

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010年度

課題番号：21760719

研究課題名（和文）ダイレクトバイオマスガス化ガス燃料電池の内部改質反応・炭素析出に関する研究

研究課題名（英文）Tolerance limit of tar concentration in wood gas to an anode in a solid oxide fuel cell

## 研究代表者

波岡 知昭 (NAMIOKA TOMOAKI)

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 講師

研究者番号：90376955

## 研究成果の概要（和文）：

バイオマスガス化ガス中タールによる、固体酸化物型燃料電池燃料極の劣化挙動を明らかにした。一般に知られている炭素析出・電極破壊が生じるタール濃度よりも低いタール濃度領域において、Metal-dusting corrosion に由来すると思われる Ni の選択的消失現象が生じることを明らかにした。それゆえ、Metal-dusting corrosion の発現を電極劣化の定義とすべきことを提案した。また、上記の定義を元に、バイオマスガス化ガスを直接導入するために必要な燃料ガス中タールの許容濃度を制定した。

## 研究成果の概要（英文）：

Anode deterioration behavior by tar in wood gas in a SOFC was observed with a SEM and a SEM-EDS. It was found that Ni particles disappearance took place at lower tar concentration than carbon deposition took place. Therefore, we suggested that disappearance of Ni be the criterion for judgment of anode deterioration. Based on the definition of anode deterioration, tolerance limit of tar concentration in wood gas was determined as follows;  $<1 \text{ g/Nm}^3$  at 1073 K, and  $3 \text{ g/Nm}^3$  at 1173 K. The tolerance limit at 1173 K for the fuel cell is one to two orders of magnitude higher than the tolerance limit for ICEs. This mitigation would be one of the advantages of installing SOFCs instead of ICEs for power plants fueled by wood gas.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：バイオマスガス化燃料電池発電システム、タール、Metal-dusting corrosion

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラルな特性を持つ木質系バイオマス資源をガス状燃料に変換し、それを高効率発電が可能な高温型燃料電池と組み合わせる「バイオマスガス化複合発電シ

ステム（以下、B-IGFC）」は、現在想定している発電方式の中で高い CO<sub>2</sub> 排出量削減効果の期待できる次世代発電方式の一つと考えられる。しかしながら、多くの研究者・技術者はこのシステムの実用化を疑問視している。

実用化への最大の障壁はガス化ガス中に微量混入するタール（凝縮性炭化水素）による、燃料極上への炭素析出である。高温型燃料電池には炭化水素の内部改質機能があり、ある程度の炭化水素の混入は許容されている。しかし、タールは炭素数の大きな炭化水素であることから混入許容濃度が極めて厳しく設定されており、現在のところ、この基準とガス化改質ガス中に含まれるタール濃度との間には2桁の分離がある。速度論的にガス化炉側でこれ以上のタール排出量低減は困難であり、このことが実用化を疑問視する最大の要因となっている。

## 2. 研究の目的

近年、高イオン導電率固体電解質の研究開発が急速に進展し、固体電解質型燃料電池（以下、SOFC）においてYSZに変わる固体電解質としてジルコニア系のScSZ、セリア系のGDCやSDC、さらにLSGMなどが注目を集めている。そして、これらの固体電解質を採用したSOFCではn-dodecaneのような高炭素数の炭化水素を、電極への炭素析出なく直接燃料として活用できることが示されている。以上の結果は、高イオン導電率の固体電解質を使用したSOFCでは、タール許容濃度がガス化炉側からみた現実的な値まで緩和される可能性があることを示唆している。

それゆえ本研究では、高イオン導電率の固体電解質、特に、高い性能が期待できるScSZを採用したSOFCに着目し、燃料ガス組成や燃料ガス中への混入タール濃度や成分、燃料電池運転温度が電圧及び電極上での改質反応や炭素析出特性に及ぼす影響を明らかにすることで、実用的で学術的に意味のあるバイオマスガス化ガス中のタール許容濃度基準値を提案可能で、B-IGFCシステム実用化への課題に対して、一つの解を提示できるものと考えた。

