

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：32613

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B））

研究期間：2020～2023

課題番号：20KK0248

研究課題名（和文）物質・エネルギー循環の新潮流を生むバイオガス直接供給燃料電池技術体系の確立

研究課題名（英文）Systematization of direct-biogas fuel cell technology for creating a new trend of material and energy circulations

研究代表者

白鳥 祐介（Shiratori, Yusuke）

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：00420597

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：途上国農村部の環境負荷の低減に貢献することを目指し、バイオガスの直接供給で動作し、水素インフラを必要としない固体酸化物形燃料電池（SOFC）技術体系の確立に寄与する材料開発に取り組んだ。循環するバイオ資源から脱硫剤を得るプロセスおよびSOFCの燃料極に積層可能な構造体触媒を開発した。前者については、籾殻由来の炭化物に水溶液から揮発したアンモニアを作用させることで実用脱硫剤が得られることを見出し、後者に対しては、花びら形状のセリア-ジルコニア固溶体を得て、これにNiを担持した触媒粒子を無機繊維ネットワークに分散させた紙形状触媒が、バイオガス直接供給時のSOFCの安定性向上に寄与することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当研究成果は、地域の未利用バイオ資源を有効エネルギーおよび機能性物質として無駄なく使う循環システムの構築に寄与し、環境負荷の低減、地域の持続的発展、課題の解決を牽引できる人材の育成および我が国技術の海外展開につながるものである。

研究成果の概要（英文）：For the reduction of environmental load in a rural area of developing countries, materials development was addressed to contribute to the systematization of direct-biogas fuel cell technology for creating a new trend of material and energy circulations using regional biomass resources. A novel process to obtain a desulfurizer made from a local biomass waste and a novel structured-catalyst, which can be applied on the anode of solid oxide fuel cell (SOFC), were tied to be developed. For the former task, it was found that a practical desulfurizer can be obtained by the treatment of a biochar delivered from rice husk with NH₃ evaporated from an aqueous solution simulating a digested liquid. For the latter task, a paper-structured catalyst with a dispersion of Ni-loaded flowerlike Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, which can reduce the risk of coking during the SOFC operation directly fueled by biogas, could be developed.

研究分野：電気化学、燃料電池材料

キーワード：固体酸化物形燃料電池 バイオマス廃棄物 バイオガス 資源循環 メコンデルタ

1. 研究開始当初の背景

東南アジア諸国では、その急速な経済発展と人口増加から、化石資源の需要が急増しており、地球規模の低炭素化・脱炭素化において鍵を握る地域である。ベトナム・メコンデルタ地域には、ベトナムの人口の2割にあたる約1,800万人の住民が暮らしている。同国GDPの約2割を占める農林水産業において、国内総生産量の半分以上を担っている当地域では、農業残渣や養殖池汚泥等のバイオマス廃棄物の処理に大きな問題を抱えているため、これらを資源として利活用できれば、環境負荷の低減に大きく寄与するであろう。

これまで我々は、メコンデルタ地域で盛んに行われているエビ養殖で発生する汚泥と稲わら等の農業残渣を混合し、現地の大気温度でバイオガスを製造するメタン発酵に成功しており[1]、当バイオガス(CH_4 約60%、 CO_2 約40%の混合ガス)を1kW級の固体酸化物形燃料電池(SOFC)に供給して50%を超える発電効率が得られることを示している[1]。SOFCは、その効率の高さから、地域バイオマスを用いた小規模オンサイトの資源循環システムを可能にする発電技術であると考えているが、現状、その普及は家庭用燃料電池にとどまっており、地球規模の課題解決に向けては、バイオガスで作動するSOFC技術を確立する等、用途拡大を進めて行く必要がある。この際重要となるのが、バイオガス中に不純物として含まれ、改質触媒(水素製造触媒)や燃料極触媒を被毒して発電性能を著しく低下させる硫化水素(H_2S)の除去(脱硫)とSOFCのコンパクト化である。前者に対しては、循環するバイオ資源から脱硫剤を得ることを着想し、後者に対しては、SOFCの燃料極に積層可能な改質反応場を開発して、バイオガスから水素を製造する改質反応場とセル(発電反応場)を一体化させることを試みた。

