

## 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<sup>1</sup>、白鳥 祐介<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 佐賀県窯業技術センター

<sup>2</sup> 九州大学大学院工学研究院機械工学部門

バイオガスを直接供給する SOFC では、ガス改質に伴う吸熱反応で温度勾配が生じ、セルが破壊するという問題がある。本研究ではバイオガス直接改質 SOFC において、NiO-YSZ アノードの表面に、ガス改質反応に不活性な層のコーティングを試み、バイオガス供給時の温度分布を平準化することができた。また、電極表面に占めるコーティング面積の割合を変化させることで、セル全体の温度が制御できる可能性を見出した。コーティングを施したセルは、模擬バイオガス供給下で 100 時間の定電流運転が可能であった。

### Development of direct internal reforming SOFC running on methane fuel derived from biogas

Sachiko FURUTA<sup>1</sup>, Yusuke SHIRATORI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saga Ceramics Research Laboratory

<sup>2</sup> Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering Science, Kyushu University

In the direct feeding of biogas to SOFC system, endothermic reaction of gas reforming causes strong temperature gradient, which results in fracture of the cell. In this study, we investigated the effect to reduce temperature gradient by coating inert layer for the reforming reaction on NiO-YSZ anode in the direct internal reforming SOFC running on biogas. Temperature gradient of the cell was reduced by coating of inert layer with several patterns. And it is found that temperature control of the entire cell can be performed by changing the proportion of coating area occupied on the anode surface. Constant current operation using the cell coated with inert layer succeeded for 100 hours under supplying simulated biogas.

#### 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、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。

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・破壊が起こるという問題がある。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。

これまでの研究<sup>1)</sup>で、燃料ガスの流れを制御するためのアノード表面への流路形成を試み、温度勾配緩和については一定の効果を得ることができたが、集電性能が低

下し発電時の電圧低下が大きくなるという問題が残った。また、アノード表面の燃料ガス流路側に、燃料ガスの改質に不活性な層(以下、改質反応抑制層)を、ガス入口側から出口側に向けて傾斜的にコーティングし、吸熱反応である燃料ガス改質反応の発生部位を分散させることでセル内温度勾配の緩和が可能であるという知見を得た<sup>2)</sup>。

本研究ではさらに改質反応抑制層のパターンや材質を変えて温度分布の評価を行うとともに、改質反応抑制層を有したセルの発電特性についても検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 改質反応抑制層を有するハーフセルの作製

