

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12244

研究課題名(和文)高性能酸化物電極における非メタン炭化水素の電気化学酸化反応特性の解明

研究課題名(英文) after

研究代表者

波岡 知昭 (NAMIOKA, Tomoaki)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：90376955

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：SOFC用酸化物燃料極として、 $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Nb}_{0.206}\text{-}$ (SFMN) および $\text{PrBa}_{0.95}(\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_5$ (PBFN) の2つの材料を取り上げ、その最適調製条件、電極作製条件、および微量炭化水素暴露時の電極劣化特性を明らかにした。SFMNの固相法による最適調製条件は、焼成温度1175℃、加湿-1% H_2/Ar Balance雰囲気であった。また、分極抵抗はSFMN・PBFN共にNi/YSZ電極と比べ1桁程度高い値を示した。SFMNに対して微量炭化水素暴露実験を行ったところ、本実験条件の範囲内では電気化学的にも電極ミクロ構造的にも明確な劣化は観察されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスや廃棄物の高効率エネルギー転換技術として、それらをガス化し、水素リッチガスを製造、その水素リッチガスを固体酸化物形燃料電池で発電するバイオマス・廃棄物ガス化燃料電池発電が検討されている。本研究では、その実現をめざし、水素リッチガス中に含まれる不純物に対して耐性のある電極材料を提案し、その性能評価を行った。提案した2つの材料のうち、 $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Nb}_{0.206}\text{-}$ は、十分な電子導電性と不純物耐性を有していることが確認できた。しかし、発電性能の点で既存のNi/YSZ電極と比べ1桁程度低い性能であった。この点の改善が実用化への課題であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Optimum fabrication condition, electrochemical performance, and durability of hydrocarbon impurity in hydrogen rich gas of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Nb}_{0.206}\text{-}$ (SFMN) and $\text{PrBa}_{0.95}(\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_5$ (PBFN) are evaluated. Optimum fabrication condition of SFMN by solid state reaction is simply sintered at 1175 C and in humidified - 1% H_2/Ar -balance atmosphere. That of PBFN is at the temperature above 1300 C in oxidized condition. Electrochemical performance of both materials is evaluated by EIS with symmetric single cells. Ohmic resistance of SFMN is low enough as anode material for SOFC. However, polarization resistance of both materials is one order of magnitude higher than that of Ni/YSZ electrode material. Improvement of polarization resistance is one of the challenges in practical use. A 10-hour toluene exposure test of SFMN electrode simulated tar impurity in hydrogen rich gas was conducted, and then any degradation and deterioration were not observed in the range studied.

研究分野：環境材料およびリサイクル技術関連

キーワード：再生可能エネルギー ガス化 水素リッチガス 固体酸化物形燃料電池 燃料極 炭素析出 酸化物電極

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

気候変動抑制を目的とした温室効果ガス排出量削減は克服すべき世界的な課題である。一方、エネルギーは日常生活・社会活動になくてはならないものであり、我々はそれらを犠牲にしすぎることなく温室効果ガスの排出量抑制を行う必要があり、相反する要請を高い次元で両立させる必要がある。風力発電や太陽光発電は、非常にわかりやすい解である。しかし、現実問題として我が国で必要なエネルギーを風力発電や太陽光発電のみで量的に確保することは困難である。エネルギーを量的に確保するための現実的な選択肢として、炭素資源の有効活用、特に社会活動・日常生活に伴い必然的に生成する有機系廃棄物やカーボンニュートラルなバイオマスなどを活用するカーボンリサイクル技術が必要不可欠ではないかと考えている。

1990年代から2000年代初頭に盛んに行われた廃棄物・バイオマスの利活用技術開発の中には、実用化に寄与しなかった技術もある。しかし、これらは技術的課題だけでなく資源量の確保やそれに伴う経済的な課題があったことも事実である。改めて、これらの反省を生かした上での利活用技術を実現させるためにはブレークスルーが必要だと考えられる。

