

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3-2003 バイオガスを燃料とする自律分散型高効率電源の実現に向けた固体  
酸化物燃料電池の開発  
(JPMEERF20203003)

令和2年度～令和4年度

Development of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) for the Realization of Biogas-Fueled Autonomous  
Decentralized Power Supply with High Efficiency

〈研究代表機関〉

国立大学法人 岡山大学

〈研究分担機関〉

岡山県農林水産総合センター畜産研究所

国立大学法人 熊本大学

〈研究協力機関〉

なし

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて  
使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なる  
サブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和5年5月

## 目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 バイオガス対応高性能アノードの開発と発電性能評価 （国立大学法人岡山大学）	16
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 アノード反応促進高性能カソードの開発 （国立大学法人熊本大学）	32
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	42

IV. 英文  
Abstract

• • • • • 45

## I. 成果の概要

課題名 3-2003 バイオガスを燃料とする自律分散型高効率電源の実現に向けた固体酸化物燃料電池の開発

課題代表者名 亀島 欣一 (国立大学法人岡山大学学術研究院環境生命科学学域教授)

重点課題 主：【重点課題⑩】地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発

副：【重点課題⑦】気候変動の緩和策に係る研究・技術開発

行政要請研究テーマ（行政ニーズ） (3-5) 地域循環共生圏の形成に向けたバイオマス廃棄物等を対象とした処理プロセスのより一層の高度化に関する研究

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

### 研究経費

74,857千円（合計額）

（各年度の内訳：令和2年度：30,888千円、令和3年度：23,283千円、令和4年度：20,686千円）

### 研究体制

（サブテーマ1）バイオガス対応高性能アノードの開発と発電性能評価（国立大学法人 岡山大学）

（サブテーマ2）アノード反応促進高性能カソードの開発（国立大学法人 熊本大学）

### 研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード 固体酸化物燃料電池（SOFC）、実バイオガス、磁場配向、配向電極、炭素析出、NiCu合金、中温作動

## 1. はじめに(研究背景等)

バイオマス廃棄物である下水汚泥、生ごみ、家畜糞尿等の嫌気性発酵により得られるバイオガス（主成分； $\text{CH}_4$ と $\text{CO}_2$ ）は、天然ガス（主成分； $\text{CH}_4$ ）の約半分の熱量を有しており、発電に活用することで $\text{CO}_2$ 排出削減に貢献する。バイオガス燃焼発電は、国内では下水処理場を中心に数百か所で稼働している程度で、その発電効率は約30%である。廃棄物からのエネルギー回収などを目指す地域循環共生圏の形成においては、バイオガスの利用率を高めると共に、発電効率を高めることが望まれる。発電効率の高い固体酸化物燃料電池（SOFC）の利用は、エネルギー回収の向上に有効である。

燃焼排熱を利用でき、構成部材の耐久性を考慮した中温域（700～500℃）で作動するバイオガス等の炭化水素ガス燃料用SOFCに関する研究は、燃料からの炭素析出抑制が大きな課題のため、手付かずの状態である。本研究の代表者らは、バイオガス燃焼発電で実績のある岡山県の畜産研究所と共同で、SOFCのバイオガス燃料用構成部材の研究開発を行っている。その結果、改質バイオガスに対応できる新規燃料極（アノード）の開発に成功した。しかしバイオガスを改質せずに燃料として直接利用するた

めの構成部材の開発は今後の課題となっている。バイオガスを直接利用できれば、改質に必要なエネルギーが削減でき、装置を小型化することができる。

## 2. 研究開発目的

本研究は、自律分散型で地域循環共生圏形成に資する高効率電源の実現に向けて、申請者らの SOFC に関する研究成果を基に、バイオガスを直接燃料として利用できる電源の核となる発電効率 50 %の中温作動 SOFC を開発することを目的とする。バイオガス燃焼発電と SOFC を複合化することで、発電効率を 80 %に引き上げることが可能と期待される。更に開発を目指す電源と多様な分散電源や蓄電設備をネットワークで繋ぎ、ICT の活用により、エネルギーの地域間融通や平滑化を行うだけでなく、災害時の電源としての有効活用も達成できる。

## 3. 研究目標

全体目標	<p>下水汚泥、生ごみ、家畜糞尿等のバイオマス廃棄物の嫌気性発酵により得られるバイオガスは貴重なエネルギー源である。本申請研究は、バイオガスを直接燃料として利用できる高効率な自律分散型の複合電源の実現に向けて、作動に中温域の燃焼排熱が利用できる複合電源の核となる高発電効率の SOFC を開発する。アノードとカソードの電極組成、配向、積層構造を制御することで、炭素析出の抑制と発電効率の向上を図る。本研究の3年間の研究期間で、実バイオガスを用いた燃料電池発電において、アノード上への炭素析出を抑制（1%以下）し、発電効率 50%、すなわちバイオガス燃焼発電効率の約 1.7 倍を達成する 500～700℃の中温作動の SOFC を開発する。</p> <p>本研究の研究期間後には、得られた成果を踏まえて実用的な燃料電池セルへ展開し、自律分散型で地域循環共生圏形成に資する高効率電源の実現へのロードマップを策定し、産官学の共同研究を推進して、実用化への目処を付ける。</p>
サブテーマ 1	バイオガス対応高性能アノードの開発と発電性能評価
サブテマリーダー / 所属機関	亀島 欣一 / 国立大学法人 岡山大学
目標	<p>本研究では、申請者らが開発した改質バイオガスに対応できるアノードを用いた際に炭素析出を 1%以下に抑制できた成果を踏まえ、バイオガスを直接燃料とし 500～700℃の中温域で炭素析出が抑制できる新規アノードを開発する。年度毎に以下のような目標を設定し、開発を進める。</p> <p>【令和 2 年度】新規アノードと新規カソードを利用したモデルバイオガスを用いた 24 時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量 1 % 以下。</p> <p>【令和 3 年度】新規アノードと新規カソードを利用した実バイオガスを用いた 24 時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量 1 % 以下。</p> <p>【令和 4 年度】新規アノードと新規配向カソードを利用した実バイオガスを用いた SOFC 発電効率 50%。</p>
サブテーマ 2	アノード反応促進高性能カソードの開発

サブテーマリーダー /所属機関	松田 元秀/国立大学法人 熊本大学
目標	<p>本研究では、申請者らが見出した磁場配向法で作製された配向電極が燃料電池の特性向上に効果的であることを踏まえ、500～700℃の中温域で炭素析出が抑制できる新規カソードを開発する。年度毎に以下の様な目標を設定し、開発を進める。開発したカソードをサブテーマ1に提供する。</p> <p>【令和2年度】反応促進のための最適組成の決定と、その組成物質における磁化容易軸の決定。</p> <p>【令和3年度】配向度80%以上のカソード試料の作製。</p> <p>【令和4年度】カソード単体での電流密度300 mA/cm<sup>2</sup>の時の電圧降下が0.1 V以下となる配向カソードの作製。</p>

#### 4. 研究開発内容

本研究は、バイオガスを燃料として直接利用できる高効率な複合発電の実現に向けて、その核となる中温域で安定に作動する高発電効率のSOFCを開発することを目的としている。目的を達成するために、サブテーマ1でバイオガス対応高性能アノードの開発、サブテーマ2でアノードの性能を促進する高性能カソードの開発を行う。最終目標は、アノード上への炭素析出を抑制し、発電効率50%、すなわちバイオガス燃焼発電効率の約1.7倍を達成する中温作動のSOFCの開発である。研究目的を達成するために、電解質に中温域用として認知されている既存のガドリニウム含有セリア（GDC）を用い、以下のサブテーマにより本研究を推進する。

サブテーマ1：【令和2年度】モデルバイオガス対応アノードの開発 [目標：24時間以上の継続発電でのアノード上への炭素析出量1%以下]

改質バイオガスに関するこれまでの知見を踏まえ、本課題に取り組む。まず、アノードへの金属の添加として、炭素の吸着を抑制する効果があるFeやCu等とNiとの固溶体と電解質とのサーメット（混合物）をアノード、サブテーマ2からの提案で合成する化合物をカソードに用いて、炭素析出状況および発電性能を種々の運転条件下で検討する。検討結果に基づき、アノードに改良を加えて最適条件を決める。次に、アノードの多層化として、電解質とNi-Cu固溶体との混合割合の異なるサーメットを多層化することで、炭素の酸化が促進され、発電性能が向上し、炭素析出抑制に効果があることを見いだしているため、この成果を踏まえ最適条件のNi固溶体と電解質との混合割合の異なるサーメットを多層化したアノードと新規カソードを用い、炭素析出状況および発電性能を種々の運転条件下で検討する。検討結果に基づき、アノードに改良を加え、目標を達成する。あわせて、作製した電極試料の結晶性変化、微構造変化、多孔性変化等をX線回折装置、走査電子顕微鏡、触媒性能評価装置、吸着量・比表面積測定装置等により評価する。さらに、実バイオガスを用いる研究は、脱硫器を付置したバイオガス発酵装置と燃焼発電装置を有する岡山県の畜産研究所で行うため、脱硫後のバイオガスを直接利用できるように、ガス流量調整器やガス組成モニター等を付置した実バイオガス用SOFC発電性能評価システムを構築する。

【令和3年度】実バイオガス対応アノードの開発 [目標：24時間以上の継続発電でのアノード上への炭素析出量1%以下]

モデルバイオガスに対して開発したアノードおよびサブテーマ2で作製するカソードを用いて、実バイオガスに対する炭素析出抑制性能、発電性能を構築された実バイオガス用SOFC発電性能評価システムにより、種々の運転条件下で評価する。評価結果に基づき、アノードに改良を加え、目標を達成する。

【令和4年度】実バイオガス用SOFCの発電効率の向上 [目標：発電効率50%]

実バイオガスに対しての目標を達成したアノードおよびカソードを用いて、実バイオガス用SOFC発電性能評価システムにより、燃料利用率、炭素析出量、発電性能を種々の運転条件下で検討する。更に

改良されたアノードおよびカソードを用いて、最終目標である実バイオガス用 SOFC の発電効率 50 % を達成する。

サブテーマ 2 : 【令和 2 年度】カソード最適組成と磁気配向挙動の検討 [目標: 最適組成の決定と、その組成物質における磁化容易軸の決定]

これまでの知見である磁場配向法で配向電極を用いることで、電極の配向化が特性向上に効果的であることを踏まえ、ベース組成を  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  とし、異元素置換アプローチにより、カソード組成が試料の導電性およびカソード反応過電圧に与える影響を明らかにする。得られた結果およびサブテーマ 1 による評価結果から、カソード性能の観点で最適組成を決める。次に、最適組成における結晶の磁気異方性を明らかにし、磁化容易軸を特定する。

【令和 3 年度】高配向電極プロセッシングの確立 [目標: カソード試料の配向度 80 % 以上]

カソード最適組成を基に、配向カソード形成が可能な磁場印加プロセスを案出し、条件の最適化を図ることで、配向カソードを作製する。得られた電極の配向性を X 線回折法で解析し、配向度が 80 % 以上になるカソード作製法を見いだす。更に作製したカソードのサブテーマ 1 による評価を作製法に反映させる。

【令和 4 年度】高性能配向カソードの創製 [目標: 電流密度  $300 \text{ mA/cm}^2$  の時の電圧降下が  $0.1 \text{ V}$  以下となる配向カソード]

高配向電極プロセッシングの検討結果を踏まえ、高性能配向カソード作製に取り組む。作製した配向カソードの性能を電流遮断法にて評価する。電極性能と電極の配向度の関係およびサブテーマ 1 による評価から、電流密度  $300 \text{ mA/cm}^2$  の時の電圧降下が  $0.1 \text{ V}$  以下の目標を達成できるプロセスを確立し、炭素析出フリーなバイオガス対応アノード反応促進 SOFC 用高性能カソードを創製する。

## 5. 研究成果

### 5-1. 成果の概要

本研究はアノード開発と発電性能を評価するサブテーマ 1 とカソードを開発するサブテーマ 2 が相互に連携しながら 3 年間の研究を遂行した。以下に研究年度ごとに概要を説明する。

【令和 2 年度】アノード材の開発については、改質バイオガスでの実績がある NiCu 合金と電解質である GDC のサーメット（混合物）を中心に研究を展開した。メタン改質で炭素析出抑制効果がある Fe や Co 等についても検討したが、NiCu 合金ほど高い性能は得られなかった。また、合金と電解質の比率を傾斜させた多層アノードも検討したが、炭素析出の抑制効果は低い結果であった。これらの既報との違いは、主にメタンと  $\text{CO}_2$  の混合気体であるバイオガスとメタン単体、あるいは水素と  $\text{CO}$  の混合気体である改質バイオガスの性質、特にアノード表面での反応の挙動が異なることに起因すると推察される。アノード材の調製フローを図-0.1 に示す。焼結体として作製された GDC ペレットに、まずカソード材をスクリーンプリントして焼き付け、さらに調製されたアノードペーストをスクリーンプリントして焼き付けて、燃料電池としての発電が可能

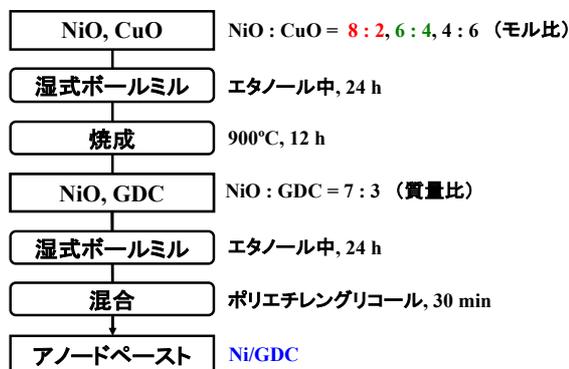


図-0.1 アノードペーストの調製方法

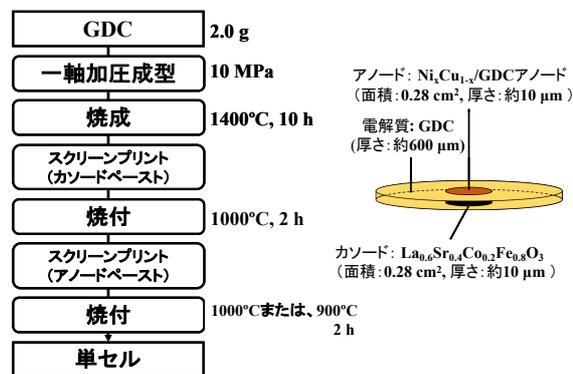


図-0.2 発電用単セルの作製方法

な単セルが得られた。この作製手順を図-0.2に示す。発電性能評価の条件は以下の通りである。

- ・前処理：水素還元処理、700°C、1 h (H<sub>2</sub>、50 mL/min)
- ・作動温度：700°C
- ・供給ガス：アノード モデルバイオガス (CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 2 : 1, 25 °C 加湿) 6 mL/min, カソード 乾燥空気 50 mL/min

実際の評価では、まず水素を燃料に用いてセルの基本性能を確認し、その後モデルバイオガスに切り替えて発電性能を評価した。モデルバイオガスを燃料とした定電流（長時間）測定前の各単セルの出力曲線を図-0.3に示す。出力密度は Ni/GDC > Ni<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>/GDC > Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>/GDC > Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>/GDC の順になった。アノード反応の触媒活性、あるいはメタンの改質触媒活性のどちらも Ni の方が Cu よりも高い活性であることから、このような序列になることは予期された通りである。出力密度に対して組成の加成性が成り立たないのは、Ni-Cu 系が完全固溶型の合金であるためと推察される。これらの単セルについて、電

