluated in this study. the Fe-CeO<sub>2</sub> composite electrode catalyst enabled lowering the overpotential compared with the Fe electrode catalyst. The positive effect of the composite catalysts is suppressing sintering, whereas the negative effect is lowering electrical conductivity of the bulk electrode. Therefore, the electrochemical performance of the composite electrode catalyst is influenced by its composition. In the range of this study, the lowest overpotential was obtained when Fe: CeO<sub>2</sub> ratio was 7:3. Influence of chemical species of functional oxide on overpotential was also evaluated with Ni-CeO<sub>2</sub>, Ni-TiO<sub>2</sub>, and Ni-MnO, and the best catalyst in the three was Ni-CeO<sub>2</sub>. The results of the TPR analysis showed that the interaction between Ni and CeO<sub>2</sub> is weakest in the three. Too strong interaction may lower the catalytic activities for the electrochemical reaction.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：金属-酸化物コンポジット触媒 アノード 電極触媒 SOFC 鉄系触媒

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高性能・高寿命・高い炭素耐性を有する固体酸化物形燃料電池の電極触媒として、合金触媒や導電性複合酸化物触媒が提案されている。我々は第3の方法として、電極触媒と機能性酸化物とのコンポジット化による高性能化を提案している。我々はすでに Ni-CeO<sub>2</sub> コンポジットが高い発電性能と炭化水素燃料耐性を示すことを明らかにしている。コンポジット化による高性能化は他の元素や酸化物との組み合わせでも発揮できる可能性が考えられ、特に Ni や CeO<sub>2</sub> よりも安価で、よりクラーク数の大きいユビキタス元素に置き換えることで燃料電池の性能と低価格化を両立できる可能性が考えられた。

### 2. 研究の目的

ユビキタス元素およびその酸化物をコンポジット化することで、コストと性能を両立する電極触媒の創製と、その組み合わせの違いが性能に及ぼす影響を明らかにすることを本研究の目的とした。Ni 元素の代替として、鉄族元素の Fe を選定した。また、コンポジット化による高機能化の要因は金属元素のシンタリング抑制効果を想定しており、その観点から酸化物の O1s 軌道の結合エネルギーが比較的 CeO<sub>2</sub> に近い TiO<sub>2</sub> と MnO を機能性酸化物として選定した。シングルセルを用いた発電性能(直流分極)、インピーダンス測定およびコンポジット電極触媒自体および電極バルクの物理的・化学的性質の分析結果を用いて性能に及ぼす添加物の種類や組成の影響を評価した。

### 3. 研究の方法

#### (1) シングルセル構成材料とシングルセルの作製

評価には電解質支持型の自作シングルセル(非対称セル)を用いた。燃料極用電極触媒の調整法・組成については後述する(3.研究の方法(2))。電解質材料は電解質ディスクも燃料極サーメットも 10ScSZ を用いた。電解質ディスクは直径 20 mm の 10Sc1CeSZ (Hionic™, NexTech Materials 社製)を用いた。また、電極サーメット用電解質は ScSZ 粉末(第一稀元素化学工業社製)を用いた。空気極・参照極材料は LSM-80F(第一稀元素化学工業社製)を用いた。

燃料極は電極触媒と ScSZ 粉末からなるサーメットを用いた。電極触媒と電解質の配合比は(酸化状態の)電極触媒と電解質の質量比が 5:6 となるように調製した。シングルセルは電解質ディスクの片面に燃料極、電解質ディスクに対して対称となる位置に空気極を配置し、参照極は空気極側のディスク端部に配置した。

両電極とも、α-テルピネオールによりスラリー化した電極材料をテープキャスト法により電解質ディスク上に円形に塗布し、燃料極は 1300°C、空気極・参照極は 1200°C で 4 時間焼成・焼き付けを行った。電解質ディスク径は 20 mm、電極径は 5.5 mm とした。

#### (2) 燃料極触媒の調製

燃料極触媒はすべてグリシン硝酸塩燃焼法(以下 GNP)により調製した。用いた試薬はそれぞれ硝酸ニッケル(II)六水和物(関東化学、純度 99.95%)、硝酸鉄(III)九水和物(関東化学、純度 99.99%)、硝酸セリウム(III)四水和物(SIGMA ALDRICH 社、純度 99.99%)、硝酸マンガン(II)六水和物(富士フィルム和光純薬株式会社、純度 98%)、およびグリシン(SIGMA ALDRICH 社、純度 99%)である。チタンの前駆体のみチタンアイソプロポキシド(SIGMA ALDRICH 社製、純度 ≥ 97%)を用いた。グリシンと硝酸塩の比率(GN比)は 2 とした。

