水蒸気添加によるメタン燃料固体電解質型燃料電池の アノード反応機構

Abulet ABUDULA, 伊原 学, 加藤竜三郎, 榊 啓二,
小宮山 宏, 山田 興一*

Anodic Reaction Mechanism of Solid Oxide Fuel Cell with Water-methane Fuel

Abulet ABUDULA, Manabu IHARA, Ryuzaburo KATO, Keiji SAKAKI,
Hiroshi KOMIYAMA and Koichi YAMADA*

Received January 21, 1997; Accepted July 9, 1997

The model gas operation experiments of solid oxide fuel cell (SOFC) were carried out using the fuel with various water to methane ratio. The pre-mixed gases corresponding to the thermal equilibrium composition were used as fuel to separate electrochemical reactions on an anode from the steam reforming reactions. A kinetic behavior of the Langmuir-Hinshelwood type was observed for the anodic reactions. The reaction mechanisms on the anode were quantitatively clarified at different steam to methane ratios by using the electron mass balance and measured anode exit gas composition. The relationship between the steam to methane ratio and the overpotential could be explained by proposed reaction mechanisms.

1 緒 言

近年、二酸化炭素等の地球温暖化ガスの放出量の増大により地球温暖化が問題になっている。燃料電池は、化学反応による自由エネルギー変化を直接電力として取り出す方法である。したがって、高効率な発電システムであり火力発電などに比べ二酸化炭素の発生量が少なく、限られた化石燃料を有効に活用することができる。

多くの固体電解質型燃料電池 (SOFC) の研究では燃料に水素及び炭化水素が用いられているが¹⁻³⁾、燃料の貯蔵、都市における分散型発電への燃料供給の問題を考えると炭化水素、特に都市ガス(主にメタン)を用いることが望ましい。しかし炭化水素を燃料として用いると燃料極に炭素の析出が起こり、電極過電圧の増加及び燃料利用率の低下を引き起こす。そのため炭化水素燃料に多量の水蒸気を添加して炭素析出を抑制している。水蒸気添加は燃料電池の開放起電力及び効率を低下させ、さらにシステムの熱収支上も不利となる。もし水蒸気を添加しない都市ガス燃料(ドライメタン燃料)を用いて、燃料極上への炭

素析出を抑え、過電圧の増加を起こさずに発電することができれば大幅な出力の向上、発電効率の向上につながると思われる。そこで、我々はメタンが酸化物イオンと反応して二酸化炭素を生成する反応に注目した^{4,5)}。この反応は炭素析出を起こさないだけでなく燃料利用率の点でも有利な反応である。我々は、ドライメタン燃料を用いた SOFC アノードにおける炭素析出機構について既に低メタン濃度(CH_4 -4.6%)ではある電流密度しきい値を越えると、二酸化炭素が生成し始めることを報告した^{4,7)}。しかし高メタン濃度では、メタン燃料の酸化物イオンによる直接酸化反応の電流しきい値が高く、その値を下げるためには少量の水蒸気の添加も検討しなくてはならない。水蒸気添加時の電極反応機構及び過電圧の変化を明らかにすることは高効率 SOFC 開発に重要である。SOFC の水蒸気改質反応や炭素析出⁸⁻¹²⁾、燃料極過電圧と電極反応の関係^{13,14)}についていくつか報告されている。Horita ら¹³⁾は水蒸気を添加したメタン燃料において、Ni/YSZ/Fe/YSZ サーメット電極での反応をアノード電位により整理している。しかし、これら論文では水蒸気添加による電極反応の変化、そして、それに伴うアノード過電圧の変化に対する定量的検討は行われていない。

そこで、著者らは水蒸気添加量に対する電極反応の変化と過電圧との関係を燃料と反応ガスの物質収支をとって定量的に検討したので報告する。

東京大学大学院工学系研究科 (〒東京都文京区本郷 7-3-1) Graduate School of Engineering, University of Tokyo
(7-3-1, Hongo, Bunkyo-Ku, Tokyo 113, Japan)

Key Word : Fuel Cell, Methane, Anodic Reaction, Steam Reforming.

