

## 2) 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固体酸化物型燃料電池(SOFC)の開発を目指し、アノード支持型セルの試作を行った。電解質ペーストの粘性、電解質印刷のタイミング、さらには印刷回数等のプロセスを調整し、電解質表面に欠陥が少なく、厚さ 10~18  $\mu\text{m}$  の緻密な電解質を有する平滑なハーフセルを作製することができた。試作したハーフセルを用いて空気添加模擬バイオガス供給時のセル温度分布を測定し、空気の添加割合の変化に伴った温度分布の変化の様子を観察した。

### 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。佐賀県では、バイオマスを利用したグ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への活用は有望である。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とするには高温で水素への改質が必要のため、作動温度の低い固体高分子型燃料電池(PEFC)ではなく、800°C付近で作動させる固体酸化物型燃料電池(SOFC)を用いる必要がある。

当センターでは H22 年度より、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ことが可能な新しい SOFC の開発を開始した。

水素燃料と異なり、バイオガスを燃料とした場合、燃料ガスの内部改質による吸熱反応が起こるためセルに大きな温度分布が生じ、熱応力によるセルの変形・破壊が起こってしまうという問題がある。

本研究では、燃料極表面に燃料ガスの流れを制御することが可能な構造を構築することで、燃料ガスの改質に伴う吸熱反応を分散させ、温度分布を緩和することのできる新しいセル構造の開発を目指す。本年度は、まず特性の安定した平板型セルの製造プロセスを確立させるため、押出成形とスクリーン印刷法を用いて、緻密な電解質膜をもつ平板ハーフセルを試作した。また、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。

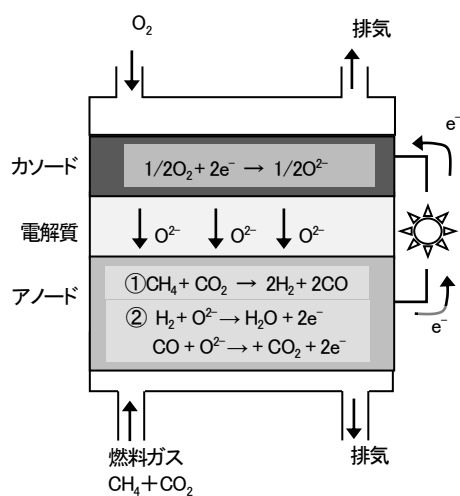


図1 SOFCにバイオガスを供給したときの発電の模式図.

### 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% $\text{Y}_2\text{O}_3$ -92mol% $\text{ZrO}_2$ , 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。調製した 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)に委託して実施した。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 20.5mass%を加えた。まず原料粉末、増孔材、成形助剤を専用ミキサーに入れて攪拌混合し、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、幅 100mm、厚さ 1.2mm で押出成形を行った。シートは乾燥コンベアを通した後、長さ 350mm でカットし、反りが生じないように石膏ボードで上下から挟み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 角とするため、焼成収縮を考慮して生シートを 65×65 mm にカットした。

## 2.3 活性層ペースト及び電解質ペーストの調製

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 (伊勢久 80432、互応化学 OS-4530) を 1:2 または 1:1 の質量比で混合し、3 本ローラーミルを通して NiO-YSZ 活性層ペーストを調製した。同様に YSZ 粉末とプリンティングオイル (伊勢久 80432、互応化学 OS-4530) を 1:2 または 1:1 の質量比で混合し、3 本ローラーミルを通して YSZ 電解質ペーストを調製した。

## 2.4 ハーフセルの作製

最適なハーフセル作製プロセスを見出すため、2.3 で調製したペーストを用い、以下に示すような種々の全体手順、スクリーン印刷手順のパターンの組み合わせで試験を行った。なお、焼成の際にはセッター (ジルコニア製、多孔質アルミナ製) でシートを上下から挟み込み、重石を乗せて、焼成時にシートの反りが生じないように工夫を施した。温度は昨年度の試験結果<sup>1)</sup>に基づき、仮焼温度を 1050°C、本焼成温度を 1400°C とした。