バイオガス直接供給時の温度勾配緩和のため、図 1 に示すような改質反応抑制層を有する構造を設計した。

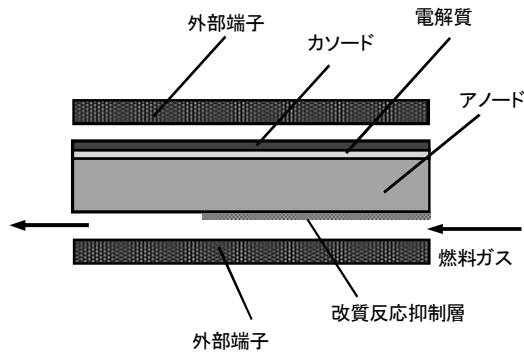


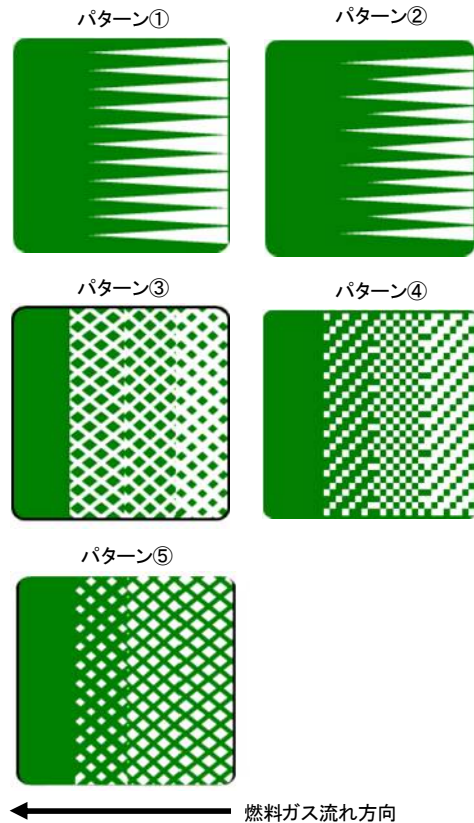
図1 改質反応抑制層を有する SOFC 単セルの構造。

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 24 時間ポットミル混合し、アノード材料とした (以下、NiO-YSZ と略記)。電解質材料には同じく第一稀元素製の YSZ 及びセリア安定化ジルコニア (12mol% $CeO_2$ -88mol% $ZrO_2$ , 以下 CEZ と略記) を用いた。

NiO-YSZ 粉末に対して気孔形成材 (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%を加えて坯土を作製し、既報<sup>1,2)</sup>と同様、宮崎鉄工 (株) の協力を受け、押出成形で厚さ 1.2mm、のアノードシートを成形した。

乾燥後、65×65mm にカットしたアノードシートに、NiO-YSZ 粉末と互応化学製プリンティングオイル OS-4530 を重量比 1:2 で配合して調製したアノード活性層ペーストをスクリーン印刷し、1050℃で仮焼を行った。次に YSZ と互応化学製プリンティングオイル OS-4530 を重量比 1:2 で配合して調製した電解質ペーストをスクリーン印刷で積層させ、1000℃で仮焼した。

電解質層とは反対側の面には、ガス入口側から出口側に向けて改質触媒である Ni の割合が増加していく構造を形成するため、改質反応抑制層を図 2 に示すパターン①～⑤でスクリーン印刷した。改質反応抑制層の材料としてはガス改質に対して触媒活性のない YSZ、ScSZ、GDC ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ ) を用いた。コーティングを施したシートは、1400～1450℃で焼成し、切削によりサイズを微調整して 50×50mm、厚さ 0.9mm のハーフセルとした。

図2 改質反応抑制層のコーティングパターン①～⑤。  
(白い部分がコーティングエリア)

## 2.2 ハーフセルの物性評価

作製したハーフセルは、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IV9520) でアノード部分の気孔特性を評価した。

## 2.3 ハーフセルの温度分布測定

ハーフセル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 3) 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。

パターン①～⑤の試作セルを、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℃まで升温した。N<sub>2</sub> ガス 150cm<sup>3</sup>/min を約 15 分間パージしたのち、800℃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 15 時間供給することで、アノード中の NiO を Ni に還元処理した。その後、供給ガスを模擬バイオガス (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5、CH<sub>4</sub>-60cm<sup>3</sup>/min、CO<sub>2</sub>-40cm<sup>3</sup>/min) に切り替えて温度分布を計測し、既報<sup>1)</sup>で示した平板セルにおける模擬バイオガス供給時の温度分布 (図 4) と比較した。

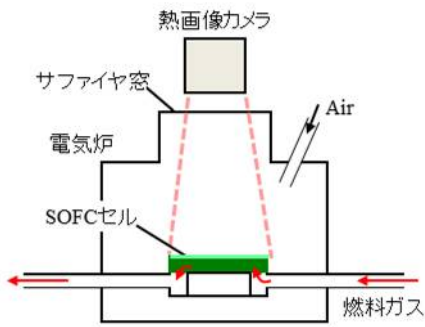


図 3 温度分布評価装置.

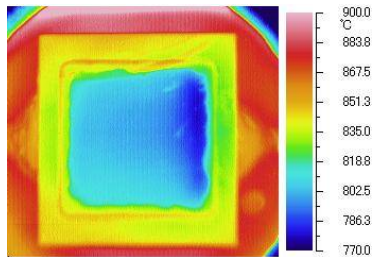


図 4 平板セルへの模擬バイオガス供給時の温度分布.  
運転温度: 800°C.

