

11) バイオガス系メタン燃料直接改質燃料電池セルの開発

古田祥知子

バイオガスを直接供給する SOFC のアノード内において、燃料ガス改質に伴う吸熱反応による温度勾配を解消するため、NiO-YSZ アノードの燃料ガス通路側の表面に、ガス改質反応を制御するためのコーティングを試みた。種々のパターンでコーティングしたハーフセルを用いて 800°C で模擬バイオガスを供給したときの温度分布の評価を行い、温度勾配の緩和に効果の高いコーティングのパターンを明らかにすることができた。

1. はじめに

再生可能エネルギーであるバイオマス資源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) では改質できず、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。

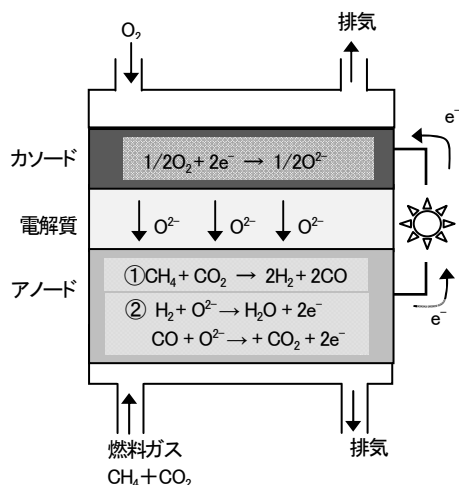


図 1 SOFC にバイオガスを供給したときの発電の模式図。

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。当センターでは以前より九州大学と共同で、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。

昨年までの研究^{1),2)}で、燃料ガスの流れを制御するための流路をアノード表面に形成させることで温度勾配が緩和できるという可能性を見出し、温度分布が均質化されたことで流路無しセルと比較して高い開回路電圧を得ることができた。しかしながら、流路を設けたセルでは集電性能が低下し発電時の電圧低下は大きくなるという問題が残った。

本年度は新たな方法として、アノード表面の燃料ガス通路側に、燃料ガスの流通を抑制する層をコーティングし、吸熱反応である燃料ガス改質反応の発生活場所を分散させることで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

バイオガス直接供給燃料電池用セルとして、アノード支持型で図 2 に示すような、改質反応抑制層を有する構造を設計した。温度分布測定用には、カソードを積層しないハーフセルを作製して評価を行った。

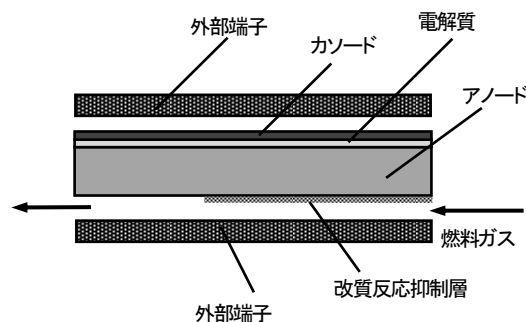


図 2 改質反応抑制層を有する SOFC 単セルの構造(断面)。

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_2O_3 -92mol% ZrO_2 , 以下 YSZ と略記)と関東化学製特級酸化ニッケル(NiO)を重量比 56:44 でポットミル混合したもの(以下、NiO-YSZ と略記)を用いた。また電解質材料には同じく第一稀元素製の YSZ を用いた。

既報^{1,2)}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。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-154) 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 にカットした生シートに、アノード活性層(NiO-YSZ、プリンティングオイル：互応化学製 OS-4530)をスクリーン印刷し、1050℃で仮焼を行ったのちに電解質層(YSZ、プリンティングオイル：互応化学製 OS-4530)をスクリーン印刷で積層させ、1000℃で仮焼した。次に電解質層とは反対側の面に、スクリーン印刷で改質反応抑制層のコーティングを行い、アノード中に含まれる燃料ガス改質触媒である Ni の割合が、ガス入口側から出口側に向けて傾斜的に増加していく構造を形成した(図 3、図 4)。

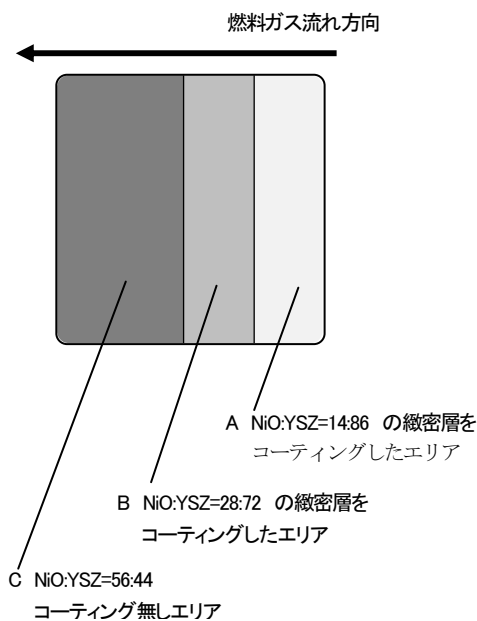


図 3 改質反応抑制のためのアノード面へのコーティング (パターン①).

