

固体酸化物形燃料電池での合金インターコネクト被覆と
脱硫剤耐高露点化による化学劣化抑制

2018年 3月

馬場 好孝

固体酸化物形燃料電池での合金インターコネクト被覆と
脱硫剤耐高露点化による化学劣化抑制

馬場 好孝

システム情報工学研究科

筑波大学

2018年 3月

目次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 固体酸化物形燃料電池の特徴と課題	2
1.2.1 発電原理	2
1.2.2 SOFC の課題	5
1.3 主要な課題に関する既往の研究	8
1.3.1 合金インターコネク ト	8
1.3.2 不純物硫黄	10
1.4 本論文の目的と構成	13
1.5 参考文献	14
第 2 章 合金インターコネク トコーティングによる化学劣化抑制	17
2.1 はじめに	17
2.2 実験方法	19
2.2.1 コーティング	19
2.2.2 熱処理および分析	20
2.2.3 Cr 蒸発検証	22
2.3 結果と考察	23
2.3.1 コーティング方法の検討	23
2.3.2 酸化皮膜成長	29
2.3.3 Cr 蒸発	50
2.3.4 燃料極側インターコネク トへのスピネルコーティングの適用	57
2.4 まとめ	63
2.5 参考文献	64
第 3 章 Ag ゼオライト脱硫剤の高露点耐性向上による化学劣化抑制	67
3.1 はじめに	67
3.2 実験方法	68
3.2.1 Ag ゼオライトの調製	68
3.2.2 硫黄吸着性能の評価	69
3.2.3 昇温脱離法	70

3.3	計算方法	71
3.3.1	クラスターモデル	71
3.3.2	酸強度および吸着エネルギー	72
3.4	結果と考察	73
3.4.1	AgゼオライトへのDMS吸着性能	73
3.4.2	Hゼオライトの酸強度	74
3.4.3	Agゼオライトへの吸着エネルギー	78
3.5	まとめ	86
3.6	参考文献	87
第4章	金属添着炭とAgゼオライト脱硫剤併用による化学劣化抑制	89
4.1	はじめに	89
4.2	実験方法	91
4.2.1	金属添着炭の調製	91
4.2.2	硫黄吸着性能の評価	92
4.2.3	硫黄吸着前後における金属添着炭の分析	93
4.3	計算方法	94
4.3.1	金属添着炭の表面モデル	94
4.3.2	吸着エネルギー	94
4.4	結果と考察	95
4.4.1	金属種のスクリーニング	95
4.4.2	金属添着炭のキャラクタリゼーション	95
4.4.3	高露点におけるTBMおよびDMS吸着性能	98
4.4.4	二種金属混合の相乗効果について	101
4.4.5	空気極側への開発剤の適用	109
4.5	まとめ	112
4.6	参考文献	113
第5章	結論	115
論文リスト		118
謝辞		121

第 1 章 序論

1.1 はじめに

昨今、低炭素社会実現に向けた取り組みが本格化している。2016 年 11 月にパリ協定が発効され、日本の中期目標として 2030 年までに 2013 年度比で 26%の温室効果ガス排出量削減が定められた[1]。より長期には、基準年は未定であるものの、2050 年に 80%の温室効果ガスの削減という高い目標を掲げている。2014 年の電源構成比率は原子力の割合が 0%まで減少し、化石燃料が 90.8% [2]にも高まっている中で、長期目標に向けて化石燃料の使用量を抜本的に低減する必要があるが、それまでの間は化石燃料を使用せざるを得ない。したがって、投入燃料の削減に向けて発電効率の向上もしくは効率の高い発電手段を用いる必要がある。火力発電において、ここ数年複合サイクル発電技術の適用が進み、2014、2015 年には効率が発電端で 43%LHV まで向上してきた[3]。現在も、火力発電のさらなる高効率化および低炭素化開発が行われている。一方で、火力発電を凌駕する発電効率を有するものとして期待されているのが燃料電池である。出力によらず高効率発電ができることから、分散型電源として普及拡大が望まれている。

燃料電池は発電効率が高いだけでなく、排気ガスに SO_x や NO_x がほとんど含まれないほか、騒音・振動が少ないといった特徴をもつ。主に 4 つのタイプの燃料電池が研究開発もしくは市場導入されており、電解質材料の種類により特徴が異なる。作動温度が低い順から、固体高分子形、リン酸形、熔融炭酸塩形、固体酸化物形である。表 1.1 に各燃料電池の特徴を比較した。

燃料電池は家庭用のような小規模でも 40%LHV 程度の発電効率があり[4,5]、燃料電池の中でも最も発電効率が高い SOFC では 52%LHV[6]、最近では 65%LHV[7]もの効率が得られるようになってきた。さらに排熱を用いたコージェネレーションを行えば、総合効率 95%LHV を超えるシステムも可能である[4,5]。

2014 年 4 月に閣議決定された「エネルギー基本計画」において、家庭用燃料電池システムであるエネファームを 2020 年に 140 万台、2030 年に全世帯の約 1 割である 530 万台普及させることが国の目標として掲げられている。エネファームが 530 万台普及すると、エネルギー消費の増加が著しい家庭部門におけるエネルギー消費量

を約 3%削減、CO₂ 排出量を約 4%（年間約 700 万トン）削減する効果が見込まれる [8]。2009 年 4 月に東京ガス（株）から世界で初めてエネファームが発売され、2017 年 5 月にエネファームの累計販売台数が 20 万台を突破したものの、目標台数にはまだ大きな開きがある。その主な原因としては、システムが依然として高コストであること、サイズが大きくマンションなどの狭小地に設置するのが困難なことが挙げられる。20 万台の大部分を PEFC タイプのエネファームが占めているが、技術的に成熟しているため、現状の技術開発の延長では抜本的なコストやサイズの低減は難しい。一方、SOFC タイプのエネファームは部品点数が PEFC より少ないため低コスト化のポテンシャルがあり、またコンパクト化も可能なためこれまで設置できなかった家庭やマンションにも設置できると考えられる。したがって、国の目標台数を達成し、低炭素社会の実現に貢献するためには、SOFC タイプのエネファームも普及させていくことが必要条件だといえる。

表 1.1 各燃料電池の特徴比較

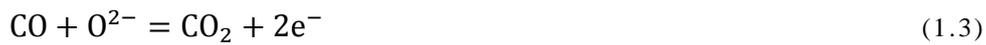
名称	低温タイプ		高温タイプ	
	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	高分子膜	りん酸水溶液	熔融炭酸塩	セラミックス
作動温度	常温～90℃	150～220℃	600～700℃	700～1000℃
発電効率	35～40%LHV	40～45%LHV	45～55%LHV	45～65%LHV
CO除去	必要	必要	不要	不要
発電容量	1kW級	100～200kW	250kW～1MW	1kW～1MW
開発状況	商用	商用	商用初期	商用初期

1.2 固体酸化物形燃料電池の特徴と課題

1.2.1 発電原理

燃料電池は空気極、電解質、燃料極で構成され、一般的には空気極に供給された O₂ と燃料極に供給された H₂ が反応し、H₂O が生成する反応を利用し電気を得る。SOFC では安定化ジルコニア [9] を代表とするイオン導電性の電解質が用いられ、電解質中を酸化物イオン (O²⁻) が移動することで反応が起こるため、酸化可能な燃料であれば原理的に使用可能である。燃料ガスの種類によって様々な酸化反応が考えられるが、通常外部改質もしくは内部改質を行うことで、炭化水素系の燃料は H₂ お

よび CO に変換され燃料極に供給される。SOFC の発電原理を図 1.1 に示す。空気極における反応は(1.1)式、燃料極における反応は H₂、CO の 2 種類あり、それぞれ(1.2)式、(1.3)式で与えられる。



系全体の反応は、以下の(1.4)式、(1.5)式となる。

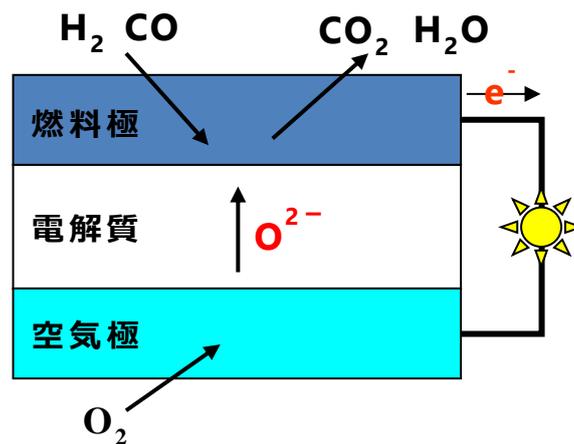


図 1.1 SOFC の発電原理

燃料電池において電気として取り出せるのは、燃料の酸化反応のエンタルピー変化のうち、反応のギブズエネルギー変化分 (ΔG) であり、燃料電池の起電力を E_0 とすると、起電力とギブズエネルギー変化の関係は、ネルンストの式から以下のように表すことができる。

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.6)$$

ここで、 n は反応に関与する電子数、 F はファラデー定数 (96485 C/mol) である。ただ実用上は、様々な燃料ガス、酸化剤を用いるため、(1.6)式を変形し燃料極と空気極における酸素の化学ポテンシャル差を用いた以下の式で算出する。

$$E_0 = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}^{fuel}}{P_{O_2}^{air}} \quad (1.7)$$

T は温度、 P_{O_2} は各電極における酸素分圧である。上記起電力は開回路電圧 (OCV) とも呼ばれ、OCV は単セルあたり高々1 V 程度のため、使用する際は複数のセルを直列に接続しセルスタックとする。回路を閉じて電流を取り出す際、作動電圧はOCV ではなく電流が流れたことによる電圧損失 (過電圧) を差し引いた電圧となり、電流－電圧特性は図 1.2 のようになる。過電圧には活性化分極 (η_a)、IR 分極 (η_{IR})、濃度分極 (η_c) の 3 種類があり、活性化分極は電極触媒における反応抵抗で、電極構造の最適化や高活性電極触媒により低減できる。IR 分極は電極、電解質、後述するインターコネクトにおけるオーム抵抗で、薄膜化やイオン導電率の高い電解質、低抵抗な電極および部材が求められる。濃度分極は拡散分極とも呼ばれ、電極の反応場における反応物供給が遅れることによる反応抵抗であり、電極構造の最適化で改善可能である。作動電圧 E は分極抵抗を用いて以下のように表すことができる。

$$E = E_0 - (\eta_a + \eta_{IR} + \eta_c) \quad (1.8)$$

したがって、高いセル性能を維持し、耐久性を向上するためには、これら分極抵抗の増大をいかに抑えるかが重要となる。

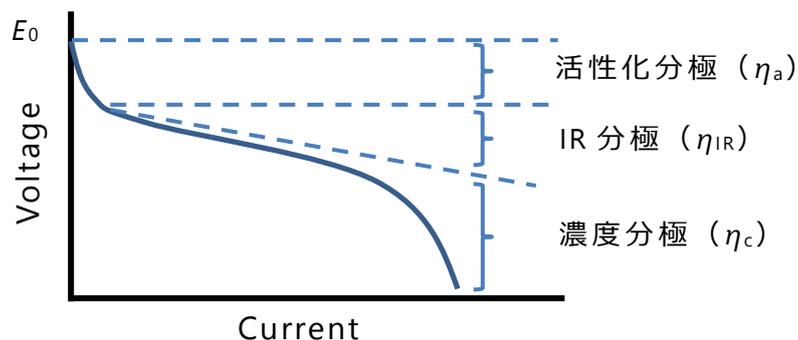


図 1.2 燃料電池の電流－電圧特性

1.2.2 SOFC の課題

現状多くのセルスタックメーカーが SOFC の開発を行っているが、セルスタックの劣化、すなわち耐久性向上が大きな課題となっており、SOFC タイプのエネファームは普及しているとは言い難い。劣化は機械的な劣化と化学的な劣化に分けられ、前者は起動停止や酸化還元によるセルの割れおよび熱膨張率の不一致に起因する層間の剥離であり、後者は材料の抵抗増大や材料間の反応、不純物による被毒である。

SOFC はセラミックスの燃料電池であるため、形状の自由度が他の燃料電池より高い。形状としては図 1.3 に示すように主に平板形、円筒形、扁平円筒形の 3 種類があり [10]、それぞれにおいてセルの主要な構成要素として電解質支持、燃料極支持、空気極支持、メタル支持、絶縁体支持、一体焼結といった 6 種類を考慮すると、最低でも 18 種以上のタイプの SOFC が存在することになる。このように SOFC の形状は多岐にわたり、各社は、それぞれが最良と考える形状・構成を選択し、独自に開発を行っている。したがって、機械的劣化のモードは各社各様で異なる。一方で化学的劣化は、セルスタック部材に同様な材料が使用されていることから、比較的共通項が多い。作動温度が高い SOFC は連続運転を主とするので、経時的な性能低下をもたらす化学的劣化の抑制が重要となってくる。

SOFC の構成材料と要求される特性および化学的劣化内容を表 1.2 に示す。

- ・燃料極：代表的な材料として Ni と電解質材料である Y_2O_3 ドープ ZrO_2 (YSZ) のサーメットが挙げられる。燃料極には電子導電性やガス拡散性が求められる。化学的劣化要因は燃料中の不純物による被毒で、特に硫黄による被毒が課題となり多くの研究がなされている。また、Ni は高温でシントリングを起こしやすく反応性が低下するという課題もある。
- ・電解質：空気極で生成した酸化物イオンを燃料極に供給する役割を担い、高イオン導電率かつ低電子導電性および緻密性が求められる。YSZ が一般的な材料である。500°C~700°C の比較的低温でも高い酸化物イオン導電性を有する $LaGaO_3$ 系材料も一部では用いられている [11]。劣化要因は空気極材料との反応による抵抗増大であり、空気極/電解質の界面に中間層を設けて、反応を抑制する対策が一般的にとられている。
- ・空気極： $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ や $(La,Sr)MnO_3$ などのペロブスカイト型が用いられる。空気極は電子導電性やガス拡散性だけでなく、酸素還元特性も求められる。さらに空気極は、電流密度が大きい場合、空気極/電解質界面の酸素分圧が 10^{-5} atm 程度まで低下する可能性がある [10]、広い酸素分圧の範囲での熱力学安定性も求められる。劣化要因は材料組成の変化、特に LSCF では Sr が拡散しやすいことが課題となっている。また、空気中の不純物による被毒も起こる。後述の合金インターコネクトから蒸発する六価 Cr による劣化や、空気中に微量含まれる SO_2 による劣化が多く研究されている。

・インターコネクト：セル間を接続する部材で、セルを積層（スタック化）する際に必須である。作動温度が 1000°C 程度の SOFC では LaCrO_3 系の材料が用いられていたが、近年では 700°C 程度で作動する中温 SOFC が主流となっており、フェライト系ステンレス合金が用いられることが多い。インターコネクトは隣接するセルの燃料と空気を分離する役割もあるため、緻密性や、酸化還元雰囲気での安定性が求められる。セルをスタック化する際はオーム抵抗を可能な限り低く抑えたほうが望ましいため、電子導電性も必要である。また、最も応力に弱い電解質材料と熱膨張係数が一致するような合金を選定する。これは、起動停止など温度サイクルが発生した際、許容応力以上の応力が電解質にかかり、セルが破損しないようにするためである。合金インターコネクトの場合、高温における六価 Cr 蒸発を含む材料変化と、酸化皮膜成長による合金自体の抵抗増大が劣化要因である。

以上から、主要な化学劣化要因を挙げるとすれば、合金インターコネクトと不純物であろう。空気極側では、合金インターコネクトから蒸発する六価 Cr および空気中の SO_2 によるセルの電圧低下と、合金の酸化皮膜成長による抵抗増大が大きな課題として挙げられる。燃料極側では、燃料中に含まれる不純物、特に硫黄によるセル電圧低下および水蒸気による合金の酸化皮膜成長による抵抗増大が大きな課題である。

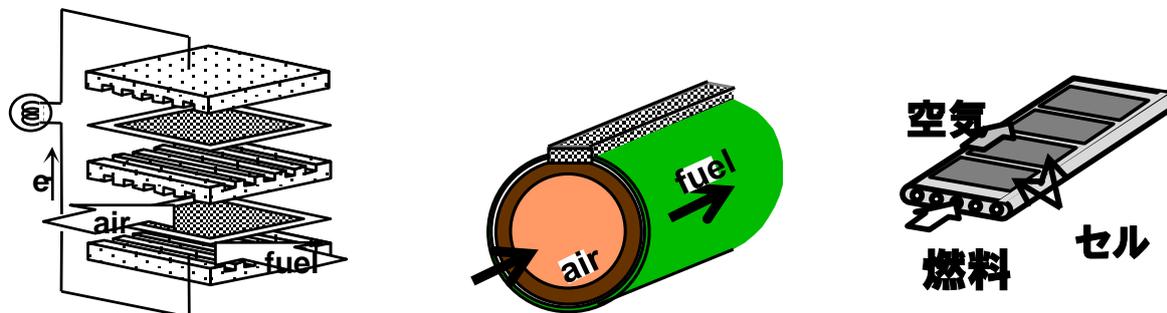


図 1.3 代表的な SOFC の構造（左から平板形、円筒型、扁平円筒型）

表 1.2 SOFC の構成部材と要求特性および化学的劣化

部 位	代表的な 構成材料	要求特性	課題（化学的劣化）	
			IR 抵抗増	分極抵抗増
燃 料 極	Ni-YSZ Ni-ScSZ Ni-SDC	高電子導電性 ガス拡散性 高触媒活性（H ₂ の吸着・ 解離促進） 微細構造の長時間安定性 金属-セラミック間の熱 膨張整合性	不純物被毒 （S等）	材料変化 （シントリング） 不純物被毒 （S,P,Cl,B等）
電 解 質	YSZ ScSZ GDC LSGM	高イオン導電率・低電子 伝導性 緻密性（ガス不透過性） 還元・酸化雰囲気化での 安定性	空気極との反応 （SrZrO ₃ ,LaZr ₂ O ₇ ）	—
空 気 極	LSM LSC LSCF	高電子導電性 ガス拡散性 高触媒活性（酸素解離反 応） 熱力学的安定性	材料組成の変化 （元素拡散）	不純物被毒 （Cr,S等）
イ ン タ ー コ ネ ク ト	合金 LaCrO	高電子導電性 緻密性（ガス不透過性） 酸化・還元雰囲気での安 定性 熱膨張率整合性	材料変化 （合金皮膜成長）	—

1.3 主要な課題に関する既往の研究

1.3.1 合金インターコネクト

1.3.1.1 合金の酸化皮膜成長抑制

SOFC で用いられる合金は、電解質材料と熱膨張係数を一致させる必要があるため、フェライト系ステンレスが用いられることが多い。一般に Cr が 16 wt%以上、Fe バランスの組成のステンレスをフェライト系ステンレスと呼ぶ。高温条件では合金の最表面が酸化され、Fe より酸化されやすい Cr が保護性のある不動態皮膜 Cr_2O_3 を形成する。保護性のない皮膜であれば時間とともに直線的に成長するが、 Cr_2O_3 など密着性が高く保護性が高い皮膜では(1.9)式に示すような放物線酸化となる[12]。

$$x = \sqrt{k \cdot t} \quad (1.9)$$

ここで x が皮膜厚さ、 t が時間、 k が放物線定数である。図 1.4 にフェライト系ステンレス合金を長時間酸化した際の断面 SEM を示す。2 μm 以上の酸化皮膜が形成している。 Cr_2O_3 は導電性が低く 750°C で 0.5 S/cm 程度である[13]ため、電流印加時の IR 抵抗が増大する。したがって、酸化皮膜厚は可能な限り小さいことが望ましい。汎用的なフェライト系ステンレスである SUS430 は、700°C~800°C における耐酸化性が低いため、鋼材メーカーは合金を高 Cr 化することで耐酸化性を向上させている。SOFC 向けの高 Cr フェライト系ステンレス鋼として、主に日立金属製の ZMG232 シリーズや ThyssenKrupp 製の Crofer 22 APU シリーズの合金が開発されている。日立金属は、ZMG232 シリーズにおいて、Mn 量低減と Cu の微量添加により、さらなる耐酸化性向上に成功している[14]。またフェライト系ステンレスではないが、Plansee 製の CFY (95%Cr、5%Fe) も開発され、SOFC のインターコネクト材として使用されている。ただいずれにしても、高温酸化による合金の皮膜成長を完全に抑制するのは難しく、合金の改良とともに保護コーティングの研究が進められている。

以上は空気極側の酸化であったが、燃料極側、つまり還元雰囲気でも合金の酸化は起きる。燃料極に供給されるガスは、都市ガス等炭化水素燃料を水蒸気改質したガスなので水蒸気や CO_2 が含まれ、それらによる酸化も無視できない[15]。ただし、燃料極側の酸化抑制に関しては、ほとんど研究がなされていない。

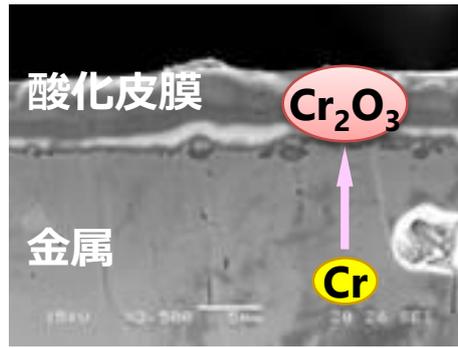


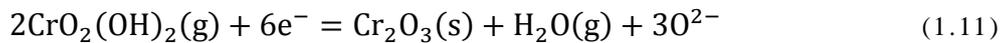
図 1.4 フェライト系ステンレス合金の酸化皮膜成長

1.3.2.2 合金からの Cr 蒸発抑制

Cr 被毒とは、合金から Cr 化合物が蒸発し、空気極/電解質界面で還元され Cr_2O_3 として析出し、空気極の過電圧が上昇する現象である。谷口ら[16,17]により報告されて以来、多くの研究がなされてきた。Cr 蒸気は以下の反応で生成する[18,19]。



$\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ の蒸気圧は、例えば 1073 K における水蒸気分圧、酸素分圧をそれぞれ 0.01 atm、0.21 atm とすると、 1.5×10^{-7} atm となる。高温になるほど蒸気圧は上昇する。図 1.5 に示すように、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ の蒸気が空気極と電解質界面に到達すると、(1.11)式の反応が起こり本来の電極反応である(1.12)式を阻害する。



空気極材料と電解質材料の組み合わせにより、Cr 被毒の程度やメカニズムが異なることも明らかになっている。電解質が YSZ で空気極が $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ の場合は、上記と同じメカニズムにより空気極の活性点で Cr 蒸気が Cr_2O_3 に還元されて析出する。 $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ では Sr と Cr 蒸気が反応して高抵抗な SrCrO_3 を生成することで、空気極の性能を低下させる[20]。このような Cr 被毒メカニズムのもと、主に二つのアプローチがとられている。一つは合金からの Cr 蒸発を前提とし、耐 Cr 被毒耐性を有する電極の開発である。YSZ を SDC (Sm_2O_3 をドーピングした CeO_2) に、空気極を

LSCF にすると、Cr 被毒が低減可能であるという報告[19,21]や、Cr 蒸発に対して耐性のある $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$ 空気極の報告[22]がなされている。LNF は LSM と異なり電解質界面に Cr の析出が見られない。ただし、どちらの対策でもまったく Cr の影響を受けないわけではなく、前者では長時間運転で Cr による劣化は起こり、後者では Cr 蒸気と LNF が反応し、NiO が析出するため空気極材料自体が変化する[23]。もう一つのアプローチとして、合金からの Cr 蒸発を抑制する研究もなされている。合金を使用前に酸化（予備酸化）し、最表面に Cr_2O_3 層ではなく MnCr_2O_4 層を事前に形成することで、短時間であれば Cr 蒸発を抑制することに成功している[24]。ただし、このアプローチも完全ではないことから、近年では合金を導電性の酸化物で保護するコーティングの研究が増加している。

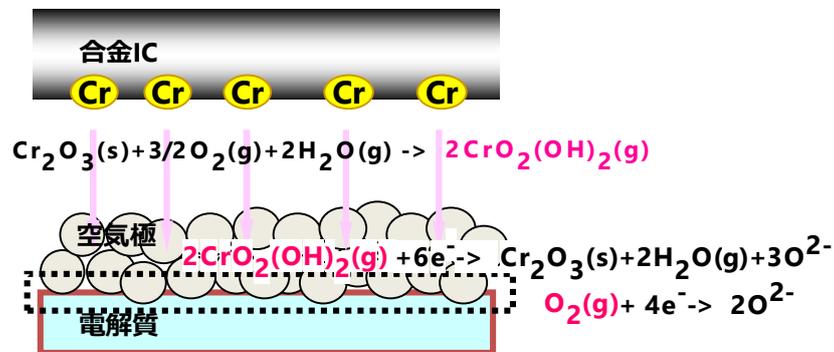


図 1.5 合金インターコネクタからの Cr 蒸発と空気極/電解質界面への析出

1.3.2 不純物硫黄

1.3.2.1 硫黄のリークによる燃料極被毒抑制

燃料として一般的に用いられる都市ガスや LP ガスには、漏洩保安を目的として、硫黄成分を含む付臭剤がわずかに混合されている。通常はシステムの上流に脱硫器を設けて硫黄分を除去するが、常温吸着脱硫では、高露点などガスの性状によっては脱硫器から硫黄がリークする可能性がある。都市ガスでは燃料の多様化が進められており、液化天然ガス由来の低露点の燃料だけでなく、バイオガス、消化ガス等水分を含む高露点の燃料が都市ガス導管に注入される割合が増加していく可能性がある。図 1.6 にバイオガスの導管注入のイメージを示す[25]。バイオガス生成設備から都市ガス導管にバイオガスを注入する前に、 H_2S 等の不純物を除去したのち、規定量の付臭剤成分を添加する。その際、水分量について明確な規定がないため（小

売託送供給約款[26])、高露点のガスが都市ガス導管を通り、近隣の燃料電池システムに供給されることが想定される。

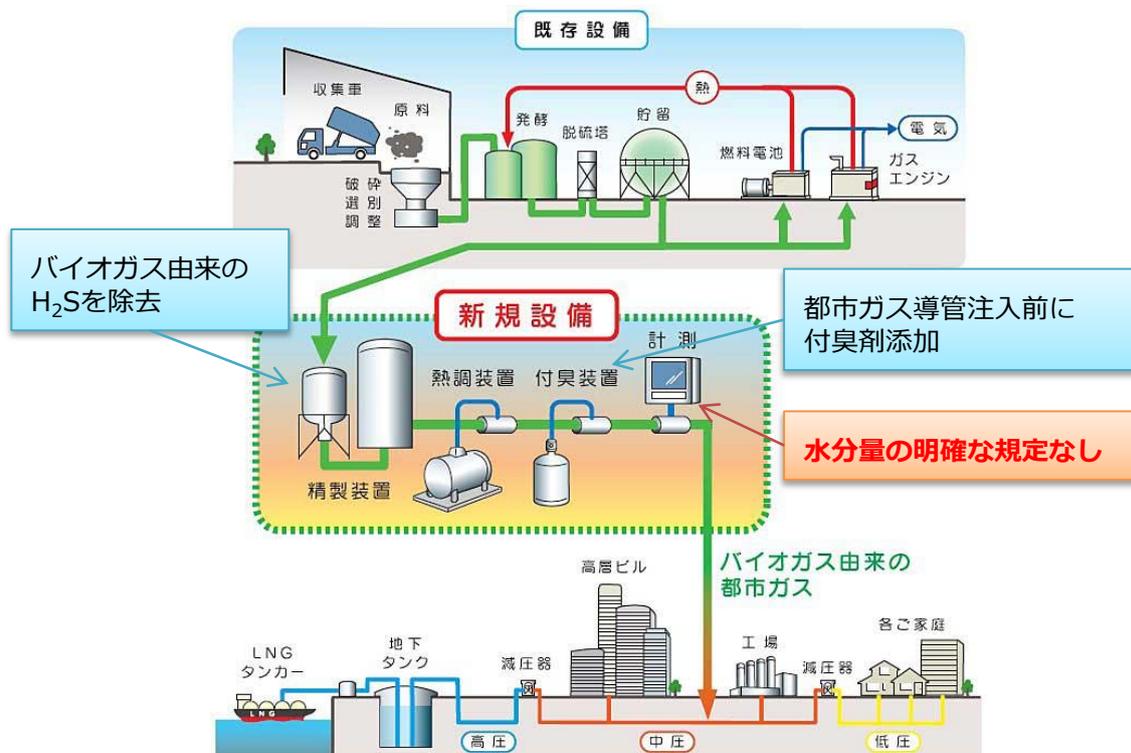


図 1.6 都市ガス導管への高露点ガス混入例 (バイオガス) [25]

硫黄がリークし燃料極まで到達すると、燃料極を被毒し、分極抵抗が増大する。硫黄の濃度によっては、短時間で発電不能となることもある。これまで多くの研究がなされ[27-31]、被毒メカニズムも明らかになりつつある。図 1.7 に示すように、硫黄が燃料極に堆積すると、Ni におけるメタンの内部改質反応や電解質との三層界面が失活してしまう[30]。三層界面の失活は硫黄が供給された初期に起こり、長期的には Ni 粒子の粗大化やマイグレーション、硫化ニッケルの生成につながっていく[31]。

硫黄による劣化を防止するアプローチは二つある。一つは燃料極材料を改良し、耐硫黄被毒性を担保することである。Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} (SFM/GDC)燃料極/電解質の組み合わせでは H₂ 中 100 ppm の H₂S を流通させても高い硫黄耐性を有し[32]、SrLaFeO_{2-δ} では H₂ 中 50 ppm の H₂S において H₂S がいない場合と同等の発電性能が得られ、800°C 100h 程度の運転で安定した電圧を示している[33]。(Co,Ni)₉S₈-MoS₂/YSZ 燃料極/電解質でも、H₂ 中 50 ppm の H₂S の影響をほとんど受けずに発電が可能であることが報告されている[34]。ただいずれにしても、従来の

Ni 電極と同等の性能は得られていないほか、実システムに搭載するためにはより長期間の耐久性検証が必要である。そこでもう一つのアプローチとして、脱硫器を改良し、硫黄がリークするリスクをできるだけ低減することが考えられる。ただ燃料電池における脱硫器開発は、電極開発ほど行われていないのが現状である。

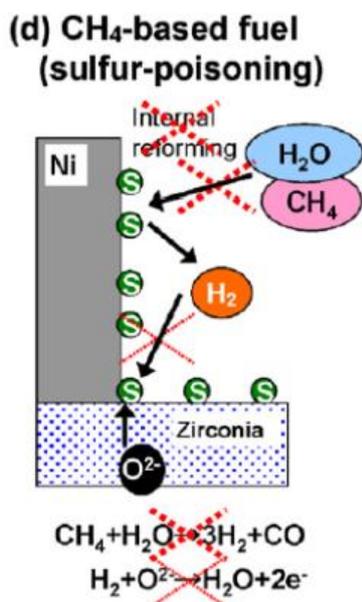


図 1.7 Ni/YSZ 燃料極における H₂S の被毒メカニズム [30]

1.3.2.2 SO₂ による空気極被毒抑制

空気中にはごく微量ではあるが SO₂ が含まれることがあり、SO₂ が空気極に供給されると、空気極が被毒される。燃料極における硫黄被毒ほどリスクがなく重要視されていないためかこれまでほとんど研究されてこなかったが、近年徐々に注目を集めるようになってきた。代表的な空気極材料である (LaSr)(CoFe)O₃ や (LaSr)CoO₃ に関する研究が見られる。La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ の硫黄被毒について、図 1.8 に示すように、構造変化と化合物生成および、劣化機構について詳細に報告されている [35]。LSCF から分離し、表面に凝集した Sr²⁺ が SO₂ と反応し SrSO₄ を生成する。SO₂ 濃度が高くなるにつれ、SrSO₄ の生成範囲が LSCF 表面全体に広がり、電極反応を広範囲に阻害し分極抵抗が増大していく。さらに SO₂ の濃度が高くなると (750 ppm)、分極抵抗だけではなく IR 抵抗が増大する。これは、生成した SrSO₄ により、LSCF の電子導電性が低下するためとしている [36]。LSC 空気極の硫黄被毒の研究も進んでおり、LSCF と同様に SrSO₄ が生成して劣化することが明らかとなっている [37,38]。ただし、劣化メカニズムの解明に関する研究が主で、対策まで踏み込んだ

研究は少ない。

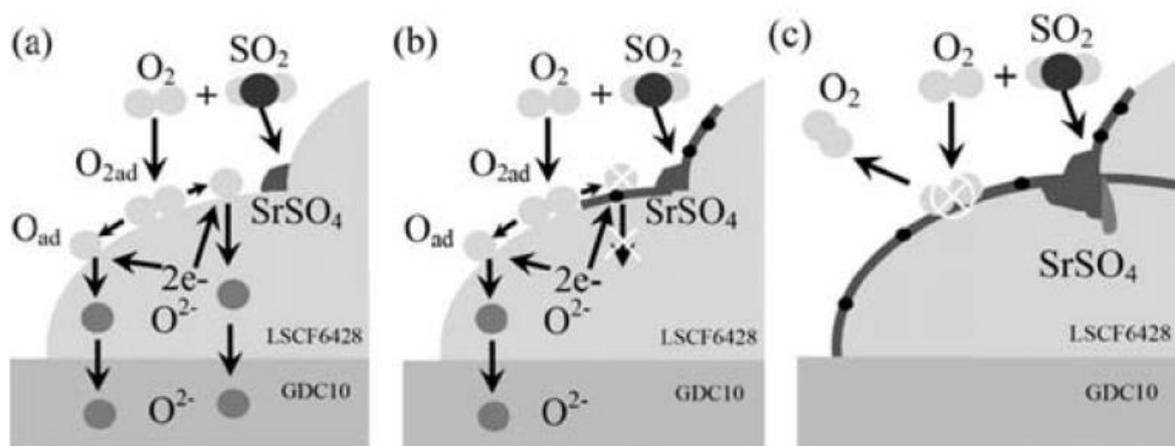


図 1.8 SO₂による LSCF の劣化メカニズム

(a) 0.1 ppm SO₂; (b) 1, 10 ppm SO₂; (c) 100 ppm SO₂[35]

1.4 本論文の目的と構成

以上のような背景から、本論文では、SOFC セルスタックの主要な化学劣化要因である合金インターコネクと不純物（リーク硫黄）に着目し、IR 抵抗や分極抵抗増大を抑制する対策を検討することで、耐久性向上に貢献することを目的とする。

第 2 章では、合金インターコネクに導電性スピネルをコーティングすることで空気極側の劣化を抑制する検討を行った。さらにコーティングを燃料極側にも適用することで、さらなる劣化抑制が可能かどうかを考察した。第 3 章では、高露点の燃料が供給されると脱硫剤から硫黄がリークする可能性があるため、脱硫剤に露点耐性を付与することで、リーク硫黄のリスク低減を試みた。第 4 章では高露点对応の新規金属添着炭を開発し、第 3 章で得られた剤と組み合わせ硫黄種ごとに除去する剤を分けることで、さらなる硫黄リークリスクの低減を図った。また、脱硫剤を空気極側にも適用し、空気中の SO₂ を除去することで、空気極の劣化抑制効果を検討した。第 5 章では、本研究を総括した。

1.5 参考文献

- [1] 日本の約束草案（温室効果ガスの排出削減目標）、環境省.
- [2] 2014 年度電力調査統計、資源エネルギー庁.
- [3] 日本の火力発電所平均熱効率の推移、RIST.
- [4] パナソニック株式会社、https://panasonic.biz/appliance/FC/house_03.html、（参照 2018-1-08）.
- [5] 東芝燃料電池システム株式会社、<https://www.toshiba.co.jp/product/fc/enefarm/highefficiency.htm>、（参照 2018-1-08）.
- [6] アイシン精機株式会社、<http://www.aisin.co.jp/cogene/enefarm.html>、（参照 2018-1-08）.
- [7] S. Taku, K. Nakamura, T. Somekawa, T. Ide, T. Kume, Y. Ikeda, T. Kushi, T. Nakajima, M. Shirai, H. Yakabe, K. Ogasawara, K. Fujita, “Development of High-Efficiency Solid Oxide Fuel Cell System with Exhaust Regeneration”, Fuel Cell Seminar & Energy Exposition, Los Angeles, California, USA, Nov. (2015).
- [8] 平成 21 年度定置用燃料電池大規模実証事業報告書、NEF
- [9] N.Q.Minh, Proceedings of International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (6th) (1999) 127
- [10] 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社(1998)
- [11] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Solid State Ionics, 79, (1995) 147.
- [12] 齋藤安俊、阿竹徹、丸山俊夫、金属の高温酸化、内田老鶴圃(1986)
- [13] William Qu, Li Jian, Josephine M. Hill, Douglas G. Ivey, Journal of Power Sources 153 (2006) 114–124.
- [14] N. Yasuda, T. Uehara, S. Tanaka and K. Yamamura, ECS Trans., 35(1) (2011) 2437.
- [15] L. Mikkelsen, S. Linderoth, Materials Science and Engineering A361 (2003) 198–212.
- [16] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, J. Power Sources 55 (1995) 73–79.
- [17] S. Taniguchi, M. Kadowaki, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Itoh, Y. Miyake, K. Nishio, Denki Kagaku 64 (6) (1996) 568–574.
- [18] Bartley B. Ebbinghaus, Combustion and Flame 93 (1993) 119–137.
- [19] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, Solid State Ionics 132 (2000) 271–278.
- [20] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M.E. Brito, Y.-P. Xiong, H. Kishimoto, Solid State Ionics 177 (2006) 3193–3198.
- [21] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, J. Electrochem.Soc. 148 (2001) A126.
- [22] T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato, Electrochem. Solid-State Lett. 9 (1) (2006) A9.

- [23] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, *Journal of Power Sources* 182 [2] (2008) 400.
- [24] K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, T. Uehara, A. Toji, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, and H. Yokokawa, *Journal of the Electrochemical Society* 154(7) (2007) B657–B663.
- [25] 東京ガス株式会社、<http://www.tokyo-gas.co.jp/Press/20091019-02.html>、(参照 2018-1-08).
- [26] 東京ガス株式会社、<http://www.tokyo-gas.co.jp/takusou/service.html>、(参照 2018-1-08).
- [27] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics* 132 (2000) 261–269.
- [28] Seventh ed. EG&G Technical Services, Inc. for NETL of U.S. Dept. of Energy, 2004.
- [29] K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1427–1431.
- [30] K. Sasaki, K. Haga, T. Yoshizumi, D. Minematsu, E. Yuki, R. Liu, C. Uryu, T. Oshima, T. Ogura, Y. Shiratori, K. Ito, M. Koyama, K. Yokomoto, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9130–9140.
- [31] D. Papurello, A. Lanzini, S. Fiorilli, F. Smeacetto, R. Singh, M. Santarelli, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 1224–1233.
- [32] Z. Han, Y. Wang, Y. Yang, L. Li, Z. Yang, M. Han, *Journal of Alloys and Compounds* 703 (2017) 258–263.
- [33] L. Xu, Y.-M. Yin, N. Zhou, Z. Wang, Z.-F. Ma, *Electrochemistry Communications* 76 (2017) 51–54.
- [34] Y. Zhang, J. Shao, Y. Tao, S. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 737 (2018) 477–483.
- [35] F. Wang, K. Yamaji, D.-H. Cho, T. Shimonosono, H. Kishimoto, M. E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (11) (2011) B1391–B1397.
- [36] J. Xie, Y.-W. Ju, T. Ishihara, *Solid State Ionics* 249–250 (2013) 177–183.
- [37] E. Bucher, C. Gspan, F. Hofer, W. Sitte, *Solid State Ionics* 238 (2013) 15–23.
- [38] N. Schrödl, E. Bucher, A. Egger, P. Kreiml, C. Teichert, T. Höschel, W. Sitte, *Solid State Ionics* 276 (2015) 62–71.

