

## 12) バイオガス用燃料電池材料の成形技術の開発

古田祥知子

(共同研究者 九州大学大学院工学研究院 白鳥祐介)

バイオガスを燃料に用いる平板型燃料電池単セルの開発を目指し、試作を行った。NiO-YSZアノードシートを押出成形し、成形直後に刻印することにより、溝を刻んだシートを成形した。YSZ 電解質を印刷する前の仮焼温度について検討を行い、仮焼温度が 1050°C のとき電解質表面の欠陥が最も少ないハーフセルを得た。しかしながら燃料電池作動温度におけるハーフセル温度分布の計測では、模擬バイオガス使用時に温度が上昇する現象が見られ、表面に残存する気孔から燃料ガスが電解質側に漏れている可能性が示唆された。

### 1. はじめに

化石資源の枯渇や地球温暖化問題の観点から、再生可能なバイオマス資源のエネルギー利用が注目されている。県内でも、家庭の生ゴミをはじめ、畜産農家の家畜ふん尿など、資源として有望なバイオマスが多く存在している。佐賀県では、バイオマスを利用したクリーンエネルギーを推進しており、その利用手段のひとつとしてバイオガス利用燃料電池の燃料への活用を目指している。バイオガスを直接燃料電池の燃料とするシステムは大手メーカーが取り組んでいない分野であるため、先行すれば中小企業でも優位性が持てる可能性が高い。

バイオガスを直接燃料にするには、高温で水素への改質と発電を同時に行う必要があるため、固体高分子型燃料電池 (PEFC) ではなく、800°C 付近で作動する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) (図 1) が適している。

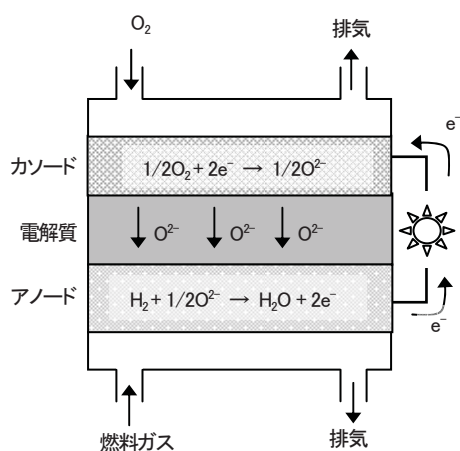


図 1 SOFC の模式図。

バイオガスを燃料とした場合、吸熱反応が生じてセル温度分布が大きくなり、セルの耐久性等が低下するという問題がある。現在、九州大学においてバイオガス直接利用 SOFC の研究が先行しており、小型の試験セルを用いて発電試験及び耐久性の評価等が実施されている<sup>1),2)</sup>。

当センターにおいても、燃料電池部材の製造を可能とする県内企業を中心とした新製品開発に貢献することを目的とし、九州大学と共同でバイオガスを直接燃料に用いる新しい燃料電池セルの開発を開始した。

本研究では、温度分布の問題を緩和する燃料電池の開発を目指す。本年度は、押出成形によるアノードシートの試作を行った。また、スクリーン印刷による電解質層の積層成形・焼成を経て、カソードを積層させる前段階のハーフセルを試作し、基礎的な特性を評価するとともに、燃料電池作動温度におけるバイオガス供給時のセル表面の温度分布の評価を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 原料の調製

アノード材料には第一稀元素製イットリア安定化ジルコニア (8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -92mol%ZrO<sub>2</sub>, 以下 YSZ と略記) 及び、関東化学製特級酸化ニッケル (NiO) を用いた。まず NiO と YSZ を質量比 56:44 の割合で、ポットミルを用いて 24 時間湿式混合し、50°C で乾燥してアノード支持体の材料とした。NiO-YSZ 粉末は活性層の材料としても使用した。電解質材料には同じく第一稀元素の YSZ を用いた。

