

機関番号：13102

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360327

研究課題名 (和文) 固溶合金粒子を高分散処理したサーメット燃料極による
メタン完全酸化活性研究課題名 (英文) Activity of methane oxidation by the cermet anode highly-dispersed
with solid-solution alloy particles

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

研究成果の概要 (和文)：メタンの直接使用が可能な固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の開発を目的として、メタンの電気化学的酸化反応に高活性を示す燃料極について、その電極特性評価を行った。さらに、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選択を検討した。サーメット燃料極の構成金属粒子として 3 d 遷移金属元素から成るニッケル系固溶合金をいくつかの酸化物電解質と組み合わせ、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、およびアノード酸化反応律速過程の電気化学的解析を行った。この結果、メタン吸着に対する固溶合金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昇温脱離法と透過電子顕微鏡観察法によって明らかにし、固溶合金粒子と酸化物電解質が接する反応サイトにおけるメタン分子吸着状態が界面電荷移行を支配する反応モデルを示した。また、セリア系電解質による酸化物イオンと電子の混合伝導がメタン完全酸化反応活性を高めることを、生成ガス組成分析と放電特性との関係から実験的に明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：Substitution of Co atoms for Ni atoms in the Ni-based cermet anode resulted in a decrease in the anodic overvoltage and interfacial resistance between the anode and electrolyte. This effect has been confirmed for a samaria-doped ceria (SDC) electrolyte and a scandia-stabilized zirconia (ScSZ) electrolyte. The results of electrochemical measurements revealed that the enhancement of the direct oxidation of methane was caused by the modification of microstructure in the cermet anode. Based on the experimental results a model for the anodic oxidation mechanism at the interface between the anode and electrolyte is proposed. The adsorptive abilities of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-YSZ}$ and $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{-CeO}_2$ cermet particles for CH_4 and CO were affected by the amount of the Co atoms substituted for the Ni atoms.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2009 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電極触媒，固体酸化燃料電池，メタン

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が、メタンを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、反応性の低いメタンに対して、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った。従来のサーメット燃料極である金属粒子 (Ni) と酸化物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: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$) に触媒作用を示す特性があった。しかし、この改質反応は吸熱反応で燃料のもつ化学エネルギーを効率的に電気エネルギーに変換することができないことから、メタンを含む炭化水素を燃料として直接用いる SOFC の基礎研究が行われていた。

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らが実現した高分散処理組織を用いて構成した SOFC 単セル (図 1) が、メタンの直接酸化と完全酸化に対する高い活性をもたらすことを目指した。そのために、(a) 高分散化処理組織の形成機構、(b) 高分散化処理組織とメタン完全酸化活性の関係、(c) 燃料極・電解質界面における反応律速過程、(d) Ni-Co 固溶合金粒子の結晶構造と表面化学状態を、それぞれ明らかにすることを目的とした。

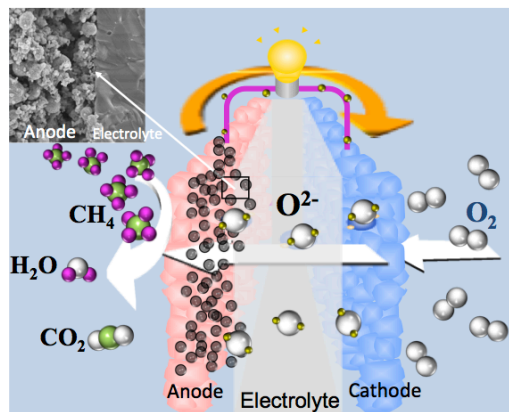


図 1. 本研究で用いたセル断面模式図

3. 研究の方法

以下の 4 研究項目を実施した：(a) 高分散化処理組織の微細構造観察による形成機構の解明、(b) メタン完全酸化活性に及ぼす燃料極サーメット組織の役割解明、(c) 燃料極・電解質界面における反応律速過程の電気化学解析、及び (d) Ni-Co 系固溶合金粒子の X 線結晶構造解析と表面化学状態分析。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選択を検討した。サーメット燃料極の構成金属粒子として 3d 遷移金属元素から成るニッケル系固溶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、およびアノード酸化反応律速過程の電気化学的解析を行った。

4. 研究成果

メタン酸化に対して高活性を示す最適な構成物質および合金粒子高分散型燃料極組織を見いだした。

(1) 燃料極サーメットの構成金属粒子として 3d 遷移金属元素から成る Ni-Co 系合金と酸化セリウム系電解質の組み合わせに着目し、複合体を形成する特徴的組織の多孔質サーメット燃料極を考案した。この燃料極を用いた SOFC 単セルを作製し、メタン酸化活性と発電性能に対するニッケル系金属粒子の分散効果を検討した。その結果、Ni-Co 系金属粒子の均一分散が可能となり、メタンに対する電気化学的酸化活性を高めることを示した (図 2)。

