

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561063

研究課題名(和文) バイオマスガス化ガス駆動燃料電池用高口バスト燃料極の創成と耐タール特性

研究課題名(英文) Tar-tolerant anode materials for a Biomass-IGFC power generation system

研究代表者

波岡 知昭 (NAMIOKA, Tomoaki)

中部大学・工学部・准教授

研究者番号：90376955

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスガス化ガス中に微量含まれるタールと呼ばれる芳香族系炭化水素不純物に対して耐性を持つ電極(燃料極)の研究を行い、不純物に耐性を持ちながら、なおかつ発電性能の向上をもたらす電極触媒を明らかにすることが出来た。本研究では電極触媒としてNi-Cu合金触媒、Ni-Fe合金触媒、及びNi-CeO₂複合触媒の3種類の検討を行った。Ni-CeO₂複合触媒は、セリウムモル比が10 mol%の時に、炭素の析出を抑制しながら、Niのみを電極触媒として使用した時に比べ過電圧が低下・発電出力が増加することがわかった。つまり、同電極触媒がバイオマスガス化燃料電池発電用電極触媒として最適であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：A biomass gasification and fuel cell power generation system is a promising technology for small-scale plants whose capacity is less than 1 MW. However, trace tar in syngas from biomass brings carbon deposition and anode deterioration. Therefore, a robust electrode catalyst against tar is necessary. In this study, Ni-Cu alloy, Ni-Fe alloy and Ni-CeO₂ composite electrode catalyst were applied for electrode catalyst for anode in SOFC, and these carbon deposition behavior and power generation performances were evaluated. In the three electrode catalysts, Ni-CeO₂ composite catalyst was best not only carbon deposition behavior, but also power generation performance. Especially, in the case of Ce : Ni ratio was 1 : 9, carbon deposition from toluene as a model tar was not observed and power out-put of the cell exceeded that of a conventional single cell. Therefore, Ni-CeO₂ electrode catalyst whose ratio is Ce:Ni = 1:9 is best for a biomass gasification and fuel cell power generation system.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：バイオマス 固体酸化物形燃料電池 ガス化 タール 電極触媒

1. 研究開始当初の背景

2011年10月17日 燃料電池の中で最も発電効率の高い「固体酸化物形燃料電池」の販売がスタートした。現在の用途は主として家庭用(1kWクラス)で、熱電比が1、すなわち発電効率40%程度、熱利用効率40%程度で、天然ガスを燃料として駆動させている。小規模でありながら、これだけ高い発電効率・総合効率を発揮させることが可能なエネルギー変換装置は他になく、今後は中規模(100~1000kWクラス、市町村・工場自家発電規模)の発電施設にも波及してゆくものと考えられる。さらに、将来的には燃料の多様化、すなわちカーボンニュートラルな再生可能資源・木質バイオマスを燃料として駆動することが期待されている。木質バイオマスと燃料電池の組み合わせは、現在提案されている発電方式の中で最も高いCO₂排出量削減効果を発揮する発電設備となるものと考えられる。

バイオマスガス化・燃料電池発電システム実用化への課題として、燃料ガスに含まれる微量の不純物に起因する燃料極劣化が挙げられる。バイオマスガス化ガス中には、タール(高沸点芳香族炭化水素)が微量含有されている。このタールは、固体酸化物形燃料電池の電極表面で炭素の析出物を生じさせることで燃料の電極への拡散を阻害したり、不可逆的な劣化を引き起こすことが知られている。

直接炭化水素燃料供給形の燃料電池に関する研究では、炭素析出の原因であるニッケル電極触媒を

1. 酸化物電極触媒へ置き換え
 2. 合金や機能性電極触媒への置き換え
- 等の案が提案されている。しかし、バイオマスガス化ガスのような微量の芳香族炭化水素が混入する場合の電極の炭素耐性に関する評価はほとんど行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、炭素析出に対する耐性が確認されている Ni-Cu 合金や炭化水素の水蒸気改質触媒効果の高い Ni-Fe 合金電極触媒、Ni-CeO₂ コンポジット電極触媒に対してモデルタールを供給した時の炭素析出耐性や電極触媒の合金化・コンポジット化が発電性能に及ぼす影響を評価し、バイオマスガス化・燃料電池発電システム用の電極触媒として最適なものを提案することを目的とした。

