

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 5 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360304

研究課題名(和文) 光電析による電極触媒合金粒子の高分散固定

研究課題名(英文) Preparation of highly-dispersed electrode alloy particles by Photoelectrochemical method

研究代表者

佐藤 一則 (Sato, Kazunori)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20143828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：メタンの電気化学的酸化反応に高活性をもたらす固体酸化物燃料電池の燃料極作製と電極特性評価を行った。単セル性能に影響を与える電解質と空気極について最適な構成材料選択を検討した。構成金属粒子としてニッケル基合金を酸化物電解質と組み合わせ、メタン酸化に対する高活性化因子の検討、およびアノード酸化反応機構の解析を行った。メタン吸着に対する合金微細粒子の分散状態と酸化物電解質の相互作用によるメタン酸化反応活性化効果を明らかにし、メタン酸化反応機構を検討した。酸化物イオンと電子の混合伝導が燃料極サーメット構成合金粒子との相互作用によって、メタン酸化反応活性を高める機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Preparation of Ni-based cermet anodes, which is effective for the direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells, and their electrochemical characteristics have been investigated. The anode performance was evaluated with a combination of ceria-based electrolyte and zirconia-based electrolyte materials. The results of electrochemical measurements and microstructural characterization revealed that the enhancement of the direct oxidation of methane was caused by the optimum modification of microstructure in the cermet anode. The adsorptive abilities of several anode particles for CH₄, CO, and H₂ were found to affect the anodic oxidation of methane.

研究分野：材料工学

キーワード：メタン酸化 サーメット 固体電解質

1. 研究開始当初の背景

メタンを用いる固体酸化燃料電池 (SOFC) 開発は、省エネルギー技術の重要課題である。しかし、現状ではメタンを主成分とする都市ガスを水素リッチな燃料ガスに改質して用いている。この改質反応は吸熱反応のために、都市ガス(メタン)のもつ化学エネルギーを効率良く電気エネルギーに変換できない問題がある。現状の SOFC では、メタンを燃料として直接使用できる技術が確立されていなかった。この技術確立には、メタンに対して、燃料極と電解質の界面で起こる電気化学的(アノード酸化)反応活性化が必要である。従来のサーメット燃料極である金属粒子(Ni)と酸化電解質粒子から成るガス透過性多孔体では、メタンや他の炭化水素ガスと水蒸気の接触反応(改質反応： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$)に触媒作用を示す。しかし、この改質反応と同時にメタンの熱分解による炭素析出や生成 CO の Ni 金属粒子表面の吸着被毒が問題となっていた。これらの問題に対して、メタンを含む炭化水素を燃料として直接用いる SOFC の基礎研究が近年行われてきた。

2. 研究の目的

本研究では、燃料極サーメット組織について申請者が提案した方法より電極触媒として合金粒子が高分散した SOFC 単セルが、メタンの直接酸化に対して高い反応活性をもたらすことを目指した。そのために、(1) 高分散化処理組織の最適形成法に関して光電析法を主とする新たな形成法の検討、(2) 高分散化処理組織とメタンの電気化学酸化活性の関係、(3) 燃料極・電解質界面における反応機構、(4) 燃料極サーメットを構成する金属粒子の存在形態と電解質粒子との複合化組織が、反応物のメタンと中間生成物の一酸化炭素および水素の吸着と脱離に及ぼす影響を、それぞれ明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

以下の4研究項目を実施した：(1) 作製した高分散化処理組織の微細構造観察による最適な組織形成法の確立、(2) 高分散化燃料極サーメット組織がメタン酸化活性に及ぼす役割の解明、(3) 燃料極・電解質界面における反応機構の電気化学的手法による解析、及び(4) 作製サーメット試料に対する電極反応関与物質の吸着と脱離反応の解析。このために SOFC 単セル性能に影響を与える電解質と空気極について最適な構成材料組み合わせを検討した。サーメット燃料極の構成金属粒子としてニッケル基

合金をいくつかの酸化物と組み合わせ、サーメット燃料極のメタン酸化に対する高活性化因子の検討、および電極反応過程の交流インピーダンス測定及び直流分極測定による解析を行った。

