— Article —

ジメチルエーテルを直接燃料に用いた中温作動型SOFC用Feアノード触媒の開発

石田 洋介^a, 田井 良典^a, 宇井 幸一^b, 竹内 謙^{c,*}, 藤本憲次郎^a, 伊藤 滋^a^a東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎2641)^b岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 (〒020-8551 盛岡市上田4-3-5)^c東京理科大学基礎工学部 (〒049-3514 北海道山越郡長万部町字富野102-1)

Development of the Fe Anodic Catalyst for Solid Oxide Fuel Cell Operated at Intermediate-temperature Direct Utilizing of Dimethylether Fuel

Yousuke ISHIDA,^a Ryosuke TAI,^a Koichi UI,^b Ken TAKEUCHI,^{c,*}
Kenjiro FUJIMOTO,^a and Shigeru ITO^a^aFaculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan)^bFrontier Materials and Function Engineering, Graduate School of Engineering, Iwate University (3-18-8 Ueda, Morioka, Iwate 020-8550, Japan)^cFaculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science (102-1 Tomino, Oshamanbe 049-3514, Japan)

Received August 22, 2008 ; Accepted January 17, 2009

The Fe, Ni-BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, and Pt catalysts were used as the anodic materials of an intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) for direct utilization of dimethylether (DME) gas fuel. A proton conducting oxide BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCY20) was used as the electrolyte (thickness 500 μm) and a Pt was used as the cathode. The cell was operated at 600 °C. The maximum power density of the cell with the Fe anodic catalyst was 36.4 mW cm⁻² at 70 mA cm⁻², while the maximum power density of the cell with a Ni-BCY20 and the Pt anode were 5.5 mW cm⁻² at 10 mA cm⁻² and 8.4 mW cm⁻² at 20 mA cm⁻², respectively. DME was mainly decomposed to H₂, CO and CH₄ by Fe anode. In this study, we investigated the process of anodic reactions with H₂ and CO fuel.

Key Words : SOFC, Dimethylether (DME), Proton Conducting Oxide, Anode

1 緒 言

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は他の燃料電池と比較して発電効率がよく、かつ燃料適応性に優れるといった特長を持っており、実用化に向けた開発が進んでいる¹⁾。しかし、従来のSOFCでは作動温度は1000 °C付近であり、熱衝撃や固相反応などの材料劣化が起きることや、インターコネクに安価な金属材料を使用できないなどの課題がある^{2,3)}。また、燃料として使用される水素の生成、輸送、貯蔵などに関するインフラ技術が、コスト面と効率面で不十分であることも実用化を妨げる要因になっている^{4,5)}。

そこで近年SOFCの要素電池の技術開発において、中温作動 (600~800 °C) と炭化水素燃料の直接利用を同時に達成しようとする研究が行われている⁶⁻⁹⁾。まず、中温作動を可能とするためには、この温度域で高いイオン導電率を持つ電解質が必要である。ペロブスカイト型酸化物のBaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCY20) は、600 °Cにおいて約3・10⁻² S・cm⁻¹の導電率を持つ¹⁰⁾ことが報告されており、さらに、プロトンの輸率がほぼ1である¹¹⁾。そのため中温作動型SOFCの電解質材料として適当であり、多くの研究が報告されている¹²⁻¹⁵⁾。また、中温作動型SOFCの直接燃料として、ジメチルエーテル (DME) は有望な炭化水素燃料である。なぜなら、DMEガ

スは加圧すると容易に液化し、プロパンガスと同様に貯蔵や供給ができる^{16,17)}上、中温領域で酸化し易いからである¹⁸⁾。さらに、DMEは高セタン価で、かつ環境負荷の小さい代替ディーゼル燃料として大量生産が見込まれている¹⁹⁾ことも、その理由のひとつである。

