科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号: 11101

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2015~2017

課題番号: 15K06691

研究課題名(和文)ガソリン直接導入で運転する固体酸化物燃料電池の、燃料極反応の解明と制御

研究課題名(英文) Elucidation and control of fuel electrode reaction of solid oxide fuel cells

operated by directly introducing gasoline

研究代表者

佐々木 一哉 (Sasaki, Kazuya)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号:70631810

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文): ガソリン発電固体酸化物燃料電池の課題である炭素析出と硫黄被毒への対策確立をめざしたオクタン燃料による燃料改質方式・条件に関する体系的実験検討である。燃料炭素鎖構造の影響解明と新規アノード材料の探索も行った。

はアノード材料の探索も行った。 従来のNi-YSZアノードでは完全な炭素析出を抑制できないが新たに考案するNi-YSZ/Ni/Ni-CeO2の機能分離型積層アノードを用いて水蒸気/炭素比=1(モル比)・改質温度=950 での水蒸気改質運転で炭素が析出しない連続発電が可能であることを解明した。Ni系アノードで懸念される硫黄被毒には、被毒後に一時的にアノード電位を還元電位にシフトする新たな性能回復方法を考案し、効果を実証した。

研究成果の概要(英文): In this research, to establish measures against carbon deposition and sulfur poisoning, which is a problem of gasoline power generation solid oxide fuel cells (SOFCs), we performed a systematic experimental study using octane as a fuel and clarified the influences of the internal reforming method of fuel and reforming condition. We also clarified the influence of the carbon chain structure of the fuel and searched for a new anode material. We clarified that it is impossible to suppress complete carbon deposition on the conventional Ni-YSZ anode, but we found also that it is possible to operate the SOFCs with our newly invented functional separation anode (Ni-YSZ/Ni/Ni-CeO2) without coking by the steam reforming under the conditions of steam/carbon ratio = 1 (mol) at 950 °C. For the sulfur poisoning that is a concern in the Ni-based anode, we devised a new performance recovery method temporarily shifting the anode potential to the reduction potential and demonstrated the effect.

研究分野: 電気化学

キーワード: 固体酸化物燃料電池 オクタン燃料 内部改質 アノード 炭素析出 硫黄被毒

1.研究開始当初の背景

超高齢化社会における介護労働の補助作業や高い放射線存在下で実施する原子力発電所の廃炉作業のため、重量物の取り扱いや長時作業が可能なロボットが望まれている。その実現には高出力を長時間維持できる小型独立電源の開発が必要である。ロボットに収納可能な小容積・軽量な二次電池では、本用途に求められる大きなエネルギーの供給は困難である。そこで、ロボットへ搭載できる小型発電機の開発が期待される。

一方、中長期的エネルギー資源の供給能力に限界がある中で世界のエネルギー消費量は増大を続け、エネルギー価格は急騰している。自動車は一次エネルギー資源の2割以上を消費する。現代社会の基礎をなす自動車の継続かつ拡大的な活用には大幅な燃費向上が必要であり、自動車に搭載可能な小型で内燃機関を超える高効率なエネルギー変換システムが必要である。

固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells; SOFCs)は、「エネルギー変換効率が大きく、稀少・高価な触媒を必要とせず、理論的にではあるがエネルギー密度が大きい液体炭化水素を燃料として直接利用できる」などの特長を有する。インフラストラクチャも整備され、比較的安価に大量供給が可能な液体燃料であるガソリンを燃料とするSOFCs は、燃料改質器を用いなければロボットや自動車へ搭載できるほどの小型化も可能でいずれの期待にも応えうる。