4. 研究成果

SOFC サーメット燃料極の電解質構成材料として、酸化セリウム系電解質は酸素貯蔵放出能(Oxygen Storage Capacity: OSC)を有し、還元雰囲気下において発現する電子伝導性による電氣的内部抵抗の低減効果が期待できる。本研究では、特にランタノイド系元素に加えて第2族元素を添加したストロンチア・セリア固溶体(Strontia-Doped Ceria: SrDC)に着目した。その陽イオン半径差からセリア格子に大きなひずみを与え、セリア格子内の酸素化物イオンが放出しやすく、メタン酸化反応の促進を期待した。SrDC および+3価のランタノイド元素を固溶した CeO_2 に着目した。サーメット燃料極を構成する金属粒子としては、ニッケル基の微細金属粒子に着目し、微細ニッケル酸化物粒子との固相混合反応法、金属塩溶液からの中和沈殿析出法及び光電析法による作製を試みた。光電析法では、セリウム酸化物(CeO_2 およびその化合物)のような半導体に対する紫外光照射で励起される電子と正孔により CeO_2 系粒子表面に金属あるいは金属化合物の微細粒子析出が期待できる。しかし、試みた光電析法での作製条件では、ニッケル析出に至らなかった。このため、ニッケルの標準電極電位(-0.26 V)に近い値の鉛(-0.13 V)と離れた値の白金(1.19 V)をそれぞれ選択し、光電析による微細粒子の析出状態をそれぞれ検討した。

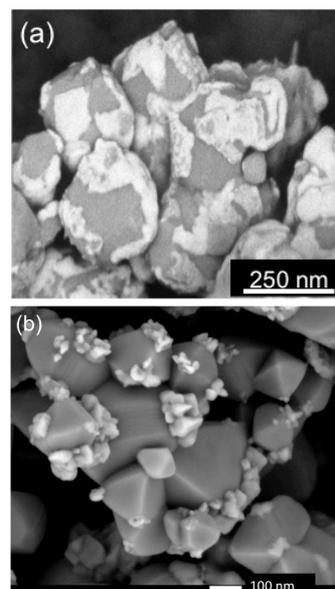


図1. CeO_2 系複合酸化物粒子表面に光電析した酸化鉛微粒子(白いコントラスト部)

光電析実験の対象とした CeO_2 系複合酸化物は、 $10 \text{ mol}\% \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$) である。図 1 に最も顕著な光電析結果を得ることができた $10 \text{ mol}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (LDC) について硝酸鉛水溶液を用いて析出させた LDC 試料粒子表面の高分解能走査電子顕微鏡像 (反射電子像) を示す。光電析条件が同じであっても LDC 試料粒子の作製条件が異なると (a) は金属硝酸塩を CeO_2 粒子に混合焼成した試料, (b) は固相間反応により混合焼成した試料、光電析微粒子の析出形態が大きく異なることを見出した。また、光電析粒子の分布が試料粒子表面に一樣ではなく、結晶粒子のコーナー部に析出成長することを見出した。析出粒子は金属鉛ではなく、二酸化鉛 (PbO_2) であることを X 線回折法による結晶相同定とエネルギー分散型 X 線検出器を用いた局所元素分析の結果から明らかにした。一方、塩化白金酸を用いた同様の光電析実験では、金属白金微粒子が結晶粒子表面にほぼ一樣に析出することを確認した。清浄な金属白金表面を得るために、この白金微粒子を約 450°C で大気酸化に続いて水素還元処理を行った。光電析のままで約 10 nm の均一サイズの白金微粒子が、加熱処理によって成長した。また、 $50\text{-}100 \text{ nm}$ の粗大化粒子が存在する不均一な粒子分散状態であった。以上の結果は、光電析反応では標準電極電位の高い金属は励起電子による還元析出し、標準電極電位の低い金属は酸化析出することを示している。以上の結果をもとに光電析微粒子の分散状態と粒子サイズを適正に制御できる実験的条件の検討を現在進めている。

以上のように測定用単セル作製の焼成条件で安定な金属粒子形態と高分散構造を維持することが燃料極サーメットにおいて困難であったので、測定対象のサーメット燃料極は固相反応法、もしくは中和沈殿析出法により合成した試料とした。本研究では、燃料極として Ni-SrDC 系サーメット燃料極を用い、メタン直接利用固体酸化物燃料電池の発電特性について検討を行った。試料作製は固相反応法を用い CeO_2 粉末と SrCO_3 粉末を混合した粉末を 1450°C 、 30 h の条件で焼成した $5 \text{ mol}\% \text{SrDC}$ 粉末において X 線回折測定より単相を得たことを確認した。 CeO_2 粉末も同条件で焼成し、ほぼ同一の微細構造を有する Ni- CeO_2 セルと Ni- $5 \text{ mol}\% \text{SrDC}$ セルを用いてメタンを直接燃料として供給した際の発電特性の比較を行い、Ni- $5 \text{ mol}\% \text{SrDC}$ セルの方が Ni- CeO_2 セルよりも高い電流密度を得ることができた。この結果を図 2 に示す。また、メタンを供給し続けたときの時間に伴う最大電流密度の変化は、図 3 に示すように Ni- $5 \text{ mol}\% \text{SrDC}$ セルにおいて長時間 Ni- CeO_2 セルより高い安定性を得た。これらの結果について、アノード過電圧測定、交流インピーダン