## 3. 研究の方法

電解質には円盤状の10Sc1CeSZディスク（厚さ0.3mm、直径20mm、日本ファイナセラミックス㈱製）を用いた。アノードには、NiO粉末（関東化学㈱製）及びScSZ粉末（ $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{CeO}_2)_{0.1}(\text{ZrO}_2)_{0.88}$ 、第一稀元素化学工業㈱製）を同重量比で混合した粉体に、 $\alpha$ -テルピネオール及びエチルセルロースを加えたものを用いた。カソードには、LSM粉末（ $(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{SrO})_{0.09}(\text{MnO}_2)_{0.36}$ 、第一稀元素化学工業㈱製）を用いた。アノード及びカソードは直径5mmの円形とし、参照極はカソードと同じ物を用いて作製した。集電材にはPtメッシュ（厚さ0.076mm、80メッシュ、田中貴金属㈱製）を用いた。

セルの性能及び炭化水素燃料を供給した場合の電極状態を評価するために、ポテンシ

ヨ/ガルバナスタット（VersaSTAT3、Princeton Applied Research製）を用いて発電試験を行い、電流-電圧特性（I-V特性）の測定及び交流インピーダンス測定を行った。発電試験で用いた装置をFig.1に示す。同径の円筒型石英管2本を用いて上下からセルを挟んだ。アノード側は石英管外部からの空気の混入を防ぐために、セルと石英ガラス管の間に厚さ2mmのピレックスガラスを挟み、高温で溶かしてシールした。石英管内部はアルミナ管を通した二重管構造とし、供給ガスはアルミナ管内部を通過して電極表面に供給された後、アルミナ管と石英管の間を通過して外部へ排出される。電気管状炉を用いてセルを所定の温度まで昇温した後、発電試験を行った。タールの模擬物質としてトルエンを用いた。

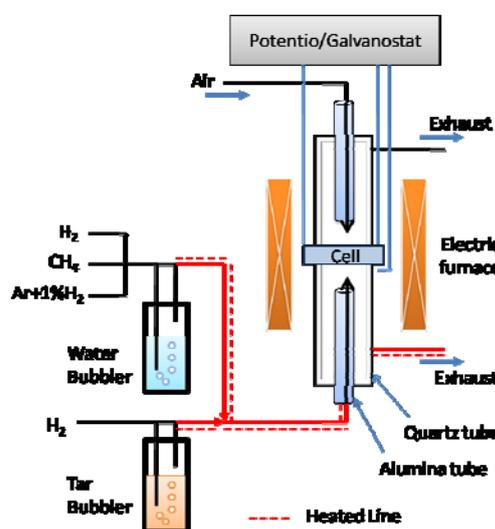


Fig. 1 Single-cell testing apparatus.

Fig.2 に実験の操作手順を示す。縦軸を電圧、横軸を経過時間とし、図中には電圧挙動の一例を示した。まず始めに水素を供給した状態で電流を印加し、電圧値が定常状態となるまで運転を行う。次に加湿水素を供給し、同様に電圧が定常状態となるまで運転を行う。加湿水素運転で電圧値が安定した後、トルエンの供給を開始し、10時間の暴露運転を行った。

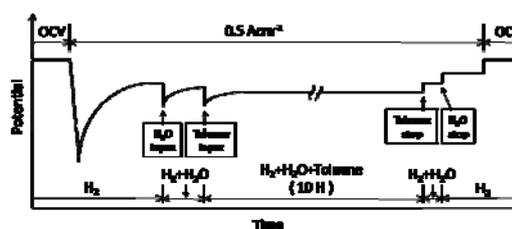


Fig.2 Timeline of the experimental procedure (except Runs 1 and 7) and corresponding representative I-V curve.

#### 4. 研究成果

##### (1) タールによる電極劣化の定義

燃料電池運転条件を一定としたまま、添加する模擬タール（トルエン）濃度を変化させたときの電極上への炭素析出量を測定した。結果を Fig. 3 に示す。

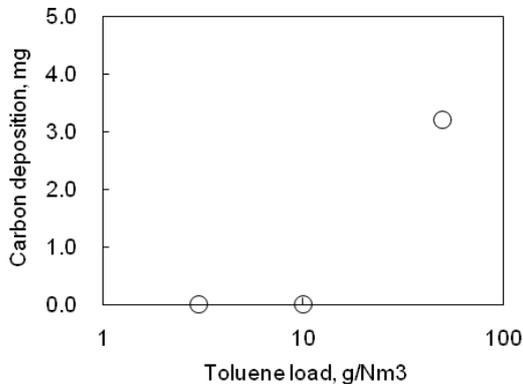


Fig. 3 Amount of carbon deposition on anode after the experiments: Temp: 1073 K, S/C: 1,  $i$ : 0.5 A/cm<sup>2</sup>