2. 研究の目的

燃料から直接電気エネルギーを取り出すSOFCは、エンジン発電機の倍の高い発電効率を有するにも関わらず、途上国農村部での導入事例はない。我々は、燃料電池の地球規模の普及に向け、水素インフラを必要とせず、物質・エネルギー循環の新潮流を生むバイオマス廃棄物を資源としたサイクルを提案し、その核となるバイオガスの直接供給で作動する革新的燃料電池の技術体系を確立することを目指した。本研究では、物質循環のキーとなるバイオチャー脱硫剤およびエネルギー循環のキーとなる改質一体型の階層的燃料極反応場を開発して発電方式のブレークスルーを図り、途上国で脱炭素を実現するための学術的成果を得ることを目的とした。当研究活動を通して、ベトナム国家大学ホーチミン市校(VNUHCM)・ナノテク研究所(INT)と連携し、国際的にリーダーシップを発揮できる若手研究者を育成することも大きなミッションの一つである。

3. 研究の方法

本研究では、籾殻(RH)を炭化してバイオチャー(BC)を製造し、これに消化液中に含まれるアンモニアを作用させて窒素ドーピングバイオチャー(RHBC-N)を得るプロセスを開発した。RHBC-Nをバイオガス精製用の脱硫剤として用いることで、サルファ-フリーのSOFC用燃料を得ることができ、それと同時に、窒素に加え硫黄も固定化された有機固形肥料が得られる。本研究では、実用脱硫剤に匹敵する脱硫性能を有するRHBC-Nを得る手法を見出すことを試みた。

バイオガスをSOFCにより直接電力に変換する技術の開発に取り組んだ。炭素析出に耐性を持つユニークな幾何形状の触媒粒子を得て、これを分散させたシート状の構造体触媒(ペーパー触媒(PSC))を開発し、当PSCを燃料極上に積層して階層的反応場を形成することで、改質機能をセル内部に押し込めたこれまでにないSOFCを創出し、高性能化を達成することを試みた。

4. 研究成果

籾殻を無酸素状態で熱処理して得たRHBCに対して H_2S 吸着試験を行ったところ、 900°C における NH_3 ガスによる処理により、吸着容量が4倍増加した。密度汎関数理論(DFT計算)による考察により、RHBC表面に導入されたピリジン型窒素(pyridinic-N)が、表面上での酸素ラジカル(O^*)の生成を促進し、この O^* が固体上での H_2S の化学吸着反応に寄与するためであると結論付けた。農村部での資源循環における有望な窒素ドーピング法として、アンモニア水溶液から揮発した NH_3 でRHBCを処理することを試みた。水溶液から揮発した NH_3 で処理したRHBC-Nは、 NH_3 ガスで処理したRHBC-Nの約2倍の吸着容量($q=23.0\text{ mgH}_2\text{S g-BC}^{-1}$)を示したが、これは、 H_2S 吸着時の硫酸塩生成が抑制されるためであると明らかにした[2,3]。RHBC-Nの H_2S 吸着容量をさらに高めるためには、 H_2S の吸着サイトへの拡散を促すことが有効であり、紙抄きのプロセスにより、RHBC-Nを無機繊維ネットワーク内に分散させてシート状としたところ、 q が $96.1\text{ mgH}_2\text{S g-BC}^{-1}$ まで高められることを示した[2]。

平面波基底のDFTの計算プログラムであるVienna Ab initio Simulation Package(VASP)によって構造最適化されたpyridinic-Nサイトを持つグラフェン、およびもう一つの主要サイトであ

る oxidized-N を持つグラフェンに対して、 H_2S の吸着性を正確に把握するために、相互作用エネルギーと変形エネルギーの和で表される吸着エネルギー (E_{ads}) を定義した。 E_{ads} が負として計算されると、 H_2S がグラフェン上に安定して吸着することができるようになる。 H_2S が pyridinic-N と oxidized-N に吸着する時、 H_2S の変形エネルギー、およびそれぞれのサイトの変異エネルギーは、相互作用エネルギーに比べて非常に小さく、 H_2S の吸着には、相互作用エネルギーが支配的であることが明らかとなった。また、この吸着エネルギー(絶対値)は、pyridinic-Nの方が oxidized-N に比べて大きくなること示され、pyridinic-Nの方が oxidized-N に比べて H_2S の吸着サイトとして優れていることが明らかとなった[4]。