第 2 章 合金インターコネクトコーティングによる化学劣化抑制

2.1 はじめに

合金インターコネクトは円筒型 SOFC、扁平円筒型 SOFC でも使用されるが、特に平板型 SOFC で使用されることが多い。1.1.3.1 でも触れたように、合金からの Cr 蒸発による空気極の劣化、合金表面の酸化皮膜成長および剥離による電気抵抗の増加といった課題が解決されておらず、合金インターコネクトを用いる SOFC の場合は、合金の安定性が最大の技術課題となっている。

平板セルスタック構造の一例として、東京ガス（株）で開発したセルスタック構造を図 2.1 に示す。高熱伝導性と可とう性を有する合金材料を、集電機能を持たせた構造体兼応力緩衝材としてスタックに組み込むことで、熱応力緩和を図り、スタックを力学的に強靱なものとしている[1-3]。発電部分のセルと各部材を接着するシール材以外はすべて合金である。これまで東京ガス（株）では、日立金属（株）製 ZMG232 合金および自社製のセルを用いて、合金劣化のメカニズムについて詳細に検討するとともに、合金の表面処理（予備酸化）で Mn-Cr スピネルの皮膜を形成することにより、合金の初期劣化が抑制されることを明らかにしてきた[4-6]。

しかしながら、長期的には合金の劣化を抑制しきれず、合金のみでの改良で酸化皮膜成長や Cr 蒸発を抑制するには限界があるため、導電性保護コーティングの研究を開始した。国内外でも合金インターコネクトへのコーティング研究が盛んに行われており、コーティング剤としてはたとえば Sr をドープした LaCrO_3 [7,8] や $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [9] といった導電性ペロブスカイト、 MnCo_2O_4 などの導電性スピネル材料が多く研究者によって調査されている。表 2.1 はそのなかでも研究例の多いスピネル系の材料についてまとめたものであるが[10-18]、無数の研究例が存在することからわかるように、コーティング剤やコーティング方法について確立されたものはなく、開発の余地がある。

そこで本章では、合金のさらなる安定性向上のため保護膜として新規導電性スピネルコーティング膜の作製方法および酸化皮膜成長速度、Cr 蒸発について検討し、

コーティングの効果について議論した。また、合金の酸化という観点では、燃料極側においても酸化が進展し、劣化の要因となりうることから、章の最後で燃料極側へのコーティングの効果についても議論した。

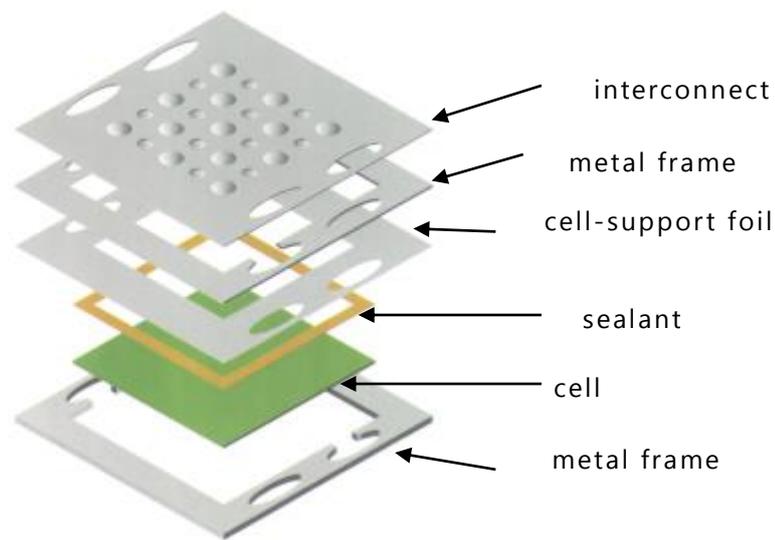


図 2.1 合金インターコネクトを用いた平板型 SOFC スタック構造

表 2.1 合金インターコネクトへのスピネル系コーティングの代表的な研究機関とコーティング材料およびコーティング方法

研究機関	材料	コーティング方法
Pacific Northwest National Laboratory[10-12]	$Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$	スクリーン印刷 + 還元処理
Lawrence Berkeley National Laboratory[13,14]	$(MnCo)_3O_4$	スプレー+プレス
McMaster Univ.[15]	$MnCo_2O_4$ $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$	電気めっき
Calgary Univ.[16]	Y/Co	ディッピング
Chalmers University, Sandvik [17,18]	Co Ce/Co	PVD

2.2 実験方法

2.2.1 コーティング

導電性保護コーティング材料として、フェライト系ステンレス合金の熱膨張係数に近く、導電率が良好な Mn-Co スピネルに着目した。Mn-Co スピネルは、 $Mn_{1+\delta}Co_{2-\delta}O_4$ と表され、 $0.3 \leq \delta \leq 0.9$ のときは立方晶と正方晶が共存し、 $\delta < 0.3$ であれば立方晶の単相、 $0.9 < \delta$ であれば正方晶の単相とされている [19]。特に $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ や $MnCo_2O_4$ といった組成のスピネルが多く研究されている。前者のスピネルの方が導電率は高く、 800°C における導電率はおよそ 60 S/cm であるが、 400°C 付近で立方晶、正方晶の相変化を起こすことが報告されている [20]。その相変化により熱膨張係数のカーブに段差が生じることはないと言われているが、ここでは SOFC の使用温度域で構造が安定な $MnCo_2O_4$ を用いることとした。導電率は低下するが、合金の Cr_2O_3 皮膜より 2 桁程度大きいので、実用上問題ない。

合金インターコネクタ材には日立金属（株）製 ZMG232L を用いた。ZMG232L は SOFC のインターコネクタ材料として広く使用されている、組成 (wt%) が 22.0%Cr、0.48%Mn、0.20%Zr、0.02%C、0.07%Si、0.03%Al、0.08%La、Fe バランスのフェライト系ステンレスである。合金試料は 1 mm の板材を 10 mm 角にカットし、鏡面研磨を施した。コーティング方法には理想的な成膜方法としてスパッタリングを、実用に展開しやすい方法として湿式法（スクリーン印刷またはディッピング）を採用した。以下に詳細を示す。

(1) スパッタリング

スパッタリングでは、真空チャンバの中に Ar ガスなどを入れ、基板とターゲットの間で高電圧をかけ放電させる。放電でできたプラスの Ar イオンがこの電圧で加速されて衝突し、ターゲット材料がスパッタリングされ、基板に付着する。物理蒸着法（PVD）とは異なり、スパッタリングは高温で蒸発させるわけではないので、ターゲットの組成を変えずに基板上に成膜することができる。スパッタリング装置は、芝浦メカトロニクス製の RF スパッタを用いた。到達圧力は $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ （Ar 流量は 25 mL/min ）、非加熱、スパッタ時間は 2024 min とした。

(2) スクリーン印刷

量産化を見据えた安価な方法として、湿式法の一つであるスクリーン印刷を採用した。 $MnCo_2O_4$ 粉末をスラリーにしてスクリーン印刷したものを、フェライト系ステンレス合金の耐熱温度（ 900°C 程度）以下で焼成してもスピネルは緻密化しない。したがって、より高温で焼成する必要があるが、高温では酸化が進んでしまう。そこで、合金を保護するため以下のような工夫を加えた。まず、平均粒径 $1 \mu\text{m}$

の MnCo_2O_4 粉末に低温焼結助剤として硝酸リチウム (LiNO_3) を 1~5 mol% の範囲で添加し[21-23]、有機バインダーおよび分散剤として PVB (ポリビニルブチラール)、フタル酸ジオクチル、ヘキシレングリコールを混合し、スラリーを作製した。スラリーをジルコニアボールとともにポットミルに入れ卓上ボールミルで十分攪拌した後、ZMG232L 上にスラリーをスクリーン印刷し成膜した。スピネル膜をより緻密化するために、還元雰囲気 ($4\%\text{H}_2\text{-}96\%\text{N}_2$) で 800°C 20 h 還元処理を行い[24]、最後に大気中 800°C で 12 h 焼成した。

焼結助剤である Li の効果を確認するため、 MnCo_2O_4 粉末のみと Li を 5 mol% 加えた MnCo_2O_4 粉末を用いて $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の直方体ペレットを作製した。一軸プレスを用い、長手方向にかける荷重を 0.83 ton/cm^2 とした。ペレットの大気焼成温度を $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 、還元処理有無 ($4\%\text{H}_2\text{-}96\%\text{N}_2$ 、 800°C) で条件をふり、焼成後の開気孔率および密度を測定した。前者では、乾式自動密度計アキュピック II 1340 シリーズ (株式会社島津製作所) を用いて体積を求め、ペレットの寸法から開気孔率を算出した。ここで求められるのはあくまで開気孔率のみで、閉気孔も含めた気孔率を求めることはできない。後者は焼成後の密度計による体積と重量から密度を求めた。さらに Li の添加量とボールミルでの攪拌時間を最適化するため、Li の添加量を 1 mol%~5 mol%、卓上ボールミル時間を 1 日から 10 日まで変えたスラリーを作製し、成膜後表面および断面 SEM (JEOL JSM-6510A) で確認した。

2.2.2 熱処理および分析

合金の酸化皮膜成長速度を確認するため、コーティングおよび未コート試料を、中温作動 SOFC の運転条件を想定し、大気中 800°C で電気炉にて熱処理を行った。熱処理時間は最大 5000 h とした。熱処理後、試料の表面を走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM/EDX: JEOL JSM-6510A) および X 線回折 (XRD: Rigaku RINT 2000) で分析した。試料の断面は研磨による層の剥離等の影響を排除するため、クロスセクションポリッシャー (CP: JEOL SM-9010) で作製し、SEM/EDX で観察した。試料の一部は、収束イオンビーム (FIB: SII X Vision TB) で加工後、電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM: TOPCON EM-002BF) で観察した。

合金の酸化皮膜成長は酸素の内方拡散によることが多いので、Mn-Co スピネル層において同位体酸素交換を行い、酸素拡散も測定した。同位体酸素交換の模式図を図 2.2 に示す。手順はまず試料を 800°C の $^{16}\text{O}_2$ 雰囲気中で 30 min プレアニールし、 800°C のまま雰囲気を ^{16}O から ^{18}O に置換し、置換後 300 s 熱処理をする。酸素分圧は 0.05 bar~0.1 bar とし、室温まで 30 s 以内で急冷した。同位体酸素交換後、コーティング層における ^{18}O の濃度プロファイルを二次イオン質量分析法 (SIMS: ims5f Cameca) で測定した。SIMS 分析での 1 次イオンは Cs^+ 、2 次イオンは $^{16}\text{O}^-$ 、

^{18}O 、 M^{16}O を観察した。

また、燃料極側の雰囲気をご想定しコーティング試料を熱処理する際は、図 2.3 に示すように、アルミナ管内部に試料を設置し、 H_2/CO_2 比を 0.4 としたガスを環状炉内に流通した。ジルコニア酸素センサーを取り付け、酸素分圧を測定することにより、試料周辺の雰囲気が平衡状態になっているかを確認する。800°C におけるメタン改質反応における水蒸気分圧や CO_2 分圧が同等程度となるよう調整している。また、燃料雰囲気における Mn-Co スピネルの安定性を確認するために、同様の装置を用いて、 CO/CO_2 比、 N_2/O_2 比を調整しながら各酸素分圧で熱処理を行い、XRD でスピネルの組成を同定した。

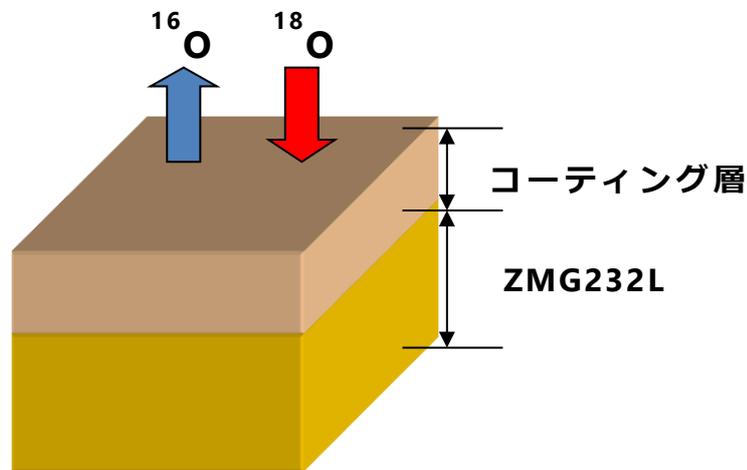


図 2.2 同位体酸素交換の模式図

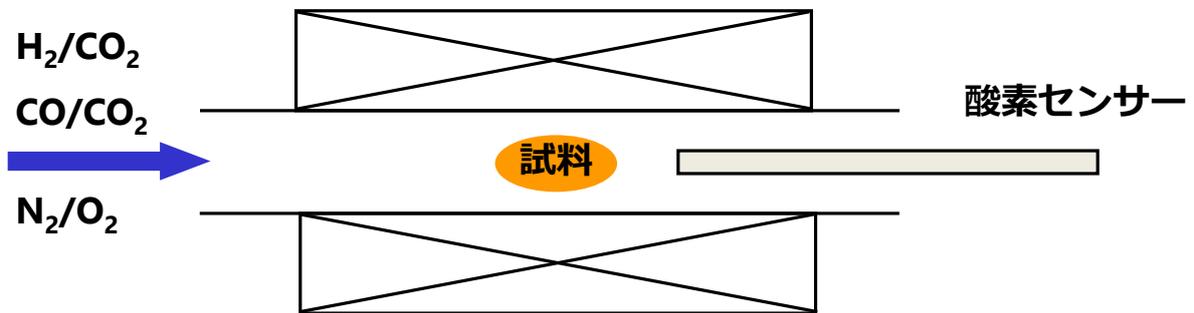


図 2.3 試料の熱処理方法の概念図

2.2.3 Cr 蒸発検証

Cr 蒸発の測定にはいくつかの方法が提案されている。黒川らは、ガラス管内に設置した試料を所定の温度に加熱しながら加湿空気を流通し、試験後ガラスに付着した揮発 Cr を蒸留水で洗い流した後、回収した水に含まれる Cr を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で定量している [25]。J. Froitzheim らは、内部に Na_2CO_3 を塗布した試験管 (denuder) を試料下流に設置し、揮発した Cr を (2.2) 式の反応により熱力学的に安定な Na_2CrO_4 に変換する。それを水に溶解し分光計で定量している [17]。



いずれも精度よく Cr の定量が可能であるが、大掛かりな設備が必要となる。より簡易な方法としては、コーティング膜もしくは合金表面直上に Cr 捕捉用の板を設置し、揮発する Cr をトラップし EPMA で定量分析するというものがある [26]。ここではこの方法を参考に Cr 蒸発の検証を行うこととした。Cr 捕捉用の材料は、汎用的で入手しやすい MgO とした。Cr は (2.3) 式のとおり MgO と容易に反応し、 MgCr_2O_4 を生成する。図 2.4 に示すように、スクリーン印刷膜とコーティングなしの試料を、試料上部に 0.6 mm の隙間を開けて MgO 板を設置する。大気中 900°C 24 h 熱処理し、蒸発した Cr と MgO 板との反応により Cr 蒸発の有無を確認した。

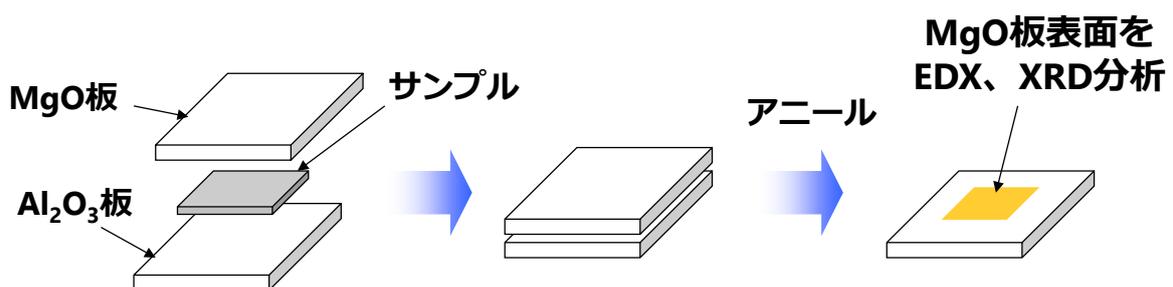
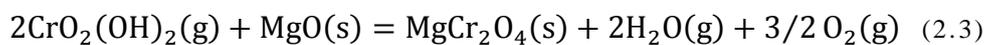


図 2.4 Cr 蒸発検証方法の概念図

2.3 結果と考察

2.3.1 コーティング方法の検討

2.3.1.1 Li 添加効果

焼結とは、融点の絶対温度の約半分より高い温度で加熱すると互いの粒子が結合する現象である。焼結には固相焼結と液相焼結の二種類あり、一般にセラミックスの焼結は固相焼結であるが、焼結助剤を用いることにより液相焼結となり、低温での焼結または焼結性の向上が可能となる。焼結助剤は、基本的に焼結するセラミックスよりも低融点の材料を用い、焼結の際、セラミックス粒子と焼結助剤が共存した状態から温度を上げていくと、焼結助剤粒子のみが溶解もしくは固相を若干が融解しながら、セラミックス粒子間に液相を生じる。その液相がセラミックス粒子と固着し、隙間を埋めることで緻密化する。Nicholas らは、SOFC の電解質として用いられる $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ に 3 mol% の Li を添加することで、焼結温度を 1400°C 程度から 800°C (相対密度 98.5%) まで引き下げることに成功している [22,23]。

MnCo_2O_4 に焼結助剤として Li を 5 mol% 添加した際のペレットの開気孔率および密度を測定した結果をそれぞれ図 2.5、図 2.6 に示す。図 2.5 から、このペレットは 1000°C 以下では緻密化せず、1100°C 以上で大気焼成すれば焼結することがわかる。Li を添加しても、大気焼成だけでは 1000°C における開気孔率は低下するものの、緻密化するまでには至らなかった。大気焼成する前に 800°C で還元処理を取り入れると、Li の添加有無にかかわらず 800°C の低温で焼結可能であった。したがって、Li 添加の効果は、開気孔率から明らかにすることはできなかった。ペレットの全気孔率は、閉気孔率を含めて求められるが、密度計では閉気孔率まで測定することはできないので、それらを含めた密度で議論することとした。図 2.6 において、還元処理後の Li 添加有無の試料を比較すると、800°C、1000°C、1200°C で Li 添加試料ではそれぞれ 4.94 g/cm³、4.98 g/cm³、5.33 g/cm³、Li 添加なしの試料では、それぞれ 4.80 g/cm³、4.87 g/cm³、5.14 g/cm³ と、どの大気焼成温度域においても、Li を添加したペレットの密度が高いことがわかった。以上の結果から、還元処理を前提とするが、Li を添加することで低温焼結化および焼結性（密度）向上を確認した。なおこのペレットにおける絶対密度は 5.2~5.3 g/cm³ 程度であるため大気中 800°C の焼成では若干不足しているものの、緻密化されればコーティング材として使用可能なため、スクリーン印刷の成膜プロセスの還元温度および大気焼成温度は 800°C とした。

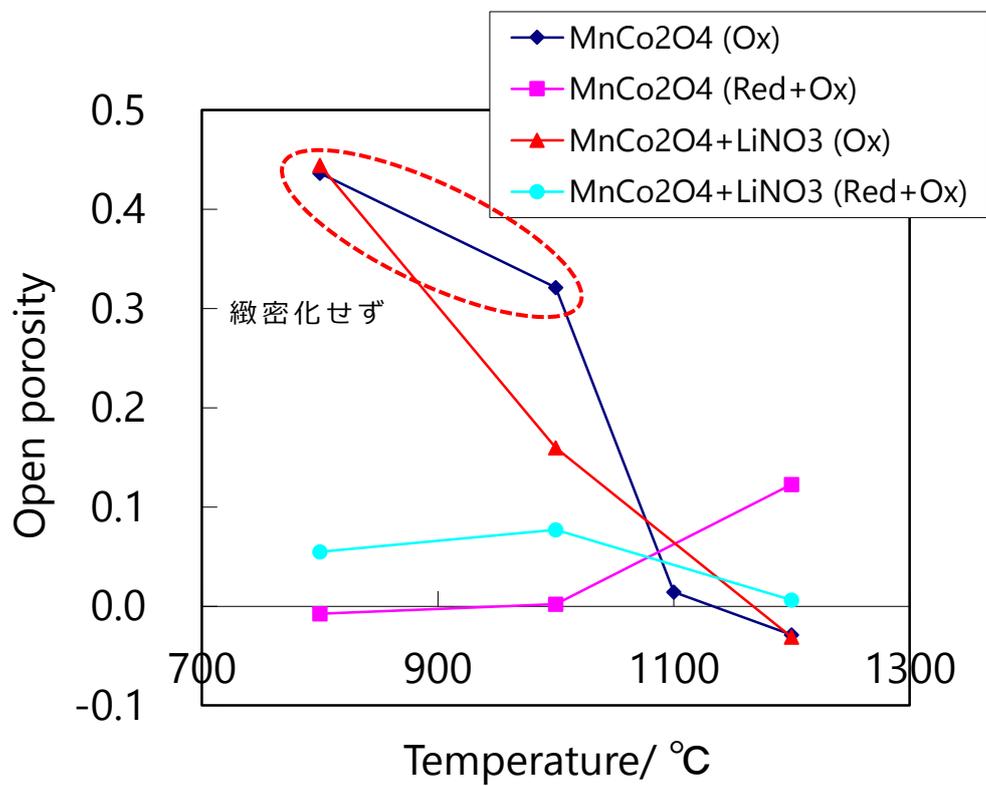


図 2.5 Li 添加および還元処理有無によるペレット開気孔率の比較

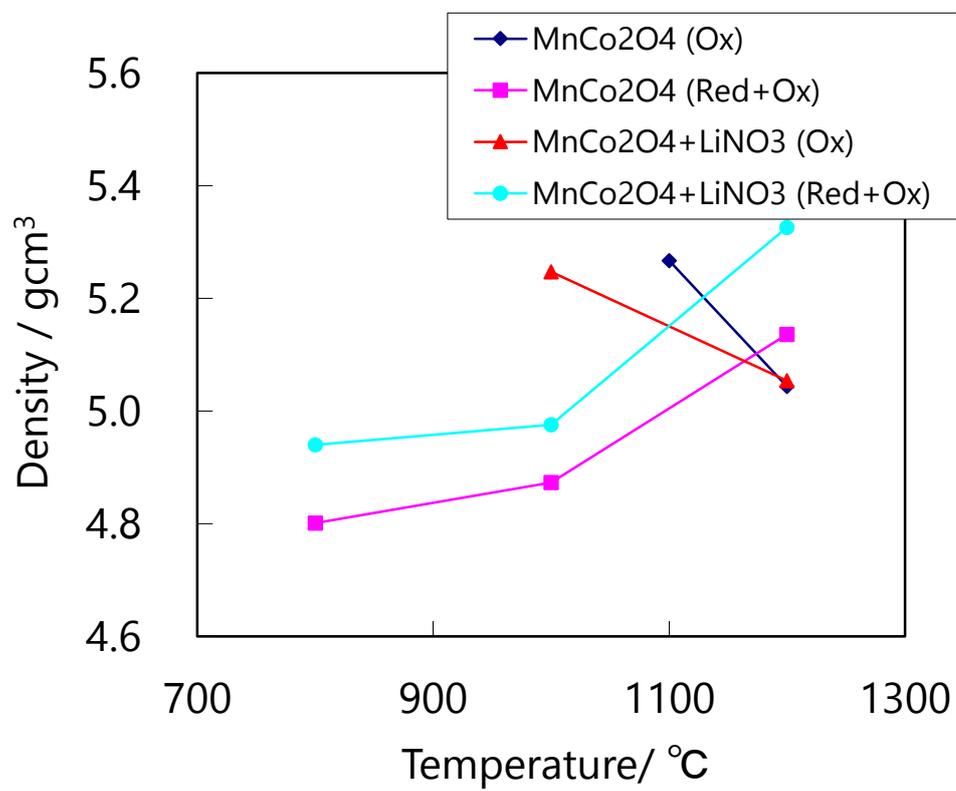


図 2.6 Li 添加および還元処理有無によるペレット密度の比較

2.3.1.2 ボールミル時間の最適化

スクリーン印刷を行う際のスラリー作製において、粒子の径が小さい方が焼結に有利である。卓上ボールミルによる攪拌時間を 1 日、4 日、10 日と変えてスラリーを作製し、合金上にスクリーン印刷を行った。還元温度、大気焼成温度ともに 800°C とした。コーティング表面および断面の SEM 像を図 2.7 に示す。断面図の上部から順に、樹脂、 MnCo_2O_4 コーティング層、ZMG232L 合金である。いずれもコーティング膜は緻密化しているものの、ボールミル 1 日、4 日では表面に多数のひび割れが見られた。一方、ボールミルを 10 日実施したコーティング膜では表面のひび割れが減少し、断面も均一に成膜されていることがわかった。ボールミルが 4 日では粉碎時間が不十分のため粒子径が微細化されず、焼成時にひび割れが発生したものと考えられる。このようにボールミルを 10 日とすれば、表面ひび割れが大幅減少し、均一なコーティング膜が成膜できることから、卓上ボールミルによる攪拌時間を 10 日とした。なお粉碎能力の高い遊星ボールミル等を用いれば、攪拌時間を短縮することは可能である。

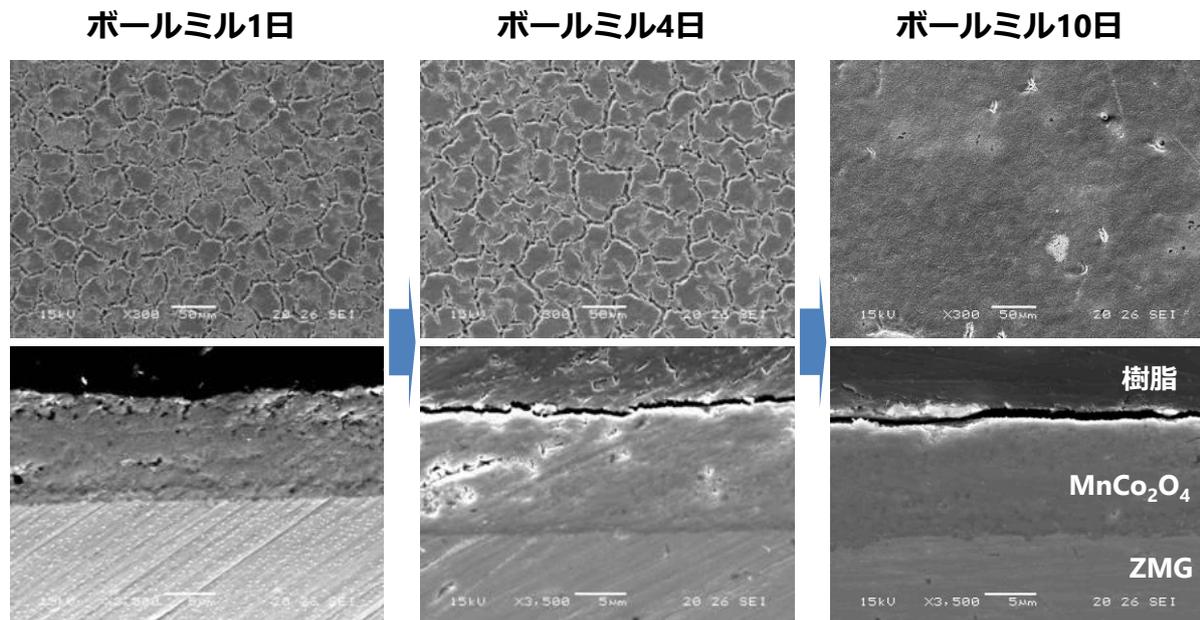


図 2.7 卓上ボールミルの攪拌時間によるコーティング表面および断面の比較
(Li 添加量 5 mol%、還元温度 800°C、大気焼成温度 800°C)

2.3.1.3 Li 添加量の最適化

これまでの検討では、Li を 5 mol% 添加して成膜していたが、可能な限り母材 (Mn-Co スピネル) の特性に影響を与えないようにするため、添加量は少ない方が望ましい。そこで添加量の最適化を行った。2 mol%、3 mol% でスラリーを作製し、合金に Mn-Co スピネルを成膜した。ボールミルは 10 日、還元温度、大気焼成温度とも 800°C である。図 2.8 に各 Li 添加量における成膜状態を比較した結果を示す。添加量が 2 mol% でもコーティング膜は緻密化したものの、断面 SEM による観察では部分的に大きな空隙が見られた。3 mol% ではそのような空隙は見られなかったため、Li を最低 3 mol% 添加すれば確実に効果が得られることがわかった。ただし、実際のコーティングでは、2 mol% と 3 mol% の 1 ポイントの差で成膜状態が異なることから、添加量のばらつきを考慮し、5 mol% で行うこととした。

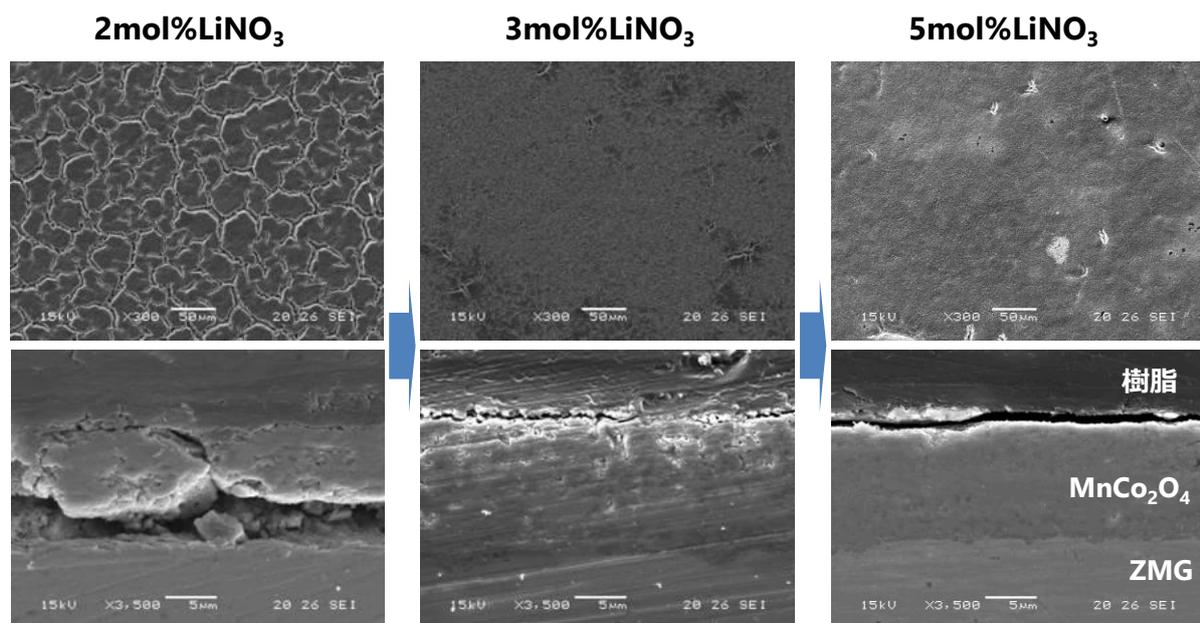


図 2.8 各 Li 添加量におけるコーティング表面および断面の比較
(ボールミル 10 日、還元温度 800°C、大気焼成温度 800°C)

2.3.1.4 他のコーティング材との比較

これまで、湿式コーティング方法の最適化を行ってきた。コーティング材に MnCo_2O_4 を選定したが、類似の Co を含むスピネルである Co_3O_4 、 CoFe_2O_4 についても湿式コーティングを適用し、大気中 800°C で 1000 h 熱処理した結果を比較することで MnCo_2O_4 の優位性を確認した。いずれも Li 添加量は 5 mol%、還元温度 800°C 、大気焼成温度 800°C とした。図 2.9 に、各スピネルをコーティングした試料の熱処理前後の断面 SEM を示す。図中に Cr の線分析の結果も併記している。 CoFe_2O_4 はほかの膜と比較してややポイドが多いものの、いずれの膜も緻密化し、成膜に成功している。熱処理前の段階で、 MnCo_2O_4 膜および Co_3O_4 膜では合金との界面にのみ Cr (Cr_2O_3) が見られるが、 CoFe_2O_4 では界面だけでなく、コーティング中央、表面付近にも Cr が観測されたことから、Cr の外方拡散が顕著であることがわかる。Cr 蒸発抑制という観点からは、Cr の表面への拡散は、可能な限り抑制することが望ましい。1000 h 熱処理後は MnCo_2O_4 膜および Co_3O_4 膜で合金界面の Cr 層に大きな変化は見られないが、表面の Cr 濃度は上昇傾向にあり、特に Co_3O_4 膜で Cr の濃集が見られる。一方、 CoFe_2O_4 膜における Cr の濃度分布に変化はないが、Cr 蒸発のリスクは最も高い。以上から、Cr の表面への拡散度合いを考慮すると、 MnCo_2O_4 が最も好ましいコーティング材であるといえる[27]。

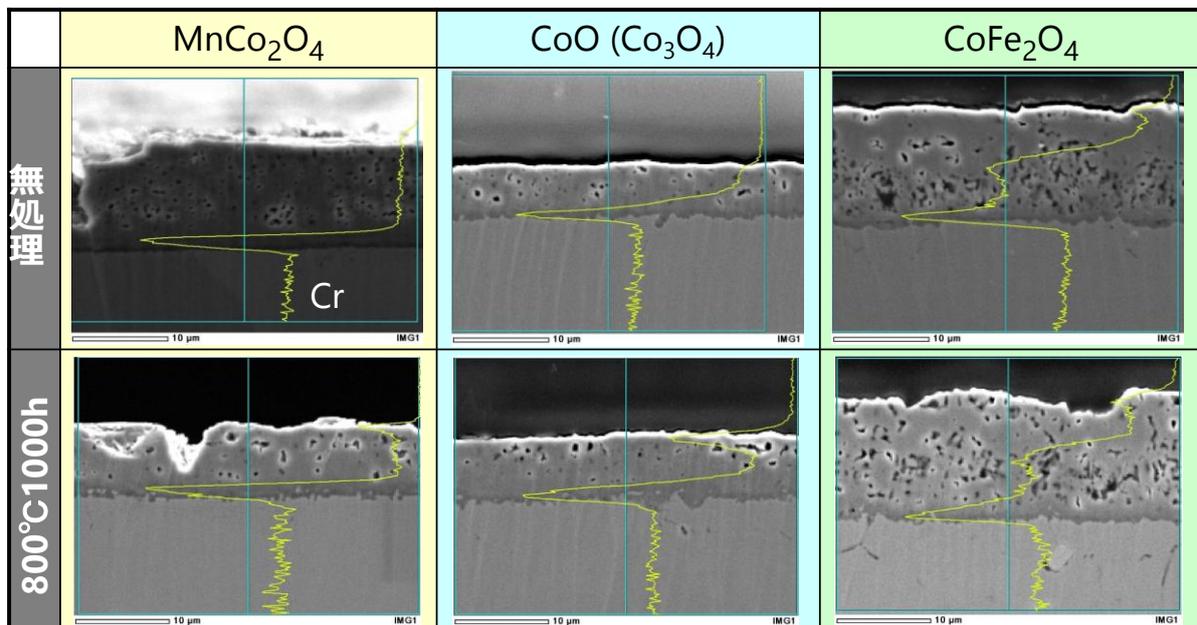


図 2.9 Co 含有スピネルコーティングにおける成膜後および 1000 h 熱処理後の断面と Cr の線分析の比較 (Li 添加量 5 mol%、還元温度 800°C 、大気焼成温度 800°C)

2.3.2 酸化皮膜成長

2.3.2.1 成膜時におけるコーティング膜の比較

スパッタリングにより作製した試料の表面 XRD を図 2.10 に、表面および断面 SEM を図 2.11 に示す。XRD からは、Mn-Co スピネル（PDF#23-1237）が同定され、組成ずれを起こさず目的のスピネルが成膜されており、断面 SEM からは、約 7、8 μm の緻密なスピネルが成膜していることがわかる。

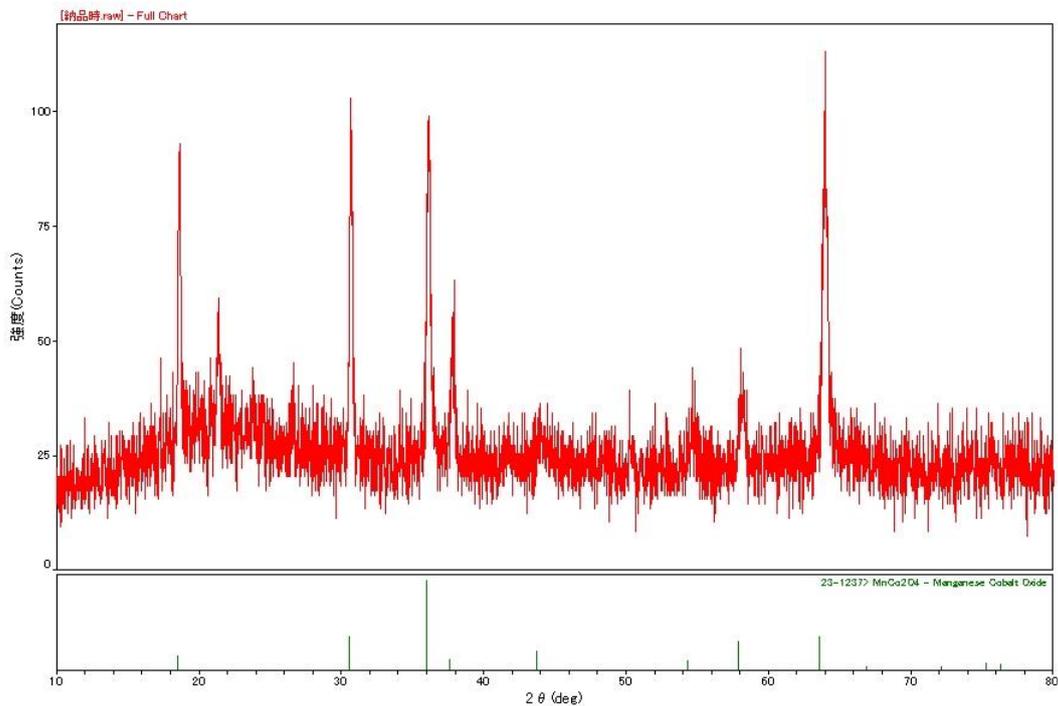


図 2.10 MnCo_2O_4 のスパッタコーティング表面の XRD

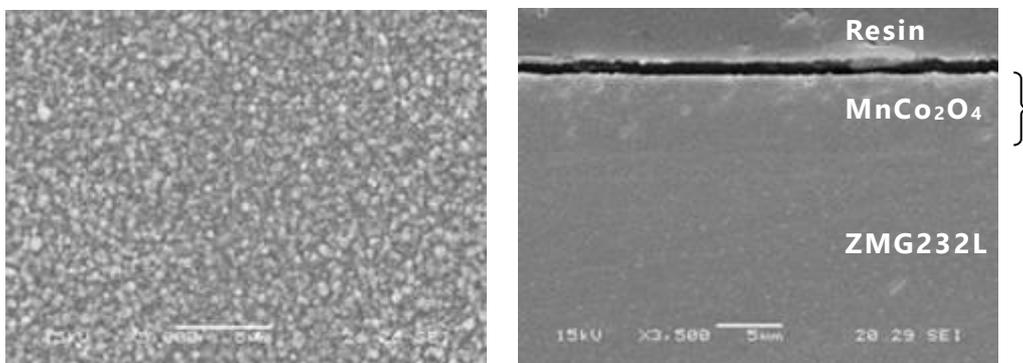


図 2.11 MnCo_2O_4 のスパッタコーティング表面および断面 SEM

スクリーン印刷により作製した試料の表面 XRD を図 2.12 に、表面および断面 SEM を図 2.13 に示す。スパッタと同様に Mn-Co スピネル (PDF#18-0408) が成膜されていることがわかる。ただ、完全な MnCo_2O_4 というよりは、 $(\text{MnCo})_3\text{O}_4$ に近い組成であった。スピネルの厚みは約 $12\ \mu\text{m}$ である。

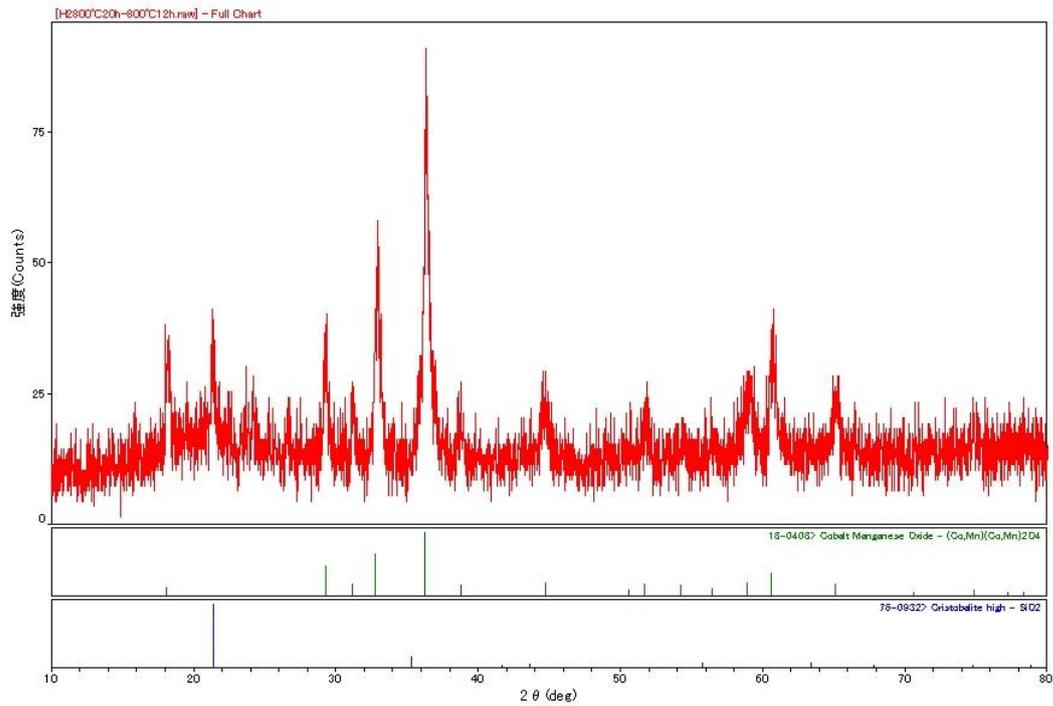


図 2.12 MnCo_2O_4 のスクリーン印刷コーティング表面の XRD

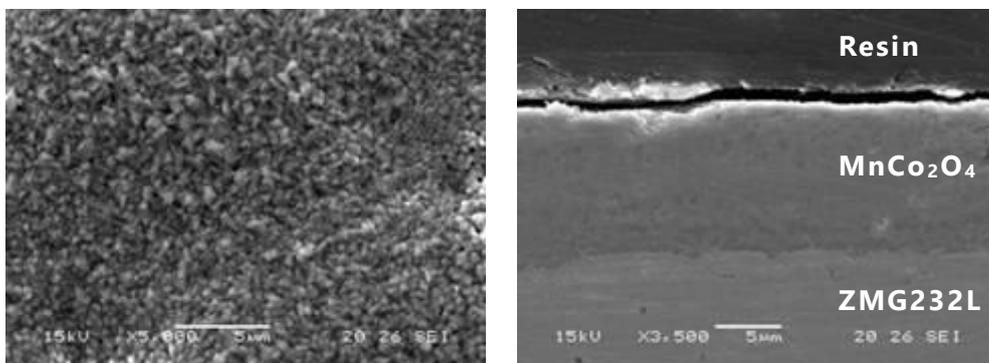


図 2.13 MnCo_2O_4 のスクリーン印刷コーティング表面および断面 SEM

次に、成膜時の試料における酸素拡散の違いを、同位体酸素拡散を用いて比較した。その結果を図 2.14 に示す。左図がスパッタ膜、右図がスクリーン印刷膜で、縦軸が ^{18}O の濃度プロファイル、横軸が表面からの深さを表す。 ^{18}O の天然存在比は 0.2 % で図中では点線で示している。 ^{18}O の濃度プロファイルから酸素の拡散係数を求めるため、(2.4)式に示すフィックの第二法則を用いてフィッティングを行った。

$$C_{^{18}\text{O}}(x) = (C_g - C_{bg}) \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(hx + h^2Dt) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right) \right] + C_{bg} \quad (2.4)$$

ここで、 $C_{^{18}\text{O}}(x)$ は深さ x における ^{18}O の濃度、 C_g は気相中の ^{18}O の濃度で、この値は同位体酸素交換中一定と仮定 ($C_g=0.95$)、 C_{bg} は ^{18}O の天然存在比 ($C_{bg}=0.002$)、 t は同位体酸素交換時間 (300 s)、 D はスピネル中の ^{18}O の化学拡散係数である。 h は表面拡散係数 k を D で除したパラメータである。

スパッタ膜では、表面から 1.5 μm から 4 μm にかけて、 ^{18}O の天然存在比よりも高い値で平らになっている個所があり、この個所は非常に高い拡散係数となっている。図 2.11 の断面 SEM からは明らかでないが、膜に対して垂直方向に無数のポアあるいは粒界が走っており、そこを酸素が高速拡散した可能性がある。高速拡散が見られなくなる 4 μm から 5 μm にかけて急激に ^{18}O 濃度が低下しており、この部分で緻密なスピネル膜が生成している。表面から ^{18}O が高速拡散している領域までの濃度プロファイルを(2.4)式でフィッティングすると (この場合 $C_{bg}=0.04$)、酸素の拡散係数は $1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった[28]。仮に高速拡散の部分を除いて同様にフィッティングすると $1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ と 1 桁大きくなる。ZMG232L の酸化皮膜の成長速度係数が $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ オーダー[29-31]であることをふまえると、かなり高い数値といえる。

スクリーン印刷膜では、表面近傍で ^{18}O 濃度の低下がみられ、深さ 3 μm の領域ですでに ^{18}O の天然存在比に到達した。ただ 5 μm から 6 μm にかけて、 ^{18}O 濃度が上昇し、また天然存在比まで低下している。この濃度の上昇は、部分的にポアがあり、酸素が回り込んだと考えられる。それにもかかわらず同位体濃度が C_g の 0.95 ではなく 0.01 と低いのは、5 μm から 6 μm 付近全体ではポアの割合が低いいため、検出濃度が平均化され、希釈されているためであろう。全領域における ^{18}O 濃度プロファイルをフィッティングすると、酸素の拡散係数は $1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。スパッタ膜の拡散係数と同等かそれより大きい値となっている。

しかしながら、いずれの膜でも酸素の拡散を抑制する領域が確認された。スパッタ膜では酸素の拡散距離が 5 μm と長い、スクリーン印刷膜では約 3 μm と短く、スクリーン印刷膜の方がより表面に近い部分で、酸素の内方拡散を抑えることができている。これは熱処理での酸化皮膜成形に影響を与えるであろう。

