研究成果報告書

研 究 題 目		燃料ガス直接導入に対応した固体酸化物燃料電池 用新規電極触媒の開発	実 施 年 度
			平成27年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学 大学院環境生命科学研究科	
	氏 名	亀島 欣一	印
1. 研究の目的・背景 燃料電池による発電システムは、水素社会を実現するための重要なエネルギー技術の1つである。すでに、高分子型燃料電池に加えて固体酸化物型燃料電池も家庭用のシステムが市販されている。しかし、現状の家庭用燃料電池は改質器を用いて都市ガスやプロパンガスの改質を行い、得られた水素を燃料利用した発電システムである。今後、燃料電池を広汎に利用するためには、改質器を用いずに燃料ガスを直接導入することが可能な燃料電池が必要となる。一方、しかし、そのようなガスの直接導入に対応する燃料電池では、燃料の改質と酸化を同時に行うことが可能な新しい燃料極（アノード）材料を開発する必要がある。アノード材料は、一般に電解質物質と金属 Ni の複合多孔質体（サーメット）が用いられている。この燃料極に燃料ガスを直接導入すると、反応の進行に伴い電極表面に炭素析出が生じることが知られており、この炭素析出を抑制することが重要な課題である。炭素析出を抑制するためには、例えば Ni と Cu を合金化することや ZrO ナノ粒子がもつ Pd を凌駕する炭素燃焼促進効果を利用すること等が考えられる。 本研究では、申請者らがメタンガス改質に関する研究で見出した Cu を添加した Ni 金属触媒で炭素析出が抑制できることと、金属クラスターに関する研究で見出した ZrO ナノ粒子が発現する炭素燃焼における燃焼開始温度を 200℃低下させる触媒活性を利用し、これらをアノード材料に応用することで燃料極に燃料ガスを直接導入する際の電極表面での炭素析出を抑制させる。この機能を付与することで、燃料ガスの直接導入に対応する固体酸化物型燃料電池の発電システムを達成することを目指した。本報告書では、特に Cu を添加した Ni 金属触媒に関する検討結果を中心に、Cu 添加と炭素析出抑制効果を中心に報告する。 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む） 燃料電池の電解質には Gd ドープ酸化セリア（GDC）を用いた。アノード材料には、Ni : Cu のモル比が 10:0~7:3 の酸化物固溶体を調製し、GDC : 金属のモル比が 3:7 の混合比で混合・粉砕した粉末を用いた。得られた粉末はポリエチレングリコールに分散させてペースト状にし、このペーストをスクリーンプリント法で電解質基板に塗布し、1000℃の熱処理で焼き付けた。空気極には La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃（LSCF）を同様に塗布し、焼き付けた。こうして得られた、多層構造体を燃料電池の単セルとして、その発電特性を評価した。			

多層構造では基質の熱膨張係数の違いで昇降温に伴い破壊が生じる。各材料の熱膨張係数は、GDC, Ni, Cu, および LSCF がそれぞれ, 9.3, 12.8, 16.5 および $13\sim 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。Cu の値が他の材料よりも大きく、Cu 比が高いアノード材料では剥離が生じた。そこで、本報告では Ni : Cu 比を 10:0~7 : 3 とした。

水蒸気を含まない乾燥メタンについて、各アノード電極を用いた発電特性を評価した。アノード材料における金属比 (Ni : Cu) が 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, および 7 : 3 の電極を用いた場合の出力密度は, 95, 60, 43, および 32 mW/cm^2 であった。また、セル電圧は、同様に 0.82, 0.78, 0.40, および 0.32 V であった。どちらの値についても Cu の添加量が増すにつれて、性能が低下することがわかった。また、Ni : Cu=7 : 3 の電極では出力密度曲線の形状が乱れたことから、反応生成物の脱離が不十分なことが示唆された。次に、定電流モードでの長時間発電を行ったところ、どの電極を用いた場合でも 8 時間以上出力電圧を維持できることが明らかになった。しかし、8 時間発電後の電極表面の炭素の表面濃度は、どの電極を用いた場合でも 60%程度であった。ここまでの検討から、Cu 添加による炭素析出の抑制効果は見られなかった。

次に、水蒸気を導入した加湿メタンについて、同様に発電特性を評価した。その結果、出力密度とセル電圧のどちらについても、乾燥メタンを用いた系と同様の結果となった。一方、定電流モードでの長時間発電を行ったところ、Ni : Cu=10 : 0 の電極では 8 時間以上出力電圧を維持できたが、Cu を添加した電極では出力電圧が低下してしまい、長時間発電は行えなかった。