<全体手順>

パターン①

生シート → 活性層スクリーン印刷 → 仮焼  
→ 電解質スクリーン印刷 → 仮焼 → 本焼成

パターン②

生シート → 活性層スクリーン印刷 → 電解質スクリーン印刷 → 仮焼 (1~2 回) → 本焼成

パターン③

生シート → 仮焼 → 活性層スクリーン印刷 → 電解質スクリーン印刷 → 仮焼 (1~2 回) → 本焼成

<活性層スクリーン印刷手順>

3 回連続印刷 → 乾燥 (110°C)

→ 3 回連続印刷 → 乾燥 (110°C)

→ 3 回連続印刷 → 乾燥 (110°C) …計 9 回印刷

<電解質スクリーン印刷手順>

パターン①

2 回連続印刷 → 乾燥 (110°C) ……計 2 回印刷

パターン②

2 回連続印刷 → 乾燥 (110°C)

→ 2 回連続印刷 → 乾燥 (110°C) …計 4 回印刷

パターン③

2 回連続印刷 → 乾燥 (110°C)

→ 2 回連続印刷 → 乾燥 (110°C)

→ 2 回連続印刷 → 乾燥 (110°C) …計 6 回印刷

## 2.5 物性評価

試作したハーフセルは、FE-SEM (日本電子製、JSM-6700FSS) で断面及び電解質表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 III 9420) 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

図 2 は、上部から熱画像カメラでセル温度分布を観察できる温度分布評価装置の模式図である。燃料ガスはセルホルダの右側の管から供給され、セル右側の下部から多孔質セル内に拡散し、セル左下から管を通して排出される構造となっている。

まず試作ハーフセルを 50×50 mm 角に調整し、図 3 に示すように電解質面を上にしてセルホルダに装着し、セルの周囲にアロンセラミックスを塗布してガスシールした。セ

ルホルダを炉内にセットして、測定温度である 800°Cまで昇温した。500°Cを超えた付近で N<sub>2</sub> ガスをアノード側に 50cm<sup>3</sup>/min で供給し、排気口からのガスの排気を確認したのち、SOFC 運転温度である 800°Cに到達後、N<sub>2</sub> ガスを 150cm<sup>3</sup>/min に増量して約 15 分間パーシした。次に 800°C でキープしたまま H<sub>2</sub> ガス 20cm<sup>3</sup>/min、N<sub>2</sub> ガス 150cm<sup>3</sup>/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。

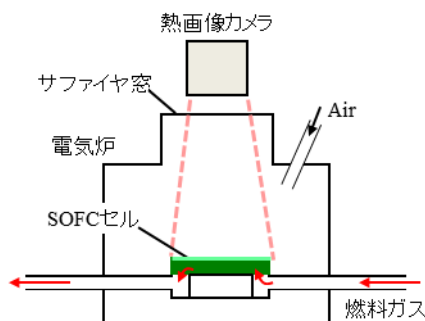


図2 セル温度分布評価装置の模式図

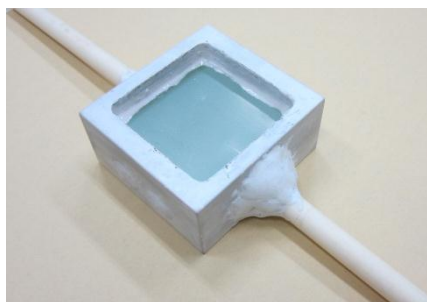


図3 セルホルダへの平板セルの装着

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の観察が可能な熱画像カメラ(NEC-Avio 製、TVS-8500)をセットした。まず H<sub>2</sub> ガス 50cm<sup>3</sup>/min、N<sub>2</sub> ガス 150cm<sup>3</sup>/min を供給しながら 10 分間、セル温度分布を測定した。バイオガス流通時の測定については、バイオガスに空気を添加して運転することで温度分布が緩和できるという九州大学の報告<sup>2)</sup>を参考にしてガス組成の調整を行った。まずガスを CH<sub>4</sub>-60cm<sup>3</sup>/min、CO<sub>2</sub>-40cm<sup>3</sup>/min、空気-150cm<sup>3</sup>/min に切り替え、Air/Biogas 比が 1.5 の時のセル温度分布を 20 分間測定した。さらに Air/Biogas 比を 1.2、1.0、0.7、0.5、0.2、0 と順次下げながら、同様に 20 分間ずつセルの温度分布を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ハーフセル作製手順について