このうち、図 3 のパターン①は、触媒成分である Ni 成分の割合を、燃料ガスの入口付近で少なく、出口付近で多くなるよう、エリアを区切ってに変化させたものである。A は NiO:YSZ=14:86、B は NiO:YSZ=28:72 の緻密層をそれぞれコーティングしたエリア、C はコーティングなしで、配合比 NiO:YSZ=56:44 のアノード層が露出しているエリアである。図 4 のパターン②～⑥は、燃料の入口側から出口側に向けて、改質触媒活性を持たない YSZ の緻密層を、その面積が次第に減少するような種々のパターンでコーティングしたものである。

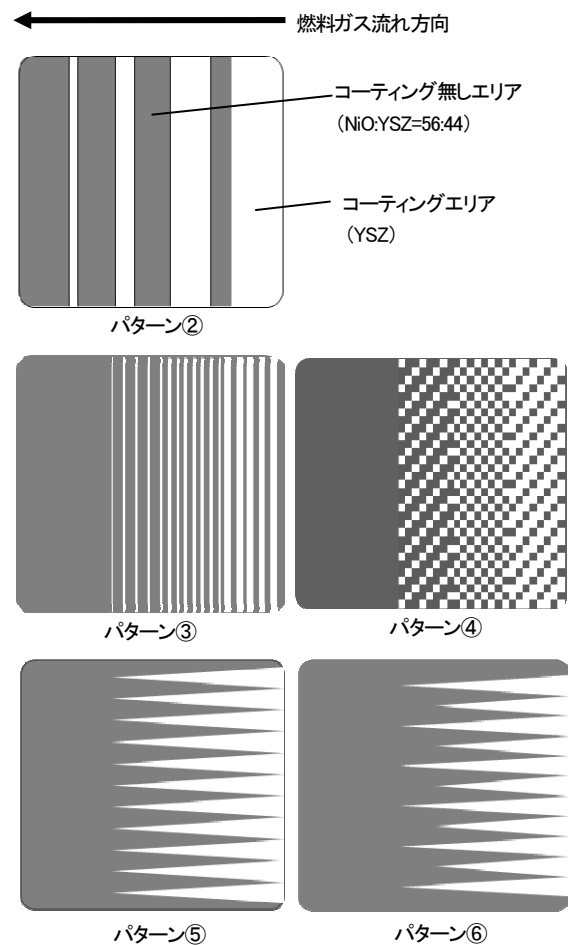


図 4 改質反応抑制のためのアノード面へのコーティング (パターン②～⑥).

コーティングを施したシートは、100℃で乾燥した後に、1400℃で焼成してハーフセルとした(図 5)。

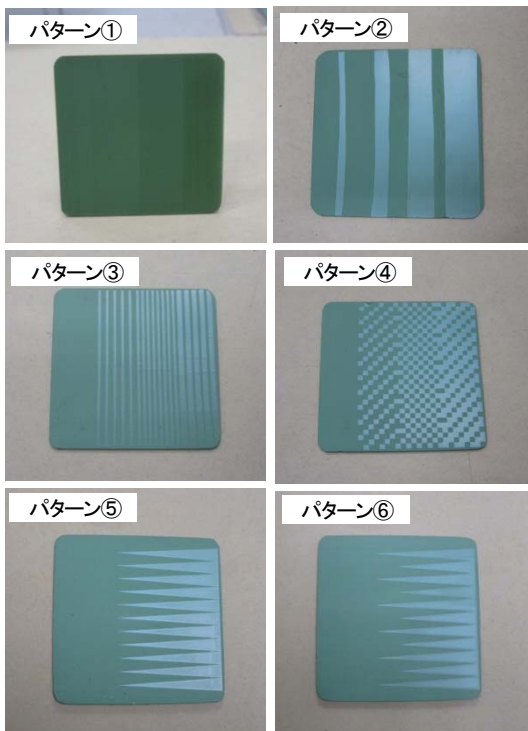


図5 改質反応を抑制するための層をアノード表面にコーティングしたハーフセル(1400℃焼成).