我々の研究グループではそのブレークスルーにつながる技術開発として、廃棄物・バイオマスを既存のエネルギー変換システムの中で最大の発電効率を発揮する固体酸化物形燃料電池と組み合わせた「ガス化燃料電池発電システム」を検討している。この組み合わせは、2000年代初頭に検討されていたガス化発電システムと比べ、発電効率にしてほぼ2倍の40%を見込むことができる。発電効率が2倍となることは単純計算で売電収入が2倍となることであり、資源収集や経済的な課題の解決にも期待がもてる。

ただし、このシステムの実現には克服すべき技術的課題が残されている。それは、廃棄物やバイオマスから製造した水素リッチガス中に含まれる微量の炭化水素系不純物(タール)に起因する燃料電池電極の劣化である。つまり、本システムの実現には、タールに対して耐性のある燃料電池の電極(燃料極)の実現が必要不可欠となる。

2. 研究の目的

タールに対して耐性のある燃料電池電極の実現への対応策の一つとして、酸化物燃料極が提案されている。酸化物電極自体は2000年代初頭から各種電極の提案がなされてきたが、電気化学的な性能に課題があった。しかし近年、電気化学性能がNi-YSZ電極の性能を超える酸化物電極が提案されてきている。我々はその中の一つである $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_6$ (SFMN)と $(\text{PrBa})_{0.95}(\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_2\text{O}_{5+}$ (PBFN)に着目し、その調整方法、電極焼成条件の最適化および模擬タール成分に対する耐性の評価を行うこととした。

3. 研究の方法

3.1 試料調製、および評価

本研究で使用する電極材料SFMNとPBFNは、固相反応法により調製した。調製に必要な原料(高純度試薬)はすべて株式会社高純度化学研究所製を用いた。両論比となるように秤量し、混合した混合粉末を48時間湿式ボールミル混合し、その後、一軸プレス、等方静水圧プレスを行い、タブレット形状に成形した。この成形した試料を大気炉、および雰囲気炉にて焼成処理を行い作製した。条件によっては、一度焼成した試料を粉碎し、再度成形・焼成処理(二段焼成)を行った。

作製した試料は、原子組成分析(波長分散型蛍光X線分析)、結晶構造分析(X線回折分析)を行った。また、Rietan FPを用いて結晶構造解析(リートベルド解析)を行った。

3.2 対称セルを用いたインピーダンス測定

作製した電極材料の電気化学性能評価のために、対称セルを作製した。自作LSGM8282製電解質基板(20, t=1)の線対称となる位置にテープキャスト法により電極スラリーを塗布し、焼成した。焼成温度や電極スラリーへの結合剤(セルロース)添加の有無が電気化学性能に及ぼす影響を評価した。

電気化学性能評価は、交流インピーダンス法(EIS)を用いた。インピーダンス測定には、VersaSTAT3(Princeton Applied Research)付属の周波数応答装置を用いた。作製した対称セルを自作単室ホルダ内にセットし、20 飽和水蒸気加湿/水素 Balance の雰囲気制御ガスを流通させた。電気炉を用いて電池を加熱し、500 から 800 まで、50 毎にインピーダンスを計測した。ホルダ前後に酸素センサーを設置し、インピーダンス測定中のホルダ内の酸素分圧を厳密に管理した。EISの結果より、オーム損失抵抗と分極抵抗を求め、得られた結果を用いて電気化学性能評価を行った。

3.3 耐炭化水素特性の評価

20 飽和水蒸気加湿/水素 Balance 中にトルエンを3 vol.%となるように混入し、4時間のトルエン暴露実験を行った。そして、混入前後のインピーダンス変化を調べた。対照実験として、トルエン暴露なしの10時間耐久試験も行った。インピーダンス測定後、還元雰囲気中で降温し、取り出した対称セルを電子顕微鏡(SEM)で観察し、電極上への炭素析出や微細構造の変化がみら

