

1) 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、高田将)

押出成形で作製したNiO-YSZアノードシートに活性層及びYSZ電解質層をスクリーン印刷で積層し、緻密な電解質膜を有するハーフセルを作製した。成形後の生シートに小型彫刻機でガス流路を形成させたハーフセルを試作し、温度分布の評価を行ったところ、温度分布が緩和される傾向が確認された。セルの電流電圧特性では、流路付セルの方が高い開回路電圧が得られたが、発電時の電圧低下は大きくなった。

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、図1に示すようにアノード側において燃料ガスが水素へ改質される必要がある、そのためには作動温度の低い固体高分子型燃料電池(PEFC)ではなく、800℃付近で作動させる固体酸化物型燃料電池(SOFC)である必要がある。

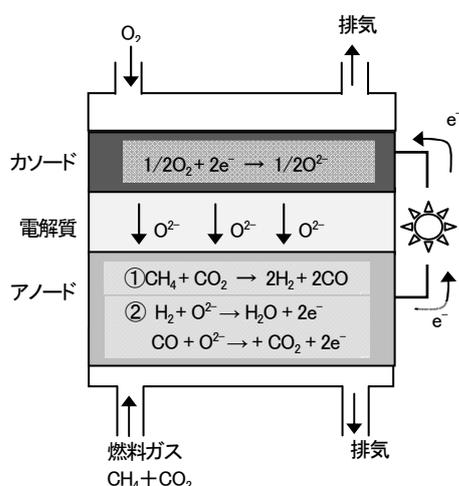


図1 SOFCにバイオガスを供給したときの発電の模式図。

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の開発を行っている。

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勾配が生じ、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ための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ることが可能な新しいセル構造の開発を目指す。昨年度まで、押出成形とスクリーン印刷により平板型セルの製造プロセスを確立し、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。本年度は、セルの電気化学的特性を評価するとともに、アノード側にガス流路を形成したセルを試作し、温度勾配の緩和を試みた。

2. 実験方法

2.1 ハーフセルの作製

アノード材料には第一希元素製イットリア安定化ジルコニア(8mol% Y_2O_3 -92mol% 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、重量比56:44で配合したものを、電解質材料には同じく第一希元素製YSZを用いた。

昨年度と同様、宮崎鉄工(株)の協力を受け、押出成形により、厚さ1.2mm、幅10mmのアノードシートを成形した。ここで、配合比は原料粉末に対して増孔材(綜研化学製

アクリルパウダーMX-150) 15mass%、成形助剤(ユケン工業製バインダーYB-154S) 12mass%、水 20.5mass%とした。成形したシートは長さ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乾燥させた。

次に、65×65mm にカットしたグリーンシートに、昨年度と同様のプロセス¹⁾で活性層(NiO-YSZ、プリンティングオイル: 互応化学 OS-4530)と電解質層(YSZ、プリンティングオイル: 互応化学 OS-4530)をスクリーン印刷し、1050℃及び1400℃で仮焼及び本焼成を行った(図2)。

アノード側への流路形成は、生シートの段階で Roland製の小型彫刻機 EGX350 を用いて行った。燃料ガス入口側から出口側まで流路を貫通させてしまうと、多孔質アノード内に拡散しないまま通り抜けてしまう燃料ガスが多くなると考え、図3の例に示すように、出口側には貫通しない行き止まりの流路設計を行った。

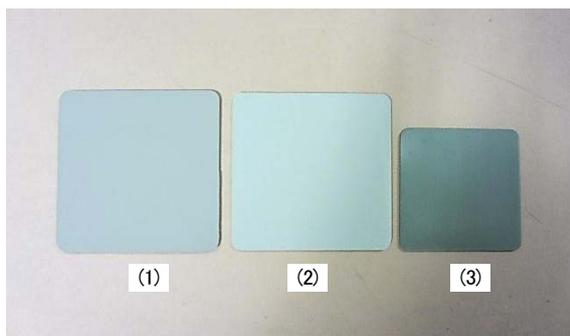


図2 作製したハーフセルシート。
(1)グリーンシート、(2)仮焼体、(3)焼成体。

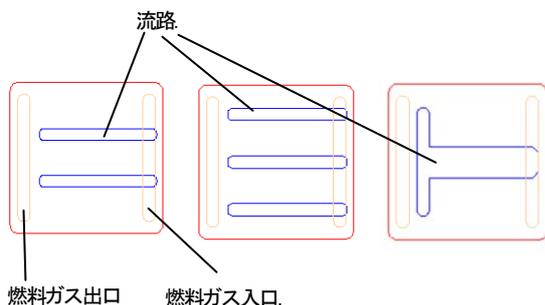


図3 加工した流路の例。

2.2 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 社製、オートポアⅢ9420)でアノードシート部分の気孔特性を評価した。