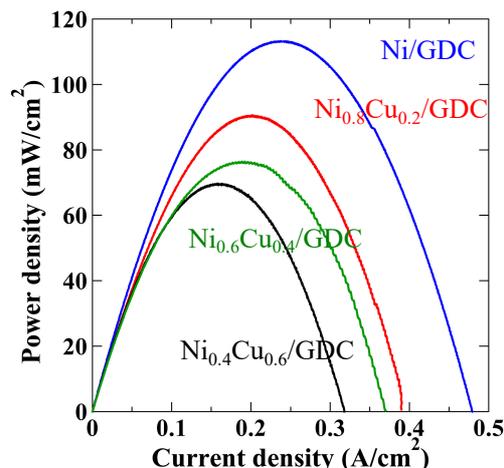


図-0.3 アノードが異なる単セルによる出力曲線

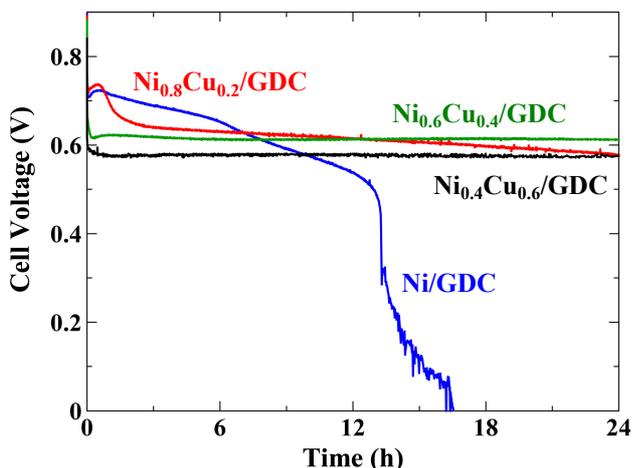


図-0.4 定電流測定における電圧の経時変化。

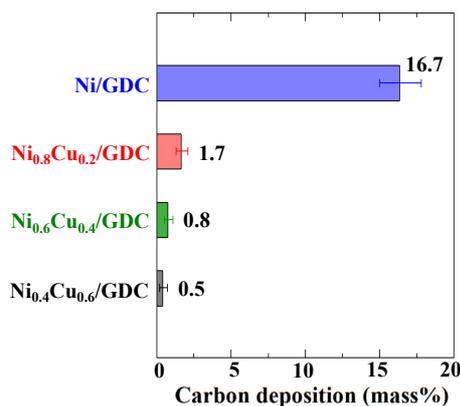


図-0.5 反応後の各アノード表面の炭素析出量

流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> の条件で長時間発電を行った。この時の起電力の経時変化を図-0.4に示す。Cu を含まない Ni/GDC をアノードを用いた場合、発電は 12 時間程度しか継続できなかった。一方、Cu を含むアノードを用いた場合、NiCu の組成によらず 24 時間の連続発電が達成された。24 時間発電後の発電初期に対する出力の保持率は、Ni<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>/GDC、Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>/GDC、Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>/GDC でそれぞれ 80%、95%、97% であった。アノード中の Cu が多いほど安定な発電となることが分かった。反応後の各アノード表面の炭素析出量を図-0.5に示す。Ni/GDC の炭素析出量は 12 時間程度の発電後で 16.7 (14) mass%であったが、Cu を添加したアノードでは改質バイオガスと同様に炭素析出が抑制された。また、Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>/GDC と Ni<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>/GDC については、令和 2 年度のマールストーン（モデルバイオガスを用いて 24 時間連続発電、かつ炭素析出量 1 mass%以下）を達成する結果であった。

カソードの開発については、ベースとなる Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> について、Nd の半分を Pr に、Ni の一部を Co に置換したダブル置換系が高いカソード特性を発言することが期待される。そこで、NdPrNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> を中心組成として、組成の最適化と元素置換組成合成物質の磁場配向挙動を調査した。試料として x=0、0.1、0.2、および 0.3 となる粉末試料を調製した。酸化ネオジム、酸化プラセオジウム、酸化ニッケルおよび酸化コバルトを所定の組成になるように秤量、混合した後、固相反応法により作製した。最終段

階の熱処理温度は  $x=0$  が  $1250^{\circ}\text{C}$ 、Co を導入した試料が  $1400^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ 12 時間行った。図-0.2 と類似の手法で GDC ペレットに、調製されたカソード材をスクリーンプリントして焼き付け、さらにアノードには NiO/GDC をスクリーンプリントして焼き付けて、燃料電池としての発電が可能な単セルが得られた。各単セルについて  $600^{\circ}\text{C}$  における電流電圧特性を評価した結果を図-2.2 に示す。Co を導入することで狙い通りにベースとなる  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  よりも出力が向上し、 $x=0.2$  の試料が最も高い出力を示した。一方、 $x=0.3$  では電解質である GDC との反応が観察された。次に、 $x=0.2$  である

$\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  について磁場配向挙動を検討した。鑄込み成形用懸濁液は分散剤としてポリエチレニミンを含んだエタノールに粉末試料を投入し、超音波ホモジナイザーを用いて超音波攪拌後、30 分間真空脱泡処理を施すことによって調製した。得られた懸濁液から汎用磁石を用いて形成された磁場中での鑄込みで成形体を作製し、 $1250^{\circ}\text{C}$  で熱処理することによって焼結体試料とした。磁場配向させた焼結体と粉末試料の XRD パターンを図-2.3 に示す。鑄込み成形時に磁場を鑄込み方向に沿って印加して作製した場合には  $c$  軸配向組織が形成され  $00l$  ピークが強く観測された。一方、鑄込み方向に対して磁場を垂直に印加した場合には  $ab$  面配向組織が形成され  $hk0$  ピークが強く観測された。以上の結果は、令和 2 年度のマイルストーン（最適組成の決定と、その組成物質における磁化容易軸の決定）を達成する結果であった。

【令和 3 年度】アノード材の開発については、前年度にモデルバイオガスで目標を達成した NiCu 合金と電解質である GDC のサーメット（混合物）を中心にさらに研究を展開した。まず、岡山県畜産研究所で調製している実バイオガスの分析を行った。前年度の分析では空気が含まれており、その原因が生物脱硫のための空気の吹き込みであることが明らかになっていたため、畜産研究所での脱硫処理を鉄系脱硫剤による化学処理に変更した。変更後の実バイオガスを分析したところ、 $\text{CH}_4=62.9 \text{ vol}\%$ 、 $\text{CO}_2=31.2 \text{ vol}\%$ 、 $\text{N}_2=1.15 \text{ vol}\%$ 、および  $\text{O}_2=0.35 \text{ vol}\%$  であった。また、水蒸気量は  $4.40 \text{ vol}\%$  であった。なお、 $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{S}$  は検知管で分析したがそれぞれ検出限界以下であった。また、メチルメルカプタンとトリメチルアミンについても検知管で分析したが、同様に検出限界以下であった。

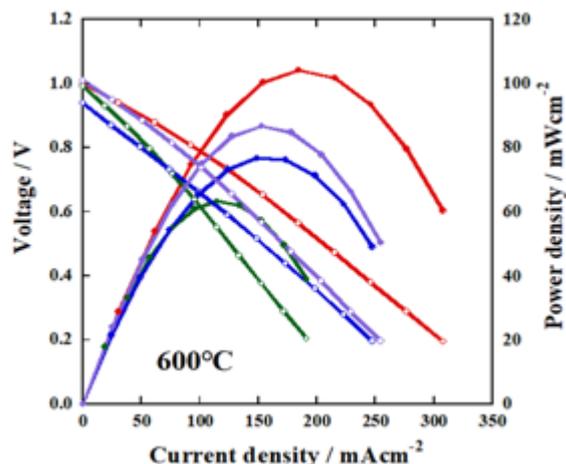


図-2.2 異なるカソード材を備えた単セルの出力特性（緑： $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ 、紫： $\text{NdPrNiO}_4$ 、赤： $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ 、青： $\text{NdPrNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$ ）

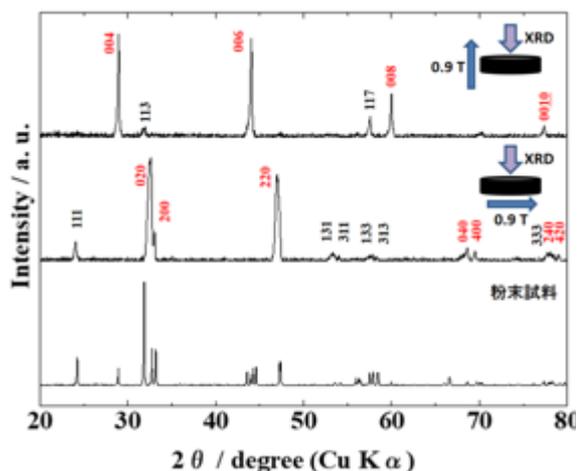


図-2.3 磁場配向プロセスで作製した  $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  焼結体試料の XRD パターン

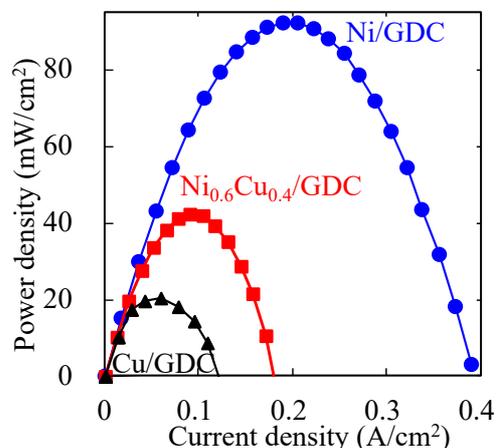


図-0.6 実バイオガスによる各単セルの出力曲線

アノード材として  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  を選択し、前年度と同様に単セルを作製した。比較試料として  $\text{Ni}/\text{GDC}$  と  $\text{Cu}/\text{GDC}$  を用いた単セルを作製した。実バイオガスを燃料とした定電流（長時間）測定前の各単セルの出力曲線を図-0.6に示す。出力密度は  $\text{Ni}/\text{GDC} > \text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC} > \text{Cu}/\text{GDC}$  の順になった。この序列は  $\text{Ni}$  と  $\text{Cu}$  の触媒活性の違いに起因する。活性がほとんど期待されない  $\text{Cu}$  についても僅かながら発電することが分かった。 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  の結果をモデルバイオガスと比較すると、モデルバイオガスでは約  $70 \text{ mW}/\text{cm}^2$  の最高出力であったが、実バイオガスでは  $40 \text{ mW}/\text{cm}^2$  であった。メタン濃度は同程度であるにも関わらず、性能が低下した。次に、モデルバイオガスと同様に定電流測定を行った。なお、出力がモデルバイオガスよりも低かったことを考慮し、電流密度  $33 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の条件で行った。この時の起電力の経時変化を図-0.7に示す。どの試料も極短時間で出力電圧が0となり、発電を継続できなかった。炭素析出のために性能低いと予想される  $\text{Ni}/\text{GDC}$  の方が、発電時間が長い結果となった。発電後の各試料のアノード表面の炭素析出量は、 $\text{Ni}/\text{GDC}$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$ 、 $\text{Cu}/\text{GDC}$  それぞれについて、 $10.3 \text{ mass}\%$ 、 $0.3 \text{ mass}\%$ 、 $0.1 \text{ mass}\%$  であった。

$\text{Ni}/\text{GDC}$  については短時間の発電でも大量の炭素析出が見られた。一方、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  と  $\text{Cu}/\text{GDC}$  では炭素析出はほとんど生じていなかった。これまでの検討では、発電性能の低下は炭素析出が主な原因であったが、実バイオガスを燃料に用いた場合は炭素析出以外の要因があることが示唆された。そこで発電前後の  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  の XRD を検討した。XRD パターンを図-0.8に示す。水素還元後である発電前は  $\text{NiCu}$  合金と  $\text{GDC}$  のみが観測されたが、発電後は僅かながら  $\text{NiO}$  の生成が観測された。この僅かな量の  $\text{NiO}$  が発電にどのように寄与するのかは明確ではないが、酸化物の形成が発電に影響する可能性が示唆された。

実バイオガスの分析では、 $\text{H}_2\text{S}$  は検知管の検出限界 ( $0.05 \text{ ppm}$ ) 以下であった。一方、 $\text{H}_2\text{S}$  の発電への影響に関する文献によれば、 $750^\circ\text{C}$  でも  $0.05 \text{ ppm}$  以上の  $\text{H}_2\text{S}$  の影響で酸化相が生じ、材料抵抗や過電圧が上昇する。本研究でも極僅かな  $\text{H}_2\text{S}$  が発電に影響した可能性が高いと言える。これらの反応はメタンの改質反応と競争的であると推察されるので、触媒量を増やすことで軽減されると考えられる。そこで、アノードサイズを既存の  $\phi 6 \text{ mm}$  から  $\phi 14 \text{ mm}$  に変更し、さらに既存の1層に対して2層、3層にした場合の発電性能を検討した。電流密度  $33 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の条件での起電力の経時変化を図-0.9に示す。まず電極面積について見ると、電極面積の増加に応じて発電継続時間が2時間から8時間に増加した。また、出力が一定になる電圧に電極サイズによる違いが見られ、 $\phi 6 \text{ mm}$  では  $0.72 \text{ V}$ 、 $\phi 14 \text{ mm}$  では  $0.58 \text{ V}$  であった。アノード量が異なるセルに同量の実バイオガスを供給 ( $6 \text{ mL}/\text{min}$ ) しているため、メタン成分の改質量と燃料としての水素の使用量に違いが生じたためと推察される。

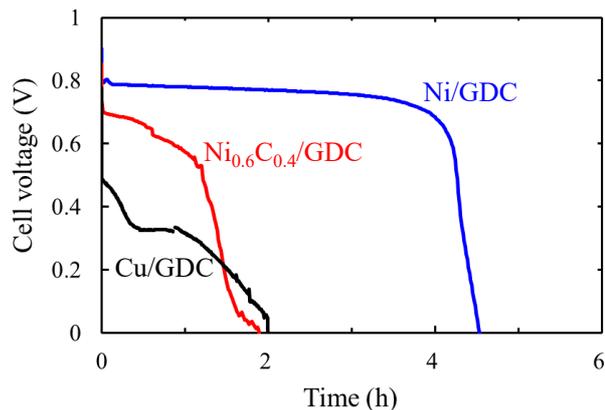


図-0.7 実バイオガスによる定電流測定における各セルの電圧の経時変化。

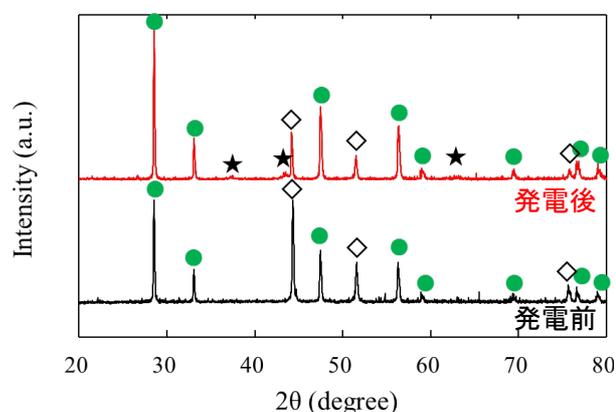


図-0.8 発電前後の  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  アノードの XRD パターン、● :  $\text{GDC}$ 、◇ :  $\text{NiCu}$  合金、★ :  $\text{NiO}$