#### 2.4 改質反応抑制層を有する SOFC の発電特性評価

パターン③～⑤のコーティングを施したセルとコーティング無しのセルで単セル状態での発電特性を比較した。

カソードは活性層と集電体の 2 層構造とした。カソード活性層材料には、NexTech 社製 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.98</sub>MnO<sub>3</sub> (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。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°C で焼成してアノード支持型 SOFC 単セルとした。

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

に装着し、50×50mm 角単セル用セルホルダにセットした。800°C において模擬バイオガス (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.0) を供給し、改質反応抑制層を有する角型 SOFC の発電特性評価を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ハーフセルの物性評価

図 5 に、電解質に YSZ を用い 1400°C で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。断面写真では、アノード支持体の層は気孔形成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層が積層していることが観察された。支持体層と活性層、電解質層の密着性は良好でクラックなどは観察されなかった。電解質表面の焼結状態は良好で、緻密な電解質が形成されていることが確認された。水銀ポロシメータで計測したアノード支持体の気孔直径は約 1.0 μm、気孔率は約 32% で、これは市販の標準的な NiO-YSZ ハーフセルとほぼ同等の物性であった。

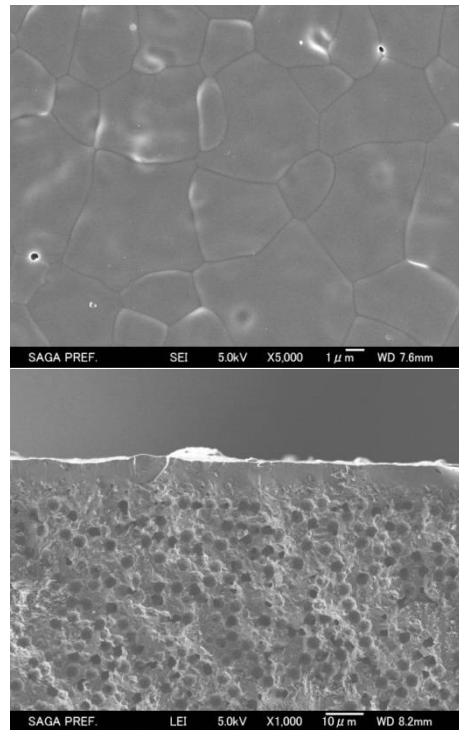


図 5 1400°C で作製したアノード支持型ハーフセル  
(アノード: NiO-YSZ, 電解質: YSZ).  
上: 表面, 下: 断面.

一方、図 6 は、電解質に CEZ を用い、1450°C で焼成したハーフセルの断面及び電解質表面である。アノード支持体層と活性層、電解質層の密着性は問題なかったが、電解質表面の観察では、1450°C 焼成においても表面に気孔が存在し、焼結状態は不十分であった。緻密な電解質を得るためにはさらに焼成温度を上げる必要があるが、水銀ポロシメータで計測したアノード支持体の気孔直径は約 0.9 μm、気孔率は約 24% で、標準的な NiO-YSZ ハーフセルより低い値となっており、焼成温度を上げるとはさらなる気孔率の低下を招くこととなる。CEZ は YSZ より靱性に優れ、長期耐久性が求められる SOFC において有効な材料であるが、高い焼結温度を要するため、アノード支持体の気孔率を確保するためには気孔形成材を増量するなど配合条件の検討が必要である。