図 2.15 に同位体酸素と同時に SIMS 分析した MnCo_2O_4 膜における金属元素プロファイルとそれに対応させた断面 SEM を示す。左図がスパッタ膜、右図がスクリーン印刷膜である。スパッタ膜では、コーティング/合金界面で Fe、Cr 濃度が上昇しているが、スクリーン印刷膜では Cr および Mn 濃度が上昇し Co 濃度は減少している。界面での Cr、Mn 濃度上昇は、大気中 800°C、12 h で成膜した際に酸化皮膜が形成されたことによる。また、合金界面から数 μm にわたり Cr が拡散し、表面にも若干濃集している。一方、スパッタ膜では長時間の熱履歴がないので、合金の酸化皮膜が形成されず、表面にも Cr の拡散は見られなかった。

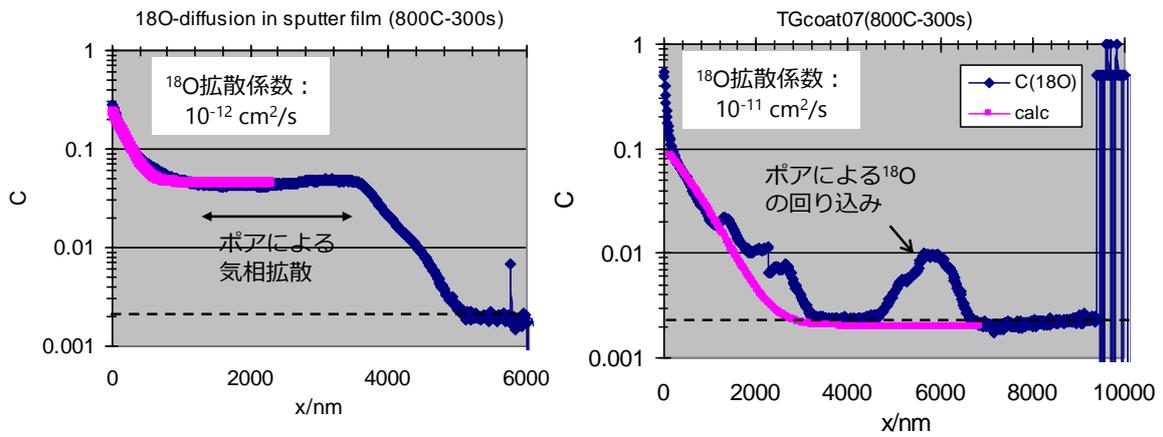


図 2.14 MnCo_2O_4 膜における同位体酸素拡散プロファイル
 (左：スパッタ、右：スクリーン印刷、---は ^{18}O 天然存在比)

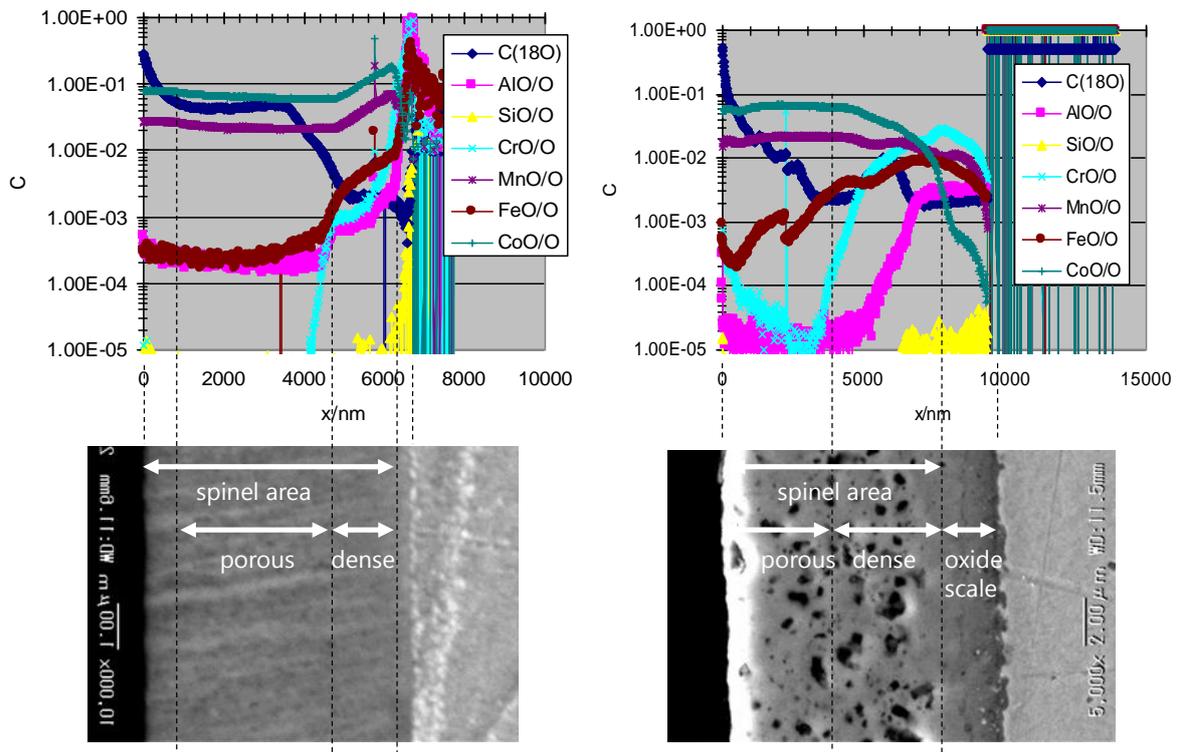


図 2.15 MnCo_2O_4 膜における金属プロファイルおよび断面 SEM
 (左：スパッタ、右：スクリーン印刷)

2.3.2.2 コーティングによる酸化皮膜成長抑制効果

成膜後の試料をそれぞれ大気中 800°C で 5000 h まで熱処理し、断面を SEM-EDX 観察した。スパッタ膜の結果を図 2.16 に、スクリーン印刷膜の結果を図 2.17 に示す。いずれも 0 h、1000 h、5000 h 後のみを抜粋している。図の中央の層が MnCo_2O_4 を表し、下層が合金 ZMG232L を示している。比較のため、未コートの ZMG232L も同様な熱処理を行い、5000 h 後に断面 SEM-EDX 観察した結果を図 2.18 に示す。EDX の右下図は、Mn (緑)、Cr (青)、Fe (赤) の重複表示である。

スパッタ膜では、熱処理によりコーティング層内部に垂直状にポアが生成した。熱処理前には酸化皮膜が観察されなかったが、1000 h でスピネルと合金の界面に Cr 酸化皮膜 (一部 Mn を含む) が確認され、酸化時間とともに酸化皮膜が成長していた。酸化皮膜の厚みを 10~20 箇所計測し平均すると、1000 h で 2.2 μm 、5000 h で 4.3 μm であった。

スクリーン印刷膜では、成膜時にコーティング内部に多少のポアがあるものの、熱処理により増加することはなかった。熱処理前からスピネルと合金の界面に、1.3 μm の Cr 酸化皮膜 (一部 Mn を含む) が確認された。これは成膜時に形成されたものであるが、酸化皮膜は熱処理時間が経過してもほとんど成長しておらず、1000 h で 1.5 μm 、5000 h で 2.3 μm であった。ただ表面への Cr の拡散量が、時間とともに増加しており、Fe の表面拡散も見られた。

5000 h 熱処理後の未コート ZMG232L では、酸化皮膜成長が顕著で、皮膜厚は平均すると 7.6 μm であった。さらに酸化皮膜表面および合金界面ともコーティング試料と比較して凹凸が激しく、インターコネク特としてスタックに組み込まれた場合、隣接する空気極との接触抵抗増大や集電にばらつきが生じることが示唆される。

以上の結果から、コーティングによる合金界面の酸化皮膜成長抑制効果を確認し、その中でもスクリーン印刷膜の方がスパッタ膜より酸化皮膜成長を抑制できることがわかった。スパッタ膜では 2.3.2.1 でも予測したように、コーティング膜に対して垂直方向に無数のボイド (空孔) が走っており、その空隙を酸素が内方拡散し、酸化皮膜成長が進んだものと考えられる。ただし本研究において、RF スパッタ時間の最適化は未検討であるため、時間をかけてスパッタを行えば、より緻密に成膜された可能性もある。

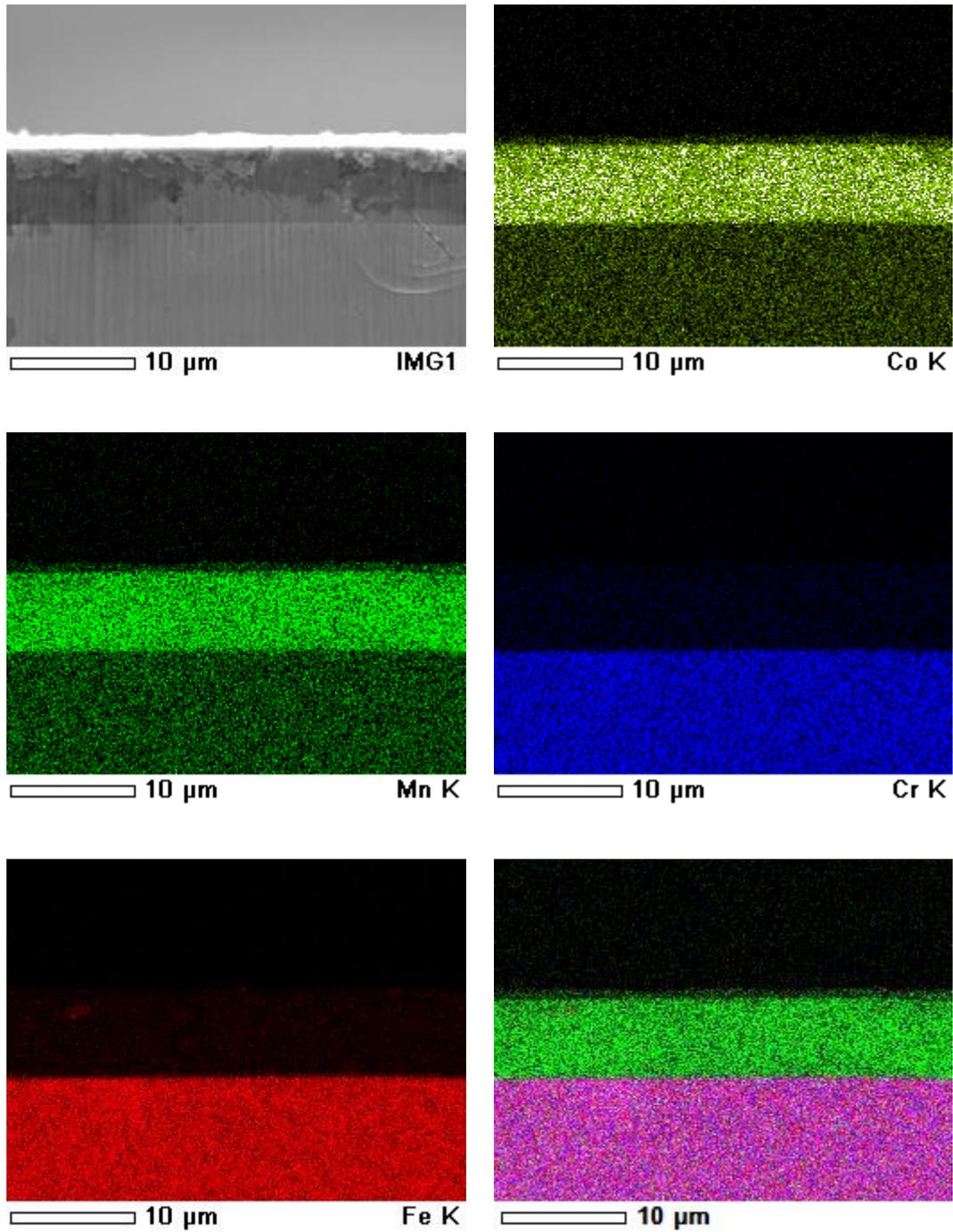


図 2.16 (a) スパッタ膜の熱処理前（成膜時）における断面 EDX
 右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

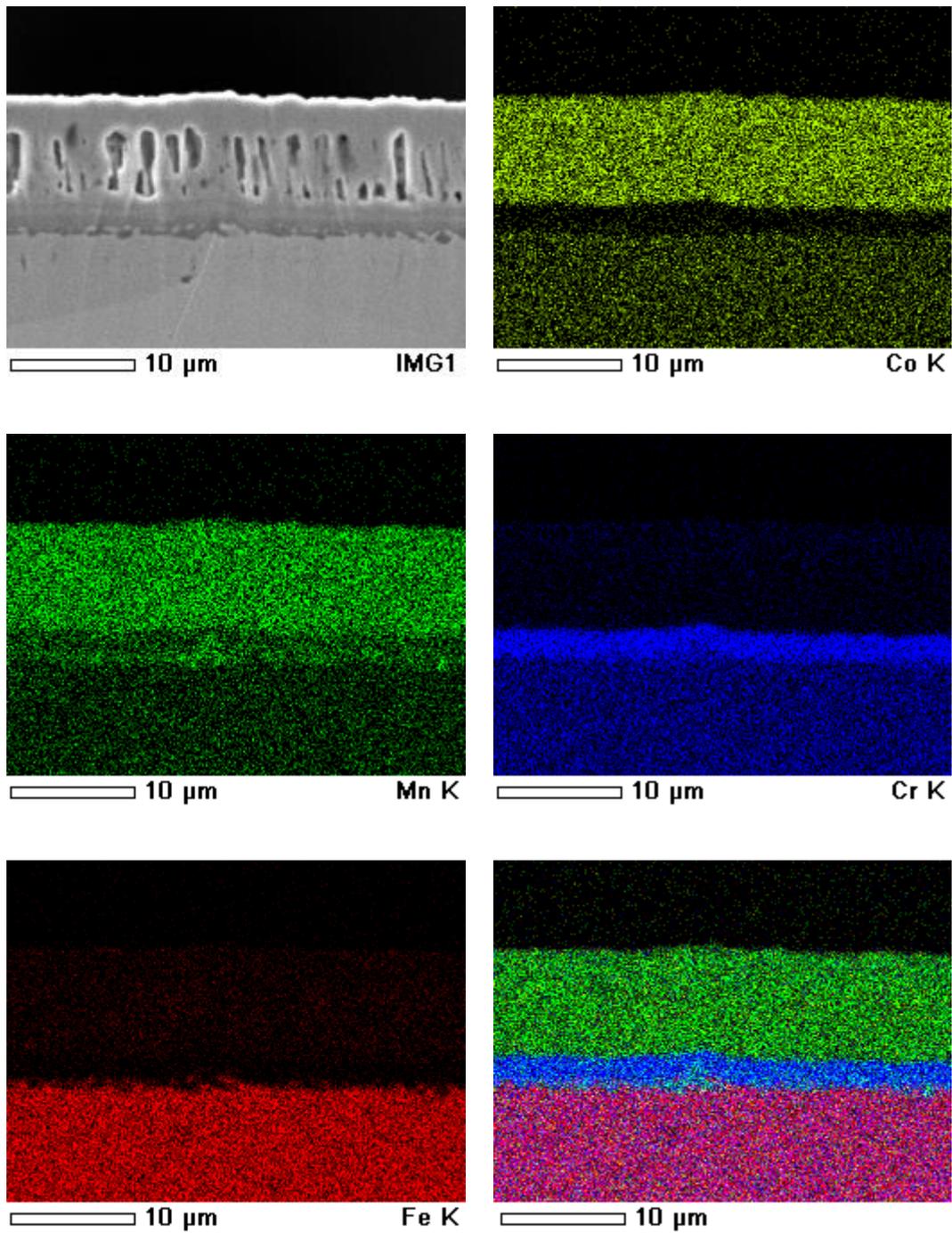


図 2.16 (b) スパッタ膜の 800°C、1000 h 熱処理後における断面 EDX
 右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

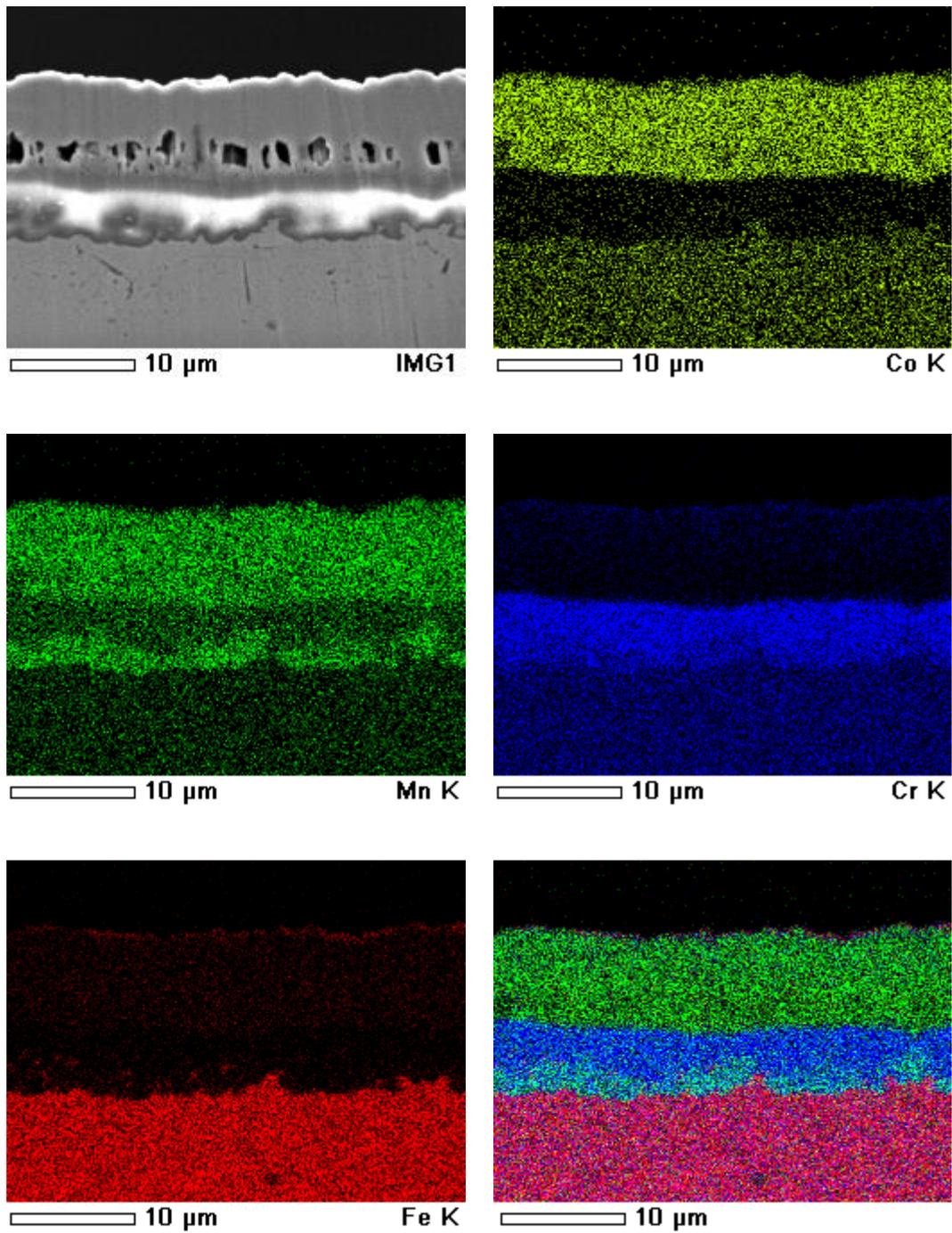


図 2.16 (c) スパッタ膜の 800°C、5000 h 熱処理後における断面 EDX
 右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

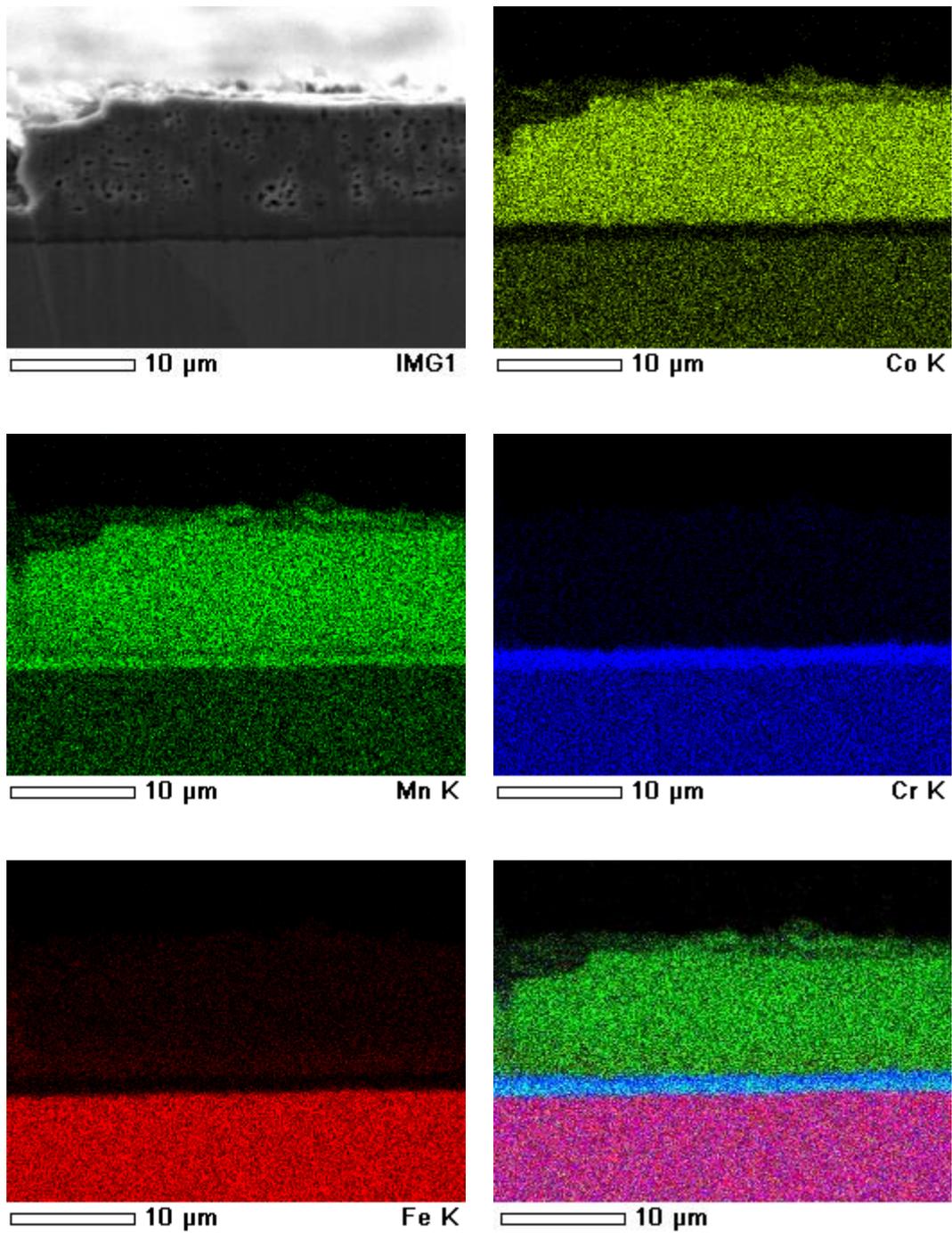


図 2.17 (a) スクリーン印刷膜の熱処理前（成膜時）における断面 EDX
右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

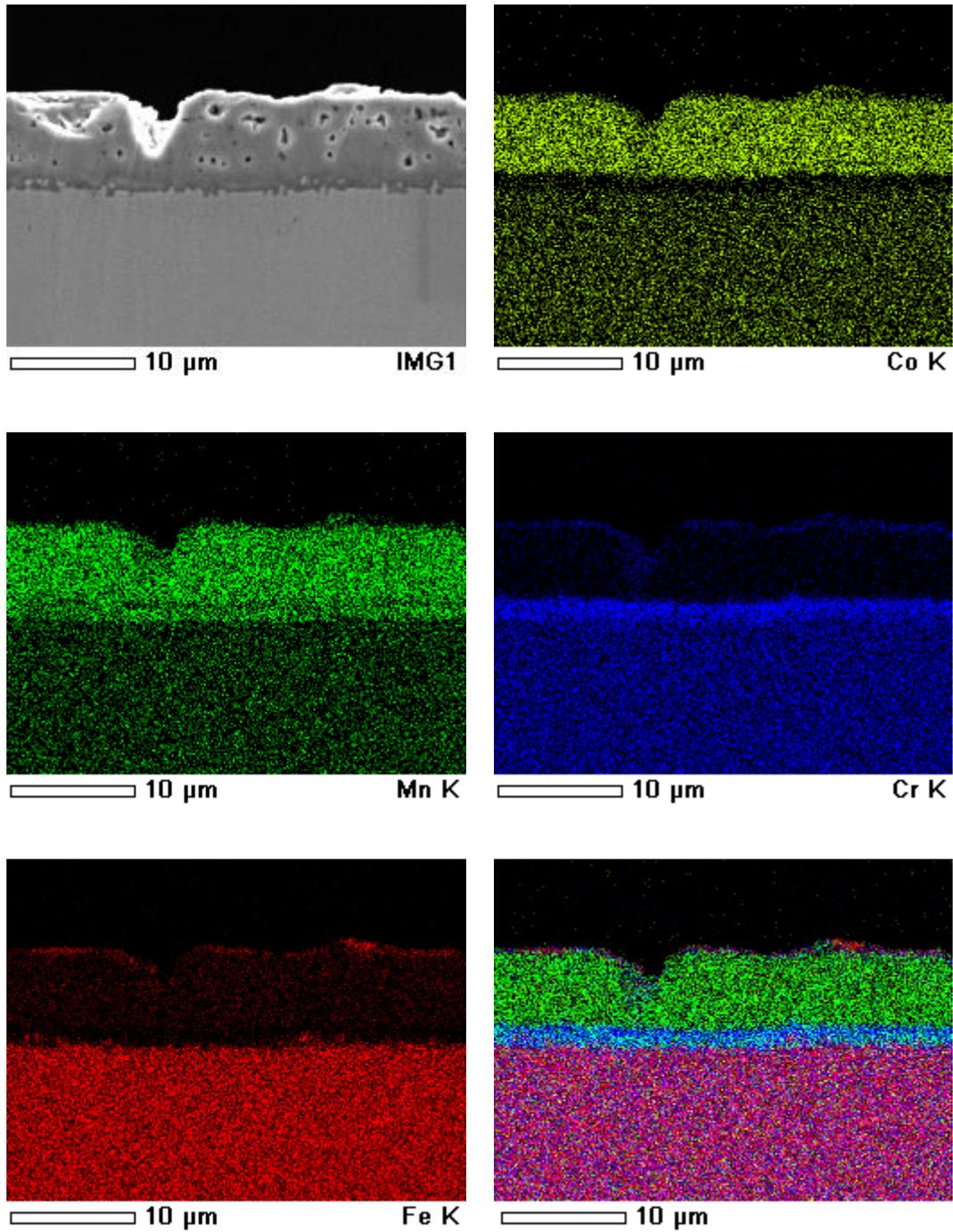


図 2.17 (b) スクリーン印刷膜の 800°C、1000 h 熱処理後における断面 EDX
右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

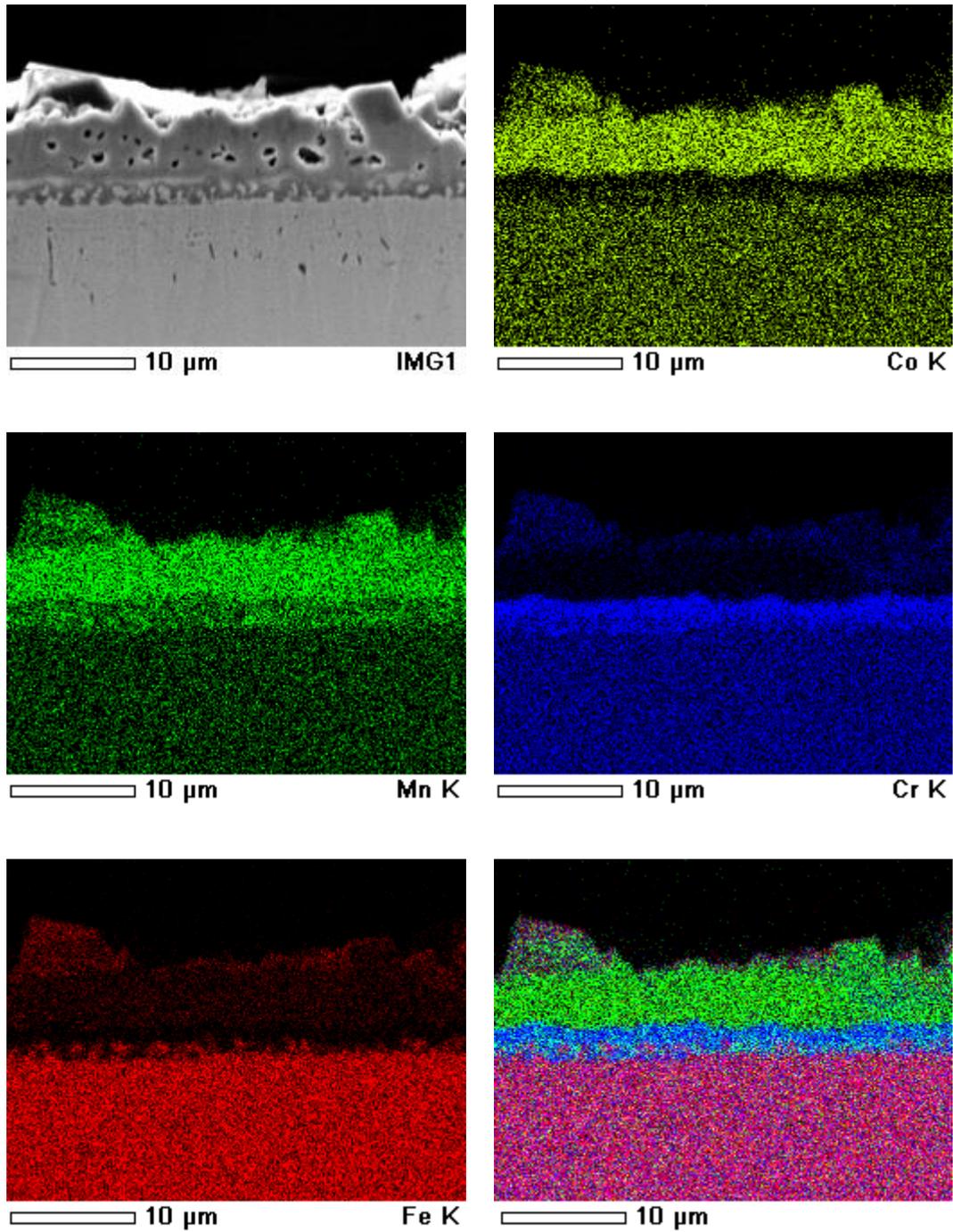


図 2.17 (c) スクリーン印刷膜の 800°C、5000 h 熱処理後における断面 EDX
右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

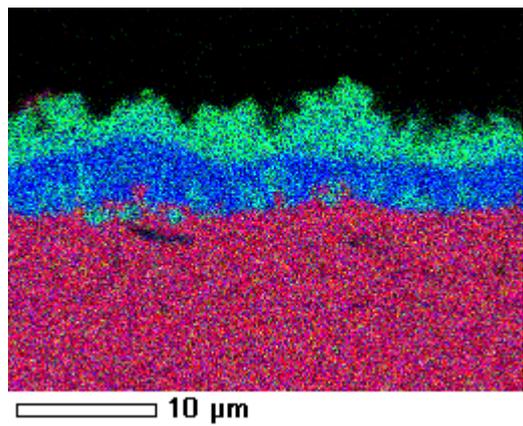
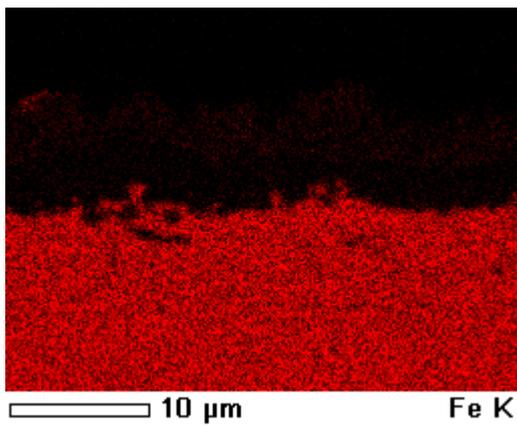
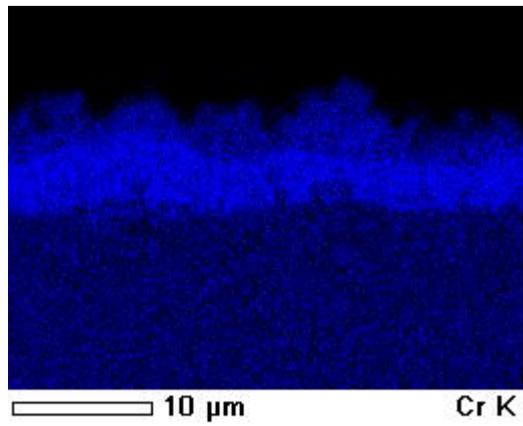
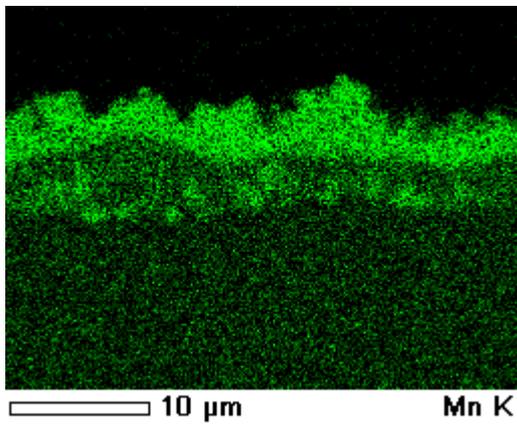
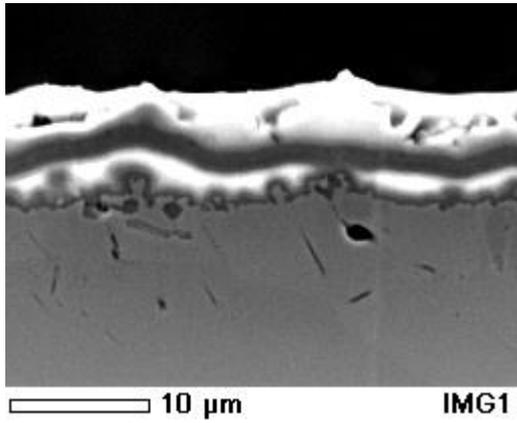


図 2.18 未コート試料の 800°C、5000 h 熱処理後における断面 EDX
右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

Cr₂O₃などの保護性酸化皮膜の厚さは、(1.9)式で示した放物線則に従う。(1.9)式の両辺を二乗し(2.5)式とすると、横軸を熱処理時間 t 、縦軸を酸化皮膜厚の二乗としてプロットすれば直線となり、その傾きから放物線速度定数（酸化皮膜速度定数） k を求めることができる。 k の単位は[cm²/s]であるため、2.3.2.1で求めた酸素の拡散係数と比較が可能である。

$$x^2 = k \cdot t \quad (2.5)$$

図 2.19 に、各熱処理時間において、断面 EDX から酸化皮膜厚を 10～20 点計測し、平均した値の二乗をプロットした。比較のため、未コートの ZMG232L も熱処理し、断面 EDX から同様に酸化皮膜厚を求め、併せてプロットした。一般に、800°Cにおける合金の Cr₂O₃皮膜成長の放物線速度定数は、合金の種類や熱処理方法にもよるが 3×10^{-13} g²/cm⁴s から 4×10^{-12} g²/cm⁴s の範囲に入るとされている[32]。上記の k とは単位が異なるが、以下の式で換算できる。

$$\left(\frac{m}{A}\right)^2 = k_g t = \left(\frac{\frac{3}{2}M_{O_2}}{M_{Cr_2O_3}} \rho_{Cr_2O_3}\right)^2 k_p t \quad (2.6)$$

ここで、 m は酸化増量 [g]、 A は試料の表面積 [cm²]、 k_g 、 k_p はそれぞれ酸化増量、皮膜厚に関する速度定数（それぞれ[g²/cm⁴s]、[cm²/s]）であり、 k_p は(2.5)式の k と一致する。 M_{O_2} 、 $M_{Cr_2O_3}$ はそれぞれ酸素、Cr₂O₃の分子量、 $\rho_{Cr_2O_3}$ はCr₂O₃の密度（5.21 g/cm³）である。したがって酸化皮膜がすべてCr₂O₃と仮定すると、 k_p は 4.8×10^{-14} cm²/s から 6.4×10^{-13} cm²/s となる。未コートの酸化皮膜の成長速度 k は 3.3×10^{-14} cm²/s であった。このオーダーは上記範囲に入り、その中でも k_p が小さいことから、ZMG232Lは耐酸化性に優れた合金と考えられる。また、 k の値は他の文献値とも一致している[29,30]。

スパッタ、スクリーン印刷における皮膜成長速度定数はそれぞれ 1.1×10^{-14} cm²/s、 1.7×10^{-15} cm²/s であった。スパッタでは未コートの 1/3 に、スクリーン印刷では一桁以上低下したことから、コーティングをすることによる皮膜成長抑制効果は確認された。ただし、コーティングの成膜方法により酸化皮膜抑制効果に差が見られたので、その理由について次節で考察する。

本コーティングを実際のスタックに適用した場合、どの程度の電圧低下抑制が得られるかを、面積抵抗 (Area Specific Resistance : ASR) を求めることで比較した。燃料電池システムの稼働時間を 10 年とすると、未コートでは酸化皮膜厚が 32 μm となり、酸化皮膜がすべて Cr_2O_3 で構成されその導電率を 0.5 S/cm[33]とすると ASR が 58 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 増加するのに対し、スクリーン印刷では皮膜厚が 7 μm 、ASR は 13 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ の増加に留まることがわかった。電流密度を 0.3 A/cm^2 と仮定すると、それぞれ 17.3 mV/cell 、3.9 mV/cell に相当し、少なからず耐久性向上に貢献することができる。

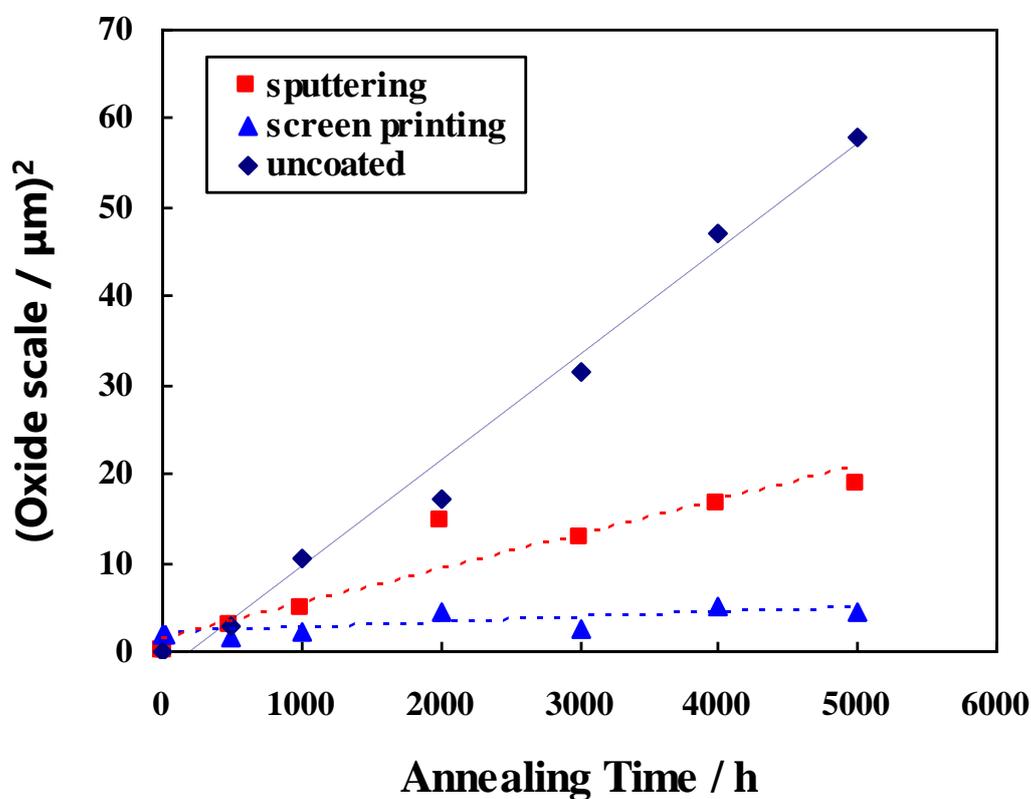


図 2.19 合金/コーティング膜界面の酸化皮膜厚の経時変化 (熱処理 800°C)

2.3.2.3 酸化皮膜成長抑制効果が異なる理由

皮膜の成長速度がコーティング方法によって異なる理由を、酸化皮膜の組成と Mn-Co スピネル中の酸素拡散の観点から考察した。図 2.20 に 800°C で 5000 h 熱処理した試料の酸化皮膜の TEM 観察および電子線回折像を示す。左図がスパッタ膜、右図がスクリーン印刷膜である。いずれも合金界面付近の像であり、Mn-Co スピネル膜は含まれていない。スパッタ膜では合金と皮膜の界面が明確でないが、スクリーン印刷膜では界面が明確であり初期の界面位置が維持されている。また、皮膜の粒径にも違いが見られ、スパッタ膜では粒子が粗大化している。合金上部の酸化膜の組成を確認するため、電子線回折により結晶構造を同定した。その結果、スパッタ、スクリーン印刷による試料ともに、合金/MnCo₂O₄ 層界面に MnCr₂O₄ 層 (PDF#75-1614)、Cr₂O₃ 層 (PDF#38-1479) が生成していることが明らかとなった (スピネルコーティングをせずに ZMG232L を熱処理した場合は合金/Cr₂O₃/MnCr₂O₄ の層順となる。この現象については 2.3.3.3 で考察する)。したがって、酸化皮膜の成長速度の違いは組成の違いではないことがわかった。

そこで、各スピネル層の酸素拡散を同位体酸素により確認した。試料を大気中 750°C で 500 h 熱処理後、同位体交換を行った。図 2.21 にスピネル層への ¹⁸O 拡散を SIMS でマッピングした結果を示す。併せて Cr の測定結果も示している。スパッタでは合金界面まで ¹⁸O が拡散していたのに対し、スクリーン印刷ではスピネル膜中央で ¹⁸O の拡散がブロックされていることがわかった。以上から、スピネルの成膜状態の違い (緻密層の有無) により酸素拡散の速度に差がみられ、これらが結果的に皮膜の成長速度や界面の粒径の違いをもたらしていると考えられる。スパッタ膜の酸化皮膜が合金内部に浸食するように形成されているのは、酸素の内方拡散、Cr の外方拡散の速度が O²⁻ > Cr³⁺ であり、逆にスクリーン印刷膜で合金界面が平坦に維持されているのは、拡散速度が O²⁻ < Cr³⁺ となっているためであろう。

