バイオガス直接利用燃料電池スタックの開発

古田 祥知子¹、白鳥 祐介² ¹ 佐賀県窯業技術センター ² 九州大学大学院工学研究院機械工学部門

これまで我々は 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勾配を緩和する技術を開発した。本研究ではこの技術をスタックセルに適用する ため、これまでより薄型のセル作製条件を確立し、同様の温度勾配緩和効果を検証した。 また、運転時のセル変形量とコーティングパターンとの関係を調べ、等方的コーティングと比較して傾 斜コーティングは変形抑制効果が大きいことを明らかにした。傾斜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、コーティング無しのセルと比較して電圧劣化 率は約8分の1に低減した。

Development of direct internal reforming SOFC stack running on biogas

Sachiko FURUTA¹, Yusuke SHIRATORI²

¹ Saga Ceramics Research Laboratory

² Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Kyushu University

Aiming at the reduction of temperature gradient generated in NiO-YSZ anode during the direct internal reforming SOFC running on biogas, the effect of the inert coating layer applied on the anode surface was investigated. In this study, we fabricated thinner cells to apply this technology to a real stack and confirmed the same temperature gradient relaxation effect as thicker cells used before. In addition, the relationship between the cell deformation during operation and the coating pattern was examined, and it was clarified that the graded-coating can more prevent the cell deformation as compared with the isotropic coating. Constant current operation using the cell coated with the inert layer succeeded for 100 hours under supplying simulated biogas, and voltage degradation rate of the cell was reduced by a factor of 8 compare to the uncoated cell.

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。バイオガスを燃料とした場合、燃料ガスがセル 内部で水素へと改質されるが、燃料改質反応が吸熱反応 であるため、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 ¹⁾で、単セルにおいてアノー 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となる SOFC セル構造を開発した(図1)²⁰。

実用化に向けたスタックセルにおいては数十枚のセル を積層させるため、できるだけセルー枚あたりの厚みをよ り薄くすることが望ましい。そこで本研究では、これまで試 作を行ってきた 厚さ 0.9 mm セルを 2 分の 1 以下の約 0.4 mm に改良するため、薄型セル作製条件の確立を目 指し、試作した薄型セルにおいてこれまで同様の温度勾 配の緩和効果が得られるか検証した。

また、改質反応抑制層をコーティングしたセルの問題 点として、燃料改質性能が低下してしまうことがあげられる。 そこで本研究では、九州大学がシーズとして有するペー パー触媒と組み合わせることで、セル温度勾配の緩和に よる安定性の確保と燃料改質性能を両立することができないか検討した。



図1 改質反応抑制層を有する SOFC 単セルの構造(断面).

2. 実験方法

2.1 改質抑制層をもつ薄型ハーフセルの作製

既報^{1,2}と同様、図2に示すプロセスでハーフセルを作 製した。第一稀元素化学工業製イットリア安定化ジルコ ニア(8mol%Y₂O₃-92mol%ZrO₂,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化学工業製の YSZを用いた。



図2 ハーフセル作製プロセス.

NiO-YSZ 粉末に気孔形成材(綜研化学製アクリルパウ ダーMX-150)、成形助剤(ユケン工業製バインダーYB-80W)、水を加えて坏土を作製し、宮崎鉄工(株)の押出 成形機(FM-P30H)で厚さ 0.52 mm のアノードシートを成 形した。成形後はまずフローティングドライヤーで仮乾燥 したのちにドラムドライヤーで両面を本乾燥し、巻き取りド ラムでシートを巻き取った。配合条件を表 1 に示す。目的 のセルはこれまで使用していたセルの半分以下の厚みと なるので、まず強度を確保するため気孔形成材の添加率 を少なめの 10mass%の添加とし、その後、強度に問題ない ことを確認したのちに 12mass%、15mass%と増加させた配 合での成形を行った。

使用した添加物	配合1	配合2	配合3
増孔材(MX-500)	10	12	15
バインダー(YB-80W)	12	12	12
ж	17.5	18	18.5

 表1 アノード支持体の押出成形配合割合 (NiO-YSZ に対する 外割添加率).(単位: mass%)

成形したアノードシートは、温度分布測定用と発電特性 評価用に 65×65 mm、31×70 mm の 2 種類にカットした。 次に、カットしたシート上に、NiO-YSZ 粉末とプリンティン グオイルを重量比 1:2 で配合して調製した活性層ペース トをスクリーン印刷した。プリンティングオイルには、互応 化学製 OS-4530、KFA-824 を用いた。印刷したシートは 1050 ℃で仮焼を行った。仮焼の際はシートの反りを防止 するため、気孔率 37%の多孔質アルミナセッターでシート を上下から挟み込み上から重石で加重をかけた。次に、 YSZ とプリンティングオイル(OS-4530)を重量比1:2 で配 合した電解質ペーストを、仮焼したシートの活性層の上に スクリーン印刷で積層させ、1000 ℃で仮焼した。さらに電 解質層と反対側の面に、燃料ガスに対する触媒活性を持 たない YSZ をスクリーン印刷し、改質反応抑制層とした。 改質反応抑制層の例を図3に示す。ガス入り口側から出 口側に向けてコーティング面積が徐々に減少していくパ ターン①②に加え、空気流れ方向に対してコーティング 面積を変化させたパターン③も作成した。

