

〈一般研究課題〉 バイオマスガス化ガス駆動燃料電池用高ロバスト

燃料極の創成と耐タール特性

助成研究者 中部大学 波岡 知昭



## バイオマスガス化ガス駆動燃料電池用高ロバスト燃料極 の創成と耐タール特性

波岡 知昭  
(中部大学)

### High durability anode fabrication for biomass integrated gasification and fuel cell power generation system

Tomoaki Namioka  
(Chubu University)

#### Abstract:

In order to fabricate a new anode that is durable against tar in biomass-gasified gas, solution impregnation method was applied. And, the anodes before and after the power generation experiments were examined with a SEM and an EDS. In addition, the tar exposure test of the anodes was also conducted. By applying solution impregnation method, the anodes were impregnated with nano-scale fine nickel particles as expected. Furthermore, the power generation performance of the cells was equivalent to that of the cells fabricated by a conventional method. However after the experiments, grain growth and sintering of the fine nickel particles was observed. In addition, carbon deposition was also observed on the anode after the tar exposure test; therefore applying the solution impregnation method does not contribute to improve the durability against tar. One of the reasons is that the nickel particles size distribution on the anode after the experiments was equivalent to that on the anode fabricated by a conventional method because of grain growth and sintering. Preventing grain growth and sintering will be a next challenge.

#### 1. 背景及び研究目的

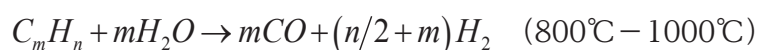
2011年10月17日 燃料電池の中で最も発電効率が高い「固体酸化物形燃料電池」の販売がスタートした。現在の用途は主として家庭用(1kWクラス)で、熱電比が1、すなわち発電効率40%程度、熱利用効率40%程度で、天然ガスを燃料として稼働させている。小規模でありながら、これだけの

発電効率・総合効率を発揮させることが可能なエネルギー変換機器は他になく、今後は中規模程度(100～10000kWクラス)の発電施設にも波及してゆくものと考えられる。さらに、将来的には燃料の多様化、すなわちカーボンニュートラルな再生可能資源・バイオマスエネルギー源として駆動することが期待されている。バイオマスを高効率発電が可能な固体酸化物形燃料電池と組み合わせることにより、再生可能資源を用いる発電方法の中で理論的に最も高いCO<sub>2</sub>排出量削減効果を発揮する発電設備となることが期待される。

バイオマスガス化燃料電池発電システムの実用化への課題となるものとして、燃料ガス中に含まれる微量の不純物による燃料極の劣化が挙げられる。バイオマスガス化ガス中には、酸性ガス、アルカリ金属およびタール(高沸点芳香族炭化水素)が微量含まれている。バイオマスガス化燃料電池発電システム用燃料電池に関する研究は代表的なものだけでも100件近い報告がある。しかしながら、タールによる電極劣化に着目した研究はさほど多くは行われていない。

我々は3年ほど前より本研究課題に注目している<sup>1),2)</sup>。既報において、既存の方法により作成したNi-ScSZ燃料極を用いてタール暴露試験を行ったところ、電極の劣化には2種類の機構、すなわち炭素析出とMetal-dusting corrosionと呼ばれる遷移金属の炭素腐食の2種類あることが明らかとなった。また、EDSを用いて電極表面の元素マッピングを行うことにより、電極の劣化状況を定量的に評価できることを明らかにした。さらにその定義に基づいて劣化を評価したところ、通常、バイオマスガス化ガス中に含まれるタール濃度である数g/Nm<sup>3</sup>程度の模擬タール(トルエン)濃度であったとしても、電極触媒ニッケルの炭素腐食が生じることがわかった。このことから、既存の燃料電池電極をバイオマスガス化ガス駆動燃料電池発電システムにそのままの状態では適用できないことがわかった。

固体酸化物形燃料電池の作動温度は600℃以上(通常800℃以上)で運転される。また、電極触媒としてはニッケルが使用されているが、このニッケルは炭化水素の水蒸気改質反応の触媒としても使用されている。以上のことから、固体酸化物形燃料電池には「炭化水素燃料の内部改質機能」があるとされている。これは、燃料として炭化水素、もしくは炭化水素が混入した燃料を用いても、電極上で以下の化学反応が生じることにより、燃料として使用可能な一酸化炭素や水素に変換する機能である。



