

様式 C-19 (記入例)

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (B)
研究期間：2007～2008
課題番号：19760546
研究課題名 (和文) 固体酸化物形燃料電池への適用を目指したバイオガス用燃料極の性能向上に関する研究
研究課題名 (英文) $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ based cermet anode for biogas-fueled SOFC
研究代表者
白鳥 祐介 (YUSUKE SHIRATORI)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：00420597

研究成果の概要：これまで、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1$) を燃料極材料に適用し、模擬バイオガスを供給して 200 時間以上に渡る固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の安定作動を確認している。当該研究では、バイオガス直接供給 SOFC の性能向上を目的とし、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ ($x = 0 \sim 0.4$) のキャラクタリゼーションを行った。模擬バイオガス ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.5$) 供給時の、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ アノード上で生じる改質反応の速度は、バイオガス供給初期は、 x と共に直線的に増加した。この触媒能の向上は、 x と共に微細な Ni 粒子の析出が顕著になるためであるが、高い活性を維持させるためには、 $x = 0.4$ の MgO 添加が必要であることが明らかとなった。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0 \sim 0.4$) を成型、焼成し、還元処理後、四端子法により導電率測定を行ったところ、 $x \geq 0.15$ では絶縁性を示し、導電性を示す $x = 0$ および 0.1 の場合のみ、電極に直接適用可能であることが明らかとなった。 $x \geq 0.15$ を電極として適用可能にするには導電性の付与が必要である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	0	1,500,000
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	3,200,000	510,000	3,710,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、資源・触媒化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス、燃料電池、バイオマス

1. 研究開始当初の背景

(1) 多様な燃料を供給可能で、効率も高い固体酸化物形燃料電池 (SOFC) が実用化され分散型電源として普及すれば、資源の枯渇および地球温暖化問題の解決に大きく寄与すると考えられる。当該研究は、複合酸化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ を還元することにより高分散で耐焼結性を有した Ni 微粒子を生成できることに着目し、これを SOFC 燃料極に適用し、バ

イオマス発電システムの高効率化を図るものである。実際に、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1$) を適用し、模擬バイオガスを供給して 200 時間以上に渡る SOFC の安定作動を確認している。希土類および貴金属元素などの添加による改質活性向上の報告はあるが、安価で入手しやすい MgO の添加により SOFC アノードの性能向上を試みた例は他になく、当該研究の遂行は工学的に極めて意義深いものである。

2. 研究の目的

$\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ を燃料極に適用したバイオガス直接供給形 SOFC の性能向上を目的とし、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の物性を組成 x の関数として系統的に明らかにする。

まず、熱重量測定装置を用いて $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の酸化還元特性を測定し、構造安定性を明らかにする。次に、ガスクロマトグラフを用いて、還元処理後の $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ アノードのバイオガスに対する改質活性評価を行い、最後に、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ をペレット状に成型し、デジタルマルチメーターを用いて四端子法により導電率を測定し、燃料極材料として適用可能な組成を把握する。

3. 研究の方法

$\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 触媒の酸化還元特性を明らかにするために、熱重量測定を行った。さらに、還元雰囲気中での微細構造を明らかにするために、FESEM-EDX 分析を行った。

模擬バイオガスに対する改質活性の材料組成依存性を明らかにするために、作動温度 900°C において、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ をアノードに適用したセルに、燃料として $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 3:2$ の模擬バイオガスを供給し、その際のアノード側出口ガス組成を自動ガスクロマトグラフを用いて連続的に分析した。

$\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の高温還元雰囲気中における導電率を、抵抗計を用いて四端子法により測定した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に金属硝酸塩水溶液を蒸発乾固後、 800°C で 5 時間焼成して調製した $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の比表面積を示す。○は焼成直後の、●は焼成後、 900°C で 2 時間還元処理した後の結果である。図 1 のように、還元前後何れの場合も、 MgO の添加量 x と共に比表面積が直線的に増加することが明らかとなった。これは、後に示すように、 MgO の添加により NiO の還元性が著しく低下し、微細な Ni が析出するためである。

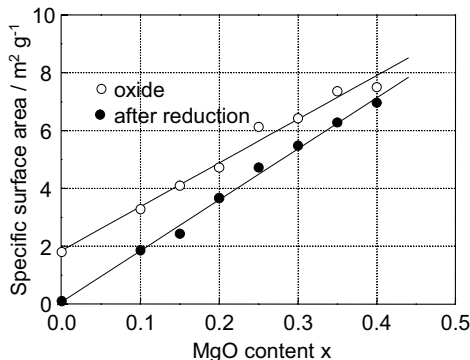


図 1 : $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の比表面積 (○焼成後、●還元処理後)