炭化水素燃料を直接利用する SOFCs の研 究は近年精力的に行われ、メタンなどの低級 炭化水素燃料利用のための進歩はめざまし い。最大の課題は、燃料極への炭素析出とそ れによる急激な性能の低下である。これらを 抑制するには、燃料とともに O2、H2O ある いは CO2を供給し、SOFCs の燃料極電極上 で部分酸化反応(CH4 + 1/2O2 $2H_2 + CO \lambda$ 水蒸気改質反応 (CH4 + H2O $3H_2 + CO$) あるいは CO₂ 改質反応 (CH₄ + CO₂ 2H₂ + 2CO) により燃料をクラッキングするのが 有効である。この場合、生成する H2と CO が実際の燃料として電気化学的酸化反応 (発 電反応)により消費されると考えられる。し かし、炭素鎖が長い炭化水素であるガソリン を燃料とする場合、燃料極電極上で生ずるク ラッキング反応は複雑で、多様な生成物が生 じ、炭素析出もより顕著であると考えられる。 SOFCs のガソリン直接導入による内部改質 運転を実現するには、この複雑なクラッキン グ反応の十分な理解にもとづく炭素析出対 策が必要である。

2. 研究の目的

SOFCs へ炭化水素燃料を直接導入して内部改質運転するための最大の課題は、燃料極電極への炭素析出による性能低下である。特に炭素鎖が長い炭化水素であるガソリンを燃料とする場合は、電極反応が触媒電極とし

て機能するアノード材料の種類や運転条件 ごとに多様かつ複雑であり、炭素析出抑制は 容易ではない。本研究の目的は、燃料の内部 改質方式および改質条件を体系的に組み合 わせ、これらの影響を実験的に解明し、炭素 析出抑制を可能にすることである。さらには、 化石燃料が含有する硫黄によるアノード被 毒への対策、および炭素析出を生じさせない ための優れたアノード材料の探索も行う。

3.研究の方法

ガソリンの平均分子量と同等の炭素鎖で あるオクタンを燃料する実験研究を行った。 オクタンを、O2、H2O、CO2、あるいはこ れらを混合する改質用添加物質とともに SOFCs へ供給し、これらの添加物量と運転 温度を体系的に変え、排ガス組成分析、炭素 析出挙動観察および電気化学的特性評価を 行った。燃料の炭素鎖構造による影響を明ら かにするため、燃料には、直鎖オクタン (n-octane) と枝分かれ鎖オクタン (iso-octane)の2種類を用いた。アノード 材料の影響を解明するため、Ni-YSZ(YSZ: 8mol%-Y₂O₃/92mol% ZrO₂) サーメットを用 いた検討を行った。その後、優れた炭素析出 耐性を有するアノードの探索として、酸素供 給能を有する物質を添加することの効果や 酸化物電極などを検討した。本研究では、排 ガス組成分析はガスクロマトグラフにより 実施した。電気化学特性評価としては、開回 路電圧(OCV)測定、三極式の電流密度 - 電 圧(J-V)特性評価、交流インピーダンス(EIS) 測定、アノード過電圧を一定とした連続発電 試験を行った。炭素析出挙動は、開回路状態 と発電状態において実施した。

硫黄被毒に対しては、アノード電位制御による硫黄被毒したアノードの性能回復手法を検討した。

4. 研究成果

Ni-YSZ アノードを用いる場合について、 燃料改質方と炭素鎖構造の影響について、下 記の知見を得た。

(1) 燃料改質方法

水蒸気改質方法

熱力学平衡論計算は、オクタン / $H_2O=1/8$ (水蒸気 / 炭素比[S/C] = 1)(mol 比)以上では C が析出せず、さらに 850 以上の高温で CH_4 生成も急激に減少することを示した。これらの範囲での実験研究では、n-octane (直鎖オクタン)の場合は、改質反応生成物組成への S/C 比依存性 (Fig.~1) と温度依存性が小さく C 析出を抑制できないことを確認した。一方、S/C 比の増大は開回路電圧(OCV) と出力密度の低下および変動幅の増大を引き起こした。したがって、Ni-YSZ アノードでは、S/C=1・運転温度 > 850 が好適条件(高温ほど発電性能が向上する)であるが C 析出を抑制できないと判明した。

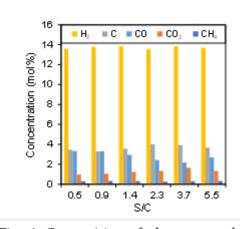


Fig. 1 Composition of the gas produced during internal steam reforming of n-octane on the Ni-YSZ cermet anode under open-circuit conditions for various steam/carbon ratios at 950.