本研究で対象としているタールもそもそもは炭化水素であり、内部改質反応の進行により、実質的な炭化水素の電極への供給量は低減しているものと思われる。しかしながら、既往研究の運転条件では、炭化水素の供給速度に対して、相対的に電極上での炭化水素水蒸気改質速度が小さいために、余剰の炭化水素による炭素腐食や炭素析出が生じるものと考えられる。逆の発想をすると、電極上での炭化水素水蒸気改質反応速度を炭化水素供給速度に対して増加させれば、炭化水素が原因となる劣化は抑制させることが可能となる。

触媒反応において反応速度を向上させる方法の一つに、触媒単位体積(もしくは表面積)あたりの活性点数を増加させることが挙げられる。活性点数を増加させる方法として、単位体積あたりの触媒担持量を増加させることが挙げられる。しかし、燃料電池電極の場合、単位体積あたりの触媒担持量(ニッケル含有量)を増加させることにより、相対的に単位体積あたりの電解質量が低下し、電極のイオン導電抵抗増加による性能低下を引き起こす。そこで、本研究では、もう一つの方法であ

る触媒金属の微粒子化による活性点数の増加を目指すことにした。触媒金属の微粒子化の手法として含浸法を用いる新しい燃料電池電極の創成方法を開発し、さらにその電池の性能やタール耐性について評価することを本研究の目的とした。新型電極のイメージを図1に示す。



図1 新型電極のイメージ 電極触媒の微粒化による水蒸気改質反応の活性点数の増加

## 2. 燃料電池及び実験装置、実験方法

### 2.1 燃料電池材料

#### <電解質>

電解質にはHionic-2.0、直径20mm、厚さ0.15mm、Nextech社製を用いた。電解質ディスクには電極との接触面積を増加させるため、サンドブラスト加工を施した。

#### <電極>

アノード(燃料極)は、Ni/ScSZサーメット電極とした。サーメット材料として、硝酸ニッケル水溶液、及びScSZ粉末(第一稀元素化学工業(株)製)を用いた。ScSZ粉末の物性値を表1に示す。

カソード(空気極)及び参照極はLSM電極とした。電極材料として、LSM粉末(Lanthan Strontium Manganate、(La,Sr)MnO<sub>3</sub>、LSM-80F、第一稀元素化学工業(株)製)を用いた。物性値を表2に示す。

アノード、カソード及び参照極ともに造孔剤としてエチルセルロース(Ethyl Cellulose (abt.49% ethoxy))、和光純薬工業(株)製)を、また溶媒として $\alpha$ -テルピネオール( $\alpha$ -Terpineol、関東化学(株)製)を用いた。

#### <集電材>

集電材には、Ptメッシュ(厚さ0.076 mm、80メッシュ、(株)ニラコ社製)を用いた。

表1 ScSZ粒子の詳細

| Inspection item                | Unit              | Value |
|--------------------------------|-------------------|-------|
| ZrO <sub>2</sub>               | mol %             | 87.54 |
| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mol %             | 11.10 |
| CeO <sub>2</sub>               | mol %             | 1.36  |
| Particle size<br>(Average)     | $\mu$ m           | 0.57  |
| S.A                            | m <sup>2</sup> /g | 10.8  |

表2 LSM粒子の詳細

| Inspection item                | Unit              | Value |
|--------------------------------|-------------------|-------|
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mol%              | 54.9  |
| SrO                            | mol%              | 8.8   |
| MnO <sub>2</sub>               | mol%              | 36.3  |
| Particle size<br>(Average)     | $\mu$ m           | 2.48  |
| S.A                            | m <sup>2</sup> /g | 2.7   |

### 2.2 燃料極作成方法

燃料極作成方法は、本研究の検討課題であるため、3章にて検討結果とともに記す。

## 2.3 空気極作成方法

空気極はLSM粉末、 $\alpha$ -テルピネオール及びセルロースでカソードペーストを作成し、それをスクリーンプリント法により塗布した。塗布後、90℃で乾燥させた上で1200℃において焼成して作成した。

## 2.4 電極寸法及び形状

電極の形状は燃料極・空気極共に円柱状であり、直径は約5 mm、電極面積は約0.2 cm<sup>2</sup>である。空気極側の膜厚は約90  $\mu$ mである。参照極は空気極と同材料を用いた。(図2)

