

論文内容の要旨

論文題目 SOFC アノード材料における Ni-導電性酸化物の構造及びその触媒活性

氏名 森 博

第 1 章では固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の原理と特徴, 主要構成物質, セル形態, 作製法, 開発の現状及び問題点などについて紹介し, 研究の目的及び論文の構成について記した. SOFC は 800°C 以上と高温作動であるため, 内部改質反応により水素以外にも炭化水素燃料を用いることが可能であるが, この場合燃料極には電極性能だけでなくメタンの改質触媒としての性能が重要となる. 内部改質型 SOFC の問題として長期安定性に乏しいことが挙げられるがこれはメタンの熱分解による析出炭素に起因すると考えられている. そのため, 水蒸気に対する炭化水素の割合 (steam/carbon, S/C) が低い領域において発電可能な燃料極 (アノード) の開発が望まれている. 本研究では SOFC アノード材料に注目し, アノード構成材料の複合化による構成物質間の相互作用がアノードの性能, 特に炭化水素改質触媒性能に与える影響についての詳細を解析することを目的とし検討を行った. 評価する材料としてアノードとして広く使用されている Ni/イットリア安定化ジルコニア ($(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.84}$, YSZ) 及び近年注目されている Ni/スカンジウム安定化ジルコニア ($(Sc_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.84}$, ScSZ) を選定した. Ni/ScSZ アノードは従来の Ni/YSZ と比べて低 S/C の条件において安定に発電可能であると報告されている. しかし, その詳細は明らかになっていない. そこで本研究ではアノードの改質触媒としての性能に注目し, Ni/YSZ 及び Ni/ScSZ について比較検討を行った.

第 2 章では Ni (NiO) と YSZ 及び ScSZ との間の相互作用についての研究結果を記した. 特にアノードを作製する際の複合化によって Ni (NiO) と YSZ 及び ScSZ との間に生じる相互作用についての知見をまとめた. 酸化状態の NiO/YSZ 及び NiO/ScSZ について還元挙動の温度依存性を昇温還元法 (TPR) により評価を行った結果, NiO/YSZ 及び NiO/ScSZ 中の NiO は NiO 単体の還元温度より高温で酸化され, また複数の還元ピークを持つことがわかった. すなわち, NiO と YSZ 及び ScSZ との複合化により NiO の還元が起こりづらくなったと考えられる. NiO 還元温度の高温化は NiO と YSZ 及び ScSZ 間の相互作用の強さとみなすことができる. この還元挙動の変化はアノード作製条件により異なった. 特に焼成温度に大きく依存し, 焼成温度が高いほど強い相互作用を示した. また, 同一作製条件で比較した場合, NiO-ScSZ 間の相互作用は NiO-YSZ 間の相互作用より強いことが明らかになった. これら結果を元に電子顕微鏡 (SEM), X 線回折 (XRD) などを用いて Ni(NiO) の存在状態についての評価を行った結果, NiO/YSZ 及び NiO/ScSZ 中の NiO は YSZ, ScSZ の表面, 粒界, 粒内に分布し, それぞれの相互作用が異なることがわかった. これら NiO の形成には NiO, YSZ 及び ScSZ の焼結性及び NiO の YSZ 及び ScSZ への固溶が関与していることが示唆された. 特に強い相互作用を示した高温で焼成した NiO/ScSZ 中の NiO は ScSZ に対して高分散に存在した. また, SOFC 発電条件で還元を行った Ni/YSZ, Ni/ScSZ を評価した結果, ScSZ 上の Ni は YSZ 上の Ni と比べ凝

集が抑制され高分散を保っていること、その一部は Ni²⁺で存在することを明らかにした。

第 3 章では Ni/YSZ, Ni/ScSZ でメタンの分解活性を評価し、Ni と YSZ 及び ScSZ との間の相互作用がメタン改質触媒性能に与える影響についての知見を記した。特にアノード性能に大きく関与する析出炭素の評価について重点的に検討を行った。メタンの熱分解活性の温度依存性を評価した結果、相互作用が強く Ni が高分散で存在している 1450℃焼成の Ni/ScSZ はすべての測定温度域で高い活性を示した。1450℃焼成の Ni/ScSZ について測定後のサンプルをラマン分光法、及び SEM により評価したところ、1450℃焼成の Ni/ScSZ には他のサンプルより結晶性の高い whisker 状炭素が析出していることが確認できた。中温域の SOFC での使用を想定して、700~900℃での触媒活性を評価した結果、1450℃焼成の Ni/ScSZ は S/C=0 の条件で最も高い活性を示した。他のサンプルが時間の経過と共に失活したのに対し、活性が保持された。測定後のサンプルの析出炭素を評価したところ 1450℃焼成の Ni/ScSZ 以外のサンプルはアモルファス炭素が多く存在したのに対し 1450℃焼成の Ni/ScSZ では whisker 状炭素が多く存在し、析出炭素種によって触媒の失活に与える影響が異なることが示唆された。また、水蒸気を添加したメタンを用いて同様な検討を行ったところ、1450℃焼成の Ni/ScSZ 上に析出する炭素量の大幅な減少が確認された。Ni/ScSZ をアノードとして発電実験を行ったところ、析出炭素は生成するものの電極活性が保たれることを明らかにした。

第 4 章では本論文を総括の総括を記した。