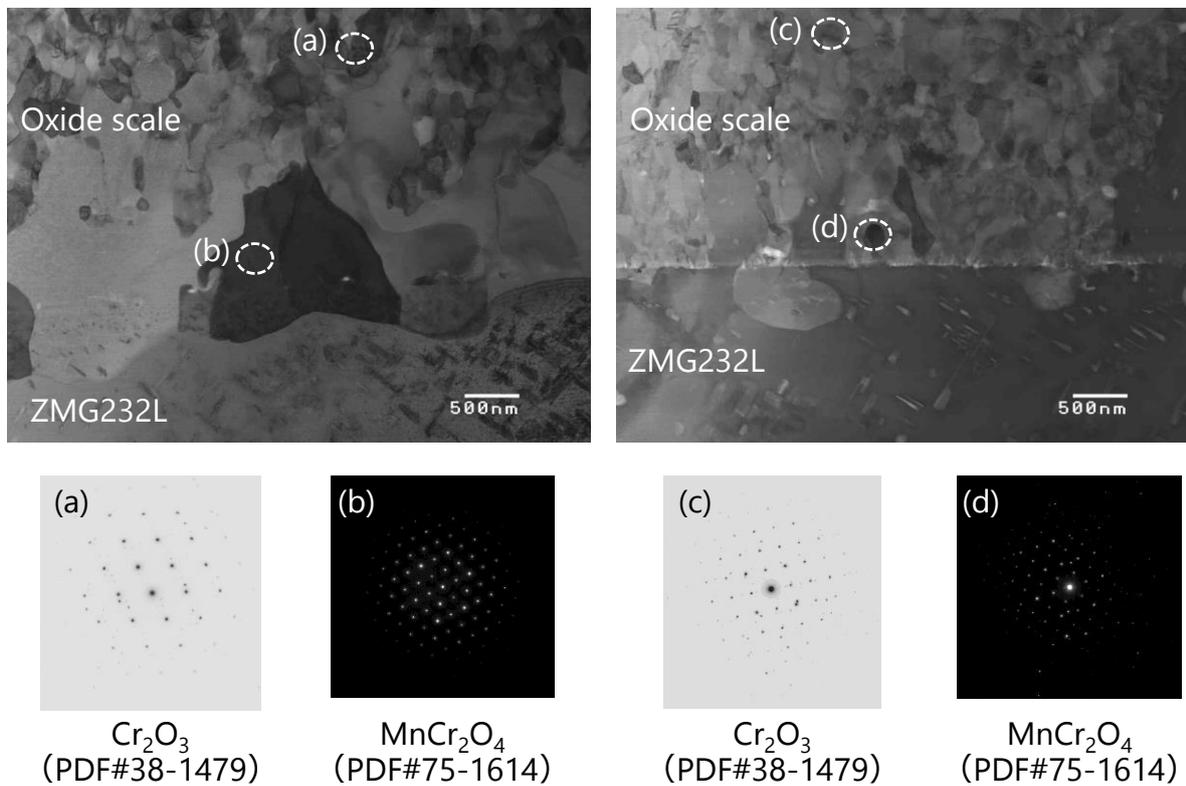


図 2.20 空气中 800°C 5000 h 熱処理後の Mn-Co コーティング合金の断面 TEM 像および電子線回折 (左:スパッタ、右:スクリーン印刷)

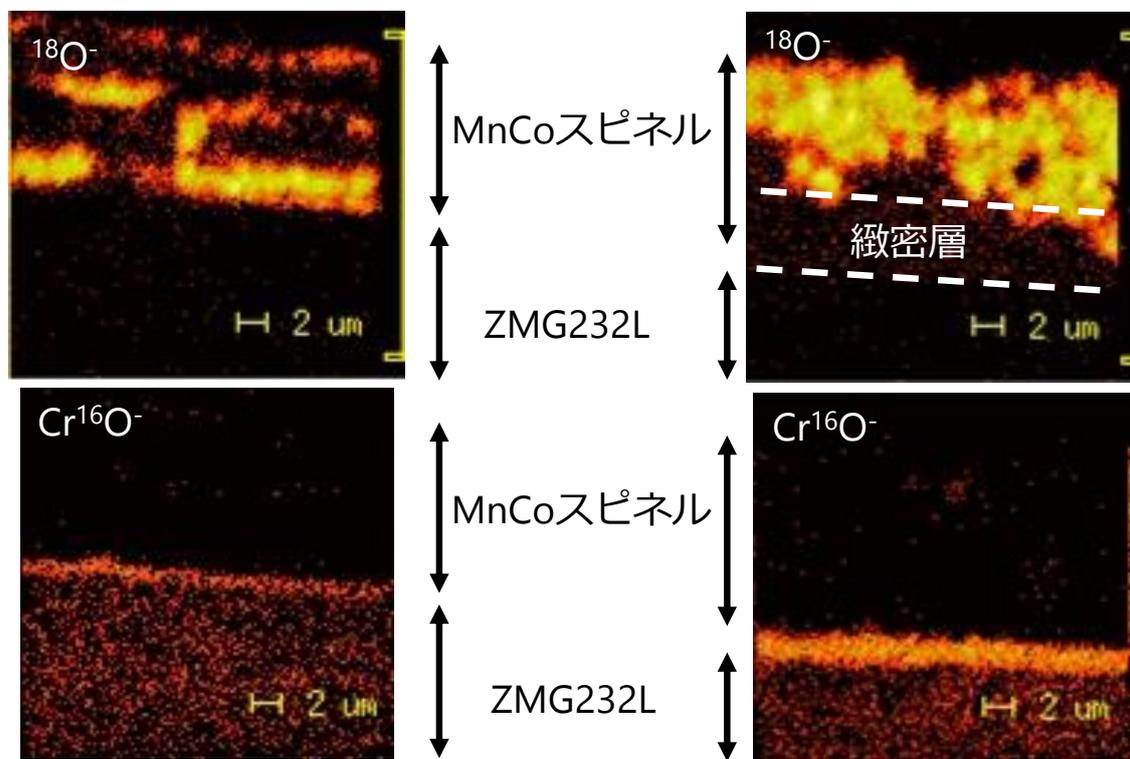


図 2.21 空气中 750°C 750 h 熱処理後の Mn-Co コーティング合金の断面 SIMS 像
 (左：スパッタ、右：スクリーン印刷)

2.3.2.4 スピネルの成膜状態が異なる理由

これまでの検討で、スパッタ膜とスクリーン印刷膜における酸化皮膜成長速度の違いは、酸化皮膜組成の違いではなく、Mn-Co スピネルの成膜状態の違いであることを明らかにした。両者の成膜状態の違いは、コーティング方法、還元処理の有無、Li 添加の有無なので、表 2.2 に示すように追加試料を作製し、800°C で 3000 h 熱処理を行った（熱処理時間は 5000 h でなくとも皮膜厚を比較するには 3000 h で十分である）。①はスパッタ、②はスクリーン印刷で還元も Li 添加も取り入れた試料で、既出である。③はスパッタで成膜し、還元処理を入れた試料、④はスクリーン印刷により還元のみで成膜した試料で、これらが追加した試料である。

図 2.22 に各試料の熱処理後の断面 SEM-EDX を示す。スパッタでも還元処理まで取り入れると（③）、垂直方向のポアが減少した。スクリーン印刷で Li 添加をせずとも（④）良好なコーティング膜が形成され、これは既往の研究[10-12]に相当する膜であると考えられる。ただし表面には Mn-Co スピネルに Cr、Fe が固溶した結晶が析出している。また③、④とも、合金/コーティング界面の酸化皮膜厚に大きな差はないことがわかった。皮膜厚の平均値の二乗を時間に対してプロットすると、酸化皮膜成長速度定数は、

未コート	: $3.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$
①スパッタ	: $1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$
②印刷 (Li あり)	: $1.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$
③スパッタ還元	: $3.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$
④印刷 (Li なし)	: $3.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$

であった（図 2.23）。このように、Mn-Co スピネルの成膜状態にはコーティング方法ではなく、還元処理と Li が影響を与えることがわかった。還元することで Mn-Co スピネルが緻密になり[10-12]、さらに焼結助剤の Li を添加することで、酸化皮膜成長がより抑制される。

Li の添加効果のメカニズムについては明らかでないが、粒界の減少が寄与した可能性がある。図 2.24 は、空气中 750°C 750 h 熱処理後のスクリーン印刷膜の断面 SIMS 像の中から、 ${}^7\text{Li}^+$ を抜粋したものであるが、Li はコーティング膜全域に、均一に分布していることがわかっている。焼結の際、Mn-Co スピネル粒子間で Li もしくは Li が Mn-Co スピネルの一部とともに熔融し、セラミックス粒子間に液相を生じさせる。その液相がセラミックス粒子と固着し、隙間を埋めることで緻密化すると考えられるが、Li がないと還元された Co を主とした焼結のみになり、粒子間に隙間が残りやすくなるため酸素の粒界拡散が起こりやすくなる一方、Li を添加すると Li が隙間を埋め、粒界が減少したことで皮膜成長に差が表れたと考えられる。

燃料電池システムの稼働時間を 10 年とすると、従来技術である④印刷 (Li なし) では酸化皮膜厚が 10 μm となり、ASR が 18 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 増加する。②印刷 (Li あり) で

は既出のとおり皮膜厚が 13 μm 、ASR は 13 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ の増加なので、電流密度を 0.3 A/cm^2 と仮定すると、従来技術に対して 1.4 mV/cell の劣化抑制に貢献することができる。

表 2.2 追加作製試料一覧（①、②は既出、③、④が追加）

	コーティング方法	還元	Li 添加
①（既出）	スパッタ		
②（既出）	スクリーン印刷	有	有
③（追加）	スパッタ	有	
④（追加）	スクリーン印刷	有	

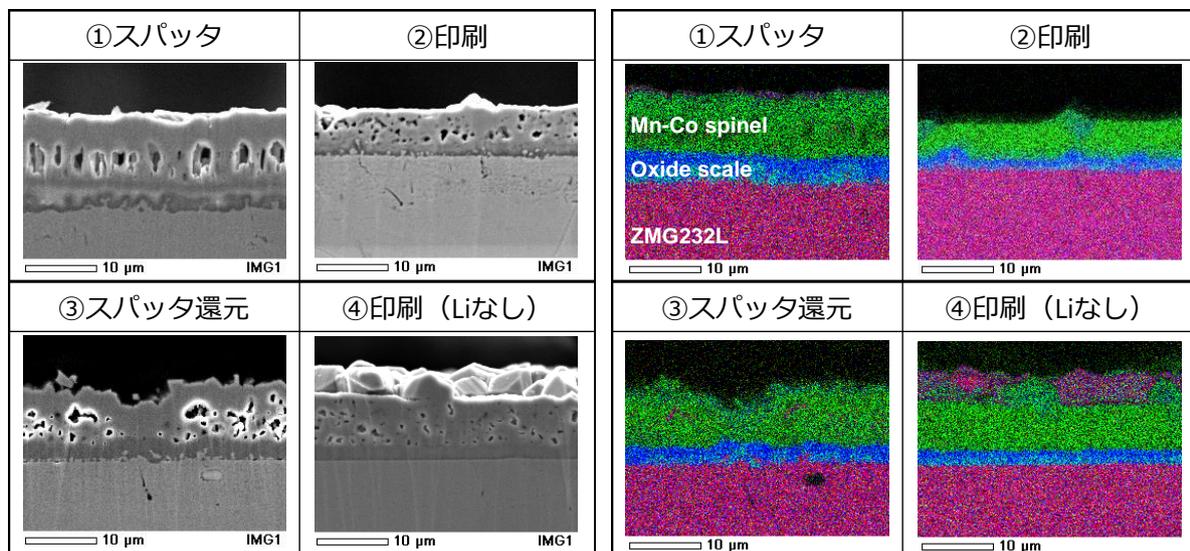


図 2.22 空气中 800°C 3000 h 熱処理後の Mn-Co コーティング合金の断面 SEM-EDX
（左：SEM、右：EDX）

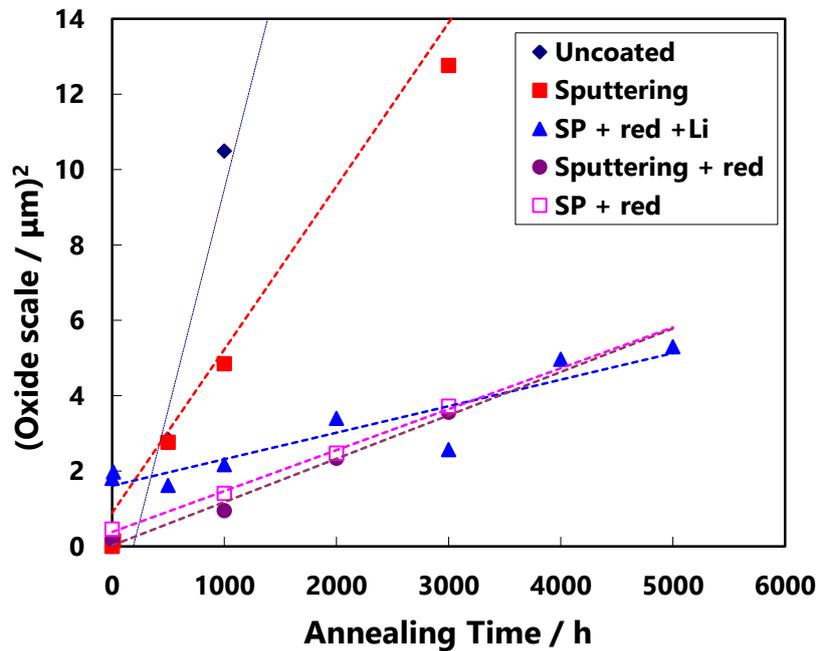


図 2.23 合金/コーティング膜界面の酸化皮膜厚の経時変化（熱処理 800°C）
 酸化皮膜成長速度定数は未コート： $3.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、スパッタ： $1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$
 印刷（Li あり）： $1.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、スパッタ還元： $3.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$
 印刷（Li なし）： $3.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$

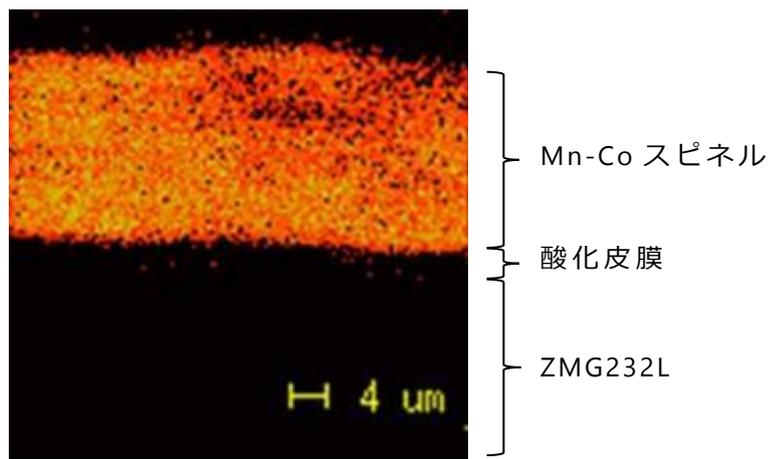


図 2.24 空气中 750°C 750 h 熱処理後のスクリーン印刷膜の断面 SIMS 像 ($^7\text{Li}^+$)

2.3.3 Cr 蒸発

2.3.3.1 コーティングによる Cr 蒸発抑制効果

コーティングによる酸化皮膜抑制効果を確認したので、次に Cr 蒸発抑制の検証を行った。スクリーン印刷膜と未コート試料を、大気中 900°C 24 h 熱処理し、試料上方に 0.6 mm の隙間を開けて設置した MgO 板により Cr 蒸発の有無を確認した。Cr は MgO と容易に反応し、 MgCr_2O_4 を生成するため蒸発の検知が可能である。その結果、図 2.25 に示す通り、未コートでは MgO 表面にまばらに Cr がトラップされていた。一方、スクリーン印刷膜からは Cr 蒸発は確認できなかった。図 2.26 に、MgO 板表面の XRD 測定結果を示す。図の右上には、熱処理後の MgO 板表面の写真も併せて示した。未コートの MgO 表面は黄土色に変色し、XRD から MgCr_2O_4 (PDF#10-0351) が生成していることを確認したが、スクリーン印刷では MgO 表面に変色は見られず、XRD では MgO (PDF#89-4248) のみしか確認できなかった。このことから、コーティングにより Cr 蒸発が抑制されていることがわかった。

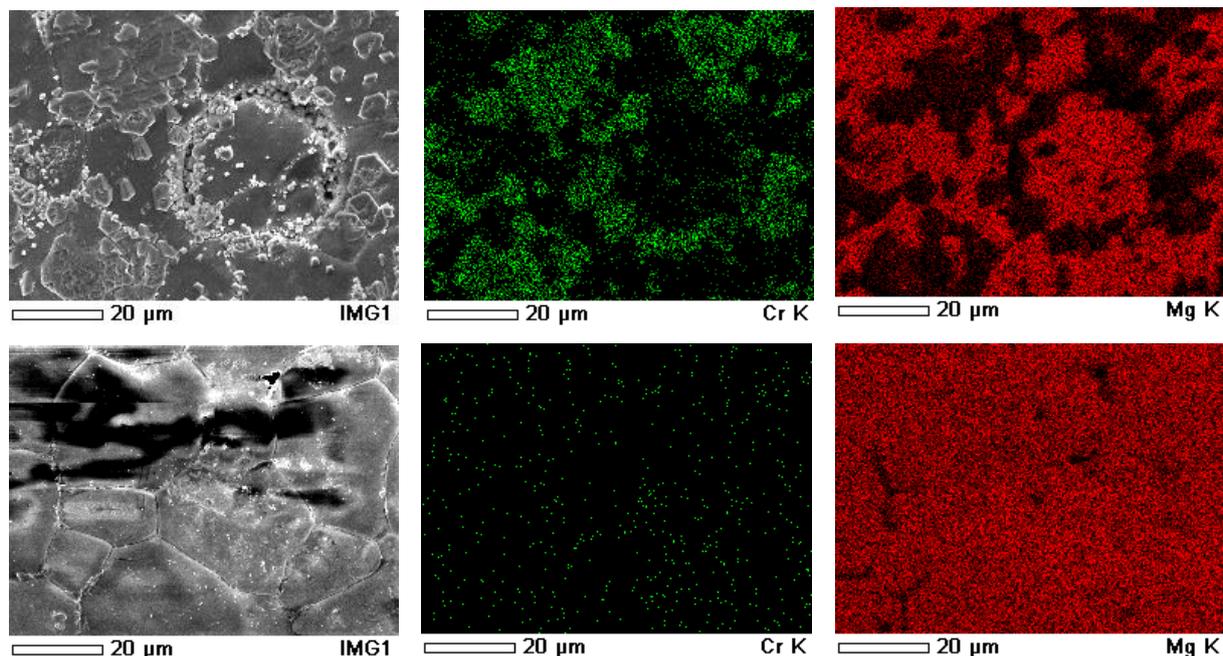


図 2.25 大気中 900°C 24 h 熱処理後の MgO 板の表面 SEM-EDX
(上：未コート、下：スクリーン印刷)

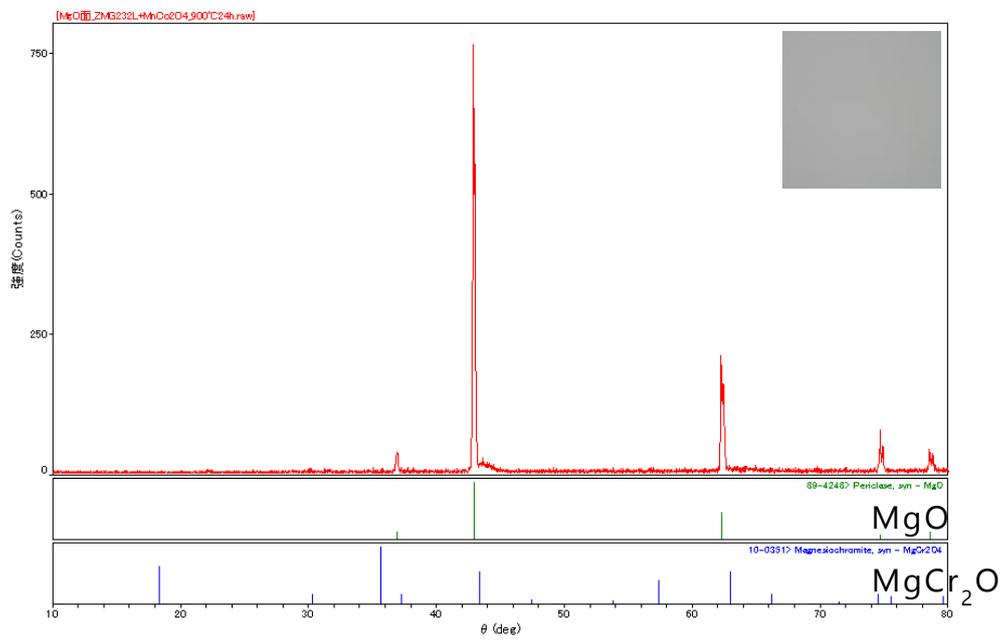
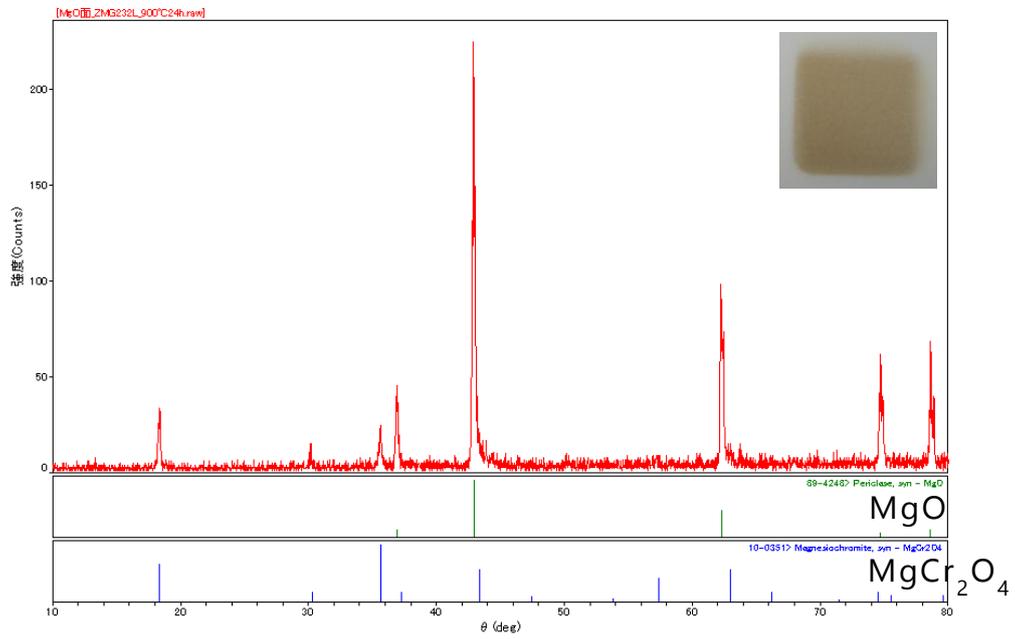


図 2.26 大気中 900°C 24 h 熱処理後の MgO 板表面の XRD
(上 : 未コート、右 : スクリーン印刷)

2.3.3.2 Cr 蒸気圧の検討

コーティングにより Cr の外方拡散は抑制されているものの、熱処理したコーティング試料の断面を EDX 分析すると（例えば図 2.17(b)、(c)）、スピネル表面に Cr 拡散が簡易定量で数 atom% 確認される。それにもかかわらず、上記 Cr 蒸発試験で蒸発が見られなかったことから、その理由について考察した。Cr は(1.10)式で示した反応により、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ として蒸発することが知られている。その蒸気圧は(1.10)式の平衡定数 K_{eq} を用いると(2.7)式を満たすことから、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 分圧は(2.8)式で表すことができ、 Cr_2O_3 活量 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ の 1/2 乗に比例することがわかる。



$$K_{eq} = \frac{P_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^2}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} P_{\text{O}_2}^{3/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r1}}{RT}\right) \quad (2.7)$$

$$P_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = \left(a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}\right)^{1/2} P_{\text{O}_2}^{3/4} P_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{r1}}{2RT}\right) \quad (2.8)$$

ここで、 P_{O_2} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ酸素、水の分圧、 ΔG_{r1} は(1.10)式の反応ギブズエネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。一般的なフェライト系ステンレスの最表面は Cr_2O_3 で構成されており、Cr 活量は 1 である。ZMG232L のような Mn を含むフェライト系ステンレスでは、 800°C 程度で最表面に MnCr_2O_4 が形成され、Cr 蒸気圧が低減する。 MnCr_2O_4 の Cr_2O_3 活量は、次式において



MnO と MnCr_2O_4 が平衡であると仮定し、 ΔG_{r2} をその反応ギブズエネルギーとすると、

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \exp\left(\frac{\Delta G_{r2}}{RT}\right) \quad (2.10)$$

と表すことができる。1100 K で ΔG_{r2} は -51.0 kJ/mol であるので[34]、 Cr_2O_3 活量は 3.8×10^{-3} となり、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 分圧は Cr_2O_3 と比較し 1.5 桁程度低下する。ただし、この値は Cr 蒸発を抑制するには十分低い値ではなく、コーティングがなければ図 2.25、図 2.26 の未コート試料のように Cr 蒸発が観測される。理想的に Mn-Co スピ

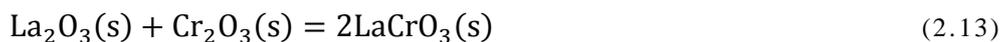
ネルのみがコーティング表面にあれば Cr が蒸発することはないが、実際は上述の通り Cr がスピネル膜を拡散し表面に到達するので、Cr が蒸発する可能性はある。ただし、 MnCo_2O_4 の B サイトに Cr が固溶し、 $\text{Mn}(\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ が生成しているとする [35]、過剰自由エネルギー次第では Cr_2O_3 活量が低下する。ここで固溶体の自由エネルギー G は以下の式で表される。

$$G = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \Omega_{AB} \quad (2.11)$$

G_A 、 G_B はそれぞれ酸化物 A、B の自由エネルギー、 x_A 、 x_B はそれぞれモル分率である ($x_A + x_B = 1$)。 Ω_{AB} は相互作用パラメータと呼ばれ、ブラッグ・ウィリアムス近似、つまり最近接原子間の相互作用のみを考慮し、第 2 近接以上の原子間の相互作用を無視する近似から導出されるパラメータである。 Ω_{AB} が負であれば A と B は引き合うことで固溶体は安定化し、正であれば反発し合い不安定化する。 Ω_{AB} がゼロのときは無秩序であり理想溶体とよばれる。過剰自由エネルギーは、固溶体を形成するために必要な自由エネルギーで、次式で表される。

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \Omega_{AB} \quad (2.12)$$

図 2.27 に、(2.12)式から求めた 1100 K における Cr 固溶による固溶量あたりの自由エネルギー変化を示す。 MnCo_2O_4 - MnCr_2O_4 固溶体の熱力学データがないため、相互作用パラメータをいくつか振って表示している。ここで、 Cr_2O_3 活量の基準として、中温 SOFC の温度域で Cr を蒸発しないことが確認されている LaCrO_3 を取り上げる。 LaCrO_3 の酸化物からの生成式



において、 La_2O_3 と LaCrO_3 の平衡を仮定すると、(2.13)式の 1100 K における反応ギブズエネルギーは -152 kJ/mol であるから [36]、 Cr_2O_3 活量は 7.0×10^{-8} となる。図 2.27 に点線は、 MnCo_2O_4 - MnCr_2O_4 固溶体の Cr_2O_3 活量が LaCrO_3 のそれと同等になる自由エネルギーレベルを示している。その結果、 MnCo_2O_4 - MnCr_2O_4 固溶体の Ω_{AB} が -50 kJ/mol 程度であれば、 LaCrO_3 の Cr_2O_3 活量と同程度の Cr_2O_3 活量となることがわかった。したがって、Cr 蒸発の検証においてコーティング膜から Cr 蒸発が見られなかった原因は、 MnCo_2O_4 - MnCr_2O_4 固溶体が -50 kJ/mol 程度の相互作用パラメータを持ち、Mn-Co スピネルへの Cr の固溶により安定化したためであると考えられる。ただし、Cr の固溶量が増加すると、固溶により安定化する自由エネルギーが減少するため、可能な限り Cr の拡散（固溶）を抑制することが望ましい。

ここで、Li の Cr 蒸発に対する効果の有無を考察する。図 2.24 に示したとおり、Li はコーティング膜全面に分布しているので、コーティング膜中を Cr が外方拡散する過程で、Li と反応する可能性がある。熱力学的には Li_2O と Cr_2O_3 は容易に反応し、 LiCrO_2 を生成する。



熱力学計算ソフト HSC から、1100 K における (2.14) 式の反応ギブズエネルギーは -144 kJ/mol であるので、これまでと同様に Li_2O と LiCrO_2 の平衡を仮定すると Cr_2O_3 活量は 7.0×10^{-7} となる。 LaCrO_3 の Cr_2O_3 活量より一桁大きい、 MnCr_2O_4 の Cr_2O_3 活量より四桁小さいため、Li と Cr_2O_3 が反応することにより Cr 蒸発は抑制される傾向となり、Li 添加の効果も期待できることが示唆された。

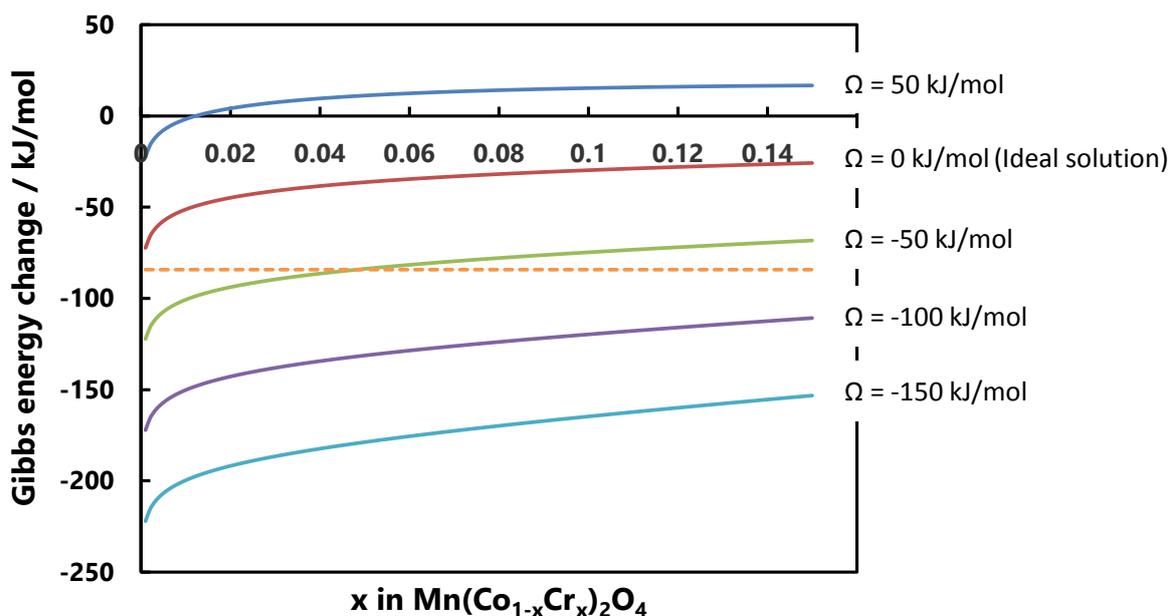


図 2.27 MnCo_2O_4 - MnCr_2O_4 固溶体における Cr 固溶による固溶量あたりの自由エネルギー変化 (1100 K、--- : Cr_2O_3 活量が LaCrO_3 と同等になるエネルギー)

2.3.3.3 Cr 蒸気圧低減の検討

Mn-Co スピネルへの Cr の拡散（固溶）を抑制する方法を検討した。まず、コーティング有無による酸化皮膜の違いに着目した。2.3.2.3 で言及したようにスピネルコーティングを行うと合金の酸化皮膜の層が逆転、つまり合金/MnCr₂O₄/Cr₂O₃ という層になる。一方、未コートであれば、ZMG232L のように 0.2 wt% 以上 Mn を含有するフェライト合金は合金/Cr₂O₃/MnCr₂O₄ の層順で酸化皮膜を形成する。酸化皮膜形成に関するメカニズムを図 2.28 で推定した。Mn-Co スピネルコーティングがない場合、熱処理前は合金最表面に薄い Cr₂O₃ 層が形成されているが、熱処理を行うと、Cr より酸素解離圧の低い Mn が Cr₂O₃ 層の内側で内部酸化を起こす。Cr₂O₃ 中の拡散速度が大きい Mn が外方拡散し、最終的に(2.9)式の反応により MnCr₂O₄ が生成する。



合金に Mn-Co スピネルがコーティングされていると、Mn が Cr₂O₃ 層の下で内部酸化されるが、最外層に高い濃度の Mn が存在するため、Cr₂O₃ 層中の Mn イオンの移動量が低下する。その結果、Cr₂O₃ 層下で Mn イオン濃度の上昇が起こり、(2.13)式の反応により MnCr₂O₄ が形成されると推察される。層の逆転について報告された例は少ないが、Sttot ら[37]は、Fe-28Cr-1Mn 鋼の 1000°C での酸化挙動を調査した中で、100 h 後には Cr₂O₃ の下に MnCr₂O₄ スピネルが存在すると報告している。しかし、1000 h でその MnCr₂O₄ スピネルは消失し、その原因は Cr₂O₃ 中の Mn の拡散が早くスケール/母相界面で Mn が欠乏するためと述べている。本研究とは熱処理温度は異なるものの、Mn-Co スピネルコーティングが相の逆転の原因と考えられる。

スピネル中への Cr の拡散を低減するためには、スピネルと隣接する酸化皮膜は Cr₂O₃ より MnCr₂O₄ の方が望ましい。Cr₂O₃ の活量を比較すると、1100 K でそれぞれ 1、3.8×10⁻³ となり、後者の方が Cr の拡散抑制には有利となる。上述したように、スピネルコーティングをするとスピネル層は Cr₂O₃ と接することになり、Cr の外方拡散が進みやすい。そこで考えられるのは、スピネルコーティング前に ZMG232L を予備酸化し[5,6]、あらかじめ最表面に MnCr₂O₄ を形成させておくことである。したがって 800°C 程度の熱履歴が数千時間レベルであれば、Mn-Co スピネルへの Cr の固溶は数 atom% であるので Cr が蒸発する可能性は低いが、燃料電池システムが稼働する 10 年レベルを想定すると、合金の予備酸化により Cr₂O₃ 活量の低い最表面を形成した上でコーティングをした方が、より Cr 蒸発抑制に効果的であると考えられる。

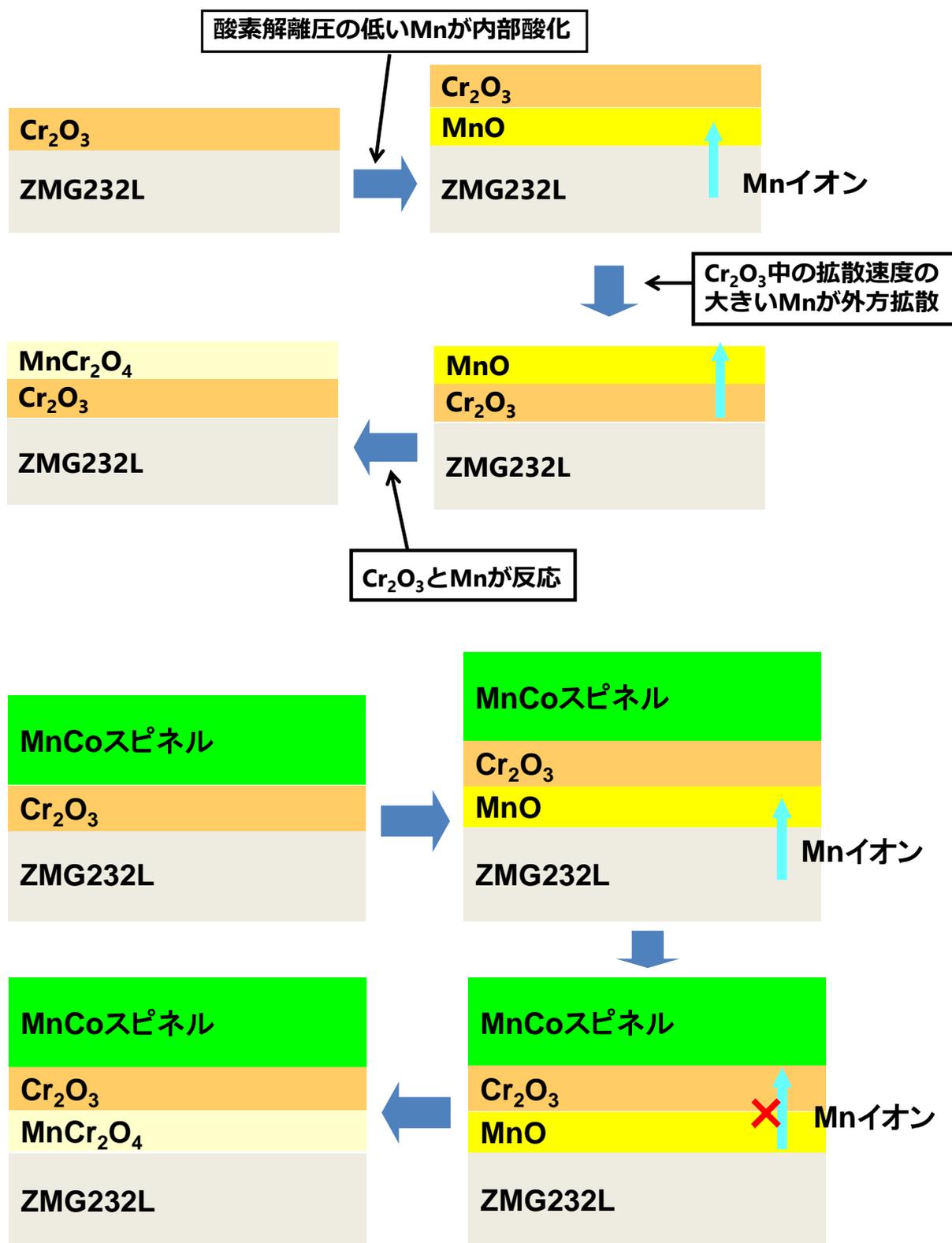


図 2.28 ZMG232L における酸化皮膜形成メカニズム
 (上 : Mn-Co スピネルコートなし、下 : Mn-Co スピネルコートあり)

2.3.4 燃料極側インターコネクトへのスピネルコーティングの適用

フェライト系ステンレス合金は還元雰囲気でも水蒸気が存在すると酸化を起こす。合金インターコネクトの燃料極側では、通常水蒸気改質反応後のガスが供給されるので、水蒸気分圧が高い。その状態に長時間さらされると、表面は水蒸気酸化し、酸化皮膜が成長する。そこで、これまで開発した Mn-Co スピネルコーティングを燃料極のインターコネクトにも施し、800°C、 $H_2/CO_2=0.4$ の還元雰囲気（平衡組成 $P_{H_2O} = 0.2 \text{ atm}$ 、 $P_{O_2} = 6.6 \times 10^{-20} \text{ atm}$ ）のガス中で、5000 h 熱処理を行った。コーティング方法はスクリーン印刷で、比較のため未コートの ZMG232L も同条件で処理した。

スクリーン印刷の試料を 1000 h、5000 h 熱処理した後の断面 SEM-EDX を図 2.29(a)、(b)に示す。MnCo₂O₄ は燃料ガス雰囲気中の酸素分圧で還元されると、Co と MnO に分解される。EDX 観察から、Co と MnO はそれぞれ分離して存在し、処理時間の経過とともに Co が粗大化していることがわかった。そのような状態ではあるが、試験後取り出してコーティング膜の状態を確認すると緻密化したままであった。酸化皮膜の構成は、大気中の酸化と異なり、Cr₂O₃ と MnCr₂O₄ の二層ではなく MnCr 酸化物の一層となっていた。図 2.29(c)は、未コート ZMG232L を 3000 h 熱処理した際の断面 SEM-EDX であるが、酸化皮膜の構造は空気中における熱処理と同様、合金側から Cr₂O₃/MnCr₂O₄ となっている。燃料極雰囲気では酸素分圧が低いため、金属イオンがイオン化しても電子を受け取る酸素が少なく、金属イオンも外方拡散しにくい。したがって、大気中とは異なるメカニズムで合金が酸化されている。未コートでは酸化皮膜の最表面において、水蒸気が金属イオンと反応し、水素の一部がプロトンとして酸化皮膜中に溶解する。詳細なメカニズムについては明らかではないものの、そのプロトンが酸化皮膜形成機構に影響を与えていることはわかっている[38]。一方、コーティング膜があると、上記のように酸化皮膜がプロトンの影響を受けにくいため、金属イオンが外方拡散せず Mn も Cr も合金/コーティング界面付近で反応し、MnCr 酸化物のみが生成していると考えられる。

図 2.30 に酸化皮膜厚の時間依存性を、大気中の ZMG232L の酸化皮膜厚とともにプロットした。未コートでは、過去の文献による報告のとおり酸化皮膜成長が著しく[39]、空気中と同等の酸化皮膜成長が見られたが、スピネルコーティングをすることによって、皮膜成長を完全に抑制できることがわかった。酸化皮膜成長速度定数は未コート（空気中）で $3.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、未コート（還元雰囲気）で $3.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、スクリーン印刷（Li あり）ではほぼゼロであった。

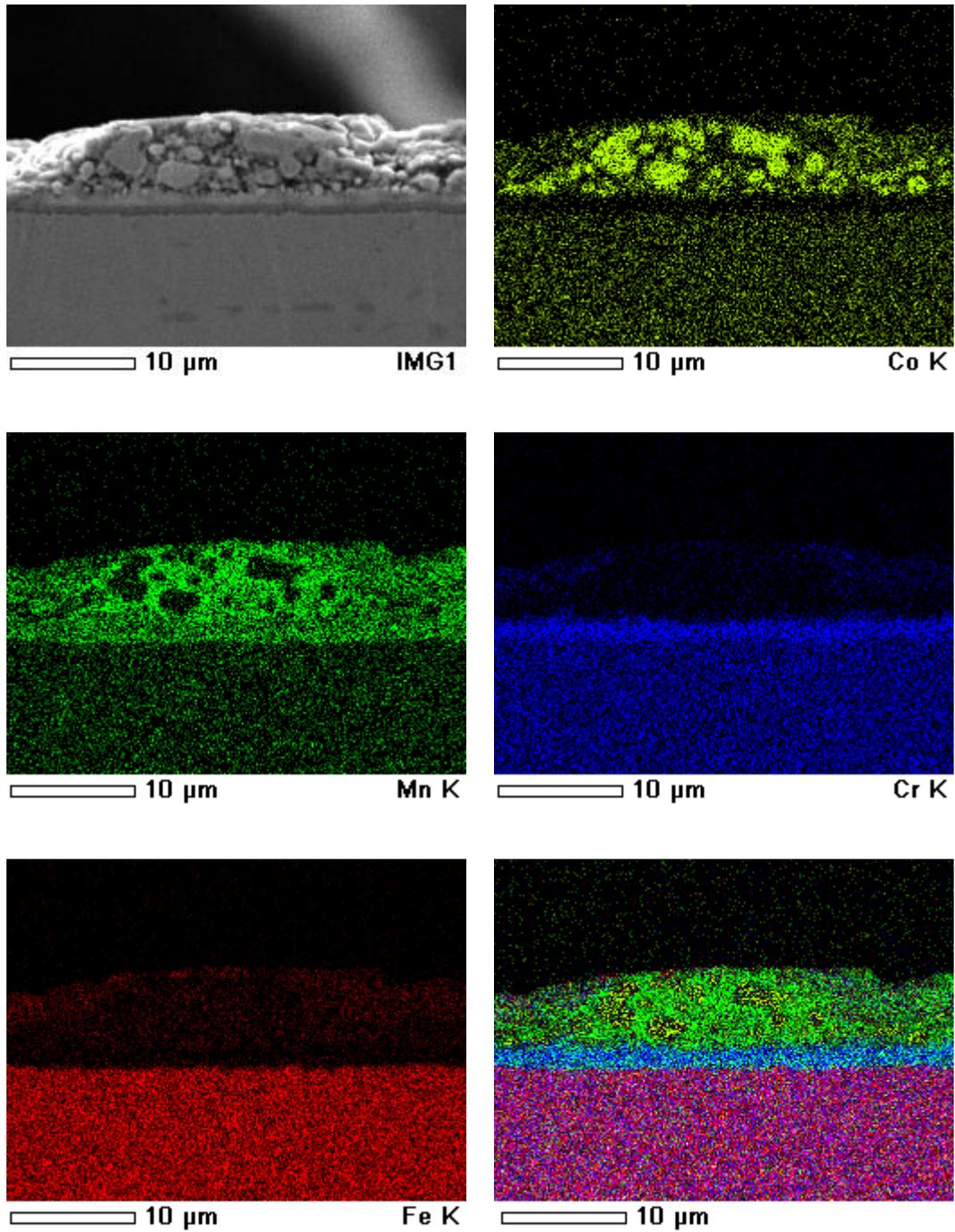


図 2.29(a) スクリーン印刷膜の H_2/CO_2 雰囲気、
 800°C 1000 h 熱処理後における断面 EDX
 右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