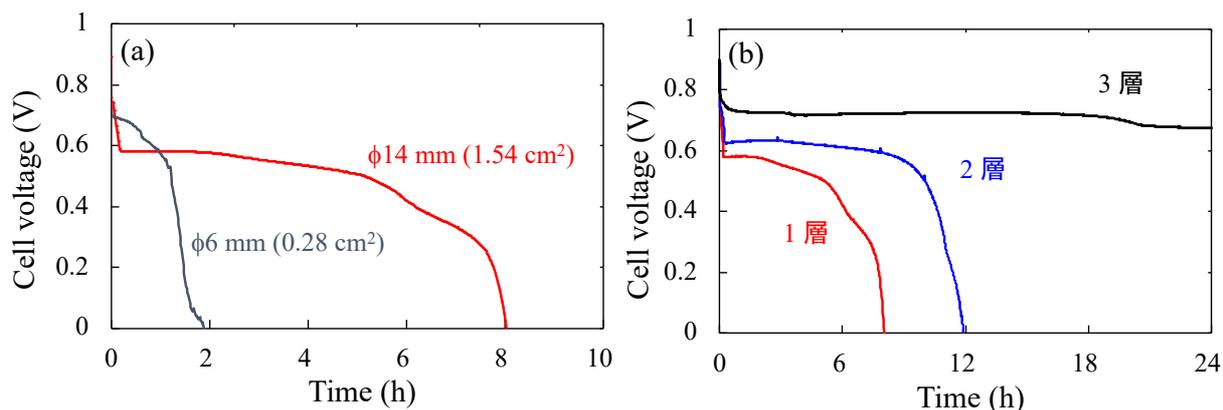


図-0.9 実バイオガスによる定電流測定における各セルの電圧の経時変化、(a)アノードサイズの検討、(b)アノード積層数の検討

次に積層数について見ると、1層は8時間、2層は12時間で出力が0 Vとなり、発電を継続できなかった。一方、3層は少し電圧にふらつきが見られたが24時間の連続発電を達成できた。また、出力が一定になる電圧に積層数による違いが見られ、1層では0.58 V、2層では0.62 V、3層では0.74 Vであった。アノードの量が増加することでメタンの改質量が増加し、ガス中の水素濃度が高くなることで起電力が増加したと推察される。なお、3層アノードを用いたセルによる安定発電時の排気ガスを調査したところ、未反応のメタンが多く含まれており、その割合は供給量に対して80%程度であった。従って6 mL/minの実バイオガス供給では供給過多であることが示唆された。発電後の各試料のアノード表面の炭素析出量は、1層と2層が約1 mass%、3層が96mass%であった。

以上の検討結果を踏まえ、実バイオガスの供給速度を6 mL/minから1 mL/minに低減させて同様の検討を行った。燃料供給速度1 mL/min、電流密度33 mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流測定を行った際の起電力の経時変化を図1-24に示す。1層は12時間、2層は20時間で出力が0 Vとなり、発電を継続できなかった。なお、2層については電圧降下に伴い変動が大きくなったが、この原因は不明である。一方、3層では電圧の振れもほとんど無く、24時間の連続発電を達成できた。反応後のアノード表面の炭素析出量は、1層と2層では0 mass%であり、3層では0.8(3) mass%であった。3層アノードの結果は、本研究の令和3年度のマイルストーン（実バイオガスを用いて24時間連続発電、かつ炭素析出量1 mass%以下）を達成する結果であった。

カソードの開発については、前年度に引き続きNdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>について磁場配向挙動の検討を進めるとともに、実際の単セルを作製して発電性能を調査した。焼結体に関する配向度をXRDの結果を基にロットゲーリング法で評価したところ80%を超える

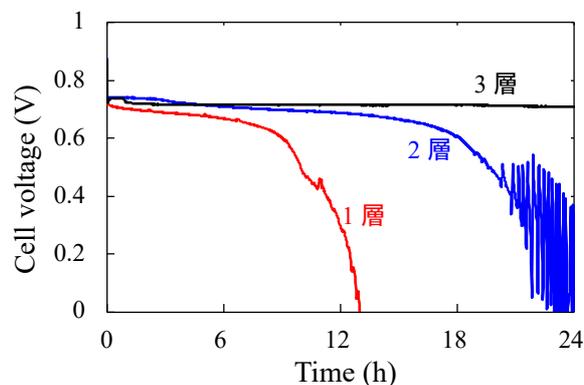


図1-24 実バイオガスを燃料に用いた1~3層アノードにおける定電流測定時の電圧の経時変化 (1 mL/min)

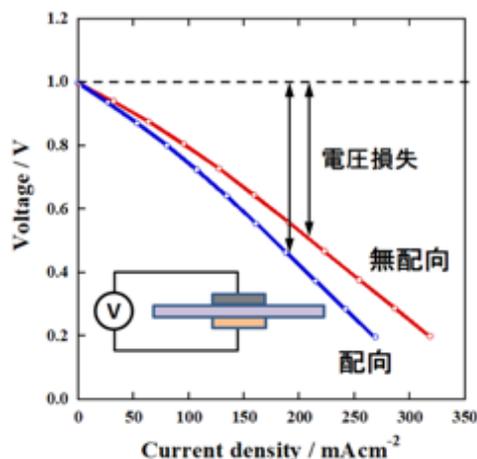


図-2.4 NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>の配向および無配向カソードを備えた単セルの600℃における電流電圧特性

配向度が確認された。従って、電磁石などによらず、汎用磁石を用いた磁場印加でもきわめて高い配向性を示す試料作製が可能であることが示された。以上の結果は、令和3年度のマイルストーン（配向度80%以上のカソード試料の作製）をほぼ達成する結果であった。それらの結果を踏まえ、実際に  $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  をカソードに用いた単セルを配向条件と無配向条件で作製し、600°Cにおける電流電圧特性を評価した。得られたIV曲線を図-2.4に示す。結果として、配向化による性能向上は見られず、むしろ特性は配向試料の方が低かった。作製したセルの断面をSEMで調べたところ、カソードが電解質から剥離しており、これが性能低下の原因と考えられた。無配向では密着していることから配向時に電解質と接触する結晶面の影響が示唆されるが、焼き付け条件等を検討したが密着した配向カソードは  $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  では得られなかった。

そこで、前年度の目標に立ち返って新たに候補となる物質の探索を行った。その結果、Ruddlesden-Popper型Ni系層状化合物である  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  が高性能カソードの有望な物質であると考えられたので、この系について探索を進めた。出発の原料粉末

には、酸素雰囲気下で1000°Cを超える温度で100時間程度熱処理することで単相粉末として得られることを見だし、これを用いた。鑄込み成形用懸濁液は昨年度と同じ条件で調製し、汎用磁石を用いた鑄込みキャストによる配向化を試みた。磁場配向させた焼結体、無配向の焼結体、および粉末試料のXRDパターンを図-2.7に示す。無配向試料は粉末試料と同様なXRDパターンを示し、バルク内で個々の  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  粒子はランダムにパッキングされていることがわかった。従って、粒  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  は粒子形状の影響で配向性が生じないことがわかった。一方、磁場印加下で配向させた試料は、無配向試料とは全く異なるXRDパターンが観測された。即ち、鑄込み成形時に磁場を鑄込み方向に沿って印加して作製した場合には *c* 軸配向組織が形成され *00l* ピークが強く観測された。一方、鑄込み方向に対して磁場を垂直に印加した場合には *ab* 面配向組織が形成され *hk0* ピークが強く観測された。この結果は Ruddlesden-Popper 型化合物の *n*=3 について磁場配向挙動を示すことがはじめて示された結果である。

【令和4年度】実バイオガスでの令和3年度のマイルストーンは達成されたが、実バイオガスとモデルバイオガスで挙動が大きく異なった。実バイオガスの課題として  $\text{H}_2\text{S}$  の存在はよく知られているが、実際のところ検知管レベルでも検出限界以下なので、どの程度影響があるのかを評価することは難しい、そこで24時間以上の長時間発電が可能となったことを受けて、長時間発電後のアノード表面をEDSで分析した。しかし、EDSスペクトル中にS元素のピークは観測されなかった。また、 $\text{H}_2\text{S}$  の存在でメタンの改質反応も影響をされるとの報告もあるが、500 ppmの  $\text{H}_2\text{S}$  を含むモデルバイオガスを  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  を用いて700°Cで改質させたところ、 $\text{H}_2\text{S}$  の有無による反応の違いはほとんど観察されなかった。

畜産研究所の発電性能評価装置を用いてメタン発酵槽の側でオンデマンドでの発電を検討した。前年度の検討結果を踏まえ、アノードには  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  を用い、φ14mmの3層アノードと6層アノードについて、電流密度33 mA/cm<sup>2</sup>(3層)と19 mA/cm<sup>2</sup>(6層)、燃料供給速度6 mL/min(3層)と2 mL/min(6層)の条件で発電性能を評価した。定電流測定を行った際の起電力の経時変化を図1-27に示す。3層アノードでは12時間程度で起電力が0になったが、6層アノードでは24時間の連続発電が達成された。また、反応後のアノード表面の炭素析出量は、3層アノードが1.2(5) mass%、6層アノードが0.8(3)

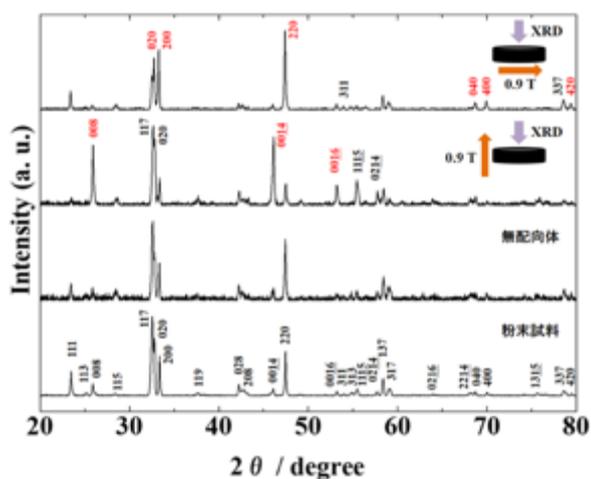


図-2.7 磁場配向プロセスおよび無磁場中プロセスで作製した  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  焼結体試料のXRDパターン

mass%であった。最適な条件に違いがあるが、異なる評価装置を用いても令和3年度のマイルストーンが達成された。

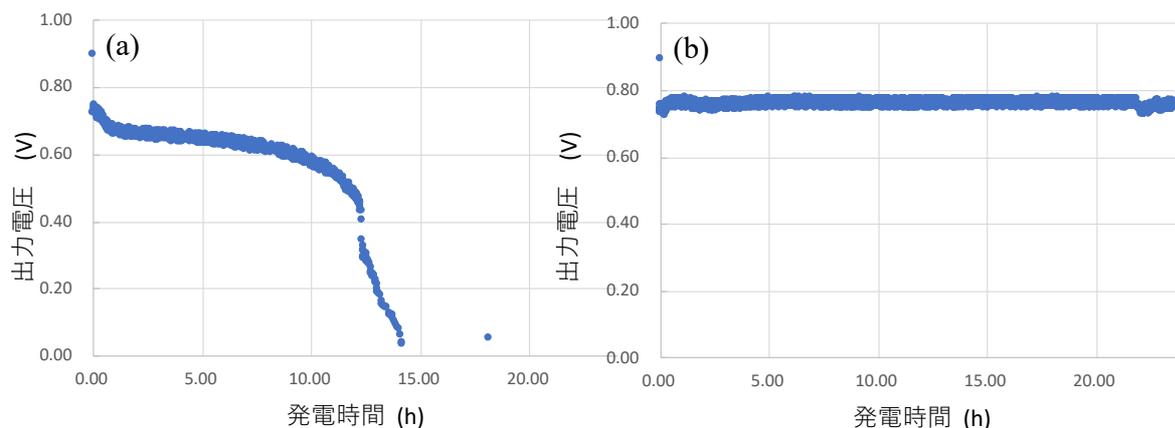


図 1-27 畜産研究所の発電性能評価装置による定電流測定時の電圧の経時変化。(a)3層アノード、(b)6層アノード。

これまでは700℃での発電性能を評価してきたが、より低温で動作する燃料電池が望まれている。そこで、サブテーマ2と同様に600℃での発電性能を調査した。Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>/GDCのφ14mmの3層アノードを用いて33 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で定電流測定を行ったところ、700℃と同様に600℃の作動温度でも24時間の発電に成功した。しかし、炭素析出量は1 mass%以上であった。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>ガスは温度が高いほど水素生成に平衡が移動し、炭素析出は減少することが知られている。この為、温度以外が同じ条件で発電が同程度であっても炭素析出に差が出たと考えられた。

次により長時間の発電を検討した。長時間発電時には発生する水蒸気の影響等が考えられるので、燃料ガスの供給速度は1 mL/minとし、そこにArを5 mL/minで混合した希釈ガスを用いた。Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>/GDCのφ14mmの3層アノードを用いて33 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で定電流測定を700℃で行った結果を図1-28に示す。

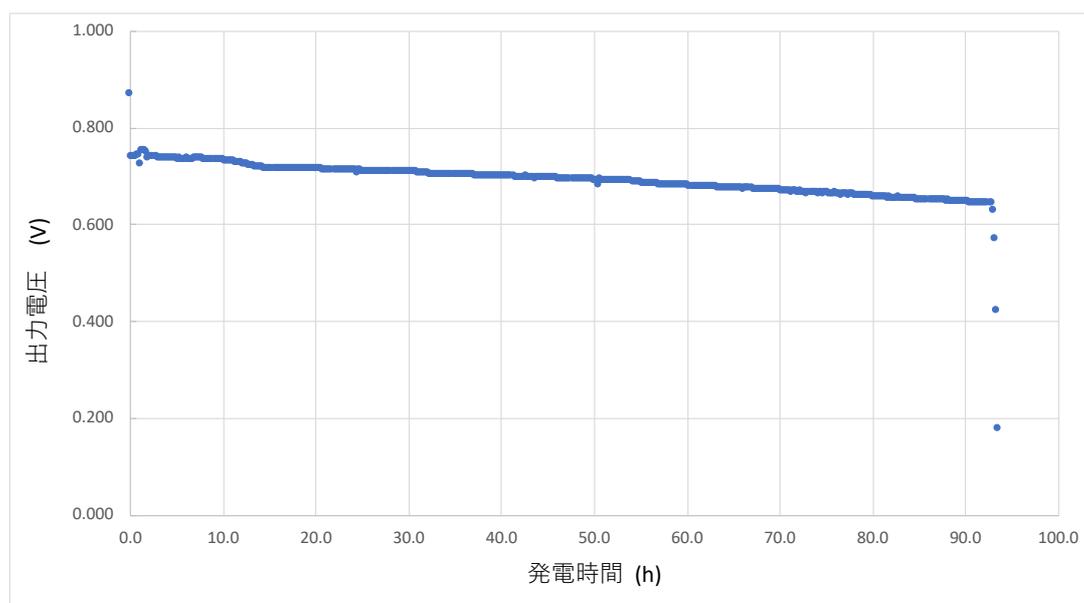


図 1-28 希釈実バイオガス（1：5）を燃料に用いた定電流測定時の電圧の経時変化

結果として、90時間以上の連続発電に成功した。93時間で急激に性能が劣化したが、その原因は明らかでない。なお、反応中の消費メタン量に対する発電として回収できたエネルギー割合は20%であっ

た。これは改質で得られた水素の一部がアノードの還元消費されたためと考えられた。反応後のアノード表面の炭素析出はほぼ0であった。しかし、NiOの生成が確認された。供給メタンを少し増やせば改質で生じた水素でNiの酸化を抑制できることから、より細かく燃料供給速度を制御することで更なる長時間発電と高効率化に繋がることが期待される。