## 2.2 アノードシートの成形

押出成形によるアノードシート試作は、宮崎鉄工(株)の協力のもと、同社の設備を用いて実施した。配合は、原料である NiO-YSZ 粉末に対し、増孔材として綜研化学製アクリルパウダー(MX-500) 15mass%、成形助剤としてユケン工業製バインダー(YB-154S) 12mass%、溶媒として水 21mass%を加えた。まず押出成形用原料混合ミキサーに原料粉末、増孔材、成形助剤を入れ乾式で攪拌混合した後溶媒を加えて攪拌混合を行い、さらに混練機を通して NiO-YSZ 坯土とした。シート成形には真空押出成形機(FM-P30H 型)を用い、10cm 幅のシート用ダイスを取り付け、シート厚み 1.2mm で押出成形を行った。成形直後、刻印器具を使ってシート上に約 0.5 mm 深さの溝を形成したアノードシート成形体を得た。シートは長さ約 30cm でカットし、反りが生じないように上から重石を載せて室温でゆっくり乾燥させた。最終的なセルサイズを 50×50 mm 角に調整するため、焼成収縮を考慮して生シートのサイズを 63×63 mm にカットした。

## 2.3 活性層の形成

ハイブリッドミキサーに NiO-YSZ 粉末とプリンティングオイル(80431 番)を 1:2 の質量比で混合し、3 本ローラーミルを 5~6 回通して NiO-YSZ ペーストを調製した。次に生シートの溝がない側の面に、半自動スクリーン印刷機を用いて NiO-YSZ ペーストをベタ印刷した。その後 500°C での脱脂を経て 1050、1100、1150、1200°C の各温度で 2 時間仮焼した。さらにシートの反りを修正するため、一枚ずつジルコニアセッターで挟み重石を乗せて同じ温度で再焼成した。

## 2.4 電解質層の形成

昨年度の試験結果<sup>3)</sup>に基づき、電解質層の印刷における粉末とオイルの配合比を 1:2 とした。ハイブリッドミキサーに YSZ 粉末とプリンティングオイル(80431 番)を 1:2 の質量比で混合し、3 本ローラーミルを 5~6 回通して YSZ ペーストを調製した。活性層を形成した生シート及び 1050、1100、1150、1200°C で仮焼したそれぞれのシートに、YSZ ペーストをベタ印刷し、80°C で 2 時間乾燥を行った。その後 1100°C で 2 時間仮焼した後に、シートの反りを修正す

るため一枚ずつセッターに挟み、上から重石を乗せて 1400°C で 5 時間焼成し、ハーフセルを作製した。

## 2.5 物性評価

FE-SEM(日本電子製、JSM-6700FSS)でハーフセルの表面及び断面を観察するとともに、水銀ポロシメータ(島津製作所/Micromeritics 製、オートポア III9420)でアノードシート部分の気孔分布特性を評価した。

## 2.6 セル温度分布評価

ハーフセルを 50×50 mm 角に調整し、電解質面を上にして図 2 に示すセルホルダに装着した。燃料ガスの漏れを防ぐため、パイレックスガラス粉末で作製した高温用ガラスシール材をセルの周囲に塗布した。図 3 のように上部から熱画像カメラでセル温度分布を測定できる電気炉にセルホルダをセットし、900°C まで昇温してガラスシールを溶着させ、800°C に降温後、N<sub>2</sub> ガスをアノード側に 150ml/min で供給し約 10 分間バージした。



図2 使用したセルホルダ。

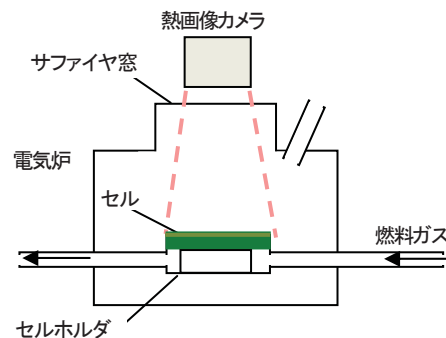


図3 セル温度分布測定の模式図。

次に 800°Cで H<sub>2</sub>-20ml/min、N<sub>2</sub>-150ml/min を一晩供給することでアノード中のNiOをNiに還元処理した。炉内温度を 800°Cに保ったまま、電気炉上部サファイヤ窓を通して炉内を観察できるように熱画像カメラ(NEC-Avio 製、TVS-8500)をセットし、H<sub>2</sub>-20ml/min、N<sub>2</sub>-150ml/min 供給時のセル温度分布を測定した。次にガスをCH<sub>4</sub>-60ml/min、CO<sub>2</sub>-40ml/min、空気-150ml/min に切り替え、空気混合模擬バイオガス供給時のセル温度分布を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ハーフセルの物性評価