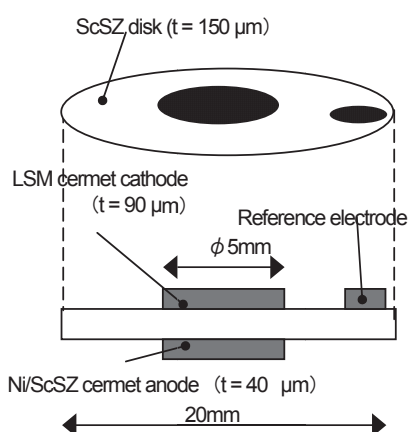


図2 自作単セルの寸法と形状、及び電極の配置

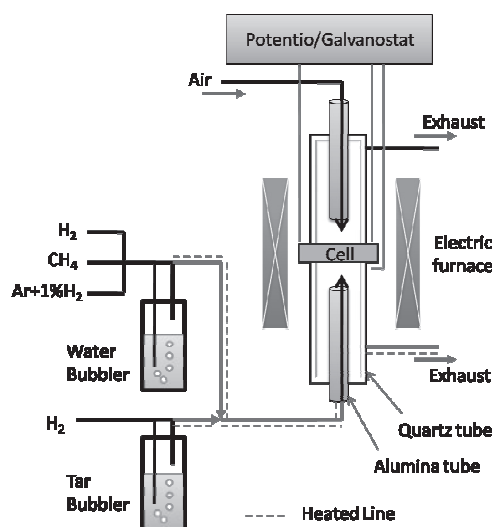


図3 燃料電池発電実験装置

## 2.5 燃料電池発電実験装置

図3に発電実験装置を示す。装置は燃料極・空気極ともに内筒がアルミナ製、外筒が石英製の2重管式の反応器で、燃料極側の場合、水素等の燃料ガスが内筒下部から供給され、反応器中心部の燃料極表面に吹きつけられ、その後外筒と内筒の間の環状部を経由して系外に排出される。空気極の場合も同様に内筒上部から空気が供給され、空気極に吹きつけられ、その後、外筒と内筒の間の環状部を経由して系外に排出される。

反応器の温度は外部に設置した電気炉により制御した。反応器中心部に作成した燃料電池(単セル)を燃料極が下側となるように設置した。燃料電池と反応器の隙間から空気がリークしないようにするため、石英管と同径、厚さ2 mmのパイレックスガラスをセルとアノード側の石英ガラス管の間に挟み込み、高温で溶かすことで燃料極側をシールした。

燃料ガスは水素を用いた。バイオマスガス化ガス中には一酸化炭素も含まれているが、タールによる炭素腐食と一酸化炭素による炭素腐食の効果を明確に分離するために、模擬ガスや実ガス化ガスは使用しなかった。タルの主成分はベンゼンやナフタレンなどの芳香族炭化水素である。本研究では安全面も考慮にいれ、タール模擬物質としてトルエンを選んだ。水蒸気改質のための水蒸気、及びトルエンは水素曝気により供給した。曝気槽の温度及び水素供給流量を調節することによりタール供給量を制御した。トルエン曝気槽と反応器の間のガス流路はベルトヒーターを用いて所

定の温度以上に保ち、トルエンの凝縮を防いだ。燃料極側の燃料、及び空気極側の空気流量は両者共50 ml/minとした。

## 2.6 発電実験方法

はじめに2.5 vol.%水素を供給しながら、電気炉により燃料電池の温度を所定の温度まで調整した。所定の温度で安定したことを確認した上で、2.5 vol.%水素を純水素に切り替えた。その後、ガルバノスタットを用いて燃料電池の電流値を制御した。電圧が安定した頃合いを見計らって水蒸気を供給し、さらに電圧が安定したことを見計らいトルエンの供給を行った。(図4)10時間の耐久実験はトルエン供給開始時刻を実験開始時間と定義している。