れないかどうかを確認した。

4. 研究成果の概要

4.1 試料調製条件の最適化

4.1.1 SFMN の調製

はじめに、既往研究を参考に酸化雰囲気・1200 で焼成を行った。その結果、既往研究では、ほぼ単相が得られていたのに対し、我々の結果は明確な不純物のピークが検出された。RietanFP^[2]にてリートベルド多相解析を行った結果を Fig.1 に示す。第二相を SrMoO₄、第三相を FeO として解析を行ったところ、不純物のピークは SrMoO₄ のピークとほぼ一致し、一方、FeO はほぼ検出されなかった。以上のことから、本試料中の不純物は SrMoO₄ だと考えられる。RietanFP^[2]にて多相解析を行った場合、組成を出力する。1200 の場合、SFMN が 72%、SrMoO₄ が 28% との結果が得られた。

固相法の焼成温度がこの組成に及ぼす影響を検討した結果を Fig.2 に示す。Fig.2 に示す温度条件の範囲において、ピーク幅には多少の違いが見られたが、SFMN と SrMoO₄ 以外のピークは検出されなかった。組成は、1000 焼成の場合、SFMN が 58%、1200 のときに 72% と 1000 から 1200 までは SFMN の割合が増加する傾向が見られた。一方、1200 以上はほぼ一定であることもわかった。

燃料極作動条件（雰囲気）における不純物の挙動を明らかとするため、900 無加湿雰囲気と 900 加湿雰囲気の 2 条件にて還元操作を行い、その際の XRD 解析を行った。結果をそれぞれ Fig.3 と Fig.4 に示す。無加湿雰囲気での還元では SFMN 以外にもピークが検出された。この還元の際に検出された不純物ピークは現在までのところ同定ができていない。ただし、酸化雰囲気中では検出されていないピークのため、過還元によるものと考えられる。加湿雰囲気で行ったところ、不純物のピークを大幅に低減できることがわかった。通常、燃料電池の燃料極側は加湿雰囲気で行うこと、またガス化ガス自体にも水蒸気が含まれていることから、SFMN 調製時に含まれている SrMoO₄ は、燃料電池運転条件では消失し、ほぼ SFMN 単相となることが想定される。

以上の結果を踏まえ、酸化焼成、および還元操作の 2 段階ではなく、雰囲気制御を行うことにより 1 段で調製できる可能性も検討した、作製した試料の XRD 測定結果およびリートベルド解析結果を Fig.5 に示す。加湿雰囲気-1%H₂/Ar Balance 雰囲気にて 1250 で焼成を行うことで、ほぼ単相の SFMN を調製できることがわかった。

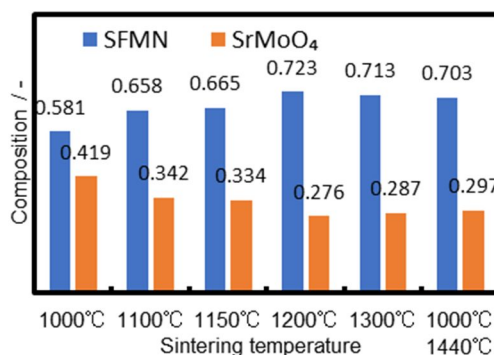
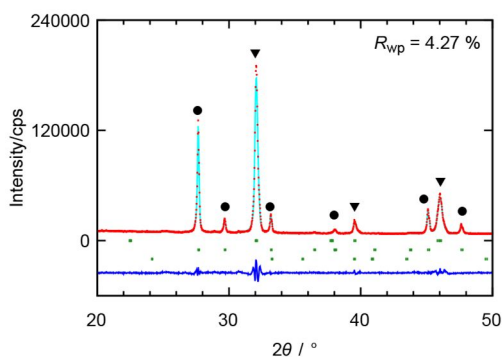


Fig.1 XRD patterns for the sample sintered by two-step sintering at 1000 and 1440 in atmospheric condition: SFMN, SrMoO₄.