2 実験

2.1 電池の構成と燃料組成

燃料電池の固体電解質としては、 $8\text{mol}\% \text{-Y}_2\text{O}_3 \text{-ZrO}_2$ (8-YSZ) 基板(東ソー, 直径 20mm, 厚み 0.5mm) を用いた。

燃料極及び燃料極側の参照極は、NiO 粉末 (粒径 $7\mu\text{m}$) と 8-YSZ 粉末(粒径 $0.2\mu\text{m}$) を重量比 3:2 で混合しエチルセルロースおよび α -テルピネオールを加えてスラリー状にしたものを YSZ 基板上に塗布し、さらに空气中 1450°C で 3 時間焼成した。燃料極と燃料極側の参照極の間隔を 2mm とし、塗布面積はそれぞれ 0.74cm^2 と 0.08cm^2 、膜厚を $70\mu\text{m}$ とした。

空気極及び空気極側の参照極は、燃料極焼成後に $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 粉末を燃料極と同様の方法で YSZ 基板の燃料極の反対面に塗布し、さらに空气中 1200°C で 3 時間焼成して作製した。空気極と空気極側の参照極の間隔も 2mm とし、塗布面積もそれぞれ 0.74cm^2 と 0.08cm^2 、膜厚を $70\mu\text{m}$ とした。

実験装置の構造は前報⁴⁾と同様のものである。セルの上部および下部にあるスプリングによってハニカム型支持体(コージェライト製)に取り付けられた白金メッシュを各電極に押し付け、集電を行った。本報告における標準的な発電条件を Table 1 に示す。

Table 1 Standard conditions for power generation.

Operating temperature	1000°C
Oxidant	$50\text{mlNTP} \cdot \text{min}^{-1}$ (O_2 -100%)
Fuel	$65\text{mlNTP} \cdot \text{min}^{-1}$

内部改質型燃料電池では、改質反応が電極反応と同時に起こる。内部改質反応による影響を取り除き、電極反応機構を明らかにするため、 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ の平衡組成ガスを電池に導入した。平衡条件において実質的に意味のある濃度を持つ化学種は $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ の 5 種類であり、測定条件での C_2 以上の化学種は検出できなかったため、計算には、この 5 種類を用いた。一般に炭化水素に対する水蒸気のモル比を S/C 比と呼んでおり(以下 S/C)、平衡組成は S/C 比、温度、圧力に依存する。 CH_4 を燃料とした実際の燃料電池の水蒸気改質条件は、一般に $\text{S/C} \geq 3$ と言われている¹⁵⁾。本実験では CH_4 燃料の割合を 29.2% と固定し、Ar を希釈ガスとして用いて、 $\text{S/C}=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ の割合で水蒸気添加した場合の平衡組成を燃料として供給した。Fig. 1 に 1000°C 、1atm、 CH_4 濃度を 29.2% (Ar バランス) とし、改質による体積膨張を考慮した平衡組成の計算結果を示す。Table 2 に実際に燃料として供給した各 S/C 条件での組成を示す。平衡組成 0.02% 以下の微小分圧のガスは供給しなかった。また H_2 及び CO 燃料も用いて比較の基準とした。水蒸気の供給は、 H_2 を水のバブラーに通して行い、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系での開放起電力から、水蒸気の供給量を決定した。

2.2 測定

電池特性の評価には燃料極と空気極をガルバノスタ

Fig.1 Equilibrium compositions of $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ fuel of various initial S/C ratios at 1000°C .

Table 2 Equilibrium compositions of $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ fuel at 1000°C .