アノードシートの試作では、セッターで挟み重石で抑え込んで焼成することによって、反りのない平らなシートが作製可能であった。

電解質印刷前のNiO-YSZアノードシート仮焼温度の違いによる、ハーフセルのYSZ電解質表面の違いを図4に示す。燃料電池セルとして作動させるには、電解質は緻密体であることが求められる。仮焼温度 1050~1200°Cの範囲(B~E)では、印刷前の仮焼温度が高いほど電解質表面のピンホールが増加し、1050°C仮焼の時に最もピンホールの少ない表面が得られていることが観察できる。生シートに電解質を印刷した場合には逆にピンホールが多くなった。なお、仮焼温度が1050°Cより低くなると、シート自体の強度が小さくなり、スクリーン印刷時に破損しやすくなったため、少なくとも1050°C以上で焼成する必要がある。以上の結果から、緻密な電解質を得るための最適仮焼温度は1050°Cであるといえる。

図5はNiO-YSZアノードシートを1050°Cで仮焼した後に電解質を印刷し1400°Cで焼成したハーフセルの断面をFE-SEMで観察したものである。アノード支持体の層は増孔材の効果によって球形の気孔が支持体全体に分散した多孔質構造になっており、その上に電解質層と活性層の緻密な層が積層していることが観察される。多孔質層と緻密な層との間にクラックなどは見られず、密着状態は良好であった。電解質層と活性層の界面は写真では判別が困難であるが、両方の層を合わせて10 μm程度の厚みであった。

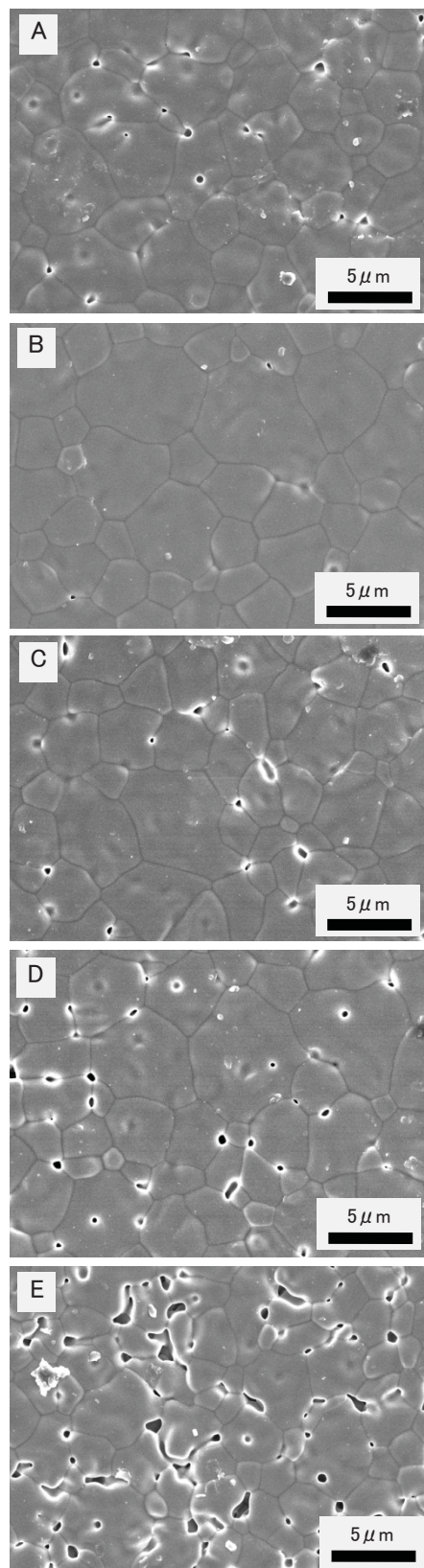


図4 電解質印刷前のアノードシートの仮焼温度の違いによるYSZ電解質表面状態の変化。

A:生 B:1050°C C:1100°C D:1150°C E:1200°C.