アノード材の開発については、新規カソードとの組み合わせることでSOFCの発電効率50%をたっせいすることが目標であった。実際にはカソードの開発が難しかったためにほとんどの研究を既存のLSCFで行った。サブテーマ2から提供されたの無配向のカソードを用いた発電性能について評価を行ったところ、LSCFをカソード利用した場合と同程度の性能であった。カソードの配向化による更なる性能向上が期待される。

カソード材については前年度の検討を踏まえ、層状化合物である $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ のカソード化の検討を進めた。まず、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ をカソードに用いた単セルの作製方法を検討した。種々の焼成条件で電解質上への焼き付けを試みたが良好な焼き付き状態は達成できなかった。そこで、ボールミル処理を施していない粉末と施した粉末を用意し、ボールミル未処理粉末：ボールミル処理粉末 = 1:3 (重量比) で混合した試料をカソードに用いることで良好な焼き付きが達成された。この結果を図-2.9に示す。

以上の結果を受けて、まずは無配向のカソードをもつ単セルを作製し、カソードにおけるオーミック損失と分極損失を分離してそれぞれを評価するため、電解質の側面に参照極を設置して、三電極による電流遮断法にて各温度で評価を行った。600℃と700℃での評価結果を図-2.11に示す。オーミック損失および分極損失とも、より高い温度で減少しており、電解質/カソード界面で特性低下をもたらす反応やカソード材自身の性能低下などは生じないことがわかった。600℃と700℃のどちらについても分極損失の値が大きく、カソードの高性能化には分極損失を小さくすることが重要な課題であると考えられた。また、分極損失の値に注目すると、600℃では電流密度が300 mA/cm<sup>2</sup>の時0.3 Vを越える大きな値であるが、700℃では0.1 V程度であった。無配向な状態でも分極損失が300 mA/cm<sup>2</sup>の時0.1 V程度であることは、中温作動SOFCのカソードとして $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は高い有用性を持つことを示唆している。なお、無配向ではあるがここで得られた値は本研究の令和4年度のマイルストーン(カソード単体での電流密度300 mA/cm<sup>2</sup>の時の電圧降下が0.1 V以下)を達成している。

次にこの $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の配向化を検討した。なお、2種粉末混合を用いた懸濁液では不均一性の影響から配向性を高めることが難しいことは予見されるため、まずはボールミル処理した試料で配向電極の作製を試みた。しかし、種々の条件によらず膜の形態が維持されなかった。次に、ボール無理処理を施さない試料で配向電極の作製を試みたところ、ボールミル処理した試料よりも良好なカソード膜が得られた。そこで、*ab*配向に適した回転磁場印加の下での懸濁液のドロップキャストによってガラス基板上にカソード材を形成させた。その結果を無配向膜の結果とともに図-2.13に示す。無配向膜のXRDパターンは粉末と同じパターンを示した。一方、回転磁場印加の下で作製された配向膜はそれらとは異なるXRD

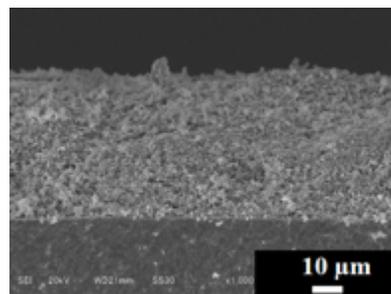


図-2.9 ボールミル処理と未処理の2種の混合粉末を用いて電解質上に形成された $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ カソードの走査型電子顕微鏡写真

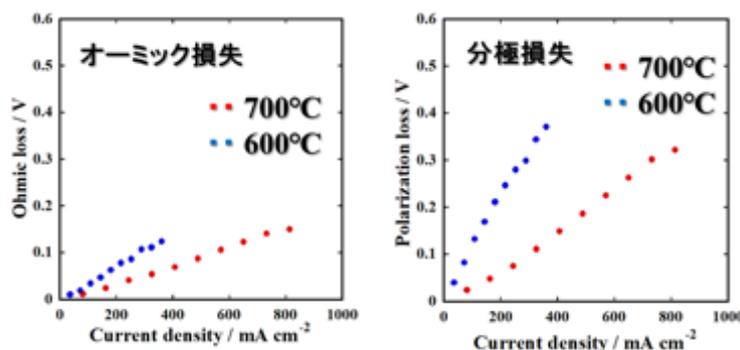


図-2.11 スクリーンプリント法により電解質上に形成された $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 無配向カソードのオーミック損失と分極損失

パターンを示した。観測された XRD パターンは  $h00$  ピークがより強く現れており、 $ab$  面配向組織が形成されていることが示唆された。XRD の結果を基にロットゲーリング法で  $ab$  面配向度を評価したところ、約 53% の値が得られた。以上の結果を踏まえ、実際に  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  をカソードに用いた単セルを配向条件と無配向条件で作製し、 $600^\circ\text{C}$  と  $700^\circ\text{C}$  における電流電圧特性を評価した。その結果、単セルから得た電流電圧特性においてはカソードの配向および無配向の違いによる大きな違いは観測されなかった。カソード特性におけるオーミック損失では、配向電極を用いた場合の方がより低い値であった。電極の配向化によりオーミック損失を下げることはできたが、電極の配向化が実現できているにもかかわらず分極損失の値は大きくなってしまった。この原因としては、カソードの電解質への密着性ではなく、カソード粒子間の連結性が低いことが一因と推察される。今後のさらなる取り組みで電極粒子間の連結性をより高めることができれば、開回路電圧の増加、さらには分極損失における電極の顕著な配向効果が導かれ、バイオガスを直接燃料として利用できる中温作動固体酸化物形燃料電池に応用可能な高性能カソードの開発に繋がると期待される。

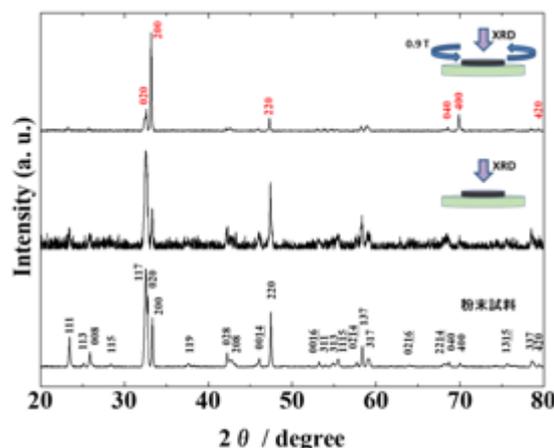


図-2.13 回転磁場中および無磁場中ドロップキャストによりガラス板上に形成された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の XRD パターン

## 5-2. 環境政策等への貢献

### <行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政等が活用することが見込まれる成果>

下水汚泥、生ごみ、家畜糞尿等のバイオマス廃棄物の嫌気性発酵により得られるバイオガスは貴重なエネルギー源である。本研究は、バイオガスを直接燃料として利用できる高効率な自律分散型の複合電源の実現に向け、作動に中温域の燃焼排熱が利用できる複合電源の核となる高発電効率の SOFC を開発する。従って、循環型社会形成推進基本計画の“持続可能な社会づくりとの統合的取り組み”や“多種多様な地域循環共生圏形成による地域活性化”への貢献、および、温室効果ガス削減による地球温暖化対策、低炭素社会の構築のような環境政策への貢献が見込まれる。さらに、2030 年度に向けた再生可能エネルギーの利用率の向上を目指す環境政策にも大きく貢献する。

## 5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
下水汚泥、生ごみ、家畜糞尿等のバイオマス廃棄物の嫌気性発酵により得られるバイオガスは貴重なエネルギー源である。本申請研究は、バイオガスを直接燃料として利用できる高効率な自律分散型の複合電源の実現に向けて、作動に中温域の燃焼排熱が利用できる複合電源の核となる高発電効率の SOFC を開発する。アノードとカソードの電	<u>目標どおりの成果をあげた。</u> 初年度はモデルバイオガスで、次年度は実バイオガスで、それぞれ目標とした 24 時間以上の継続発電と発電後の炭素析出 1 mass% 以下を達成している。また、最終年度についてはメタンに対する発電効率は 20% であったが、未利用のメタン及び水素を実証レベルに上げていく段階で有効活用で

<p>極組成、配向、積層構造を制御することで、炭素析出の抑制と発電効率の向上を図る。本研究の3年間の研究期間で、実バイオガスを用いた燃料電池発電において、アノード上への炭素析出を抑制（1%以下）し、発電効率50%、すなわちバイオガス燃焼発電効率の約1.7倍を達成する500～700℃の中温作動のSOFCを開発する。</p> <p>本研究の研究期間後には、得られた成果を踏まえて実用的な燃料電池セルへ展開し、自律分散型で地域循環共生圏形成に資する高効率電源の実現へのロードマップを策定し、産官学の共同研究を推進して、実用化への目処を付ける。</p>	<p>きることが期待されるので、実用化に向けて十分なデータを示せたと考えている。カソード材料については、ここにはあるが各年度のマイルストーンを達成しており、今後の検討で中温作動固体酸化物形燃料電池に応用可能な高性能カソードの開発に繋げる目処が立ったと判断した。また、600℃での24時間発電と90時間を超える連続発電も達成している。これらの状況から、「目標どおりの成果をあげた」と評価した。</p> <p>この3年間の研究期間は2度の緊急事態宣言で研究に全く取りかかれなかったことから、研究体制、特に研究へのモチベーションをグループとして維持することに腐心した。</p>
---	---

サブテーマ1 目標	目標の達成状況
<p>本研究では、申請者らが開発した改質バイオガスに対応できるアノードを用いた際に炭素析出を1%以下に抑制できた成果を踏まえ、バイオガスを直接燃料とし500～700℃の中温域で炭素析出が抑制できる新規アノードを開発する。年度毎に以下のような目標を設定し、開発を進める。</p> <p>【令和2年度】新規アノードと新規カソードを利用したモデルバイオガスを用いた24時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量1%以下。</p> <p>【令和3年度】新規アノードと新規カソードを利用した実バイオガスを用いた24時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量1%以下。</p> <p>【令和4年度】新規アノードと新規配向カソードを利用した実バイオガスを用いたSOFC発電効率50%。</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u></p> <p>初年度はモデルバイオガスで、次年度は実バイオガスで、それぞれ目標とした24時間以上の継続発電と発電後の炭素析出1 mass%以下を達成している。実バイオガスを燃料に利用した段階から、性能劣化の原因として炭素析出に加えて、カソード金属の酸化を考慮する必要が生じた。この酸化の原因の1つは極微量なH<sub>2</sub>Sの存在であることが示唆されたが、燃料供給量を制御して改質水素量を適切な値にコントロールすることで酸化を抑制できることを見出したことは意義深い検討結果であった。既存のカソード材を用いての消費されたメタンに対する発電効率は20%であったが、目的とする新規カソードとの組み合わせでより高い利用率が期待できる。また、多段化などのようにセル構成をより精密に設計することで未利用のメタンと水素を活用することで、より高い発電効率が達成できる。更に研究を深めることで、より実用的な燃料電池に繋がるのがきたいできる。これらの状況から、「目標どおりの成果をあげた」と評価した。</p>

サブテーマ2 目標	目標の達成状況
<p>本研究では、申請者らが見出した磁場配向法で作製された配向電極が燃料電池の特性向上に効果的であることを踏まえ、500～700℃の中温域で炭素析出が抑制できる新規カソードを開発する。年度</p>	<p><u>目標にはやや及ばないが、一定の成果をあげた。</u></p> <p>高性能カソード材として期待される組成の決定後、その組成物質の磁化容易軸を明らかにし、目標の80%を超える配向度には届かなかったが他に</p>

<p>毎に以下の様な目標を設定し、開発を進める。開発したカソードをサブテーマ1に提供する。</p> <p>【令和2年度】反応促進のための最適組成の決定と、その組成物質における磁化容易軸の決定。</p> <p>【令和3年度】配向度80%以上のカソード試料の作製。</p> <p>【令和4年度】カソード単体での電流密度300 mA/cm<sup>2</sup>の時の電圧降下が0.1 V以下となる配向カソードの作製。</p>	<p>類を見ない50%を超える高い配向度を示すカソード形成を実現できたことは大きな進展といえる。また、決定組成物質の無配向カソードにおいて、700℃で電流密度300 mA/cm<sup>2</sup>の時分極損失による電圧降下が0.1 V程度であることを観測できたことは意義深い検討結果であった。その一方で、提案した磁場配向プロセスで作製した決定組成物質の新規配向カソードは電極を構成する粒子間での連結性が弱い影響から期待されるほどの性能向上を導くことができず、更なるプロセス条件の検討が必要とされた。これらの状況から、「目標にはやや及ばないが、一定の成果をあげた」と評価した。</p>
--	---

## 6. 研究成果の発表状況

### 6-1. 査読付き論文

<件数>

3件

<主な査読付き論文>

- 1) R. Suzuki, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Kameshima\*, A. Nagai, M. Matsuda: J. Ceram. Soc. Jpn., (2023), Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells fueled with simulated biogas; their electrochemical performance and ability to inhibit carbon deposition. (in press) (IF:1.2)
- 2) R. Suzuki, T. Sakai, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Kameshima\*, T. Yonezawa, M. Shiraishi, A. Nagai, M. Matsuda, submitted a manuscript entitled "Adaptation of Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells to actual biogas fuel containing trace amounts of H<sub>2</sub>S; Effects of catalyst amount and fuel supply rate" for publication in Journal of Power Sources.
- 3) Y. Miyamoto, A. Nagai, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Kameshima and M. Matsuda, submitted a manuscript entitled "Fabrication of high performance Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub> cathode based upon magnetic orientation behavior for intermediate-temperature SOFC" for publication in Materials Letters.