CO2 改質方法

熱力学平衡論計算は、オクタン / $CO_2 = 1/8$ (mol 比)では 900 以上で H_2 と CO の増加と CH_4 、 CO_2 、 H_2O 、C の減少が促進されるが完全な C 析出抑制ができないことを示した。実験研究も顕著な C 析出を確認した。 $CO_2/水蒸気混合ガス改質$

熱力学的平衡論計算は、高温ほど H_2 と CO の増加と CH_4 と C の減少が生じ、水蒸気混合量の増大による C 析出抑制温度の低下を示した。しかし、実験研究はいずれの条件でも顕著な C 析出が生ずることを示した。

(2) 炭素鎖構造の影響

直鎖オクタン (n-octane) とは異なり、枝分かれオクタン (iso-octane) では、改質温度が生成物組成へ特徴的で顕著な影響を与えた。900 以下の範囲では温度上昇に伴い CH_4 が増加するとともに C 析出が減少するが H_2 生成量も急激に減少すること、950 以上では、n-octane 燃料の場合と類似な生成物を生じることが判明した (Fig. 2)

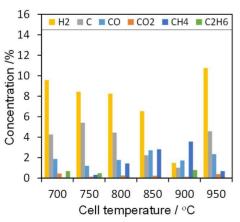


Fig. 2 Composition of the gas produced during internal steam reforming of iso-octane on the Ni-YSZ cermet anode under open-circuit conditions for various temperatures at steam/carbon ratio of 1.

これは、枝分かれ炭素鎖構造を有する炭化水 素燃料では改質温度が特異的な影響を有し、 改質反応には 950 以上の高温を要すること を意味している。ガソリンが多様な炭素鎖構 造を有する炭化水素の混合物であることを 考慮すると、ガソリン発電 SOFCs の運転温 度は 950 以上でなければならないことを明 らかにした。

(3) 他のアノード材料の検討

炭素析出を抑制した高性能発電を実現するには S/C=1・950 以上での水蒸気改質が最適であることが判明した一方で Ni-YSZ サーメットアノードでは完全な C 析出を抑制できないことが判明した。そこで、他のアノード材料を検討した。

Cu- Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2_δ}(GDC)サーメットアノ - ド

C析出を促進するC-C 結合切断反応への活性が小さいCu と酸素供給能を有するセリア系酸化物であるGDC とのサーメットをアノードとする検討を行ったところ、C 析出は生じなかったものの H_2 も生成せずCH $_4$ 、 C_2 H $_6$ 、 C_3 H $_8$ 、 C_4 H $_{10}$ などが生成することが判明した。Cu の融点が低いので運転温度を850 に抑えたこととCu の触媒活性が小さいことにより、水蒸気改質の加水分解反応が生じ難かったためと考えられる。

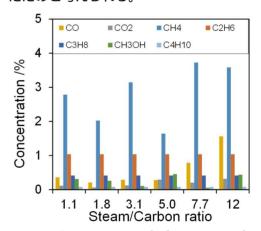


Fig. 3 Composition of the gas produced during internal steam reforming of iso-octane on the Cu-GDC cermet anode under open-circuit conditions for various steam/carbon ratios at 850 .

Ni-YSZ/Ni/Ni-CeO₂ 機能分離積層アノード

加水分解反応への触媒活性を有する Ni と 改質反応場への酸素供給能を付与するため の CeO_2 のサーメット、電気化学反応場を増 やすための Ni-YSZ サーメット、および CeO_2 と YSZ との反応相形成による Ni-YSZ サーメ ット内 YSZ の酸素イオン導電率低下防止の ための中間層としての多孔質 Ni 層からなる、 機能分離積層アノードを検討した。その結果、 炭素析出せずに長時間発電が可能となった (Fig. 4)。

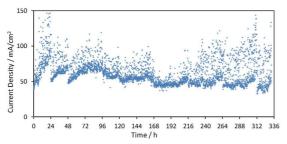


Fig. 4 Continuous-power generation behavior measured using a constant voltage method applying an anode potential of - 0.35~V (vs. the reference electrode in O_2) at 950 at steam/carbon ratio of 1. The fuel was iso-octane.