電極触媒と酸化物の組成比の影響を検討するため、Fe-CeO<sub>2</sub> コンポジット触媒の場合は Fe:CeO<sub>2</sub> = 100:0-20:80 の電極触媒を作成した。また Ni-TiO<sub>2</sub> は Ni:TiO<sub>2</sub> = 100:0-80:20、Ni-MnO は 100:0-90:10 の組成比の電極触媒を作成した。作製した電極触媒を XRF にて分析したところ、ほぼ所定の組成比で調製ができていることを確認した。

なお、本報告書では Fe:CeO<sub>2</sub> = 100-x:x (モル比)の組成比の電極触媒を xCeFe のように表記することとする。

#### (3) 発電性能の評価方法

シングルセルは、内径 12 mm の石英管と内径 4 mm のアルミナ管から構成される対向流二重管式燃料電池フォルダを用いて、電気化学性能評価を行った。燃料極側には 3%加湿水素を、空気極側には乾燥空気を供給した。供給したガスは、内側の配管から両電極に供給され、外管と内管の間の環状部から外部に排気される。燃料極側のシングルセルと燃料電池フォルダの外管はパイレックスガラスでシールした。燃料電池フォルダは、電気ヒータに覆われており、一度、900°C に昇温させ、パイレックスガラスを半溶融させ燃料極側をシールした上で評価を行った。加湿水素条件で開回路電圧が 1.06 V 以上の場合を有効なデータとして採用した。

発電性能はガルバナスタットを用いて直流分極をさせることで評価した。本研究は燃料極の性能評価のため、燃料極と参照極間の電位差を用いて燃料極過電圧の評価を行った。また、交流インピーダンス測定も合わせて行った。

#### (4) 分析方法

電極の物理的な構造(morphology)の影響を評価するために、SEM および SEM-EDS 観察を行った。電極触媒の化学的な組成や結晶子径、性質を評価するために XRD および XRF 分析、および TPR 分析を行った。また燃料極材料のバルク体の性質を評価するため、同一の組成比の焼結体を用いてアルキメデス法による気孔率測定、材料の電子導電率測定を行った。導電率の測定

は粉体成形金型を用いて□4 mm – L 20 mm の圧粉体を形成し、電極焼成条件と同一条件で焼成した試験片を作成し、測定した。

#### (5) 実験条件

シングルセルの作動温度は 900°Cとし、電気ヒータを用いて制御した。空気極には乾燥空気を 100 ml/min で供給した。燃料極には 3%加湿水素を 50 ml/min で供給した。炭化水素燃料による評価を行う場合に希釈メタンを供給した実験も行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Fe-CeO<sub>2</sub> コンポジットによる電極触媒の高性能化

##### 燃料極に Fe 触媒を用いた電極の電気化学性能と CeO<sub>2</sub> 添加による電極触媒改良の可能性

固体酸化物形燃料電池燃料電池用電極触媒として Fe はほとんど使用・検討されていない。本研究において Fe 電極触媒 (0CeFe) を用いて発電 (直流分極) 試験を行ったところ、0.1 A/cm<sup>2</sup> の電流密度でも放電直後に過電圧が 1 V を超過し、1 秒程度の放電の前後においてインピーダンスが 25 倍以上にも増加した。また放電後、電極は電解質ディスクから一部剥離していた。Fe の酸化が生じる酸素ポテンシャルを空気極に対する電位で表した計算結果を Fig.1 に示す。1173 K において過電圧が 1 V を超すと、Fe の安定相は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となることがわかる。つまり Fe は放電により電解質側から輸送されてきた酸化物イオンにより酸化し、電極が不導体化したこと、また酸化による急激な膨張により電極が剥離したことがインピーダンスの急激な増加に影響を及ぼしたものと考えられる。