### 6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

### 6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
----------------	----

その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	17件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究費の研究成果による受賞	1件
その他の成果発表	0件

## 7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 8. 研究者略歴

### 研究代表者

亀島 欣一

東京工業大学工学部卒業、東京工業大学大学院理工学研究科修士課程中退、博士（工学）、東京工業大学工学部助手、同助教、岡山大学大学院環境学研究科准教授、現在、岡山大学学術研究院環境生命科学学域教授

### 研究分担者

1) 西本 俊介

岡山大学大学院環境学研究科博士後期課程修了、博士（工学）、神奈川科学技術アカデミー研究員、岡山大学大学院環境学研究科助教、現在、岡山大学学術研究院環境生命科学学域准教授

2) 三宅 通博

東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了、工学博士、山梨大学工学部助手、群馬大学工学部助教授、岡山大学環境理工学部教授、現在、岡山大学大学院環境生命科学研究科特任教授

3) 白石 誠

麻布大学大学院獣医学専攻修士課程修了、修士（獣医学）、岡山県真庭家畜保健衛生所技師、岡山県総合畜産センター研究員、現在、岡山県農林水産総合センター畜産研究所特別研究員

4) 松田 元秀

長岡技術科学大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士、東京都立大学工学部助手、岡山大学環境理工学部准教授、現在、熊本大学大学院先端科学研究部教授

5) 永井 杏奈

崇城大学大学院工学研究科博士課程修了、博士（工学）、現在、熊本大学大学院先端科学研究部助教

## II. 成果の詳細

### II-1 バイオガス対応高性能アノードの開発と発電性能評価

国立大学法人岡山大学

学術研究院環境生命科学学域	環境科学専攻物質エネルギー学講座	亀島 欣一
学術研究院環境生命科学学域	環境科学専攻物質エネルギー学講座	西本 俊介
学術研究院環境生命科学学域	環境科学専攻物質エネルギー学講座	三宅 通博

岡山県農林水産総合センター

畜産研究所	経営技術研究室	環境研究グループ	白石 誠
-------	---------	----------	------

<研究協力者>

岡山県農林水産総合センター

畜産研究所	経営技術研究室	環境研究グループ	長尾 伸一郎(令和2年度)
畜産研究所	経営技術研究室	環境研究グループ	高取 真穂(令和3年度)
畜産研究所	経営技術研究室	環境研究グループ	米澤 瑠乃(令和4年度)

#### [要旨]

本サブテーマ1では、本研究の最終目的である実バイオガスによる実用的な発電をSOFCで行うための新規アノードを開発することを目的とする。具体的には、サブテーマ1の代表者のグループがこれまでに開発した改質バイオガスに対応できるアノードが炭素析出を1%以下に抑制できる成果を踏まえ、バイオガスを直接燃料とし500~700℃の中温域で炭素析出が抑制できる新規アノードを開発する。本サブテーマ1では、3年間の研究期間に以下の様な目標を設定して、研究を遂行した。

【令和2年度】新規アノードと新規カソードを利用したモデルバイオガスを用いた24時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量1%以下。

【令和3年度】新規アノードと新規カソードを利用した実バイオガスを用いた24時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量1%以下。

【令和4年度】新規アノードと新規配向カソードを利用した実バイオガスを用いたSOFC発電効率50%。

この目標を達成するために、初年度はNiCu合金を主にモデルバイオガス(メタン：二酸化炭素=2：1の混合ガス)を燃料利用した際に炭素析出が抑制可能なアノード材を探索し、最適な組成を決定した。また、発電性能評価装置の最適化や実バイオガス用SOFC発電性能評価システムの構築を行った。次年度は、初年度の検討結果を踏まえ岡山県畜産研究所で作製される実バイオガスを燃料利用した際に炭素析出を抑制可能なアノード材を探索し、組成だけでなくアノードの面積や厚さ、および燃料供給速度などの諸条件を検討した。また、炭素析出以外の発電性能の低下要因についても調査した。最終年度は、畜産研究所の発電性能評価装置を用いた現地でのオンデマンド発電の実証を進めた。また、燃料供給方法などを検討することで高効率かつ24時間以上の発電条件を探索した。サブテーマ2と情報交換をしながら、最終的に3年間の実施内容を総括した。以下に得られた知見を記す。

- ・NiCu/GDCアノードを中心に探索し、モデルバイオガス対応のアノード用の金属としてNiCu合金、その中でもNi<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>とNi<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>を用いた場合に、24時間の連続発電と炭素析出を1mass%以下に抑制できることを見出した。NiCu系以外に、NiFe系およびNiCo系についても検討したが、この3つの系の中ではNiCu系での炭素析出が少なかった。また、改質バイオガスで効果があった多層アノードについても検討したが、最終的にはNi<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>とNi<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>を含むGDCとのサーメット1層が良好な結果であった。

- ・実バイオガス対応アノードを検討したところ、モデルバイオガスの場合と同条件では発電を継続できなかった。この原因として、炭素析出だけでなくアノード金属の酸化の可能性を見出した。炭素析出と

酸化の両方を抑制するアノード条件を探索し、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  について $\phi 14\text{mm}$ の3層アノードとし、燃料供給速度を1 mL/minにすることで、24時間の連続発電と炭素析出を1 mass%以下に抑制できることを見出した。なお、アノードのNiCu合金に第三成分としてCo、Fe、Pd、Pt、および $\text{ZrO}_2$ を添加した系についても検討したが、安定発電に向けた改善は見られなかった。

- ・畜産研究所の発電性能評価装置での実バイオガスを用いた発電を検討したところ、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  について $\phi 14\text{mm}$ の6層アノードとし、燃料供給速度を1 mL/minにすることで、24時間の連続発電と炭素析出を1 mass%以下に抑制できることを見出した。発電性能評価装置のアセンブリにより最適条件が異なることを見出された。

- ・実バイオガスの供給量を1 mL/minとし、Arで希釈して全ガス流量を6 mL/minの条件で、90時間以上の長時間発電が可能となることを見出した。この際の消費されたメタンの電気エネルギーへの変換率は20%であった。これは排気ガスに未反応の水素が含まれていることと、消費された水素の一部がアノードの還元消費されているためと考えられた。

以上の知見より、サブテーマ1については当初の目標通りの成果を挙げたと判断される。目的である24時間以上の継続発電と炭素析出1 mass%以下は達成されている。既存のカソード材での燃料利用率は20%であったが、目的とする新規カソードとの組み合わせでより高い利用率が期待できる。更に研究を深めて、より実用的な燃料電池に繋げたいと考えている。

## 1. 研究開発目的

本研究の最終目的である実バイオガスによる実用的な発電をSOFCで行うためには、バイオガスの反応場であるアノード上での炭素析出の抑制が大きな課題であり、本研究の要となる。特に中温域は $800^\circ\text{C}$ 以上の高温域に比べて炭素が析出しやすい温度域であることから、精密な組成設計による新規なアノード材料を開発する必要がある。本研究では中温域で安定に作動する高発電効率のSOFCを開発するために、サブテーマ1でバイオガス対応高性能アノードの開発を行い、サブテーマ2で開発する高性能カソードとの組み合わせにより、燃焼発電よりも効率が高いSOFCを開発することを目的とする。

## 2. 研究目標

本研究では、申請者らが開発した改質バイオガスに対応できるアノード<sup>1)</sup>を用いた際に炭素析出を1%以下に抑制できた成果<sup>1-2)</sup>を踏まえ、バイオガスを直接燃料とし $500\sim 700^\circ\text{C}$ の中温域で炭素析出が抑制できる新規アノードを開発する。年度毎に以下の様な目標を設定し、開発を進める。

【令和2年度】新規アノードと新規カソードを利用したモデルバイオガスを用いた24時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量1%以下。

【令和3年度】新規アノードと新規カソードを利用した実バイオガスを用いた24時間以上の継続発電の達成と、その際のアノード上への炭素析出量1%以下。

【令和4年度】新規アノードと新規配向カソードを利用した実バイオガスを用いたSOFC発電効率50%。

## 3. 研究開発内容

以下に、研究計画書の中に示した年度ごとの研究計画を記す。

【令和2年度】モデルバイオガス対応アノードの開発を行う。炭素の吸着を抑制する効果があるFeやCu等とNiとの固溶体と電解質とのサーメット（混合物）をアノード、サブテーマ2からの提案で合成する化合物をカソードに用いて、炭素析出状況および発電性能を種々の運転条件下で検討する。得られた最適条件のNi固溶体と電解質との混合割合の異なるサーメットを多層化したアノード、前述のカソードを用いて、炭素析出状況および発電性能を種々の運転条件下で検討する。

また、脱硫後のバイオガスを直接利用できるように、畜産研究所の発酵槽からの実バイオガスについて、現状の発電機への配管の腐食状況を鑑みつつ、ガス流量調整器やガス組成モニター等を付置した実バイオガス用SOFC発電性能評価システムを構築する。

【令和3年度】実バイオガス対応アノードの開発を行う。モデルバイオガスに対して開発したアノードおよびサブテーマ2で作製するカソードを用いて、実バイオガスに対する炭素析出抑制性能、発電性能を前述のシステムにより、種々の運転条件下で評価する。評価に基づきさらにアノードに改良を加え、当年度の目標を達成する。

【令和4年度】前年度の実バイオガス対応アノードの創製を継続すると共に、発電効率の向上を図る。これまでに開発したアノードおよび新規配向カソードを用いて、前述のシステムにより、燃料利用率、炭素析出量、発電性能を種々の運転条件下で検討する。更に改良されたアノードおよびカソードを用いて、最終目標である実バイオガス用 SOFC での発電効率 50 %を達成する。

以上のような研究計画に基づき、具体的な研究の実施内容を以下に記す。

【令和2年度】研究計画に基づき、モデルバイオガス対応アノードの開発を行った。炭素の吸着を抑制する効果がある Cu と Ni との固溶体と電解質とのサーメット（混合物）をアノード、既存のカソード電極材である  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$  (LSCF) によるカソードを用いて、炭素析出状況と発電性能を種々の運転条件下で検討した。得られた最適条件の Ni 固溶体と電解質との混合割合の異なるサーメットを多層化したアノードを用いて、長時間の運転時の炭素析出状況および発電性能を検討した。なお、電解質には中温域用として認知されている  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-d}$  (GDC) を用いた。

当該年度の前半の4月から7月は主に候補組成と炭素の析出抑制のメカニズムの探索を行い、8月以降に本格的な検討を進めた。の  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  の Ni/Cu 比については  $x=0.8, 0.7$ 、および  $0.6$  を、多層アノードについては組成に傾斜をつけて2層と3層を検討した。発電評価方法については、これまでの検討からメタンを燃料とした場合の炭素析出と試料のセッティングに関連が見られたので、再現性の高い試料のセット方法を中心に評価条件の最適化を検討した。メタンを燃料利用する場合の発電性の評価の流れを図-1.1に示す。8月以降はモデルバイオガスとしてメタン：二酸化炭素＝2：1の混合ガスを用いて、前述の NiCu 系合金と GDC のサーメットからなるアノードについて、炭素析出の評価を中心に発電性能を検討した。なお、バイオガスについては 3%加湿条件で、700℃における発電性能を評価した。また、合金組成については Fe や Co についても検討した。

脱硫後のバイオガスを直接利用できるように、畜産研究所の発酵槽からの実バイオガスについて、現状の発電機への配管の腐食状況を鑑みつつ、ガス流量調整器やガス組成モニター等を付置した実バイオガス用 SOFC 発電性能評価システムを検討した。使用予定の岡山県畜産研究所が所有する発電性能評価装置を改質ガス型からバイオガス直接型への改修を計画し、実施した。

【令和3年度】研究計画に基づき、実バイオガス対応アノードの開発を行った。モデルバイオガスで良好な結果を得られた NiCu 合金アノードに用いた系を中心に、実バイオガス対応のアノードの開発を行った。湿式ボールミルにより NiO と CuO 粉末をモル比  $1-x : x$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ 、および  $1.0$ ) で混合し、900℃で12h焼成した後、Gd ドープセリア (GDC) と混合することでアノード試料 ( $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{GDC}$ ) が調製された。アノード試料およびカソード試料 (LSCF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ )) を、それぞれ、ポリエチレングリコール (PEG) と混合することにより各電極ペーストを作製した。次に、電解質である GDC 2.0 g を 10 MPa の一軸加圧によって成型 (30 mm  $\phi$ ) し、1400℃で10h焼成し、電解質ペレットを作製した。まず、アノードペーストを電解質にスクリーンプリントし (電極面積：0.283 または 1.539  $\text{cm}^2$ )、1000℃で2hの熱処理により焼き付け、この操作を所定の回数繰り返した。電解質の反対面にはカソードペーストを同様の方法で焼き付けた。その後、発電特性評価装置にセッティングし、700℃で1hアノード側に水素 (50 mL/min) を、カソードには空気 (50 mL/min) を供給して NiCu 合金に還元し、評価用の単セル

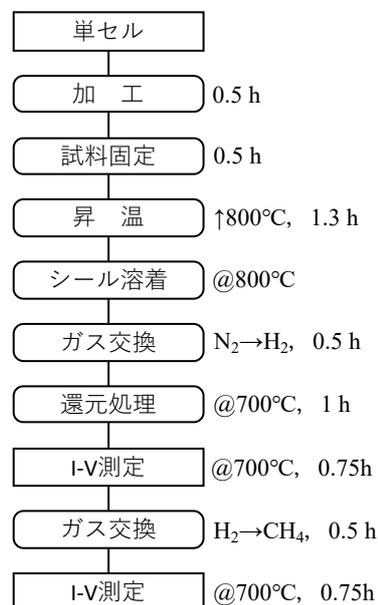


図-1.1 単セルを用いた評価法 (燃料：メタン)

を得た。カソード側に乾燥空気(50 mL/min)、アノード側に実バイオガス(1-6 mL/min)を供給し、作動温度 700°C で電流遮断法による測定と I-V 測定によりセルの抵抗値、出力密度を算出した。また、発電の安定性を定電流測定で評価した。定電流測定後のアノード電極の分析は、XRD, SEM, EDS により行われた。同様な発電性能評価を、岡山県畜産研究所が所有する発電性能評価装置を用いて行った。

なお、当該年度の前半は主にアノード材の探索を中心に進め、畜産研究所のガス組成については定期的な分析を行い、季節性の有無などを検討した。10月以降は畜産研究所の発電性能評価システムを用いた性能評価を中心に進めた。

【令和4年度】研究計画に基づき、発電効率の向上のための電極設計と畜産研究所の発電性能評価装置を用いた性能評価を検討した。発電効率については、改質反応と発電の割合を制御するため、実バイオガス燃料の供給量と供給濃度、および発電時の引き出し電流量について詳細に検討した。また、畜産研究所での発電性能評価については、評価装置のチューブサイズ等が岡山大学の装置とは異なることから、その最適なアノード条件は一致していない。そこで、前年度の検討結果を踏まえ、アノードの積層数を中心に検討した。

#### 4. 結果及び考察

以下に、年度ごとの研究結果とその考察について記す。

【令和2年度】NiCu系合金をアノードに用いた系について、3%加湿モデルバイオガスを燃料に用いて評価された出力曲線、材料抵抗および反応抵抗を図-1.2に示す。各最高出力は出力曲線より、Niを用いた場合が約 110 mW/cm<sup>2</sup>、x=0.7を用いた場合が約 70 mW/cm<sup>2</sup>であった。材料抵抗は両者に違いはなかったが、x=0.7を用いた場合の反応抵抗はNiを用いた場合より数倍高い値であった。出力の低下はアノードに活性が低いCuが添加されたためと考えられる。一方、3時間発電後におけるアノード上への炭素析出量は、Niを用いた場合が 71(2) mass%、x=0.7を用いた場合が 4.7(2) mass%であった。x=0.7では炭素析出が抑制されていることから、反応抵抗の差に炭素析出抑制反応が影響していることが示唆された。

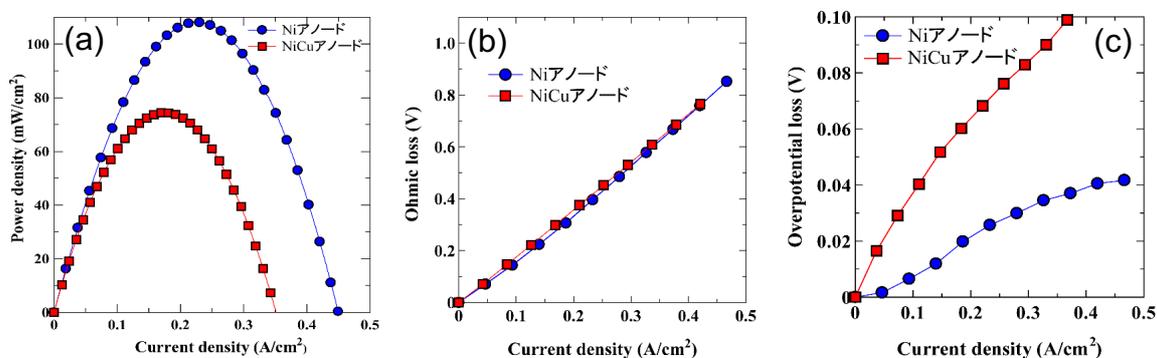


図-1.2 バイオガス(7.5 mL/min)を燃料に用いた発電性能：(a) 出力曲線、(b) 材料抵抗、(c) 反応抵抗、■：Ni<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>アノード、●：Niアノード

x=0.8、0.7および0.6のアノードによる出力曲線、材料抵抗および反応抵抗を図-1.3に示す。各最高出力は出力曲線より、x=0.8とx=0.7を用いた場合が約 70 mW/cm<sup>2</sup>、x=0.6を用いた場合が約 50 mW/cm<sup>2</sup>であった。材料抵抗はx=0.8とx=0.7を用いた場合に違いは見られなかったが、x=0.6を用いた場合に前者よりも高い値を示した。出力の違いは材料抵抗に起因していることが示唆された。一方、反応抵抗は3者間で大きな差は見られなかった。3時間発電後におけるアノード上への炭素析出量は、x=0.8、0.7および0.6を用いた場合、それぞれ6.9(9)、6.8(2)および4.9(1) mass%であった。出力と炭素析出に相関が見られたことから、これらの結果から電極のNi/Cu比による影響は見出されなかった。