3. 研究の方法

3. (1) 電極触媒の調整

本研究で使用した Ni-Cu 合金粉末、Ni-Fe 合金粉末、Ni-CeO₂ 複合粉末は全てグリシン硝酸塩燃焼法により作成した。作成した試料は 600°C で 5 時間、100% H₂ により還元を行った。還元処理後の電極触媒の XRD パターンを Figs.1-3 に示す。

Ni-Cu 合金に関しては Vegard 則に則り、

成分の割合の変化に比例してピークシフトが生じており、格子間隔が変化していることがわかる。以上のことから、完全固溶体を形成していることがわかった。Ni-Fe 合金粉末の場合も Vegard 則に従う傾向がみられたが、Ni_{0.5}Fe_{0.5} の場合のみ、Vegard 則からやや外れる傾向を示した。一方、Ni-CeO₂ 複合粒子に関しては Ni 及び CeO₂ のピークが検出され、それ以外のピークは観察されなかった。また、ピーク強度は Ni:Ce 比にほぼ比例することがわかった。このことから、Ni-CeO₂ 複合粒子に関しては、固溶体を形成しておらず、複合物として存在していることがわかった。

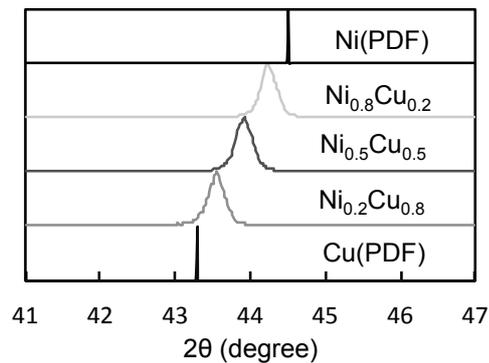


Fig.1 XRD patterns of the Ni-Cu alloys

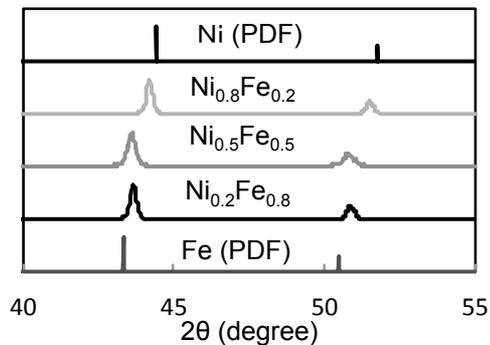


Fig.2 XRD patterns of the Ni-Fe alloys

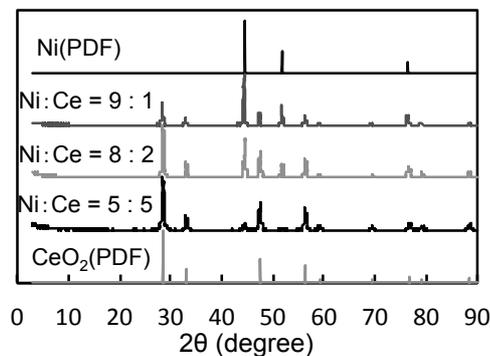


Fig.3 XRD patterns of the Ni-CeO₂ composites

3. (2) 実験方法

3. (2). ① 炭素析出量の定量評価

炭素析出量に及ぼす各種合金種の影響や組成比の影響を明らかにするため、電極触媒材料を燃料電池の作動条件下において模擬タール・トルエンの暴露実験を行った。暴露実験に使用した試料は、Ni-Cu 合金の場合は電解質ディスク上に実燃料電池同様に ScSZ 粉と共に焼結させ半電池を作成し、それを試料として供した。Ni-Fe 合金と Ni-CeO₂ コンポジットの場合は粉末成形金型とプレス機により作成した φ10 mm, t:1~2 mm のタブレットを使用した。実験装置を Fig.4 に示す。また、実験条件を Table 1 に示す。