メタンの改質反応に対して、Ni に Cu を添加することで炭素析出が抑制されることはすでに明らかになっている。しかし、同じような反応系が生じると考えられた燃料電池の電極においては Cu 添加による炭素析出抑制効果は見られなかった。これは、電極上で単なるメタン改質が生じていない、すなわちメタンを燃料利用できていることの傍証となる結果である。つまり、乾燥メタンを用いた系で発電反応が生じていることから、燃料の直接導入の可能性が示唆される。その一方、Y ドープ酸化ジルコニウム (YSZ) 系では Cu 添加による炭素析出抑制効果が報告されているにも関わらず、本結果では炭素析出を抑制できなかった。これは、電子伝導性をもつ GDC ともたない YSZ で、メタンとの反応が異なる経路となっていることを示唆している。これらの知見を通じて、GDC : 金属比, 燃料供給速度, サーメット電解質材料を検討して、炭素析出抑制を達成したいと考えている。この Cu を添加した Ni 金属触媒に関する検討は、当初の目的の 6 割を達成していると考えている。

もう 1 つの課題である ZrO ナノ粒子添加の系に関しては、Cu を添加した Ni 金属触媒の結果を踏まえて検討を進めた。まず、GDC の代わりに YSZ をサーメットに用いることを検討した。その結果、YSZ を用いた系では燃料電池による発電がほとんど生じなかった。電解質に GDC を用いた燃料電池は中温域である $500\sim 700^\circ\text{C}$ で作動するのに対し、電解質に YSZ を用いた燃料電池は高温域である $700\sim 900^\circ\text{C}$ で作動する。この違いは電解質内での酸化物イオンの拡散係数に依存している。従って、サーメット内の YSZ の酸化物イオンの拡散が

小さいため、燃料電池としてほとんど作動しなかったと考えられる。さらに、ZrO ナノ粒子との複合化のために、市販のジルコニアゾル溶液を用いた複合化を検討した。しかし、現在までに Cu を添加した Ni 金属触媒に関する検討を超える炭素析出抑制効果は見いだせなかった。検討したジルコニアゾルを詳細に調べたところ、ゾルの一次粒子は 10 nm 程度の単分散粒子であった。しかし、ゾル溶液内で凝集が生じるために、実際の粒度分布では数 100 nm の凝集粒子を形成していた。このため、目的とする ZrO ナノ粒子の効果が発現しなかったと考えている。この ZrO ナノ粒子を利用した炭素析出抑制に関する検討は、当初の目的の 4 割を達成していると考えている。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

・設備備品費

申請時は触媒評価用の固定床型改質器用の制御系の購入費（100 万円）を計上していたが、必要器具の故障などがあったことと、実験の進展の関係から高額な消耗品が必要になったため、電解質や電極を切り出し加工するための切断機修理費（16 万円）に使用した。

小計：16 万円

・消耗品費

申請時は試薬類に 30 万円、石英管や配管材料に 30 万円の小計 60 万円を計上していたが、上述のように燃料電池評価用の消耗品費が当初の見込みを大きく超えたため、各種白金材料（51 万円）、ガス・薬品類（23 万円）、シール材（18 万円）などで 100 万円以上を使用した。

小計：105 万円

・借料損料

申請時は共通機器使用量として 20 万円を計上したが、機器借用時に必要なガスボンベ購入費（4 万円）などで 9 万円を使用した。

小計：9 万円

・旅費

申請時は調査研究のために 10 万円を計上し、実際に燃料電池に関する調査研究のために、10 万円を使用した。

小計：10 万円

・謝礼金

申請時には研究補助として 10 万円を計上したが、研究の進展の関係で使用しなかった。

小計：0 万円

合計：140 万円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、燃料電池のアノード電極について、燃料ガスを直接導入する際の炭素析出抑制に関する研究を Cu 添加系と ZrO ナノ粒子添加系について検討した。ZrO ナノ粒子の系については、実際のナノ粒子の添加効果については検討できていない。今後、オキシ塩化ジルコニウム希薄溶液を利用したナノ粒子析出法等を適用することで、炭素析出抑制効果の発現を検討する予定である。これらの知見を Cu 添加系の最適化とともにシナジー化することで、申請時に示したように5年程度での実用化が可能と考えている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

研究の進展の関係で、現在までに学会発表や論文投稿は行われていない。今後、以下のようなワークショップと学会での発表を予定している。

- ・ 5th International Seminar on Green Energy Conversion, 2016/8/31-9/2, Yamanashi University
- ・ 第55回セラミックス基礎科学討論会, 2017/1/12-13, Okayama