DMEを直接燃料とする燃料電池研究では、酸化物イオン導電性の電解質を用いたSOFCや、プロトン導電性の電解質を用いたPEFCの報告がある²⁰⁻²³⁾。酸化物イオン導電性の電解質を用いたSOFCは高温での作動が可能のため安価な触媒金属を用いることが可能であり、主としてNiが用いられている。しかし、600 °C付近まで作動温度が低下すると十分な出力が得られなくなる^{20,21)}ことが問題である。また、プロトン導電性の電解質を用いたPEFCでは、水素を含む燃料を用いる場合、アノード側に水分が発生しないため燃料が希釈されないという利点はある²⁶⁾ものの、作動温度が100 °C以下と低いため、電極活性を得るために貴金属触媒を用いておりコスト面で難がある^{22,23)}。

以上のことから、プロトン導電性酸化物を電解質に用い、DMEを燃料とする中温作動型のSOFCの開発が望まれているが、現在のところ最適な金属触媒が報告されていない。

そこで本研究では、安価で豊富なFe触媒を新たにアノード

として使用することで、プロトン導電性酸化物を電解質に用いた、作動温度600℃、DME直接燃料のSOFCにおいて良好な発電特性を得ることを目指した。また、DDFC (Direct dimethylether fuel cell) のアノードに使用されているPt触媒と、DMEを直接燃料とするSOFCのアノードとして報告例が多いNi触媒についても、同様にアノードとして発電試験を行い、Fe触媒との比較を行った。

2 実験

2.1 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} 電解質

BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}の組成になるように秤量したBaCO₃ (和光純薬製, 純度99.9%), CeO₂ (和光純薬製, 純度99.9%), Y₂O₃ (和光純薬製, 純度99.9%) に、1-プロパノール (関東化学製, 純度99%) を加えて、24時間のボールミル混合撹拌を行った。その後、250℃に加熱して1-プロパノールを除去した。試料をメノウ乳鉢で粉碎した後、常圧、流量20 ml min⁻¹でO₂ガスを流した管状炉中にて、1000℃、10時間の焼成を行った。次に、試料を粉碎した後、ボックス炉中にて、大気中、1200℃、12時間の焼成を行った。さらに、試料を粉碎した後、10 t cm⁻²、5分間の一軸プレスを行って、直径20 mmのペレットとした。続いて、ボックス炉中にて、大気中、1600℃、5時間でペレットを焼結させた。最後に、耐水研磨紙を用いて、ペレットの厚さが500 μmになるように研磨した。なお、X-Ray Diffraction (以下XRD, 理学電機製, RAD-SYSTEM, CuKα線) 及び、Inductively Coupled Plasma (以下ICP, 島津製作所製, ICP-7500) を用い、作製したBaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}が、ペロブスカイト単相であることと、仕込み量通りの組成であることを確認した。また、直流四端子法で測定したBaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}の導電率は、600℃、水素雰囲気において2.81 × 10⁻² S cm⁻¹であった。

2.2 セルの作製

BCY20ペレットの中央に、テープキャスト法にて、Ptペースト (田中貴金属製, TR-7905) を塗布して (面積0.5 cm²)、大気中、930℃、1時間の焼成を行い、カソードとした。続いて、カソードの反対側に対称となるよう、各アノードを作製した。まず、Fe触媒はFe₂O₃ (ALDRICH, 99.9%) と溶剤 (田中貴金属製, TMS-1) からなるスラリーを塗布後、大気中、800℃で1時間焼成した。Ni触媒はNiO (ALDRICH, 99.9%) とBCY20粉末を重量比7 : 3で混合した粉末を、同様にスラリーとして塗布し、大気中、1300℃で1.5時間焼成した。Pt触媒はPtペーストを塗布し、大気中、930℃で1時間焼成した。

2.3 発電試験

発電試験の模式図をFig. 1に示す。それぞれの電極で、集電体にはAuメッシュ (100 mesh, 厚さ0.07 mm)、リードにはAuワイヤー (φ0.3 mm) を使用した。アノード側の外管には、燃料ガスが漏れることを防ぐため、ガラスシールを行った。アノード側には常圧のDMEガス、H₂ガス、CH₄ガスまたはCOガスを各々流量50 ml min⁻¹で、カソードには乾燥空気を流量100 ml min⁻¹でそれぞれ供給した。なお、各燃料ガスは35℃の水中でバブリングし、水蒸気で飽和させた。セルの出力特性は、定電流制御 (日厚計測製, NPGFZ-251-B) により測定した。