2.2 ハーフセルの温度分布評価

セルの上部から熱画像カメラ (NEC-Avio 製、TVS-8500) で温度分布を観察できる評価装置 (図 6) を用いてハーフセルの温度分布を計測した。燃料ガスはセルホルダの右側の管から供給され、アノード下面の通路を通りながら多孔質アノード内に拡散し、左側から管を通して排出される構造となっている。

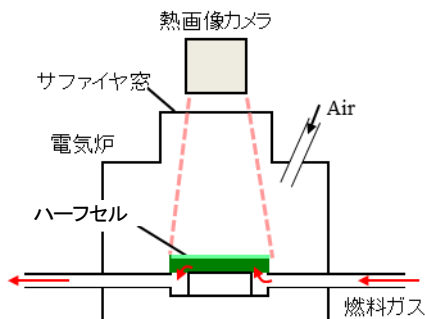


図6 温度分布評価装置.

パターン①～⑥の試作セルを 50×50 mm角に調整し、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。

次に供給ガスを模擬バイオガス (CH₄-60cm³/min、CO₂-40cm³/min) に切り替え、温度分布を計測した。このとき、バイオガスに空気を添加することで吸熱が抑制できるという九州大学の知見³⁾に基づき、Air/Biogas 比が 1.5 のガス組成 (CH₄-60cm³/min、CO₂-40cm³/min、空気-150cm³/min) から、Air/Biogas 比を次第に下げながら測定を行い、温度分布の変化を追跡した。

セルの温度分布は、既報¹⁾で示した平板セルにおける模擬バイオガス供給時の測定結果 (図 7) と比較した。

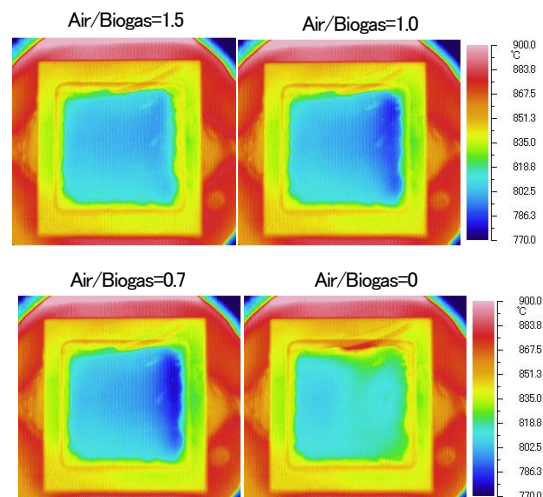


図7 平板セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。運転温度:800℃.

3. 結果と考察

コーティングパターン①の試作セルにおける模擬バイオガス供給時の温度分布を図 8 に示す。Air/Biogas=1.5 での運転時、セルの右側エリアで温度が上昇しているのがわかる。これは、ガス改質触媒である Ni 成分をコーティング層に含有してはいるが、アノード全体の約半分のエリアが緻密層で覆われているため、燃料ガスが多孔質アノード内に拡散しにくく、アノード表面右側のエリアでは燃焼反応が集中的に起こり、温度上昇につながったと考え

られる。一方、空気添加量を少なくすると、図 7 の温度分布と比べ、吸熱反応がセル中央にシフトし、平板セルと比べて温度勾配が緩和されることが確認された。また平板セルでは空気の供給を止めバイオガスのみでの運転を行うと、熱応力でセルが変形し 30 分で電解質表面が割れてしまっていた¹⁾が、コーティング処理を施したセルでは空気を添加しない条件下で温度分布がより均一化した。

同様に、コーティングパターン②～⑥の試作セルにおける模擬バイオガス供給時の温度分布を図 9～13 に示す。②～⑥は、触媒成分である Ni の露出部分の面積を傾斜化させ、吸熱反応が起こるエリアの分散を狙ったものであるが、パターンによっては Air/Biogas=1.5 での運転時、①と同様、セル右側のエリアで温度上昇がみられた。パターンの形状と温度分布の傾向をみると、②のようにコーティングのベタ部分の面積が広いものほど温度上昇が起りやすく、③や④のように細かいパターンを形成したセルでは温度上昇が起りにくい傾向がある。これは、コーティングされたエリアでは改質触媒である Ni 成分と燃料ガスが接触できないため改質反応が起らず、燃焼反応のみが起こるので温度上昇が大きくなったためであると考えられる。一方、③や④のように細かいパターンを形成したセルではコーティングされていないエリア、すなわち Ni 成分を含有するエリアが分散しているので、燃焼反応と改質反応が同時に起り、温度上昇が起りにくかったものと考えられる。