ス測定による各抵抗成分分析より、時間経過に伴う反応抵抗の増加およびオーミック抵抗の増加を確認した。これは燃料極表面に炭素析出したことにより反応場への燃料供給を阻害したことが考えられる。また、アノードにおける活性化過電圧から求めた分極抵抗の逆数 (R_p^{-1}) に対するアレニウスプロット結果から Ni- CeO_2 セルと Ni- $5 \text{ mol}\% \text{SrDC}$ セルでの燃料極反応機構が異なることを示唆し、ガスクロマトグラフによる生成ガス分析の結果 (図 4) の CO 生成量の違いから Ni- $5 \text{ mol}\% \text{SrDC}$ の方が、部分酸化反応が優先的に進行していることを見出した。これらの結果は、SrO が CeO_2 に固溶することにより、酸化物イオン導電率の向上によるメタンへの酸化物イオン供給の効率向上し、また、SrO を添加したことによりメタン吸着能の低下および生成した CO の脱離挙動の変化がメタン熱分解反応による炭素析出を抑制したと考察した。

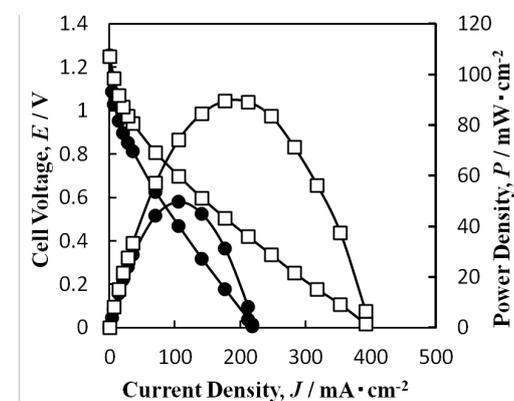


図 2. メタンに対する 750°C における発電特性比較 (□と■は Ni-SrDC アノード、○と●は Ni- CeO_2 アノード)

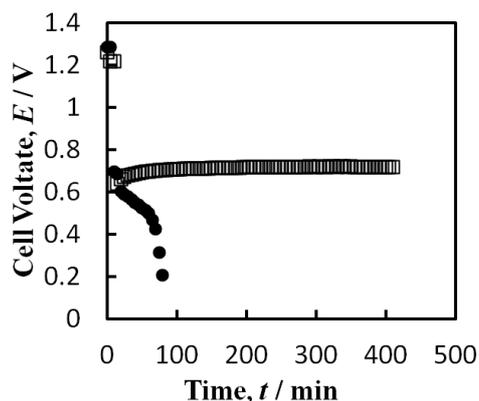


図 3. 一定負荷電流を与えた際の端子電圧の経時変化 (□は Ni-SrDC アノード、●は Ni- CeO_2 アノード)

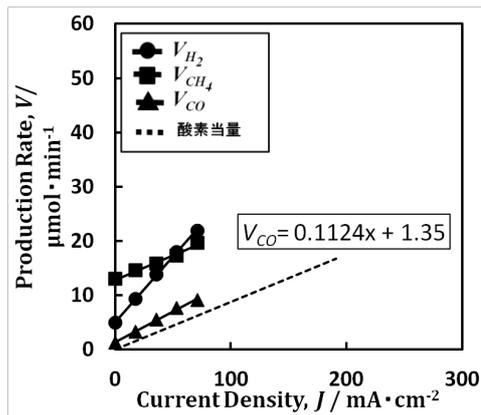


図 4 . (a) アノード生成ガス分析結果 (Ni-CeO₂)

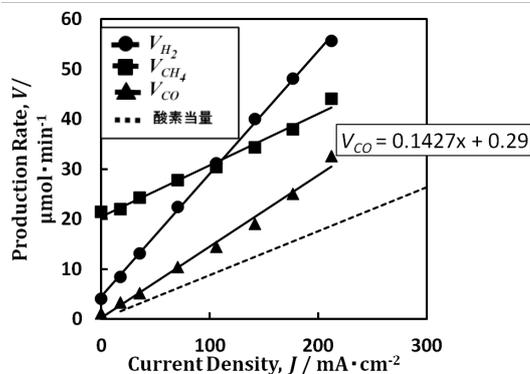


図 4 . (b) アノード生成ガス分析結果 (Ni-SrDC)