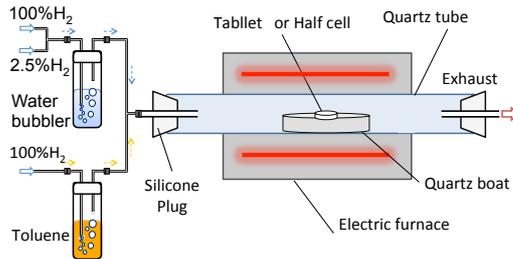


Fig.4 Experimental setup for the quantitative analysis of carbon deposition

Table 1 Experimental condition for the quantitative analysis of carbon deposition

	Temp.	Toluene Content	S/C	Exposed Time
Ni-Cu	1173 K	2600 ppm	1.0	10 h
Ni-Fe & Ni-CeO ₂	1173 K	4750 ppm	2.1	1 h

模擬タールとしてトルエンを使用した。トルエンの供給は水素バブラーを用いて飽和蒸気圧分だけ供給するようにし、供給量はバブラー部の温度を調節することにより行った。飽和蒸気圧はアントワン式を用いて算出した。

3. (2). ② 発電性能の評価

発電性能の評価は Fig.5 に示すような対向流 2 重管式装置を用いた。

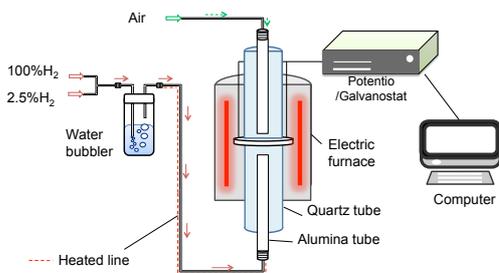


Fig.5 Experimental setup for the power generation experiments

発電用の燃料電池は単電池を用いた。電解質支持型単セルの電解質は φ20 mm t:200 μm の Hionic™ electrolyte ScSZ disk を用いた。燃料極は ScSZ 粉末と作成した電極触媒を重量比で 1:1 となるように混合して作成した。空気極は LSM を用いた。作成した燃料極は Ni-Cu 合金触媒については 1373 K-1473 K で焼成して作成した。それ以外の電極触媒を用いたものは 1573 K で焼成して作成した。発電実験用の燃料は加湿水素を用いた。

4. 研究成果

4. (1) Ni-Cu 合金の場合

4. (1). ① 炭素析出に及ぼす組成の影響

Ni-Cu 合金の組成比が模擬タール・トルエンからの炭素析出に及ぼす影響を SEM 観察により評価した結果を Fig.6 に示す。一酸化炭素を炭素源とした場合の既往研究では、合金中の銅の割合の増加にとともに、炭素析出量は低減し、合金中の銅モル濃度が 20% 以上で炭素析出がなくなることを報告している。しかし、炭素源としてトルエンを用いた本実験では、合金中銅のモル濃度が 50% でも炭素析出がみられた。また、目視観察では、ニッケル 100% の条件よりも銅を添加した結果の方がより多くの炭素析出が観察された。一方、銅含有量が 80 mol% のものは炭素の析出がみられなかった。