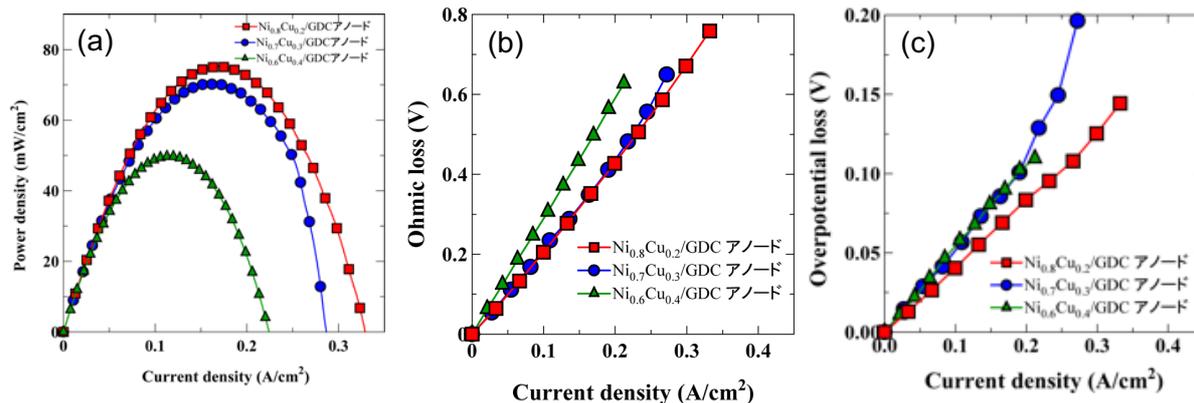


図-1.3 バイオガス (15 mL/min) を燃料に用いた発電性能 : (a) 出力曲線、(b) 材料抵抗、(c) 反応抵抗、■ :  $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  アノード、● :  $\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$  アノード、▲ :  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  アノード

研究代表者らは、改質バイオガスについて NiCu 系電極で高い炭素析出抑制効果があることを見出した。その際に最も炭素析出抑制効果が高かった電極は、組成を傾斜させた 3 層構造の電極であった。この知見を基に、 $x=0.8$  について表面より金属 : GDC=10 : 0、7 : 3、5 : 5 という比率の 3 層構造のアノードについて、発電特性と炭素析出挙動を調査した。その結果について、出力曲線、材料抵抗および反応抵抗を図-1.4 に示す。比較のため、金属 : GDC=7 : 3 の 1 層アノードの結果を合わせて示す。また、水素で発電した結果を図-1.5 に示す。水素での性能について、最高出力は 3 層アノードが約 140  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、1 層アノードが約 110  $\text{mW}/\text{cm}^2$  であった。この 3 層アノードの値は Ni をアノードに用いた場合とほぼ同程度であり、最表面が金属であるために活性が高いことが示唆された。材料抵抗と反応抵抗のどちらも 3 層アノードが 1 層アノードよりも低い値であった。バイオガスでの性能は、出力曲線、材料抵抗および反応抵抗のいずれも傾向は水素の場合と同じであった。最高出力は 3 層アノードが約 90  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、1 層アノードが約 70  $\text{mW}/\text{cm}^2$  であった。出力が水素に比べて一定割合で低くなる傾向は、これまでの測定でも同様に観測されている。3 時間発電後におけるアノード上への炭素析出量は、3 層アノードが 29 (0) mass%、1 層アノードが 18 (1) mass% であった。3 層アノードでは、発電性能が高いために炭素析出が進んだと考えられる。これは、金属触媒上にメタンが解離吸着した場合に生じる炭素を二酸化炭素にするためには酸化物イオンが 2 つ必要であるのに対し、改質バイオガス中の CO の場合は分子状で吸着し 1 つの酸化物イオンで二酸化炭素化されることの違いと推察される。

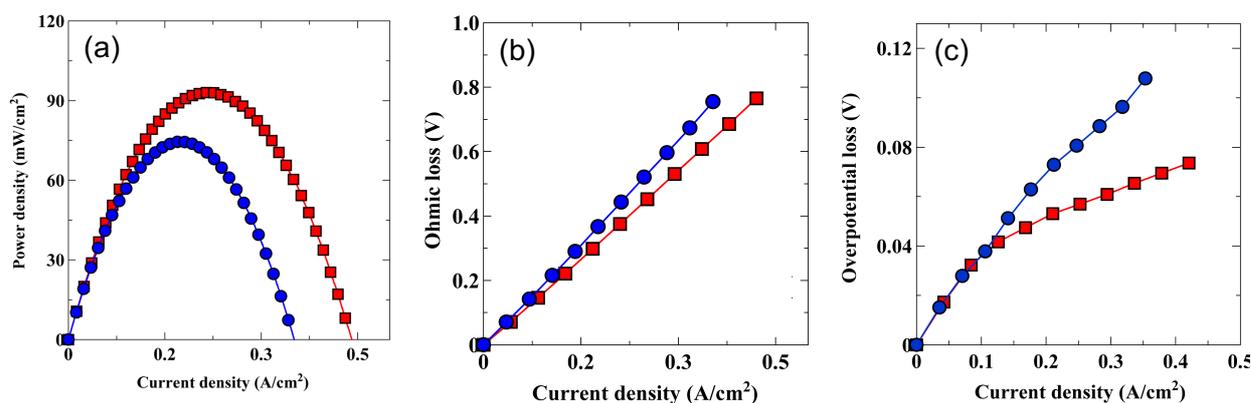


図-1.4 3 層アノードのバイオガス (15 mL/min) での発電性能 : (a) 出力曲線、(b) 材料抵抗、(c) 反応抵抗、■ : 3 層アノード、● : 1 層アノード

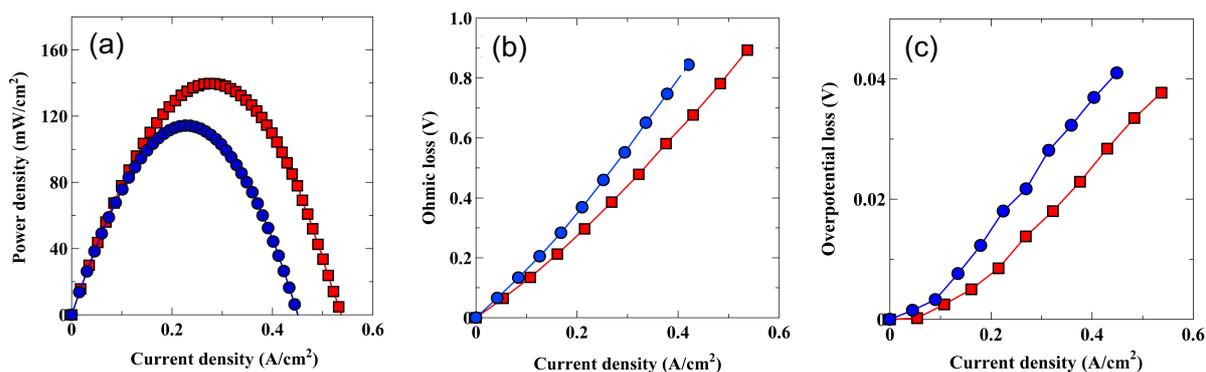


図-1.5 3層アノードの水素燃料での発電性能：(a) 出力曲線、(b) 材料抵抗、(c) 反応抵抗、■：3層アノード、●：1層アノード

さらに、バイオガス流量の違いによる発電特性と炭素析出挙動への影響を調査した。X=0.8 をベースにした3層アノードを用いた場合の出力曲線、材料抵抗および反応抵抗を図-1.6 に示す。各最高出力は出力曲線より、流量が30 mL/min の場合が約110 mW/cm<sup>2</sup>、15 mL/min ないし7.5 mL/min の場合が約90 mW/cm<sup>2</sup> であった。これに対して、材料抵抗と反応抵抗には流量による違いは観察されなかった。一方、3時間発電後におけるアノード上への炭素析出量は、30、15 および7.5 mL/min の場合について、それぞれ51(3)、56(2)および45(6) mass%であった。値としては7.5 mL/min の場合に最も炭素析出量が少なかったが、有意な差は見られなかった。なお、全体的に炭素析出量が多いのは、不活性ガスとして窒素の代わりに二酸化炭素を利用したためと考えられる。

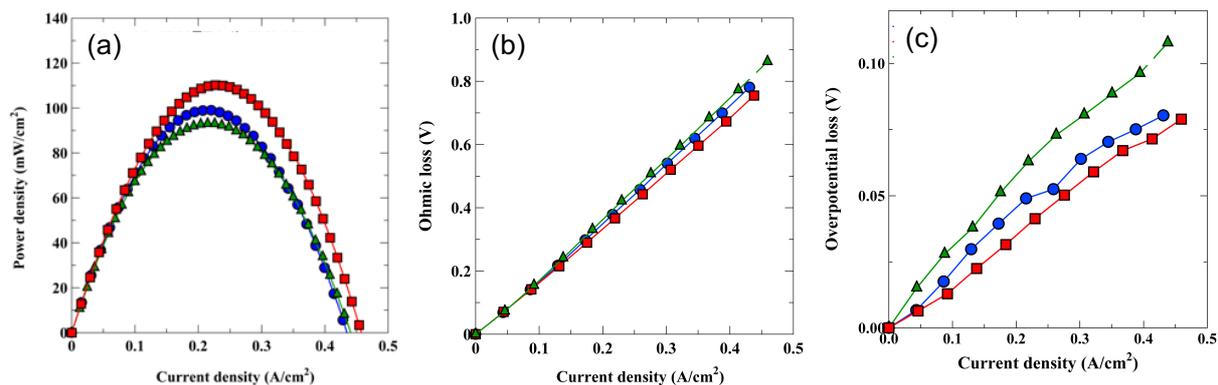


図-1.6 種々のバイオガス流量での発電性能：(a) 出力曲線、(b) 材料抵抗、(c) 反応抵抗、■：30 mL/min、●：15 mL/min、▲：7.5 mL/min

3層アノードを利用することで、改質バイオガスでは炭素析出が抑制されたが、モデルバイオガスの場合は改質バイオガスのような顕著な炭素析出抑制効果を示さなかった。これまでの検討から、例えば不活性ガスのかわりに二酸化炭素を発電評価装置に導入するとアノード上に炭素析出が生じることが明らかになっている。前述した改質バイオガス中の炭素源であるCO との違いに加えて、モデルバイオガスでは含まれる二酸化炭素の影響も電極反応に大きく影響していることが示唆される。

なおNiCu系以外に、NiFe系およびNiCo系についても検討したが、この3つの系の中ではNiCu系での炭素析出が少なかったため、本報告では他の2つの系の結果は省略する。また、アノード材の中の金属：電解質に割合についても検討したが既存の金属：電解質=7:3 が最適な値であった。以後の研究ではこの比率は固定して行った。

アノード上における炭素析出の写真を図-1.7 に示す。濃い灰色部分がアノードであり、その中心に近い黒い部分が炭素析出部であることがSEM-EDSの結果から明らかになっている。発電性能評価装置の測定の繰り返し精度を高める際に、集電極である白金メッシュとアノードの間に隙間が生じると再現性が著しく低下したことから、これを防ぐために電極押さえのアルミナ管の内部にシリカファイバーを詰めて運用していた。図-1.7の炭素析出部はこのアルミナ管の接触部と推察されたことから、このシリカフ

アイバーを除いて同様の発電性能評価を行った。この結果のアノードを図-1.8に示す。図-1.7と比較すると明らかのように、明瞭な炭素析出部は観察されなかった。以上の結果は、アノード上の極微細な状態の違いが炭素析出挙動に影響することを示唆するものであり、今後は細心の注意でセッティングを行いながら、この詰め物がない条件で検討することとした。

アノードに  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{GDC}$  ( $x=1, 0.8, 0.6$  および  $0.4$ ) を用い、モデルバイオガスの供給量  $6 \text{ mL/min}$ 、 $700^\circ\text{C}$  で行った定電流測定 ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ) の電圧の経時変化の結果を図-1.9に示す。Cu を含まない  $x=1$  のアノードを用いた場合、発電は12時間程度しか継続できなかった。一方、Cu を含むアノードを用いた場合、NiCu の組成によらず24時間の連続発電が達成された。24時間発電後の発電初期に対する出力の保持率は、 $x=0.8, 0.6, 0.4$  でそれぞれ80%、95%、97%であった。アノード中のCuが多いほど安定な発電であった。また、24時間発電後の炭素析出量は、 $x=0.8, 0.6, 0.4$  でそれぞれ1.7(4) mass%、0.8(3) mass%、0.5(3) mass%であった。参考までに  $x=1$  の炭素析出量は12時間程度の発電後で16.7(14) mass%であった。従って、改質バイオガスの場合と同様に、モデルバイオガスにおいてもNiへのCu添加で炭素析出が抑制されることが明らかになった。また、 $x=0.6$  と  $0.4$  については、本研究の令和2年度のマールストーン(モデルバイオガスを用いて24時間連続発電、かつ炭素析出量1 mass%以下)を達成する結果であった。

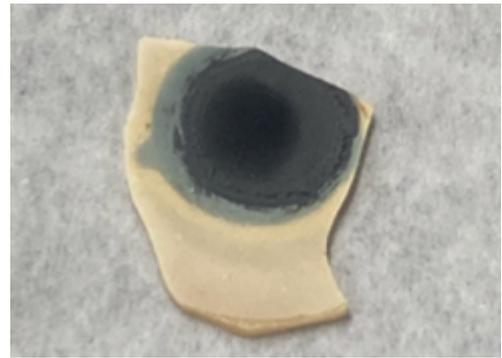


図-1.7 アノード上への炭素析出（中心部の黒色部分）



図-1.8 改良後のアノード上への炭素析出（明瞭には観察されない）

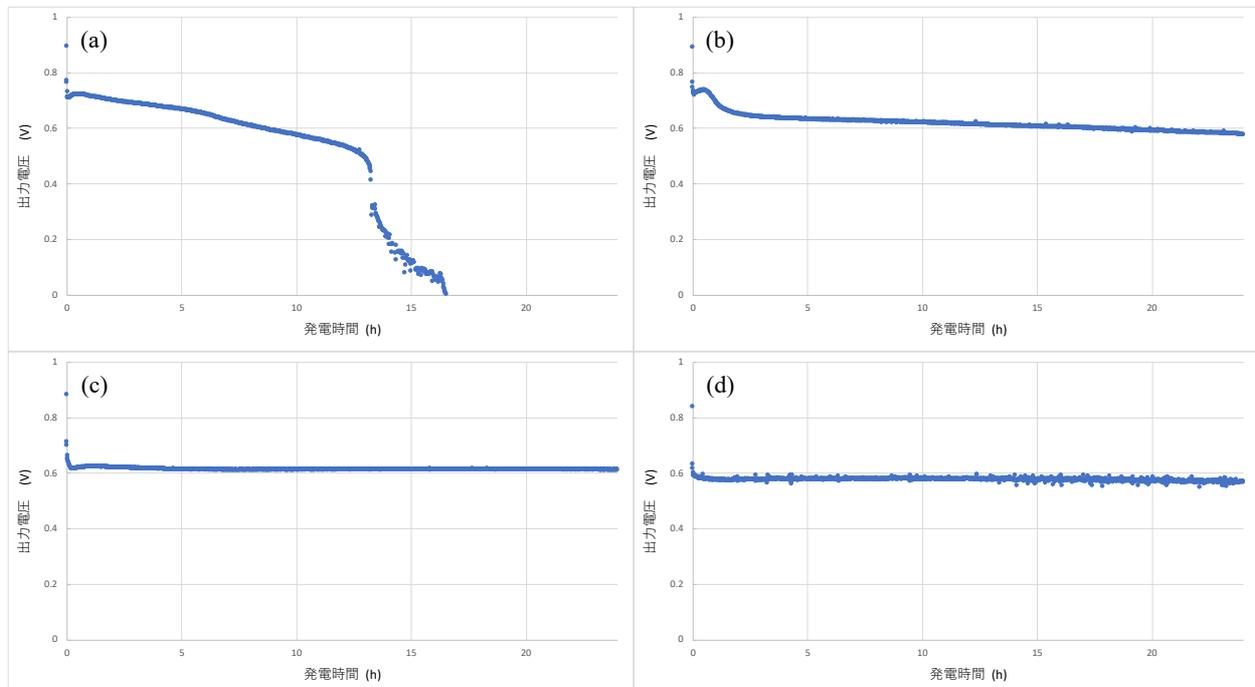


図-1.9 各  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{GDC}$  アノードを用いた定電流測定 ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ) における電圧の経時変化。