以上、バイオガスで作動する燃料電池システムの安定作動に不可欠な脱硫剤をバイオマスから得るプロセスの開発に取り組み、実用的な脱硫剤を得ることに成功した。

バイオガスを燃料とした直接内部改質型 SOFC の実現に向けて、PSC の無機繊維ネットワーク内に分散させる高機能触媒担体の創出に取り組んだ。花びら形状のセリアを得る水熱合成法を適用して $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ を合成したところ、 x とともに酸素吸蔵放出能 (OSC) が単調に増加し、純水素/空気で測定した CeO_2 の OSC が $284 \mu\text{mol-O}_2 \text{ g}^{-1}$ であったのに対し、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ は $517 \mu\text{mol-O}_2 \text{ g}^{-1}$ を示した。しかしながら、 x が 0.3 以上の組成では、花びら形状の粒子が得られなかった。そこで、第一段階の水熱合成で花びら形状セリアの前駆体を形成させた後、当スラリーに Zr^{4+} 水溶液を加えて第二段階の水熱合成を行うプロセスを開発し、 $x = 0.5$ でも花びら形状の $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 固溶体 (OSC = $536 \mu\text{mol-O}_2 \text{ g}^{-1}$) を得ることに成功した[5]。

種々の PSC に対して 750°C においてメタンドライリフォーミング (DRM) 試験を行ったところ、花びら形状 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (CZ(F)0.5) を分散させた PSC が最も高い改質活性を示した[5]。電解質支持型セルの多孔質燃料極上に Ni/CZ(F)0.5-PSC を配置した場合と配置しなかった場合に対して模擬バイオガス ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) を供給し、 750°C 、 0.1 A cm^{-2} において、100 時間の定電流試験を行ったところ、Ni/CZ(F)0.5-PSC の適用により開回路電圧が 100 mV 以上高まったことによりセル電圧が上昇し、炭素析出も大幅に抑制され、安定した発電が可能となった。この結果は、Ni/CZ(F)0.5-PSC が、改質機能と発電機能を一体化させた直接内部改質型 SOFC (DIR-SOFC) を実現する構造体触媒として有望であることを示すものである[6]。

以上、花びら形状 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ を分散させた Ni 担持 PSC は、DRM 反応に対して高い改質活性および炭素析出耐性を示し、SOFC の燃料極上に当 PSC を配置することで、模擬バイオガス供給時の DIR-SOFC の出力向上と安定作動に成功した。

2023 年 4 月にカウンターパート (VNUHCM-INT) より研究生を受け入れ (2023 年 10 月に工学院大学・大学院機械工学専攻博士課程に入学) さらに、2023 年 10 月に地球規模の環境問題解決のための国際共同研究を支援する助成金にも採択され、本科研費の研究を通して、カウンターパートとの国際共同研究体制が強化された。現在、SOFC 技術のメコンデルタ地域への実装を目的とした実証プラントの整備が進められており、今後、上記研究成果を通して地域の持続的発展に貢献して行きたい。