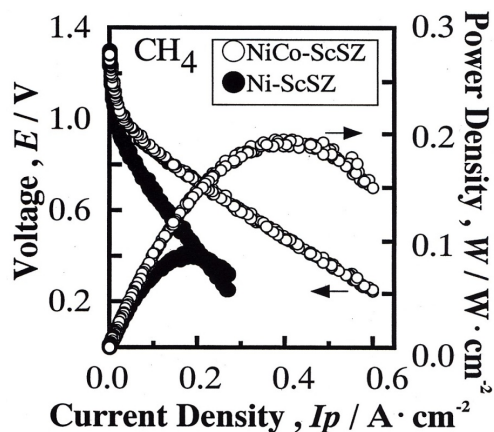


図 2. Co 置換によるセル性能向上 (800°C)

(2) 上記の活性化効果は金属粒子の均一分散状態と適切なサーメット組織形成に基づくことを、交流インピーダンス測定およびサーメット微細組織観察(図3)の結果により明らかにした。

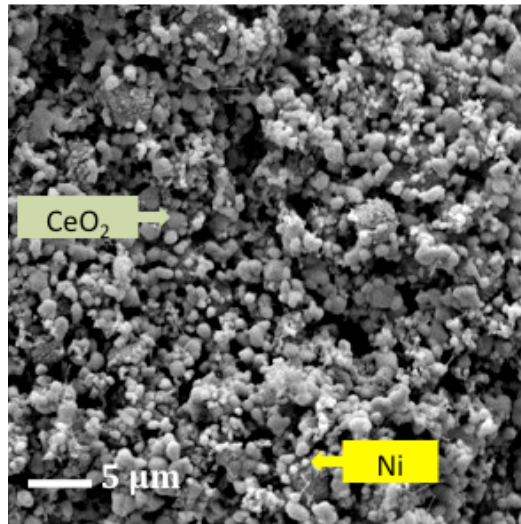


図3. CeO₂粒子によるNi粒子の高分散

(3) 10 mol%Sm₂O₃-CeO₂(SDC)電解質と高分散Ni-Co合金粒子サーメットを組み合わせたセルにおいて、発電性能の向上とメタン完全酸化効果を認めた(図4)。

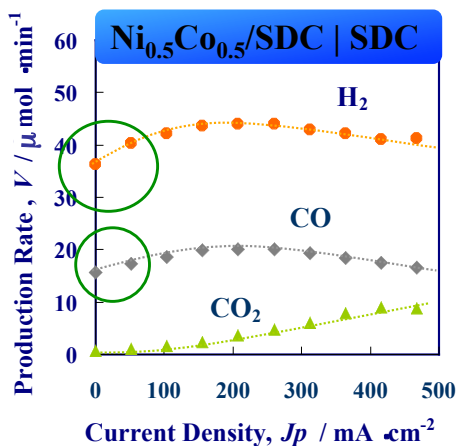


図4. CeO₂系電解質のメタン完全酸化効果

(4) メタン吸着に対する固溶合金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昇温脱離法と透過電子顕微鏡観察法によって明らかにし、固溶合金粒子と酸化物電解質が接する反応サイトにおけるメタン分子吸着状態が界面電荷移行を支配する反応モデルを示した。ただし、実際の燃料極では固溶合金粒子の結晶構造解析と表面化学状態解析が困難で

あったため、モデル的な複合体粒子での解析を行った。

また、メタン完全酸化活性を高めるために、電解質材料に適合し高い酸素還元能力を示す新たな空気極材料候補を見いだした。

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5件)

- ① T. Sawahata, H. Takayanagi, T. WahTzu, K. Sato, "Adsorptive properties of the Ni_{1-x}Co_x-based cermet anode for the oxidation of methane", *ECS Trans.*, **35**(2011)1545-1550.
- ② S. Deehasing, K. Sato, O. Saganruang, S. Chaianansutcharit, "Structure and Electrical Conductivity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Perovskite Oxide Doped with Ca and La in A-site", *J. Jpn. Appl. Phys.*, **50**(2011)BF061-BF063.

[学会発表] (計6件)

- ① K. Sato, "Specific Surface Structures of Transition Metal Oxides and Alloys for the Oxidation Activity of Hydrogen and Methane", *20th Academic Symposium of MRS-Japan*, December 20, 2010, Yokohama, Japan.

[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

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

(3) 連携研究者

()

研究者番号：