2.4 で示した手順のうち、パターン①では、生シート上に活性層を印刷するため、この時点ではシートはまだ柔軟性を保っており、印圧でのシート破損は起こらなかった。しかし一方で、生シートには若干の反りがあるため、印刷した活性層の厚みを一定にするのが困難であった。また、生シートに印刷した活性層は乾燥させた後もややベタつきが残り、仮焼時にシートを挟み込んだセッターに一部接着して支持体から剥がれてしまうという問題があった。

パターン②でも、印刷時にはシートの柔軟性があるため印圧に対する強度は十分であるが、活性層と電解質層を印刷したシートは乾燥後、印刷面がやや収縮し、4 角が若干反り上がっていた。また、乾燥後も印刷面のベタつきが残り、セッターで挟み込んで仮焼した際に電解質層と活性層がセッターに一部接着して支持体から剥がれてしまうという問題があった。

パターン③では、最初に印刷前に生シートの仮焼を行うためアノード支持体の多孔性が大きく、スクリーン印刷の際、プリンティングオイルを良く吸収し、印刷表面のベタつきが残る現象は見られなかった。このため、仮焼時に印刷面がセッターに接着して支持体から剥がれるという問題は起こらず、良好な焼成体を得ることができた。

以上のことから、以降の試験に用いるセルの試作は、すべてパターン③で行った。但しこの手順では、1050°C で仮焼したアノード支持体が多孔質でやや壊れやすいという短所があり、支持体上にスクリーン印刷を行う際にはハンドリングに注意する必要がある。

セルの焼成については、セッターで挟み重石で押さえで焼成することで、反りのない平らなシートが可能であった。但し 1400°C本焼成の際にセル 1 枚あたりにかかる荷重が 150g 以上になると、抑える力が強すぎて焼成収縮の際にセルが大きく変形する場合もあった。セル 1 枚あたり概ね 100~120g 程度の荷重で良好なセルが得られた。

#### 3.2 ハーフセルの物性評価

1400°Cで焼成した NiO-YSZ ハーフセルの気孔分布を図 4 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ので、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、中央気孔直径は約  $1.0\ \mu\text{m}$  であった。また、気孔率は約 32%で、市販の標準的な NiO-YSZ ハーフセルと同等の特性が得られた。

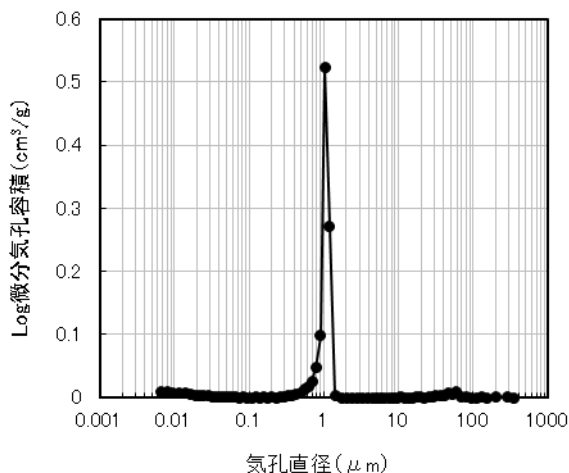


図4 1400°Cで焼成したNiO-YSZハーフセルの気孔分布。

図5は、2.4のスクリーン印刷手順パターンの①、②、③で、電解質を計2回、4回、6回印刷したものを1400°Cで焼成して作成したハーフセルの電解質の厚みをSEM写真で比較したものである。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、その上に活性層と電解質層の緻密な層が積層していることが観察される。支持体と活性層、電解質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。電解質層の厚みは、印刷回数を2回、4回、6回と変化させるにつれ、約10~18 $\mu\text{m}$ の間で増加した。

