# 廃棄物処理等科学研究費補助金 研究報告書概要版

#### 研究課題名·研究番号

消化ガス再生利用を可能にする新規燃料電池電極材料の開発(K1839)

## 国庫補助金精算所要額(円)

17,339,000

## 研究期間

2006年4月1日-2007年3月31日

#### 研究年度

2006年

## 代表研究者名

佐々木 一成 (九州大学)

## 共同研究者名

白鳥 祐介 (九州大学)

#### 研究目的

下水処理場などで発生する消化ガスなどを、リサイクルエネルギー資源として高効率に 利用し発電を可能にするための基盤技術となる燃料電池リアクターの高性能電極材料を創 製することを目的とする。

具体的には、消化ガスの種類や処理環境によって大きく変わる燃料物質の種類や組成、 改質に必要な添加物の量、燃料電池作動温度、ガス流量、燃料利用率、外部改質の有無な ど、燃料電池の電気化学特性や発電特性を決める主要なパラメーターを系統的に変えて、 最も高効率にこのリサイクルエネルギー資源の利用を可能とする新規電極材料を開発する。

## 研究方法

消化ガスは主にメタンと二酸化炭素、水蒸気などから構成され、硫化水素などの燃料不純物成分も含んでいる。そのために、これらの燃料種を直接または触媒改質器・脱硫器を介して供給した場合の発電特性を系統的に調べ、特に高濃度の CO<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>O が共存している条件下で CH<sub>4</sub> の改質反応を進行させるとともに高い電極活性・発電特性を有する(既存の Ni サーメットを超える)新しい電極材料が、消化ガス再生利用燃料電池発電の実現には不可欠である。昨年度は 3 年間のプロジェクトの 2 年度目として下記の研究を推進した。ま

ず、既存の電極材料(Ni-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)サーメット)を超える電極性能を示す新規電極材料の 開発を目的とし、金属イオン溶液を用いたウエットプロセスで、原子レベルでの混合物質 である Ni 酸化物との固溶体を調製した。次に、燃料電池作動雰囲気下で還元処理すること によって、ナノレベルの粒子径を有するナノ構造制御複合材料を調製し、電解放出形電子 顕微鏡(FESEM)(本事業で購入・使用)などを用いて微細構造を詳細に観察した。得られ た新規電極材料について、消化ガスの種類で変わる CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 不純物ガスの組成比と 作動温度に関して電気化学特性を測定評価した。

## 結果と考察

本研究では、高性能電極材料の開発を目指し、NiO をイットリア安定化ジルコニア (YSZ: 8 mol%  $Y_2O_3$ -Zr $O_2$ )の3倍のイオン導電率を持つスカンジア安定化ジルコニア (ScSZ: 10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 mol% CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>)粉末と混合して NiO-ScSZ アノード (燃料極)を作製した。 さらに、Ni の触媒能の向上を目的とし、金属硝酸塩溶液を用いたウエットプロセスで、固溶体 Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O を調製し、燃料電池作動雰囲気下で還元処理することによって、ナノレベルの粒子径を有する電極触媒を調製した。



Fig. 1: Microstructure of cermet anodes NiO-ScSZ (a),  $Ni_{0.95}Mg_{0.05}O$ -ScSZ (b) and  $Ni_{0.9}Mg_{0.1}O$ -ScSZ (c). These anodes screen-printed on the ScSZ plate were sintered at 1300 °C for 3 h, then reduced in pure H<sub>2</sub> flow at 900 °C for 2 h.