炭素析出は、上記の実験条件の範囲内では 10 g/Nm<sup>3</sup> を超す条件にて炭素析出が生じたため、10 g/Nm<sup>3</sup> がタール許容範囲内だと考えられた。しかしながら、上記の条件の電極表面を SEM により詳細に観察したところ、水素のみで発電を行った実験後の電極の様子と 10 g/Nm<sup>3</sup> の場合のそれを比較したところ違いが観察された。水素のみ、トルエン 3 g/Nm<sup>3</sup>、トルエン 10 g/Nm<sup>3</sup> の場合の電極の二次電子画像をそれぞれ Fig. 4(a), (b), (c) に示す。

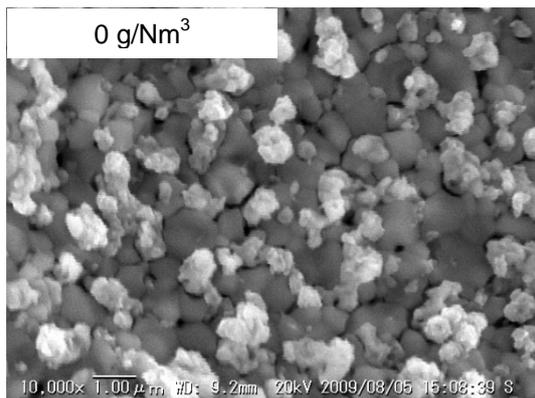


Fig. 4 (a) Top view of the anode after a 10-hour operation without toluene at 10000-fold magnification

二次電子画像中において、白い粒子は Ni でグレーの物質は ScSZ である。水素のみの場合、及びタール濃度が 3 g/Nm<sup>3</sup> の場合には

Ni 微粒子が焼結した ScSZ の隙間に密に均一に分布していることがわかる。一方、10 g/Nm<sup>3</sup> の場合、焼結した ScSZ 上に複数の黒い空孔が観察される。この空孔はもともと Ni 微粒子が埋まっていた痕跡と考えられる。すなわち、電極上から Ni 微粒子が選択的に消失していることがわかった。

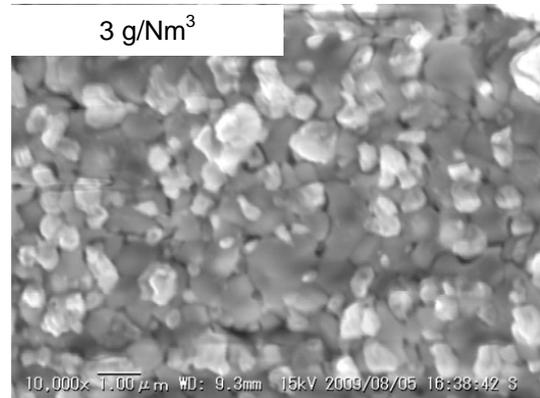


Fig. 4 (b) Top view of the anode after a 10-hour operation under 3 g/Nm<sup>3</sup> toluene at 10000-fold magnification

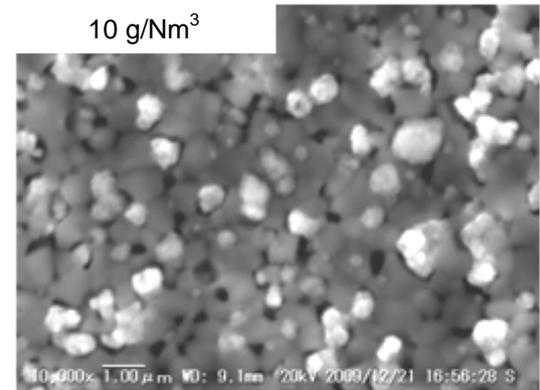


Fig. 4 (c) Top view of the anode after a 10-hour operation under 10 g/Nm<sup>3</sup> toluene at 10000-fold magnification

一般に、SOFC 燃料極の炭化水素による劣化機構は、電極上への炭素析出とそれに伴う電極構造の破壊現象が指摘されている。しかし、炭素析出が生じるタール濃度よりも低いタール濃度で、Ni 微粒子の消失という炭素析出とは別の不可逆的な電極の構造変化が生じていることがわかった。また、別の詳細な観察の結果、Ni の消失した空孔中には糸くずのような形状の Ni が観察され、このことからこの Ni 微粒子の選択的消失現象は、Metal-dusting corrosion によるものの可能性が考えられた。