2.4 アノード側排気ガスの組成分析

ガスクロマトグラフィー (Shimadzu, GC-8AIT, TCD検

① Au wire, ② Au mesh, ③ Glass seal, ④ Alumina tube,

⑤ Cathode (Pt), ⑥ Anode (Fe, Pt or Ni-BCY20)

⑦ Electrolyte (BCY20), ⑧ Thermocouple, ⑨ Heater

Fig. 1 Schematic configuration for cell performance test.

Fig. 2 Cell performance test with DME gas fuel.

Anode ○, ● : Fe △, ▲ : Pt □, ■ : Ni-BCY20.

出器) によってDMEを燃料、Feをアノード触媒として使用した場合のアノード側排気ガスの組成分析を行った。H₂, CO, CH₄ 及びCO₂ 検出用のカラム (Shimadzu, SHINCARBON ST) と、DME検出用のカラム (Shimadzu, SHINCARBON A) をそれぞれ用いた。キャリアガスにはHeを用いた。各種ガス (DME, H₂, CH₄, CO, CO₂) の検量成分には、セルに供給される直前の各種純ガスをシリンジで採取して用いた。流量は50 ml min⁻¹、バブラーの温度は35℃とした。このときのピーク面積を各ガス100%の時とした。またDMEの排気ガス組成分析では、各電流密度で20分間発電させた後、セルを通過した直後のDMEガスをシリンジで採取して用いた。

3 結果と考察

3.1 各触媒をアノードに用いた場合の発電特性

Fig. 2に、Ni-BCY20, Fe, Ptをアノードに用いて、DMEを直接燃料とした場合の発電試験結果を示す。Ni単独では、BCY20電解質に対する焼結性が悪く、電極触媒として用いることが困難であったため、焼結性を得るためにNi-BCY20のサーメットにした。

Ptでは、起電力0.85 V, 20 mA cm⁻²で最大出力密度は8.4 mW cm⁻²であった。また、Ni-BCY20では、起電力0.87 V, 10 mA cm⁻²で最大出力密度は5.5 mW cm⁻²であった。一方、Feを用いたところ、起電力0.97 V, 70 mA cm⁻²で最大出力密度36.4 mW cm⁻²となり、他のアノードと比べて非常に高い出力特性が得られた。

Ptを600℃程度でDMEに暴露させると、表面に炭素が析出してDMEの酸化反応に対する活性が低下することがWangら¹⁸⁾により報告されている。Pt触媒では、DMEが部分酸化されて生じるCOで被毒されることで、過電圧が増加し出力の低下を招いたと考えられる。また、開回路電圧について、プロトン導電性電解質を用いた場合、式(1), (2), (3), (4)で起電力 E を表すことができる²⁴⁾。 F はファラデー一定数、 T は温度、 R は定数、 $P(\text{H}_2\text{O})$, $P(\text{O}_2)$, $P(\text{H}_2)$ はそれぞれ三相界面における分圧、 $P(\text{H}_2, a)$ は三相界面の金属触媒に吸着した H_2 の分圧である。ここで、Pt触媒ではCOによる被毒のために、式(4)における $P(\text{H}_2, a)$ が小さくなり、起電力の低下を招いたと考えられる。すなわち、Fe触媒はPtと比較してCOによる被毒の影響が小さいので、より高い出力特性が得られたものと説明できる。

$$E = -\frac{2F}{\Delta G} \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

$$K = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{O}_2)p(\text{H}_2)^2} \quad (3)$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{H}_2, a) \quad (4)$$