Fig. 1 は、ScSZ 電解質板上に 1300 °C で焼成後、900 °C において 2 時間還元処理した NiO-ScSZ、Ni<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O-ScSZ および Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ の FESEM 像である。NiO-ScSZ を還 元すると((a))、粒径が 1 µm 程度で、滑らかな表面を持った Ni が析出する。写真から明らか なように、MgO を 5 mol%添加すると微細な Ni 粒子の析出が見られ((b))、10 mol%添加する とさらにその数が増加した((c))。Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ の場合、50 nm 程度の Ni 微粒子が均一に 析出していたが、これは、Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 固溶体中の Ni<sup>2+</sup>の還元特性が、NiO 中のそれと著しく 異なることによるものである[1]。ScSZ 相を除く Ni ベース触媒の比表面積は、MgO の添加 量と共に増大し、NiO の 0.1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>に対して Ni<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O および Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O の比表面積は 1.6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>および 3.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であった。以上のように、固溶体 Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O を適用したナノ構造 制御電極材料 Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O-ScSZ は、改質活性の点でも電気化学的性能の点でも従来型の電極 材料 NiO-ScSZ に比べて高い性能を示すと考えられる。



Fig. 2: Time dependence of anode potentials (against RE in air) and anodic overvoltages in supplying humidified digester gas (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=12:8:5) (a) and dry digester gases with different CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratios (b-d) under constant current density of 200 mA cm<sup>-2</sup> at 900 °C.

Fig. 2 に、加湿した模擬消化ガス(CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=12:8:5)(Fig. 2-(a))および無加湿の模擬 消化ガス(Figs. 2-(b-d))供給時の 900 °C、200 mA cm<sup>-2</sup>におけるアノードポテンシャル(アノ ードー参照極間の電位差)およびアノード過電圧の経時変化を示す。各図中には、水素供 給時に NiO-ScSZ が示すアノードポテンシャルも黒線で示してある。アノードポテンシャル の値(カソード(空気極)側の分極を無視したセル電圧に相当)は模擬消化ガスの組成に 大きく依存し、Fig. 2-(a)および(d)に見られるように H<sub>2</sub>O あるいは CO<sub>2</sub>の割合が高くなると 開回路電圧の低下に起因して電池電圧が低下した。CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=3:2 あるいは 1:1の模擬消化ガ ス供給時には、水素供給時に近い高い電圧を安定して得ることができ、CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1 の場合 に最も高い出力を示した。ところで、消化ガス供給時の電圧は、すべての燃料組成におい て Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ を用いた場合に NiO-ScSZ を用いた場合よりも高くなった。これは Fig. 1-(a)および(c)に見られる微細構造の差によるものであり、ナノ構造を制御した固溶体由来 の電極触媒をサーメットアノードに適用することにより、メタンの水蒸気改質および二酸 化炭素改質が促進され、NiO を用いた場合に比べて開回路電圧が上昇し、アノード過電圧が 低下したことに起因している。

SOFC 内に供給された消化ガス中の CH<sub>4</sub>は、アノード(燃料極)の Ni 触媒上で H<sub>2</sub>および CO に改質される。したがってメタンの消費速度が高いほど、電極反応に直接寄与する H<sub>2</sub>や CO の生成速度が高くなり、消化ガス利用 SOFC の高性能化につながる。本研究では、

様々な消化ガス組成で SOFC の定電流試験 (200 mA cm<sup>-2</sup>)を 50 時間行い、50 時間後の燃料 極側排気ガスの組成を、ガスクロマトグラフを用いて分析した。Table 1 は、2 種類のアノー ドに対して 200 mA cm<sup>-2</sup> (closed) および開回路 (open)の条件下で、ガス分析の結果から消 化ガス中に含まれるメタンの消費速度を測定した結果である。発電時 (closed) にメタンの 消費速度が開回路時 (open)に比べて上昇するのは、発電中にカソード側から電解質を介し てアノード側に輸送されてくる酸素によってメタンが消費されることを表している。メタ ンの消費速度は消化ガスの組成により変化し、加湿した場合 (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=12:8:5) および CO<sub>2</sub> リッチの場合 (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 2:3) にメタン消費速度が低下し、メタンと二酸化炭素を等量 供給した場合 (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1) に最もメタン消費速度が高くなった。CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=3:2 の場合に は、特に発電時に CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1 の場合に匹敵する高いメタン消費速度を示した。