ダブルペロブスカイト構造酸化物アノー ド

炭化水素燃料発電 SOFCs 用のアノードとして報告された Sr_2MgMnO_{6-8} (SMM) はガソリン発電 SOFCs 用アノードとしても有望である。その実現に向け、電解質との化学的両立性の維持の確立や導電挙動などの基礎的知見の解明のための検討を行った。その結果、SMM は多くの代表的な電解質材料と反応相を形成し、中間層と電解質膜をそれぞれ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-6}$ と $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-6}$ とするのが化学的両立性を維持する唯一の組み合わせであることを明らかにした。また検討では、SMM の導電率に与える酸素分圧の影響や結晶粒会の影響などを明らかにした。

(4) 硫黄被毒対策

以上の本研究成果は、Ni-YSZ/Ni/Ni-CeO2 機能分離積層アノードによる SOFCs を 950 以上の高温で S/C=1 において水蒸気改 質することでガソリン発電が可能であるこ とを示唆する。しかし、ガソリンが不純物と して硫黄を含有するため硫黄被毒対策が必 要であり、電気化学的な防蝕技術を検討した。 その結果、硫黄被毒による Ni₃S₂生成で最大 電流密度が低下した Ni-YSZ アノードの電位 を Ni 還元電位に一時的にシフトすると Ni₃S₂ 3Ni + 2S の反応が生じて発電性能が 回復することを明らかにした(Fig. 5)。すな わち、Ni-YSZ/Ni/Ni-CeO2機能分離積層アノ ードにおいても、硫黄被毒を伴う一定時間発 電と性能回復のための電極電位シフトを繰 り返すことで、長時間の安定発電が可能であ ることが判明した。

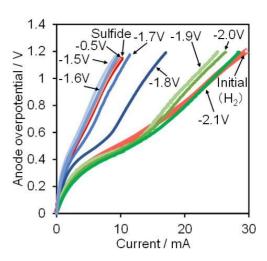


Fig. 5 Anode over potentials for various generation current and the limiting current for the application voltage (vs reference electrode in O_2) (Anode potential vs Generation current). Atmosphere: 9.31ppm-H₂S/3%-H₂O/H₂. Anode electrode: Ni electrode including nickel sulfide (Ni₃S₂) generated at 400 for 5 h. Anode potential application time: 10000 sec. Cell temperature: 700 .

上記(1)~(4)に代表的な成果を記載し たように、ガソリンを直接燃料とする SOFCs の最大の課題である炭素析出を解決するた めの燃料改質方法、改質条件およびアノード 材料の影響を体系的に検討し、 Ni-YSZ/Ni/Ni-CeO2 サーメットをアノード とする SOFCs を S/C = 1 にて 950 以上の高 温で運転することで炭素析出が生じない連 続発電が可能であることを解明した。また、 硫黄被毒に対しては、アノード電位制御によ る回復作業を定期的に実施することで初期 性能を維持できることも明らかにした。今後、 論文で未発表な成果は順次学術論文を投稿 して行く予定である。未だ、アノードの触媒 活性不足により生じると推定される OCV の 不安定性や電流密度の不足という課題はあ るが、得られた成果は有益であり、ガソリン 発電 SOFCs の実現に向けて広く実施されて いる国内外の研究の推進に貢献すると考え られる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

[雑誌論文](計 8 件)

[1] (査読あり) Shungo Takano, Kiyoto Shin-mura, Eiki Niwa, Takuya Hashimto, Kazuya Sasaki * , "Chemical compatibility of $Sr_2MgMoO_{6\cdot 6}$ with representative electrolyte materials and interlayer materials for solid oxide fuel cells," Journal of the Ceramic Society of Japan, 126(6)

(2018) 1-6.