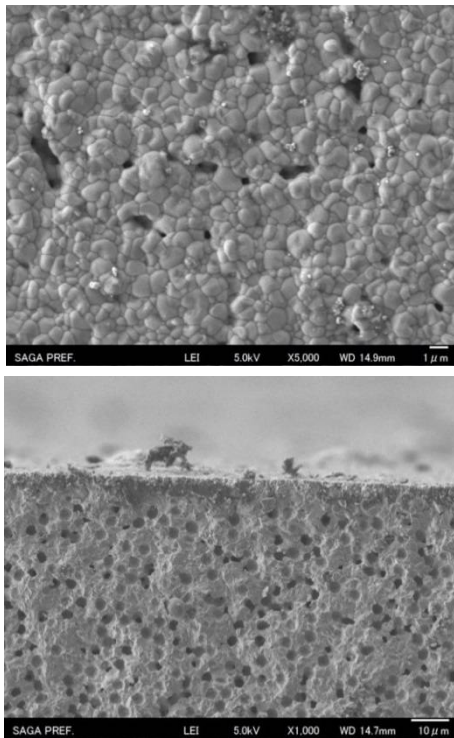


図 6 1450°C で作製したアノード支持型ハーフセル  
(アノード: NiO-YSZ, 電解質: CEZ).  
上: 表面, 下: 断面.

図 7 の FE-SEM 写真は、アノード面への改質反応抑制層 (YSZ) のコーティングの有無を比較したものである。コーティング無しのアノード面には気孔が多く存在しているが、コーティング面は緻密層で覆われ、燃料ガスがアノード内部に拡散しない構造になっているのが確認された。なお、コーティング層の厚みは約 10 μm であった。

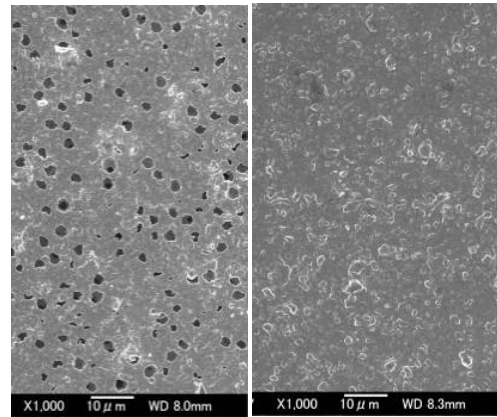


図 7 アノード表面への改質反応抑制層 (YSZ) コーティングの有無.  
左: コーティングなし, 右: コーティングあり.

### 3.2 ハーフセルの温度分布特性

コーティングパターン①～⑤の試作セルにおける模擬バイオガス ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$ ) 供給時の温度分布を図 8 に示す。標準的な平板セルの場合、図 4 に示したように燃料入り口側に大きな温度低下が起こる。一方、活性反応抑制層をコーティングしたセルでは、①～⑤のいずれのパターンでも温度分布が均一化していることが観察された。

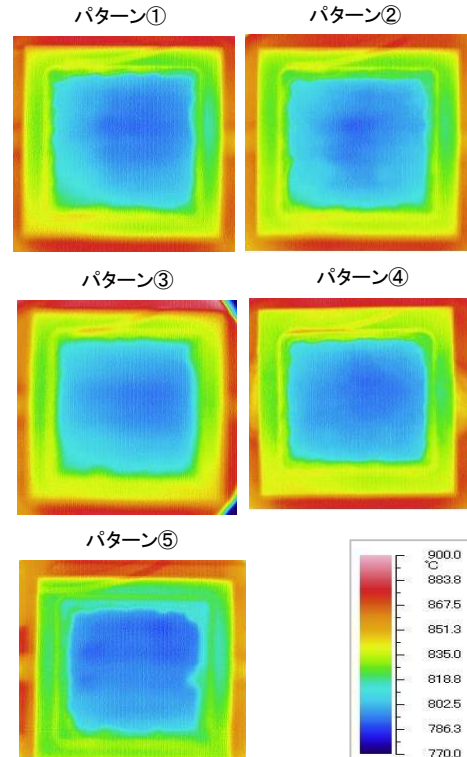


図 8 改質反応抑制層 (YSZ, パターン①～⑤) をコーティングしたセルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。  
運転温度: 800°C.