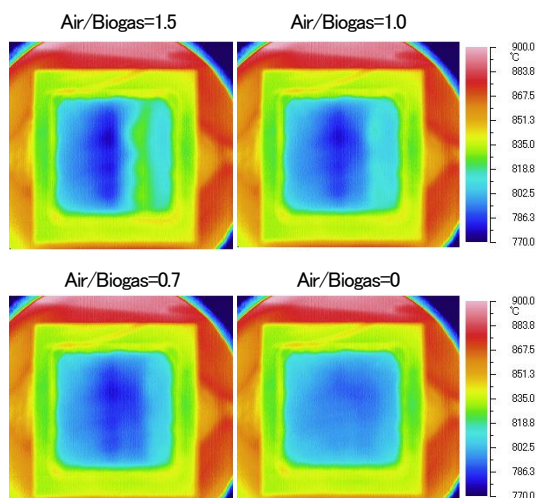


図 8 コーティングパターン①の試作セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。 運転温度: 800°C。

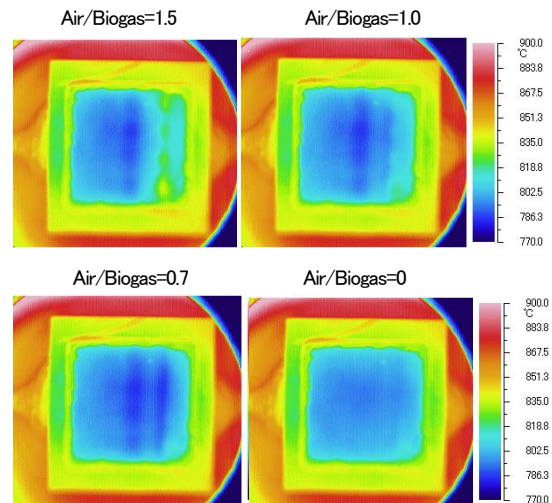


図 9 コーティングパターン②の試作セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。 運転温度: 800°C。

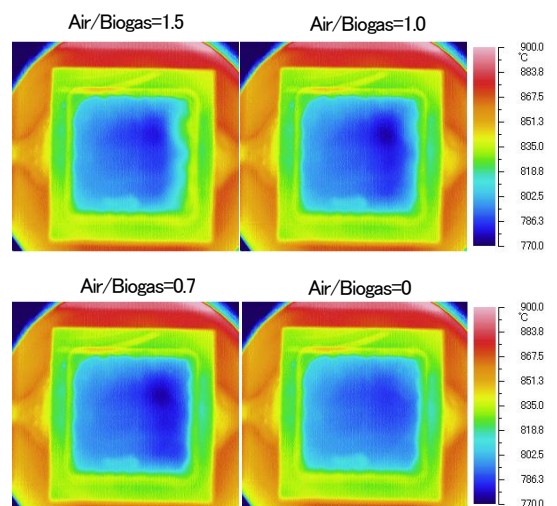


図 10 コーティングパターン③の試作セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。 運転温度: 800°C。

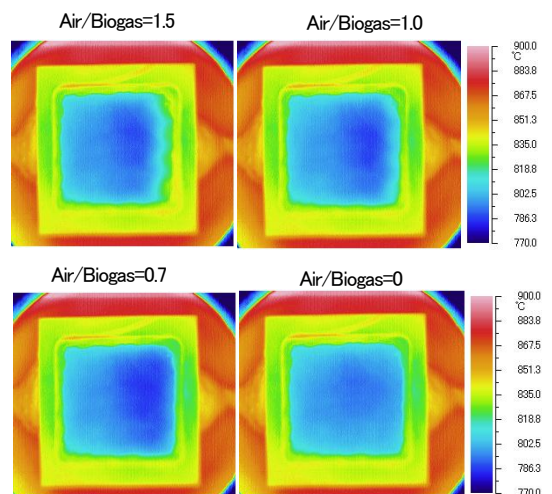


図 11 コーティングパターン④の試作セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。 運転温度: 800°C。