一方で Fig.1 の結果より、放電時 (分極時) の過電圧を低く保つことができるならば、安定相を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> や Fe<sub>0.947</sub>O とすることができる可能性があることがわかる。これらの酸化物は高温雰囲気下において導電性を有し、触媒活性も期待できる。そこで、我々は放電直後の急激な酸化を抑制できる方法について検討した。その結果、Fe と CeO<sub>2</sub> を近接化 (コンポジット化) することにより、Eq.1 や Eq.2 式で示した反応により Fe の酸化を抑制、もしくは瞬間的に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> まで酸化した Fe を還元しうるのではないかと考えた。以下の反応は Fig.2 に示すように固体酸化物形燃料電池の作動温度範囲において ΔG は負の値を取ることから、熱力学的に進行しうる反応だと考えられる。さらに、CeO<sub>2</sub> には SMSI と呼ばれる酸化物と金属の相互作用が報告されており、その相互作用により還元雰囲気の Fe のシンタリングを抑制する効果も期待できる。そこで、これらの効果を実験的に評価することとした。

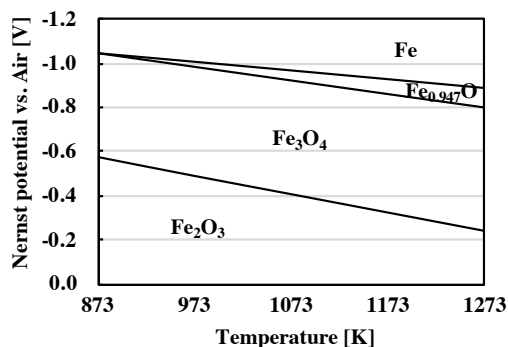
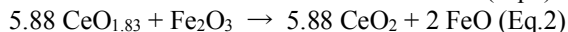
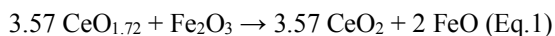


Fig.1 Nernst potential versus temperature for Fe-O system equilibrium calculated with the software “MALT for windows”.

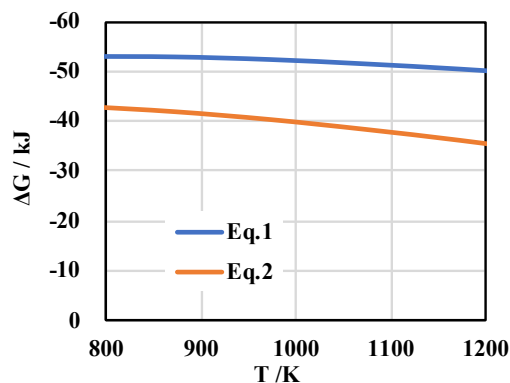


Fig.2 Influence of temperature on delta G of the reactions eqs.1 and 2.

##### 燃料極に Fe-Ce コンポジット電極触媒を用いた電極の電気化学性能

電極触媒中の Fe-CeO<sub>2</sub> 組成比が異なるシングルセルの発電性能を燃料極-参照極間の j-V 曲線で評価した。j-V 曲線を Fig.3 に示す。今回用いたセルの場合、高電流密度となるに従い、電流値が定常状態となるまで時間を要したことから、全条件放電開始後 5 分後の値を採用した。10CeFe 電極触媒を用いた場合、0CeFe 同様の理由で発電を行うことができなかったが、20CeFe から 70CeFe の電極触媒を用いた場合、発電 (直流分極) を継続させることができた。つまり、0CeFe の場合と比べ大幅に過電圧を低下させることができた。特に、一部の電極触媒では、低電流密度条件において Ni 触媒を用いた場合と遜色ない発電性能 (低い燃料極過電圧) を実現できることがわかった。

CeO<sub>2</sub> 添加により過電圧を大幅に低減できたメカニズムは複合的な要因であると考えられる。既述の通り、メカニズムの一つとして放電前の還元雰囲気でも部分的に還元された酸化セリア

( $\text{CeO}_{1.83}$  や  $\text{CeO}_{1.72}$  等) を放電により電解質側から流入した酸素が優先して酸化し、このことが放電直後の急激な過電圧の上昇 (Fe の電気化学酸化) を抑制し、酸化に伴う過電圧の増加 (導電率の上昇や酸化膨張による電極の剥離) を抑制した可能性が考えられる。ただし、本研究期間中にこのメカニズムが生じているかの明確な証拠を得ることはできなかった。

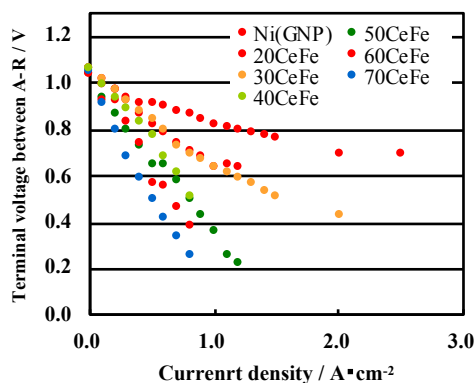


Fig.3 j-V curves measured at 1173 K for the single cells with various Fe-CeO<sub>2</sub> composites ratio in anode catalyst.