既報<sup>2)</sup>では、活性反応抑制層のコーティングエリアとコーティングされていないエリアが大きく分かれているパターンでは温度分布均一化の効果が小さいという結果であったが、今回は①、②のようにコーティング部の幅がガスの流れ方向に減少していくパターン及び、③～⑤のようにコーティング部分とコーティング無しの部分が細かく入り混じっているパターンとも温度勾配の解消に効果的であるということが確認された。

また、図 9 に示すように、活性反応抑制層として ScSZ、GDC を用いた場合でも、同様に温度分布を平準化する効果が見られた。

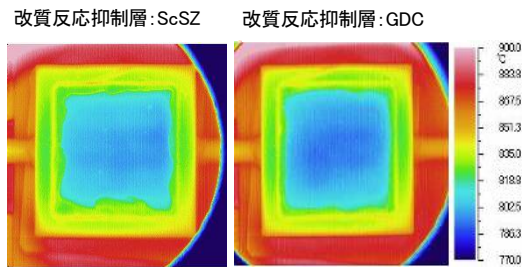


図 9 改質反応抑制層(ScSZ, GDC, パターン④)をコーティングしたセルへの模擬バイオガス供給時の温度分布。運転温度: 800°C.

コーティングパターン③～⑤で、アノード面における活性反応抑制層の被覆率に着目し、セル温度の比較を行った。図 10 に、パターン③～⑤における、アノード面各エリアの活性反応抑制層の被覆率を示す。燃料ガスの流通方向に沿って被覆面積が次第に小さくなっていることは共通しているが、アノード面に占める被覆率には大きな差がある。