Fig.2 Influence of sintering temperature for solid state reaction on the composition of SFMN and SrMoO₄.

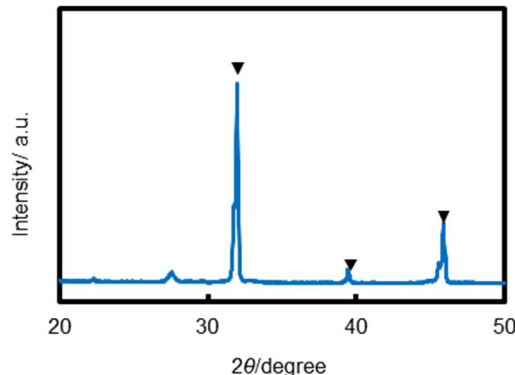
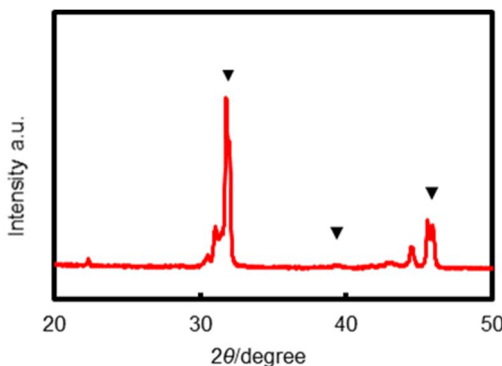


Fig.3 XRD patterns for the SFMN sample sintered by two-step method and next reduced at 900 in dry condition: SFMN.

Fig.4 XRD patterns for the SFMN sample sintered by two-step method and next reduced at 900 in wet condition: SFMN.

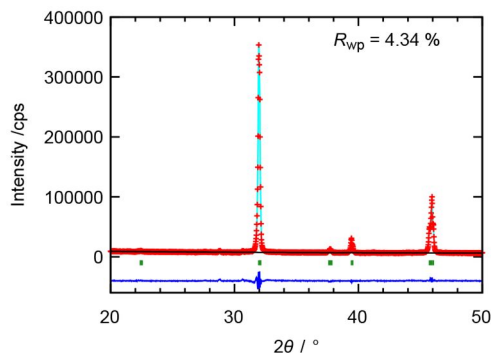


Fig.5 XRD patterns for the SFMN sample sintered by single step method at 1175 in wet-1% H₂/Ar condition.

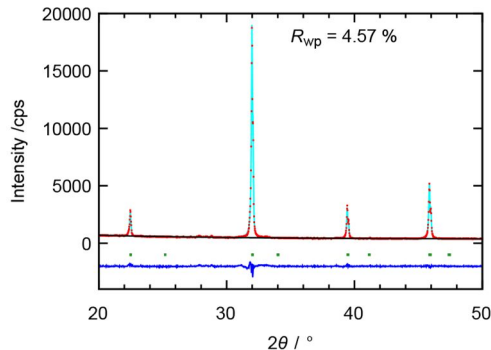


Fig.6 XRD patterns for the PBFN sample sintered at 1450 in the atmospheric condition.

4.1.2 PBFNの調製

PBFNの調製については、既往研究^[3]の条件にて、単相のPBFNを調製することができた。(Fig.6)ただし、還元を行うと不純物が生成する傾向が見られた。

4.2 電極材料のインピーダンス測定

EIS測定から得られた結果のうち、分極抵抗の逆数で表される界面導電率(σ_E)を用いて電極性能の評価を行った。界面導電率の単位は[S cm⁻²]で表されるが、SI組み立て単位で表すと[C s⁻¹ V⁻¹ cm⁻²]となるため、界面導電率は単位電位差・単位面積当たりの電荷移動速度(電極反応速度)を表しているものと考えてよい。SFMNの界面導電率の温度依存性をアレニウス型プロットで表したものをFig.7に、PBFNの同プロットをFig.8に示す。SFMNは電解質ディスクへの電極材の焼き付け温度が電極性能に影響を及ぼしていた。焼き付け温度を900とすることで界面導電率の改善傾向はみられたが、界面導電率は測定温度800においてNi/YSZに対して1桁程度低い値であった。PBFNは同一条件で2回測定を行った。いずれの結果もSFMNの界面導電率よりやや低い値を示した。