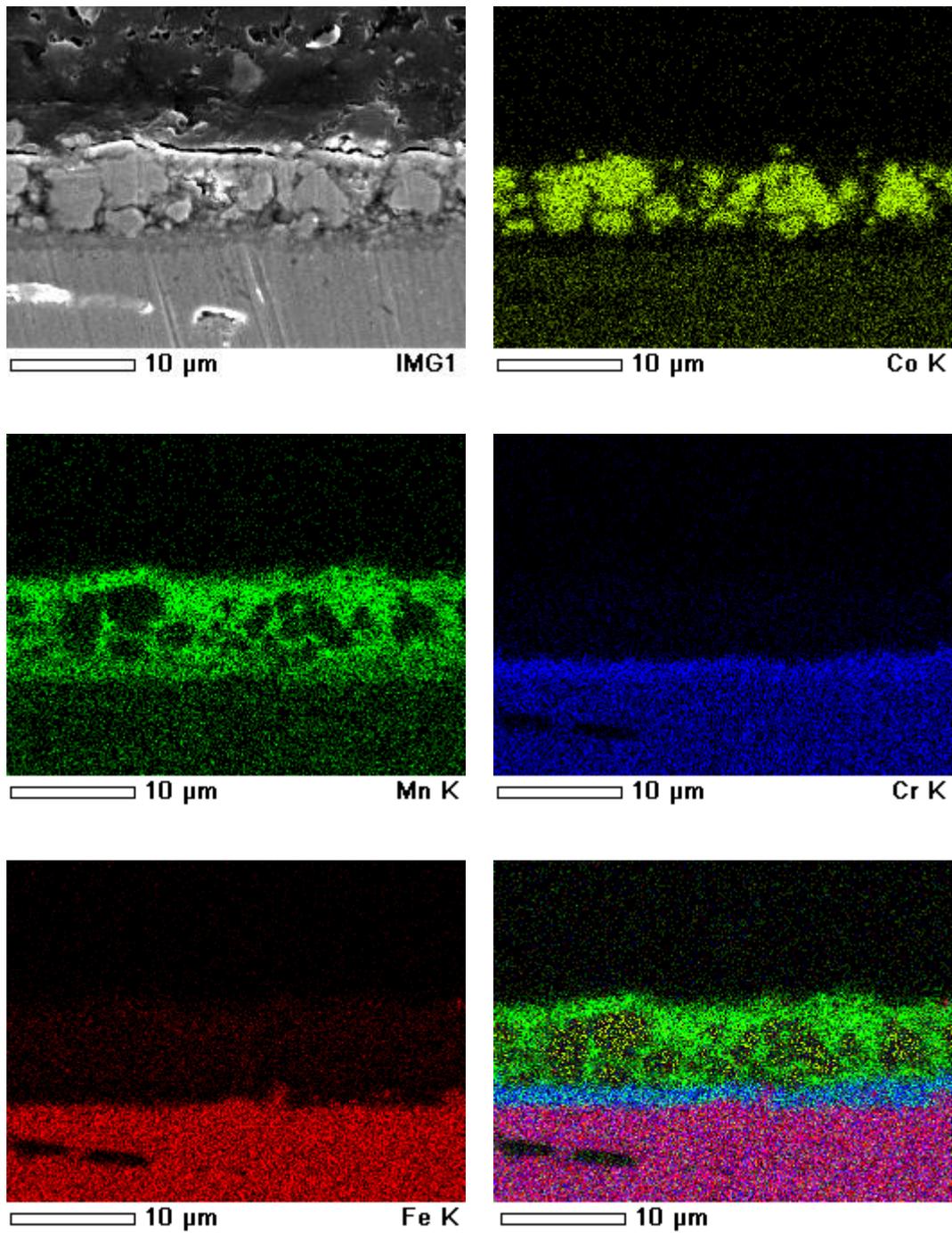


図 2.29(b) スクリーン印刷膜の H_2/CO_2 雰囲気、
 800°C 5000 h 熱処理後における断面 EDX
 右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

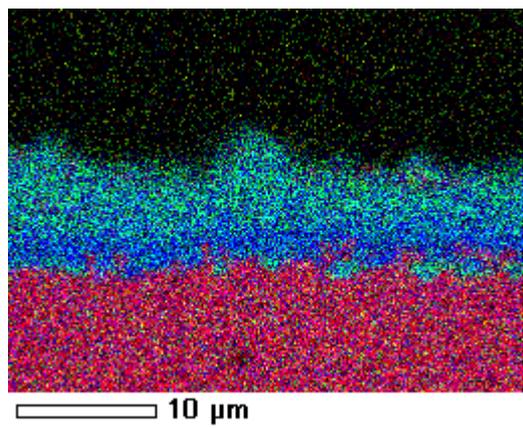
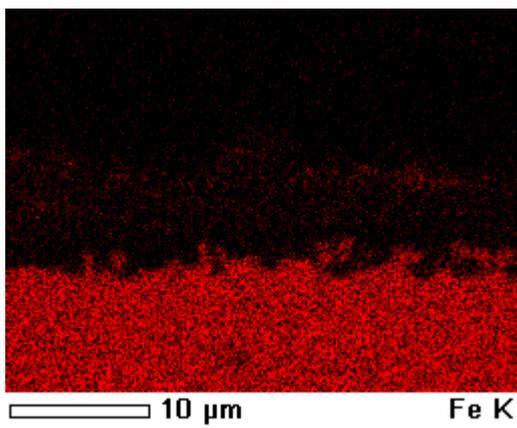
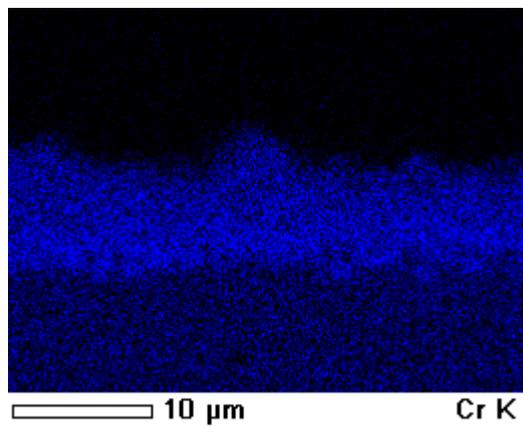
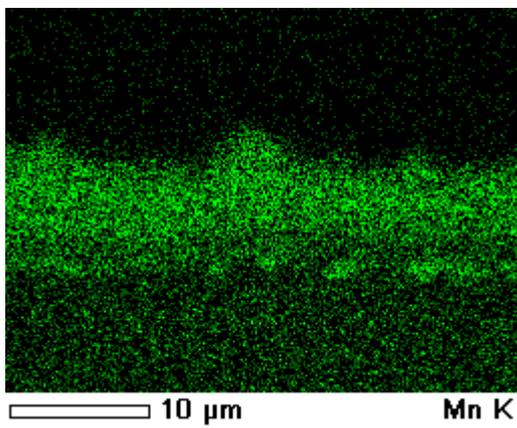
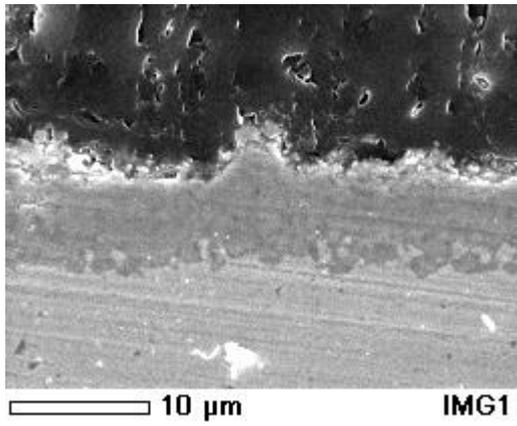


図 2.29(c) 未コート ZMG232L の H₂/CO₂ 雰囲気、
800°C 3000 h 熱処理後における断面 EDX
右下図は Mn、Cr、Fe の重複表示

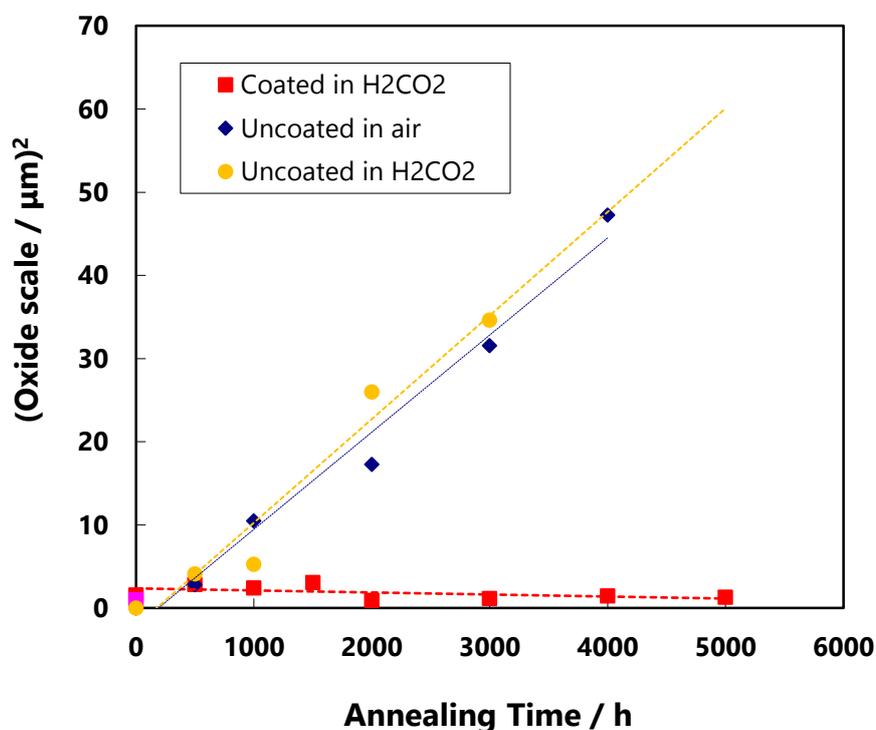


図 2.30 H₂/CO₂ 雰囲気中 800°C におけるスクリーン印刷試料と未コート試料の酸化皮膜厚の経時変化

酸化皮膜成長速度定数は未コート（空气中）： $3.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、
未コート（還元雰囲気）： $3.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、印刷（Li あり）：ほぼゼロ

ここで Mn-Co スピネルが燃料ガス雰囲気では Co と MnO に分解されることはわかったが、スピネルの組成が酸素分圧によりどのように変化するかは熱力学データもなく明らかではない。実際に Mn-Co スピネルコーティングを燃料ガス雰囲気で適用するにあたり、Mn-Co スピネルの酸素分圧依存性も把握しておく。MnCo₂O₄ 粉末を $P_{\text{O}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$ から 10^{-18} atm の間で設定した雰囲気で 800°C 20 h 熱処理し、XRD で結晶構造を同定した。 $P_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$ 以上の雰囲気は O₂ を N₂ で希釈することで、 $P_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ atm}$ 以下の雰囲気は CO/CO₂ の平衡で実現した。その結果を図 2.31 に示す。 $P_{\text{O}_2} = 10^{-4} \text{ atm}$ 以上では MnCo₂O₄ の構造（PDF#23-1237）を維持するが、 $P_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$

となると、 MnCo_2O_4 が一分解し CoO (PDF#48-1719) も観察された。 $P_{\text{O}_2} = 10^{-15}$ atm $\sim 10^{-16}$ atm では、PDF のデータベースでは同定できない回折パターンが現れた。結晶構造は CoO に近く、1 つの構造に関するパターンであると考えられたため、 CoO として格子定数を精密化した。その結果格子定数は 4.3218 Å であり、この値は CoO (4.2612 Å、PDF#48-1719) と MnO (4.445 Å、PDF#07-0230) の間にあることから、 $(\text{CoO})_x(\text{MnO})_{1-x}$ が生成していると推定し、ベガード則から x を求めたところ、0.67 であった。したがって、 $P_{\text{O}_2} = 10^{-15}$ atm $\sim 10^{-16}$ atm では、 $(\text{CoO})_{0.67}(\text{MnO})_{0.33}$ が安定な構造であると考えられる。 $P_{\text{O}_2} = 10^{-18}$ atm 以下では、完全に Co (PDF#15-0806) と MnO に分解されていた。燃料電池が作動する条件における燃料中の酸素分圧は 10^{-21} atm $\sim 10^{-19}$ atm 程度であるので、システムの運転条件では Co と MnO のコーティングが維持されると考えてよい。

以上の結果から、燃料極側にもスピネルコーティングを施すことによって、電圧劣化抑制が可能で、かつコーティング膜も安定であることが明らかとなった。燃料電池システムの稼働時間を 10 年、電流密度 0.3 A/cm² と仮定すると、17.9 mV/cell 分の電圧低下を抑制することができる。

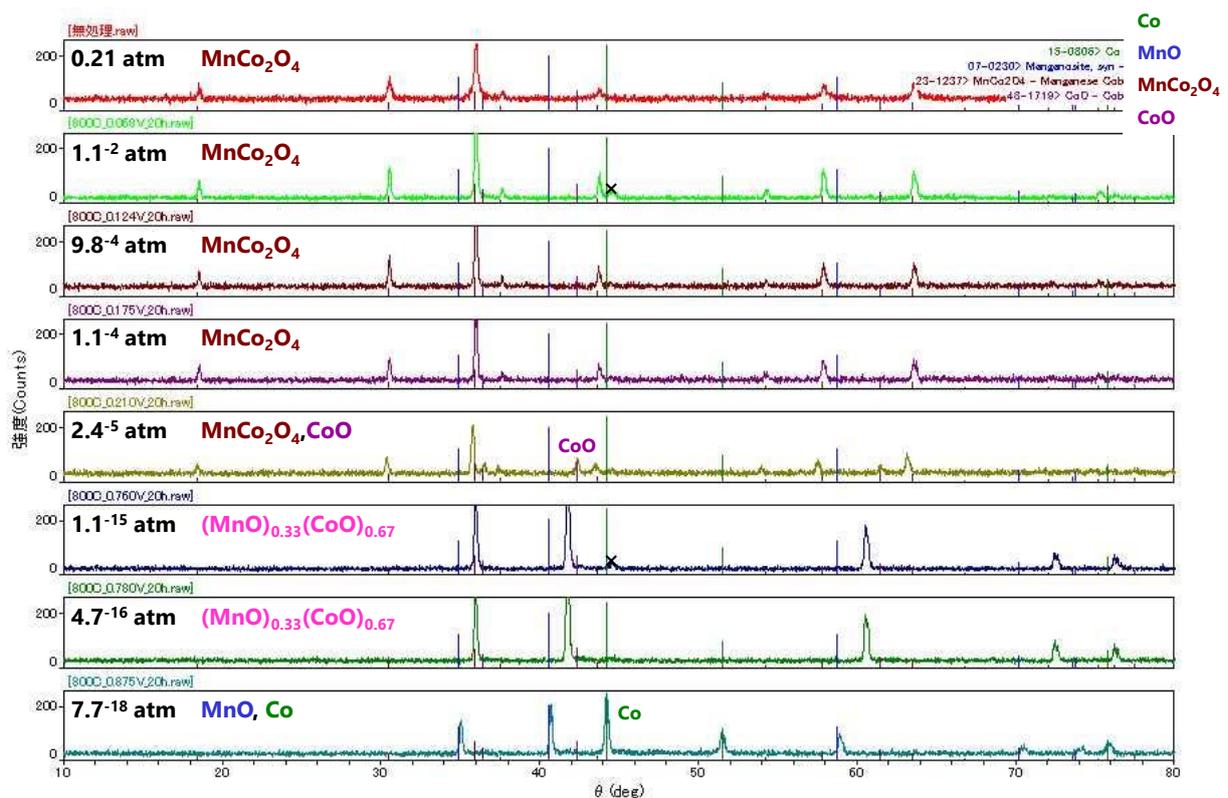


図 2.31 MnCo_2O_4 の酸素分圧依存性 (800°C 20 h 処理)

2.4 まとめ

SOFC セルスタックの主要な劣化要因の一つである合金インターコネクットの劣化対策として、導電性保護コーティングの検討を行った。焼結助剤として Li を添加した Mn-Co スピネルコーティングを開発し、合金の酸化皮膜成長抑制に有効であることを示した。また Cr 蒸発試験により、Cr 蒸発抑制に関してもコーティングの効果を確認した。コーティング表面に一部 Cr が拡散、濃集しているにもかかわらず Cr 蒸発が抑制できたのは、 MnCo_2O_4 に Cr が固溶することで安定化し、 MnCo_2O_4 - MnCr_2O_4 固溶体における Cr_2O_3 活量が十分小さくなっているためであると推察した。ただし、Cr の固容量が増加すると Cr_2O_3 活量も増加するため、コーティング前に合金を予備酸化し、表面に Cr_2O_3 活量の比較的低い MnCr_2O_4 層を形成させることで、Cr の固容量を低減する提案も行った。

燃料極側でも水蒸気酸化による酸化皮膜成長が起こるため、燃料極側の合金インターコネクットに Mn-Co スピネルコーティングを行い、酸化皮膜成長抑制効果について検討した。その結果、未コートでは空気中と同程度皮膜が成長するが、コーティングをすることで皮膜成長を完全に抑制可能であることを見出した。

以上から、本章で得られたコーティング技術は合金インターコネクットの劣化抑制に有効であり、合金の IR 抵抗増大や Cr 被毒による空気極の分極抵抗増大を抑制可能であることが示された。本技術をスタックに適用することで、燃料電池システムの稼働時間を 10 年、電流密度を 0.3 A/cm^2 とすると、従来技術（空気極は Li 添加なし Mn-Co スピネルコーティング、燃料極は未コート）と比較し、 $1.4 \text{ mV/cell} + 17.9 \text{ mV/cell} = 19.3 \text{ mV/cell}$ もの電圧低下を抑制できることが期待される。

2.5 参考文献

- [1] Y. Matsuzaki, Y. Baba, T. Sakurai, *Solid State Ionics* 174 (2004) 81–86.
- [2] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, M. Satoh, I. Hirose, Y. Yoda, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 278–284.
- [3] H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, Y. Yoshitaka, *Journal of Power Sources*, 135 (2004) 9–16.
- [4] 馬場 好孝、小笠原 慶、藤田 颯二郎、亀田 治邦、矢加部 久孝、松崎 良雄、桜井 輝浩：急速昇温可能な平板支持膜式 SOFC の開発、第 13 回 SOFC 研究発表会、2004 年 12 月。
- [5] Y. Baba, Y. Matsuzaki, H. Yakabe, T. Sakurai, S. Yamashita : Current Status of SOFC Development at Tokyo Gas, The 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, Florida, USA, 2006/1.
- [6] K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, T. Uehara, A. Toji, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, and H. Yokokawa, *Journal of the Electrochemical Society* 154(7) (2007) B657–B663.
- [7] I. Belogolovsky, X.-D. Zhou, H. Kurokawa, P. Y. Hou, S. Visco, and H. U. Anderson, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B976–B980.
- [8] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. H. Peck, and R. Weiß, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3642–3647.
- [9] C.-L. Chu, J.-Y. Wang, and S. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2536.
- [10] Z. Yang, G. Xia, S. P. Simner, J. W. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (9) (2005) A1896–A1901.
- [11] Z. Yang, G. Xia, J. W. Stevenson, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (3) (2005) A168–A170.
- [12] Z. Yang, G.-G. Xia, X.-H. Li, J. W. Stevenson, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3648–3654.
- [13] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *Solid State Ionics* 176 (2005) 425–433.
- [14] H. Kurokawa, P. Y. Hou, X. Chen, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe, S. J. Visco, *Materials Science and Technology (MS&T) 2006: MATERIALS AND SYSTEMS - Volume 1*, p245–253.
- [15] M. R. Bateni, P. Wei, X. Deng, A. Petric, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4677–4684.
- [16] W. Qu, L. Jian, D. G. Ivey, J. M. Hill, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 335–350.

- [17] J. Froitzheim, H. Ravash, E. Larsson, L.G. Johansson, J.E. Svensson, *J. Electrochem Soc.*, 157 (2010), pp. B1295–B1300.
- [18] H. F.-Windisch, J. Claquesin, M. Sattari, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, *Journal of Power Sources* 343 (2017) 1–10.
- [19] E. Aukrust, A. Muan, *J Am Ceram Soc* 46 (1963) 511.
- [20] Z. Yang, G.-G. Xia, X.-H. Li, J. W. Stevenson, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3648–3654.
- [21] 馬場 好孝、亀田 治邦、小笠原 慶、松崎 良雄、山下 敏、黒川 英人、特願 2007-328049、特開 2009-152016、特許 5283896
- [22] J. Nicholas, L. D. Jonghe, *Low Temperature Constrained Sintering of CGO Films for SOFC Applications*, FUEL CELL FORUM 2006 (SOFC)
- [23] J. D. Nicholas, L. C. De Jonghe, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1187–1194.
- [24] Y. Zhenguo, G. Xia, S. P. Simner and J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1896
- [25] H. Kurokawa, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe, S. J. Visco, *Solid State Ionics* 178 (2007) 287–296.
- [26] T. Uehara, N. Yasuda, M. Okamoto, Y. Baba, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7251–7256.
- [27] 馬場 好孝、亀田 治邦、松崎 良雄、山下 敏、安田 信隆、上原 利弘、堀田 照久、山地 克彦、横川 晴美：SOFC用合金インターコネクタへのCo系酸化物コーティング、電気化学会第76回大会、2009年3月。
- [28] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, M. E. Brito, H. Yokokawa, Y. Baba, K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita, N. Yasuda, T. Uehara, *Solid State Ionics* 179 (2008) 2216–2221.
- [29] J. Töpfer, S. Aggarwal, R. Dieckmann, *Solid. State. Ion.* 81 (1995) 251–266.
- [30] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, M.E. Brito, H. Yokokawa, *Proceedings of SOFC-IX, 2*, in: S.C. Singhal, J. Mizusaki (Eds.), *The Electrochemical Society*, Pennington NJ, USA, 2005, pp. 1822–1831.
- [31] Y. Baba, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita, N. Yasuda, T. Uehara, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa : *Manganese-Cobalt Spinel Coating on Alloy Interconnects for SOFCs*, *Materials Science Forum*, Vol. 696 (2011) 406–411.
- [32] K. Huang, P. Y. Hou, and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 36, 81 (2001).
- [33] William Qu, Li Jian, Josephine M. Hill, Douglas G. Ivey, *Journal of Power Sources* 153 (2006) 114–124.
- [34] L. Kjellqvist, M. Selleby, *Journal of Alloys and Compounds* 507 (2010) 84–92.

- [35] Y. Fang, C. Wu, X. Duan, S. Wang, Y. Chen, international journal of hydrogen energy 36 (2011) 5611-5616.
- [36] E. Povoden, M. Chen, A.N. Grundy, T. Ivas, L.J. Gauckler, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 30 (2009) 12–27.
- [37] F.H.Sttot, F.I.Wei and C.A.Enahoro: Werkstoffe und Korrosion, 40 (1989), 198.
- [38] 村田 純教、長井 健介、仲井 正昭、國枝 知徳、森永 正彦：Fe-Cr 系合金の耐高温水蒸気酸化性と水素侵入、日本金属学会誌、第 71 巻、第 1 号 (2007) 68–75.
- [39] L. Mikkelsen, S. Linderoth, Materials Science and Engineering A361 (2003) 198–212.

第 3 章 Ag ゼオライト脱硫剤の高露点耐性向上による化学劣化抑制

3.1 はじめに

燃料電池システム向けの燃料として都市ガス、LP ガスが用いられることが多い。それらの燃料には電極触媒を被毒する付臭剤由来の硫黄化合物が微量含まれているため、セルに供給する前に脱硫する必要がある。一般的な脱硫剤として AgY ゼオライトが用いられており、露点が低い場合は高性能に硫黄分を除去できるが[1]、報告されているのは水分濃度 1000 ppm までであり、多量の水分を含む高露点のガスにおける脱硫性能は明らかになっていない。通常、脱硫器を設計する際は、所定の条件における脱硫剤の硫黄吸着性能と、除去すべき総硫黄量から脱硫剤量を求め、システムに搭載する（常温吸着脱硫剤の経年劣化の程度は低いため、剤の耐久劣化はほとんど問題にならない）。しかし、システム稼働中に水分の影響等で脱硫性能が低下した場合は、脱硫器の設計寿命前に硫黄を破過してしまう。AgY ゼオライトの担体である Y 型ゼオライトは親水性のため、高露点ガスでは硫黄種によっては脱硫性能が著しく低下する可能性がある。したがって、燃料ガスに何らかの理由で水が混入した場合やバイオガスなど水分を多く含むガスが供給されると脱硫剤が硫黄をリークし、セルの大きな劣化を引き起こす可能性がある。燃料極に硫黄被毒耐性を付与する研究も行われているが、実用化には時間を要する。

付臭剤としてターシャリーブチルメルカプタン (C_4H_9SH 、TBM) とジメチルサルファイド ($(CH_3)_2S$ 、DMS) が一般的であるが、前者は遷移金属酸化物と活性炭を組み合わせることで高露点ガスでも安価に除去可能である[2-4]。しかし、反応性の低い後者は同様な方法で除去することはできず、これまで高露点で有効な DMS 吸着剤はなかった。そこで本章では、担持金属として硫黄吸着性能に優れる Ag を選定し[3]、撥水性が高いといわれるハイシリカゼオライトを用いて高露点耐性を有する常温吸着脱硫剤の開発を行った。Ag イオン交換ゼオライトを作製し、高露点ガスにおける DMS 吸着性能を評価した。また、アンモニア昇温脱離法や計算化学を用いて、Si/Al₂比やゼオライト種の違いが吸着性能に与える影響について考察した。

3.2 実験方法

3.2.1 Ag ゼオライトの調製

ゼオライト種として、市販脱硫剤と同じ Y 型 (FAU ともいう、以下 FAU)、ハイシリカゼオライトの一つである BEA 型 (以下 BEA) を選定した。BEA は主に自動車排ガス浄化触媒として用いられている。FAU、BEA の Si/Al₂ 比はそれぞれ 6、27 のものを用いた。FAU、BEA は東ソー (株) 製である。各ゼオライトへの Ag 担持の方法は、図 3.1 に示す通り FAU については AgNO₃ で、BEA については NH₃ 水と AgNO₃ でイオン交換し、400°C で焼成することで得た。Ag のイオン交換は 1 回のみ行い、FAU における Ag の仕込み比は 75%、BEA の仕込み比は 100%とした。試料は 0.35 mm~0.71 mm に整粒した。Ag 担持量は、ICP 発光分光分析 (PerkinElmer、optima4300) により測定した。

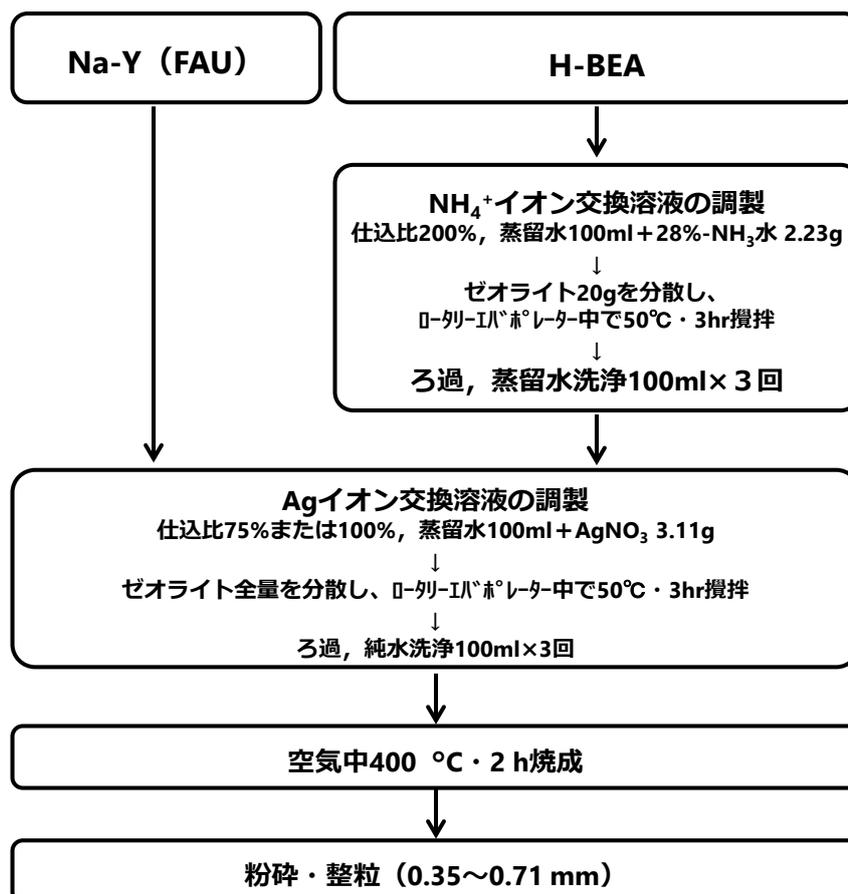


図 3.1 Ag イオン交換の調製フロー

3.2.2 硫黄吸着性能の評価

実験装置の概略を図 3.2 に示す。固定床流通式試験装置を用い、恒温槽内の SUS カラムに脱硫剤を充填して評価を行った。試験ガスは脱硫処理をした都市ガス 13A をベースガスとして、硫黄成分を添加して調製した。ガス流量はマスフローコントローラー (MFC) で制御し、MFC 流量は石鹼膜流量計 (HORIBA 社製 SF-1U) にて校正を行った。試験ガス中の硫黄成分濃度については、充填層の出口において採取したガスを炎光光度検出器付きガスクロマトグラフ (GC/FPD; 島津製作所製 GC-2014) によって測定した。破過基準は 20 ppb とした。

ゼオライト種のスクリーニングでは、濃度・空間速度 (space velocity, SV) を実際の運転条件よりも厳しく設定し、硫黄破過までを短時間で評価可能となる条件で評価を行った。添加する硫黄種は窒素で希釈した DMS を用いた。DMS の濃度は 5.4 ppm、SV = 60000 1/h である。温度は 25°C、露点は高露点条件として 10°C (水分濃度 1.2 vol %)、通常条件として -30°C (水分濃度 370 ppm) とした。

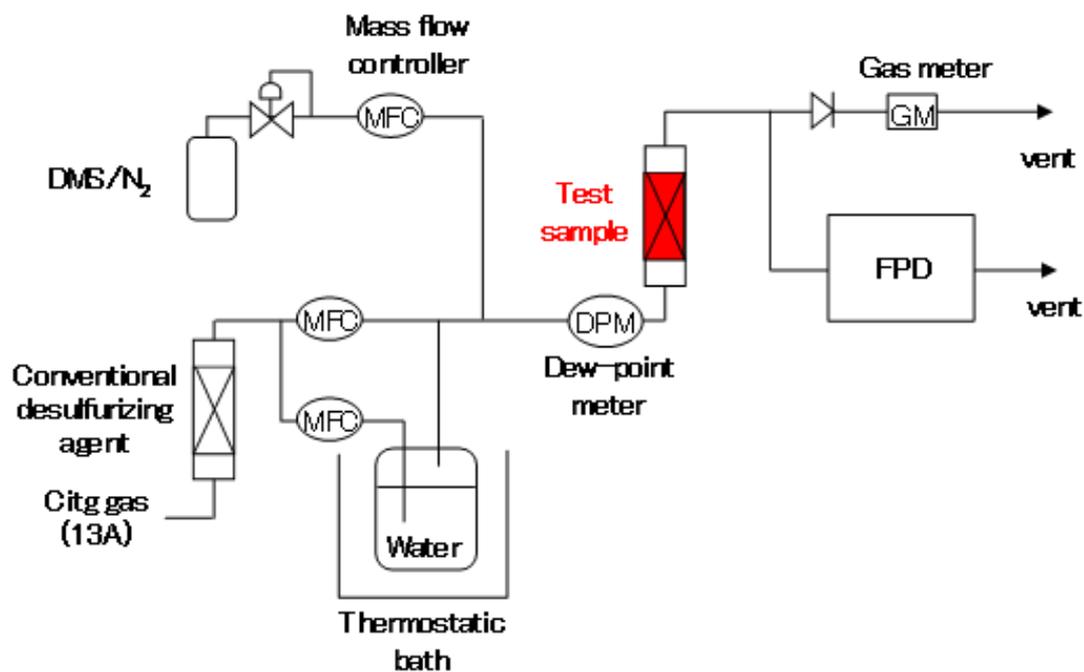


図 3.2 硫黄吸着破過試験装置図

3.2.3 昇温脱離法

昇温脱離法 (temperature-programmed desorption, TPD) とは試料の温度を連続的に上昇させたときに吸着分子が分解脱離する過程の測定から、化学吸着の状態を探る方法である。具体的にはピークの数から吸着種、吸着活性点の識別、脱離温度から結合状態、脱離量から表面活性点数、吸着量を知ることができる。

本研究で扱うような固体酸であるゼオライトは、キャラクタリゼーションとして酸強度を測定するのが一般的であり、アンモニア TPD がよく利用されている [5-7]。50 mg 程度の試料を He ガス 500°C で 1 h 前処理をし、100°C で He バランスの NH₃ 混合ガスで 0.5 h 吸着させた後、He ガスの流量を変えながら昇温脱離を行った (昇温速度 10°C/min)。脱離したガスは熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector, TCD) で検出した。酸点の強度はアンモニア吸着熱で表せ、下記の式で実験的に求めることができる [8]。

$$\ln T_p - \ln \frac{A_0 W}{F} = \frac{\Delta H}{RT_p} + \text{const.} \quad (3.1)$$

ここで T_p はピーク温度 [K]、 A_0 は吸着量 [mmol/g]、 W は試料重量 [g]、 F は実流量 [mL/min]、 ΔH は吸着熱 [kJ/mol] である。吸着熱は、後述の量子化学計算で求めた吸着エネルギーに相当する。正確には、吸着エネルギーは熱力学の標準状態ではなく 0 atm、0 K の値であるが、標準状態との差になる PV 項 ($H=U+PV$) は求められる値に比べてかなり小さく、問題にならない。

3.3 計算方法

3.3.1 クラスタモデル

実験結果を考察するにあたり、量子化学計算も活用した。各ゼオライトの酸強度や硫黄化合物と吸着エネルギーの計算には、Materials Studio の DMol³ (ダッソーシステム・バイオビア社製) を使用した。計算方法は密度汎関数法 (density functional theory, DFT) である。交換相関汎関数には Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)、基底関数には double numerical polarization (DNP) を用いた。各ゼオライトのクラスタモデルの作成方法を以下に述べる。

(1) Materials Studio のライブラリから各ゼオライトのモデル構造を入手する。同じく Materials Studio にある、モンテカルロ法を用いた吸着計算モジュールである sorption の locate 機能で Ag 原子を吸着させ、Ag を担持する候補サイトを求める。

(2) 適切な原子数になるように、Ag が吸着した周辺個所を切り出す。FAU は 6 員環モデルである。BEA は 5 員環骨格一つでは小さすぎ、(4) で述べる終端の水素と吸着質が干渉 (相互作用) する可能性があるため、2 骨格とした。

(3) 切り出したクラスタモデルを安定化するため、端部を OH 基で終端し、OH 基だけを構造最適化する (ゼオライト骨格は構造最適化しない)。

(4) 骨格の Si を必要な数だけ Al に置き換える。BEA の Al 置換位置は、各置換構造の中で最も安定となるモデルを採用する。FAU は Si/Al₂ 比が小さいので置換する Al を 3 つ、BEA は Si/Al₂ 比が大きいため Al 置換は 1 つとした。使用したゼオライト種の Si/Al₂ 比を再現するためにはより大きなモデルが必要であるが、ここでは、計算コストを勘案し数十原子程度に留めることとした。しかしながら、吸着エネルギーを議論するに際し、完全なゼオライト骨格を考慮する必要はないという研究もある。H₂S の Cu(I)Y、Ag(I)Y、NaY、Cu(II)Y ゼオライトへの吸着エネルギーを、damped Car-Parrinello ab initio MD により周期境界条件を用いた計算と、我々と同様な小さいクラスタモデルで第一原理により求めたエネルギーの傾向は、定性的には一致する [8]。

(5) 各ゼオライトに Ag を担持する。ゼオライトの電荷はゼロでなければならないので、Al を 3 つ置換した FAU では Ag の数も 3 つ、1 つ置換した BEA では Ag を 1 つ担持させた。

(6) Ag の位置を構造最適化する (図 3.3)。ここで、FAU では Ag が 3 つ担持されているが、Ag カチオンサイズが 6 員環に対して大きいため、吸着に関与する Ag は 6 員環中央の 1 つのみとなる。

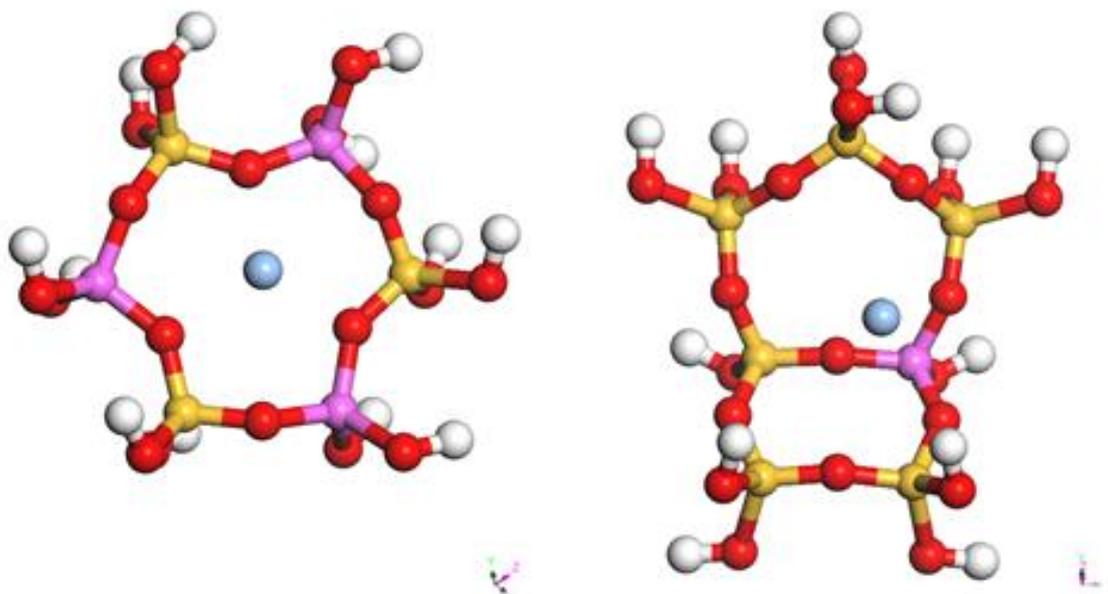


図 3.3 Ag ゼオライトクラスターモデル (左 : FAU、右 : BEA)

● : Ag、● : Al、● : Si、● : O

3.3.2 酸強度および吸着エネルギー

酸強度の指標として、 NH_3 吸着エネルギーが挙げられる。アンモニア TPD で測定する吸着熱に対応し、ゼオライトへの NH_3 の吸着エネルギーである。この値が大きいほど酸強度は高いことになる。

DMS は比較的反応しやすいメルカプト基 (S-H) をもつ TBM とは異なり、安定な結合をもつため Ag ゼオライトとは化学反応せず、物理吸着にとどまる。したがって硫黄吸着性能は、Ag ゼオライトと DMS との吸着エネルギーに関連付けられる。上記の脱離エネルギーや吸着エネルギーは、最適化した各構造の電子エネルギーから以下の式を用いて算出した。

$$\Delta E = E(A) + E(B) - E(AB) \quad (3.2)$$

ここで $E(AB)$ は吸着錯体、 $E(A)$ 、 $E(B)$ は孤立した吸着分子と吸着担体のエネルギーである。

3.4 結果と考察

3.4.1 Ag ゼオライトへの DMS 吸着性能

調製した試料の Ag 担持量は、FAU、BEA でそれぞれ 15.3 wt%、5.6 wt%であった。イオン交換サイト数は酸量すなわち Al の数であり、FAU ではイオン交換サイトのうち 2/3 のみ活性、BEA は 100%活性であることを考慮すると、それぞれ 74.4%、62.0%の Ag のイオン交換率となる。

吸着性能測定の一例として、図 3.4 に Ag/H-BEA の DMS 吸着破過試験の結果を示す。これらの試験結果から求めた、露点 10°C（水分濃度 1.2 vol%）および-30°C（水分濃度 370 ppm）における各 Ag ゼオライトの DMS 吸着性能を示す（表 3.1）。Ag/Na-FAU の吸着性能は低露点の-30°C では 4.96 wt%S（0.32 wt%S-Ag）と高いのに対し、露点 10°C では 0.56 wt%S（0.04 wt%S-Ag）と 11.3%に低下している。Ag/H-BEA では、露点-30°C で 2.00 wt%S（0.36 wt%S-Ag）、露点 10°C で 1.50 wt%S（0.27 wt%S-Ag）と、露点が高くなると性能は 25%程度低下するが、FAU ほどには低下しない。したがって、Ag/Na-FAU は燃料電池システムにおいて、高露点ガス向けの脱硫剤としては適さず、一方、Ag/H-BEA は水分の影響をほとんど受けないことから、高露点ガスでの使用に適していることがわかった。高露点ガスにおいて吸着性能を維持するには、構造的な違いもあるが、高い Si/Al₂ 比が一つの要件であると考えられる。そこで次節では、ゼオライトの酸強度、吸着エネルギー、電子状態の観点から、BEA が高性能を示す理由について考察した。