SOFCのアノードに必要な条件として、金属触媒自体が活性を持つことと、金属触媒と電解質間の焼結性が良いことが求められる²⁴⁾。焼結性が悪いと、電解質と電極の接触抵抗が大きくなり、出力低下につながるためである。触媒活性に関しては、Ni, Fe共に600℃付近でDMEを部分酸化させる触媒能を持つことがWangら¹⁸⁾により報告されている。また、Hibinoら¹³⁾によると、 H_2 ガスを燃料として、 $\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ を電解質に用いたSOFCにおいて、Feが優れたアノードであるという報告もある。電解質への焼結性に関しては、FeはBCY20電解質基板にしっかりと固着し、良好な焼結性が得られた。これに対して、Ni-BCY20ではFeと比較して基板から剥離しやすく、焼結性が十分に得られなかった。これらのことから、Fe触媒ではNi-BCY20触媒と比較して、触媒活性やBCY20電解質への焼結性の面で優れるため、より大きな出力が得られたと考えられる。さらに、FeアノードとNiアノードの開回路電圧の差については、電解質への焼結性の違いからFeアノードの方がNiアノードよりも三相界面が多

く得られたため、式(4)における $P(\text{H}_2, a)$ に差が生じ、Feアノードの起電力がより大きくなったと考えられる。

3.2 Fe触媒をアノードに用いた場合の排気ガス組成分析

良好な発電特性が得られたFeアノード触媒を用いたセルにおいて、どのようなアノード反応が起きているかを調べるために、ガスクロマトグラフィーを用いて排気ガスの組成分析を行った。Fig. 3に結果を示す。開回路状態での主な生成物は、 H_2 , CH_4 , CO であり、その体積比は2:2:1であった。また、電流密度が大きくなるとDME分解量が増えることが分かった。ここで、アノードにおける反応がDDFCのような、DMEの電気化学的酸化反応($\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^-$)²²⁾であると仮定すると、DMEが1 mol消費されると CO_2 は2 mol生成するはずである。つまり、Fig. 3における CO_2 生成量の増加率はDME分解量の増加率の2倍程度になるはずである。しかし実際には、 CO_2 生成量

Fig. 3 Product distribution for cell performance test using Fe anode. ▼ : DME conversion, Formation rate ● : H_2 ▲ : CH_4 ■ : CO ◆ : CO_2 .

Fig. 4 Cell performance test with internal reforming products of DME using Fe anode.

Fuel ○, ● : H_2 gas △, ▲ : CO gas ◇, ◆ : CH_4 gas.

の増加率は、その仮定よりも小さなものであった。この事実から、アノードにおける反応はDMEの電気化学的酸化反応ではなく、DMEのH₂, CH₄, COへの内部改質と、各生成ガスのアノード反応であると予測した。そこで、DMEの主な内部改質生成物であるH₂, CH₄, COをDMEと同様の条件で直接燃料として発電試験を行った。Fig. 4に結果を示す。

H₂ガスを燃料とした場合、起電力1.11 V, 180 mA cm⁻²で最大出力密度は97.2 mW cm⁻²であった。起電力はギブズの自由エネルギーによる計算値とほぼ等しい値を示した。このことから、H₂は燃料として消費されていることが確認された。アノード反応機構は、式 (5), (6) のように考えられる²⁴⁾。

COガスを燃料とした場合、起電力1.07 V, 140 mA cm⁻²で最大出力密度は70.0 mW cm⁻²であった。起電力は計算値とほぼ等しい値を示し、H₂と同様にCOも燃料として消費されることが確認された。プロトン導電性酸化物を電解質に使用したSOFCにおいて、COで発電が可能であった。そのため、プロトンの供給源が存在するはずである。そこで、燃料ガスを加湿する際に含まれる水蒸気がプロトンの供給源であると考えた。反応機構は、式 (7), (8), (9) に示すようなPEFCにおける場合²⁵⁾と同様であり、触媒金属MにCOと加湿水蒸気由来のOHが吸着した後、電解質中にプロトン、電極金属に電子、気相にCO₂をそれぞれ放出する反応が起こると考えられる。