(a)  $x=1.0$ 、(b)  $x=0.8$ 、(c)  $x=0.6$ 、(d)  $x=0.4$ 。

令和2年度の岡山県畜産研究所のメタン発酵施設への家畜糞尿等の投入量は、1,121 m<sup>3</sup>であり、有機物量 (VS) は0.68%、BOD濃度は3,461 mg/L、COD濃度は2,653 mg/Lであった。これはメタン発酵の原料としてはかなり低い濃度である。この原因は、畜産研究所における飼養頭数の減少、防疫のため頻繁に使用する洗浄水および放牧場からの糞尿混合雨水等の流入によるためと考えられた。発酵後に得られる消化液について、有機物量0.21%、BOD濃度は301 mg/L、COD濃度は1,064 mg/Lであった。分解により得られたバイオガス発生量は5,686 m<sup>3</sup>、メタンガス濃度の平均は57.3%と低めであった。畜産研究所におけるタービン発電量は5,686 kwh、1日発電時間は平均約4時間であった。

畜産研究所が所有する燃料電池発電評価装置は、バイオガスを改質器に通して改質し、改質バイオガスを燃料として発電するシステムであった。本研究用途に当該装置を活用するため、配管構成の改修と装置メーカーによる点検・チェックを実施した。改修による装置構成の変更部を図-1.10に示す。既存改質器をバイパスするとともに、電極還元用の水素ガス配管を追加した。また、既存のスタックセル用の電気炉を、単セル用の電気炉に経路を組み直した。すでにリークテストも済ませ、実バイオガスでの発電の準備を整えた。

【令和3年度】岡山県畜産研究所で調製された実バイオガスについて、ガス組成の経時変化について表-1.1と表-1.2にそれぞれ示す。CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>については、それぞれ44~59 vol%と26~30 vol%であった。

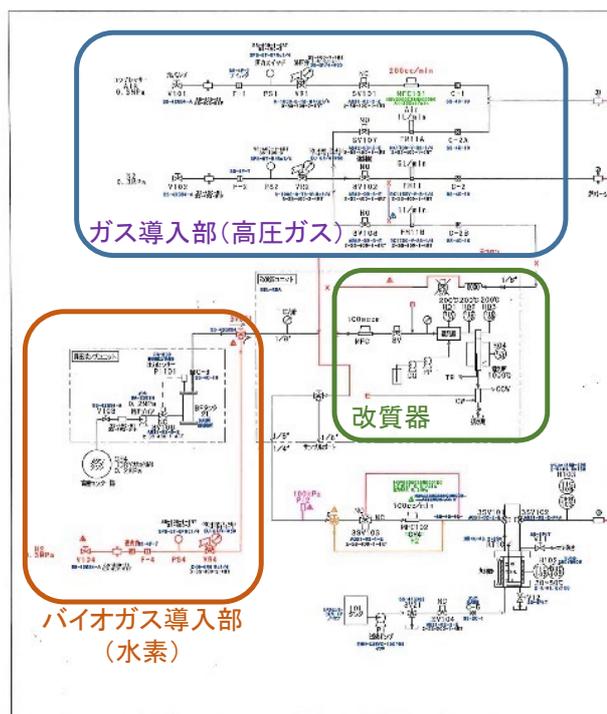


図-1.10 燃料電池発電性能評価装置の改修

表-1.1 実バイオガスの主成分

分析日	CH <sub>4</sub> (vol%)	CO <sub>2</sub> (vol%)
2021.11.24	51	—
2021.11.22	50	28
2021.10.4	48	—
2021.8.31	52	29
2021.6.28	44	30
2021.6.21	59	27
2021.5.28	59	26

CH<sub>4</sub>: 高濃度ガス検知器  
CO<sub>2</sub>: 北川式ガス検知管

表-1.2 実バイオガスの微量成分

分析日	H <sub>2</sub> S (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)
2021.12	0	0
2021.11	0	0
2021.10	0	0
2021.9	3	0
2021.8	0	0
2021.7	22	0
2021.6	0	0
2021.5	5	0
2021.4	1	0

H<sub>2</sub>S: 北川式ガス検知管  
NH<sub>3</sub>: 北川式ガス検知管

水蒸気が3~4 vol%含まれることを加味すると、研究に用いたモデルバイオガス組成(67vol%と33 vol%)に近い値であった。一方、微量成分について、NH<sub>3</sub>は常に検出限界(10 ppm)以下であった。H<sub>2</sub>Sはほとんどが検出限界(0.05 ppm)以下であったが数ppm、特に夏場は20 ppm以上検出される場合があった。これは硫化水素の微生物酸化(生物脱硫)が不十分になった結果と考えられる。

現地での分析とは別に、サンプリングバックに実バイオガスを回収し、この回収ガスをガスクロマトグラフ (GC-TCD) で分析した。その結果のスペクトルの例を図-1.11 に示す。ピーク面積よりガス組成を見積もったところ、 $\text{CH}_4=66$  vol%、 $\text{CO}_2=18$  vol%、 $\text{N}_2=16$  vol%、および検出レベルの  $\text{O}_2$  であった。検出される窒素は生物脱硫のために吹き込まれている空気の影響と考えられた。

この実バイオガスを SOFC の燃料に利用するために、空気の影響を低減するために生物脱硫から鉄系の脱硫剤を用いた化学脱硫に変更した。変更後の分析結果のスペクトルを図-1.12 に示す。ピーク面積より詳細にガス組成を見積もったところ、 $\text{CH}_4=62.9$  vol%、 $\text{CO}_2=31.2$  vol%、 $\text{N}_2=1.15$  vol%、および  $\text{O}_2=0.35$  vol% であった。また、水蒸気量は 4.40 vol% であった。なお、 $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{S}$  は検知管で分析したがそれぞれ検出限界以下であった。また、メチルメルカプタンとトリメチルアミンについても検知管で分析したが、同様に検出限界以下であった。これらの分析を通じて、表-1.1 で用いた高濃度ガス検知器が 50 vol% 以上では精度がないことが判明した。以降は、 $\text{CH}_4$  と  $\text{CO}_2$  については GC-TCD でのみ分析することとした。

令和 2 年度の検討結果を踏まえ、NiCu 系合金を中心に実バイオガスに対応したカソード材の開発を進めた。実バイオガスを燃料に用いた際の各アノード材についての出力曲線を図-1.13 に示す。なお、評価条件は次の通り。

- ・作動温度：700°C
- ・燃料供給速度：6 mL/min
- ・電極サイズ：φ6 mm
- ・電極厚さ：1 層 (約 10 nm)

出力密度の最大値は  $\text{Ni}/\text{GDC} > \text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}/\text{GDC} > \text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC} > \text{Cu}/\text{GDC}$  の順であり、アノードでの触媒活性が高い Ni が多いほど、高活性であった。この傾向はモデルバイオガス、水素を燃料にする場合と同様の傾向であった。これらのセルについて、定電流測定を行った結果を図-1.14 に示す。なお、定電流値は図-1.13 を参考にして、Ni/GDC で 100 mA/cm<sup>2</sup>、他を 35 mA/cm<sup>2</sup> とした。図-1.14 から明らかなように、ごく短時間で出力が 0 V となり、発電を継続できなかった。定電流測定後のアノード上への炭素析出量を図-1.15 に示す。

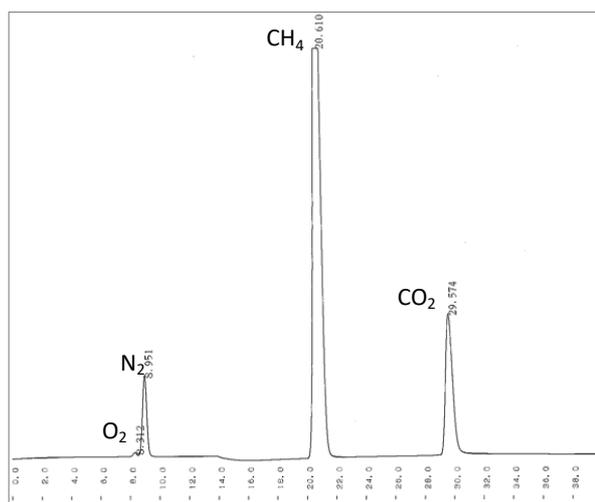


図-1.11 分析された実バイオガスの TCD スペクトル

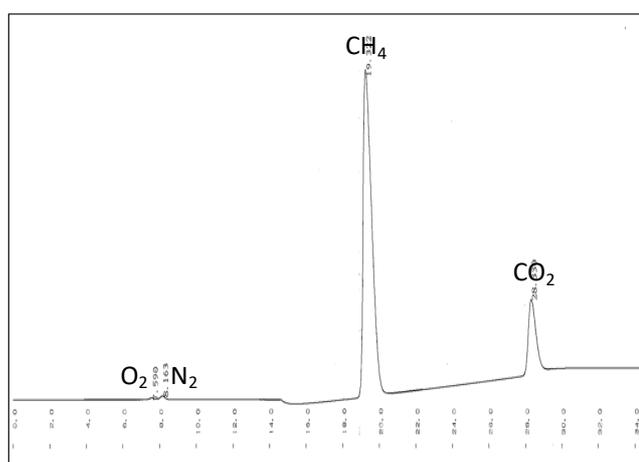


図-1.12 分析された実バイオガスの TCD スペクトル (鉄系脱硫処理)

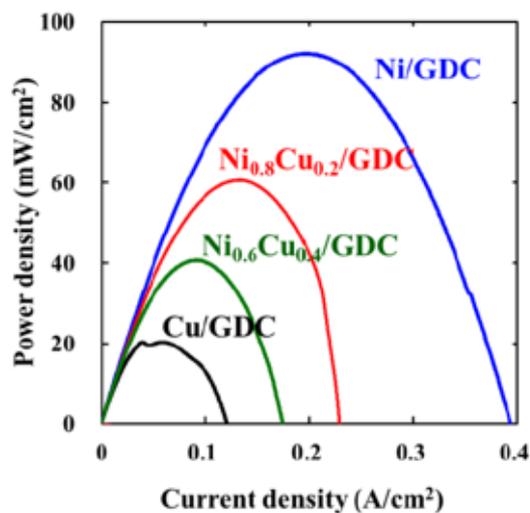


図-1.13 実バイオガスを燃料に用いた各電極における出力曲線

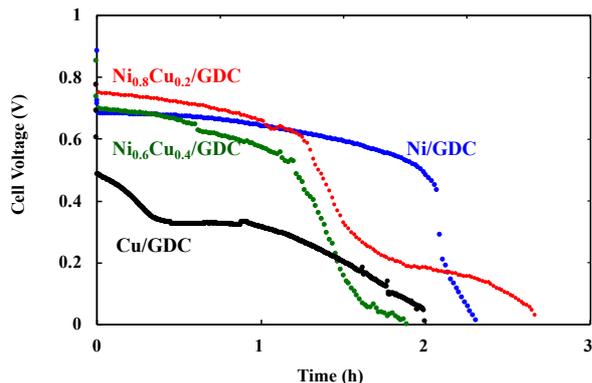


図-1.14 実バイオガスを燃料に用いた各電極における定電流測定時の電圧の経時変化

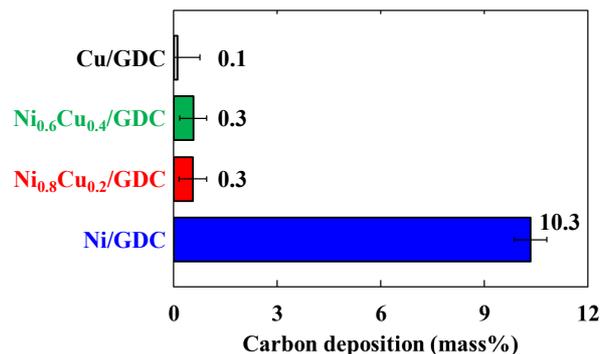


図-1.15 定電流測定後の各アノード上への炭素析出量

Ni/GDC では 2 時間程度の発電時間にも関わらず 10.3 mass%の炭素析出であった。これに対し、Cu を含む系では 1 mass%以下の炭素析出であった。これまでの検討では、発電性能の低下は炭素析出が主な原因であったが、実バイオガスを燃料に用いた場合は炭素析出以外の要因があることが示唆された。定電流測定後のアノードの断面 SEM 像を図-1.16 に示す。Ni/GDC については SEM 像からも Ni や GDC 粒子を埋めるように炭素が析出している状態が観察された。一方、Cu を含む系ではその様な微構造は観察されず、分析結果と同様に炭素析出はほとんど見られなかった。また、いずれの試料もアノード／電解質界面は密着しており、剥離などは観察されなかった。性能低下の 1 つにアノードの剥離が考えられるが、これらの結果からいずれの試料も剥離が生じていないことが示された。アノードの粒子に着目すると、他に比べて Cu/GDC では観察される粒子が大きく、発電中に粒成長が生じたことが示唆された。

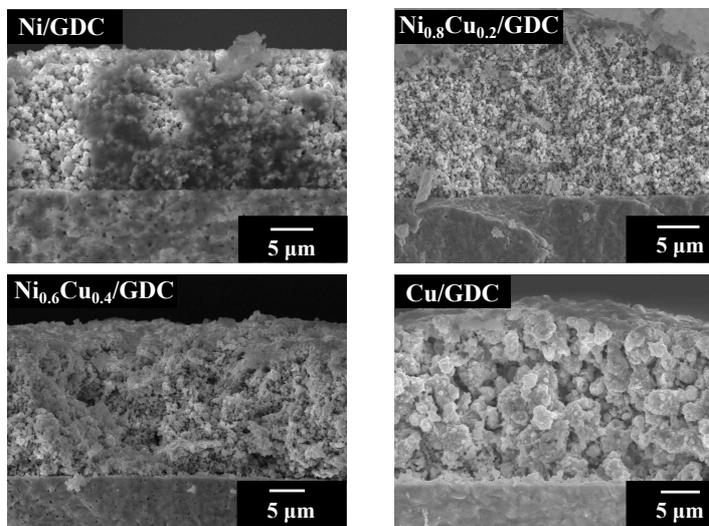


図-1.16 定電流測定後の各アノード断面の SEM 像

次に、定電流測定後の各アノードの XRD パターンを図-1.17 に示す。Cu/GDC では、金属 Cu は観測されず全ての Cu が酸化物相になっていると考えられた。SEM で観察された粒成長はこの酸化に伴う粒子径の増加が含まれていると推察される。他の試料については、弱い NiO のピークが観測されたことから、金属の一部が NiO や NiCuO に変化したと推察される。一方、もっとも炭素が析出した Ni/GDC でも炭