S/C	CH_4 (%)	CO (%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	H_2O (%)	Ar (%)	CO/H_2
0	29.2					70.8	
0.5	11.5	11.5	33.9			43.1	0.34
1		18.5	55.4			26.1	0.33
1.5		16.9	56.9	1.5	7.8	16.9	0.30
2		15.4	58.5	3.0	15.4	7.7	0.26

ットを介して連結し、両電極間に定電流を流したときの両電極間の電位差、燃料極側、空気極側それぞれに取り付けた参照極間の電位差を測定し、カレントインタラクション法で測定した空気極の過電圧と IR 損及びネルンスト起電力を考慮し燃料極の過電圧を決定した⁹⁾。また、アノード出口ガス中の $\text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2$ はガスクロマトグラフィによって定量した。反応器内ガスの平均滞留時間は約 1min であり、各電流密度において 15min 間隔でガスクロマトグラフィのサンプリングを行った。定量したガス組成には経時変化がなく、反応が定常になっていることを確認した。電流値から計算した透過酸素イオン量および含酸素生成物の CO, CO_2 の生成速度から O_2 の物質収支をとり、 H_2O の生成速度を求め、その結果を H_2 の物質収支から算出した H_2O の生成速度と比較した。両者の差は約 20% 程度であった。また炭素の析出による電池性能の低下が起こった場合に開路状態で燃料極中に 100% 酸素を流量 $50\text{mlNTP} \cdot \text{min}^{-1}$ で流して析出炭素を燃焼除去し、電極性能を回復させた。 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 燃料による発電実験の前後および炭素除去処理の前後燃料極側に 100% の水素を全流量 $50\text{mlNTP} \cdot \text{min}^{-1}$ で供給し、電流-端子電圧特性とアノード過電圧を測定し燃料極の劣化および再生を確認した。

3 結果および考察

3.1 燃料の S/C と電極反応

$\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ 燃料を用いた場合、アノードにおいて考えられる電極反応は：

などがある。以下それぞれのS/C燃料での電極反応について論ずる。

3.1.1 ドライメタン燃料(S/C=0)での電極反応

我々は低濃度ドライメタン燃料($\text{CH}_4/\text{Ar}=4.6\%$)の通電条件では電極反応が主に(1),(2),(3)の3反応であり、電流密度を高くすると、式(3)の反応が起こることを示した^{4,5}。反応(1)では燃料の CH_4 が分解して H_2 と炭素になり、燃料極材料であるニッケルの炭化を伴い、セル内部に析出する。この反応により三相界面に炭素が析出する事で過電圧の増加が引き起こされると考えられる。反応(2)では析出した炭素のうち電解質、電極、燃料との三相界面付近の析出炭素が電解質中を拡散してきた酸化物イオンと反応して CO が生成する。この反応は電流密度が比較的小さいときに起こる反応である。反応(3)は CH_4 の酸化物イオンによる完全燃焼反応であり、三相界面への炭素析出の抑制、燃料利用率の向上が期待できる。これは電流密度があるしきい値電流を越えたと起こり始め、電流密度の増加とともに反応(2)から反応(3)へと移行していく事が分かった。さらに、式(3)が起こり始めるしきい値電流は CH_4 の濃度に比例し、作動温度の低下に従って減少する事を報告している^{6,7}。Fig.2に CH_4 (Ar希釈)29.2%の出口ガス組成の電流密度依存性を示す。 CH_4 -29.2%では、出口ガス中に CO_2 や H_2O は検出されず、 CH_4 の完全燃焼(式(3))による CO_2 の生成は起こらない。これは、以前報告した^{6,7}結果と一致する。ドライ CH_4 燃料29.2%では、酸化物イオンによる酸化は式

Fig.2 Reaction rate of fuel gas at S/C=0 under cell operation.

(---) CH_4 input. (○) CH_4 output. (△) CO output. (▽) CO_2 output. (◇) H_2O output. (□) H_2 output.

(2)の反応によって起こると考えられるが、反応(6)により水が生成し、次に生成した水が反応(8)により CO と H_2 が生成した可能性も検討しなくてはならない。出口ガスに水は検出されておらず、「 CO 生成速度 $\times 2$ 」はすべての測定値において電流値と最大 $\pm 2.6\%$ 以内で一致したことから、もし反応(6)と(8)から CO が生成しているとする反応(6)により生成した水はすべて反応(8)により CO の生成に寄与していないとはならない。さらに、すでに発表したメタン濃度約5%での結果^{4,5,6,7}に示すように、低電流密度では CO のみが生成し、ある電流密度以上では CO_2 と H_2O がほぼ1:2の割合で生成した。このとき、反応(2),(3)から計算される電荷移動速度(CO の生成速度 $\times 2 + \text{CO}_2$ の生成速度 $\times 8$)は電流値と一致した。これらの結果は、濃度は違うものの同じドライ条件下で反応(8)がほとんど進行しなかったことを示唆している。さらにこれら論文の中では反応(2)を前提とした CO_2 生成しきい値の生成メカニズムの妥当性も示している^{6,7}。したがってこれら結果と今回の結果とを考えると CH_4 -29.2%でも反応(2)による炭素の酸化反応が進行していると考えて良いと思われる。