コーティング後のシートを 1420 ℃で焼成し、温度分布 測定用の 50×50 mm、および発電特性評価用の 24×54 mm(いずれも厚さ0.41 mm)のハーフセルとした。



図3 改質反応抑制層のコーティングパターン.

2.2 ハーフセルの物性評価

作製したハーフセルの断面、電解質表面は、FE-SEM (日本電子製、JSM-6700FSS)で観察を行った。またアノ ード支持体部分の気孔特性は水銀ポロシメータ(島津製 作所/Micromeritics 製、オートポアIV9520)で測定した。さ らに、X線回折装置(リガク製、Smartlab)を用い、X線応力 測定法によるハーフセル電解質内の残留応力の測定を 行った。YSZ の応力定数は鈴木らの文献³に示された値 を用いた。

2.3 ハーフセルの温度分布測定

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 4)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、反応後のガスは左側から排出される 構造となっている。



図4 温度分布評価装置.

電解質面を上にしてセルを装着したセルホルダを炉内 にセットし、800 ℃で № ガスを約 15 分間パージしたのち、 800 ℃でキープしたまま H₂ガスを 15 時間供給して、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 (CH₄/CO₂=1.5、CH₄-60 cm³/min、CO₂-40 cm³/min) に切り替えて温度分布を計測した。

2.4 発電特性評価および形状変化測定

ハーフセルに、カソード層を積層した SOFC 単セルを 用いて発電特性の評価を行った。

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_{0.8}Sr_{0.2})0.98MnO₃(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 ℃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、24×54 mm 角単セル用セルホルダにセットした。 800 ℃において模擬バイオガス(CH₄/CO₂=1.0)を供給し、 改質反応抑制層を有する SOFC の発電特性評価を行っ た。使用したマニホールドは図5に示した3種のタイプで ある。Type I はコーティング無しの一般的なセル、Type II は改質反応抑制層を傾斜コーティングセル、TypeIIIは、 一般的なセルの下部に、九州大学で開発された厚さ0.95 ~1.05 mm の 9wt% Ni 担持ハイドロタルサイト分散ペーパ 一触媒(9Ni/HT-PSC)を適用したものである。



Type I と Type II に対しては、アノード下部に、触媒担 持無しの無機繊維ペーパーを挿入した。定電流試験は 0.2 Acm⁻²で 100 時間行った。また、3 次元形状測定装置 (KEYENCE、VR-3100)を用いて 100 時間運転後のセル の凹凸形状の観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 ハーフセルの作製プロセス

ハーフセルの作製プロセスは図 2 で示したとおりであ る。ここで、電解質層及び改質反応抑制層のスクリーン印 刷は、強度の小さい仮焼セルに対して行うため、僅かでも 仮焼セルに歪みがあると印圧によってセルが破損してし まう。そこで、仮焼時、多孔質のセッターでセルを上下か ら挟み込んで加重をかけるという方法をとったが、この方 法では、仮焼後、印刷した活性層がセル表面から剥がれ、 図 6 のようにセッター側に付着してしまうという問題が生じ た。そこで、印刷に使用していたプリンティングオイル OS-4530 を見直し、数種類を検討した結果、より速乾性 の高い KFA-824 を用いることで付着の問題を解消するこ とができた。



図6 セッターへの活性層の付着状況.

3.2 ハーフセルの物性評価

気孔形成材の添加率を 10、12、15mass%と変化させて 作製したハーフセルの断面および電解質表面の SEM 画 像を図 7 に示す。断面写真では、アノード支持体の層は 気孔形成材に由来する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る。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。また、改質反 応抑制層側の観察では、図8に示す通り多孔質支持体が コーティングした層で覆われていることが確認された。



 図7 配合 1~3 で作製したハーフセル断面および電解質表面の FE-SEM 観察画像.
配合 1:気孔形成材添加率 10mass%
配合 2:気孔形成材添加率 12mass%
配合 3:気孔形成材添加率 15mass%



図8 改質反応抑制層コーティング面.