両者とも性能改善の余地はまだ残されており、さらなる電極焼き付け条件の最適化、結合剤・可塑剤添加や添加量の影響、もしくは電解質ディスクと電極材の間にバッファ層を設けるなどのさらなる検討が必要になるものと考えられる。

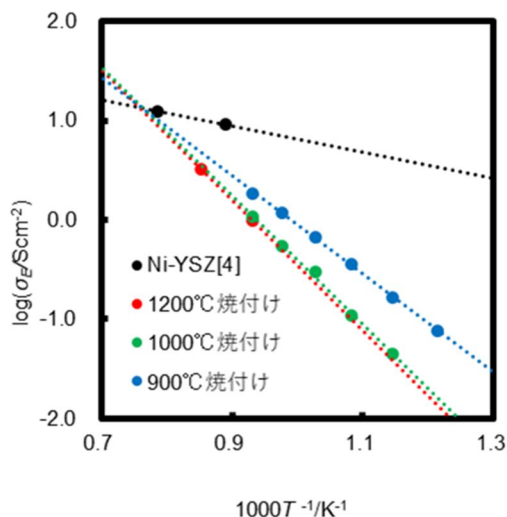


Fig.7 Arrhenius plots of interfacial conductivity (σ_E) of SFMN, effects of electrode sintering temperature for LSGM substrate on interfacial impedance.

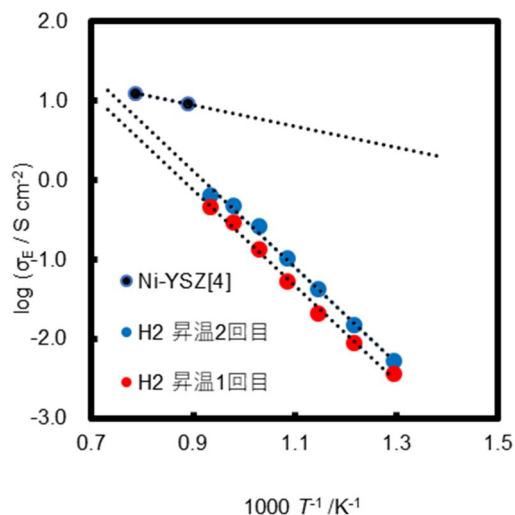


Fig.8 Arrhenius plots of interfacial conductivity (σ_E) of PBFN, comparison of PBFN and Ni/YSZ.

4.3 耐炭化水素特性の評価

電極にSFMNを用いた際の、模擬タートルエン混入前後のインピーダンス変化を調べた。電極のインピーダンスは時間的にも変化する傾向が見られたため、比較検討のため模擬タートルエン供給なしの場合のインピーダンスをFig.9に、模擬タートルエン供給ありの場合の結果をFig.10に示す。

両実験に使用したセルには性能の個体差が見られた。つまり実験開始前に分極抵抗に大きな違いがみられた。これは、手作りで作成した評価用電池の個体差によるものである。このように個体差が大きいため、本データは参考データとする。まず、トルエン供給を行っていない4時間の耐久試験において、分極抵抗14%程度増加がみられた。タールを供給していないため、この14%の増加は経時変化による劣化だと考えられる。それに対し、タールの供給を行った条件の分極抵抗の増加は6.5%程度であった。タールの供給による劣化と経時劣化による劣化の両方が生じる場合、14%以上の劣化が生じてもおかしくはないはずであり、劣化幅が小さかったことは、少なくとも本実験条件の範囲内においてタール供給に伴う電極劣化はほとんど進行していないものと考えられる。実験後の電極のミクロ構造をSEMを用いて観察を行ったが、炭化物の析出や物理的な電極の損傷・劣化などは観察されなかった。