焼成後の複合酸化物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ は、XRD パターンから立方晶の単一相であり、固溶体 (Ni,Mg) O を形成していた。図 2-(a)は、XRD 測定により得られた結晶子径を示している。図のように、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の結晶子径は、 x と共に直線的に減少した。一方、還元後は、金属 Ni が析出するため、 Ni と残留酸化物の 2 相に分離する。残留酸化物も (Ni,Mg) O 固溶体であり、その結晶子径は x に依存せずほぼ一定であったのに対して、析出 Ni の結晶子径は x に強く依存し、 x と共に減少した。このことから、図 1 で還元後の比表面積が x と共に増大したのは、より微細な Ni が析出したことに起因すると結論付けられる。

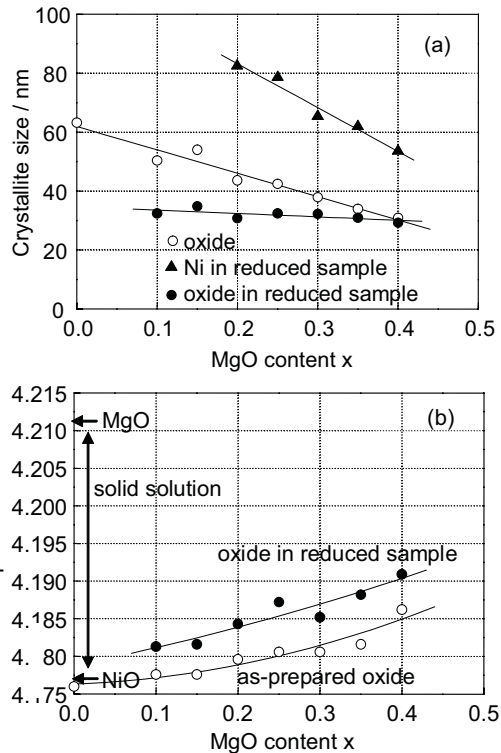


図 2 : XRD 測定により求めた $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の(a)結晶子径と(b)格子定数

図 2-(b)に、固溶体 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の格子定数の組成依存性を示す。図中には、 NiO と MgO の格子定数も示してある。焼成後の格子定数 (○) に比較して、還元処理後 (水素流中 900°C 、2 h) 残留する酸化物の格子定数 (●) が大きくなることから分かる。このことは、調製固溶体中の Ni の一部が還元、析出し、残留固溶体中の Mg/Ni 比が上昇したことを示している。図の 2 つの曲線の差から、元々 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 固溶体中に存在した Ni の内、 $x = 0.1$ で 73 %、 $x = 0.2$ で 57 %、 $x = 0.3$ で 47 % が水素流中で還元されたことが見積もられ、 MgO の添加量と共に Ni の還元性が低下することが明らかとなった。

(2) 図 3-(a)は、還元雰囲気中における $Ni_{1-x}Mg_xO$ の重量減少と酸化雰囲気中における還元処理後の $Ni_{1-x}Mg_xO$ の重量増加を示している。 $Ni_{1-x}Mg_xO$ の還元速度は $x=0$ で著しく速く、 $x \geq 0.1$ では x と共に低下して行くこと、還元処理後の $Ni_{1-x}Mg_xO$ の再酸化速度は、 $x=0$ で遅くなるが、 $x \geq 0.1$ では著しく速く、大きな x 依存性が見られないことが明らかとなった。還元時には固溶体から Ni が析出するため、固溶体中の化学的相互作用が還元挙動に影響し、組成依存性が現れたのに対し、再酸化時には、金属 Ni の形態 (粒子サイズ) のみが酸化挙動を決めると考えられ、大きな差異が見られなかったと推測される。