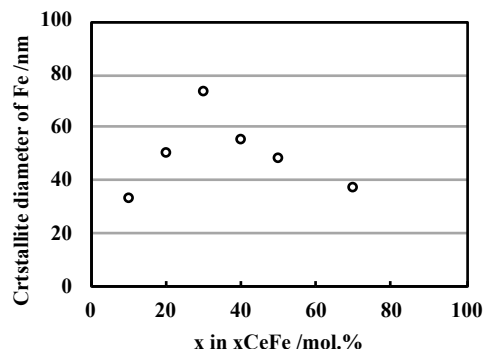


Fig.4 The relationship between crystallite diameter of Fe and ceria content in the electrode catalyst.

CeO<sub>2</sub> には Strong metal-support interaction (SMSI) と呼ばれるシタリング抑制効果があることが報告されている。Fe のシタリング抑制効果の検証のため、1300°C 焼成 (アノード焼成条件と同一) した Fe-CeO<sub>2</sub> コンポジットを 900°C (発電実験条件) で還元した電極触媒の X 線回折分析を行い、その結果と Scherrer の式を用いて結晶子径を算出した結果を Fig.4 に示す。いずれの組成比の場合も Fe の結晶子径は 80 nm 以下となった (Fig.4)。Fe 粉を還元させたものはシタリングによる粒成長のため、半溶融および一体化し、粉末 XRD 装置を用いて結晶子径の測定することはできなかった。シタリングしやすい性質の Fe の結晶子径を 100 nm 以下とすることができたことは、反応に寄与する活性点数 (三相界面長さ) を増加させることに効果を発揮することから、このことも過電圧の低減に効果を発揮したものと考えられる。

CeO<sub>2</sub> 含有量が発電性能 (直流分極) (Fig.3) に及ぼす影響を評価したところ、20CeFe と 30CeFe を用いた場合の燃料極過電圧が最も低く、それより CeO<sub>2</sub> 含有量が増加すると徐々に過電圧が増加する傾向を示した。このことから Fe 触媒への CeO<sub>2</sub> 添加量には最適値があることがわかる。

このメカニズムとして電極バルクの電子導電率の低下の可能性を考え、電極と同一組成・焼成条件で角柱サンプルを作成し、その電子導電率を測定した。その結果を Fig.5 に示す。

Fe への CeO<sub>2</sub> の含有率の増加とともに導電率は低下する傾向を示した。これは CeO<sub>2</sub> 含有率の増加により、Fe による電子導電パスが低下するためだと考えられる。興味深いことに Fe への CeO<sub>2</sub> 添加量が 30CeFe までは温度上昇に対して電子導電率は減少する傾向を、逆に 40CeFe 以上は上昇する傾向を示した。このことは、電子導電メカニズムが変化していることを表しており、30CeFe までは金属型の導電機構、40CeFe 以上はセラミック型の電子導電機構となっていることを意味している。30CeFe 付近に燃料極過電圧の最小値が見られたのは、CeO<sub>2</sub> 添加による Fe の急激な酸化の抑制、シタリングの抑制とともに電極バルクの電子導電率も影響しているものと考えられる。

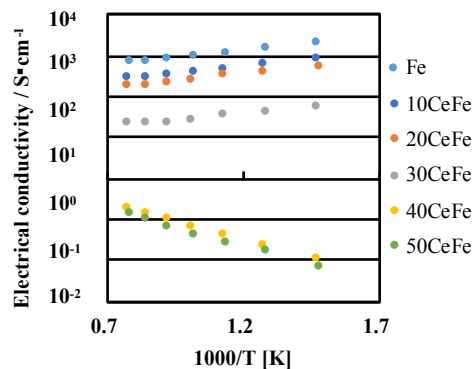


Fig.5 Temperature dependency of electrical conductivity of the model test pieces of anode.