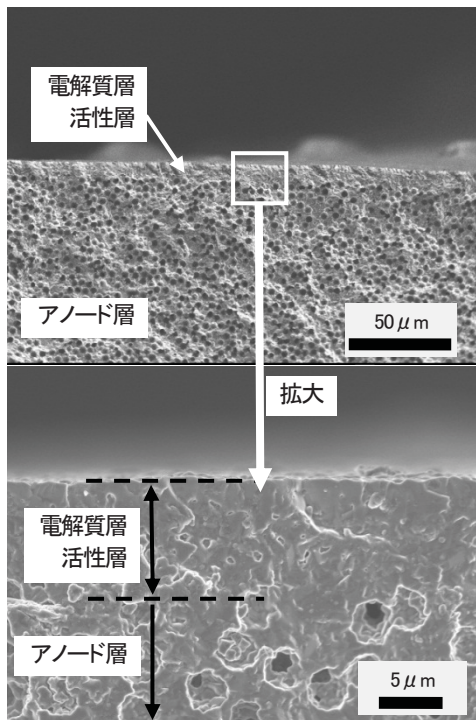


図5 試作ハーフセル断面.

1400°Cで焼成した NiO-YSZ ハーフセルの気孔分布を図6に示す。セル全体の厚みに対して活性層及び電解質層は無視できるほど薄いため、気孔分布データはほぼ多孔質アノード部分のものを見做すことができる。気孔の分布は非常にシャープで、中央気孔直径は1.1 μmであった。また、気孔率は35%で、多孔質アノードの気孔の量としては十分な値であった。

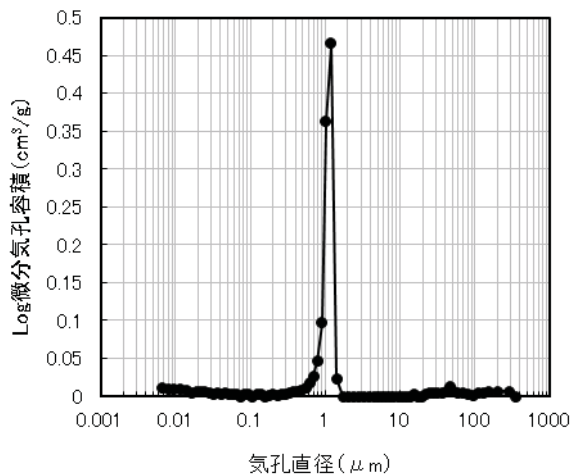


図6 試作したハーフセルの気孔分布曲線.

### 3.2 セル温度分布評価

H<sub>2</sub>-20ml/min、N<sub>2</sub>-150ml/min 供給時のセル温度分布を図7に示す。右側が燃料ガス供給側、左側が排出側である。セル中央付近から左側にかけては約800°Cでセル表面温度は均一であるが右側の燃料供給側の温度が高くなっていることがわかる。これは電解質の緻密性が十分ではなく、燃料ガス供給側付近で可燃ガスであるH<sub>2</sub>が電解質表面に流出して燃焼していたためではないかと推測される。ただし電気炉上部から直接セル表面を観察した限りにおいては炎が明らかに発生している様子は見られなかったため、可燃ガスの流出はごく僅かであると考えられる。

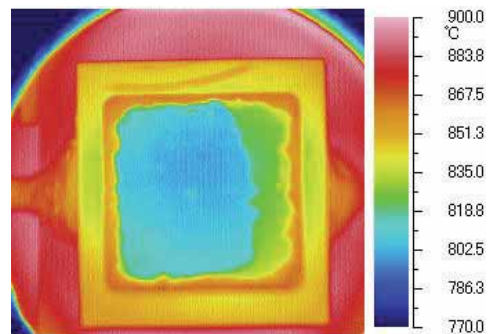


図7 炉内温度800°Cにおけるセル温度分布.  
(H<sub>2</sub>-20ml/min、N<sub>2</sub>-150ml/min 供給時).