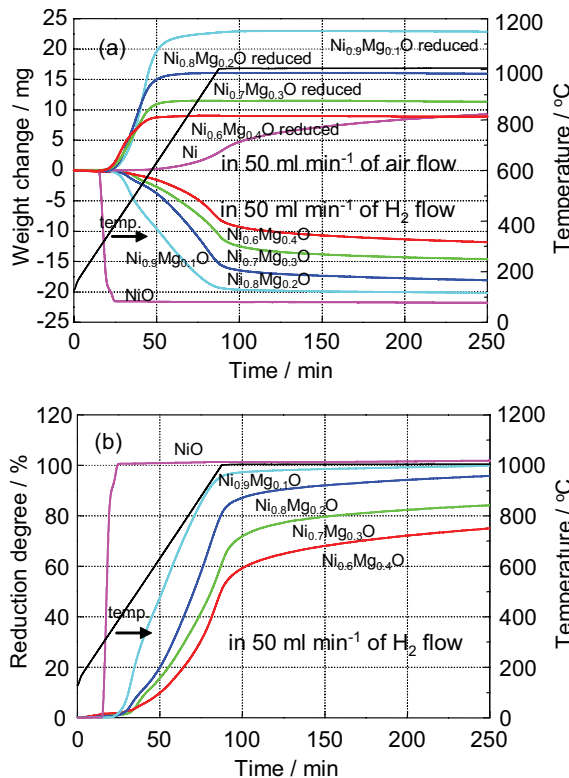


図 3: 熱重量測定により得られた(a) $Ni_{1-x}Mg_xO$ の還元雰囲気中における重量減少および還元処理した $Ni_{1-x}Mg_xO$ の酸化雰囲気中における重量増加、(b)還元割合

図 3-(b)に、熱重量測定により見積った Ni の還元割合を示す。900 °C においては、 $x=0.1$ で 88 %、 $x=0.2$ で 62 %、 $x=0.3$ で 44 %であった。図 4 のように、熱重量測定により得られた還元割合は、XRD 測定により得られた値とよく一致した。 x が増すほど還元される Ni の割合が減少し、 x が 0.3 以上になると、 $Ni_{1-x}Mg_xO$ 触媒中に存在する Ni の半分以上が、水素流中において酸化物として残留することが明らかとなった。

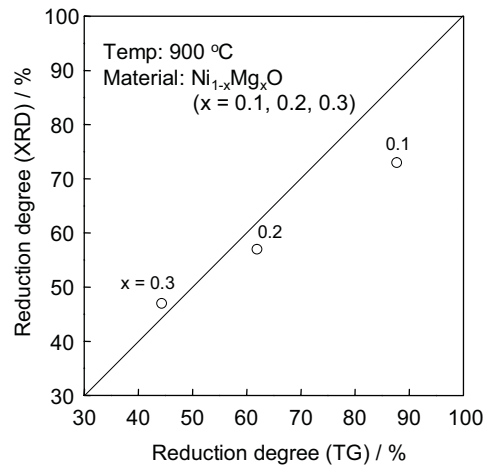


図 4: 熱重量測定および XRD 分析により得られた 900 °C、水素流中における $Ni_{1-x}Mg_xO$ 中 Ni の還元割合

(3) 改質試験

図 5 に、 $Ni_{1-x}Mg_xO$ -ScSZ アノード使用時に、模擬バイオガス ($CH_4/CO_2=1.5$) を供給した際の、 CH_4 および CO_2 の消費速度 (アノード上における内部改質速度) を示す。

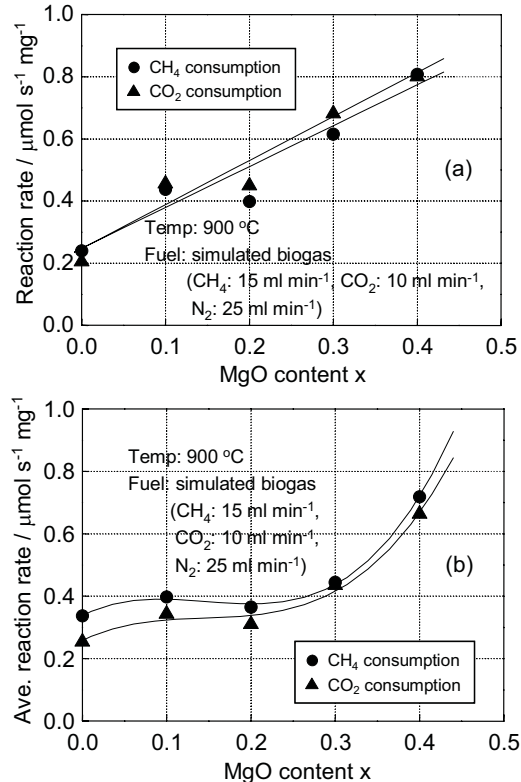


図 5: 模擬バイオガス ($CH_4/CO_2=1.5$) 供給時の、 $Ni_{1-x}Mg_xO$ -ScSZ サーメットアノード上における、 CH_4 および CO_2 の消費速度 (900 °C において測定した Ni 単位重量あたりの値) (a) バイオガス供給後 30 分における初期値、(b) 3 時間の平均値