### 長時間安定性

最も高い性能を示した 30CeFe 電極触媒を用いて 10 時間の定電流発電 (直流分極) 耐久試験を行った。その時の燃料極-参照極間の端子間電圧の経時変化を Fig.6 に示す。時間経過とともに過電圧が徐々に増加していることがわかるが、10 時間後にほぼ定常に達した。過電圧から推定すると、10 時間後の鉄触媒の状態は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と考えられ、電極内が Fe から FeO を経由し、平衡状態の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に達するまでに時間を要したものと考えられる。このことから、安定した発電は可能なものの、Ni と比べ定常状態に達するまでに時間を要し、また定常に達した後の性能は Ni と比べ低いことがわかった。

## 耐炭化水素燃料特性

最も高い性能を示した 30CeFe 電極触媒を用いて、希釈メタンによる炭化水素発電（直流分極）試験も行った。その時の燃料極-参照極間の端子間電圧の経時変化を Fig.7 に示す。放電開始後、10 分ほどは安定した出力であったが、その後急激な過電圧の上昇がみられ、20 分程度で燃料極-参照極間の端子間電圧が 0 となった。CeO<sub>2</sub> 添加によるシンタリング抑制や CeO<sub>2</sub> の塩基性による反応促進効果を期待したが、そのような効果はみられなかった。ただし、本端子間電圧の降下は水蒸気過多が原因の可能性もあり、さらなる検討の余地は残されている。

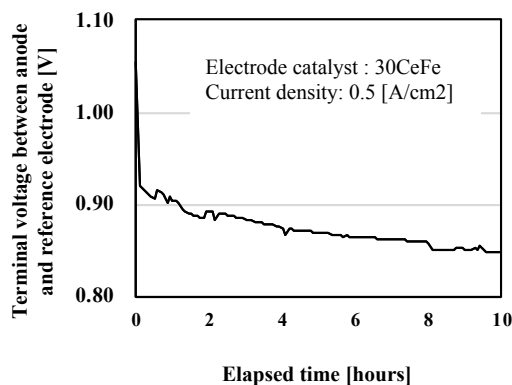


Fig.6 Time course of the terminal voltage between anode and reference electrode: Temperature 1173K, Fuel 3%H<sub>2</sub>O/97%H<sub>2</sub>

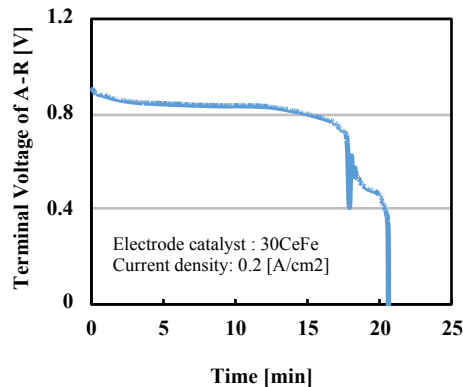


Fig.7 Time course of the terminal voltage between anode and reference electrode: Temperature 1173K, Fuel 8%H<sub>2</sub>O/1.7%CH<sub>4</sub> (N<sub>2</sub> balance)

## (2) 添加する機能性酸化物の影響

CeO<sub>2</sub> 代替として TiO<sub>2</sub> および MnO の影響を評価した。酸化物含有量は「3. 研究の方法 (2)」に記載した様々変化させた検討を行ったが、添加した酸化物の中でもっとも過電圧の低かった組成比の結果を Fig.8 にまとめた。今回検討した TiO<sub>2</sub> や MnO は今回検討した範囲内では、CeO<sub>2</sub> の性能を上回る結果は得られなかった。このような結果が得られたメカニズムを検討するため、昇温還元分析 (TPR 分析) を行った。結果を Fig.9 に示す。酸化物を添加した系では、すべて NiO の還元温度に比べ還元が高温 (高いエネルギー) が必要となることがわかった。つまり、コンポジット化した酸化物は、金属元素と相互作用を起していることがわかる。特に xMnNi 系および xTiNi 系酸化雰囲気において複合酸化物の生成が検出され、TPR 分析の結果は複合酸化物の形成に起因する影響ではないかと考えられる。CeO<sub>2</sub> の場合、複合酸化物の生成は見られなかったものの、既述のとおり、SMSI と呼ばれる相互作用を生じる物質である。この還元温度の上昇は SMSI による相互作用の大きさを表している可能性も考えられる。そして、現在のところ、その相互作用の影響が最も小さかったのが CeO<sub>2</sub> であることがわかった。以上のことから本研究で検討した範囲において、コンポジット化により高性能化できる酸化物は、相互作用の少ない酸化物で、かつ還元雰囲気中で導電性を有するものだと考えられ、現在のところ最も適当なのが CeO<sub>2</sub> であることがわかった。また、TPR 分析がコンポジット化する酸化物選定の指針となりうる可能性があることがわかった。