3.1.2 S/C=0.5での電極反応

S/C=0.5の場合、Table 2に示したように燃料の平衡組成は CH_4 , CO , H_2 となる。Fig.3にS/C=0.5の場合の出口ガス組成の電流密度依存性を示した。主な生成物は H_2 , CO , H_2O であった。反応(1)で CH_4 による Ni の炭化および炭素析出により H_2 が生成する。電流を流すと析出した炭素が O^{2-} によって酸化され CO となる(反応(2))。出口ガス中に CO_2 が検出されなかったことから、 CO の直接酸化反応(反応(4))と CH_4 の完全燃焼反応(3)はおこらなかったことがわかる。また供給燃料中の CO と CH_4 の割合が同じであることも考えると、 CO による炭素析出速度(反応(5))が CH_4 からの炭素析出速度(反応(1))に比べて極めて小さいと考えることができる。Fig.4に CO , CH_4 燃料で約3時間運転後の H_2 燃料

Fig.3 Reaction rate of fuel gas at S/C=0.5 under cell operation.

(—) H_2 input. (---) CH_4 and CO input. (○) CH_4 output. (◇) H_2O output. (△) CO output. (▽) CO_2 output. (□) H_2 output.

Fig.4 Effect of carbon deposition on anodic overpotential with pure H_2 fuel.

(○) before power generation with CH_4 and CO fuel.
 (■) after power generation with CO-20% fuel.
 after power generation with CH_4 - H_2O fuel: (●) $S/C=0$
 (▲) $S/C=0.5$. (◇) $S/C=1$. (□) $S/C=1.5$. (▽) $S/C=2$.

での過電圧を示す。 CH_4 燃料の場合に比べCO燃料では運転前後の過電圧増大が少なく、このことから CH_4 とCOの炭素析出速度の違いが説明できる。従って、 $S/C=0.5$ においては、 CH_4 による炭素析出量はCOをはるかに上回り、COによる炭素析出は量的には無視できると考えられる。また H_2O が生成していることから反応(6)による H_2 の酸化反応が考えられる。つまり、 $S/C=0.5$ における電極反応は(1),(2),(6)であると言える。 $S/C=0$ から0.5になると燃料中に H_2 が含まるようになり、それが電極反応に寄与し始める。しかし、COは電極反応にはほとんど関与していない。

3.1.3 $S/C=1$ での電極反応

$S/C=1$ の場合、Table 2 に示したように燃料の平衡組成はCO、 H_2 となる。Fig.5 に $S/C=1$ の場合の電極反応による出口組成変化を示した。主な生成物は H_2O と CO_2 であった。開放状態で CO_2 の生成は見られなかった。従って、反応(5)による炭素析出速度は遅いことがわかる。またCOの生成

Fig.5 Reaction rate of fuel gas at $S/C=1$ under cell operation.

(—) H_2 input. (□) H_2 output. (---) CO input.
 (△) CO output. (◇) H_2O output. (▽) CO_2 output.

量は非常に少ないため、反応(2)はほとんど起こっていない。しかし、Fig.4に示すように、 $S/C=1$ においても、炭素析出によるアノード過電圧の増大が少しだけ見られるため、 $S/C=1$ では反応(5)を炭素析出反応として考える必要がある。従って、 $S/C=1$ での電極反応は式(4),(5),(6)であると言える。 $S/C=1$ の場合COが18.5%の燃料として含まれていてもほとんど水素によって電荷が移動することがわかる。

3.1.4 $S/C=1.5, 2$ での電極反応

Fig.6 と 7 に $S/C=1.5, 2$ の場合の電極反応による主な組成変化を示した。Table 2 に示したように平衡組成での $S/C=1.5, 2$ の場合、主な燃料は $S/C=1$ と同様に H_2 と CO であり、これに H_2O と CO_2 が含まれている。電極反応生成物は $S/C=1$ と同様に主に CO_2 と H_2O であることから、 $S/C=1.5, 2$ の場合でも式(4),(5),(6)による電極反応が考えられる。

Fig.6 Reaction rate of fuel gas at $S/C=1.5$ under cell operation.