2.3 セル温度分布評価

図4に温度分布評価装置の模式図を示す。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。800℃において上部から熱画像カメラ(NEC-Avio製、TVS-8500)でセル温度分布を観察できる構造となっている。

試作ハーフセルを50×50mm角に調整し、図5に示すように電解質面を上にしてセルホルダに装着した。セルホルダを炉内にセットして、SOFC 作動温度である800℃まで昇温した。800℃に到達後、N₂ガス150cm³/minを流して約15分間パーージした。次に800℃でキープしたままH₂ガス20cm³/min、N₂ガス150cm³/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。

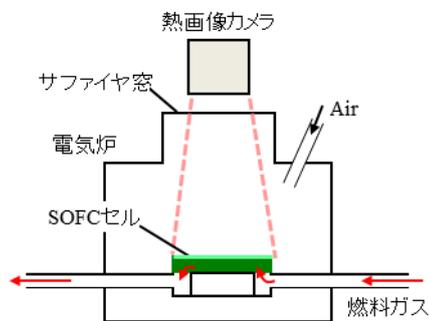


図4 温度分布評価装置。



図5 セルホルダへの平板セルの装着。

測定は、まず H₂ ガス 50cm³/min、N₂ ガス 150cm³/min 供給時のセル表面の温度分布を観察した。バイオガス流通時の測定は、燃料バイオガスに空気を添加することで改質反応による吸熱が抑制できるという九州大学の報告²⁾を参考にした。まずガスを CH₄-60cm³/min、CO₂-40cm³/min、空気-150cm³/min に切り替え、Air/Biogas 比が 1.5 の時のセル表面温度分布を測定し、次に Air/Biogas 比を下げながら、同様に温度分布を測定した。各種流路を形成したセルについても同様の測定を行った。

2.4 SOFC 単セルの作製

カソードは活性層と集電体の 2 層構造とし、カソード活性層材料には、NexTech 社製 (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃ (以下、LSM と略記) と YSZ を重量比 50:50 で配合したものを、カソード集電体材料には NexTech 社製 LSM を用いた。2.1 で作製したハーフセルの電解質面にカソード活性層と集電体の層をスクリーン印刷し、1200℃で焼成してアノード支持型 SOFC 単セルとした(図 6)。



図 6 カソード積層後の SOFC 単セル。

2.5 電流電圧特性評価

白金メッシュに白金線を接合した集電体をカソード側に、ニッケルメッシュに白金線を接合した集電体をアノード側に用いた。集電体及び単セルをセルホルダに装着し、東陽テクニカ社製の燃料電池評価システム AutoSOFC により、角型 SOFC の発電試験を行った。測定は流路付セル及び流路無しセルを用いて行い、温度分布の評価と同様、バイオガスへの空気添加量を変化させた時の電流電圧特性を比較した。

3. 結果と考察

3.1 ハーフセルの物性評価

図 7 に、作製したハーフセルの断面及び電解質表面の FE-SEM 写真を示す。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た。支持体と活性層、電解質層の間にはクラックなどは見られず、密着状態は良好であった。電解質表面の写真では、ピンホールなどの欠陥がほとんどない緻密な電解質が形成されていることが確認された。気孔分布は非常にシャープで、中央気孔直径が約 1.0 μm であった。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物性が得られた。