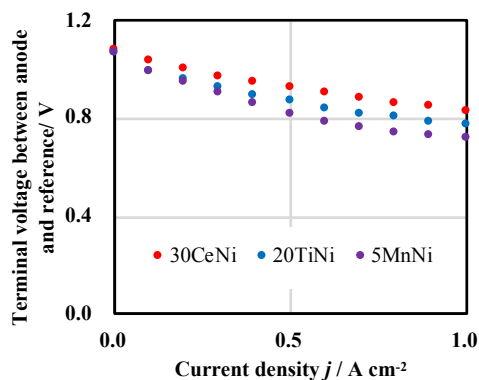


Fig.8 j-V curves measured at 1173 K for the single cells with various Ni-oxide composites in anode catalyst.

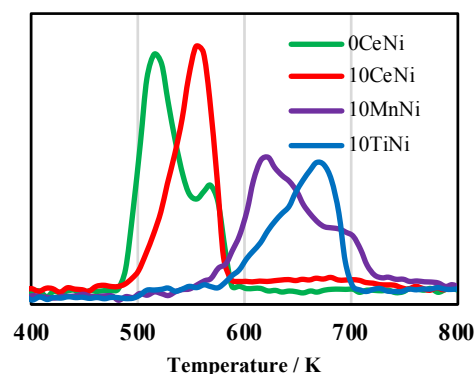


Fig.9 TPR profiles of 0CeNi, 10CeNi, 10MnNi and 10TiNi: heating rate 4.2 K/min, Flow rate of 4.0 % H<sub>2</sub>/Ar: 41 ml/min

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Yuta Inoue, Kiyoto Hara, Kenji Okudaira, Hibiki Ito, Yoshihiko Ninoiya, Tomoaki Namioka, The effect of ceria content in nickel-ceria composite anode catalysts on the discharge performance for solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 2394-2401, (2018)  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.031> (査読あり)
- ② 原聖人, 井上裕太, 伊藤響, 二宮善彦, 波岡知昭, 燃料ガス中微量タールが Ni-CeO<sub>2</sub> ナノコンポジット電極触媒を用いた燃料電池の発電特性及び燃料極劣化に及ぼす影響, 日本エネルギー学会誌, 95, 922-929 (2016)  
<https://doi.org/10.3775/jie.95.922> (査読あり)

〔学会発表〕(計5件)

- ① 野原雄彦, 波岡知昭, 燃料極への機能性酸化物添加が燃料電池の発電性能に及ぼす影響, 日本機械学会東海学生会第50回学生員卒業研究発表講演会, 2019年
- ② 奥平賢嗣, 井上裕太, 廣田智久, 伊藤響, 二宮善彦, 波岡知昭, Fe-CeO<sub>2</sub> コンポジット電極触媒を用いた SOFC の発電性能の評価, 第55回伝熱シンポジウム, 2018年
- ③ 井上裕太, 奥平賢嗣, 伊藤響, 二宮善彦, 波岡知昭, 鉄系電極触媒を用いた固体酸化物形燃料電池の発電性能評価, 第26回日本エネルギー学会大会, 2017年
- ④ 奥平賢嗣, 井上裕太, 原聖人, 波岡知昭, 伊藤響, 二宮善彦, SOFC の発電性能に及ぼす Ni-CeO<sub>2</sub> ナノコンポジット電極触媒の Ni-CeO<sub>2</sub> 組成比の影響, 第22回動力エネルギーシンポジウム, 2017年
- ⑤ 井上裕太, 原聖人, 伊藤響, 二宮善彦, 波岡知昭, バイオマスガス化ガス用燃料電池の発電性能, 第25回日本エネルギー学会大会, 2016年

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：伊藤 響

ローマ字氏名：(ITO, Hibiki)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。