以上のことから、Ni-Cu 合金に炭素析出を抑制する効果はあるものの、その効果は炭素源の違いにより影響を受けることがわかった。

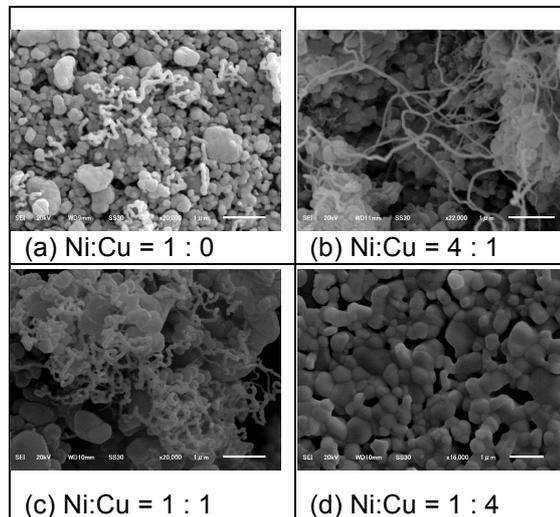


Fig.6 The anodes after the experiments observed by SEM

炭素析出量を定量的に評価するために、SEM-EDS を用いて、電極表面の元素マッピングを行い、その炭素強度により炭素析出量を定量的に評価した。結果を Fig.7 に示す。炭素源に一酸化炭素を用いた既往研究では銅含有率の増加とともに単調減少する傾向がみられたが、炭素源がトルエンの場合は極大値をもつ傾向を示した。これは、ニッケル

は水蒸気改質触媒効果があり、銅は同反応に対しては不活性であることと関係があるものと考えられる。つまり、銅含有量の増加は絶対的に電極中の Ni 含有量の減少を意味しており、水蒸気改質触媒の活性点が減少することを意味している。

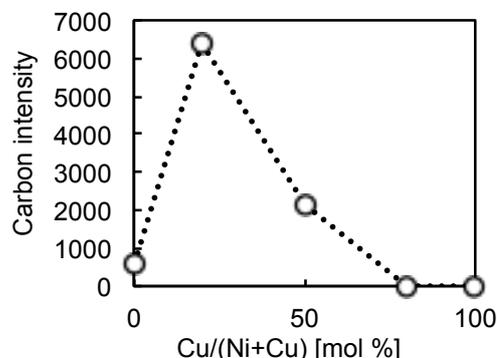


Fig.7 Quantitative evaluation of carbon deposition by SEM-EDS on Ni-Cu half cells

よって、この領域では銅の合金化による炭素析出抑制よりも活性点減少に伴う炭素析出効果の方が大きかったことが原因として考えられる。

ニッケルの銅との合金化は炭素析出に効果はあるものの、バイオマスガス化ガス用電極としては 80 mol%以上の組成比である必要があることがわかった。

4. (1). ② Ni-Cu 合金電極触媒を使用する燃料極の焼成温度の検討

Ni-Cu 合金は炭素析出耐性があるものの、一方で銅含有量の増加にともない融点が低下するため、耐熱性に課題が生じる。特に、電極は使用する直前に還元処理を行うため電極焼成の段階では酸化物の状態である。銅は金属銅よりも酸化銅の融点が低いことから電極焼成時の銅の挙動は重要である。検討は電解質ディスクに燃料極のみを焼成した半電池を SEM-EDS の元素マッピングにより定量的に評価した。

検討結果を Table 2 に示す。ニッケルは以下の焼成温度の範囲内で蒸発・消失することはないため、ニッケル含有量は不変として、銅の変化量を組成比で表したものである。

Table 2 Influence of firing temperature on nickel-copper ratio

Firing Temperature, K	Ni : Cu
Before firing	4 : 1
1373	4 : 0.87
1423	4 : 0.56
1473	4 : 0.27

焼成温度が 1373 K であっても、銅が減少する傾向が観察され、焼成温度の高温化とともに銅含有率が減少する傾向がみられた。この

ことから、Ni-Cu 合金電極触媒は、耐熱性が低く、通常の電極作成方法では所定の比率の Ni-Cu 合金電極触媒をもつ電極を作成することができないことがわかった。