(—) H_2 input. (---) H_2O input. (□) H_2 output.
 (---) CO input. (---) CO_2 input. (△) CO output.
 (◇) H_2O output. (▽) CO_2 output.

Fig.7 Reaction rate of fuel gas at $S/C=2$ under cell operation.

(—) H_2 input. (---) CO input. (□) H_2 output.
 (---) H_2O input. (---) CO_2 input. (△) CO output.
 (◇) H_2O output. (▽) CO_2 output.

3.2 H₂, CO 燃料濃度とアノード過電圧

Fig.8 にアノード過電圧の H₂ 燃料濃度依存性の検討結果を示す。尚、燃料供給律速を防ぐため、H₂-5%は100ml/minで実験を行った。アノード過電圧は H₂ 濃度が 20%以上では H₂ 濃度に依存せず、20%以下では過電圧が増加した。

Fig.8 Dependence of anodic overpotential on hydrogen concentration in fuel.

ここで電極反応が電極細孔内の拡散抵抗による物質移動律速の可能性の有無を検討する。H₂, CO 濃度 10%, アノード厚 70 μ m のとき、Chapman-Enskog の式¹⁶⁾を用いると、1000°Cでの Ar 中 H₂, H₂O, CO, CO₂ の分子拡散係数(D)はそれぞれ 9.1, 3.4, 2.2, 2.2 cm²/s となる。さらに空隙率(ϵ)を 0.4 として細孔内有効拡散係数を $\epsilon^2 \times D$ とすると¹⁷⁾, 1次元拡散の最大フラックスはそれぞれ 2, 0.8, 0.5, 0.5 mol/m²・s となり、これはそれぞれ電流値 38, 14.7, 9.4, 9.4 A/cm² に相当する。本実験では最大電流密度は 1.35 A/cm² であるため燃料極過電圧の H₂, CO 濃度依存は物質移動律速に伴うものではなく、燃料極反応の反応速度による依存であると考えられる。Ni-YSZ サーマット燃料極における水蒸気改質反応については、ラングミュアーヒンシェルウッド型(L-H型)の傾向を示すことがすでに報告されている¹⁸⁾が、これらの結果を考えると、酸化物イオンの燃料極反応も L-H 型の反応速度式で表現できる可能性が考えられる。L-H 型の反応では反応速度は電極に吸着した燃料濃度(表面の吸着サイトの被覆率)に比例する。燃料濃度が低く、三相界面での吸着サイトの被覆率が低い場合は気相の燃料濃度に被覆率が依存するため、反応速度も同様の依存を持つ。しかし、燃料濃度が高くなり、被覆率が 1 に近づいてくると気相燃料濃度に反応速度が依存しなくなる。CO 燃料でも濃度を 5~100%と変化させて発電試験を行った。その結果、CO 燃料の場合でも H₂ 燃料と同様な傾向を示した。Fig.9 にその結果を示す。

3.3 電極反応とアノード過電圧

3.3.1 CH₄, CO による炭素析出と過電圧

Fig.10 に S/C 比を変えた場合の CH₄-H₂O 燃料、H₂-100%, CO-20%燃料を用いた場合のアノード過電圧を示す。ドライ条件では CH₄>CO>H₂ の順でアノード過電圧が高いこ

とがわかる。CH₄-H₂O を燃料とした場合、S/C=0.5 では水蒸気添加量が高いほどアノード過電圧が小さい値を示したが、S/C $\geq$ 1 からは S/C に対するアノード過電圧の変化はほとんどなく、H₂-100%燃料と同様な挙動を示した。燃料ガスの組成から考えると、S/C<1 では燃料中に CH₄ が存在するのに対し、S/C $\geq$ 1 では燃料は CH₄ を含まない。燃料中の CH₄ の存在の有無がアノード過電圧に大きな影響を与えている。

Fig.9 Dependence of anodic overpotential on carbon monoxide concentration in fuel.