図 5-(a)のように、初期の消費速度は、 x と共に直線的に増加した。これは、MgO の添

加量の増加と共に、触媒表面積が増加し、バイオガスの内部改質が促進されたためである。一方、3時間の平均値 (b) を見てみると、 $x = 0 \sim 0.3$ ではほぼ同等の値であり、高い活性を維持させるためには、 $x = 0.4$ の MgO 添加が必要であることが明らかとなった。

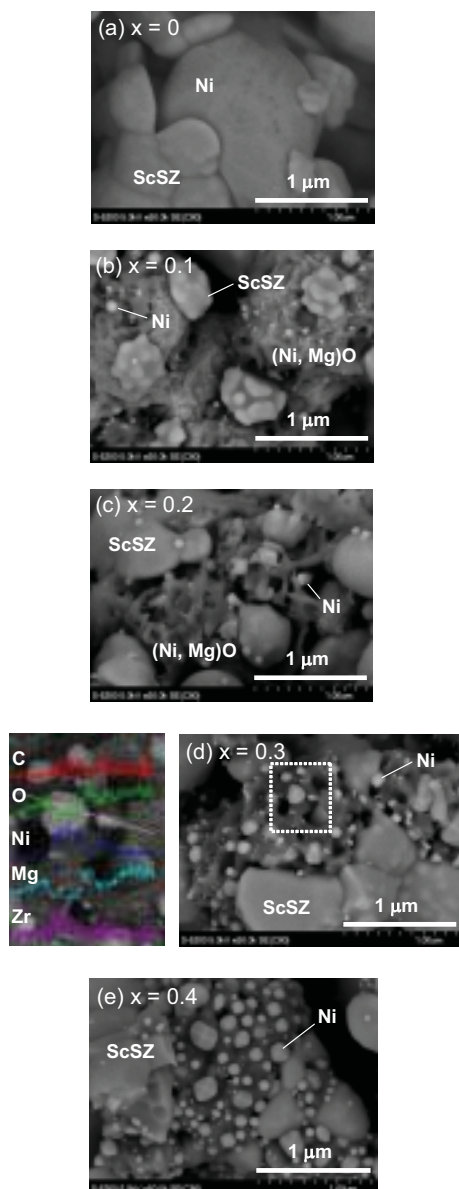


図 6 : 900 °C における改質試験後の、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ アノードの微細構造 ((a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$)

図 6 は、3 時間の改質試験後の $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ アノードの FESEM 像である。MgO の添加により Ni の形態が大きく変化し、 $x \geq 0.1$ では、 x と共にコントラストの明るい微粒子の数が増加した。EDX 分析の結果 ((d)) から、この微粒子は Ni であり、この Ni 微粒子の周りに Mg を含んだ (Ni, Mg)O 固相が存在していた。この残留酸化物が Ni の凝集

を抑制し、バイオガスの改質を促進するが、 $x = 0.4$ の場合に、最も Ni 微粒子の分布が均一で構造が安定していることが明らかとなった。

(4) 導電率

静水圧プレス後、1300 °C で 3 時間焼結させた $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の導電率を、還元雰囲気中 (100 ml min⁻¹ の水素流中) で測定した結果を表 1 に、 $x = 0$ および 0.1 の場合のアレニウスプロットを図 7 に示す。表のように、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ は、 $x \geq 0.15$ で絶縁性を示し、 $x = 0.1$ においても金属 Ni ($x = 0$) よりも 3 桁低い導電率を示した。

表 1 : $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 焼結体の還元雰囲気中の導電率

x	Conductivity (at 500 °C)
0	2.3×10^5
0.1	1.1×10^2
$0.15 \leq x \leq 0.4$	$< 10^6$

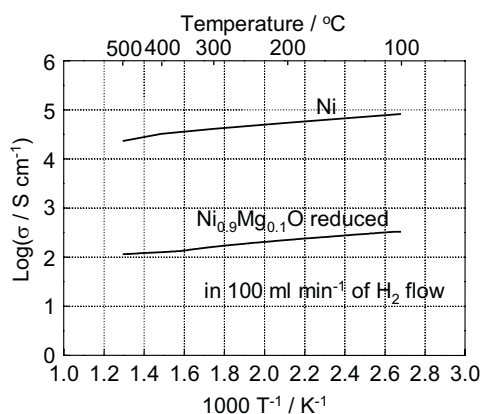


図 7 : 還元雰囲気中における緻密 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の導電率 ($x = 0, 0.1$)