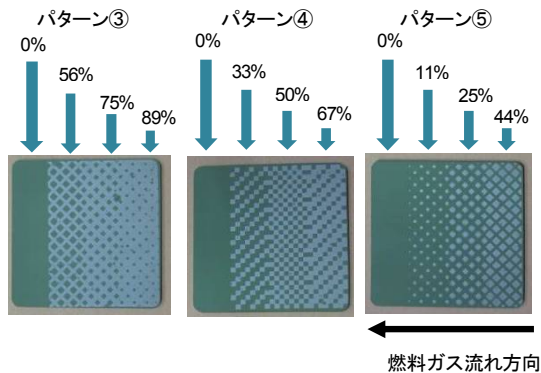


図 10 活性反応抑制層によるアノード面の被覆率。

図 11 に、模擬バイオガス流通時のパターン③～⑤各セルにおける赤点線枠エリア内の温度分布計測結果を、表 1 にエリア内の計測温度を示す。

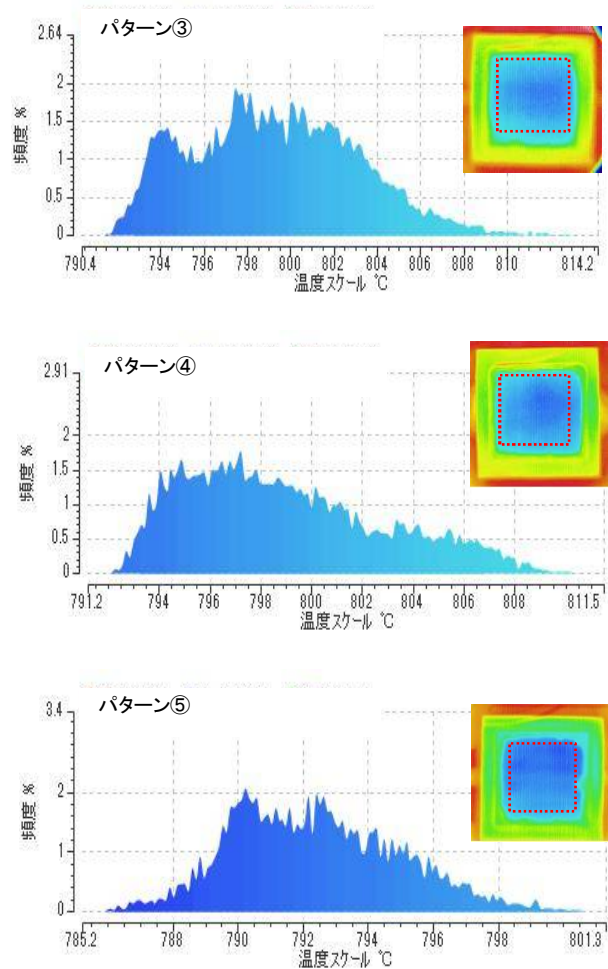


図 11 パターン③～⑤のセルにおけるバイオガス流通時の温度分布計測(赤点線エリア内)。

表 1 図パターン③～⑤のセルにおけるバイオガス流通時の温度計測(図 11 赤点線エリア内)

パターン	最低温度(°C)	平均温度(°C)	最高温度(°C)
③	791.5	799.3	813.1
④	792.1	799.0	810.6
⑤	785.9	792.4	800.6

パターン③と④では大きな違いは見られなかったが、パターン⑤は他の2つと比べてセルの温度が低く、特に低温領域が占める割合が大きいたことが観察された。これは、パターン⑤では活性反応抑制層で被覆されている割

合が、図 10 に示すどのエリアでも 50%未満と小さく、アノード面での燃料の改質反応、即ち吸熱反応が③、④のパターンより起こりやすかったためではないかと考えられる。このように、コーティング面積の割合を変えることによって、セル全体の温度をコントロールできる可能性が示唆された。今後、さらに検証し、スタックセルの積層方向の温度制御に利用可能かどうかについても検討していく予定である。

次に、コーティングパターン④のハーフセルを用い、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後も、セルの温度分布にほとんど変化は見られなかった(図 12)。図 13 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。運転時の還元処理によってNi-YSZ サーメットのアノードとなっているため、緑色から濃灰色に変化しているが、運転後、割れや変形はなく、バイオガスを燃料に用いた場合に問題となる炭素析出も全く見られなかった。

このように、改質反応抑制層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連続運転において、ガス改質による吸熱反応を分散させ、温度分布を平準化することができ、セルの耐久性向上に大きく寄与することが明らかになった。

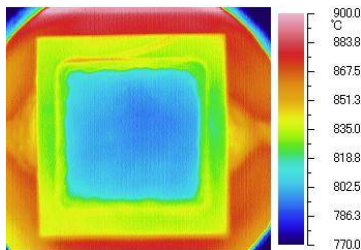


図 12 模擬バイオガス供給下、800°Cで4日間連続運転した後のコーティングパターン④のセル温度分布。



図 13 模擬バイオガス供給下、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のセル。

### 3.3 改質反応抑制層を有する SOFC の発電特性

YSZ 改質反応抑制層をパターン③～⑤でコーティングしたアノード支持型セルを用い、800°Cにおいて、模擬バイオガス( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ )を供給した際の電流-電圧特性を図 14 に示す。改質反応抑制層のコーティングは温度分布の均一化に有効である一方で発電特性低下の可能性が懸念されたが、アノード表面に電子伝導性をもたない YSZ コーティングを施したセルでも、コーティングしていない標準セルと比べて発電性能の大きな低下はなかった。この理由としては以下のことが考えられる。Ni/YSZ サーメットの導電率は Ni の含有量に依存し、Ni 体積比 30%付近で導電率が急激に増大することが知られている<sup>3)</sup>。今回使用したアノード材料は、原料配合比から算出される Ni 含有量が体積割合で約 40%であることから、十分な電子伝導性を有しているとみなすことができる。そのため、電子伝導性のない YSZ がアノード表面にコーティングされていても、コーティングのない部分から集電が良好に行われ、発電特性の低下には繋がらなかったと考えられる。さらには、コーティングした YSZ 層の厚みが約 10  $\mu\text{m}$  と小さかったため、集電体と Ni/YSZ サーメットの接触を大きく妨げることが無かったことも理由として考えられる。この結果は、活性反応抑制層として YSZ をコーティングしたセルが、発電性能の確保と温度分布均一化を両立させることができる構造であるということを示している。