図6は、試作したハーフセルの電解質面のSEM写真である。欠陥の少ない、緻密な電解質が形成されているのが確認できる。一部、ピンホールもみられるが、10 $\mu\text{m}$ 以上の電解質の厚みがあれば緻密性は保たれていると考えられる。一般的に、電池の発電性能を上げるためには、電解質はより薄い方が望ましい。今後は緻密性を保ちながら電解質をいかに薄くできるかについても検討していく予定である。

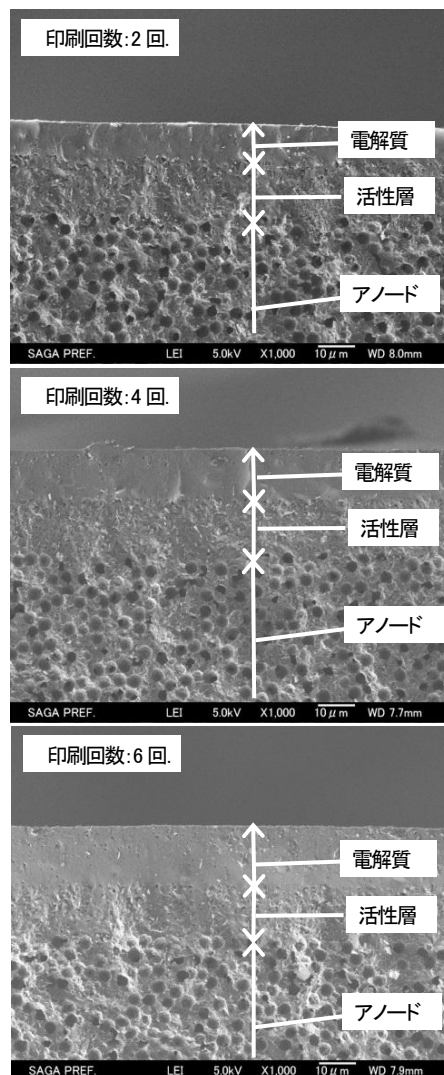


図5 ハーフセルの電解質印刷回数の違いによるYSZ電解質厚みの変化。

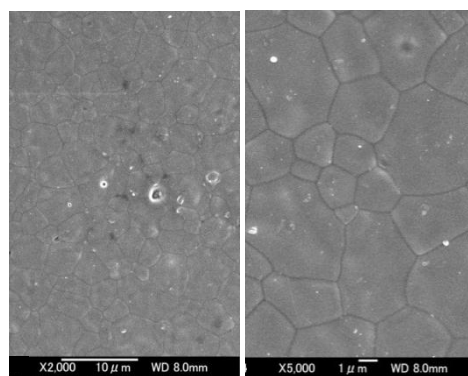


図6 試作したハーフセルの電解質面のSEM写真。

### 3.3 セル温度分布評価

$\text{H}_2$ ガス  $20\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $\text{N}_2$ ガス  $150\text{cm}^3/\text{min}$  供給時の平板セル温度分布を図7に示す。右側が燃料ガス供給側、左側

が排出側である。約 800°C でセル表面温度が均一であることがわかる。

次に供給ガスを  $\text{CH}_4$ -60 $\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $\text{CO}_2$ -40 $\text{cm}^3/\text{min}$  の模擬バイオガスに切り替え、Air/Biogas 比を 1.5~0 に変化させたときのセル温度分布を図 8 に示す。それぞれのガス組成に切り替えてから 20 分経過後の画像を比較した。

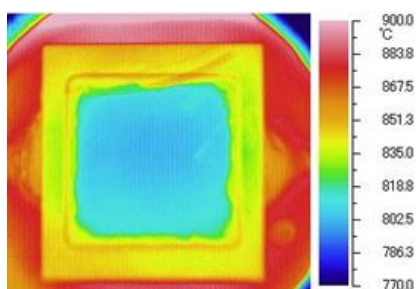


図 7  $\text{H}_2$  ガス 20 $\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $\text{N}_2$  ガス 150 $\text{cm}^3/\text{min}$  供給時の平板セルの表面温度分布。