参考文献

- [1] Y. Shiratori, M. Sakamoto, T. G.H. Nguyen, T. Yamakawa, T. Kitaoka, H. Orishima, H. Matsubara, Y. Watanabe, S. Nakatsuka, T.C.D. Doan, C.M. Dang, "Biogas power generation with SOFC to demonstrate energy circulation suitable for Mekong Delta, Vietnam", *Fuel Cells* **19** (4) (2019) 346-353.
- [2] H. Setiawan, M. Sakamoto, T. Fujisaki, S.M. Lyth, Y. Shiratori, "Development of a sustainable nitrogen-doped biochar desulfurizer for solid oxide fuel cell systems", *Biomass and Bioenergy* **167** (2022) 106631.
- [3] H. Setiawan, M Sakamoto, Y Shiratori, T Fujisaki, "N-doped biochar as H_2S adsorbent for the biogas-fueled SOFC", *ECS Transactions* **103** (1) (2022) 1165.
- [4] T. Fujisaki, K. Ikeda, A.T. Staykov, H. Setiawan, Y. Shiratori, "Density functional theory analysis for H_2S adsorption on pyridinic N- and oxidized N-doped graphenes", *RSC advances* **12** (31) (2022) 19955-19964.
- [5] P.H. Tu, M. Sakamoto, K. Sasaki, Y. Shiratori, "Synthesis of flowerlike ceria-zirconia solid solution for promoting dry reforming of methane", *International Journal of Hydrogen Energy* **47** (2022) 42171-42184.
- [6] P.H. Tu, M. Sakamoto, D.M.T. Dinh, T.C.D. Doan, M.C. Dang, Y. Shiratori, "Paper-structured catalyst with a dispersion of ceria-based oxide support for improving the performance of an SOFC fed with simulated biogas", *Fuel Cells* **24** (1) (2024) 56-66.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 P.H. Tu, M. Sakamoto, D.M.T. Dinh, T.C.D. Doan, M.C. Dang, Y. Shiratori	4. 巻 24 (1)
2. 論文標題 Paper-structured catalyst with a dispersion of ceria-based oxide support for improving the performance of an SOFC fed with simulated biogas	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Fuel Cells	6. 最初と最後の頁 56-66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/uce.202300133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Fujisaki, K. Ikeda, A.T. Staykov, H. Setiawan, Y. Shiratori	4. 巻 12 (31)
2. 論文標題 Density functional theory analysis for H ₂ S adsorption on pyridinic N-and oxidized N-doped graphenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 19955-19964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA00898J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 H. Setiawan, M. Sakamoto, T. Fujisaki, S.M. Lyth, Y. Shiratori	4. 巻 167
2. 論文標題 Development of a sustainable nitrogen-doped biochar desulfurizer for solid oxide fuel cell systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Biomass and Bioenergy	6. 最初と最後の頁 106631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biombioe.2022.106631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 H. Setiawan, M. Sakamoto, Y. Shiratori	4. 巻 21 (5)
2. 論文標題 Study on biochar as desulfurizer for SOFC application	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Fuel Cells	6. 最初と最後の頁 430-439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/uce.202100025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 P.H. Tu, M. Sakamoto, K. Sasaki, Y. Shiratori	4. 巻 47 (100)
2. 論文標題 Synthesis of flowerlike ceria-zirconia solid solution for promoting dry reforming of methane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 42171-42184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2021.09.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Setiawan, M. Sakamoto, T. Fujisaki, Y. Shiratori	4. 巻 103 (1)
2. 論文標題 N-Doped biochar as H ₂ S adsorbent for the biogas-fueled SOFC	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1165-1176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/10301.1165ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 P.H. Tu, M. Sakamoto, K. Sasaki, Y. Shiratori	4. 巻 103 (1)
2. 論文標題 Development of flowerlike Ce _{1-x} Zr _x O ₂ -dispersed paper-structured catalyst for direct-biogas SOFC	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1963-1970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/10301.1963ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Y. Shiratori, T.H. Phuc, T.C.D. Doan, A. Kurihara, T. Yamakawa, L.Q. Viet, T.S. Nam, K. Shibagaki, M. Sakurai, R. Nakayama, T. Sugawara
2. 発表標題 Activities for realizing next-generation shrimp farming with biogas-fueled SOFC and IOT
3. 学会等名 8th International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1 . 発表者名 T. Fujisaki, K. Ikeda, A.T. Staykov, H. Setiawan, Y. Shiratori
2 . 発表標題 Density functional theory analysis of H ₂ S adsorption on nitrogen-doped graphene
3 . 学会等名 8th International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA2023) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 D.M.T. Dinh, P.H. Tu, Y. Shiratori
2 . 発表標題 Development of novel anode with Ni-loaded flowerlike ceria for solid oxide fuel cell operated with liquor
3 . 学会等名 8th International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA2023) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 P.H. Tu, Y. Horii, Y. Honda, Y. Hamasaki, Y. Shiratori
2 . 発表標題 Nitrogen-doped biochar for efficient removal of H ₂ S from biogas
3 . 学会等名 8th International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA2023) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 T. Fujisaki, K. Ikeda, A.T. Staykov, H. Setiawan, Y. Shiratori
2 . 発表標題 Density functional theory analysis for hydrogen sulfide removers with graphene structure for solid oxide fuel cells
3 . 学会等名 10th International Congress on Industrial and Applied Mathematics (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1. 発表者名 藤崎 貴也、池田 京、アレクサンダー ステイコフ、ヘンドリック セティアワン、白鳥 祐介
2. 発表標題 密度汎関数法による窒素をドーブしたグラフェンへのH ₂ S吸着に関する解析
3. 学会等名 2022年電気化学会 東北支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Setiawan, Sakamoto, T. Fujisaki, Y. Shiratori
2. 発表標題 N-Doped biochar as H ₂ S adsorbent for the biogas-fueled SOFC
3. 学会等名 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 P.H. Tu, M. Sakamoto, K. Sasaki, Y. Shiratori
2. 発表標題 Development of flowerlike Ce _{1-x} Zr _x O ₂ - dispersed paper-structured catalyst for direct-biogas SOFC
3. 学会等名 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	藤崎 貴也 (Fujisaki Takaya) (30846564)	島根大学・学術研究院機能強化推進学系・助教 (15201)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	立川 雄也 (Tachikawa Yuya) (70587857)	九州大学・工学研究院・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関