[2] (査読あり) <u>Kazuya Sasaki*</u>, Ikuma Takahashi, Kodai Kuramoto, Keita Tomomichi, Takayuki Terai, "Reactions on Ni-YSZ cermet anode of solid oxide fuel cells during internal steam reforming of n-octane," Electrochimica Acta, 259 (2018) 94-99.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.

[3] (査読あり) <u>Kazuya Sasaki*</u>, Kiyoto Shin-mura, "Electrical conductivity of Sr_2MgMoO_{6-6} for solid oxide fuel cell anodes," Journal of the Ceramic Society of Japan, 125(6) (2017) 487-493. https://doi.org/10.2109/jcersj2.17025.

[4] (査読あり) Masahiro Kinoshita, Kvota Tomohiro Onozawa. Hara. Kivoto Shin-mura, Yu Otani, Tsuyoshi, Seiya Ogawa, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto, and Kazuya Sasaki*, "Synthesis Sr₂MgMoO₆₋₈ by Atmosphere-Controlled Calcination method and Characterization for Solid Oxide Fuel Cells," Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics II: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 37(3) (2017) 87-98 Proceedings of 40thInternational Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC-16), Daytona Beach, Florida, USA, January 24-29, 2016].

[5] (査読あり) Yuki Yamada, Ryosuke Okubo, Masahiro Kinoshita, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto, Keita Tomomichi, and Kazuya Sasaki*, "Prevention of Sulfur Poisoning and Performance Recovery of Sulfur-Poisoned-Anode Electrode by Shifting Anode Electrode Potential," J. Electrochem. Soc., 162(10) (2015) F1107-F1113. doi: 10.1149/2.0061511jes.

[6] (査読あり) Masahiro Kinoshita, Keita Tomomichi, Shun Yamagami, Yuki Yamada, Takayuki Terai, and <u>Kazuya Sasaki*</u>, "Cracking reaction of octane fuel and electrochemical reaction on Ni-YSZ cermet anode of internal steam reforming solid oxide fuel cell," ECS Transactions, 68(1) (2015) 2831-2843. doi: 10.1149/06801.2831ecst.

[7] (査読あり) Yuki Yamada, Ryosuke Okubo, Masahiro Kinoshita, Masashi Yoshinaga, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto, Keita Tomomichi, and <u>Kazuya Sasaki*</u>, "Performance Recovery of Sulfur Poisoning Anode and Prevention of Sulfur Poisoning by Shifting Anode Electrode Potential for Solid Oxide Fuel Cell," ECS Transactions, 68(1) (2015) 1391-1401. doi: 10.1149/06801.1391ecst.

[8] (査読あり) Keita Tomomichi, Masahiro Kinoshita, Shun Yamagami, Yuki Yamada, Takayuki Terai, and <u>Kazuya Sasaki*</u>, "Octane steam reforming and electrochemical reaction on Cu-GDC cermet anode of internal reforming solid oxide fuel cell," ECS Transactions, 68(1) (2015) 2819-2829. doi: 10.1149/06801.2819ecst.

[学会発表](計 16 件)

[1] 藏本浩大, 佐々木一哉, "固体酸化物燃料電池におけるオクタン発電時の炭素析出による Ni-YSZ アノードの破壊,"電気化学会第85回大会,東京理科大学,2018,3,26-28. [2] 藏本浩大,佐々木一哉,"機能分離型三層アノードによる固体酸化物燃料電池のオクタン直接燃料発電,"電気化学会第85回大会,東京理科大学,2018,3,26-28.

[3] 高野峻吾,新村潔人,本多駿資,<u>佐々木一哉</u>,"固体酸化物型燃料電池アノード材料 Sr_2MgMoO_{6-6} と代表的な電解質材料との両立性,"第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会,2017,10,12-13.

[4] 新村潔人, \underline{C} $\underline{C$

[7] 嶋村充宏 , 新村潔人 , <u>佐々木一哉</u> , " $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3\cdot6}$ と SOEC 用プロトン伝導性電解質との化学的両立性 , "セラミックス協会 2017 年年会 ,首都大学東京 2017 , 3 , 17-19 .