CH₄ガスを燃料とした場合、起電力は0.25 V, 最大出力密度も1.0 mW cm⁻²未満と低く、CH₄のアノード反応は不十分であると考えられた。今後は、CH₄ガスの燃料としての利用率向上が課題である。

以上より、このSOFCにおいてアノード触媒にFeを用いた場合、アノードではDMEの内部改質反応によりH₂, CH₄, COが生成し、そのうち主にH₂とCOがそれぞれ燃料として消費されていると考えられた。

4 結 論

プロトン導電性酸化物を電解質、Pt, Ni-BCY20, Feをアノード触媒、DMEを直接燃料とし、作動温度600℃にて燃料電池発電試験を行った。Fe触媒を用いた場合、起電力0.97 V, 70 mA cm⁻²で最大出力密度36.4 mW cm⁻²となり、Pt触媒、Ni-BCY20触媒と比較して良好な出力特性が得られた。電極表面への炭素析出、燃料ガスへの触媒活性、電極-BCY20電解質間の焼結性の点においてFe触媒が優れていたためと考えられる。また、Fe触媒をアノードに用いた場合のアノード側排気ガスの組成分析と、DMEの各内部改質生

成物を用いた発電試験結果から、このSOFCのアノードではDMEの内部改質反応によりH₂, CH₄, COが生成し、そのうちH₂とCOがそれぞれ燃料として消費されていると考えられた。今後は、CH₄の燃料としての利用率を高めることが課題である。

文 献

- 1) J. P. P. Huijsmans, F. P. F. van Berkel, and G. M. Christie, *J. Power Sources*, **71**, 107 (1998).
- 2) T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3177 (1998).
- 3) C. Lu, W. L. Worrell, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A354 (2003).
- 4) T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, and M. Sano, *Science*, **288**, 2031 (2004).
- 5) G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, and X. E. Verykios, *Science*, **303**, 993 (2004).
- 6) E. P. Murray, T. Tsai, and S. A. Barnett, *Nature*, **400**, 649 (1999).
- 7) S. Park, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A443 (2001).
- 8) Y. Jiang and A. V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A706 (2001).
- 9) C. Lu, S. An, W. L. Worrell, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Solid State Ionics*, **175**, 47 (2004).
- 10) H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **77**, 289 (1995).
- 11) J. Guan, S. E. Dorris, U. Balachandran, and M. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1780 (1998).
- 12) H. Taherparvar, J. A. Kilner, R. T. Baker, and M. Sahibzada, *Solid State Ionics*, **162**, 297 (2003).
- 13) T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, and M. Sano, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(11), A1503 (2002).
- 14) A. Tomita, T. Hibino, and M. Sano, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A333 (2005).
- 15) M. Koyama, C. -J. Wen, and K. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(1), 87 (2000).
- 16) E. P. Murray, S. J. Harris, and H. Jen, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1127 (2002).
- 17) W. Shi-zhong and G. Jie, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A395 (2006).
- 18) S. Wang, T. Ishihara, and Y. Takita, *Appl. Catal., A*, **228**, 167 (2002).
- 19) C. M. R. Reyes, J. S. Francisco, J. J. Szente, M. M. Maricq, and L. F. Ostergaard, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 10940 (2005).
- 20) S. Wang, T. Ishihara, and Y. Takita, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A177 (2002).
- 21) E. P. Murray, S. J. Harris, and H. Jen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A531 (2005).
- 22) M. M. Mench, H. M. Chance, and C. Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A144 (2004).
- 23) S. Ueda, M. Eguchi, K. Uno, Y. Tsutsumi, and N. Ogawa, *Solid State Ionics*, **177**, 2175 (2006).
- 24) H. Tagawa, *Kotaisankabutu-nenryoudenti to Chikyukankyo*, pp. 58, 59 pp. 177, 178 Agune Syoufuusya, (1998) [in Japanese].
- 25) S. Enbäck and G. Lindergh, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(1), A23-A31, (2005).
- 26) H. Iwahara, *Ceramics*, **40**, 62 (2005) [in Japanese].