Fig.10 Anodic overpotentials with various fuels.

Fuel feed: (○) S/C=0. (□) S/C=0.5. (△) S/C=1. (◇) S/C=1.5. (▽) S/C=2. (●) H₂-100%. (▲) CO(20%)+Ar(80%).

Fig.4 に S/C=0.5, 1, 1.5, 2 と CO-20%の燃料による発電前後の水素を燃料とした電流-過電圧曲線を示した。S/C=0.5 の平衡組成ガスを使用後の電流-過電圧は明らかに増大した。一方、CO-20%燃料では炭素析出による過電圧の増加は、S/C=0.5 燃料の場合に比べて小さかった。さらに、各測定終了後、燃料極側に酸素を導入すると析出した炭素が O₂ により酸化され、燃料極側出口ガスからは CO₂ が検出された。炭素燃焼除去後に水素を燃料とした電流-過電圧曲線は S/C=0.5 の燃料を使用前と同様になり、電極性能が回復していた。これらの結果から、燃料極過電圧の増大が炭素析出によるものであり、CO による炭素

の析出速度(反応(5))は CH_4 による炭素の析出速度(反応(1))に比べて非常に低いことがわかる。この CO と CH_4 の炭化速度の違いが燃料中に CH_4 を含む $\text{S/C} < 1$ に比べ、燃料中に CH_4 を含まない $\text{S/C} \geq 1$ で過電圧が大きく減少した要因であると考えられる。

3.3.2 $\text{S/C} \geq 1$ での CO, H_2 の反応割合と過電圧

アノード過電圧と O^{2-} による酸化反応の反応速度とは密接な関係があるはずである。反応速度が高ければ、三相界面での O^{2-} 濃度は低くなり過電圧が低下する。 $\text{S/C} \geq 1$ でのそれぞれの酸化反応の割合と過電圧の関係を調べてみる。Fig. 11 にアノード出口ガスの CO_2 と H_2O の割合を示した。出口ガス中の CO_2 と H_2O の生成量から反応(4)と(6)の

Fig. 11 The ratio of CO_2 production rate to H_2O production rate versus current density.

割合を考える場合、電極反応で生成した CO と H_2O がガスクロマトグラフでサンプリングされるまでに反応して CO_2 と H_2 を生成する反応(7)の可能性を検討しなければならない。燃料には平衡組成を用いているので反応(7)の進行度を決定すると考えられる平衡からの相違は各 S/C でほぼ同等であると考えられる。それにも関わらず出口ガス中の CO_2 と H_2O の割合が変化することは反応(7)のシフト反応がもし多少起こっていたとしても、Fig. 11 に示した結果から少なくとも $\text{S/C}=1$ に比べて $\text{S/C}=1.5, 2$ では CO の反応割合が増加していると考えることができる。さらに、反応速度が過電圧を決定するので、Fig. 12 に示したように H_2 と CO 燃料では過電圧が異なったことから、反応(4)と(6)とでは反応速度の違いがあると理解できる。したがって、異なる反応速度を持つ CO と H_2 の反応割合が変化すれば、過電圧も変化するはずである。しかし、実験的には CO の反応割合が増加したにもかかわらず、アノード過電圧は $\text{S/C} \geq 1$ で H_2 燃料を用いた場合とほぼ同じになった。この原因は燃料組成から考えると、 $\text{S/C}=1$ と $\text{S/C} > 1$ での差は燃料中に H_2O が含まれるかどうかである。Fig. 12 に CO に H_2O を添加した燃料(1. $\text{CO}-20\%+\text{H}_2\text{O}-4\%+\text{Ar}-76\%$, 2. $\text{CO}-20\%+\text{H}_2\text{O}-8\%+\text{Ar}-72\%$, 3. $\text{CO}-20\%+\text{H}_2\text{O}-15\%+\text{Ar}-65\%$)を用いたときのアノード過電圧と主な電極反応生成物の