サマリア添加セリア (SDC: Samaria-Doped Ceria) からなる $Ni_{1-x}Co_x$ -SDC サーマットに着目し、SDC 担体と担持金属粒子を組み合わせた作製試料に対して、昇温脱離 (TPD) 測定における燃料ガス分子および反応生成ガス分子の吸着・脱離挙動の測定解析結果をもとに電極表面で起こる反応機構の検討を行った。沈殿法によって作製した担体試料粉末に、含浸法によって $Ni_{1-x}Co_x$ 金属を担持することで測定試料を得た。X 線回折 (XRD) 測定による生成相の同定の結果、金属酸化物粒子と面心立方構造の金属粒子で構成されるサーメット粒子を確認し、BET 比表面積測定より、含浸法にて得たサーメット粒子は燃料ガス分子吸着実験を行うに十分な比表面積であったことから、TPD 測定を目的としたサーメット粒子の生成を確認した。TPD 測定結果より、サーメット構成成分として SDC を用いることで、脱離ピーク強度、脱離ピーク温度が高くなり、サーメット粒子表面に対する吸着種の吸着量および吸着結合力が增大することを示した。吸着 CH_4 分子、吸着 H_2 分子の脱離における活性化エネルギーは、Ni 金属 $\approx Ni_{0.5}Co_{0.5}$ 金属 $< Co$ 金属 の順に増大した。また、金属粒子の平均粒径も Ni 金属 \approx

$Ni_{0.5}Co_{0.5}$ 金属 $< Co$ 金属 の順に大きいことから、極性を持たない CH_4 分子、 H_2 分子の脱離は、担体表面の金属粒子の分散状態による影響が大きいことを示した。サーメット試料に $Ni_{0.5}Co_{0.5}$ 金属を用いた場合には、吸着 CO 分子の脱離における活性化エネルギーは Ni 金属に比べて低下した。極性をもつ CO 分子は、Ni 金属との電子供与性が高いため、強吸着を引き起こす。Co 金属固溶によって金属表面と吸着 CO 分子との電子供与性を弱めることで、 CO 分子の脱離に対する活性化エネルギーが低下したと考察した。NiCo-SDC サーマット燃料極は、 CH_4 分子に対する吸着量および吸着結合力が增大することで CH_4 分子と酸化物イオンとの反応性を高めると共に、Ni 金属に対する CO 分子の強吸着を抑制し、脱離を容易にすることで反応場である三相界面が維持しやすくなり、電極表面への燃料ガス分子吸着が容易ことから、メタンのアノード酸化反応促進に寄与することを示した。

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 3 件)

① J. Ayawanna, D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, K. Sato, "Adsorptive properties of the $Ni_{0.75}Co_{0.25}$ -(Gd_2O_3 - CeO_2) anode for solid oxide fuel cells", *Key Engineering Materials*, (2013)115-121.

② J. Ayawanna, D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, K. Sato, "Electrochemical Performance of $Ni_{1-x}Co_x$ -GDC Cermet Anodes for SOFCs", *Energy Procedia*, **34**(2013)439-448.

③ K. Sato, H. Tsuchiya, W. T. Teoh, J. Ayawanna, "Enhancement of methane oxidation at the cermet anode consisting of nickel and samaria-doped ceria in solid oxide fuel cells", *Sensors and Materials*, (Special Issue on IGNITE2014) in press.

[学会発表] (計 4 件)

① Y. Takayasu, J. Ayawanna, W. T. Teoh, K. Sato, "Electrochemical oxidation of methane at the nickel-strontia-ceria anode in a solid oxide fuel cell", *International Conference of Global Network for Innovative Technology 2013*, Penang, Malaysia, December 4-5, 2013.

② Y. Takayasu, K. Yoshida, J. Ayawanna, W. T. Teoh, K. Sato, "Electrochemical properties and microstructural characterization of ceria-based cermet anode for a direct methane solid oxide fuel cell", *The 2nd GIGAKU Conference*, Nagaoka, Japan, June 21-23, 2013.

③ J. Ayawanna, Y. Hoshi, W. T. Teoh, K. Sato, "Photoelectrodeposition effect of ceria-based oxide particles on the removal of heavy metal

ions from an aqueous solution”, *Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS2014)*, February 27-28, 2014, Blankenbenge, Belgium.

④ K. Sato, H. Tsuchiya, W. T. Teoh, J. Ayawanna, “Enhancement of methane oxidation at the cermet anode consisting of nickel and samaria-doped ceria in solid oxide fuel cells”, *International Conference of Global Network for Innovative Technology*, December 14-16, 2014, Penang, Malaysia.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://msfe.nagaokaut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 一則 (SATO KAZUNORI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号 : 20143828

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

テオ ワッツー (TEOH WAHTZU)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号 : 10452088

ジラチャヤ アヤワンナ (JIRACHAYA
AYAWANNA)

長岡技術科学大学・博士研究員

研究者番号 :