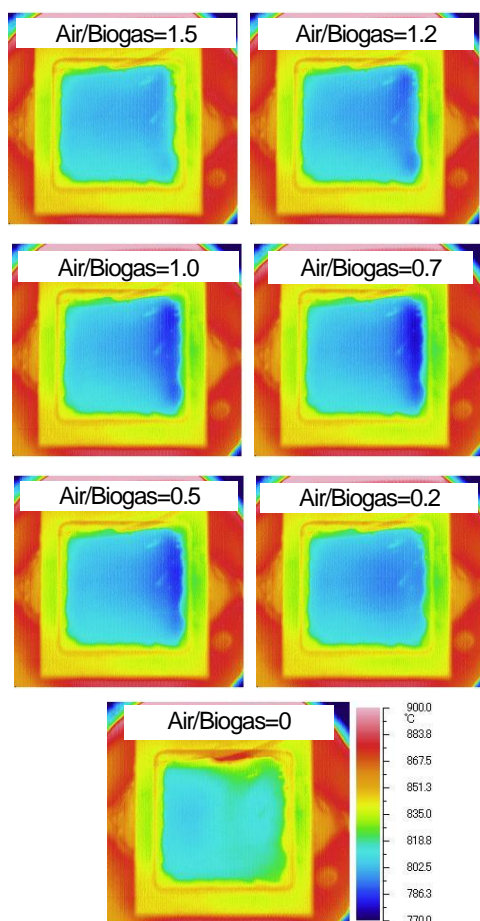


図 8 空気添加模擬バイオガスにおいて Air/Biogas 比を 1.5~0 に変化させたときの平板セルの表面温度分布の変化。模擬バイオガス組成:  $\text{CH}_4$ -60 $\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $\text{CO}_2$ -40 $\text{cm}^3/\text{min}$ 。

Air/Biogas = 1.5 の場合は、僅かに右側に低温領域が見られるものの、温度分布は比較的均一であり、熱機械的に安定な運転が可能である。改質効率を上げるために Air/Biogas 比を低下させると、次第にバイオガス入口側の局所温度低下が大きくなっていることが分かる。これは、空気添加量の低下と共に、改質反応に伴う吸熱の寄与が大きくなっているためである。しかしながら、Air/Biogas 比が 0.2 になると、低温領域が左側に広がっていき、温度分布が小さくなっていく様子が観察された。さらに Air/Biogas 比が 0 になると、セルにクラックが入り、ガス漏れによる燃焼反応のために、表面温度は上昇に転じた。測定後、セルを取り外してみたところ、熱応力でセルが変形し、セルの下面(アノード面)とセルホルダの間にガスが流れる隙間が生じていた。このことから、Air/Biogas が 0.2 より小さくなるとセル下面の隙間に燃料ガスが流れて吸熱反応がセル全体に拡大し、温度分布が小さくなったと推察される。

#### 4. まとめ

NiO-YSZ アノードシートに活性層、電解質層を積層させ、緻密な電解質膜をもつハーフセルを試作することができた。温度分布の計測では、Air/Biogas 比が下がるにつれ局所温度低下が大きくなった。Air/Biogas 比が 0.2 より小さくなると逆に温度分布が小さくなったが、セルの変形に伴うガスの拡散によるものであると推察された。

九州大学で実施された鳥栖環境開発センターの実バイオガスを供給した発電試験においては、本研究で試作した平板セルを用い、バイオガスへの空気の添加量を調節することで、500 時間以上の連続運転が成功している。また現在、セル温度分布を緩和させるための新たな構造を開発中であり、連続運転での耐久性をより高めていくことを目指す予定である。

#### 参考文献

- 1) 佐賀県窯業技術センター平成 22 年度研究報告書、47-51 (2011)。
- 2) Y. Takahashi, Y. Shiratori, S. Furuta, K. Sasaki, SSI-18 poster abstracts, 154 (2011)。