以上の結果より、電極の劣化の判断基準として、一般的に知られている劣化機構の炭素析出量ではなく、この Ni 微粒子消失現象の

発現を基準にすべきことがわかった。

## (2) タールの許容濃度範囲

(1) で定義した電極劣化の診断基準を元に電極劣化に及ぼすタール濃度、及び燃料電池運転条件の影響を調べた。電極表面の Ni 分布は、SEM-EDS を用いて観察を行った。

電極の観察は各サンプルの異なる 3 箇所の写真を観察し、そのうち 1 箇所でも Ni の消失が確認された電極及びその運転条件のことを劣化が観察された電極（運転条件）とすることとした。

紙面の都合上代表的な観察結果のみを Fig. 5(a), (b) に示す。

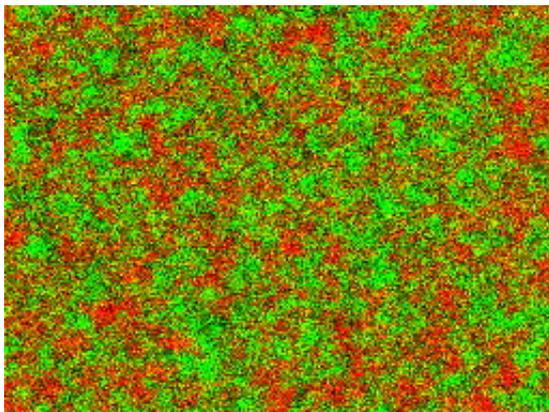


Fig. 5(a) SEM-EDS elemental mapping image of the anode after a 10-hour operation without tar: Green: Ni, Red: Zr

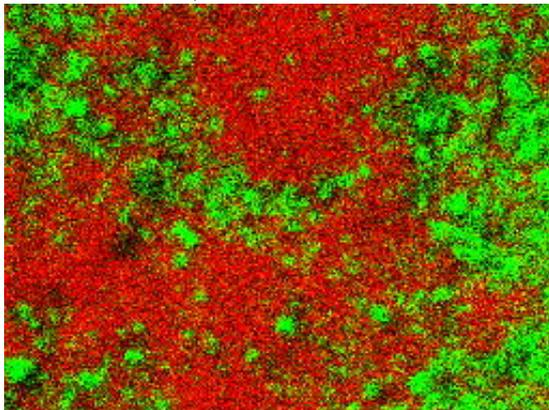


Fig. 5(b) SEM-EDS elemental mapping image of the anode after a 10-hour operation under 10 g/Nm<sup>3</sup> toluene condition: Green: Ni, Red: Zr

画像中、緑色が Ni を、赤色が Zr を示している。Fig. 5 (a) は Temp: 1073 K, S/C: 1,  $i$ : 0.5 A/cm<sup>2</sup> の条件で水素のみで運転を行った実験

後の観察結果であり、Zr 中に Ni 微粒子が均一に存在している様子が観察できる。再現性確認のため、複数回の実験を行ったが、すべての条件でこれと同じような観察結果が得られた。一方、Fig. 5(b) は 10 g/Nm<sup>3</sup> のトルエンを添加して実験を行った結果であるが、電極の表面から大幅に Ni の消失が生じていることがわかる。よって、以上のように SEM-EDS 観察の結果を元に、このような Ni の消失が生じている電極は劣化とみなすこととした。

### ① 1073 K におけるトルエン濃度の影響

Temp: 1073 K, S/C: 1,  $i$ : 0.5 A/cm<sup>2</sup> の条件でトルエン濃度を 0, 1, 3, 10 g/Nm<sup>3</sup> と変化させて実験を行った。その結果、トルエン濃度が 1 g/Nm<sup>3</sup> の条件であっても、わずかではあるが、Ni の消失現象が確認された。以上のことから、燃料電池温度 1073 K における Ni/ScSZ サーマット電極へのタール許容濃度は 1 g/Nm<sup>3</sup> 未満であることがわかった。