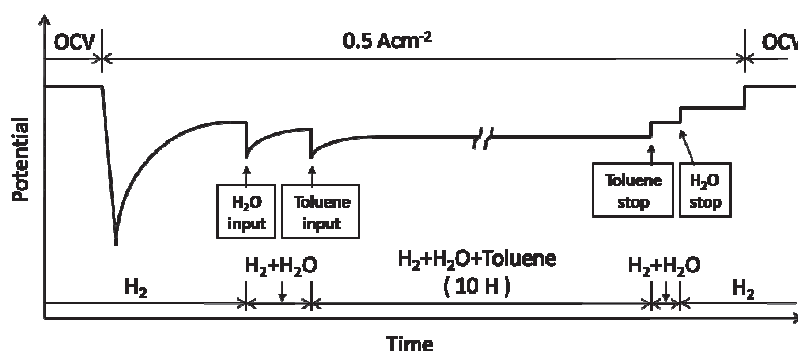


図4 燃料電池運転手順

## 2.7 分析方法

発電実験前後の電極は電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散型X線分析 (EDS) を用いて電極の形態や化学組成の観察を行った。

## 3 液相担持法による新型燃料極の創成

### 3.1 電解質による多孔質電極触媒担体の創成

既存の電極では、ニッケル粒子、ScSZ粒子及び造孔剤としてセルロースを混合し、焼結させることにより電極を作成した。硝酸ニッケルを沈殿、もしくは含浸させて作成する場合には、ScSZ粒子及びセルロースのみで予め多孔質の電極担体を作成する必要がある。

イオン導電性を高めるためには、可能な限り電極内の電解質充填率を高める必要がある。一方で、ニッケルを担持するためには多孔体である必要がある。そこで、初めにScSZ粒子とセルロースの混合比率が電極担体構造に及ぼす影響を調べた。結果を図5に示す。

いずれの条件においてもScSZ粒子とセルロースのみの電極では電極の著しいひび割れ、剥がれなどが生じ、電極担体としては使用できないことがわかった。原因の一つとして、ScSZ粒子の収縮の影響が考えられる。既存の電極作成方法においても、電極ペーストをドクターブレード法により塗布した直後に比べ、焼成後の電極では膜厚が半分程度に収縮することがわかっている。既存の電極作成時にはScSZ粒子とほぼ同粒子径のニッケル粒子が「充填剤」としての役割を果たし全体的な収縮幅が抑制されていたが、ScSZ粒子のみで作成することにより、その程度が大きく現れるようになったものと考えられる。

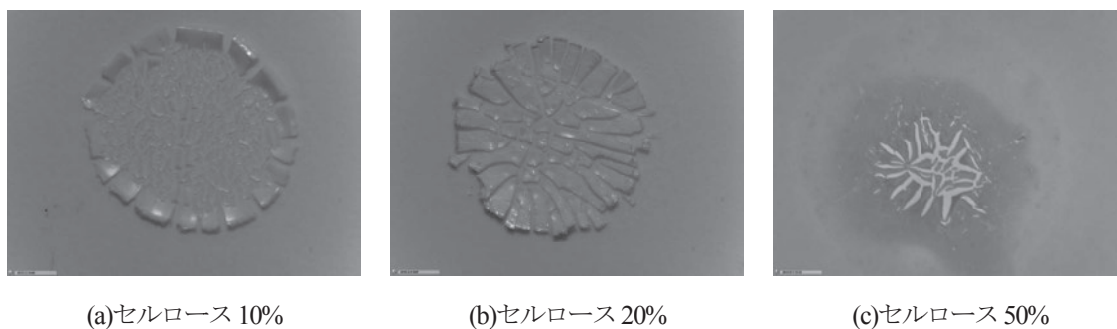


図5 電極触媒担体構造に及ぼすセルロース含有量の影響

そこで、多孔質電極触媒担体としての構造を保つために、不活性な $\alpha$ -アルミナ粒子を充填剤として混合することとした。 $\alpha$ -アルミナ粒子自体はイオン導電性・電子導電性共にほぼない不活性粒子であるため、含有量の増加はイオン導電抵抗・電子導電抵抗の増加を招く。そこで、電極担体としての構造は維持した上で、可能な限りアルミナ含有量を低減させる必要がある。数条件の試行錯誤の末、ScSZ粒子72.7 wt%, セルロース 18.2 wt%, アルミナ含有量9.1 wt%の条件が電極担体としての構造を維持しつつ、電極の割れが少なく、電極の膜厚としても均一な担体を作成することがわかった。(図6) 以上の結果より、本論文では以下、この電極担体を使用することとした。