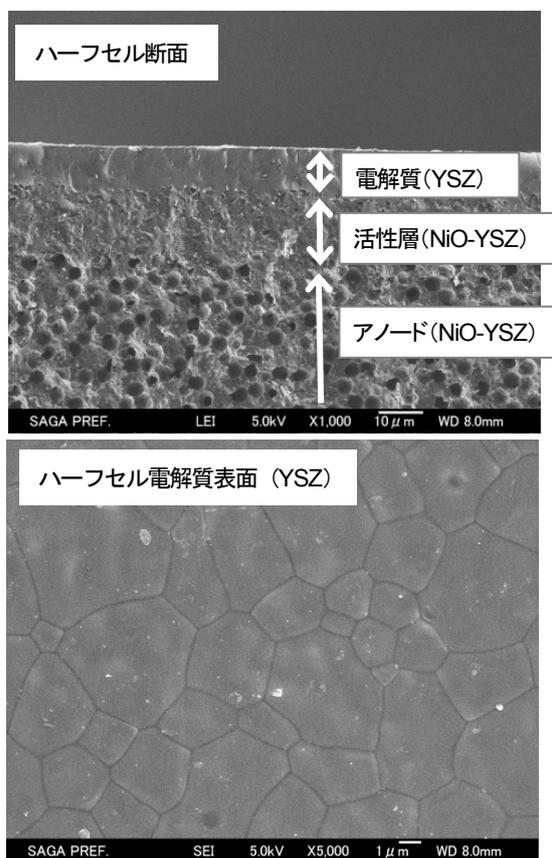


図 7 ハーフセル断面及び電解質面の FE-SEM 写真。

3.2 セル温度分布評価

H₂ ガス 50cm³/min、N₂ ガス 150cm³/min 供給時の平板セル温度分布を図 8 に示す。右側が燃料ガス供給側、左側が排出側である。約 800℃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 CH_4 - $60\text{cm}^3/\text{min}$ 、 CO_2 - $40\text{cm}^3/\text{min}$ 、の模擬バイオガスに切り替え、Air/Biogas 比を変化させたときのセル温度分布を図9に示す。Air/Biogas = 1.5の場合、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。Air/Biogas 比を低下させると、改質反応に伴う吸熱の寄与が大きくなり、Air/Biogas = 0.7ではバイオガス入口側の局所温度低下が非常に大きくなっていることが確認できる。

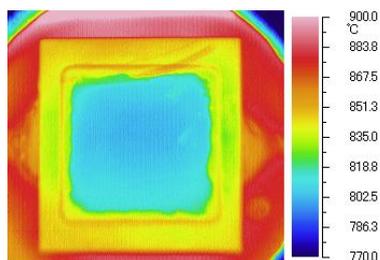


図8 800°C運転時の平板セルの表面温度分布.
供給ガス: N_2 :150ml/min、 H_2 :50ml/min.

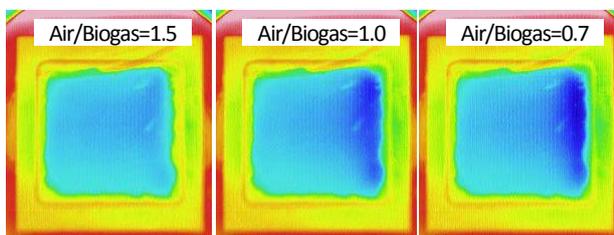


図9 800°C運転時の平板セルにおいて、供給ガスを CH_4 - $60\text{cm}^3/\text{min}$ 、 CO_2 - $40\text{cm}^3/\text{min}$ の模擬バイオガスに切り替え、Air/Biogas 比を変化させたときのセル温度分布。

図3の右側に示したT字型流路を形成したセルの温度分布を図10~11に示す。平板セルと同様、水素供給時には温度勾配がなく、約800°Cで表面温度が均一である。供給ガスを模擬バイオガスに切り替えると、改質反応による吸熱が起こり温度低下が生じるが、流路無しの場合と比較して、燃料入り口側に集中していた温度低下が流路を通じて出口側に分散し、Air/Biogas = 0.7の場合でも入口側での局所的な温度低下は見られなかった。また、図12は、数種類の流路を形成させたセルの温度分布の例を示

したものであるが、温度分布が様々に変化しているのが観察される。このように、流路の形成は吸熱による温度勾配の緩和に有効であることがわかった。

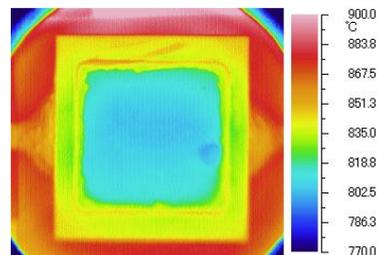


図10 800°C運転時のT字型流路付平板セルの表面温度分布.
供給ガス: N_2 :150ml/min、 H_2 :50ml/min.

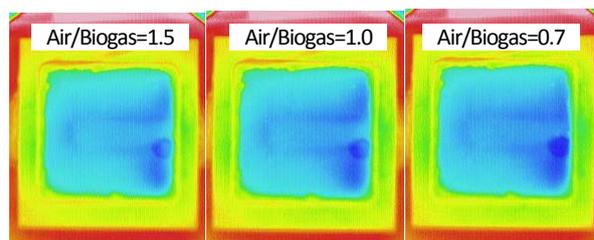


図11 800°C運転時のT字型流路付平板セルにおいて、供給ガスを CH_4 - $60\text{cm}^3/\text{min}$ 、 CO_2 - $40\text{cm}^3/\text{min}$ の模擬バイオガスに切り替え、Air/Biogas 比を変化させたときのセル温度分布。