変化を示す。実験は CO 濃度を 20% に固定し、そして H_2O を 4~15% の間で加えて (Ar バランス) アノード過電圧及び出口ガスを測定した。この場合、燃料は平衡組成ではないため、予備加熱部でシフト反応が進行する。Table 3 に燃料極に供給した $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ 燃料の開回路における出口組成を示す。Fig. 12 にこれら条件下での CO_2 と H_2O の生成割合を $i_{\text{CO}_2}/i_{\text{H}_2\text{O}}$ で示すが、これは通電下での出口ガス中の CO_2 と H_2O から Table 3 に示す開回路での出口ガス CO_2 と H_2O を引いた値である。通電下での電気化学反応前後のシフト反応(反応(7))による CO の生成速度を開回路での生成速度で近似した。これらの条件下では $\text{S/C}=1$ の時に比べて、燃料中に CO/H_2 の割合としては CO が約 10 倍以上含まれていることになる。 $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}-8\%$ 以上では、 CO が H_2 の約 2 倍反応しているにもかかわらず、アノード過電圧は $\text{H}_2-100\%$ 燃料に近い値となった。また、Fig. 13 に各燃料で発電前後の H_2 燃料での過電圧を示す。 $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}-4\%$ 以上では、炭素析出による出力の低下は見られなかった。以上のことから、 H_2O が 4% 以上存在する条件では、 CO による炭素析出が抑制され、 Ni 触媒の活性が向上し、 CO の反応速度が H_2 反応速度と同程度に高くなり、アノード過電圧が低下したことが示唆される。このような H_2O による Ni 触媒の活性の向上が $\text{S/C} \geq 1$ で CO, H_2 の反応割合が変化したにも関わらずほぼ同じ過電圧を示した原因であると考えられる。

Fig. 12 Dependences of anodic overpotential and the ratio of CO_2 production rate to H_2O production rate on H_2O concentration in CO fuel
(◆) $\text{H}_2-100\%$. (▲) $\text{CO}(20\%)+\text{Ar}(80\%)$.
(◇) $\text{CO}(20\%)+\text{H}_2\text{O}(4\%)+\text{Ar}(76\%)$.
(○●) $\text{CO}(20\%)+\text{H}_2\text{O}(8\%)+\text{Ar}(72\%)$.
(▽▽) $\text{CO}(20\%)+\text{H}_2\text{O}(15\%)+\text{Ar}(65\%)$.

Table 3 Compositions of outlet gases without power generation in $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ fuel.

Outlet	CO (%)	H_2O (%)	CO_2 (%)	H_2 (%)	Ar (%)	CO/H_2
1. $\text{H}_2\text{O}-4\%$	17.9	1.8	2.2	2.1	76	8.5
2. $\text{H}_2\text{O}-8\%$	15.8	4.7	4.3	3.2	72	4.9
3. $\text{H}_2\text{O}-15\%$	13.9	8.8	6	6.3	65	2.2

Fig.13 Anodic overpotential with pure H₂ fuel.
 (●) only with H₂ fuel.
 after power generation with fuel.: (□) CO-20%.
 (▽) CO-50%. (◆) CO-100%. (○) CO-20%+H₂O-4%.
 (△) CO-20%+H₂O-8%. (◇) CO-20%+H₂O-15%

4 ま と め

CH₄-H₂O 燃料の熱平衡組成ガスを燃料とした SOFC の 1000℃での発電実験において、ニッケル/YSZ アノード電極上での反応と過電圧について検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) CH₄, CO, H₂ 燃料におけるアノード過電圧は次の順である。

$$\eta_{\text{CH}_4} > \eta_{\text{CO}} > \eta_{\text{H}_2}$$

(2) アノード過電圧は燃料濃度に依存する領域と依存しない領域とが存在した。過電圧を決定するアノードにおける酸化物イオンの酸化反応がラングミュア-ヒンシェルウッド型である可能性がある。