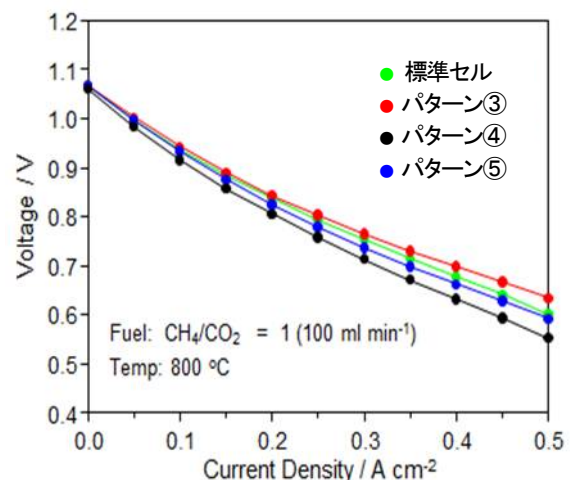


図 14 標準セル及び改質反応抑制層をコーティングしたセル(パターン③～⑤)への模擬バイオガス( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ )直接供給時の 800 °Cでの発電試験。

パターン④のコーティングセルに模擬バイオガス ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ) を直接供給し 800°C で行った定電流試験の結果を図 15 に示す。図のように、模擬バイオガスの直接供給でも電圧が大きく低下することなく、安定して 100 時間の発電が可能であることが示され、改質反応抑制層を形成したセル構造の効果が確認された。

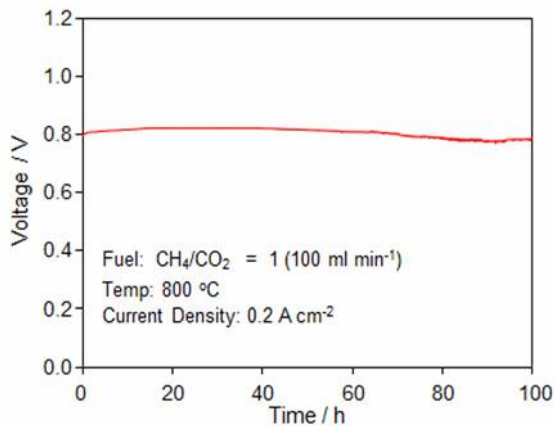


図 15 パターン④のセルを用いた 800°C における模擬バイオガス ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ) 直接供給時の定電流試験。

#### 4. まとめ

バイオガス直接改質 SOFC において、NiO-YSZ アノードの表面に、ガス改質反応に不活性な層のコーティングを行い、バイオガス供給時の温度分布を平準化することが可能となった。また電極表面に占めるコーティング面積の割合を変化させることで、セル全体の温度が制御できる可能性を見出した。さらに、コーティングを施したセルは、模擬バイオガス供給下で 100 時間の定電流運転が可能であった。これまでの成果を踏まえ、今後は改質反応抑制層を施したセルのショートスタック試験への適用を検討し、将来的なバイオガス直接供給 SOFC のシステム化に繋げていく予定である。

#### 謝辞

本研究の一部は、「水素・燃料電池関連産業創出事業 (佐賀県)」の中で九州大学大学院工学研究院白鳥祐介准教授により実施されたものです。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白鳥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 24 年度研究報告書, 1-5 (2013).
- 2) 古田祥知子他, 佐賀県窯業技術センター平成 25 年度研究報告書, 49-54 (2014).
- 3) 田川博章, “固体酸化物燃料電池と地球環境”, アグネ承風社, 180-181 (1998).