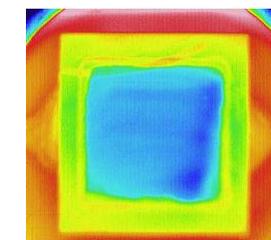
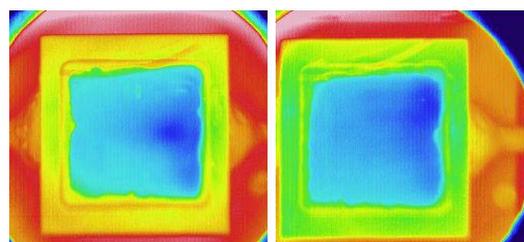


図12 流路付セルの温度分布の例。

3.3 SOFC 単セルの電流電圧特性評価

図13、14に、流路無し平板セル及びT字流路付平板セルに、空気添加模擬バイオガスを直接供給したときの800°Cにおける電流電圧特性を示す。いずれのセルにおいても、空気添加量が増加し Air/Biogass 比が大きくなるほど電圧が低下する傾向にあった。流路付セルと流路無し平板セルを比較すると、流路付セルでは温度分布がより平準化したことで化学エネルギーの低下が抑制され、高い開回路電圧が得られた。しかしながら、発電状態においては、流路付セルの方が電流値の上昇に伴う電圧の低下が大きくなっている。これは、流路付セルでは集電体との接触面積が小さく、集電性能が低下したためと考えられる。

4. まとめ

押出成形で作製した NiO-YSZ アノードシートに活性層及び YSZ 電解質層をスクリーン印刷で積層し、緻密な電解質膜を有するハーフセルを作製した。成形後の生シートに小型彫刻機でガス流路を形成させたハーフセルを試作し温度分布の評価を行ったところ、温度分布が緩和される傾向が確認された。セルの電流電圧特性では、流路付セルの方が温度分布の均質化により高い開回路電圧が得られたが、発電時の電圧低下は大きくなった。流路を設けることで集電性能が低下したためと考えられ、集電方法の工夫が必要である。

今後はさらにセルの温度勾配を緩和できる最適なセル構造を開発するとともに、集電方法を検討し、セルのスタック化を視野に入れたシステムの開発を目指す予定である。

参考文献

- 1) 古田祥知子、佐賀県窯業技術センター平成23年度研究報告書, 5-9 (2012).
- 2) Y. Takahashi, Y. Shiratori, S. Furuta, K. Sasaki, SSI-18 poster abstracts, 154 (2011).

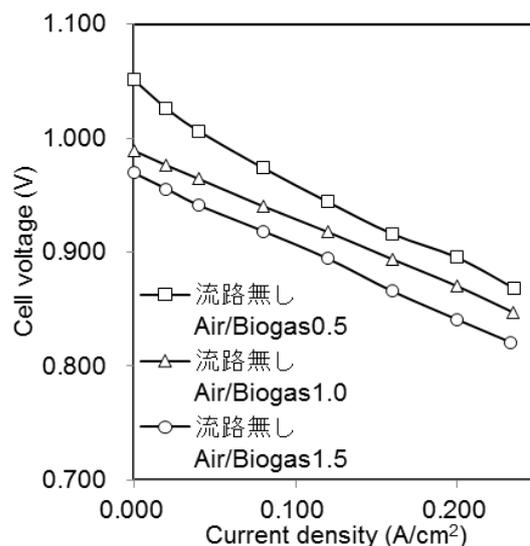


図13 800°C運転時の流路なし平板セルの電流電圧特性
模擬バイオガス組成: CH₄-60cm³/min, CO₂-40cm³/min.

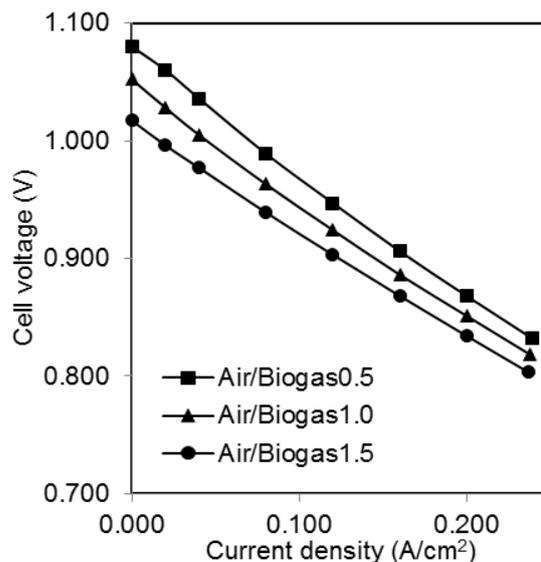


図14 800°C運転時のT字型流路付平板セルの電流電圧特性
模擬バイオガス組成: CH₄-60cm³/min, CO₂-40cm³/min.