細孔分布測定の結果では、気孔形成材の添加率が高いほど気孔直径、気孔率ともに大きくなる傾向が確認された(表 2)。またいずれのアノード支持体も気孔分布はシャ

ープで、均一な気孔を有していた(図 9)。従来の 0.9 mm セルは気孔直径が約 1.0 μm、気孔率が約 32%であった が、今回作製した薄型セルにおいても気孔形成材 15mass%添加した配合で気孔特性を近づけることができた。

気孔形成材 添加率	10mass%	12mass%	15mass%
気孔直径 (µm)	0.49	0.81	0.84
気孔率(%) 21		26	28

表2 アノード支持体の気孔特性(焼成温度:1420).



図9 気孔形成材添加率の違いによるアノード支持体の細孔分布の比較(焼成温度:1420).

3.3 ハーフセルの温度分布測定

配合1で成形した 0.41 mm ハーフセルを用いた、 800 ℃における模擬バイオガス(CH₄/CO₂=1.5)供給時 の温度分布を図 10 に示す。従来の 0.9 mm ハーフセルと 同様、温度勾配を抑制する効果があることが確認された。 しかし今回使用したセルではバイオガスの供給初期(~ 1 min)に一時的に温度勾配が生じるという現象が見られ た(図 11)。これは、アノード支持体の気孔径及び気孔率 が従来のものと比較して小さく、燃料ガスがアノード内に 透過しにくかったためにガス入り口のアノード表面に吸熱 反応が集中したのではないかと考えられる。



図 10 パターン①、②のコーティングで作製した厚さ 0.41mm の ハーフセルを用いた、模擬バイオガス(CH₄/CO₂=1.5)供給 時の温度分布.



図11 パターン のコーティングで作製したハーフセルの 温度分布測定における、模擬バイオガス供給初期の 温度勾配.

次に、スタックセルの空気流れ方向の温度勾配改善の 可能性を検討した。スタックセルでは、燃料ガスの流路と 垂直な向きに空気の流路があり(図 12)、空気の入り口側 で若干の温度低下が生じる。そこで空気流れ方向に対し ても傾斜コーティングによる温度勾配の緩和が可能か検 討した。現有装置では実際のスタックセルのように空気を 流した状態での測定ができないため、今回は空気流れ方 向に対してコーティング層の面積を傾斜させたセルを用 い、空気流れ方向に温度分布の不均一が発生するかどう かを調べた。しかし図 13 に示すように、横方向の傾斜コ ーティングによる明らかな温度分布の変化は確認できな かった。



図12 スタックセルにおける燃料ガス及び空気の流れ.



図13 パターン のコーティングで作製した厚さ0.41mmの ハーフセルを用いた、模擬バイオガス(CH₄/CO₂=1.5) 供給時の温度分布.

3.4 発電特性評価および形状変化測定

図14に800 ℃で模擬バイオガスを供給した際のType I、II、IIIにおける初期の電圧電流特性を示す。いずれ のタイプにおいても大きな差は確認されず、ほぼ同程度 の性能を示した。この結果は、Type-IIにおいて改質反 応抑制層のコーティングが、内部抵抗を著しく増加させる ことがなかったことを示している。



図 14 模擬バイオガス直接供給時の 800°Cにおける Type I ~ 皿のセルの初期電圧電流特性.

次に、3種類のセルで100時間定電流運転後の変形量 を比較した。セル面内において、最も低い基準面を高さ0 とし、中央部分、側端部分の基準面からの高さを3次元形 状測定器で測定した結果を図 15 に示す。Type I では、 やや燃料入り口寄りにカソード側が大きく凸になるような 変形が生じた。Type II の場合は、Type I と比較してセル 変形が緩和され、変形の頂点が中央側にシフトした。これ は、アノード表面の傾斜コーティングによって、燃料入口 側で多孔質アノード内部への燃料供給が抑制され、改質 反応場を下流側へと引き延ばすことができたことを意味し ている。TypeIIIは最も変形が顕著で、中央部で凹み、出 ロ側で再び凸となるような波形状の変形が生じた。この挙 動の原因は明確にはなっていないが、改質性能の高い ペーパー触媒の適用によって、局所的な温度低下がより 顕著になったことが要因ではないかと考えられる。



図 15 100 時間運転後の Type I ~ IIのセルの変形量 (基準面からの高さの変位).