Table 2 に各消化ガス供給時の開回路電圧(OCV)の値を示す。Table 1 に示したように、Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ を用いることで NiO-ScSZ 適用時に比べてメタンの消費速度を高くすることができたが、これは MgO の添加により Ni 触媒の改質活性が向上して H<sub>2</sub>および CO の生成が促進されたことに起因しており、Table 2 に示した 10 mol%の MgO の添加による開回路電圧の増加は、電極触媒の微細構造の変化により改質活性が向上し、電極反応に寄与するH<sub>2</sub>および CO の濃度が高くなったことを裏付けている。

Composition of simulated	Methane consumption rate* / $\mu$ mol s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>			
digester gas –	NiO-ScSZ		Ni <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O-ScSZ	
	Open	Closed	Open	Closed
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 12:8:5	4.6	-	5.2	5.4
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 3:2	5.9	6.5	5.9	7.2
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1	6.6	6.8	7.3	7.6
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 2:3	3.9	3.9	5.3	5.3

Table 1: Methane consumption rate at 900 °C for digester gas-fueled SOFC using different types of anode material under open and closed circuit (200 mA cm<sup>-2</sup>) conditions.

\*measured by automatic gas chromatograph GC-20B (Shimazu, Japan) after 50 h cell operation.

Table 2: Open circuit voltage (OCV) measured at 900 °C for digester gas-fueled SOFC using different types of anode material.

Composition of simulated	Open circuit voltage / mV		
digester gas	NiO-ScSZ	Ni <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O-ScSZ	
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 12:8:5	940	983	
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 3:2	1073	1095	
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1	1048	1065	
$CH_4:CO_2 = 2:3$	968	968	



Fig. 3: Time dependence of cell voltage normalized with  $V_0$  (voltage before H<sub>2</sub>S poisoning) during 1 or 5 ppm H<sub>2</sub>S poisoning under constant current density of 200 mA cm<sup>-2</sup> measured at 900 (a) and 1000 °C (b). Dry digester gas consisted of 60 % CH<sub>4</sub> and 40 % CO<sub>2</sub> was fed as a fuel.



Fig. 4: Time dependence of anodic overvoltage normalized with  $\eta_0$  (anodic overvoltage before H<sub>2</sub>S poisoning) (a) and anode-side IR drop normalized with  $IR_0$  (anode-side IR drop before H<sub>2</sub>S poisoning) (b) during poisoning test under constant current density of 200 mA cm<sup>-2</sup> measured at 900 °C. Dry digester gas consisted of 60 % CH<sub>4</sub> and 40 % CO<sub>2</sub> was fed as a fuel.

消化ガス中には不純物として硫化水素  $H_2S$  が含まれている。 $H_2S$  は燃料極を被毒し、SOFC の性能を著しく低下させることが知られている[2]。Fig. 3 に、900 °C および 1000 °C において無加湿の模擬消化ガス (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 3:2)を供給し、200 mA cm<sup>-2</sup>の定電流下でセル電圧を 測定中、1 ppm あるいは 5 ppm の硫化水素を燃料に混合した時のセル電圧の変化を示す。ただし、縦軸は被毒試験中のセル電圧 V を被毒直前の電圧  $V_0$ で除した値で、横軸は被毒開始からの時間である。

900 ℃ の場合(Fig. 3-(a))、被毒開始後、5 ppm では 10~20 分、1 ppm では 30~40 分で 電圧が急降下した。Fig. 4 にカレントインターラプト法により測定した 900 ℃ におけるアノ ード過電圧(Fig. 4-(a))およびアノード側の IR 損(Fig. 4-(b))を示す。Fig. 4-(b)のように、被毒 開始後 IR 損つまりアノード側の電気抵抗は変化しなかったのに対して、Fig. 4-(a)のように アノード過電圧が急激に増大するために発電が不能になることが明らかになった。この結 果は、900 ℃ で消化ガスを供給して SOFC を運転する場合、1 ppm の硫化水素の混入も致命 的であることを示しているが、Fig. 3-(a)の結果は、10 mol%の MgO の添加により発電不能 となるまでの時間が長くなり、耐被毒性が向上することを示している。



