

### Ni - Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>- $\delta$ サーマット燃料極/ Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>- $\delta$ 電解質 界面抵抗に及ぼす 燃料ガス組成の影響

小倉, 知也 / Ogura, Tomoya

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014134>

# Ni - Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2-δ</sub> サーマット燃料極/ Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2-δ</sub> 電解質 界面抵抗に及ぼす燃料ガス組成の影響

Effect of Fuel Gas Composition on Interface Resistance of  
Ni-Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2-δ</sub> cermet Fuel Electrode/ Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2-δ</sub> Electrolyte

小倉知也

Tomoya OGURA

指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科 応用化学専攻修士課程

Fuels containing H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were supplied to a fuel electrode composed of Ni and yttria-stabilized zirconia, Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2-δ</sub> (YSZ), in a solid oxide fuel cell. The interface resistance of the Ni-YSZ electrode/YSZ electrolyte was measured by AC impedance spectroscopy and the fraction of unused fuel was analyzed by gas chromatography. When 100% H<sub>2</sub> was supplied to the Ni-YSZ electrode as a fuel, the interface resistance of the electrode/electrolyte and the fraction of unused fuel were almost constant independent of the operation time. On the other hand, the interface resistance of the electrode/electrolyte and the fraction of unused fuel were increased with increasing operating time, when fuels containing carbon, such as Ar-5%CH<sub>4</sub>, Ar-60%H<sub>2</sub>-30%CO<sub>2</sub>, were supplied to the fuel electrode. X-ray photoelectron spectroscopy suggested that carbon was adsorbed on Ni surface in a oxidized state, which disturbs adsorption of H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> on the Ni surface.

**Key Words:** SOFC, Anode, CO<sub>2</sub>, AC impedance

## 1. 緒言

固体酸化燃料電池（以下、SOFC）は、電解質として酸化物イオン伝導性セラミックスを用いているため、水素だけではなく、様々な還元性ガスを燃料として用いることが可能である。水素製造のためのガス改質プロセスを省いて、このようなガスを燃料として直接使用すれば、総合的なエネルギー変換効率は向上すると考えられる。また、バイオガス等のバイオ燃料を発電に用いることで、カーボンニュートラルな電力を得ることが可能となる。しかし、バイオ燃料は複数のガス種を含んでおり、各種ガス成分が燃料極の特性に様々な影響を及ぼすと推定される。燃料極の特性は SOFC のエネルギー変換効率に影響する要因の 1 つであるため、このような様々のガス雰囲気における燃料極の特性に関する知見を得ることは非常に重要である。

そこで本研究では、様々なガスを燃料として使用する際の、各雰囲気下における燃料極と電解質の界面での電極反応に着目し、各種燃料ガスの組成が燃料極/電解質界面抵抗に及ぼす影響を解明することを目的とした。燃料ガスとして、100%H<sub>2</sub>, Ar-5%CH<sub>4</sub>, Ar-60%H<sub>2</sub>-30%CO<sub>2</sub> の 3 種類を用い、各雰囲気下における Ni-YSZ 燃料極/YSZ 電解質界面

抵抗と燃料未使用率の経時変化を調査した。また、得られた結果の考察のために、Ni 板と YSZ 焼結体と Ni/YSZ 界面それぞれを炭素被毒し、被毒前後の試料の解析を行った。

## 2. 実験手順

SOFC セルの作製手順について示す。Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2-δ</sub>(以下:YSZ)粉末にポリビニルアルコール水溶液を加え、アルミナ乳棒と乳鉢を用いて 30 分間混合粉碎した。その試料に一軸加重を加え円盤状に成型し、1500°C, 3 h で焼結した。焼結によって得られた相対密度 95%以上の YSZ 焼結体の両面を研磨し、1 μm のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げをすることで固体電解質とした。

次に、Ni 粉末を 700°C, 3 h の条件で焼成し NiO とし、アルミナ乳棒と乳鉢を用いて YSZ 粉末と混合粉碎させた。還元処理後に Ni と YSZ の体積比が 1 : 1 となるように、NiO 粉末と YSZ 粉末の混合比は質量比で 65.4 : 34.6 とした。混合粉末に α-テルピネオールを加えてスラリーとし、上記の YSZ 焼結体の片面に塗布し、1500°C, 3 h で焼き付け、これを燃料極とした。一方、YSZ 焼結体の反対の面に Pt ペーストを塗布し、1000°C, 1 h で焼き付け、これを空

気極とした。最後に、円盤状 YSZ 焼結体の円周部（側面に Pt 線を巻きつけ、参照極とした。

このようにして作製した SOFC セルの燃料極側の界面抵抗の経時変化を、三端子法による交流インピーダンス測定により求めた。測定温度は全て 850°C とし、周波数範囲は 0.1 Hz ~ 10 kHz とした。また、燃料極で反応した後に排出された燃料ガス組成の経時変化を、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

また、得られた結果の考察のために、Table 1 に示す 3 種の試料を用意し、炭素被毒前後の試料の解析を行った。

Table 1 各試料の被毒条件と評価方法

試料	使用ガス(流量: 50mL/min)	評価方法
Ni 板	100%CO <sub>2</sub> Ar-60%H <sub>2</sub> -30%CO <sub>2</sub>	XPS
YSZ 焼結体	100%CO <sub>2</sub> Ar-60%H <sub>2</sub> -30%CO <sub>2</sub>	導電率測定 (交流四端子)
Ni 蒸着 YSZ	Ar-60%H <sub>2</sub> -30%CO <sub>2</sub>	SEM EDX