このように、改質抑制層のコーティングは長時間運転後 のセルの変形防止に効果があるということが分かった。こ の理由の一つには、セルの温度分布が均一になり熱応 力が小さくなったことが考えられるが、別の要因として、多 孔質アノードの電解質とは反対側の面にも緻密層がコー ティングされたことにより、アノード支持体両面の収縮バラ ンスが取れ、反りが抑えられた可能性も考えられる。そう であれば、燃料ガス出口側にはほとんどコーティングがさ れていない傾斜コーティングより、アノード面全体にわた るコーティングパターンの方が、変形防止効果が高くなる 可能性もある。そこで、コーティングパターンによる反り防 止の効果を確認するために、アノード面全体に格子を形 成するようなコーティング(以下、等方的コーティングと表 記)の効果について調べた。図 16 に示す、コーティング なし、傾斜コーティング、等方的コーティングの3種類の セルで、アルミナセルホルダを用い、100 時間定電流運 転を行った。運転後のセルの変形量を計測したところ、予 想に反して等方的コーティングを行ったセルではコーティ ング無しのセルと比較して変形量は増大する結果となっ た(図 17)。この理由は明らかではないが、やはりセルの 変形防止には、傾斜コーティングによる温度勾配の抑制 が大きく効いていたものと推察される。傾斜コーティング セルは定電流発電試験においても 100 時間後の電圧劣 化が極めて小さく、コーティング無しの場合と比較して電 圧劣化率が約8分の1に低減された(図 18)。





等方的コーティング

図16 100時間定電流試験に用いた3種類のセル.



図 17 各セル形態における 100 時間発電試験前後の 3 次元形状測定結果.



図 18 模擬バイオガス(CH4:CO2=1:1)供給時、0.2Acm⁻²における 100 時間の定電流試験結果.

3.5 X線応力測定法による応力解析

ハーフセルの積層タイプの違いによる電解質内の残留 応力をX線応力測定法により調べた。X線応力解析法と は、試料面と格子面法線の傾きを変えて回折角度の変化 を調べ、式①により残留応力 σを算出する方法である。 法線の傾きが大きいほど θ が小さければ引っ張り応力が、 法線の傾きが大きいほど θ が大きければ圧縮応力が働 いていることを意味する。

図 16 のコーティング無しセル、傾斜コーティングセル、 等方的コーティングセルを用い、800 ℃で還元処理後、 図 19 に示すようなセル電解質面の中央部と角部に X 線 を照射し、残留応力を比較した。



図19 X線応力解析法により測定を行ったセルの部位(電解質面).

コーティング無しセル中央部を測定したときの回折線 の例を図 20 に示す。法線の傾きが大きくなるにしたがい 回折線は高角度側にシフトし、d 値が減少しているので、 圧縮応力が発生していることがわかる。3 種類のセルの比 較結果を表 3 に示す。応力の値に大きな差はないものの、 傾斜コーティングを行ったセルの圧縮応力が他の 2 種類 より大きい結果となった。すべてのセルは電解質面側が 膨らんだ形で反っていたが、傾斜コーティングセルは他 の 2 種類より反りが小さかった。コーティング セルは他 および等方的コーティングセルは、セルの反りによって応 力が解放されたことで、傾斜コーティングセルより残留応 力が小さくなったのではないかと推測される。



図 20 コーティング無しセル中央部の回折線の例. 測定波長: 1.54 nm (Cu-Kα) 測定範囲(deg):101.00~103.46(2θ) 無歪 2θ 角度(deg):102.3(333 面) ψ 角度(deg):0、17、25、31、36 応力定数:-294 MPa/deg

表3	X線応力解析法による残留応力の比較

セル形態	応力值+/-信頼限界(MPa)		
	セル中央	セル端部	
コーティング無し	-80 +/- 5	- 85±23	
等方的コーティング	-77 +/-17	- 70±22	
傾斜コーティング	-96 +/-1	-112±13	

また、コーティング無しセルにおいて、アノード支持体 の気孔特性の違いによる電解質内の在留応力の比較を 行った。表4に示すように気孔率が大きいほど、圧縮応力 の絶対値は小さくなっており、信頼限界値の誤差はあるも のの、気孔率 28%のセルでは気孔率 21%のセルの約半分 の応力となっている。気孔率が大きいほどセルの反りも小 さく、耐久性が高いと考えられる。

気孔率	応力値+/-信頼限界 (MPa)	
21%	-80 +/- 5	
26%	-58 +/- 12	
28%	-40+/-16	

4. まとめ

NiO-YSZアノードの表面に改質反応抑制層を形成する ことでバイオガス供給時の温度勾配を緩和する技術をス タックセルに適用するため、スタック向け薄型セルの作製 条件を確立し、同様の温度勾配緩和効果を検証した。ま た改質反応抑制層をコーティングしたセルは、模擬バイ オガス供給下で100時間の定電流運転が可能で、運転後 のセル変形抑制効果に優れていた。

本研究では、改質反応抑制層を形成したセルをスタッ クで使用するためのセルの改良と基礎的な発電特性評価 を行った。今後は本技術を応用した燃料電池システムを 構築するため、企業や大学と連携しながら実用化に取り 組んでいきたい。

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

- 古田祥知子他,佐賀県窯業技術センター平成27年度 研究報告書,5-11 (2016)
- 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) 鈴木賢治他, J. Soc. Mat. Sci., Japan, 48, No.3, 308-314 (1999)