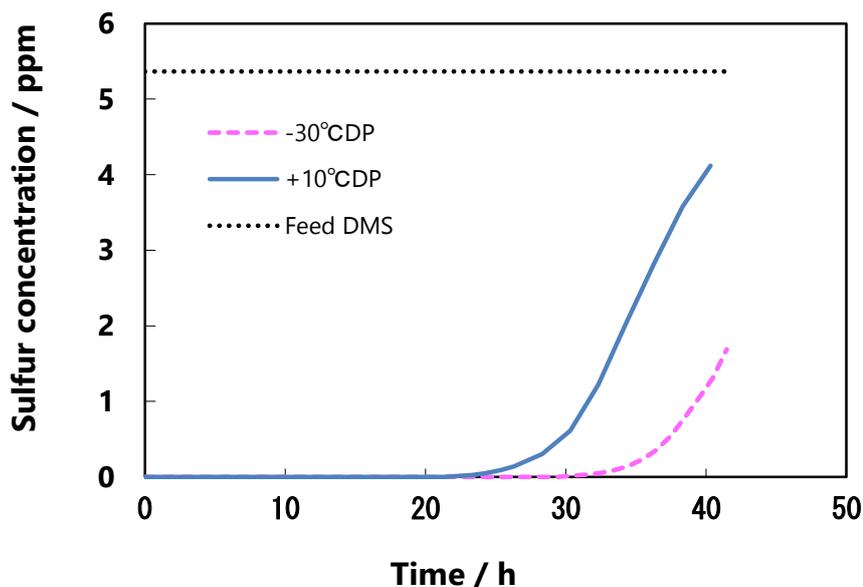


図 3.4 Ag/H-BEA の DMS 吸着破過曲線

表 3.1 Ag/Na-FAU と Ag/H-BEA の露点 10°C、-30°C における DMS 吸着量

Zeolite sample	Si/Al ₂ ratio	Silver content [wt%]	Sulfur capacity [wt%S]		Sulfur capacity [wt%S-Ag]	
			370 ppm water	1.2 vol% water	370 ppm water	1.2 vol% water
Ag/Na-FAU	6	15.3	4.96	0.56	0.32	0.04
Ag/H-BEA	27	5.6	2.00	1.50	0.36	0.27

3.4.2 H ゼオライトの酸強度

Si/Al₂ 比が小さいほどイオン交換サイトは増えるが、酸強度が下がる。Si/Al₂ 比が大きいほどイオン交換サイトは減るが、酸強度が上がる。一般に、ゼオライトの Si/Al₂ 比が増加すると、酸点 1 個あたりの酸強度は強くなるとともに、酸量は減少することが知られている。ゼオライトの酸強度が大きいほど、カチオンでイオン交換したゼオライトの酸強度も大きくなり、Ag と DMS の吸着は Ag イオンと負電荷を有する硫黄との相互作用なので、酸強度が大きいほど吸着性能が高いことが予想される。

図 3.5 に、各ゼオライトのアンモニア TPD の結果例を示す。試料作製に使用した FAU のカチオンは Na であるが、比較のため同程度の Si/Al₂ 比をもつ H-FAU を用いて TPD の測定を行った。いずれも 200°C 付近と 300°C~400°C 付近にピークがあり、それぞれ l(low)-ピーク、h(high)-ピークと呼ばれるものである。l-ピークは酸点に結合したアンモニアに、さらに水素結合で結合したアンモニアの脱離や、ゼオライトに物理吸着したアンモニアの脱離を示す。ゼオライトの酸点に吸着しているアンモニア脱離を示すのは、後者の h-ピークである。脱離温度は H-FAU、H-BEA の順で高くなっているが、必ずしも脱離温度が酸強度を示すわけではない。酸強度を比較するには、アンモニア吸着熱で比較しなければならない[7]。実流量を変えながら測定したアンモニア TPD の結果から、(3.1)式に従いアンモニア吸着エネルギーを求めた。表 3.2 に各データを、図 3.6 に傾きが吸着エネルギーとなるようにプロットしたグラフを示す。どちらも誤差の少ない直線となり、吸着エネルギーは H-FAU、H-BEA でそれぞれ 183 kJ/mol、197 kJ/mol であった。

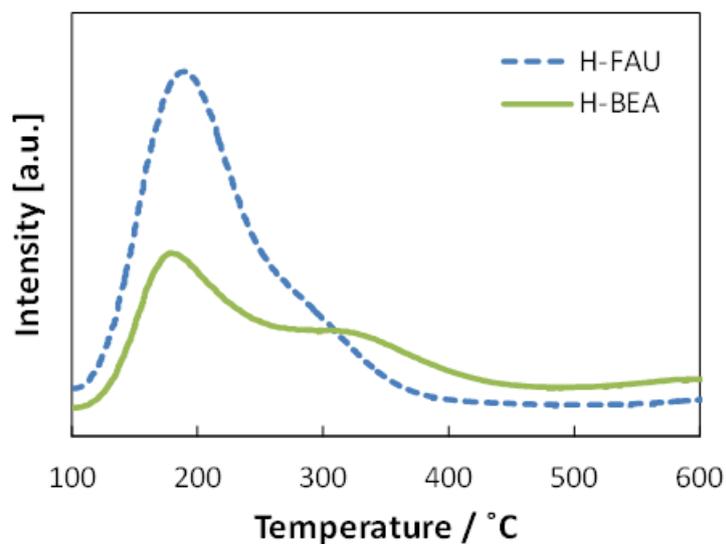


図 3.5 Hゼオライトのアンモニア TPD 結果
(流量 30 mL/min、昇温速度 10°C/min)

表 3.2 Hゼオライトのアンモニア TPD の詳細データと吸着エネルギー

Zeolite sample	Flow Rate [mL/min]	Sample Weight [g]	Temperature of <i>h</i> -peak [°C]	Amount of Desorbed NH ₃ [mmol/g]	ΔH [kJ/mol]
H-FAU	10	0.063	281	1.494	183
	15	0.052	265	0.837	
	20	0.053	261	0.611	
	30	0.053	250	0.341	
H-BEA	10	0.054	301	1.469	197
	15	0.055	293	0.972	
	20	0.052	285	0.773	
	30	0.050	277	0.555	

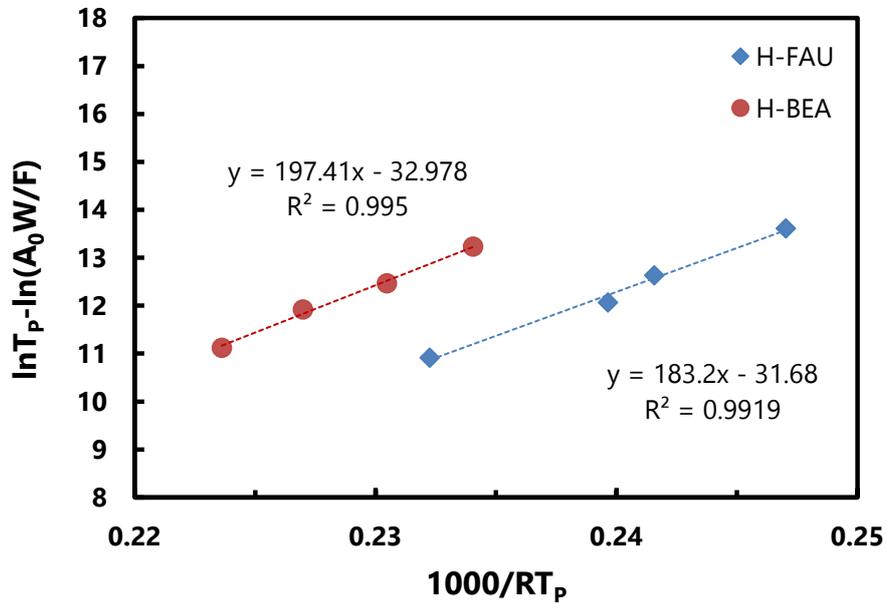


図 3.6 H ゼオライトのアンモニア TPD 結果のプロット

表 3.3 に、図 3.6 で求めたアンモニア吸着熱と、クラスターモデルで計算した値を示す。アンモニア吸着熱は H-FAU、H-BEA でそれぞれ 183 kJ/mol、197 kJ/mol であることから、酸強度の序列は FAU < BEA といえる。一方、計算値はそれぞれ 206 kJ/mol、220 kJ/mol であり、吸着熱と計算値の絶対値は一致していないが傾向は再現している。図 3.7 に、各ゼオライトに NH₃ が吸着している様子を示す。いずれも H ゼオライトの H と NH₃ が NH₄⁺を形成し構造最適化されており、文献による報告と一致する[11]。H-FAU の吸着エネルギーの値は、105 kJ/mol~119 kJ/mol[12]または 90 kJ/mol~130 kJ/mol[13]、BEA では 120 kJ/mol~140 kJ/mol[14,15]と、文献でもおおよそ同じ傾向が見られた。過去の文献と本論文においてエネルギーの絶対値に差がある理由は明らかではないが、実験条件や TPD スペクトルにおけるピーク分離やフィッティング方法による違いであると考えられる。いずれの研究でアンモニア吸着エネルギーが BEA の方が FAU より高く、小さなクラスターモデルでも実験データを定性的に正しく再現できることを確認した。以上から、H ゼオライトの酸強度は FAU < BEA であるといってよい。

表 3.3 各ゼオライトの NH₃ 吸着エネルギーの実測値および計算値

Zeolite sample	Si/Al ₂ ratio	NH ₃ adsorption energy [kJ/mol]	
		Expl.(TPD)	Calc.
H-FAU	6	183	206
	2	105-119 ^a , 90-130 ^b	
H-BEA	27	197	220
	12	120-140 ^c	

^a Ref [12]、^b Ref [13]、^c Ref [14,15]

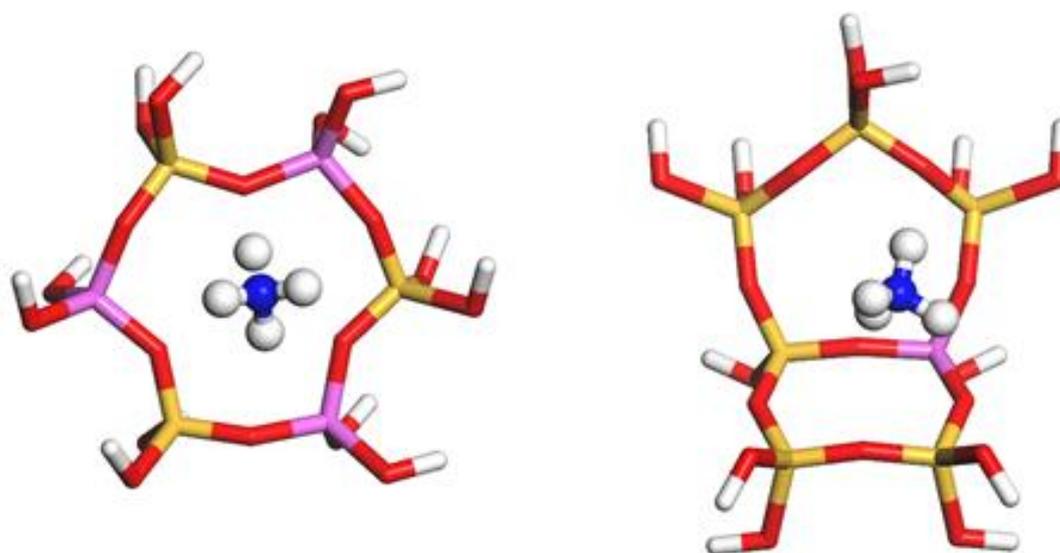


図 3.7 H ゼオライトクラスターへの NH₃ 吸着構造
(左 : FAU、右 : BEA)

● : N、● : Al、● : Si、● : O

3.4.3 Ag ゼオライトへの吸着エネルギー

表 3.4 に各 Ag ゼオライトクラスターモデルの吸着エネルギーを、図 3.8 に DMS の各 Ag ゼオライトへの吸着構造を示す。アンモニア、DMS、水の吸着エネルギーは Ag-FAU でそれぞれ 81 kJ/mol、71 kJ/mol、58 kJ/mol、Ag-BEA でそれぞれ 131 kJ/mol、101 kJ/mol、102 kJ/mol であった。このように、いずれの分子においても吸着エネルギーの序列は FAU < BEA であった。この序列は、酸強度の序列と同じである。なお、Ag ゼオライトの酸強度の実験値は、アンモニア TPD スペクトルにおいて h-ピークが小さすぎ、ピーク分離ができなかったためなく計算値と比較していない。

この吸着エネルギーの違いは、Ag や DMS 中の硫黄の電子状態により明らかにできると考え、吸着前後の部分電子状態密度 (Partial Density of States, PDOS) を計算した。図 3.9 (a)、(b)に、吸着前 (すなわち、DMS と Ag が相互作用しない距離にある状態) の DMS 中の硫黄と、Ag ゼオライト中の Ag の PDOS を示す。エネルギーがゼロの箇所がフェルミエネルギーである。Ag と硫黄の吸着力は、他の原子の相互作用がなければ、Ag の最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) と硫黄の最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) の相互作用の大小で説明できる。いずれのゼオライトでもフェルミエネルギー付近の電子が反応に寄与し、Ag の LUMO は 5s 軌道、硫黄の HOMO は 3p 軌道である。両者の PDOS のエネルギー差は FAU で大きく、BEA で小さい。小さいほど電子の混成が強くなり、吸着力が大きくなるため、FAU より BEA の方が吸着エネルギーは大きいと予想される。

図 3.9 (c)、(d)に吸着前後の各 Ag ゼオライト中 DMS の硫黄の PDOS を示す。FAU では吸着により硫黄の電荷変化が明確ではないが、BEA では明らかに硫黄の負電荷が減少していた。これは、硫黄から Ag ゼオライトに電荷移動が起こっていることを示している。また、硫黄の負電荷が減少、即ち電子が減少することによって、BEA では硫黄の電子軌道が安定化していることも確認できた。硫黄の 3p 軌道を介して、ゼオライトが強く相互作用している BEA の方が、より吸着性能が高いと考えられる。

表 3.4 Ag-FAU と Ag-BEA への各分子との吸着エネルギー比較

Zeolite sample	Si/Al ₂ ratio	Adsorption energy [kJ/mol]		
		NH ₃	DMS	H ₂ O
Ag-FAU	2	81	71	58
Ag-BEA	12	131	101	102

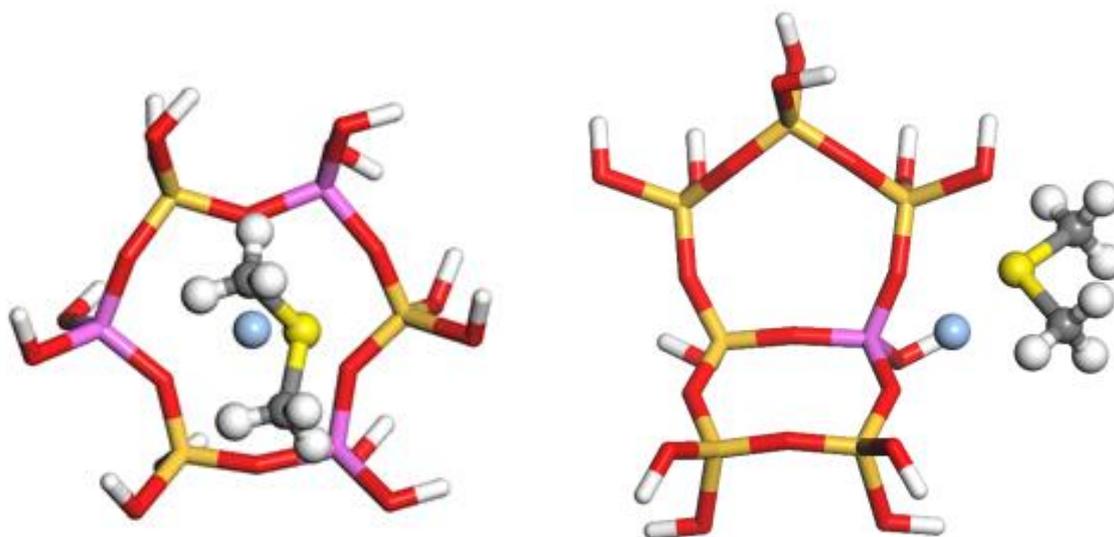


図 3.8 Ag ゼオライトクラスターへの DMS 吸着構造
(左 : FAU、右 : BEA)

● : Ag、● : Al、● : Si、● : O、● : S

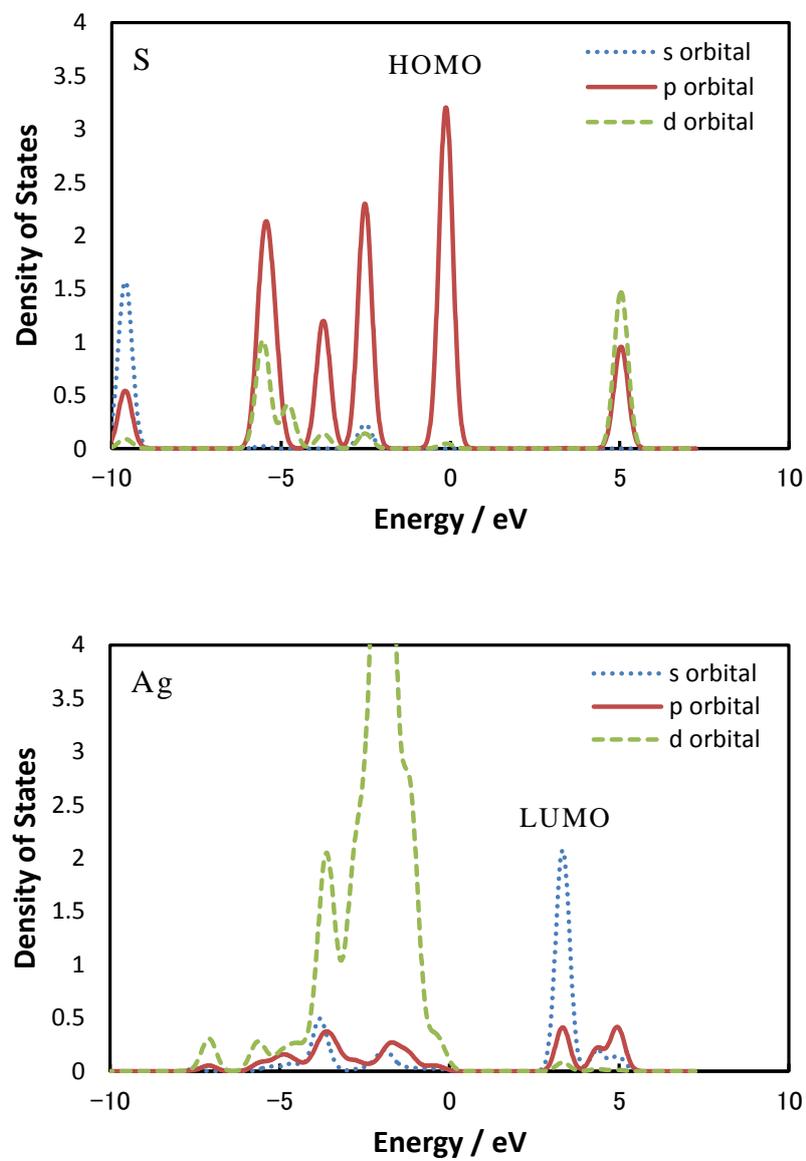


図 3.9 (a) 吸着前における DMS 中の硫黄の PDOS (上図) と Ag-FAU 中の Ag の PDOS (下図)

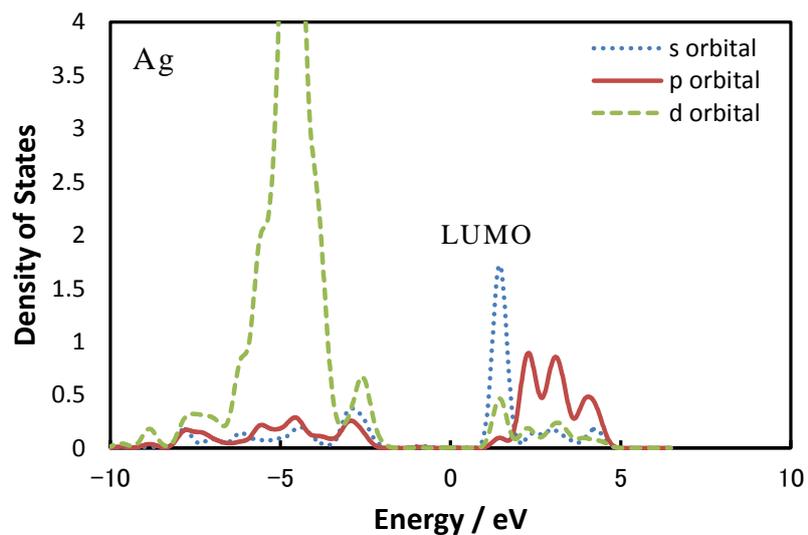
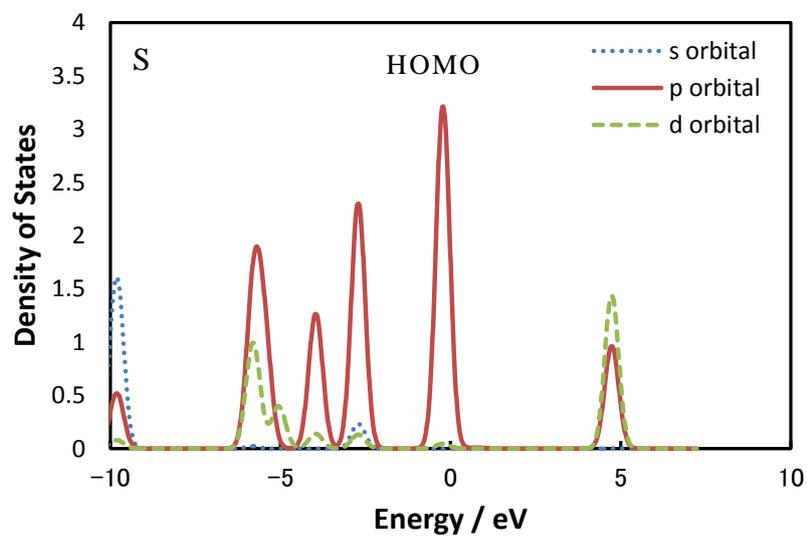


図 3.9 (b) 吸着前における DMS 中の硫黄の PDOS (上図) と Ag-BEA 中の Ag の PDOS (下図)

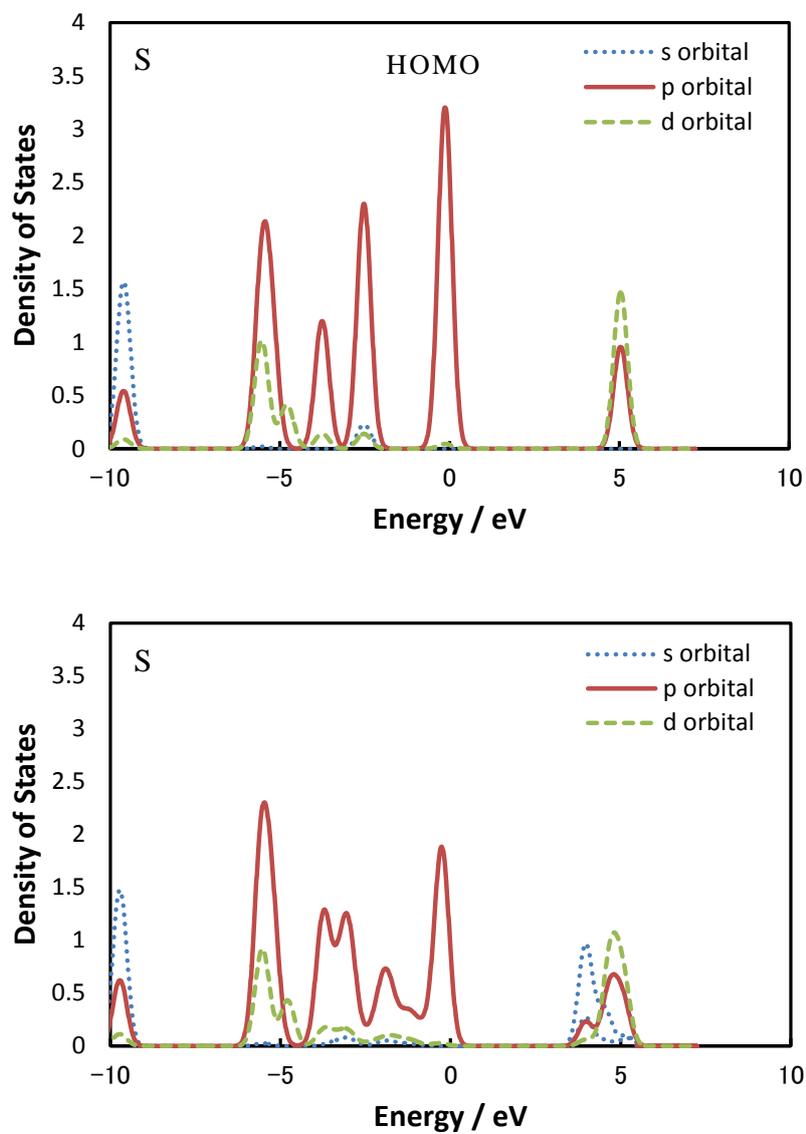


図 3.9 (c) Ag-FAU 吸着前 (上図) と後 (下図) における DMS 中の硫黄の PDOS

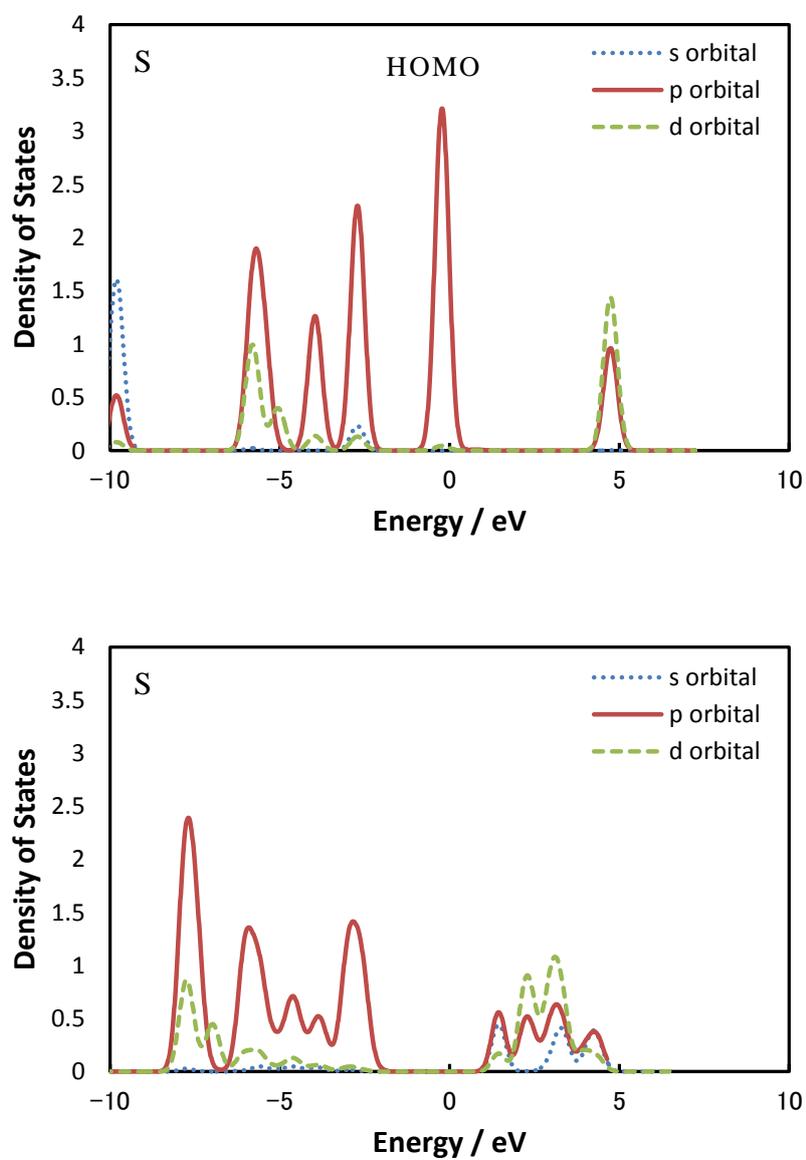


図 3.9 (d) Ag-BEA 吸着前（上図）と後（下図）における DMS 中の硫黄の PDOS

このように、各原子の電子状態密度に着目すれば、吸着エネルギーの考察が可能であることがわかる。ところが、これまでの議論は水が共存しない状態を仮定し計算、もしくは測定したものである。実験条件である露点 10°C では、水分濃度は DMS 濃度の 2000 倍以上であるため、DMS が吸着する前にすでに多数の水分子がゼオライトに吸着していると考えるのが妥当である。水分子が複数存在すると、DMS と Ag の相互作用だけでなく、水分子との骨格酸素、水分子同士の水素結合による相互作用も安定化に寄与するため、上記のように二体間における電子状態密度で議論するのは正確ではない。図 3.10 は、Ag-FAU、Ag-BEA に水が 3 分子吸着した最適化構造であるが、水分子同士、水分子の水素と骨格酸素の原子間距離はいずれも 2 Å 前後なので、明らかに水素結合による安定化が生じていることがわかる [16,17]。

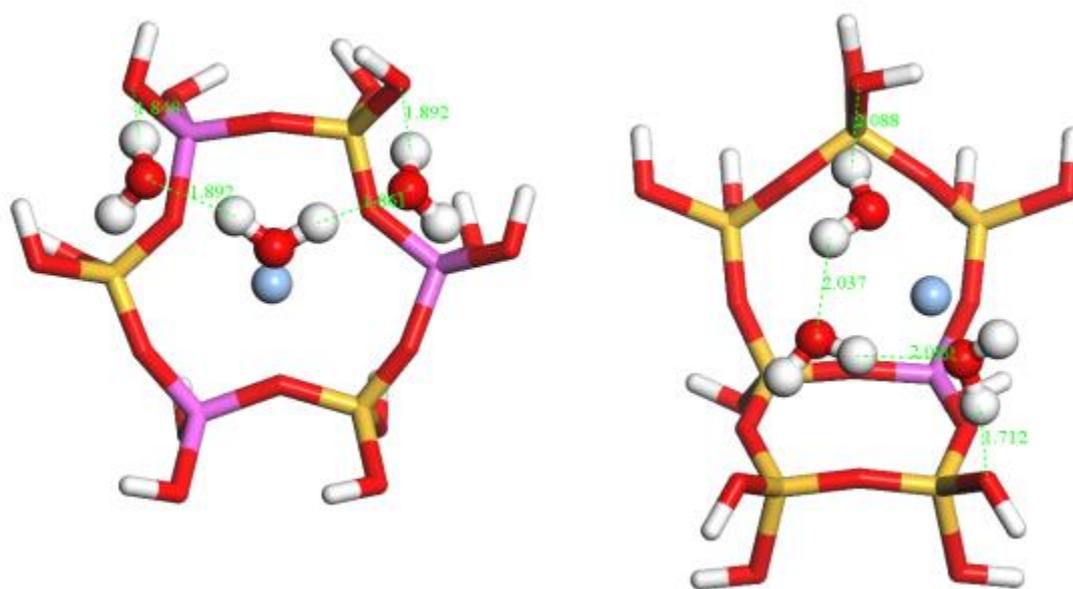


図 3.10 Ag ゼオライトクラスターへの 3 H₂O 吸着構造
(左 : FAU、右 : BEA)

● : Ag、● : Al、● : Si、● : O

そこで、計算モデルを実際の吸着状態により近づけて議論するために、図 3.11 のような考え方を導入した。高露点という状態を水が 3 分子吸着している状態で模擬し（このクラスターモデルは 4 分子以上の水を配置するのに十分なサイズではない）、ゼオライトに吸着している水分子の一つが DMS で置き換わる反応を想定した。置換前後の構造の全エネルギー差から、DMS 吸着による安定化エネルギーを求めた。3H₂O が Ag ゼオライトに吸着した状態は、水の水素結合も安定化に寄与しているので、すでに安定化している水を 1 分子追い出して DMS が吸着するためには、それを上回る安定化エネルギーが保証されなければならない。

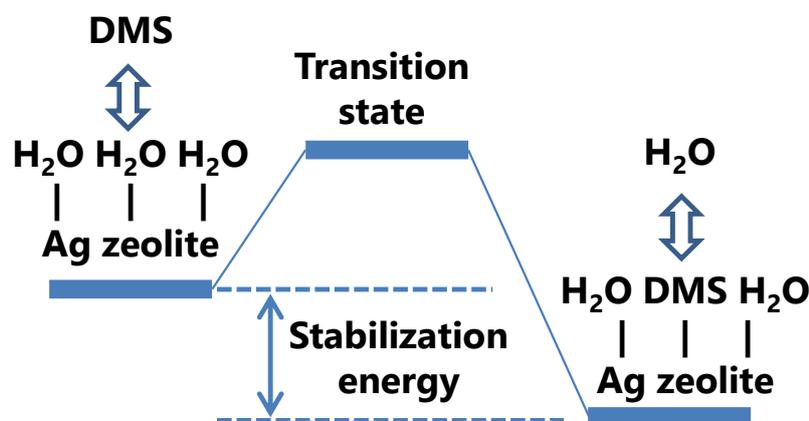


図 3.11 水共存下での Ag ゼオライトへの DMS 吸着エネルギーダイアグラム

図 3.12 に一つの水分子が DMS に置き換わった際の最適構造を示す。Ag-FAU の DMS 吸着による安定化エネルギーは -22 kJ/mol と負、つまり吸着しないという結果となった。FAU では DMS 吸着により一部の水素結合を失うことで不安定化するエネルギーが、DMS 吸着により安定化するエネルギーより大きいため、置換反応の安定化エネルギーとして負になると考えられる。実験において高露点での Ag/Na-FAU の DMS 吸着量がゼロでないのは、一部の水で覆われていない箇所少量の DMS が吸着するためであろう。一方、Ag-BEA では安定化エネルギーが 37 kJ/mol となり、高露点下でも DMS を吸着可能であることがわかった。高露点下で Ag/H-BEA の方が Ag/Na-FAU より DMS 吸着性能が高い実験結果と定性的に一致する。

このように、アンモニア TPD や計算化学を用いて、ゼオライト種による吸着性能の違いを説明することができた。ただし、本クラスターモデルにおける Si/Al₂ 比の再現が不十分であることから、今後はより大きいモデルでの検証が望まれる。

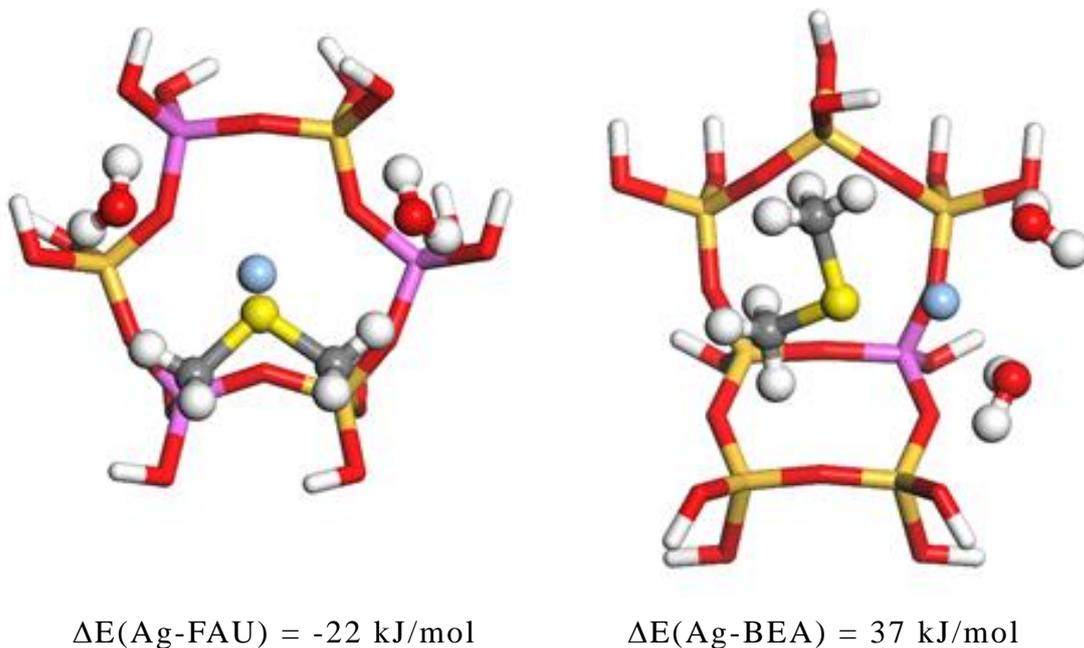


図 3.12 3 H₂O 共存下での Ag ゼオライトクラスターへの DMS 吸着構造
(左 : FAU、右 : BEA)

● : Ag、● : Al、● : Si、● : O、● : S

DMS 吸着による安定化エネルギーはそれぞれ -22 kJ/mol、37 kJ/mol

3.5 まとめ

燃料極へのリーク硫黄に対するリスクを低減するため、高露点の燃料ガスに対応可能な常温吸着脱硫剤の開発を行った。FAU 型ゼオライトと、撥水性の高いハイシリカゼオライト BEA 型に Ag を担持し、DMS の脱硫性能を比較した結果、10°C の高露点下では、BEA 型が高い吸着性能を示した。さらに BEA 型が高性能を示した理由を、アンモニア昇温脱離法および計算化学を用いて考察した。その結果、BEA 型ゼオライトは酸強度が大きく Ag-BEA は DMS 吸着エネルギーが高いことがわかった。さらに、水分で覆われているゼオライト表面に DMS が吸着することで得られる安定化エネルギーが、FAU より BEA の方が大きいことを明らかにすることで、BEA の高露点耐性の要因を推定した。本開発剤を脱硫器に適用すれば、高露点ガスに対する燃料極のリーク硫黄に対するリスクを低減（分極、IR 抵抗減）することが可能である。

3.6 参考文献

- [1] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 51–56.
- [2] M. Ohashi, Y. Baba, M. Hondo, Development of desulfurization adsorbent for city gas for residential PEFC cogeneration system, *Proc. Int. Gas Union Res. Conf.* 2014, TP1-6 (2014).
- [3] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 145 (2003) 399–402.
- [4] C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, Y. Murakami, *J. Catal.* 85 (1984) 362–369.
- [5] J. P. Post, J. H. C. van Hoof, *Zeolite* 4 (1984) 9–14.
- [6] K. Chao, B. Chiou, C. Cho, S. Y. Jeng, *Zeolite* 4 (1984) 2–4.
- [7] M. Niwa, N. Katada, M. Sawa, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8812–8816.
- [8] P. Kumar, C. Sung, O. Muraza, M. Cococcioni, S. A. Hashimi, A. McCormick, M. Tsapatsis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 146 (2011) 127–133.
- [9] H.Y. Li, M. Pu, K.H. Liu, B.F. Zhang, B.H. Chen, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 384–388.
- [10] A. Rattanasumrit, V. Ruangpornvisuti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 239 (2005) 68–75.
- [11] K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 894–900.
- [12] T. Noda, K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, *J. Catal.* 259 (2008) 203–210.
- [13] M. Brändle, J. Sauer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 119 (1997) 19–33.
- [14] N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, *Appl. Catal. A: Gen.* 373 (2010) 208–213.
- [15] M. Niwa, S. Nishikawa, N. Katada, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82, (2005) 105–112.
- [16] L. GonzAlez, O. Mo, M. Yanez, J. Elguero, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 371 (1996) 1–10.
- [17] H. Tachikawa, T. Takada, *Chemical Physics* 415 (2013) 76–83.