Fig. 5: Time dependence of anodic overvoltage normalized with  $\eta_0$  (anodic overvoltage before H<sub>2</sub>S poisoning) (a) and anode-side IR drop normalized with  $IR_0$  (anode-side IR drop before H<sub>2</sub>S poisoning) (b) during poisoning test under constant current density of 200 mA cm<sup>-2</sup> measured at 1000 °C. Dry digester gas consisted of 60 % CH<sub>4</sub> and 40 % CO<sub>2</sub> was fed as a fuel.

作動温度が 1000 ℃ になると、Fig. 3-(b)のように 1 ppm の H<sub>2</sub>S 混入時にも 24 時間の発電 が可能となった。このことは、消化ガスを供給して SOFC を運転する場合、不純物ガスの 影響を軽減するためには高温で運転する必要があることを示している。また、 Ni0.9Mg0.1O-ScSZを適用することで耐被毒性が向上し、より安定した発電が可能になること が明らかとなった。Fig. 3-(b)に見られるように、被毒の影響は初期電圧降下と2段目の電圧 降下に分けられる。被毒を停止するとほぼ完全に回復する初期電圧降下は、Fig. 5-(a)に示し たようにアノード過電圧の増大に起因しているが、NiO-ScSZ の場合は被毒開始後アノード 過電圧の値が約 3.5 倍増加したのに対して、Ni0.9Mg0.1O-ScSZ の場合は約 2.5 倍に抑えられ ていた。一方、Fig. 3-(b)の2段目の電圧降下はFig. 5-(b)に示したように IR 損の増大を伴っ ており、NiO-ScSZ を用いた場合には、IR 損の値が被毒開始から 24 時間後に被毒直前の約 18 倍に増大したが、Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ を用いることで IR 損の増大を約 5 倍程度に抑制する ことができた。MgO の添加による耐被毒性の向上は、初期電圧降下に関しては触媒表面積 の増加に起因していると考えられ、仮に硫化水素が触媒表面に吸着する際の被覆率が一定 であるならば、被毒後も Ni<sub>0</sub>9Mg0.1O-ScSZ は NiO-ScSZ に比べてより多くの活性サイトを有 することになる。一方、2段目の電圧降下を引き起こす被毒に対する耐被毒性の向上に関し ては不明な点が多く、今後詳細な検討が必要である。以上のように、MgO を添加すること により、Ni 触媒のナノ構造を制御でき、消化ガス供給時の電池性能および耐被毒性を向上 させることができた。

## 結論

平成18年度は、消化ガス供給時に既存の電極材料NiO-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)サーメットアノードを 超える高い性能を有する新規燃料極材料の開発に取り組んだ。

金属イオン溶液を用いたウエットプロセスで固溶体 Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O (x = 0.05, 0.1)を調製し、燃料電池作動雰囲気下で還元処理することによって、ナノレベルの粒子径を有するナノ構造 制御 Ni 触媒を調製することができた。

Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O とスカンジア安定化ジルコニア(ScSZ: 10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 mol% CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>)を 混合し、Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ アノードとして SOFC の燃料極に適用し、様々な組成の模擬消化 ガスを供給して発電試験を行った。従来型の燃料極 NiO-ScSZ を適用した SOFC の発電特性 も測定し、本研究で開発した新規燃料極材料との性能の比較を行った。

消化ガス供給時の 900 ℃ における SOFC の発電特性は、供給した消化ガスの組成により 変化した。加湿消化ガス(CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=12:8:5) および CO<sub>2</sub> リッチの無加湿消化ガス

(CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=2:3)を供給した場合には、メタン消費速度、開回路電圧共に低下し、定電流印 加時の出力も低下した。CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1の場合にメタンの消費速度が最も高くなり、本報告 における4種の消化ガス組成の中では最も高い出力を示した。CH<sub>4</sub>リッチの無加湿消化ガス

(CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 3:2)の場合には、メタンの消費速度は若干低下するものの、最も高い開回路電 圧を示すため、CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1の場合に匹敵する高い出力を示した。

消化ガス供給時の900℃における SOFC の発電特性は、使用するアノード材料によって も変化した。高分解能電子顕微鏡を用いた微細構造観察により、固溶体 Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O を適用 した Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ アノードは、燃料電池作動雰囲気下で 50 nm 程度の微細な Ni 粒子を 有していることが明らかとなり、改質活性の点でも電気化学的性能の点でも従来型の電極 材料 NiO-ScSZ に比べて有利な構造であることが分かった。実際に、Ni 触媒への 10 mol%の MgO の添加により、燃料極上での内部改質が促進され、メタンの消費速度および開回路電 圧が上昇し、アノード過電圧が低下することが消化ガス発電試験により明らかになった。 結局、CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1 の消化ガスを Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ 燃料極に供給することにより、900℃に おいて水素供給時に匹敵する高い性能を達成することができた。

消化ガス供給時の SOFC の発電特性は、燃料不純物の影響を強く受け、900 ℃ において 消化ガスを供給して SOFC を運転する際には、1 ppm の H<sub>2</sub>S の混入も致命的であることが明 らかとなった。これは、アノード過電圧の急激な増大によるものである。しかしながら、 作動温度を 1000 ℃ に上げることにより 1 ppm の H<sub>2</sub>S にも耐えうるセルの作製が可能である ことを示し、さらに NiO-ScSZ よりも耐被毒性に優れた Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ を適用することに よって安定性が増すことが明らかとなった。

## 参考文献

- [1] Y. Shiratori, Y. Teraoka, K. Sasaki, Solid State Ionics 177 (2006) 1371.
- [2] K. Sasaki, K. Susuki, A. Iyoshi, M. Uchimura, N. Imamura, H. Kusaba, Y. Teraoka, H. Fuchino, K. Tsujimoto, Y. Uchida, N. Jingo, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A2023.

Development of novel anode materials for solid oxide fuel cells running on digester gas

# Kazunari Sasaki<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering Science, Kyushu University, Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395, Japan

<sup>b</sup>Hydrogen Technology Research Center, Kyushu University, Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395, Japan

## Yusuke Shiratori

Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering Science, Kyushu University, Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395, Japan

A wide variety of hydrocarbon fuels can be fed directly into solid oxide fuel cells (SOFCs) operated at high temperature of 800-1000  $^{\circ}$ C. Actual fuels such as natural gas, town gas and digester gas are reformed on anode material and converted to hydrogen and carbon monoxide which participate in electrochemical reaction resulting in electricity. Digester gas, mainly consists of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with the traces of impurities such as H<sub>2</sub>S, is obtained from wastewater metabolized by bacteria under anaerobic conditions. The effective production of electrical energy from chemical energy of digester gas through SOFC system is quite attractive in development of an environmental-friendly energy conversion system.

To realize SOFC running on digester gas, novel anode material, which exhibits higher reforming activity and tolerance to H<sub>2</sub>S poisoning than those of conventional NiO-ScSZ (scandia stabilized zirconia) anode, must be developed. We prepared Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O solid solution by means of wet process using Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O as starting materials. Small particles of Ni with 50 nm in size can be formed by the reduction of the solid solution, whereas Ni particles formed from NiO easily agglomerated resulting in smaller catalyst area in the cermet anodes. Therefore, we adopted the solid solution as a promising catalyst for internal reforming SOFC and mixed with ScSZ resulting in novel anode material Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O-ScSZ. Using the Ni<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O-ScSZ anode, excellent performance of digester gas-fueled SOFC was achieved for both humidified and dry digester gas operations.