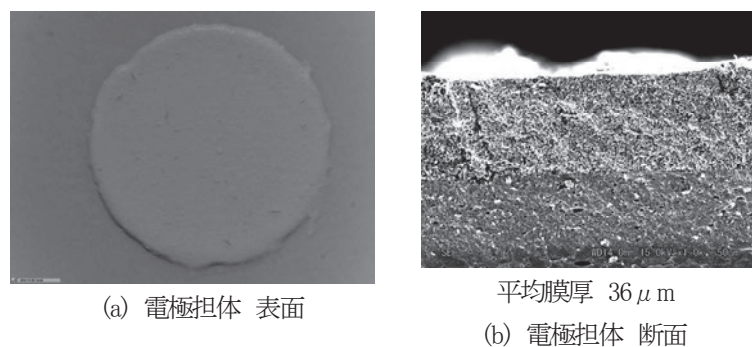


図6 アルミナ含有量9.1 wt.%の多孔質電極担体 (a)正面 (b)断面

### 3.2 沈殿法によるNi微粒子の担持特性

作成した多孔質電極担体に対して、液相にて金属を担持する方法には沈殿法と含浸法がある。はじめに、沈殿法の結果を示す。沈殿法は3Mの硝酸ニッケル水溶液に対して、沈殿剤として10 vol.%アンモニア水を使用した。作成した結果を図7に示す。図7(b)において、白色はニッケルを示す。

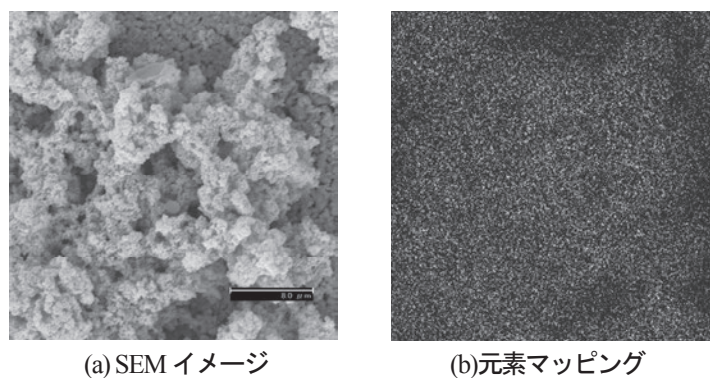


図7 沈殿法により作成した電極観察結果 表面

本作成法では、ニッケル粒子の微粒子化を試みたものであったが、沈殿法による担持後のニッケル粒子径は $5\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$ であり、微粒子化できていないことがわかった。なお、元素マッピングの結果より計算した表面のニッケル原子数濃度は40 atom%前後であった。

本作成法で作成した電極の断面観察画像を図8に示す。図8(b)においても白色はニッケルを示す。図8(b)にほとんど白色は観察されず、また定量的にもニッケルの原子数濃度は2 atom%程度であり、電極内部にほとんどニッケルが拡散していないことがわかった。まだ、いくつかの条件の検討も行ったが、今回示した結果以上の結果を得ることはできなかった。以上の結果より、電極触媒の担持法として沈殿法は適当でないことがわかった。

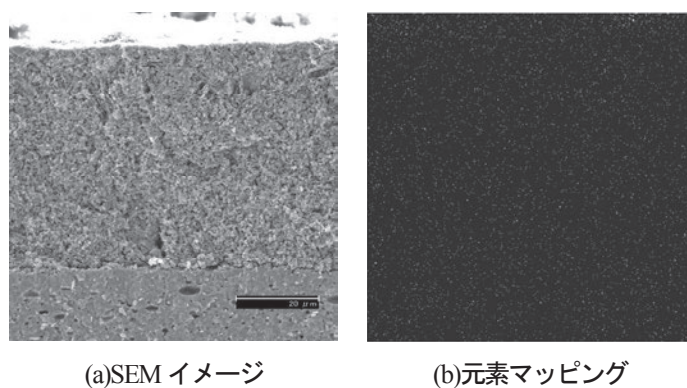


図8 沈殿法により作成した電極観察結果 断面

### 3.3 含浸法によるNi微粒子の担持

含浸法は3Mの硝酸ニッケル水溶液を $3\mu\text{L}$ 多孔質電極担体に滴下し、乾燥。それを10回繰り返すことにより行った。含浸法で金属を担持した結果を図9および図10に示す。図9は電極の表面を観察したもの、図10は電極の断面を観察したものである。図7、8同様に白色はニッケル原子を表す。図10(a)は電極の二次電子画像であるが、沈殿法の時とは異なり、粒子状のニッケルは観察されない。一方で、図10(b)の元素マッピング画像においては、電極表面に均一にニッケル原子が存在していることを表しており、ニッケルの原子数濃度も81 atom%であることがわかった。このことから、SEMでも観察することが困難なぐらいの微小な粒子径のニッケルが電極表面に均一に存在しているものと考えられる。