第 4 章 金属添着炭と Ag ゼオライト脱硫剤併用による化学劣化抑制

4.1 はじめに

付臭剤として DMS だけでなく、ターシャリーブチルメルカプタン (C₄H₉SH、TBM) を併用する場合が多い。TBM は DMS より Ag ゼオライトと吸着しやすいため、TBM が共存すると、吸着した DMS がサイトを奪われ脱着するリスクがある [1]。高露点ガスについて第 3 章で開発した Ag-BEA を当てはめると、TBM により脱着した DMS の下流にフレッシュな Ag-BEA が存在すれば再吸着するが、最下流で同様のことが起きると、脱着した DMS がそのままスタックに流入し、電極を被毒することになる。しかし、TBM を上流で完全に除去し、下流で DMS を除去することができれば、硫黄がリークする上記リスクを回避できる。そこで図 4.1 に示すように、上流の剤で TBM を、下流の剤で DMS のみを除去する二段構成を考える。高露点ガスにおける脱硫なので、DMS を除去する下流の剤は Ag-BEA を適用する。上流の剤には高露点における TBM 除去が求められるが、DMS もある程度除去できれば、下流の Ag-BEA の搭載量、つまり貴金属量を低減することができ、二段構成とするメリットが増える。当然上流の剤にも貴金属を含有しない剤が望ましい。これまでも複数段の脱硫システムは検討されてきたが [2-5]、高露点向けのシステムはなかった。

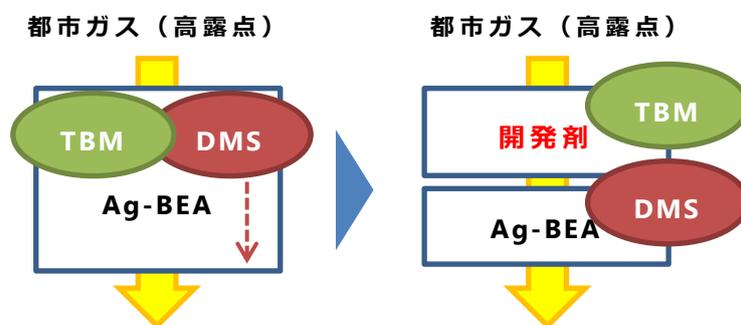


図 4.1 脱硫剤の二段化によるリーク硫黄の低減

二段目の剤の担体には、疎水性でゼオライトより安価な活性炭を適用する。活性炭は表面が疎水性であり、水蒸気に対する親和性が小さいため、高露点ガスで効率よく硫黄成分を除去することができると考えられる[6]。活性炭による吸着親和性が弱いガスに対しては、化学的活性物質を添着した添着活性炭が用いられる。環境保護の観点から、添着活性炭はガス精製、民生用および軍用ガス保護および触媒の分野で長年使用されてきた[7]。高い比表面積をもつ活性炭は、 H_2S を除去する吸着剤として広く使用されており、アルカリや Cu 、 Zn 、 Mg を添着することで、吸着性能の向上を図る研究が多くなされている[8-13]。天然ガスや石油に含まれる典型的な揮発性有機硫黄化合物であるメチルメルカプタン (CH_3SH 、 MM) の除去には、 Cu 添着炭で効率よく除去可能である[14]。また、活性炭による DMS 除去に関する研究もいくつか報告されているが[15-17]、燃料電池システムへの適用を考えると、 Ag 添着炭[15]は貴金属を含有するため可能な限り使用しないことが望ましく、 FeCl_3 添着炭[16]では粉化したハロゲン含有物質がシステム後段の高温部に到達すると金属の腐食を生じる懸念があること、活性炭の表面処理[17]だけでは十分な吸着性能が得られないことから、これらの添着炭はすぐに適用できるものではない。

このように燃料電池に特化した添着活性炭はこれまで開発されてこなかったことから、本章では、燃料電池向けに TBM の除去性能が高く DMS も吸着可能な耐高露点脱硫剤を開発することを目的とする。最後に、本開発剤の応用として、空気極側の劣化防止のため空気中の SO_2 除去の可能性についても検討する。

4.2 実験方法

4.2.1 金属添着炭の調製

添着物質として、硫黄化合物との反応性が高く、入手しやすい遷移金属を候補剤として選定した。調製フローを図 4.2 に示す。活性炭は大阪ガスケミカル（株）製のヤシ殻粒状活性炭 C2x を、添着する金属酸化物の前駆体には和光純薬工業（株）製の硝酸銅（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸鉄（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸ニッケル（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸コバルト（ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸クロム（ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。金属の仕込み量は、例えば Cu 添着炭、Fe 添着炭で 10 mol%、Cu-Fe 添着炭ではそれぞれ 5 mol% ずつとし、合計の金属量が 10 mol% になるようにした。これらの混合水溶液を含浸法で担持し、ロータリーエバポレータを用いて 50°C で減圧乾燥後、恒温炉中 150°C で 3 h 以上焼成し、金属添着炭を調製した。性能評価試験用に、成型体を破碎して 0.35 mm~0.71 mm に整粒した。

添着金属の組成比は ICP 発光分光分析（ICP; PerkinElmer、optima8000）により確認し、添着金属の状態や粒径を確認するために X 線回折（XRD; Rigaku、SmartLab）および透過型電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分光法（TEM/EDX; FEI、Tecnai G2 F20）を用いた。

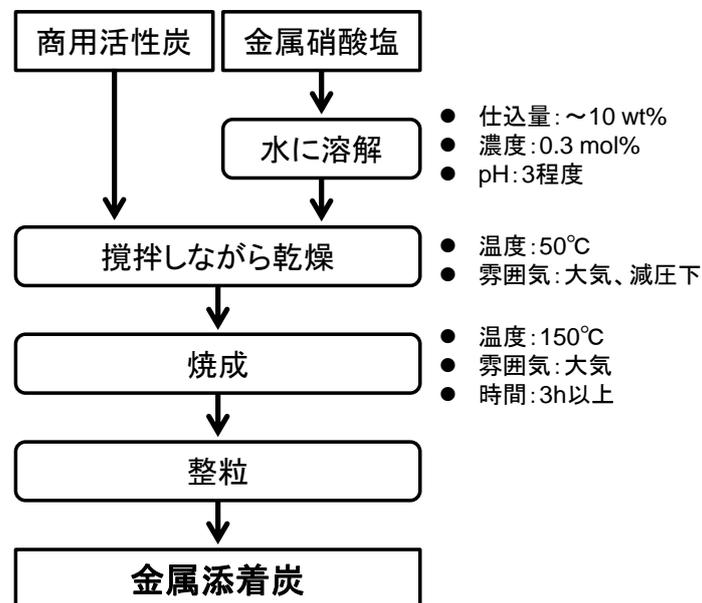


図 4.2 金属添着炭の調製フロー

4.2.2 硫黄吸着性能の評価

実験装置の概略を図 4.3 に示す。固定床流通式試験装置を用い、恒温槽内の SUS カラムに脱硫剤を充填して評価を行った。試験ガスは窒素をベースガスとして、所定の硫黄濃度になるように硫黄成分を添加して調製した。ガス流量はマスフローコントローラー (MFC) で制御し、MFC 流量は石鹼膜流量計 (HORIBA SF-1U) にて校正を行った。試験ガス中の硫黄成分濃度については、充填層の出口において採取したガスを炎光光度検出器付きガスクロマトグラフ (GC/FPD : 島津製作所 GC-2014) によって測定した。破過基準は 20 ppb とした。

濃度・空間速度 (space velocity、SV) を実際の運転条件よりも厳しく設定し、硫黄破過までを短時間で評価可能となる条件で評価を行った。添加する硫黄種は窒素で希釈した DMS を用いた。DMS の濃度は 5.0 ppm、SV は 45000 1/h である。評価温度は 25°C、露点は -60°C (水分濃度 10 ppm) とした。

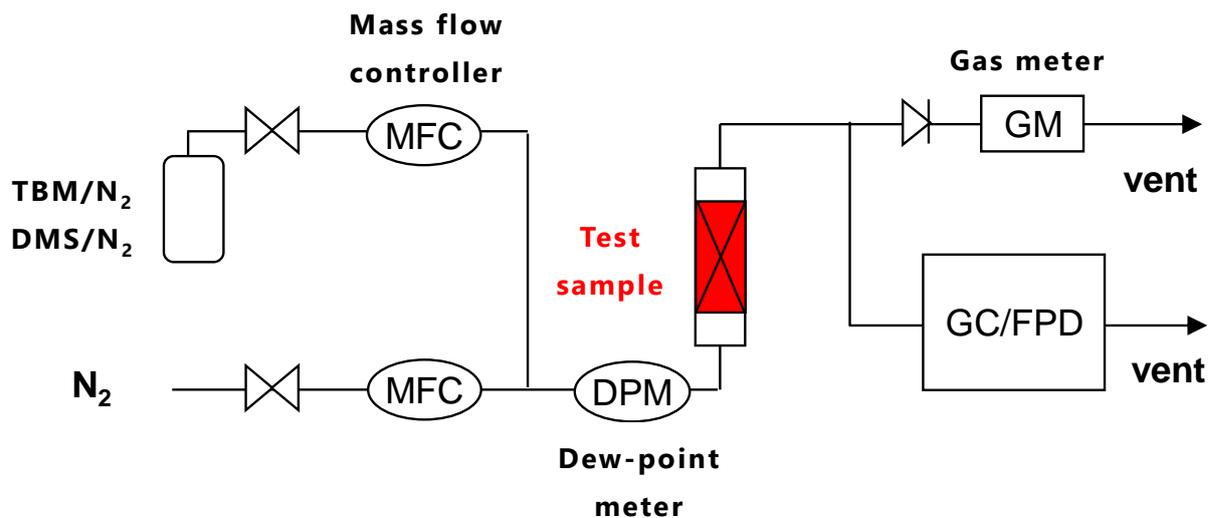


図 4.3 硫黄吸着性能試験装置図

4.2.3 硫黄吸着前後における金属添着炭の分析

吸着試験後の試料を観察するためにオージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy、AES：PHI Model-680）を用いた。AESは試料表面から数 nm 以下の浅い深さの情報に限られるので、表面吸着種の観察に適している。吸着前後における金属の電子状態変化を確認するため、X線光電子分光（XPS：PHI Quantum-2000）を用いた。添着金属と硫黄の結合は表面で起こっているため、表面から数 nm 程度の情報が得られる XPS も分析法として適している。なお、表面における有機分子の吸着構造に対する知見を得るのに有効な分析手法として、赤外分光法（IR）やラマン分光法などがあるが、黒色の試料が赤外をすべて吸収するため IR は適用できず、ラマン分光はスペクトルライブラリが乏しく金属と硫黄結合のラマンシフトに関するデータベースがなかったため、適用を断念した。また、硫黄と金属の化学状態を観察するのに X線吸収微細構造解析（X-ray Absorption Fine Structure、XAFS）が有効であるが、原理的にサブミクロン程度の深さまでのバルクを含む情報が得られ表面吸着の情報がうもれてしまうことから、XAFS の適用を見送り、XPS を用いた金属側からの状態変化により考察することとした。

4.3 計算方法

4.3.1 金属添着炭の表面モデル

実験結果および分析結果を考察するにあたり、量子化学計算も活用した。各金属添着炭の表面モデルの作成や、DMS との吸着状態や吸着エネルギーの計算に Materials Studio の DMol³ (ダッソーシステム・バイオビア社製) を使用した。計算方法は密度汎関数法 (density functional theory、DFT) である。交換相関汎関数には Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)、基底関数には double numerical polarization (DNP) を用いた。

DMS の吸着には添着炭の活性炭部は寄与せず、添着金属が寄与している。したがって、計算モデルとして活性炭ではなく金属酸化物表面を想定すればよい。各金属酸化物の結晶構造に、粉末 X 線回折データベース (Powder Diffraction File、PDF) から引用した格子定数を設定し、酸化物モデルを作成した。その後、分析等で求めた指数面でカットした表面モデルを作成した。添着金属は局所的にみれば結晶構造なので、クラスターモデルではなく周期境界条件で計算を行った。表面の厚みは隣接するセルとの相互作用がないように、真空層を 15 Å 以上設けた。また、Cu や Fe などの遷移金属は磁性をもつので、電子スピンも考慮した。表面モデルの骨格が崩れないように、表面の 2~3 層のみ緩和させそれより下層の原子は固定して構造最適化を行った。

4.3.2 吸着エネルギー

DMS は金属酸化物とは化学反応せず、物理吸着にとどまる。したがって、硫黄吸着性能は金属酸化物表面と DMS との吸着エネルギーで議論できる。吸着エネルギーは、最適化した各構造の電子エネルギーから以下の式を用いて算出した。

$$\Delta E = E(A) + E(B) - E(AB) \quad (4.1)$$

ここで $E(AB)$ は吸着錯体、 $E(A)$ 、 $E(B)$ はそれぞれ孤立した吸着分子 (DMS) と金属酸化物表面の電子エネルギーである。なお、 $E(A)$ は孤立分子の電子エネルギーではなく、真空層の中における DMS の電子エネルギーである。

4.4 結果と考察

4.4.1 金属種のスクリーニング

添着金属として、TBM と同様のメルカプト基を有する H_2S との反応性が、卑金属酸化物の中で最も高く、同じくメルカプト基を有する MM においては、Cu、Ni、Al、Fe、Zn の中で Cu が最も吸着性能がよいとの報告[14]があることから、Cu を選択した。さらに、Cu をベースにし、TBM 吸着性能を向上させ DMS も吸着可能な金属の組み合わせを探索した。図 4.4 に Cu に Co、Ni、Cr、Fe を加えた添着炭の TBM、DMS 吸着性能を示す。ここではスクリーニングのため、ドライ条件（露点 -60°C ）で試験を行っている。その結果、Cu (CuO) と Fe (Fe_2O_3) を添着した活性炭が最も高い TBM 吸着性能を示し、また DMS 吸着性能も有することを確認した。金属種としては Cu と Fe を採用することとした。

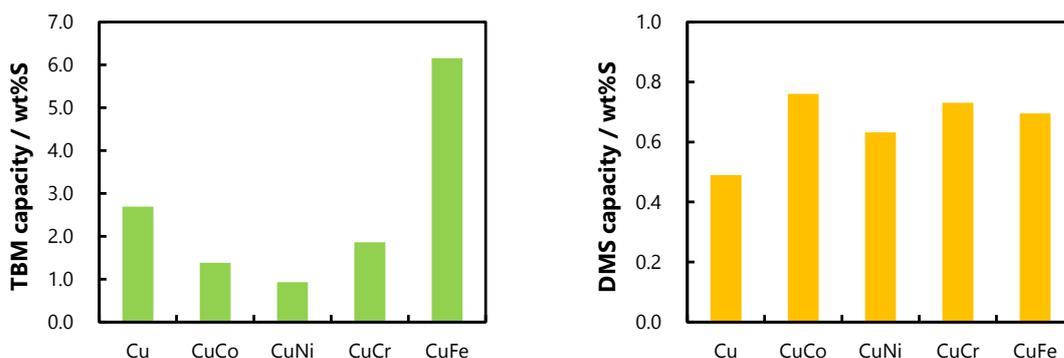


図 4.4 二種混合金属添着炭の硫黄吸着性能（左：TBM、右：DMS）

4.4.2 金属添着炭のキャラクタリゼーション

調製した添着炭の金属量を ICP で確認したところ、Cu 添着炭で 6.8 wt%、Fe 添着炭で 5.6 wt%、Cu-Fe 添着炭で Cu、Fe それぞれ 3.6 wt%、2.5 wt%であった。モル数に換算すると、順に 10.7 mol%、10.0 mol%、5.6 mol%、4.5 mol%となり、ほぼ所定の量が添着されていることがわかる。

図 4.5 に各金属添着炭の XRD パターンを示す。Cu 添着炭のみ CuO(002)、CuO(111) 由来のピークを確認することができた。 $2\theta = 35.5^\circ$ のピークから、シェラー式を用いて結晶子サイズを求めたところ 16 nm であった。一方、Fe 添着炭、Cu-Fe 添着炭では、添着金属が存在するにもかかわらず酸化物のピークは確認できなかったことから、CuO よりも結晶サイズが小さいか、アモルファスになっていると考えられる。

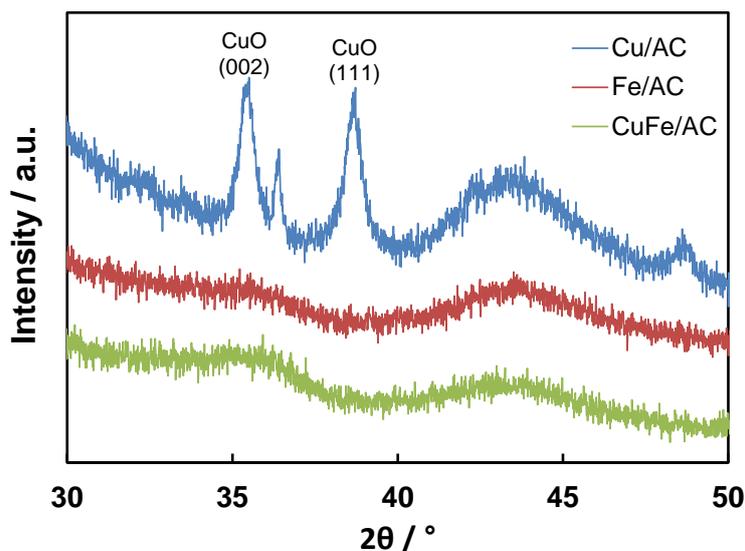


図 4.5 各金属添着炭の X 線回折パターン

XRD では Cu-Fe 添着炭の金属酸化物の組成や粒径に関する情報が得られなかったため、TEM 観察を行った。図 4.6 に HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field Scanning TEM) 像と、四角で囲った視野 1 と視野 2 の EDX 分析結果を示す。HAADF-STEM 像では組成情報が得られる。重い元素は明るく表示されるので、像の明るい箇所は添着金属が存在することを示している。酸化物粒子が比較的大きく凝集していることがわかる。XRD でピークが見られなかったのは、アモルファス状態になっていたためであろう。視野 1 では 100 nm 程度の凝集体となっており、Cu、Fe とともに検出された。一方、視野 2 のような粒子が凝集していない箇所にも Cu、Fe が存在し、両者はナノレベルで均一に混合されていることがわかった。

混合された酸化物の構造を把握するため、粒子が凝集している個所で電子線回折像をとり、酸化物の同定を行った。結果を図 4.7 に示す。試料調製時の焼成温度は 150°C と低く結晶は成長していないため、明確なリングは見えなかったが、電子回折図形の解析は可能であった。その結果、 CuFe_2O_4 スピネルが生成されていることが明らかとなった。結晶面は(013)、(121)、(004)、(024)、(004)、(224)、(042)面が観察されたが、少なくともこの視野範囲で CuO や Fe_2O_3 は確認されなかった。

ここで、 CuFe_2O_4 スピネルの生成温度を熱力学計算ソフト HSC で計算すると、350°C 以上で安定となる。過去の文献[18,19]によると、CO 酸化や水蒸気改質触媒として CuFe_2O_4 スピネルを用いる際 400°C から 800°C 程度の高温で焼成し触媒を調製している。HSC に収録されている熱力学データはバルクの実験から求めた値であり、微粒子 (ナノサイズ) の熱力学データではない。今回のような低温焼成でもスピネルが生成したのは、金属・合金において微粒子とバルクでは熱力学量および状態図が異なり、粒子径の減少とともに融点が降下することが知られているように[20,21]、Cu と Fe の混合体が微粒子であるためであろう。

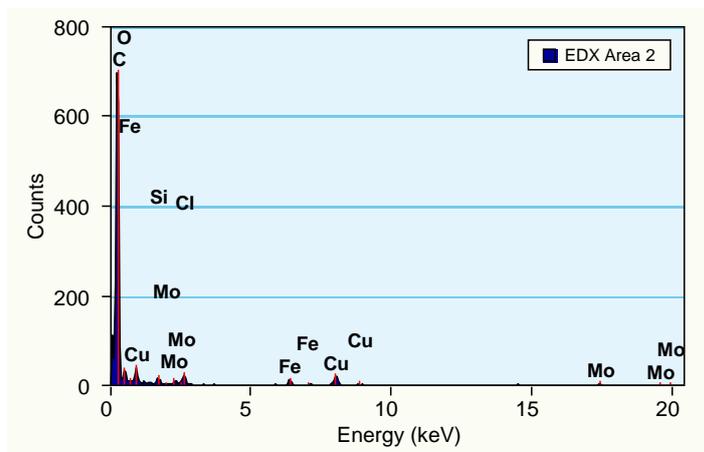
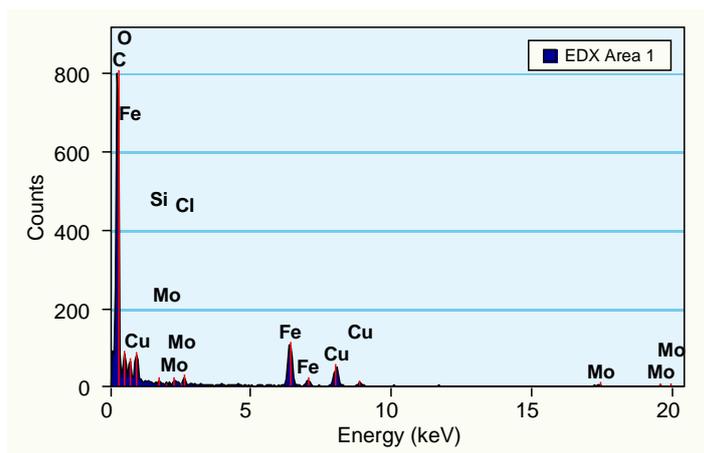
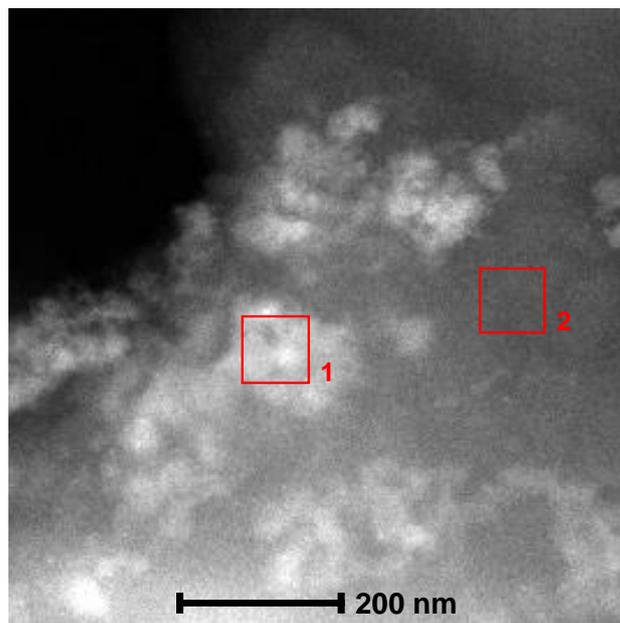


図 4.6 CuFe 添着炭の HAADF-STEM 像と EDX 分析結果

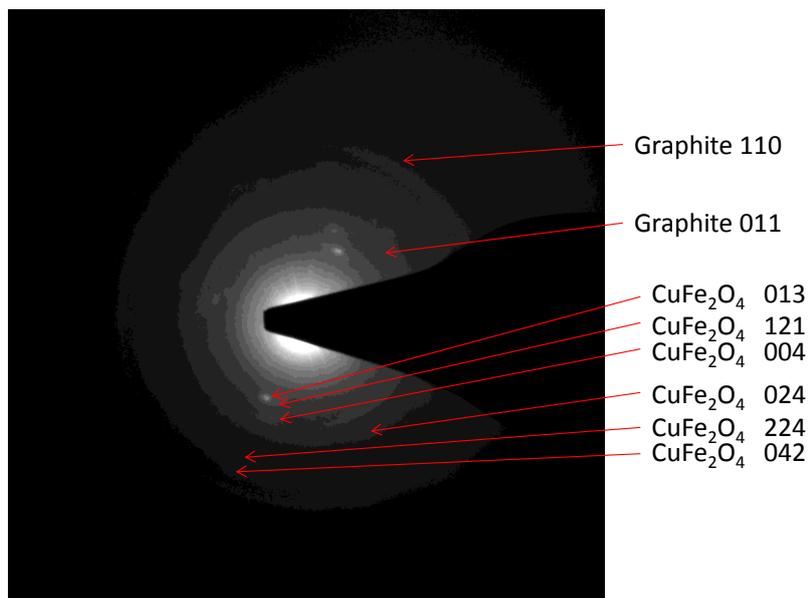


図 4.7 CuFe 添着炭の電子線回折分析結果

4.4.3 高露点における TBM および DMS 吸着性能

Cu-Fe 添着炭の高露点における硫黄吸着性能を測定した。その結果、表 4.1 に示すとおり 10°C の高露点ガスでも TBM 吸着性能は 2.7 wt%S と高い値を維持しており、かつ Ag-BEA では同条件で約 1.5 wt%S であることを考慮すると、Cu-Fe 添着炭を上流の剤として適用するメリットはある。Ag-BEA、Cu-Fe 添着炭の 10°C 露点における TBM、DMS 吸着性能から除去すべき必要容量を TBM/DMS = 1 として試算すると、図 4.8 に示すように Ag-BEA 一段方式より Cu-Fe 添着炭を併用した二段方式の方が容積も 1/3 低減できることがわかった。このように Cu-Fe 添着炭と Ag-BEA の二段方式の脱硫は、高露点ガス流通時に硫黄のリークリスクを低減可能なだけでなく、必要容積も低減可能であるといえる。

ただし、DMS 吸着性能は低い。-60°C 露点では 0.58 wt%S であったのに対し、10°C 露点では 0.05 wt%S と 1/10 程度まで低下したことから、Cu-Fe 添着炭は露点の影響を大きく受け、Ag-BEA 搭載量低減にはほとんど寄与していない。その理由を、簡単のために Cu 添着炭で考察した。CuO (111) の表面モデルを作成し、TBM、DMS、H₂O の吸着エネルギーを求めたところ、それぞれ 28 kJ/mol、42 kJ/mol、42 kJ/mol であった (図 4.9)。左図が吸着分子と酸化物表面が互いに相互作用を起こさない距離における両者の電子エネルギーの和であり、中央図は吸着分子が表面に吸着し、安定化した最適構造である。右図は吸着分子が解離する、つまり化学吸着した構造を示す。TBM の吸着エネルギーは低いですが、吸着後メルカプト基の S-H で結合が切れ、

S は酸化物の Cu に吸着し、H は表面の O と結合し解離吸着を起こす。つまり TBM は化学吸着し、その安定化エネルギーは 40 kJ/mol なので、合計 68 kJ/mol 安定化する。それに対して H₂O の吸着エネルギーは 42 kJ/mol なので、TBM 吸着は水分の影響を受けにくい。一方 DMS は解離吸着を想定すると逆に 68 kJ/mol 不安定になり、物理吸着で反応は止まるため、同等程度の吸着エネルギーを持つ水分の影響を受けるものと考えられる。

表 4.1 Cu-Fe 添着炭の高露点、低露点における硫黄吸着性

Dew point [°C]	TBM capacity [wt%S]	DMS capacity [wt%S]
-60	3.0	0.58
10	2.7	0.05

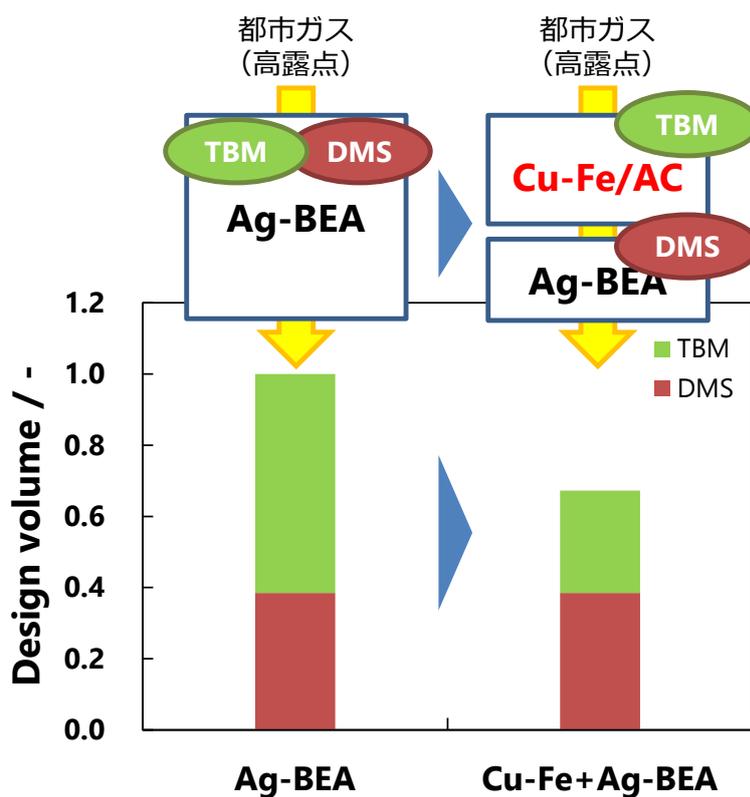


図 4.8 Ag-BEA のみを用いた一段方式と Cu-Fe 添着炭、Ag-BEA の二段方式における必要容積の相対比較

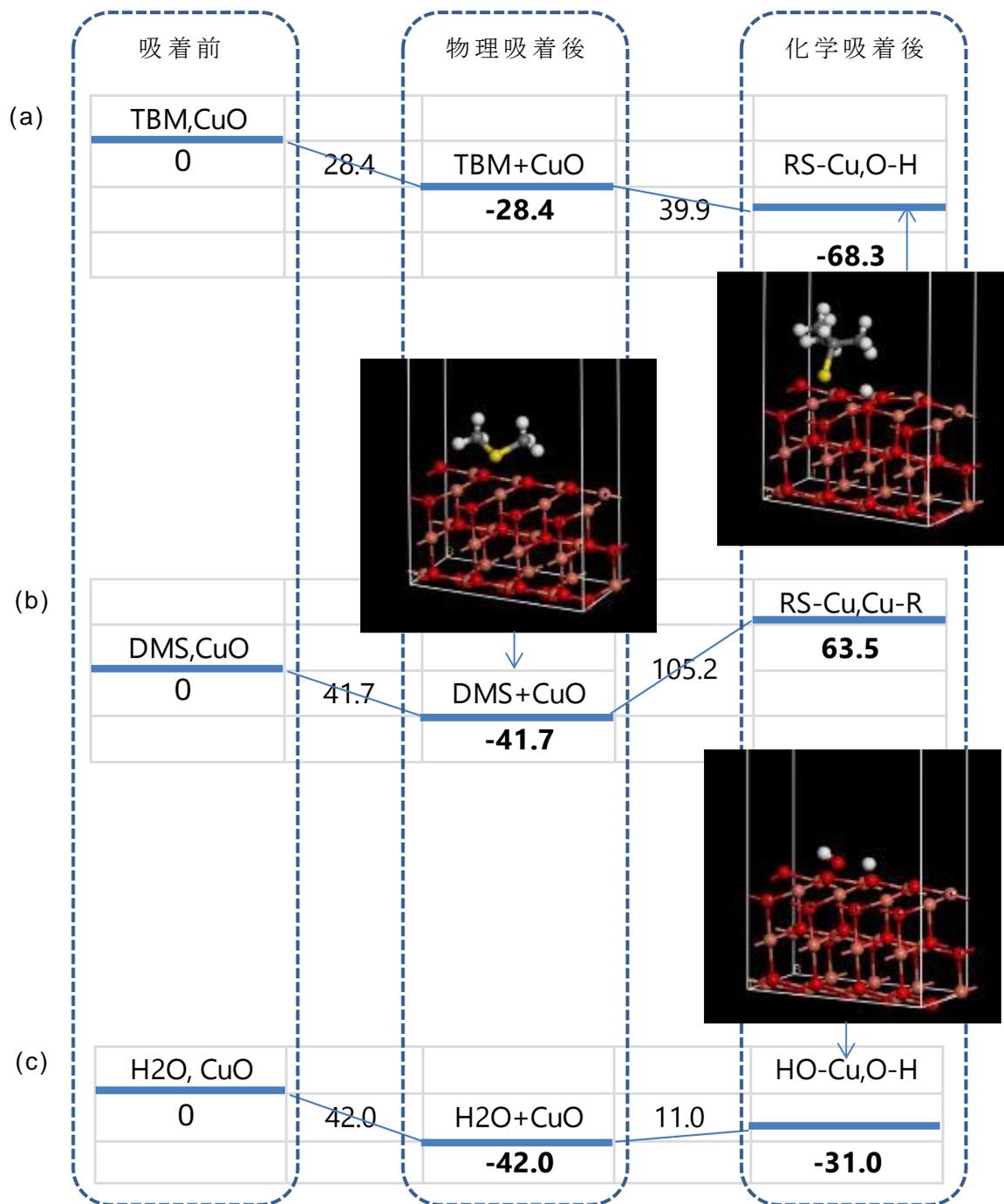


図 4.9 CuO (111)表面と(a) TBM、(b) DMS、(c) H₂O の吸着エネルギー (kJ/mol)
 (● : Cu、● : S、● : O)

4.4.4 二種金属混合の相乗効果について

高露点において金属添着炭で DMS を吸着するためには、 H_2O より吸着エネルギーが大きいか、もしくは DMS 吸着力自体が高い金属種を選定すれば、高露点で水分の影響を受けたとしても、DMS 吸着性能は担保できると考えられる。Cu-Fe 添着炭は Cu 添着炭より DMS 吸着性能は高い（図 4.4 右）ことに着目し、DMS 吸着性能向上の改良指針を得るべく、二種金属混合による効果を確認した。表 4.2 に Cu、Fe のみ添着した活性炭と、Cu-Fe 添着炭の DMS 吸着性能と比較している。Cu 添着炭、Fe 添着炭でそれぞれ 0.53 wt%S、0.42 wt%S であるのに対し、Cu-Fe 添着炭では 0.58 wt%S と最も性能が高かった。Cu、Fe が独立に機能するのであれば、Cu-Fe 添着炭の吸着量は、Cu 添着炭と Fe 添着炭の平均の 0.47 wt%S 程度になるはずであるが、それを上回る値であることから、二種金属混合による相乗効果が確認されたといえる。Hong ら[22]は、 $Cu(NO_3)_2$ 添着炭と $FeCl_3$ 添着炭を 50:50 で混合した添着炭を用いて合成天然ガス (SNG) に含まれる硫黄化合物 (DMS、DMDS、THT など) の吸着性能を測定し、Cu や Fe を単独で添着した添着炭より両者を混合した方が吸着性能は向上することを報告しているが、その理由については明らかにしていない。また、剤を混合しただけで、 $CuFe_2O_4$ スピネルが生成しているとの報告はない。ただ、Cu-Fe 添着炭の DMS 吸着性能は Ag ゼオライト（表 3.1 や文献値[23]）と比較して一桁低く、さらなる性能向上が必要となる。ここでは、金属添着炭の DMS 吸着性能向上の改良指針を得るため、透過型電子顕微鏡や X 線光電子分光などの分析や量子化学計算を用いて、Cu-Fe 添着炭の DMS 吸着における相乗効果のメカニズム解明を試みた。

表 4.2 Cu、Fe、Cu-Fe 添着炭の露点-60°Cにおける DMS 吸着性能比較

	Impregnated amount [mol%]		Impregnated amount [wt%]		DMS Adsorption capacity [wt%S]
	Cu	Fe	Cu	Fe	
Cu(10)/C2x	10.7	0	6.8	0	0.53
Fe(10)/C2x	0	10	0	5.6	0.42
Cu(5)Fe(5)/C2x	5.6	4.5	3.6	2.5	0.58

吸着試験後の Cu-Fe 添着炭表面を AES 分析した結果を図 4.10 に示す。白い箇所当該は元素が存在することを表している。Cu と Fe は同じ個所に存在し、 $CuFe_2O_4$ スピネルが生成しているという TEM/EDX の結果と合致する。硫黄は担体である活性炭上には存在せず Cu、Fe 上に見られたことから、硫黄は添着金属にのみ吸着していることも確認することができた。

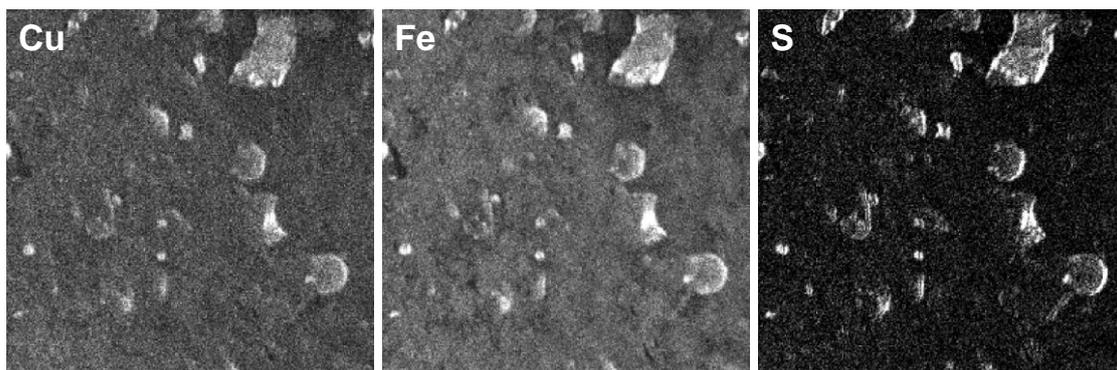


図 4.10 DMS 吸着後 Cu-Fe 添着炭の AES 面分析結果

DMS 吸着前後で、添着金属の状態（価数）がどのように変化するかを XPS で分析した。まず、図 4.11 に DMS 吸着前の各添着炭の XPS スペクトルを示す。図 4.11 (a) は Cu 添着炭、Cu-Fe 添着炭の Cu2p スペクトル、図 4.11 (b) は Fe 添着炭、Cu-Fe 添着炭の Fe2p スペクトルである。Cu2p のピークは 933 eV に、Fe2p のピークは 711 eV 付近に現れ、それぞれ Cu^{2+} および Fe^{3+} 由来のピークに帰属される。Cu 添着炭と Cu-Fe 添着炭の Cu2p ピークを比較すると、わずかに後者のピークが高エネルギー側にシフトしていた。Fe 添着炭と Cu-Fe 添着炭の Fe2p ピークを比較すると、同様に Cu-Fe 添着炭のピークの方が高エネルギー側にシフトしていた。したがって、Cu と Fe が混合されることで、Cu、Fe ともわずかに酸化、すなわち Cu^{2+} 、 Fe^{3+} の状態が増えることがわかった。これは CuFe_2O_4 スピネル生成による状態変化であろう。これらの状態変化は、Cu-Fe 添着炭で DMS 吸着性能が向上した結果と関連していると考えられる。

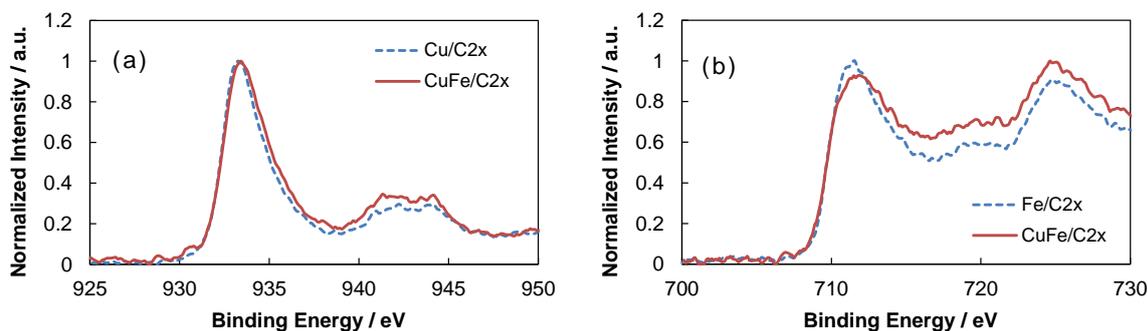


図 4.11 DMS 吸着前の各金属添着炭表面の XPS による状態分析
 (a) Cu 添着炭、Cu-Fe 添着炭の Cu2p スペクトル
 (b) Fe 添着炭、Cu-Fe 添着炭の Fe2p スペクトル

次に、DMS 吸着後にどのように電子状態が変化するかを、DMS 吸着前後の XPS スペクトルで比較した。Cu 添着炭、Fe 添着炭に DMS を吸着させたとき、図 4.12 (a)、(b)に示す通り、Cu2p、Fe2p のスペクトルに変化はほぼ見られなかった。DMS 吸着性能試験において DMS の吸着が確認されていることから、DMS は遷移金属との電子のやり取りをほとんど伴わず、物理的に吸着していることがわかる。

Cu-Fe 添着炭では、DMS の吸着によって Cu2p、Fe2p 共にスペクトルの変化が確認された（図 4.12 (c)、(d)）。その変化量は Fe に比べて Cu の方が大きいことから、Cu-Fe 添着炭中に Cu に優先的に DMS が吸着している可能性がある。また、Cu 添着炭あるいは Fe 添着炭では見られなかったスペクトル変化が Cu-Fe 添着炭では見られており、二種金属混合効果によって DMS の吸着に際して電子のやり取りが行われたと考えられる。しかし、化学反応が起きているわけではないため、Cu⁺や Fe²⁺まで還元されておらず、硫黄から金属へ電子が移動する量は少ない。

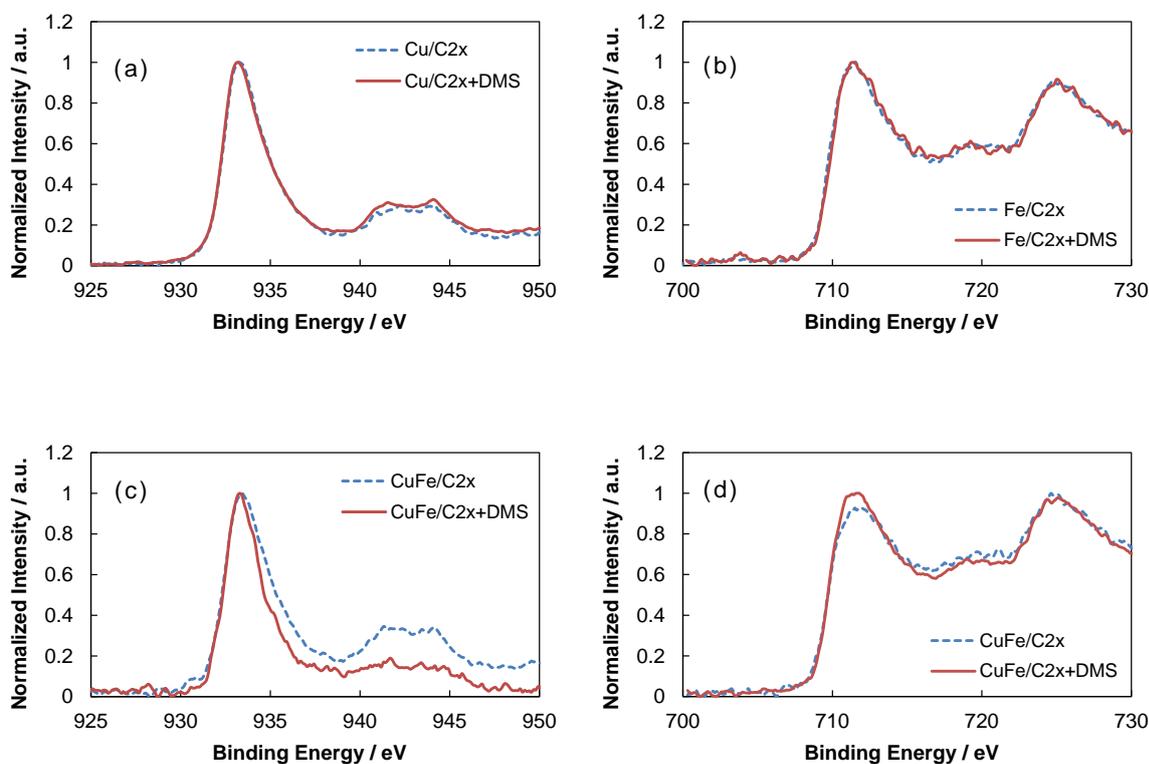


図 4.12 DMS 吸着前後の各金属添着炭表面の XPS による状態分析

- (a) Cu 添着炭の Cu2p スペクトル
- (b) Fe 添着炭の Fe2p スペクトル
- (c) Cu-Fe 添着炭の Cu2p スペクトル
- (d) Cu-Fe 添着炭の Fe2p スペクトル

DMS 吸着性能や XPS 分析結果を考察するために、各酸化物の表面モデルを作成し、DMS 吸着エネルギーについて、量子化学計算を行った。CuO、Fe₂O₃、CuFe₂O₄ の格子定数は、それぞれ PDF#41-0254、#33-0664、#34-0425 を用いた。CuO の表面モデルには、XRD で確認された(111)面と(002)面、Fe₂O₃ については直接観察した結果がないので、PDF#33-0664 を参考にして、強度の高い(104)面と(110)面を選択した。CuFe₂O₄ の表面モデルは、TEM で観測された面のうち、(004)面、(024)面をもとに作成した。CuO は反強磁性、Fe₂O₃ は強磁性、CuFe₂O₄ はフェリ磁性[24-26]といずれも磁性をもつため、CuO の Cu はアップスピンとダウンスピンが同数となるように、Fe₂O₃ と CuFe₂O₄ 中の Fe はすべてアップスピンとした。

図 4.13 に DMS を吸着させた表面構造を、表 4.3 に各表面モデルでの DMS 吸着エネルギーおよび原子の Mulliken 電荷、原子間の結合距離を示す。DMS 吸着前の各酸化物表面に着目すると、Fe₂O₃ 最表面金属の Mulliken 電荷の平均は Cu、Fe でそれぞれ 0.348 (111 面) ~ 0.594 (002 面)、0.768 (110 面) ~ 1.029 (104 面) だったが、CuFe₂O₄ スピネルでは Cu で 0.723 (024 面) ~ 0.733 (004 面)、Fe で 1.031 (024 面) ~ 1.047 (004 面) となり正電荷が増加していた。これは CuFe₂O₄ スピネルを形成すると、Cu、Fe の高酸化状態が増加するという XPS の結果と合致する。おそらくスピネルになることにより分極率が変化し、表面において陽イオンにより正電荷が偏り、陰イオンにより負電荷が偏りやすくなって、見かけ上、表面にある Cu、Fe の正電荷が、CuO、Fe₂O₃ より多く見られたと考えられる。スピネルの分極率は

$$\alpha_D(M_2M'O_4) = \alpha_D(M'O) + \alpha_D(M_2O_3) \quad (4.2)$$

で表される。ここで α_D は各酸化物の分極率である。多くの酸化物で分極率の加成性が成立し、(4.2)式の両辺の誤差は 0.5%~1%以下である。しかし、MgAl₂O₄ スピネルに関しては例外で、スピネルの分極率は MgO と Al₂O₃ の分極の和より 1.1%~3.2% 大きいことがわかっている[27]。CuFe₂O₄ スピネルでも同様な変化が生じた可能性が高い。

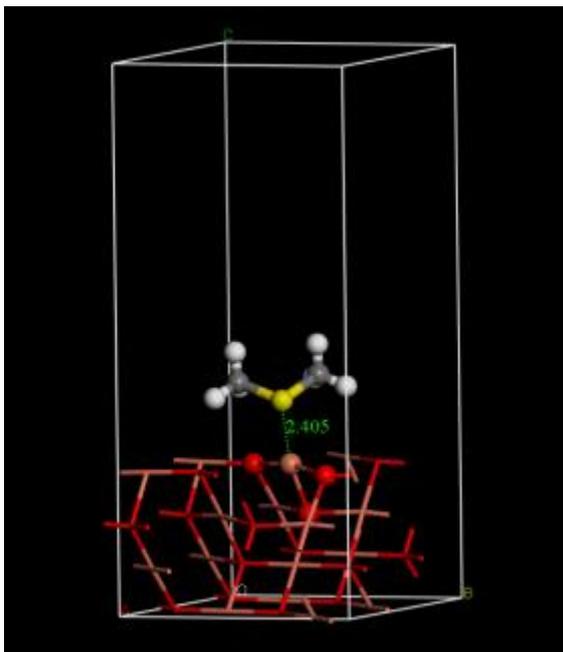
吸着エネルギーは指数面により異なり、CuO では(002)面への吸着エネルギーが 90 kJ/mol と(111)面の 54 kJ/mol より高くなった。ただし、(002)面は表面が Cu のみか酸素のみの構造で、ここでは DMS が吸着可能な Cu が最表面に位置するモデルを用いている。DMS 吸着に関しては(002)面が好ましい結果となったが、表面に酸素がないため TBM など二量化反応を伴う硫黄化合物の吸着[28]には適さず、表面に Cu と酸素が混在する(111)面の方が反応は進むであろう。もし(002)面を多くもつ状態を実現できれば、DMS への吸着選択性が高くなり、性能が向上することが示唆される。Fe₂O₃ では、(110)面、(104)面でそれぞれ吸着エネルギーが 65 kJ/mol、41 kJ/mol であった。CuFe₂O₄ では表面の Cu に DMS が吸着するケースと、Fe に吸着す