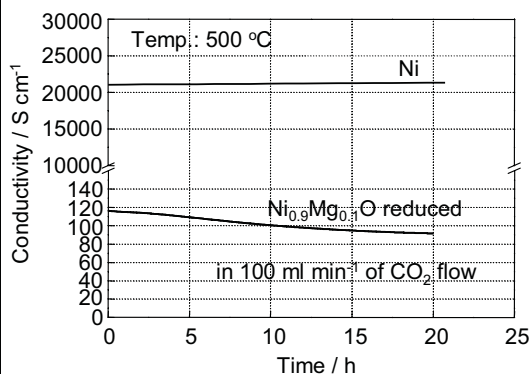


図 8 : 緻密 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (還元後) の 500 °C、 CO_2 流中における導電率の時間変化 ($x = 0, 0.1$)

図 8 は、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1$) 焼結体を 500 °C の還元雰囲気中 (H_2 流中) に暴露した状態で、 H_2 から CO_2 流に切り替えた直後からの $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の導電率の変化を示している。Ni の導電率は、 CO_2 の影響を受けず、20 時間

程度では低下することはなかったが、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ の導電率は、時間と共に低下していった。図3-(a)で示したように、 500°C においては金属Niの酸化雰囲気における重量増加は見られないのに対して、MgOを添加すると酸化雰囲気中でNiの重量が6~8%増加する。図8においても、 CO_2 に切り替えたことによる酸素分圧の上昇により、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 上に析出していたNiの再酸化が徐々に進行し、導電率が低下していったものと考えられる。

(5) 結論

Ni-ScSZ サーマットアノードに用いられているNi触媒にMgOを添加すると、還元雰囲気中でも比較的安定な固溶体(Ni,Mg)Oが生成する。このため、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ をSOFCのアノード雰囲気中に暴露すると、固溶体上に微細なNi粒子が生成する。本研究では、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ ($x = 0.1 \sim 0.4$) を作製し、その特性を詳細に評価した。この材料は、バイオガスの改質に対して従来のNi-ScSZに比べて高い活性を示すが、少なくとも $x = 0.4$ 以上のMgOの添加が安定性の確保に必要であること、さらに、 $x = 0.15$ 以上で還元雰囲気中における $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の導電性が失われることから、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ を内部改質型SOFCのアノード材料として使用するためには、導電性の付与が必要であることが明らかとなった。

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3件)

- ① Y. Shiratori, T. Oshima, K. Sasaki, Feasibility of direct-biogas SOFC, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 6316-6312, 2008. (査読有)
- ② Y. Shiratori, K. Sasaki, NiO-ScSZ and $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O-ScSZ}$ Based Anodes under Internal Dry Reforming of Simulated Biogas Mixtures, Journal of Power Sources, 180, 738-741, 2008. (査読有)
- ③ Y. Shiratori, K. Sasaki, Microstructure and Electrochemical Properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O-ScSZ}$ Cermet Anodes for Biogas-fueled SOFCs, ECS Transactions, 7(1), 1701-1710, 2007. (査読有)

[学会発表] (計6件)

- ① 白鳥祐介、高木修一、伊地知武郎、大嶋敏宏、佐々木一成、SOFCを利用した廃棄物系バイオマスのエネルギー変換、電気化学会第76回大会、2009年3月(京都)
- ② 白鳥祐介、高木修一、伊地知武郎、大嶋敏宏、佐々木一成、バイオガスSOFCの実現へ向けた触媒開発とメタン発酵モニタリング、第17回SOFC研究発表会、2008年12月(東京)
- ③ 白鳥祐介、佐々木一成、バイオガス直接供給時のSOFCの発電特性、第45回化学関連支部合同九州大会、2008年7月(北九州)
- ④ 白鳥祐介、大嶋敏宏、佐々木一成、SOFCを利用したバイオガス直接供給型燃料電池、電気化学会第75回大会、2008年3月(山梨)
- ⑤ Y. Shiratori, T. Oshima, K. Sasaki, Performance of biogas-fueled SOFC with different fuel compositions, The 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Foz do Iguacu, Brazil, March 2008.
- ⑥ 白鳥祐介、大嶋敏宏、佐々木一成、有機性廃棄物から得られるバイオガスのSOFCへの直接供給の可能性について、第16回SOFC研究発表会、2007年12月(東京)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/lab/ki06/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白鳥 祐介 (YUSUKE SHIRATORI)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：00420597