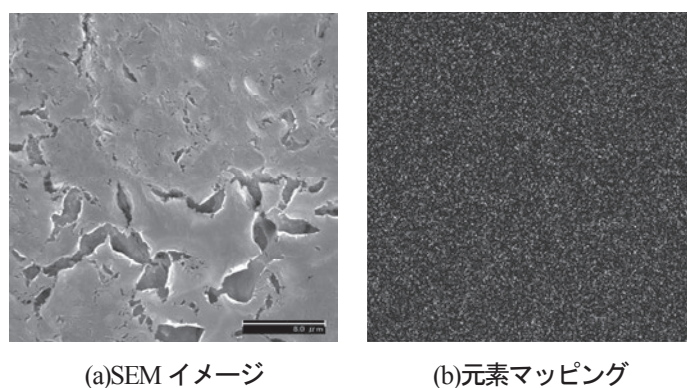


図9 含浸法により作成した電極観察 表面

さらに、図10(b)のように電極断面の元素マッピング画像より、ニッケルの微粒子が電極の内部にまで拡散していることが確認できた。電極内部のニッケル原子数濃度は 38 atom%であり、表面ほどの原子数濃度ではないものの、内部にまで十分ニッケルが拡散していることが確認できた。以

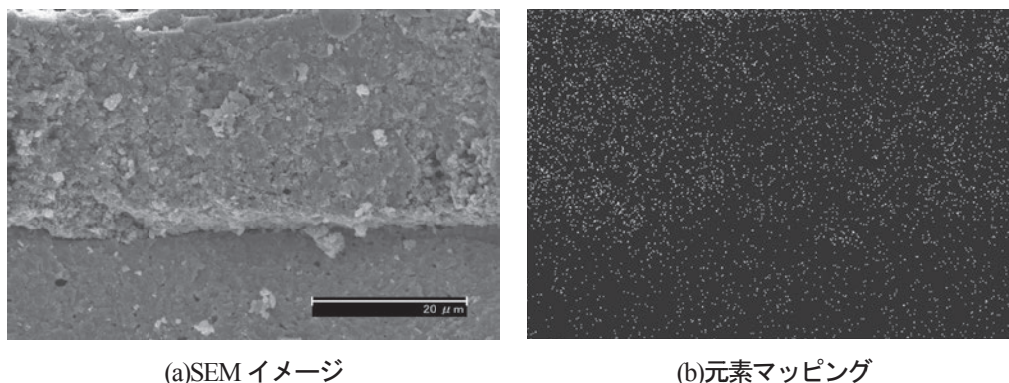


図10 含浸法により作成した電極観察 断面

上の結果より、今回作成した条件を燃料極の金属担持の条件と定めることとした。

## 4 実験結果及び考察

### 4.1 発電性能に及ぼすタール混入の影響

タールを含まない純水素を燃料として使用した発電実験時の電圧の経時変化を図11に示す。発電は電流値制御により行い、 $0.5 \text{ A/cm}^2$ の電流を流して実験を行った。本結果は、複数発電実験を行った中で最も性能の良かった結果を示す。下記のA-Cとはアノードーカソード間の電位差、A-Rとはアノードーリファレンス極間の電位差、C-Rは、カソードーリファレンス極間の電位差を示す。通常は、A-C間電位差によって電池の性能を評価する。既往の方法により作成された電極は、経験上、 $0.5 \text{ A/cm}^2$ の電流密度時においてA-C間電位差で $0.8 \text{ V}$ – $0.9 \text{ V}$ 程度であった。今回作成した電池の電位差はA-C間電圧で $0.6 \text{ V}$ 程度であり、既存の作成法の結果に比べて劣ることがわかった。しかしながら、今回の電池は、既存の電極作成方法と同じ製造法を採用しているカソードの過電圧(C-R間電位差)が従来のものに比べ大きいことがわかった。そのため、今回の結果はA-R間電位差で評価を行うこととした。A-R間電位差では $0.7 \text{ V}$ 後半の電位差が得られており、今回の電池に関してはカソード側の事情により見かけの発電性能が低く見えるが、アノード(燃料極)の性能としては、既存の燃料極に対してほぼ同等の性能を発揮したといえる。