るケースがあるので、それぞれについて吸着エネルギーを求めた。その結果、(024)面の吸着エネルギーが Cu、Fe でそれぞれ 62 kJ/mol、96 kJ/mol となった。(004)面では、Fe へは吸着せず、どのような初期構造でも DMS が Cu へ移動し吸着する構造が安定となった。その吸着エネルギーは 98 kJ/mol と高いことから、(004)面は Cu への選択性が非常に高い表面であるといえる。

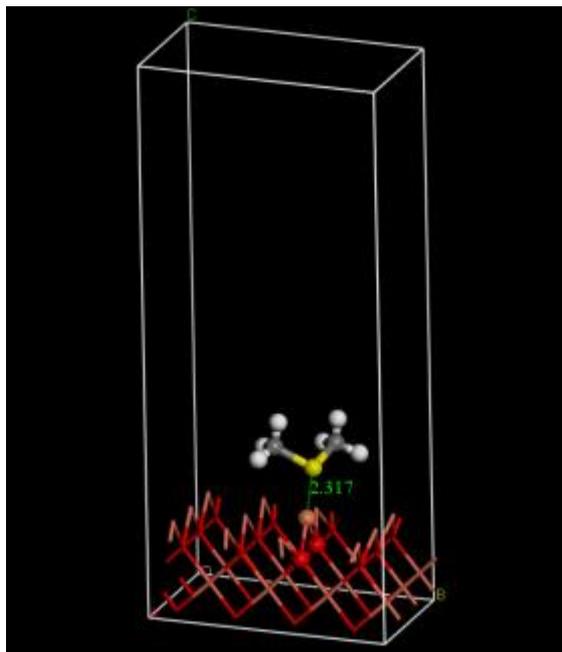
吸着エネルギーが大きいほど、S と金属 (Cu、Fe) との距離が短く、DMS 中の S と C (メチル基) の結合距離が長くなっている。DMS 吸着後は S の負電荷が減少しており、S から金属へ電子移動が起こったことがわかる。DMS の最高被占軌道 (HOMO) は結合性軌道であるので、DMS の結合性軌道から金属へ電子が引き抜かれることで DMS 中の C-H 結合が伸び、DMS がやや活性化された状態となっている。もし DMS との吸着エネルギーが高く、C-H 結合を切断するくらい DMS を活性化可能な酸化物があれば、物理吸着に留まらず解離吸着や金属との反応まで期待できるので、吸着性能向上につながると考えられる。唯一 CuFe_2O_4 の(024)面の Fe への吸着前後における S の電荷に変化は見られないが、DMS 中の H の正電荷が増加しており、DMS から Fe に電子が移動したことは確認できている。金属の電荷が吸着前後で減少しているのは、DMS の S から金属に電子が移動していることを示している。逆に増加している CuO の(002)面では、DMS 吸着後 Cu と隣接している 2 つの O の負電荷が増加していることから、Cu が S から電子を授受し、その後 S から供与された電子以上の電子が O に奪われていると推察される。また、 CuFe_2O_4 では吸着時に金属が表面から浮き出るように構造最適化されており、表面の自由度が高く緩和しやすいこともわかった。

以上の結果から、DMS 吸着エネルギーの序列は $\text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ ということができ、この序列は吸着性能の実験結果 (表 4.1) と一致した。Cu-Fe 添着炭が最も高性能である理由は、XPS の結果 (図 4.11、図 4.12) および酸化物の電荷計算から、スピネル生成により表面金属の酸化数がわずかに増加することで DMS の電子リッチな S との親和性が増し、吸着性能が向上したと考えられる。このように複数の金属を混合することで電子状態を変化させ、金属の酸化数を高めることができれば、DMS 吸着性能を向上させることができるであろう。ただし、 H_2O 吸着との差別化は今後の課題である。

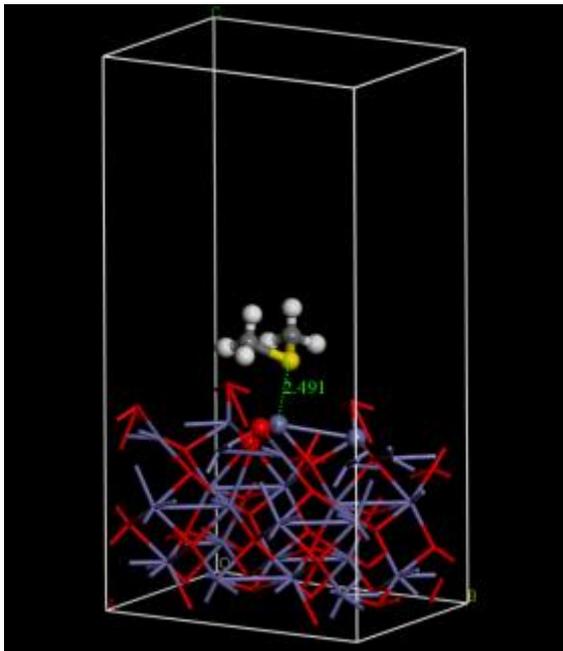
(a) CuO(111)



(a) CuO(002)



(b) Fe₂O₃(110)



(b) Fe₂O₃(104)

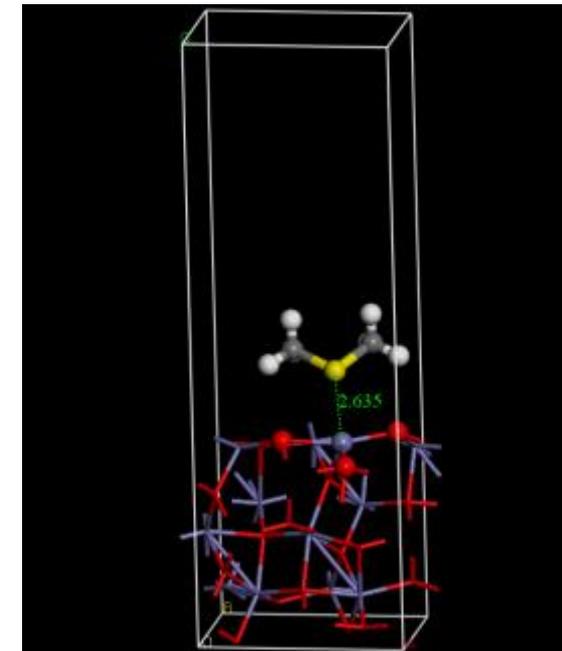


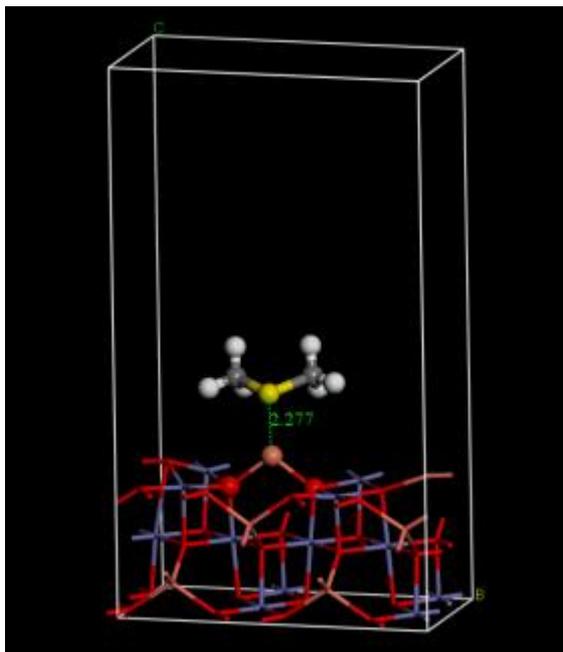
図 4.13 各金属酸化物の表面モデルと DMS 吸着構造

(a) CuO の(111)面、(002)面

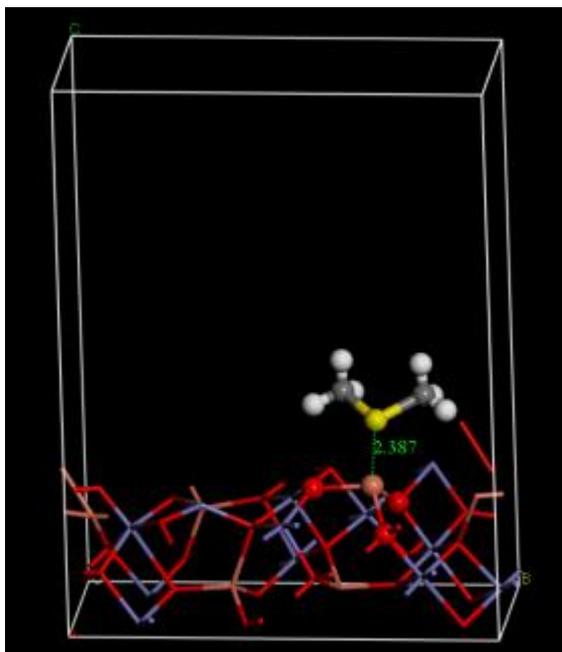
(b) Fe₂O₃ の(110)面、(104)面

(● : Cu、● : Fe、● : S、● : O)

(c) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(004)\text{-Cu}$



(d) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(024)\text{-Cu}$



(d) $\text{CuFe}_2\text{O}_4(024)\text{-Fe}$

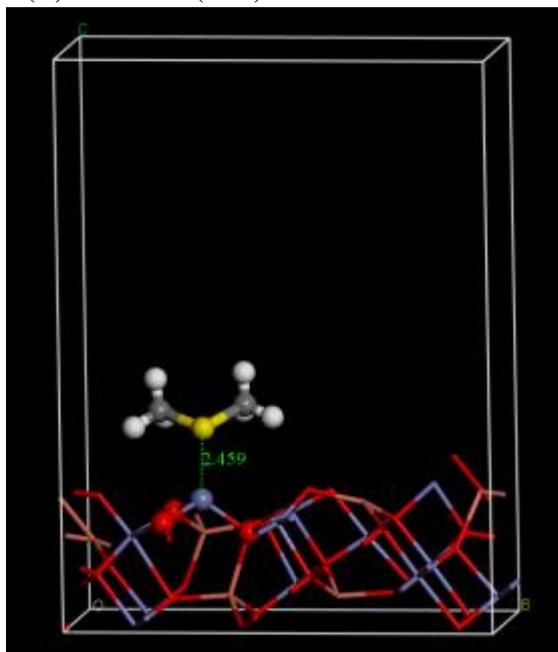


図 4.13 各金属酸化物の表面モデルと DMS 吸着構造

(c) CuFe_2O_4 の (004) 面

(d) CuFe_2O_4 の (024) 面

(● : Cu、● : Fe、● : S、● : O)

表 4.3 各金属添着炭の DMS 吸着エネルギーおよび
吸着前後の原子の Mulliken 電荷と結合距離

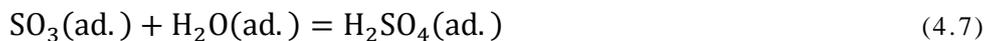
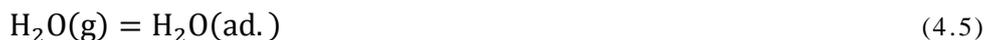
		CuO		Fe ₂ O ₃	
		(111)_Cu	(002)_Cu	(110)_Fe	(104)_Fe
DMS Adsorption Energy [kJ/mol]		54	90	65	41
before	Mulliken Charge_S	-0.326	-0.323	-0.321	-0.310
	Mulliken Charge_M	0.594	0.348	0.849	1.055
	Distance_S-C [Å]	1.844	1.844	1.844	1.844
	Distance_S-C [Å]	1.845	1.844	1.845	1.845
after	Mulliken Charge_S	-0.199	-0.239	-0.270	-0.287
	Mulliken Charge_M	0.611	0.459	0.957	1.049
	Distance_S-C [Å]	1.844	1.854	1.850	1.845
	Distance_S-C [Å]	1.850	1.852	1.848	1.843
	Distance_S-M [Å]	2.405	2.317	2.491	2.635

		CuFe ₂ O ₄			
		(004)_Cu	(004)_Fe	(024)_Cu	(024)_Fe
DMS Adsorption Energy [kJ/mol]		98	-	62	96
before	Mulliken Charge_S	-0.326	-	-0.326	-0.326
	Mulliken Charge_M	0.599	-	0.709	0.922
	Distance_S-C [Å]	1.847	-	1.847	1.847
	Distance_S-C [Å]	1.847	-	1.847	1.847
after	Mulliken Charge_S	-0.277	-	-0.237	-0.327
	Mulliken Charge_M	0.556	-	0.655	0.978
	Distance_S-C [Å]	1.854	-	1.849	1.852
	Distance_S-C [Å]	1.853	-	1.848	1.851
	Distance_S-M [Å]	2.277	-	2.387	2.459

4.4.5 空気極側への開発剤の適用

これまでは燃料中における脱硫について検討してきたが、開発剤の空気極側への活用の可能性も検討する。大気中に数 ppb 程度含まれる SO₂ は空気極材料と反応し、空気極の分極抵抗や IR 抵抗増大を引き起こす。そこで、本節で開発した金属添着炭を空気極上流に設置し、電極に供給される前に SO₂ を除去すれば、空気極の化学劣化抑制に貢献できると考え、脱硫剤の空気中における SO₂ 除去性能を評価した。

SO₂ は水蒸気と酸素が共存すると、活性炭上で酸化され、水和により硫酸としてミクロ孔に蓄積されていくことが知られている[29]。その反応は以下のように進行する。



上記式から、空気中の水分が多い、つまり露点が高い方が吸着反応は進みやすいため、露点は低い方が吸着に不利となる。気象庁の統計データ[30]より、例えば東京において年間で最も露点の低い1月に関して、過去10年(2007年~2016年)の平均露点は-9°C~2°Cであったため、試験条件として-10°Cを設定した。脱硫剤試料はCu添着炭とCu-Fe添着炭、比較のため無垢の活性炭(C2x)および第3章で開発したAg-BEAを用いた。SO₂濃度5.0 ppm、空気雰囲気、25°C、露点-10°C、SV=40000 l/hの条件で吸着性能を評価した。結果を図4.14に示す。無垢炭、Ag-BEAではそれぞれ0.07 wt%S、0.24 wt%SとSO₂をほとんど除去できなかったが、Cu添着炭では1.05 wt%S、Cu-Fe添着炭では1.32 wt%Sと高い吸着性能を示した。Cu添着炭のSO₂吸着メカニズム[31]は、まず空気中の酸素とSO₂がCuの触媒作用によりSO₃となり、その後気相中に脱着することなくCuと反応し硫酸塩が形成される。このとき活性炭担体は上記反応に寄与しない。図4.14でCu添着炭と比較しCu-Fe添着炭の吸着性能は向上しているため、Feの影響もしくは4.4.4で議論したような相乗効果があると考えられる。ここでCu-Fe添着炭の改良のため、SO₂との反応性を期待し塩基性のMgOも加えたCu-Fe-Mg添着炭を調製し測定したところ、さらに性能が

向上し、2.11 wt%の性能を示した。参考までに、Ag-BEA、Cu-Fe 添着炭の露点 10°C における SO₂ 吸着性能も図 4.14 に併記している。それぞれ 0.97 wt%S、5.35 wt%S であり、想定通り高露点ガスの方が性能は高いことが確認できた。

仮に 700 W のスタックに供給する空気量を 50 L/min、10 年稼働、露点-10°C、SO₂ 濃度 5 ppb、添着炭の比重を 0.5 g/mL とすると、必要容積は Cu 添着炭、Cu-Fe 添着炭でそれぞれ 280 mL、180 mL となる。したがって、添着金属や量の最適化は必要であるが、Cu-Fe 添着炭、特に Cu-Fe-Mg 添着炭で効率的に SO₂ を除去可能であり、燃料電池システム内に 200 mL 程度の空気フィルターを搭載すれば、空気極の SO₂ 劣化を抑制できる可能性を見出した。ただし、今回の性能評価試験における SO₂ 濃度は ppm オーダーであるが、実際の SO₂ 濃度はその 1/1000 以下であるので、極低濃度の硫黄をどの程度のレベルまで確実に除去できるかはさらなる検証が必要である。

Yamaji ら[32]は、Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 空気極/La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-δ} 電解質のハーフセルを用いて、1 ppm の SO₂ を流通させ、被毒の加速試験を行っている。大気中に 1ppb の SO₂ が存在し、セルの初期電圧を 800 mV、空気極の初期過電圧を 20 mV とすると、SO₂ 被毒による劣化速度は T = 1073 K で 0.05%/1000 h と算出している。上記で想定した SO₂ 濃度 (5 ppb) や、一般的な LSCF 空気極/YSZ 電解質系と材料は異なるが、SO₂ が供給されると空気極表面に SrSO₄ が生成し被毒されるというメカニズムは共通しているため同等の劣化を見込むと、燃料電池システムが 10 年稼働する場合 33 mV/cell 低下することになる。すなわち、Cu-Fe 添着炭もしくは Cu-Fe-Mg 添着炭を空気フィルターとして設置し、完全に脱硫できるならば、30 mV/cell 以上の劣化抑制効果が期待できる。

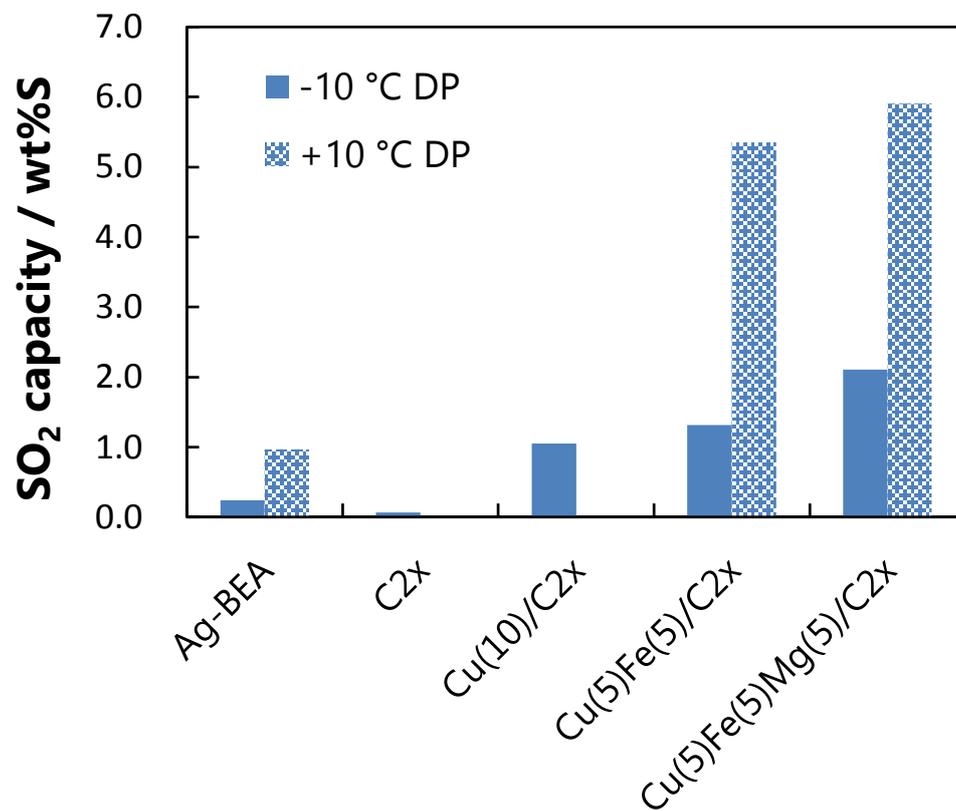


図 4.14 Ag-BEA および金属添着炭における SO₂ 吸着性能

4.5 まとめ

高露点ガスにおいて、共存する TBM により DMS が脱着し、燃料極へ硫黄がリークするリスクを低減すべく、金属添着炭の開発を行った。高露点でも TBM 吸着性能が高く DMS もわずかながら除去可能な Cu-Fe 添着炭を開発した。上段に Cu-Fe 添着炭を配置して TBM を確実に除去し、下段に設置した Ag-BEA で DMS を除去する構成とすることで、Ag-BEA 一段よりも高露点で硫黄がリークするリスクをさらに低減（分極、IR 抵抗減）可能となった。Cu-Fe 添着炭の高露点における DMS 吸着性能は低かったが今後の改良指針を得るために、二種金属混合により硫黄吸着性能向上が見られたことに着目し、TEM や XPS などの分析や量子化学計算を用いて、DMS 吸着における相乗効果のメカニズム解明を試みた。

TEM 観察では、150°C という低温焼成でも CuO と Fe₂O₃ が反応し CuFe₂O₄ スピネルを生成していることを明らかにした。DMS 吸着前の XPS 分析では、わずかに Cu²⁺、Fe³⁺の高酸化状態の増加がみられ、吸着性能向上に寄与していると考えられた。DMS 吸着前後の XPS スペクトルを比較すると、Cu-Fe 添着炭では Fe よりも Cu の低エネルギー側へのシフト量が多く、Cu の吸着割合が大きいことが示唆された。酸化物表面モデルの量子化学計算からは、吸着性能の序列を吸着エネルギーで再現し、DMS から電子が金属に供与され吸着していることを確認した。また、CuFe₂O₄ スピネル最表面における Cu、Fe の Mulliken 電荷は、CuO、Fe₂O₃ 最表面の Cu、Fe より正電荷が増加、すなわち酸化状態が高くなっていた。高酸化状態の金属が増加することにより、DMS の電子リッチな S との親和性が増し、吸着性能が向上したと推察した。以上の結果から、DMS 吸着における Cu、Fe 二種金属混合による相乗効果は、CuFe₂O₄ スピネルが生成し、表面の電子状態が DMS 吸着に有利な方向に変化したことに起因することが示唆された。

章の最後に、Cu-Fe 添着炭の応用として、空気極側の劣化防止のため空気中の SO₂ 除去の可能性についても検討した。Cu-Fe 添着炭でも高い SO₂ 除去性能を確認したが、MgO を添加した Cu-Fe-Mg 添着炭ではさらに吸着性能が向上し、200 mL 程度のフィルターを設置することで、空気極側の化学劣化も抑制可能であることが示唆された。添着炭空気フィルターにより、システムの稼働時間を 10 年とすると、30 mV/cell 程度の電圧低下を防止することができる。

4.6 参考文献

- [1] S. Satokawa, Y. Kobayashi, and H. Fujiki, *Appl. Catal. B*, 56 (2005), 51.
- [2] 馬場 好孝ほか, “エネファーム向け新規常温脱硫システムの開発”, 都市ガスシンポジウム (2011), p.5.
- [3] 本道 正樹, “エネファーム向け都市ガス用脱硫剤の開発”, 燃料電池, vol.12, No.4 (2013), p.70.
- [4] 東京ガス株式会社, “燃料ガス用脱硫剤”, 特願 2015-179561.
- [5] 東京ガス株式会社, “燃料電池用脱硫剤”, 特願 2016-85947.
- [6] 真田雄三、鈴木基之、藤元薫、活性炭 基礎と応用、講談社サイエンティフィック(1992)、p.168.
- [7] K.-D.Henning, S.Schäfer, *Gas separation & Purification Vol 7 No 4* (1993) 235-240.
- [8] R. Sitthikhankaw, S. Predapitakkun, R. Kiattikomol, S. Pumhiran, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, *Energy Procedia* 9 (2011) 15–24.
- [9] S. K. Thaligari, V. C. Srivastava, B. Prasad, *Clean Technologies and Environmental Policy* 18 (2016) 1021–1030.
- [10] M. Balsamo, S. Cimino, G. de Falco, A. Erto, L. Lisi, *Chemical Engineering Journal* 304 (2016) 399–407.
- [11] C. Huang, C. Chen, S. Chu, *Journal of Hazardous Materials B*136 (2006) 866–873.
- [12] I. W. Siriwardane, R. Udangawa, R. M. de Silva, A.R. Kumarasinghe, R. G. Acres, A. Hettiarachchi, G. A. J. Amaratunga, K.M. Nalin de Silva, *Materials and Design* 136 (2017) 127–136.
- [13] B. Bajaja, H. Joh, S. M. Jo, J. H. Park, K. B. Yi, S. Lee, *Applied Surface Science* 429 (2018) 253–257.
- [14] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, F. Gao, B. Zhang, Z. Wang, Y. Zuo, *Journal of Cleaner Production* 87 (2015) 856–861.
- [15] R. Dhawana, M. Goyal, K.K.Bhasin, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 10515–10519.
- [16] M. Goyal, R. Dhawan, M. Bhagat, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 322 (2008) 164–169.
- [17] H. Cui, S. Q. Turn, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 25–31.
- [18] T. Cheng et al, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1167.
- [19] S. Kameoka, T. Tanabe, A. P. Tsai, *Catalysis Letters* 100 (2005) 89.
- [20] M. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn* 9 (1954) 359.
- [21] J.-G. Lee, H. Mori, and H. Yasuda, *Phys.Rev.B* 65 (2002) 132106.
- [22] Hong Cui, Scott Q. Turn, Mark A. Reese, *Catalysis Today* 139 (2009) 274.
- [23] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 145 (2003) 399–402.

- [24] R. Köferstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chemistry* 213 (2014) 57.
- [25] B. J. Evans, S.S.Hafner, *J.Phys.Chem.Solids* 29 (1968) 1573–1588.
- [26] V. Berbenni, A.Marini, C.Milanese, G.Bruni, *J.Therm.Anal.Calorim.* 99 (2010) 437-442.
- [27] N. W. Grimes, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) L567–570.
- [28] M. Ohashi, Y. Baba, M. Hondo, Development of desulfurization adsorbent for city gas for residential PEFC cogeneration system, *Proc. Int. Gas Union Res. Conf.* 2014, TP1-6 (2014).
- [29] A. Katagiri, K. Watanabe, S. Oshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1-4.
- [30] 気象庁、<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>.
- [31] H. -H. Tseng, M.-Y. Wey, *Carbon* 42 (2004) 2269–2278.
- [32] K. Yamaji, H. Kishimoto, T. Horita, H. Yokokawal, J. Akikusa, M. Kawano, *ECS Transactions* 30 (2001) 123–127.

第 5 章 結論

本章では各章の研究内容を総括する。本研究では、固体酸化物形燃料電池における耐久性向上を図るため、主要な化学劣化要因である合金インターコネクと不純物由来の劣化に着目し、その劣化抑制方法について検討した。

第 1 章では、研究の背景として、低炭素社会への取り組みが本格化し CO₂ 排出量削減が求められる中で、化石燃料を用いる発電機器の中で最も発電効率が高い固体酸化物形燃料電池 (SOFC) への期待を述べた。ただし SOFC の普及拡大にあたっては耐久性向上という課題があり、化学的な劣化について整理するとともに、その中で重要と考えられる合金インターコネクと不純物という二つの劣化要因に着目した。それらの課題に対する既往の研究をまとめ、本論文の目的について記載した。

第 2 章では、SOFC セルスタックの主要な化学劣化要因の一つである合金インターコネクの劣化対策として、合金インターコネクの保護コーティングの検討を行った。焼結助剤として Li を添加した Mn-Co スピネルコーティングを開発し、合金の酸化皮膜成長抑制に有効であることを示した。また Cr 蒸発試験により、Cr 蒸発抑制に関してもコーティングの効果を確認した。スピネル表面には一部 Cr が拡散、濃集しているにもかかわらず Cr 蒸発が抑制できたのは、MnCo₂O₄ に Cr が固溶することで安定化し、Cr₂O₃ 活量が十分小さくなっているためであると推察した。ただし Cr の固容量が増加すると、Cr₂O₃ 活量も増加するため、コーティング前に合金を予備酸化し、表面に Cr₂O₃ 活量の比較的低い MnCr₂O₄ 層を形成させることで、Cr の固容量を低減する提案も行った。

燃料極側でも水蒸気酸化による酸化皮膜成長が起こるため、燃料極側のインターコネクに Mn-Co スピネルコーティングを行い、酸化皮膜成長抑制効果について検討した。その結果、未コートでは空気中と同程度皮膜成長するが、コーティングをすることで皮膜成長を完全に抑えられることを見出した。

以上から本章で得られたコーティング技術は合金インターコネクの劣化抑制に有効であり、IR 抵抗や空気極への Cr 被毒による分極抵抗増大を抑制可能であることを示した。本技術をスタックに適用することで、燃料電池システムの稼働時間を

10年、電流密度を 0.3 A/cm^2 とすると、従来技術（空気極は Li 添加なし Mn-Co スピネルコーティング、燃料極は未コート）と比較し、 19.3 mV/cell もの電圧低下を抑制することが期待される。

第3章では、燃料極へのリーク硫黄に対するリスクを低減するため、高露点の燃料ガスに対応可能な常温吸着脱硫剤の開発を行った。一般的に用いられている FAU 型ゼオライトに Ag を担持した脱硫剤では、高露点ガスでは硫黄除去性能が著しく低下する。そこで FAU 型と、撥水性の高いハイシリカゼオライト BEA 型に Ag を担持し DMS の脱硫性能を比較した結果、 10°C （水分濃度 $1.2 \text{ vol}\%$ ）の高露点下では、BEA 型が高い吸着性能を示した。さらに BEA 型が高性能を示した理由を、アンモニア昇温脱離法および計算化学を用いて考察した。その結果、BEA 型ゼオライトは FAU 型より酸強度が大きく、Ag-BEA の DMS 吸着エネルギーの方が高いことがわかった。さらに、水分で覆われているゼオライト表面に DMS が吸着することで得られる安定化エネルギーが、FAU より BEA の方が高いことを明らかにすることで、BEA の高露点耐性の要因を推定した。本開発剤を脱硫器に適用することにより、高露点ガスにおける燃料極のリーク硫黄に対するリスクを低減（分極、IR 抵抗減）することが可能となった。

第4章では、高露点ガスにおいて、共存する TBM により DMS が脱着し、燃料極へ硫黄がリークするリスクを低減すべく、金属添着炭の開発を行った。高露点でも TBM 吸着性能が高く DMS もわずかながら除去可能な Cu-Fe 添着炭を開発した。上段に Cu-Fe 添着炭を配置して TBM を確実に除去し、下段に設置した Ag-BEA により DMS を除去する二段構成とすることで、Ag-BEA 一段よりも高露点で硫黄がリークするリスクをさらに低減（分極、IR 抵抗減）可能となった。

Cu-Fe 添着炭の高露点における DMS 吸着性能は低下したが今後の改良指針を得るために、二種金属混合により硫黄吸着性能向上が見られたことに着目し、TEM や XPS などの分析や量子化学計算を用いて、DMS 吸着における相乗効果のメカニズム解明を試みた。Cu-Fe 添着炭の TEM 観察では、 150°C という低温焼成でも CuO と Fe_2O_3 が反応し CuFe_2O_4 スピネルを生成していることを明らかにした。DMS 吸着前の XPS 分析では、わずかにスピネル生成による電子状態の変化がみられ、吸着性能向上に寄与していると考えられた。DMS 吸着前後の XPS スペクトルを比較すると、Cu-Fe 添着炭では Fe よりも Cu の低エネルギー側へのシフト量が多く、Cu の吸着割合が大きい可能性が示唆された。酸化物表面モデルの量子化学計算により、吸着性能の序列を吸着エネルギーで再現し、DMS から電子が金属に供与され吸着していることを確認した。また、 CuFe_2O_4 スピネル最表面における Cu、Fe の Mulliken 電荷の平均は、CuO、 Fe_2O_3 最表面の Cu、Fe より正に増加していることから、高酸化状態の金属が増加することにより、DMS の電子リッチな S との親和性が増し、吸着性

能が向上したと推察された。以上の結果から、DMS 吸着における Cu、Fe 二種金属混合による相乗効果は、CuFe₂O₄ スピネルが生成し、表面の電子状態が DMS 吸着に有利な方向に変化したことによることが示唆された。

章の最後に、Cu-Fe 添着炭の転用として、空気極側における SO₂ 除去の可能性についても検討した。その結果 Cu-Fe 添着炭でも高い SO₂ 除去性能を確認し、MgO を添加した Cu-Fe-Mg 添着炭ではさらに吸着性能が向上することを明らかにした。700 W クラスの燃料電池システムであれば、200 mL 程度のフィルターを設置することで、10 年間で空気極側の化学劣化を 30 mV/cell 程度抑制可能であることが示唆された。

本研究で得られたコーティング技術と脱硫技術は、既存技術を適用した場合と比較し、燃料電池システムの稼働時間を 10 年、電流密度を 0.3 A/cm² とすると最低でも 50 mV/cell 程度、高露点ガスが混入した場合はさらに大幅な電圧低下を回避可能である。表 5.1 に、対策技術による単セルあたりの電圧抑制効果を総括した。国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の「固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発」基本計画によれば、事業用ではあるがアウトカム目標として、SOFC システムの電圧低下率を 0.1%/1000 h 以下としている。すなわち、10 年で 9% 程度であり、セルの初期電圧を 750 mV とすると想定される低下電圧は 66 mV/cell となる。したがって、想定されるセルスタックの劣化分のうち、約 75% の劣化を抑制可能であり、本研究成果が家庭用 SOFC システムに適用されれば、セルスタックの大幅な耐久性向上につながることから、早期普及拡大に貢献できると期待する。

表 5.1 本研究における劣化対策と効果まとめ

部位	合金IC起因			燃料不純物起因		
	劣化現象	対策	効果*	劣化現象	対策	効果
			vs既存技術			vs既存技術
空気極 (IC含む)	合金IC酸化によるIR増	Mn-Coコーティング (第2章)	1.4 mV/cell	SO ₂ による分極、IR増	金属添着炭 脱硫剤適用 (第4章)	30 mV/cell (要検証)
	合金ICからのCr蒸発による分極増		同等 (要検証)			
燃料極 (IC含む)	合金IC水蒸気酸化によるIR増	Mn-Coコーティング (第2章)	17.9 mV/cell	硫黄系付臭剤等による分極、IR増	脱硫剤の耐高露点化 (第3、4章)	高露点で大

※SOFC システム 10 年稼働、電流密度 0.3 A/cm²

論文リスト

査読付き学術誌論文

- (1) Y. Baba, M. Hondou : Adsorptive Removal of Dimethyl Sulfide from Humid City Gas Using Ag-BEA Zeolites at Room Temperature, *Micropor. Mesopor. Mater.* (投稿中)
- (2) Y. Baba, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita, N. Yasuda, T. Uehara, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa : Manganese-Cobalt Spinel Coating on Alloy Interconnects for SOFCs, *Materials Science Forum*, Vol. 696 (2011) 406–411.
- (3) T. Uehara, N. Yasuda, M. Okamoto, Y. Baba : Effect of Mn, Co spinel coating for Fe, Cr ferritic alloys ZMG232L and 232J3 for solid oxide fuel cell interconnects on oxidation behavior and Cr-evaporation, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 7251–7256.
- (4) K. Nakamura, T. Somekawa, Y. Baba, K. Horiuchi, Y. Matsuzaki, M. Yoshimoto : Expansion and shrinkage in the redox process of (Mg, Ni)O solid solutions for preparation of steam reforming catalysts in SOFCs, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117[2] (2009) 166–170.
- (5) J. Van herle, D. Perednis, K. Nakamura, S. Diethelm, M. Zahid, A. Aslanides, K. Nakamura, T. Somekawa, Y. Baba, K. Horiuchi, Y. Matsuzaki : Ageing of anode-supported solid oxide fuel cell stacks including thermal cycling, and expansion behaviour of MgO-NiO anodes, *Journal of Power Sources*, Vol.182 No.2 (2008) 389–399.
- (6) T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, M. E. Brito, H. Yokokawa, Y. Baba, K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita, N. Yasuda, T. Uehara : Diffusion of oxygen in the scales of Fe-Cr alloy interconnects and oxide coating layer for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2216–2221.
- (7) Y. Matsuzaki, Y. Baba, T. Sakurai : Diffusion Characteristics in Anode-substrates for Anode-supported SOFCs, *電気化学および工業物理化学*, Vol.73 No.7 (2005) 484–488.
- (8) Y. Matsuzaki, Y. Baba, T. Sakurai : High electric conversion efficiency and electrochemical properties of anode-supported SOFCs, *Solid State Ionics*, Vol.174 No.1/4 (2004) 81–86.
- (9) H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, Y. Yoshitaka : Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs, *Journal of Power Sources*, 135 (2004) 9–16.
- (10) H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, M. Satoh, I. Hirosawa, Y. Yoda : Evaluation of residual stresses in a SOFC stack, *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 278–284.

口頭発表（ポスター含む）

- (1) 馬場 好孝、本道 正樹：BEA 型ゼオライトを用いた高露点对応脱硫剤の研究、第 111 回触媒討論会、2012 年 3 月。
- (2) 馬場 好孝、齋宮 久幸、本道 正樹、藤木 広志、関根 大輔、今西 宏徳、瀬尾 敦子：エネファーム向け新規常温脱硫システムの開発、2011 年都市ガスシンポジウム、2011 年 6 月。
- (3) Y. Baba, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita, N. Yasuda, T. Uehara, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa : Development of Protective Coating on Alloy Interconnect for SOFCs, The Minerals, Metals & Materials Society, San Diego, California, USA, 2011/2. (招待講演)
- (4) Y. Baba, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita, N. Yasuda, T. Uehara, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa : Manganese-Cobalt Spinel Coating on Alloy Interconnects for SOFCs, International Symposium on High-temperature oxidation and Corrosion, Zushi, Japan, 2010/11.
- (5) 馬場 好孝、亀田 治邦、松崎 良雄、山下 敏、安田 信隆、上原 利弘、堀田 照久、山地 克彦、横川 晴美：SOFC 用合金インターコネクタへの Mn-Co 系スピネルコーティング、電気化学会第 77 回大会、2010 年 3 月。
- (6) 馬場 好孝、亀田 治邦、松崎 良雄、山下 敏、安田 信隆、上原 利弘、堀田 照久、山地 克彦、横川 晴美：SOFC 用合金インターコネクタへの Co 系酸化物コーティング、電気化学会第 76 回大会、2009 年 3 月。
- (7) Y. Baba, K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita, N. Yasuda, T. Uehara, T. Seo, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa : Conductive Oxide Coatings on Alloy Interconnect for SOFCs, 214th Meeting of The Electrochemical Society, Abstract1346, 2008/10.
- (8) 馬場 好孝、小笠原 慶、亀田 治邦、松崎 良雄、山下 敏、安田 信隆、上原 利弘、瀬尾 武久、堀田 照久、山地 克彦、酒井 夏子、横川 晴美：SOFC 用合金インターコネクタへの導電性酸化物コーティング、第 16 回 SOFC 研究発表会、2007 年 12 月。
- (9) Y. Baba, Y. Matsuzaki, H. Yakabe, T. Sakurai, S. Yamashita : Current Status of SOFC Development at Tokyo Gas, The 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, Florida, USA, 2006/1.
- (10) 馬場 好孝、小笠原 慶、藤田 顕二郎、亀田 治邦、矢加部 久孝、松崎 良雄、桜井 輝浩：急速昇温可能な平板支持膜式 SOFC の開発、第 13 回 SOFC 研究発表会、2004 年 12 月。

- (11) 馬場 好孝、小笠原 慶、藤田 顕二郎、亀田 治邦、矢加部 久孝、松崎 良雄、桜井 輝浩：燃料極支持膜式平板形 SOFC の開発、第 11 回 FCDIC シンポジウム、2004 年 5 月。
- (12) Y. Baba, K. Ogasawara, H. Yakabe, Y. Matsuzaki, T. Sakurai : DEVELOPMENT OF ANODE-SUPPORTED SOFC WITH METALLIC INTERCONNECTOR, 204th Meeting of The Electrochemical Society, Orlando, Florida, USA, 2003/10.
- (13) Y. Baba, T. Ogiwara, H. Yakabe and Y. Matsuzaki : DEVELOPMENT OF ANODE-SUPPORTED SOFC WITH HIGH ENERGY CONVERSION EFFICIENCY AT REDUCED TEMPERATURE, 2002 FUEL CELL SEMINAR, Palm Springs, California, USA, 2002/11.
- (14) 馬場 好孝、松崎 良雄：応力緩和形支持膜式 SOFC スタックの作製及び評価、電気化学会第 69 回大会、2002 年 4 月。
- (15) 馬場 好孝、松崎 良雄、安田 勇：支持膜式低温作動 SOFC の開発、電気化学会第 68 回大会、2001 年 4 月。
- (16) 馬場 好孝、新井 充、田村 昌三、松永 猛裕、宮本 健一、飯田 光明：低温マトリクス場を用いたエネルギー物質の特性に関する研究、1999 年度火薬学会秋季研究発表会、1999 年 10 月。
- (17) 馬場好孝、三嶋謙二、山下晃一：O₂ ラマン過程の時間依存アプローチ、日本化学会第 74 春季年会、1998 年 3 月。

謝辞

本論文の作成にあたり、筑波大学システム情報系構造エネルギー工学域 石田政義教授に、ご多忙な中、論文の構成から議論の詳細に至るまで多大なるご指導をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。また、本論文の副査を務めて頂いた（独）産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 燃料電池材料グループ総括研究主幹 堀田照久氏、筑波大学システム情報系構造エネルギー工学域 西岡牧人教授、岡島敬一教授、安芸裕久准教授には、本論文の執筆にあたり、多くの忌憚のないご意見と様々な視点からのご助言をいただき、深く感謝いたします。

本研究は、筆者が東京ガス（株）で研究開発業務の一環として取り組んできた内容の一部をまとめたものです。SOFCのことを全く知らずに入社した著者に、一から丁寧に実験方法や原理、研究の進め方をご指導いただくとともに、SOFCのセルからスタックまで幅広く研究の機会を与えていただいた東京ガス（株）基盤技術部 松崎良雄氏に厚く御礼申し上げます。東京ガス（株）基礎技術研究所長 矢加部久孝氏、NGV 事業部 小笠原慶氏には、スタック開発に関する実験から応力解析、考察に至るまで貴重なご助言を頂きました。深く感謝いたします。

著者が博士号取得に興味を持った際、筑波大学博士後期課程社会人プログラムについてご紹介していただき、入学を認めて頂いた、東京ガス（株）元エネルギーシステム研究所長、現デジタルビジネス推進部ビジネスイノベーショングループマネージャー 藤田顕二郎氏に心より感謝いたします。入学してからも、終始励ましのお言葉をいただきました。

合金インターコネクットの開発にあたっては、（独）産業技術総合研究所 横川晴美氏、堀田照久氏に SIMS 分析をお引き受け頂き、さらに数々の示唆に富んだご助言をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。東京ガス（株）丸林浩一氏には、コーティング方法の改良の際、多くの斬新なアイデアをいただき、困難を乗り越えることができました。謝意を表します。

脱硫剤の開発では、東京ガス（株）燃料電池事業推進部 本道正樹氏に脱硫剤の基礎から設計に至るまで、丁寧に指導いただきました。さらに脱硫剤とともに開発し、有意義な議論を重ねていただいたメンバーにも御礼申し上げます。

最後に、本論文を完成させるにあたり、子育てと仕事の両立で余裕がない中、快く大学に送り出し応援し続けてくれた妻の里美、父親と遊びたい盛りの時期にもかかわらず、我慢して待っていてくれた長男の太一に感謝します。ありがとう。

2018年3月

馬場 好孝