### ② 1173 K におけるトルエン濃度の影響

Temp: 1173 K, S/C: 1,  $i$ : 0.5 A/cm<sup>2</sup> の条件でトルエン濃度を 0, 1, 3, 10 g/Nm<sup>3</sup> と変化させて実験を行った。その結果、3 g/Nm<sup>3</sup> 以下の条件では Ni の消失現象が観察できなかったことから、燃料電池温度 1173 K における Ni/ScSZ サーマット電極へのタール許容濃度は 3 g/Nm<sup>3</sup> 程度であることがわかった。電池温度高温化により、タールの水蒸気改質反応が促進されたことにより、Metal-dusting corrosion の原因となる炭素量が減少したためと考えられる。

### ③ 水蒸気比の影響

1173 K, 1073 K 共に電極劣化に及ぼす水蒸気比の影響も調べた。理論的には水蒸気比の増加とともにタールの水蒸気改質反応が促進され、そのことにより電極劣化を抑制できる可能性が考えられた。しかしながら、水蒸気比増加が Ni 消失を促進している結果も一部に見られ、今回の実験条件の範囲内では、必ずしも統一的な見解は得られなかった。

### ④ 雰囲気中水素分圧の影響

炭化水素の水蒸気改質反応においては、反応場（雰囲気中）の水素濃度が高い場合に反応の進行が妨げられることが報告されている。そのため、実バイオマスガス化ガス中の水素濃度に近い水素濃度 14% 付近でも実験を行った。これは、燃料利用率 85% の SOFC 出口付近の水素濃度でもある。この水素濃度条件の場合、トルエン濃度が 10 g/Nm<sup>3</sup> であっても Ni の消失は観察されなかった (1073 K, 1173 K 共)。実際のバイオマスガス化ガス中のガス組成が水素 99% ということは現実的にはありえず、それゆえ、実際のバイオマスガス化ガスを使用した場合には、今回の実験結果よりもタール許容濃度がいくらか大きくなる可能性があることがわかった。

### ⑤ タール種の影響

タール種の影響を比較するため、メチルナフタレンも用いて同様の検討を行った。1073 K の条件において、1 g/Nm<sup>3</sup> でも Ni の消失が生じず、トルエンよりもやや劣化しにくいことがわかった。

### (3) 電極の形態学的劣化と電気化学的劣化の関連性について

電極の形態学的劣化は、直接的な劣化診断となりうるため、信頼性の高い劣化診断法といえる。しかしながら、直接観察は、破壊検査であることから、実験回数などの労力面や分析コスト面でも負担が大きい。そのため、発電運転中に挙動が in-situ で観察ができる電気化学的劣化挙動と電極の形態学的劣化の間の関連性を明らかにすることができれば、電極劣化の遠隔診断が可能となる可能性も考えられる。そのため、発電運転中の電圧経時変化と実験後のアノード表面の劣化度合いの関連性について評価を行った。

#### ①電極の形態学的劣化と電気化学的劣化の比較

Fig. 6 に Fig. 5 で比較した両実験条件時における電圧の経時変化を示す。なお、結果は電池の個々の性能差の影響を除外するため、無次元電圧で表示してある。無次元電圧の定義は以下のとおりである。

$$V_{Dt} = \frac{V_{Tt}}{V_{H_0}} \quad [-] \quad (4.1)$$

$V_{Dt}$  [-]: 時間  $t$  における無次元電圧  
 $V_{Tt}$  [V]: トルエン供給時の時間  $t$  における Anode-reference 間 (以下 A-r) 電圧  
 $V_{H_0}$  [V]: 時間 0 における A-r 電圧 (水素+水蒸気供給時の安定電圧)

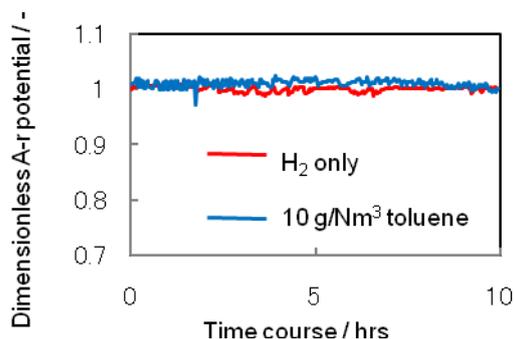


Fig.6 Time course of of dimensionless potential between anode and reference during discharge.