電位差は10時間の耐久実験中、ほぼ安定していると言えたが、ゆるやかに低下していく傾向が見られた。

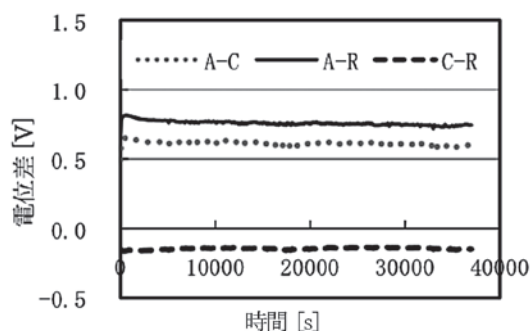


図11 純水素発電実験時における電位差経時変化

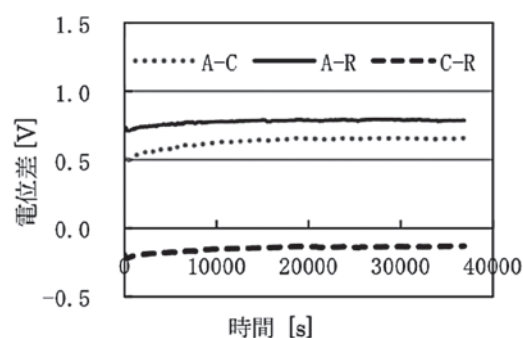


図12 タール混入実験時の電位差経時変化

模擬タールとしてトルエンを3 g/Nm<sup>3</sup>となるように供給した場合の、発電実験時の電圧の経時変化を図12に示す。純水素を用いて発電した場合と比べ、発電開始初期に電位差が大きくなる傾向が見られた。実はこの傾向は純水素を用いた場合にも見られた現象であったが、純水素の場合、数分程度で定常状態に達したのに対し、タールを供給した場合には5時間ほど必要であった。

発電性能に関しては、こちらの結果もC-R間過電圧が通常のものよりも大きかったため、A-R間電位差で判断を行った。A-R電位差では純水素を用いて発電した場合とほぼ同等の結果が得られた。

## 4.2 新型電極の劣化

### 4.2.1 ニッケルのシンタリング

純水素による発電実験後の電極を観察した結果を図13に示す。比較のため、発電実験前の同一電極、同一倍率での観察結果図9(a)を付す。完全に同一の箇所の観察結果ではないが、実験後の電極表面は実験前のものとは明らかに見た目が異なることがわかる。これは実験前に電極上にニッケル微粒子として高分散していたニッケルがシンタリングしたためだと考えられる。また、EDSによる元素マッピングの結果、電極表面積あたりの原子数濃度が、発電実験前に81 atom%であったものが、発電実験後には33 atom%にまで減少していることがわかった。別途検討を行った結果、ニッケルのシンタリングは通電による発熱の影響ではなく、還元雰囲気、900℃の雰囲気により発生したことがわかった。金属ニッケルの融点は1400℃以上であるが、それ以下の温度であっても金属は温度に比例して流動性は上昇する。ニッケル原子はScSZ担体との結合力が弱く、金属ニッケル微粒子が電極表面を移動し、合体することにより粒成長を起こし、熱力学的に安定な大粒子へと成長したものと考えられる。純水素のみを用いて発電実験を行った際に電圧が緩やかに低下する傾向が見られたが、これらの理由のひとつとしてニッケル粒子のシンタリングにより、有効な電極触媒表面積が減少した影響の可能性が考えられる。