(3) 電極反応は以下に示すように、水蒸気添加の増大により変化した。

ドライメタン燃料では、メタンからの炭素析出速度

(1) が速く、三相界面に多くの炭素が存在するため、反応

(1) による H₂ が存在するにもかかわらず、酸化物イオンは析出炭素とのみ反応する。しかし、S/C=0.5 となり、CH₄ の濃度が減少して、H₂ 燃料が多くなると、反応 (6) に示す H₂ との反応が起こり始める。しかし、H₂ と CO とでは、H₂ の反応速度の方が速いため、CO はほとんど酸化物イオンとは反応しない。S/C ≥ 1 では CH₄ は燃料中には存在せず、反応 (5) による炭素析出速度は遅く、CO と H₂ 両燃料が酸化物

イオンと反応することになる。

過電圧と反応との関係をまとめると次のようになる。

S/C=0, 0.5 では、CH₄ による炭素析出により過電圧が増大するが、S/C ≥ 1 では燃料中に CH₄ が含まれず、CO による炭素析出は CH₄ に比べて非常に遅いため、S/C < 1 と S/C ≥ 1 とでは大きな過電圧の違いが見られた。S/C ≥ 1 では H₂ 燃料での過電圧とほぼ同じ値を示した。S/C=1 では、アノード過電圧は H₂ の反応で決まるのに対して、S/C=1.5, 2 では、過電圧は CO, H₂ 両者の反応によって決定される。S/C=1.5, 2 では燃料中に含まれる H₂O が CO による Ni の炭化を抑制したため、CO に対する Ni 触媒の活性が向上し、CO の酸化物イオンとの反応速度定数が H₂ の反応と同程度まで増大したものと考えられる。

文 献

- 1) M.Hishinuma, I.Yasuda, Y.Matsuzaki, K.Ogasawara and T. Ogiwara, Proc. of the 2nd European SOFC Forum 185 (1996).
- 2) H.Sasaki, M.Suzuki, S.Otoshi, A.Kajimura, and M. Ippommatsu, *J.Electrochem. Soc.*, **139**, L12 (1992).
- 3) S.E.Veyo, and W.L.Lundberg, Proc. of the 2nd European SOFC Forum, 69 (1996).
- 4) A.Abudula, 相田隆司, 小宮山宏, 山田興一, 電気化学, **63**, 134-139 (1995).
- 5) T.Aida, A.Abudula, M.Ihara, H.Komiyama, and K.Yamada, Proc. of the 4th Int. Sympo. on SOFC, 801 (1995).
- 6) A.Abudula, M.Ihara, H.Komiyama, and K.Yamada, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1203.
- 7) M.Ihara, A.Abudula, H.Komiyama, and K.Yamada, Proc. of the 2nd European SOFC Forum, 637 (1996).
- 8) Y.C.Hsiao and J.R.Selman, Proc. of the 3rd Int. Sympo. on SOFC, 895 (1993).
- 9) I.V.Yentekakis, Y.Jiang, S.Neophytides, S.Bebelis and C.G. Vayenas, Proc. of the 2nd European SOFC Forum, 131 (1996).
- 10) L.Zanibelli, C.Flego, C.P.Enrlicherche, S.D.Milanese, C. Rizzo and E. Monterotondo, Proc. of the 1st European SOFC Forum, 207 (1994).
- 11) K.Ledjeff, T.Rohrbach and G. Schaumberg, Proc. of 2nd Int. Sympo. on SOFC, 323 (1991).
- 12) R. φ degard, E.Johnsen, and H.Karoliussen, Proc. of the 4th Int. Sympo. on SOFC, 810 (1995).
- 13) T.Horita, N.Sakai, T.Kawada, H.Yokokawa and M.Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1161 (1996).
- 14) K.Eguchi, T.Setoguchi, K.Okamoto, and H. Arai, in Proc. of the 3rd Int. Sympo. on SOFC, 494 (1993).
- 15) 触媒講座 (8), 触媒学会編, 263, 講談社 (1989).
- 16) 化学工学便覧, 化学工学会編, 99, 丸善 (1995).
- 17) N.Wakao and J.M.Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962).
- 18) S.Bebelis, S.Neophytides and C.Vayenas, Proc. of the 1st European SOFC Forum, 197 (1994).