### 3. 結果

Fig. 1 に、各燃料使用時における界面抵抗と排出ガス中の各燃料濃度の経時変化を示す。100%H<sub>2</sub> 使用時には、界面抵抗と反応種である H<sub>2</sub> の排出ガス中の濃度に経時的な変化は見られなかった(a)。しかし、炭素を含有している燃料の使用時には、界面抵抗と反応種の排出ガス中の燃料濃度に経時的な変化が観察された。Ar-5%CH<sub>4</sub> 使用時には、界面抵抗は経時的な増加と急激な増減を経て最終的に増加し、反応種である CH<sub>4</sub> の排出ガス中の濃度は経時的に増加した(b)。また、Ar-60%H<sub>2</sub>-30%CO<sub>2</sub> 使用時には、界面抵抗は急激な増減を経て最終的に増加し、反応種である H<sub>2</sub> の排出ガス中の濃度は経時的に増加した(c)。

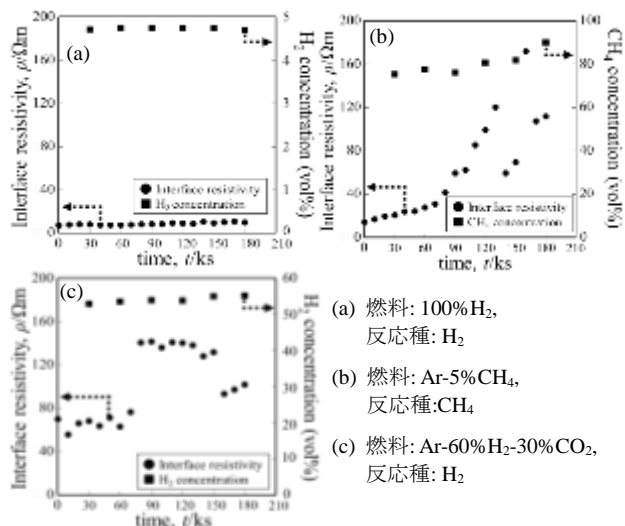


Fig. 1 各燃料それぞれの使用時における界面抵抗と燃料未使用率の経時変化

Fig. 2 に、炭素被毒前後の Ni 板の XPS 結果を示す。炭素被毒した 2 種類の試料において、グラファイトの C1s ピークより高エネルギー側に新たなピークが検出された。

これは、炭素が酸化した状態で試料表面に存在していることを示唆している。

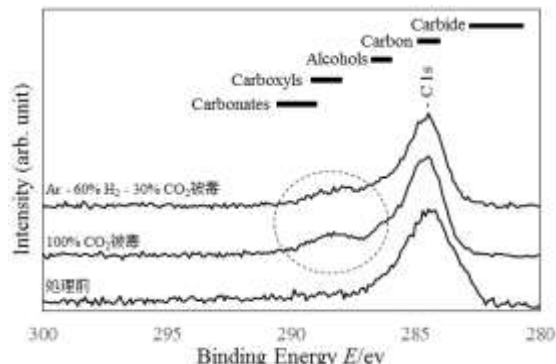


Fig. 2 炭素被毒前後の Ni 板の XPS 解析

Fig. 3 に、各雰囲気中における YSZ 基板のアレニウスプロットを示す。各雰囲気下において、導電率・活性化エネルギーともに大きな変化は見られなかった。

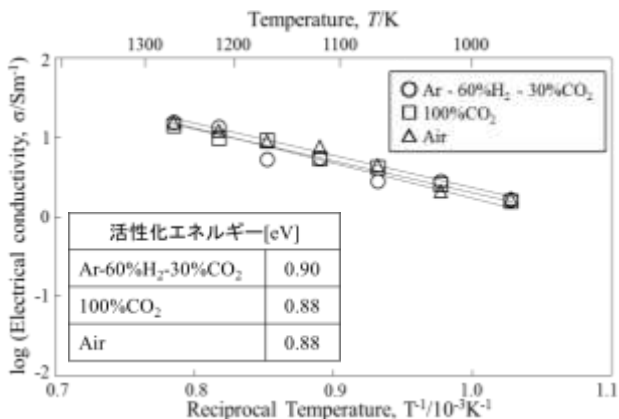


Fig. 3 各雰囲気中での YSZ 基板のアレニウスプロット

Fig. 4 に Ni 蒸着燃料極/電解質界面の炭素被毒前後の SEM-EDX 像を示す。炭素被毒前後での界面の微細構造の変化や、炭素被毒後における炭素の界面への濃縮等は見られなかった。

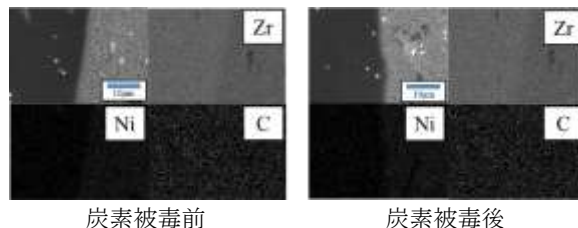


Fig. 4 炭素被毒前後の Ni/YSZ 界面の元素分析

### 4. 結言

Ni-YSZ サーマット燃料極/YSZ 電解質の界面抵抗と燃料未使用率の経時変化を、100%H<sub>2</sub>, Ar-5%CH<sub>4</sub>, Ar-60%H<sub>2</sub>-30%CO<sub>2</sub> の 3 種類のガス種を用いて測定した。炭素を含有している燃料の使用において、界面抵抗と燃料未使用率がともに経時的に増加した。炭素被毒前後において YSZ の導電率の変化、界面構造の変化、炭素の界面への濃縮は見られなかったが、燃料中の炭素が酸化した状態で Ni 表面に吸着していることが示唆された。