[8] Masahiro Kinoshita and <u>Kazuya Sasaki</u>*, "Dependencies of Electrical conductivity of Sr₂MgMoO_{6·δ} on oxygen stoichiometry and temperature," 2016 Asian SOFC Symposium, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, September 4-7, 2016. [9] Akishi Dempoh, Takayuki Terai, and <u>Kazuya Sasaki</u>, "An Engine-SOFC-Gas Turbine Hybrid System for Automobile and its heat balance," 2016 Asian SOFC Symposium, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, September 4-7, 2016.

[10] Mitsuhiro Shimamura, Kiyoto Shin-mura, Shungo Takano, and <u>Kazuya Sasaki*</u>, Chemical compatibility of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃₋₆ with typical proton-conducting electrolyte materials for

SOFCs, 2016 Asian SOFC Symposium, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, September 4-7, 2016.

[11] 新村潔人,本多駿資,高野峻吾,藏本浩 大,成瀬公平,徳嵩勇貴,<u>佐々木一哉</u>, "Sr₂MgMoO₃-δ の導電特性 , "第 36 回エレク トロセラミックス研究討論会, ユニオンビル (富士通労働会館)川崎市),2016,10,13-14. [12] Masahiro Kinoshita, Kyota Hara, Tomohiro Onozawa, Kivoto Shin-mura, Yu Otani, Tsuyoshi, Seiya Ogawa, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto, and Kazuya Sasaki*, "Synthesis of Sr₂MgMoO₆₋₈ Atmosphere-Controlled Calcination method and Characterization for Solid Oxide Fuel Cells," 40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC-16). Daytona Beach, Florida, USA, January 24-29, 2016.

Yamada, Ryosuke Okubo. [13] Yuki Masahiro Kinoshita, Masashi Yoshinaga, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto, Keita Tomomichi, and Kazuya Sasaki*, "Prevention of Sulfur Poisoning and Performance Recovery of Sulfur-Poisoned-Anode Electrode bv Shifting Anode Electrode Potential," ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV, Glasgow, Scotland, July 26-31, 2015.

[14] Masahiro Kinoshita, Keita Tomomichi, Shun Yamagami, Yuki Yamada, Takayuki Terai, and <u>Kazuya Sasaki*</u>, "Cracking reaction of octane fuel and electrochemical reaction on Ni YSZ cermet anode of internal steam reforming solid oxide fuel cell," ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV, Glasgow, Scotland, July 26-31, 2015.

[15] Keita Tomomichi, Masahiro Kinoshita, Shun Yamagami, Yuki Yamada, Takayuki Terai, and <u>Kazuya Sasaki</u>*, "Octane steam reforming and electrochemical reaction on Cu-GDC cermet anode of internal reforming solid oxide fuel cell," ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV, Glasgow, Scotland, July 26-31, 2015.

[16] Masahiro Kinoshita, Kyota Hara, Tomohiro Onozawa, Kiyoto Shin-mura, Yu Otani, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto, and Kazuya Sasaki*, "Chemical Stability of Double-Perovskite Anode Material Sr₂MgMoO₆ for Solid Oxide Fuel Cells," 20th International Conference on Solid State Ionics (SSI-20), Keystone, USA, June 14-19, 2015.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称:燃料電池システム、および固体酸化物 形燃料電池の燃料極の硫黄被毒抑止方法

発明者:佐々木一哉,山田勇樹

権利者:東海大学 種類:特許,2015-20140 番号:特開 2017-084531号

出願年月日:2015年10月26日 公開年月日:2017年5月18日

国内外の別:国内

[その他]

[1] ホームページ等

http://www.hirosaki-u.ac.jp/academic/gs/gs_technology.html

[2] 展示会

「テクニカルショー横浜 2016」に研究シー ズを出典

http://www.u-tokai.ac.jp/academics/underg raduate/engineering/news/detail/2016.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐々木 一哉 (Kazuya, Sasaki) 弘前大学·大学院理工学研究科·教授 研究者番号: 70631810

(2)研究分担者

吉永 昌史 (Masashi, Yoshinaga) 東海大学・工学部・講師

研究者番号:70500875

^{*;} Corresponding Author