4. (1). ③ Ni-Cu 合金電極触媒を使用した燃料電池の発電性能

発電性能は、発電時の電圧の経時変化で評価を行った。なお、本研究では性能に及ぼす空気極の過電圧の影響が無視できない大きさであったため、以下の評価は燃料極と参照極の間の電圧の経時変化を示す。なお、Ni-Cu 合金電極触媒を用いたものは焼成温度により銅の揮発・消失が生じるため、焼成温度を記している。なお、Ni-Cu 比率はいずれも 4 : 1 である。結果を Fig.8 に示す。なお、参考までに Ni のみを電極触媒として使用した時の電圧も記している。電流密度は 0.5 A/cm² で一定とした。

Ni-Cu 合金を電極触媒に使用し、1473 K で焼成を行い作成した電極の発電性能は Ni のみを電極触媒と使用した場合と比べ、性能は低下したものの、さほど大きな低下ではないことがわかった。一方、銅の消失を防ぐために低温焼成した電極触媒の電池は電圧が安定せず、緩やかに過電圧が増加する傾向を示すことがわかった。初期性能が低い一番の要因は、燃料極の電解質材料(ScSZ)の焼結が不十分のため、単位電極面積あたりのイオン導電率が低いのではないかと考えられる。

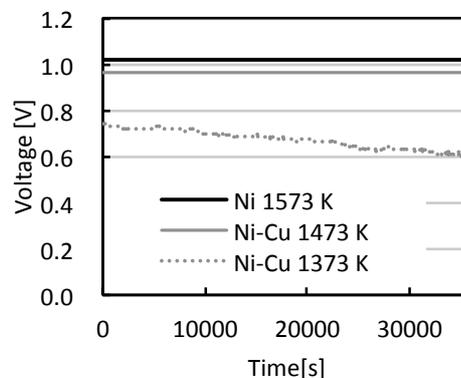


Fig.8 Time course of voltage between anode and reference in the case of Ni-Cu alloy electrode catalyst

しかし、経時的に性能が低下する理由については明らかにすることはできなかった。

発電性能低下の要因を明らかにする目的で発電実験後の電極を SEM-EDS で測定し、Ni-Cu 合金の組成比の変化を評価した。結果を Table 3 に示す。その結果、10 時間の発電を経ることによって、銅は更に揮発・消失することがわかった。発電温度は 1173 K であり、銅や酸化銅の融点より低い温度であるが、発電中は通電をすることによるジュール発熱の影響もあり、電極表面は 1173 K よりも上昇する。このことが銅成分揮発・消失の一因ではないかと考えられる。

Operating temperature, K	Ni : Cu
1473	4 : 0.017
1373	4 : 0.032

銅成分の消失と発電性能の経時的な低下の相関については今後の検討が必要である。以上のことから、Ni-Cu 合金電極触媒を用いる燃料極は、高温型燃料電池用材料としては適当でないことは明らかとなった。

4. (2) Ni-Fe 合金の場合

4. (2). ① 炭素析出に及ぼす組成の影響

Ni-Fe 合金の組成比が模擬タール・トルエンからの炭素析出に及ぼす影響を Fig.9 に示す。所定の組成比の Ni-Fe ペレットをトルエン暴露実験後に SEM-EDS により元素マッピングを行い、その炭素強度の大きさと定量的に評価した。

Fe 含有量の増加とともに炭素析出量が減少し、Fe 含有量が 50%以上となると炭素析出がバックグラウンド以下となることがわかった。Ni-Fe 合金自体に関する炭素析出耐性は報告されていないものの、Ni-Fe 合金は Ni 単体に比べ高い水蒸気改質触媒効果があることが報告されており、水蒸気改質反応の促進により炭素析出が抑制されたものと考えられる。