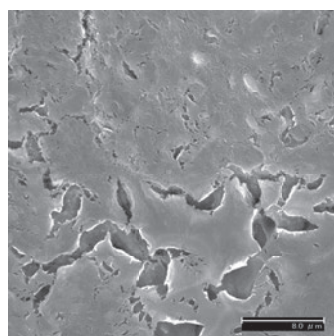


図9(a) 発電実験前

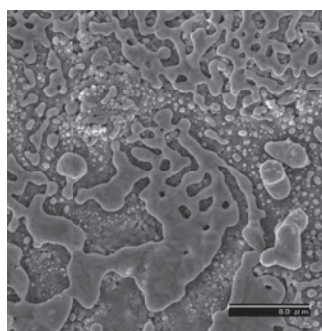


図13 発電実験後

### 4.2.2 電極への炭素析出

タール暴露実験後の電極を図14(a)に示す。また、その時の電極のEDS観察結果を図14(b)に示す。こちらの条件でも、ニッケル原子のシンタリングが観察された。図14(b)は元素マッピング画像であるが、この白色は炭素原子の存在を表している。電極表面上に原子数濃度で42 atom%の炭素原子が存在していることがわかった。これは、炭素の析出によるものと考えられる。すなわち、

電極の炭素析出や炭素腐食による劣化を抑制するために、ニッケル粒子を微粒化した電極により実験を行ったが、ScSZ担体との結合力が弱いためにシンタリングを起こし、結果としてニッケル粒子は既存の電極触媒ニッケル粒子と同程度にまで成長した。そのことから、タールによる耐性向上には貢献していないことが明らかとなった。

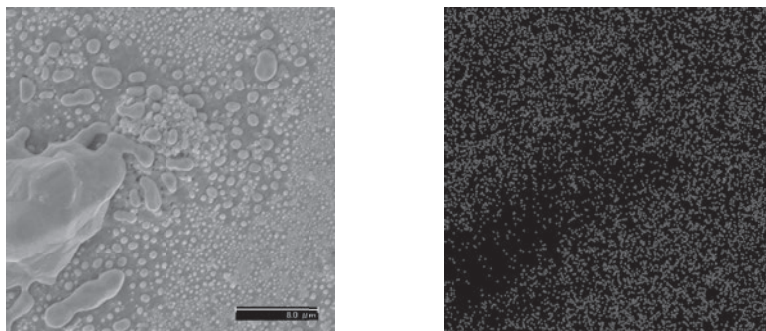


図14(a) タール暴露実験後の2次電子画像 図14(b) 同一場所の元素マッピング画像

## 5. 結論

バイオマスガス化ガス駆動の燃料電池では、電極の炭素析出や炭素腐食による劣化が問題となっている。解決策の一つとして、電極触媒ニッケルの微粒子化により電極表面積あたりの活性点数を増加させ、混入するタールを積極的に水蒸気改質反応により改質することにより電極のタールに対する耐性を向上させることを考えた。そこで、触媒作成方法のうちの含浸法を応用した新しい電極作成法に関する検討を行った。電極触媒を担持する多孔質電解質担体は、作成条件の最適化により希望する形状のものを作成することができた。また、金属の担持は含浸法を用いることでニッケル微粒子を電極内部まで含浸させることができた。しかし、この電極を900℃の還元雰囲気にしたところ、ニッケル微粒子がシンタリングを起こし、大粒子へと成長してしまった。発電性能は既存の電池と同等であったが、タールに対する耐性・許容濃度もほぼ同等であることがわかった。以上の結果より、今後、微粒化したニッケルと電解質担体との間の結合力を強める試み、例えば自動車排気ガス浄化触媒として使用されているパラジウムはパラジウム固溶ペロブスカイト構造触媒を使用することでシンタリングを低減させているが、本研究においても電解質と電極触媒との相互作用に関する検討や、そのための電解質の選定が必要となるものと考えられる。

## 参考文献

- 1) Tomoaki Namioka, Taichi Naruse, Ryosuke Yamane, Behavior and mechanisms of Ni/ScSZ cermet anode deterioration by trace tar in wood gas in a solid oxide fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.36, Issue.9, (2011), pp.5581-5588.
- 2) Tomoaki Namioka, Yuki Nagai, Taijin Min, Kunio Yoshikawa, A tolerance criterion for tar concentration in a model wood gas for a Nickel/Scandia-stabilized zirconia cermet anode in a solid oxide fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.37, (2012), 17245-17252.

## 謝辞

本研究は、中部大学工学部機械工学科 岩田茂樹, 加藤誠也, 小森貴友, 前田剛司, 水野良平, 村上裕 各氏らの協力により行われた。ここに記し、謝意を表す。