トルエン混入量が 10 g/Nm<sup>3</sup> の場合、SEM-EDS

観察画像では Ni 粒子が大幅に減少している様子が観察されたが、それは電気化学的劣化・過電圧の増加としては観察されないことがわかった。今回示した条件だけでなく、その他の条件のものも比較したが、明確な関連性は見つからなかった。

#### ②インピーダンス測定結果を用いた考察

トルエンを 10 g/Nm<sup>3</sup> 混入した条件における実験前後の電池インピーダンスの測定を行った。測定は周波数応答解析装置により行い、結果をナイキスト線図として Fig. 7 に示す。

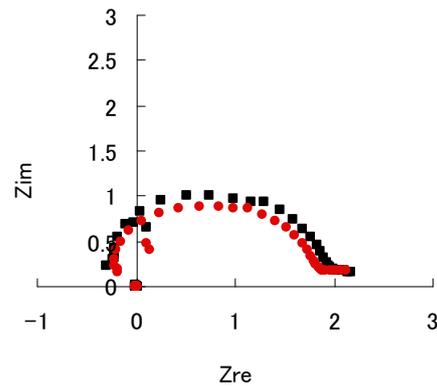


Fig.7 Impedance spectra under 10 g/Nm<sup>3</sup> toluene condition at constant current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup> at 1073 K. (■Before 10 h test, ●After 10 h test)

結果、実験の前後でインピーダンススペクトルはほとんど変化していないことがわかった。このことから、Fig. 5 (b) で示したような電極表面からの Ni 粒子の消失は、電極表面の極近傍のみで生じており、その段階では電極の内部の方ではまだ生じておらず、その結果、過電圧増加につながる導電パスの破断がほとんど生じていないことがわかる。

このことが、電極の形態学的劣化と電気化学的劣化との間の関連性が薄い理由のひとつとして考えられる。

それゆえ、電気化学的劣化は電極劣化の評価法としては感度が低く、特に 10 時間のような比較的短い時間で電極の劣化を評価する場合には、電極の直接観察が最も感度が高く確実な診断方法になることがわかった。

### 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 1 件)

- 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, in press doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.165  
査読あり

〔学会発表〕(計6件)

- ① Tomoaki Namioka, Yuki Nagai, Taichi Naruse, Influence of model tar concentration in fuel gas and effect of operating conditions on Ni/ScSZ anode deterioration in a solid oxide fuel cell, The Second International Symposium on Gasification and Its Application, Dec 5-8(2010) Fukuoka, Japan
- ② Tomoaki Namioka, Yuki Nagai, Taichi Naruse, Ryosuke Yamane, Relationship between anode potential behaviors and morphological deterioration derived from toluene contamination in hydrogen Ni/ScSZ cermet anode in SOFC, Fuel Cells Science & Technology Conference, Oct 6-7(2010), Zaragoza, Spain
- ③ 永井悠葵、成瀬太一、波岡知昭、吉川邦夫、脇慶子, SOFC 燃料ガス中タール分による Ni/ScSZ サーメットアノードの劣化挙動, 日本エネルギー学会大会, 8月2-3日(2010) 新宿
- ④ Tomoaki Namioka, Taichi Naruse, Ryosuke Yamane, Kunio Yoshikawa, Keiko Waki, Tolerance limit of toluene content in wood gas for Ni/ScSZ anode SOFC, The 18th European Biomass Conference and Exhibition, May 3-7, 2010, Lyon, France
- ⑤ 永井悠葵、成瀬太一、波岡知昭、吉川邦夫、脇慶子, SOFC 燃料ガス中タール分による Ni/ScSZ サーメットアノードの劣化挙動, 第19回 SOFC 研究発表会, 12月16-17日(2009), 九段下
- ⑥ Tomoaki Namioka, Taichi Naruse, Ryosuke Yamane, Kunio Yoshikawa, Keiko Waki, Influences of trace tar in biomass gasified gas on power generation and carbon deposition on Ni/ScSZ cermet anode in SOFC, International Symposium on Low Carbon Technology, September 15-18, 2009, Beijing, China

〔その他〕(計1件)

受賞

- ① Best Poster Paper  
“Relationship between Morphological Deterioration Derived from Toluene Contamination in Hydrogen and Anode

Potential on Ni/ScSZ Cermet Anode in SOFC.” Fuel Cells Science & Technology Oct 6-7(2010), Zaragoza Spain.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波岡 知昭 (NAMIOKA TOMOAKI)  
東京工業大学 大学院総合理工学研究科  
講師  
研究者番号: 90376955