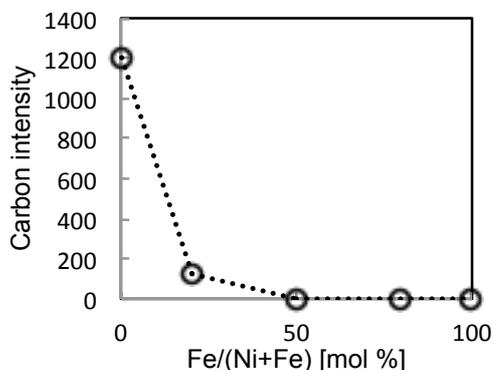


Fig.9 Quantitative evaluation of carbon deposition by SEM-EDS on Ni-Fe pellets

助触媒としての鉄の効果であるが、鉄を合金化することによる、Ni 粒子のシンタリングの抑制効果と鉄の水蒸気による酸化と炭化水素による還元によるレドックス反応により炭素や炭化水素が酸化させるメカニズムが提案されている。

以上の結果より、鉄含有量が 50%以上の電極ではバイオマスガス化ガス用燃料電池の電極触媒として使用できる可能性が示された。

4. (2). ② Ni-Fe 合金電極触媒を使用した燃料電池の発電性能

Ni-Fe 合金電極触媒を用いて作成した電池の発電性能を i-V 曲線で評価をした。結果を Fig.10 に示す。

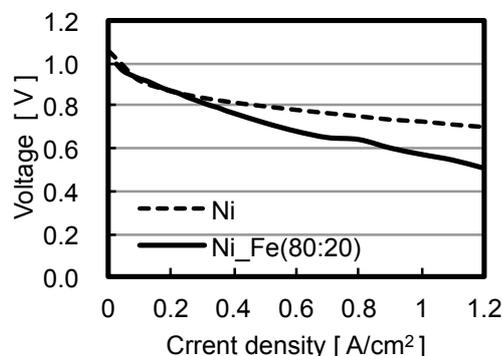


Fig.10 i-V curves of the cells with a Ni-Fe electrode catalyst in the anodes

Ni-Fe 合金の組成比は 4 : 1 のものの結果を示す。なお、Ni-Fe 合金の場合、元素の揮発・消失について考慮する必要がないため、電極焼成温度は 1573 K で一定とした。

図に示したように発電性能は低電流密度側で Ni のみを電極触媒として使用した際と同等の性能であるものの、電流値の増加に伴い、徐々に過電圧が増加する傾向があることがわかった。これは、Ni-Fe 合金の電気抵抗の影響によるものと考えられる。一般に金属の電気抵抗は純金属の場合に最も高く、合金化することにより抵抗値が上がり、組成比 1 : 1 の時に電気抵抗率が極大をとる。電流密度の増加とともに、電極表面の温度は増加することから上記の結果は電気抵抗率による影響と考えられる。なお、インピーダンス測定も行ったが、明確な違いは観察されなかった。

4. (3) Ni-CeO₂ コンポジットの場合

4. (3). ① 炭素析出に及ぼす組成の影響

Ni-CeO₂ コンポジットの組成比が模擬タール・トルエンからの炭素析出に及ぼす影響を Fig.11 に示す。評価手法は Ni-Fe 合金と同一の手法を採用した。セリア(CeO₂)は高温還元雰囲気中で導電性を持つものの、純金属ほどの導電性は有しない。そこで、Ni:Ce 比は最大でも 1 : 1 となるようにした。

Ce 含有量の増加とともに炭素析出量が減少し、Fe 含有量が 10%以上となると炭素析出がバックグラウンド以下となることがわかった。

CeO₂は還元雰囲気下でCe₂O₃や酸素不足型の不定比酸化物となるが、雰囲気中の水蒸気と反応し酸化物へと戻る。このレドックスサイクルが進行することにより、析出した炭素や析出する炭素の前駆体が酸化し、一酸化炭素や二酸化炭素として放出するために炭素析出がなかったものと考えられる。