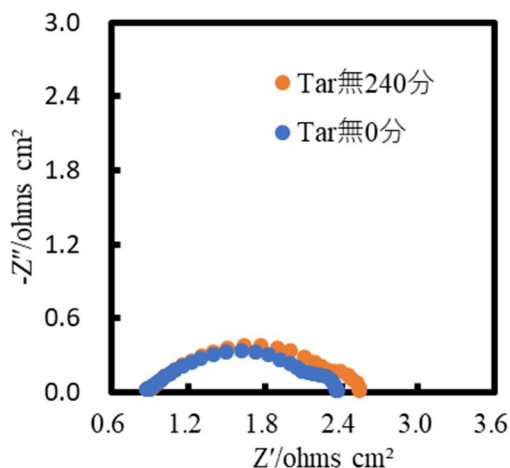


Fig.9 Influence of a 4-hour operation on EIS without tar model substance.

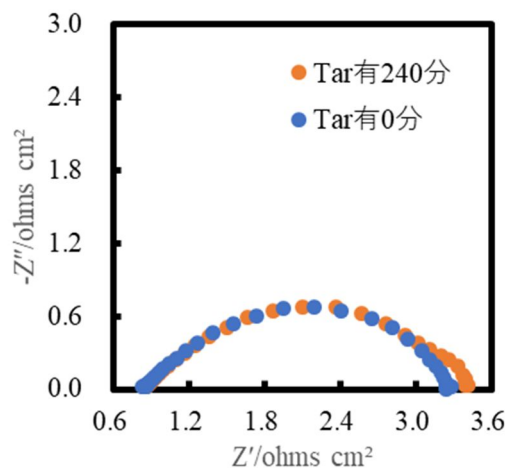


Fig.10 Influence of a 4-hour operation on EIS with tar model substance (toluene).

5. 結論

ダブルペロブスカイト構造を有する SFMN と PBFN のそれぞれに対して、調製条件の最適化を行ったところ SFMN は酸化雰囲気のみで単相を作製することはできず、雰囲気制御を行う必要があることがわかった。PBFN は酸化雰囲気での調製を行うことは可能であった。

インピーダンス測定の結果 Ni/YSZ の界面導電率には両試料とも1桁程度足りないことがわかった。電気化学性能に関しては、今後さらなる検討・最適化が必要だと考えられる。

炭化水素系不純物に対する耐性の評価に関し、検討を行った範囲においては炭化水素供給に伴う明確な劣化は観察されないことがわかった。

電気化学性能の面で更なる検討を要するものの、炭化水素に対する耐性は高いことが期待され、今後の展開が期待できる材料であることを明らかにすることができた。

参考文献

- [1] H. Ding, Z. Tao, S. Liu, Y. Yang, *J. Power Sources*, **327** (2016) 573-579.
- [2] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130** (2007) 15-20.
- [3] H. Ding, D. Zhou, S. Liu, W. Wu, Y. Yang, Y. Yang, Z. Tao, *Applied Energy*, **233-234** (2019) 37-43.
- [4] S. Primdahl and M. Mogensen, *Electrochem. Soc. Proc.*, **99-19** (1999) 530-537. (Proc. SOXC- S.C. Singhal, M. Dokiya ed.)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

2020年度はコロナ禍の影響を受け、研究進捗に大幅な遅れがあった。そこで、2021年度、2022年度は対外的な発表・研究成果の公表よりも研究の進捗を優先させた。十分な成果は得られているため、2023年度以降に研究発表を行う。

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	橋本 真一 (HASHIMOTO Shin-ichi) (60598473)	中部大学・工学部・教授 (33910)	

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