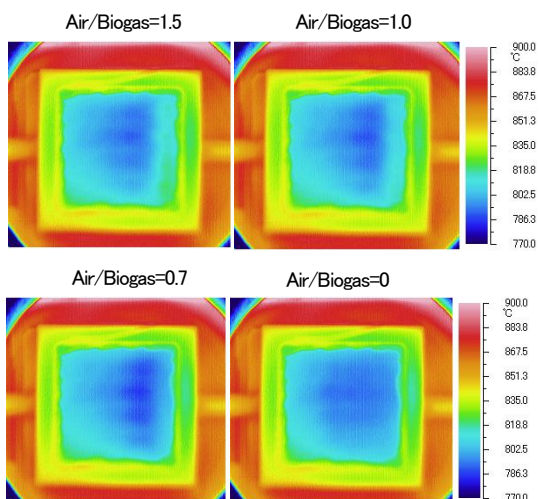


図 12 コーティングパターン⑤の試作セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。 運転温度: 800°C。

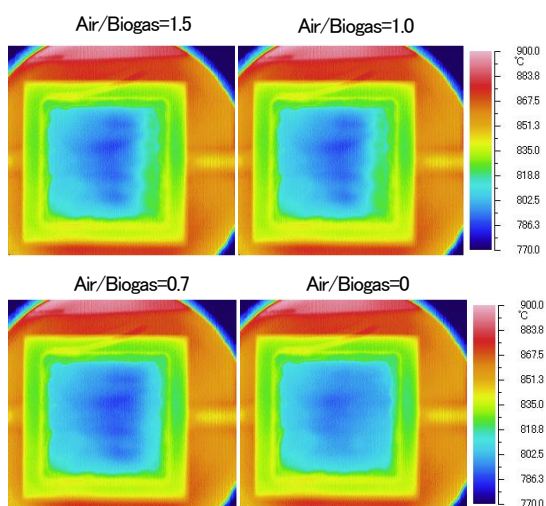


図 13 コーティングパターン⑥の試作セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。 運転温度: 800°C。

コーティングパターン④のハーフセルを用い、空気を全く添加しない条件下において、模擬バイオガス供給時の長時間の運転を試みた。800°Cで4日間の連続運転を行ったが、セルの温度分布にほとんど変化は見られなかった(図14)。図15は800°Cで4日間の運転後、取り外したハーフセルの写真である。図5で示した緑色から濃灰色に変化しているのは運転時の還元処理によってNiO-YSZからアノードがNi-YSZサーメットに変化したためである。運転後、割れや変形は全く見られなかった。また、バイオガスを燃料に用いる場合、アノード表面への炭

素析出も問題となるが、今回の試験では炭素の析出も全く見られなかった。このように、改質反応を抑制するコーティングをアノード表面に施した構造は、バイオガスのみを燃料として供給した時の耐久性向上に大きく寄与することが明らかとなった。

以上のように、模擬バイオガスを直接供給したハーフセルにおいて、アノード内での吸熱反応を分散させることを目的にいくつかのパターンでのコーティングを行い、セル温度分布の評価を行ったところ、温度勾配の緩和に効果の高いコーティングのパターンが明らかになった。今後は本年度得られた知見に基づいてさらに温度分布を均一化できるようなコーティングパターンのブラッシュアップを行う予定である。さらに、九州大学と協力してコーティングセルの電池特性の評価及びより長時間の連続運転試験を実施しスタック化、システム化といった次のステップに繋げていく予定である。

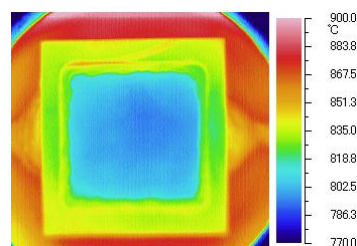


図 14 コーティングパターン④の試作セルで模擬バイオガスのみを供給しながら800°Cで4日間連続運転した後のセル温度分布。



図 15 模擬バイオガスのみを供給しながら800°Cで4日間連続運転した後のコーティングパターン④の試作セル。

4. まとめ

バイオガスを直接供給する SOFC のアノード内において、燃料ガス改質に伴う吸熱反応による温度勾配を緩和するため、NiO-YSZ アノードの燃料ガス通路側の表面に、ガス改質反応を制御するためのコーティングを試みた。種々のパターンでコーティングしたハーフセルを用いて 800℃で模擬バイオガスを供給したときの温度分布の評価を行い、温度勾配の緩和に効果の高いコーティングのパターンを明らかにすることができた。今後は最適なコーティングパターンを見出してセル構造を確立し、セルのスタック化、システム化に繋げていく予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なご指導、ご助言をいただきました、九州大学大学院工学研究院の白鳥祐介准教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 古田祥知子他、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) 古田祥知子他、佐賀県窯業技術センター平成 24 年度研究報告書, 1-5 (2013)
- 3) Y. Takahashi, Y. Shiratori, S. Furuta, K. Sasaki, SSI-18 poster abstracts, 154 (2011)