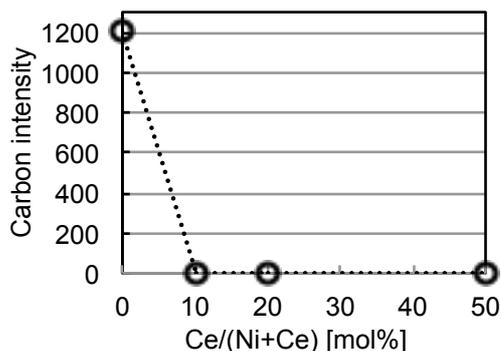


Fig.11 Quantitative evaluation of carbon deposition by SEM-EDS on Ni-CeO₂ pellets

4. (3). ② Ni-CeO₂ コンポジット電極触媒を使用した燃料電池の発電性能

Ni-CeO₂ コンポジットの組成比が発電性能に及ぼす影響を Fig.12 に示す。

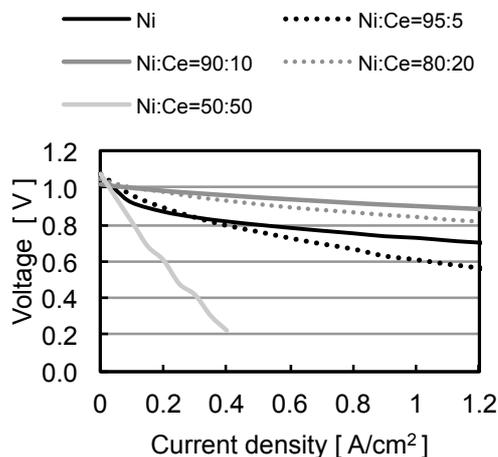


Fig.12 i-V curves of the cells with a Ni-CeO₂ electrode catalyst in the anodes

発電性能は興味深い結果が得られた。通常、Ni 電極触媒に対して何かの物質、特に半導体を添加した場合、電気抵抗率が増加し発電性能が低下することが通例ではあるが、CeO₂ を添加した場合、添加量が 10 mol%及び 20 mol%の場合で Ni 単体を電極触媒とした場合と比べ発電性能が向上することがわかった。この機構に関しては不明の点が多く、現在追求を継続中である。

本研究の主目的であるバイオマスガス化ガスを燃料とする燃料電池の電極触媒はタール耐性のみならず発電性能の観点からも Ce モル比が 10 mol%の Ni-CeO₂ コンポジット電極触媒が有望な材料であることを明らかにすることができた。

<引用文献>

- 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, Vol.36, Issue.9, (2011), pp.5581-5588.
- ② Steaven Mcintosh, Raymond J. Gorte “Direct hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells” Chem. Rev. 2004, 104, 4845-4865.
- ③ Yoshitaka Nishiyama, “浸炭性ガスにおける金属材料のメタルダスティング” Zairyo-to-Kankyo, 56, 84-90 (2007)
- ④ Young-Wan Ju, et.al. Reoxidation behavior of Ni-Fe bimetallic anode substrate in solid oxide fuel cells using a thin LaGaO₃ based film electrolyte :Journal of Power Sources 2011, 196, 15, 6062-6069

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, Yuki NAGAI, Kunio YOSHIKAWA, Taijin MIN, A tolerance criterion for tar concentration in a model wood gas for a nickel/scandia-stabilized zirconia cermet anode in a solid oxide fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 17245-17252. 査読有 doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.165

[学会発表] (計 2 件)

- ① Kiyoto HARA, Ryohei MIZUNO, Shuzo Yukawa, Yoshihiko NINOMIYA, Tomoaki NAMIOKA, Tar-tolerant anode materials for a Biomass-IGFC power generation system, The 22th European Biomass Conference and Exhibition (June 23, 2014) Hamburg, Germany
- ② Tomoaki NAMIOKA, Shuzo YUKAWA, Ryohei MIZUNO, Ni-ScSZ anode deterioration by tar in biomass gasified gas and trial production of an anode resistant to tar, The 21th European Biomass Conference and Exhibition (June 5, 2013) Copenhagen, Denmark

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波岡知昭 (NAMIOKA, Tomoaki)
 中部大学・工学部・准教授
 研究者番号：90376955