次に供給ガスをCH<sub>4</sub>-60ml/min、CO<sub>2</sub>-40ml/min、空気-150ml/minの空気混合模擬バイオガス組成に切り替えたときのセル温度分布の変化を図8に示す。ガス切り替え直後からセル右側(ガス供給側)の温度が上昇し、850°Cを超える部分もあった。温度の高いエリアは次第に拡大し、30~60min後にはセル左側まで広がっている様子が観察できる。H<sub>2</sub>供給時と比べて温度がより上昇したのは、可燃ガス供給量が増加したことでセル表面での燃焼量が増大したためであると考えられる。さらに表面の温度上昇に伴って高温となった燃料ガスの流れが広がっていったものと推察される。

FE-SEM 観察において、電解質表面のピンホールは皆無ではなかったが緻密層にある程度の厚みがあれば孔が貫通することはほとんどない。しかしながら今回試作したハーフセルの緻密層は10 μm程度であり、貫通孔が存在してガスを透過させてしまった可能性が大きい。今後は

電解質の緻密性を向上させ厚みを最適化するとともに、温度分布を制御するための構造について検討する予定である。

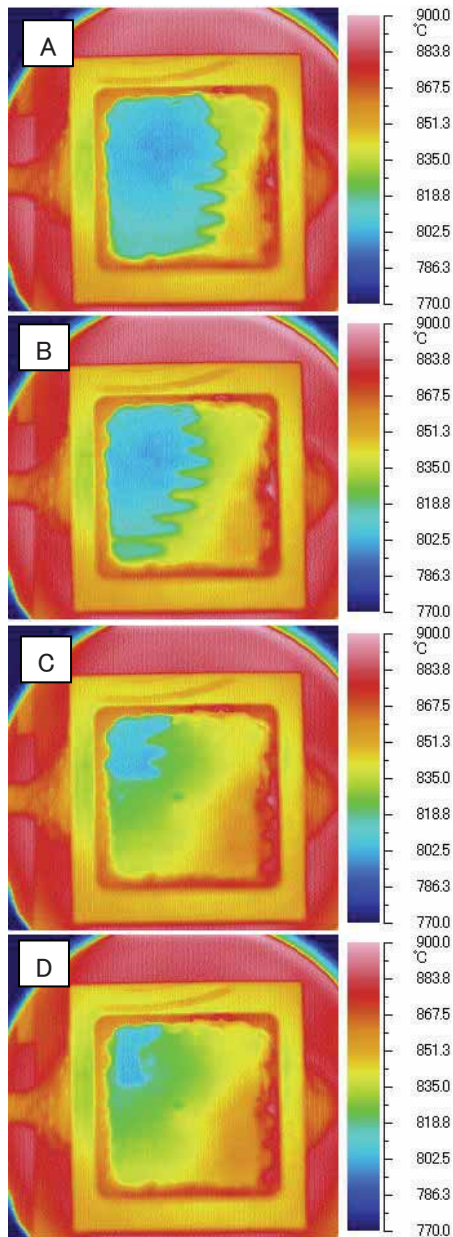


図 8 炉内温度 800℃で供給ガスを CH<sub>4</sub>-60ml/min、CO<sub>2</sub>-40ml/min、空気-150ml/min に切り替えたときのセル温度分布の時間変化。

A:1min B:5min C: 30min D:60min.

#### 4. まとめ

押し成形法により、NiO-YSZ アノードシートを成形し、成形直後に刻印することで、溝を刻んだシートを成形した。またアノードシートの仮焼温度と電解質ペーストの粘性を調製することで電解質表面に欠陥が少なく、平滑なシートを試作することができた。しかしながら温度分布の計測では、模擬バイオガス使用時に温度が上昇する現象が見られ、表面に残存する気孔から燃料が電解質側に漏れている可能性が示唆された。今後は電解質膜の緻密性を上げると同時に温度分布制御のための構造についても検討する予定である。

#### 参考文献

- 1) Y.Shiratori, T.Ijichi, T.Oshima, K.Sasaki, ECS Transactions, 25, 1051-1060 (2009).
- 2) Y.Shiratori, K.Sasaki, T.Q.Tran, Q.Huynh, Proc. 2009 International Forum on Strategic Technologies, Hochiminh, Vietnam, 89-93 (2009).
- 3) 佐賀県窯業技術センター平成 21 年度研究報告書, 42-45 (2010).