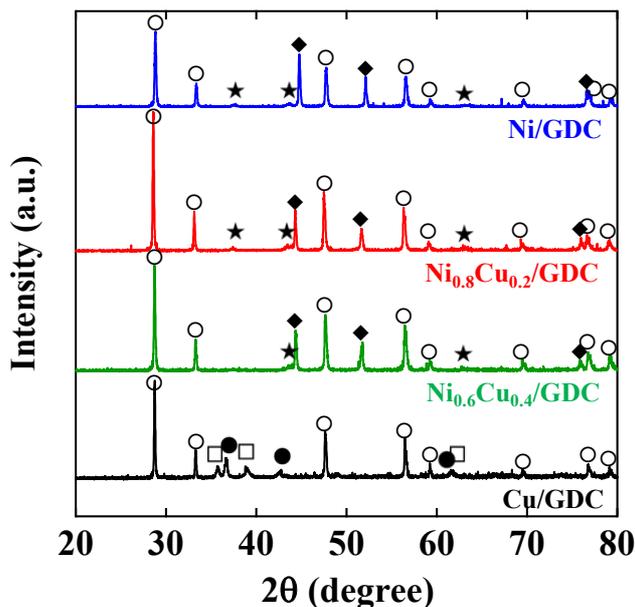


図-1.17 定電流測定後の各アノードの XRD パターン。

○ : GDC、◆ : NiCu(Ni)、★ : NiO、□ : CuO、● : Cu<sub>2</sub>O。

素の回折ピークは観測されなかった。これは析出した炭素が非晶質であることを示唆しており、その電気伝導性の低さが性能低下の一因になったと推察される。他の NiCu/GDC 系については、僅かに生じた酸化物が性能低下の一因と推察されるが、ここまでの結果から断定することは難しい。

実バイオガスを用いた場合の性能低下の原因究明と目的とする安定発電のために、アノードの検討を更に進めた。改質ガスの系では第三成分の添加の効果が報告<sup>3)</sup>されており、本研究でもアノードの NiCu 合金に第三成分として Co、Fe、Pd、Pt、および ZrO<sub>2</sub> を添加した系についても検討した。しかし、安定発電に向けた改善は見られなかった。そこで、モデルバイオガスで実績のある NiCu 合金、その中でも Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub> を中心に検討を進めた。燃料電池のアノードでの反応は電解質-金属-気相の三相界面の反応が律速であることから、電極面積を大きくすることを検討した。評価条件は次の通り。

- ・作動温度：700℃
- ・燃料供給速度：6 mL/min
- ・アノード：Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>/GDC
- ・電極サイズ：φ6 mm, φ14 mm
- ・電極厚さ：1層 (約 10 nm)

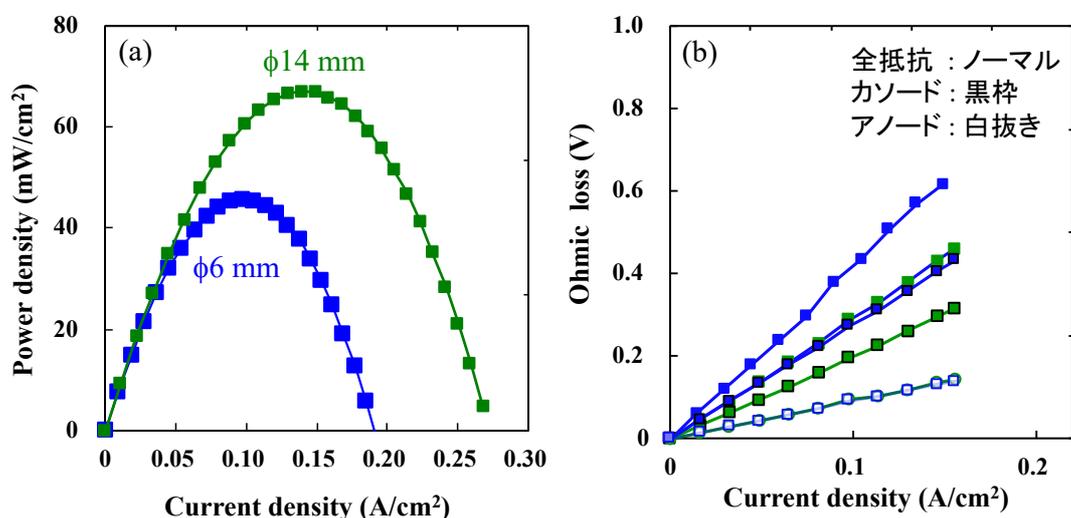


図-1.18 電極サイズが異なるアノードにおける(a)出力曲線と(b)材料抵抗

実バイオガスを燃料に用いた際の実出力曲線と材料抵抗を図-1.18 に示す。出力密度は単位面積あたりの値にも関わらず、φ14mmの方がφ6mmよりも大きな値を示した。これは電極面積が大きい方がバイオガス中のメタンの改質反応が進み、アノード気相中のメタン量が多いことが原因と考えられる。従って、バイオガスを燃料利用すると、メタン改質後の水素が発電に利用されていることが示唆された。一方、材料抵抗の値はアノードについては差が見られなかったが、カソードはφ6mmの方がφ14mmよりも大きな値を示した。これはアノードの面積に応じてカソード面積を変えなかったことが原因と考えられる。これらのセルについて、定電流測定を行った結果を図-1.19 に示す。なお、定電流値は 33

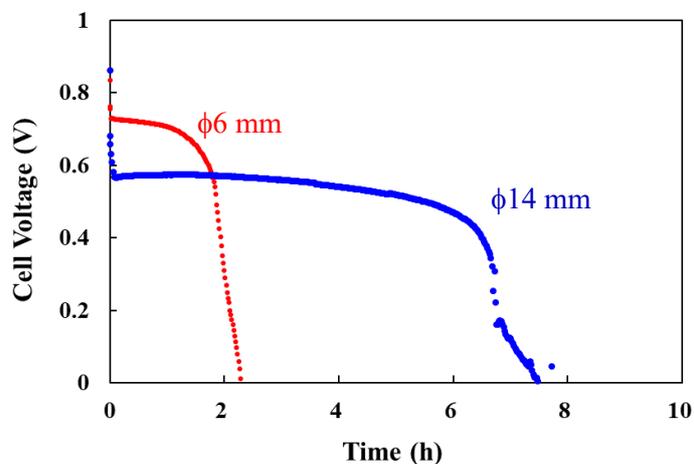


図-1.19 実バイオガスを燃料に用いた各電極における定電流測定時の電圧の経時変化

mA/cm<sup>2</sup>とした。電極面積の増加に応じて、発電継続時間が増加した。また、出力が一定になる電圧に電極サイズによる違いが見られ、φ6mmでは0.72 V、φ14mmでは0.58 Vであった。アノード量が異なるセルに同量の実バイオガスを供給しているため、メタン成分の改質量と燃料としての水素の使用量に違いが生じたと推察される。起電力からφ6mmの方がφ14mmよりも気相中の水素濃度が高いと考えられる。以上の結果より、実バイオガスを燃料に用いる場合は電極サイズが大きい方が有利であることが明らかになった。以下の検討では、アノードサイズをφ14mmに固定することとした。

次に、さらに三相界面を増やすことを想定して、積層アノードについて検討した。また、Wangらの報告<sup>4)</sup>では、酸素分圧にも依存するが厚みがあるアノードの方が三相界面が保持されるので、この効果も期待している。試料の作製は単セル作製時の「アノード材のスクリーンプリント→1000℃焼き付け」を1~4回繰り返すことで1層から4層のアノード試料を作製した。作製された単セルの模式図を図-1.20に示す。

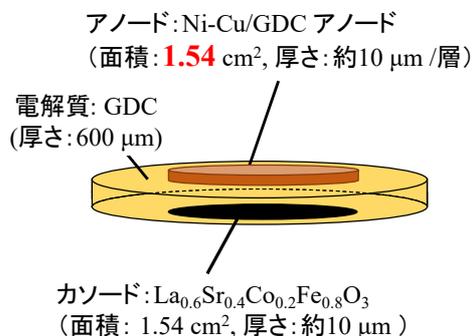


図-1.20 作製された単セルのイメージ図

各試料の水素を燃料に用いた際の出力曲線とIV曲線を図-1.21に示す。出力曲線にばらつきが見られるが、これは測定時のセッティングなどによる個体差であり、積層数による大きな違いは観察されなかった。また、IV曲線もほぼ同じであった。

カソード量によらず同程度の出力であるので、発電に寄与する三相界面の主は電解質とアノードの界面であることが示唆された。言い換えれば、アノード内の三相界面の寄与は小さいと推察される。この各セルを用いて、燃料供給速度6 mL/min、電流密度33 mA/cm<sup>2</sup>の条件で定電流測定を行った結果を図-1.22に示す。1層は6時間、2層は12時間で出力が0 Vとなり、発電を継続できなかった。一方、3層と4層は少し電圧にふらつきが見られたが24時間の連続発電を達成できた。各セルのアノード上の炭素析出量は、1層、2層、3層、4層がそれぞれ1.8(7) mass%、3.4(3) mass%、90 mass%以上、90 mass%以上であった。また、反応後のアノードのXRDの結果より、1層では変化が観測されなかったが、2層ではNiO相の生成が観測された。一方、3層と4層ではNiO相の生成は観測されず、結晶性の炭素の析出が顕著に観測された。以上の結果より、アノードの酸化を抑制するためには少なくとも3層(約30 nm)の厚さが必要であることが示唆された。

3層アノードを用いたセルによる安定発電時の排気ガスのTCDスペクトル

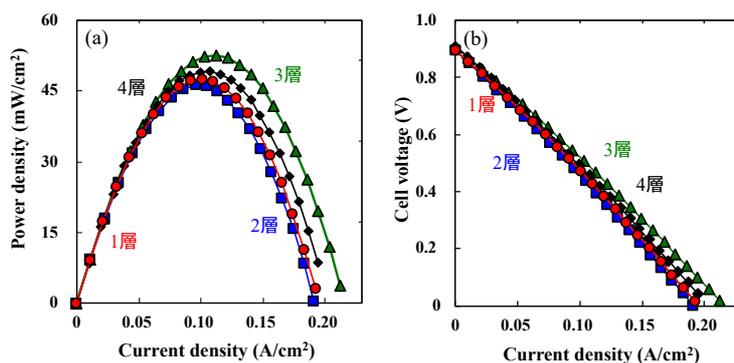


図-1.21 水素を燃料に用いた1~4層アノードの(a)出力曲線と(b)IV曲線

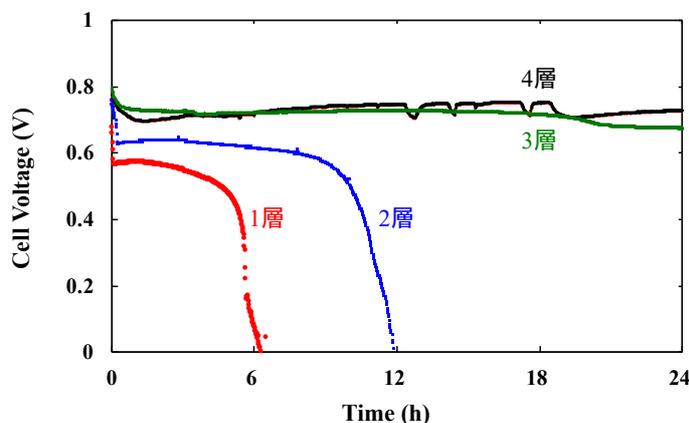


図-1.22 実バイオガスを燃料に用いた1~4層アノードにおける定電流測定時の電圧の経時変化(6 mL/min)

を図-1.23 に示す。実バイオガスの大部分がそのまま排出されていることが分かった。定量分析の結果から、実バイオガス中のメタンの約 80% が排出されていた。電解質との界面以外のアノードは、そのほとんどが改質反応を生じていると考えられるが、3 層アノードでも 80% 以上のメタンが反応していないということは燃料の過剰供給状態であると言える。そこで、燃料供給量を 6 mL/min から 1 mL/min に低減させて同様の検討を行った。燃料供給速度 1 mL/min、電流密度 33 mA/cm<sup>2</sup> の条件で定電流測定を行った結果を図-1.24 に示す。1 層は 12 時間、2 層は 20 時間で出力が 0 V となり、発電を継続できなかった。なお、2 層については電圧の変動が大きくなったが、この原因は不明である。一方、3 層では電圧の振れもほとんど無い 24 時間の連続発電を達成できた。反応後の各アノードの XRD パターンを図-1.25 に示す。1 層と 2 層では NiO 相の生成が観測された。一方、3 層では NiO 層の生成は観測されなかった。これまでの結果を踏まえると、NiO 相の生成と性能低下に何らかの因果関係があると推察される。後述するように、Sasaki らは H<sub>2</sub>S 由来の S による被毒で NiO が生成することを報告<sup>5)</sup>している。層が少なくアノード量が少ない場合は H<sub>2</sub>S の影響が出ることの証左とも考えられる。

反応後のアノード上の炭素析出量は、1 層と 2 層では 0 mass% であり、3 層では 0.8(3) mass% であった。3 層アノードの結果は、本研究の令和 3 年度のマイルストーン（実バイオガスを用いて 24 時間連続発電、かつ炭素析出量 1 mass% 以下）を達成する結果であった。

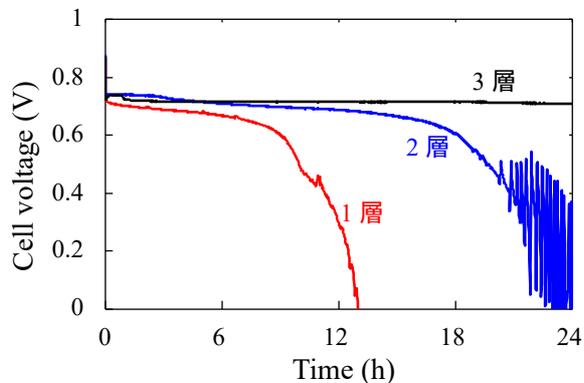


図-1.24 実バイオガスを燃料に用いた 1~3 層アノードにおける定電流測定時の電圧の経時変化 (1 mL/min)

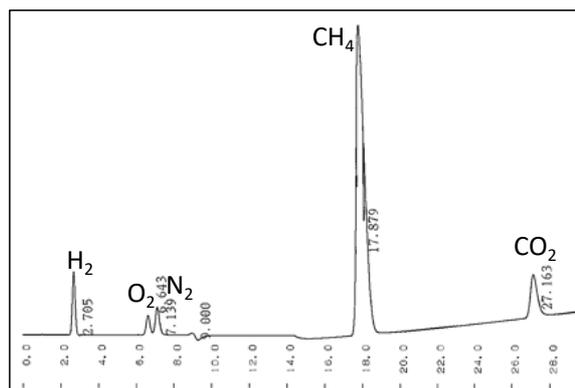


図-1.23 3 層アノードで発電時の排気ガスの TCD スペクトル

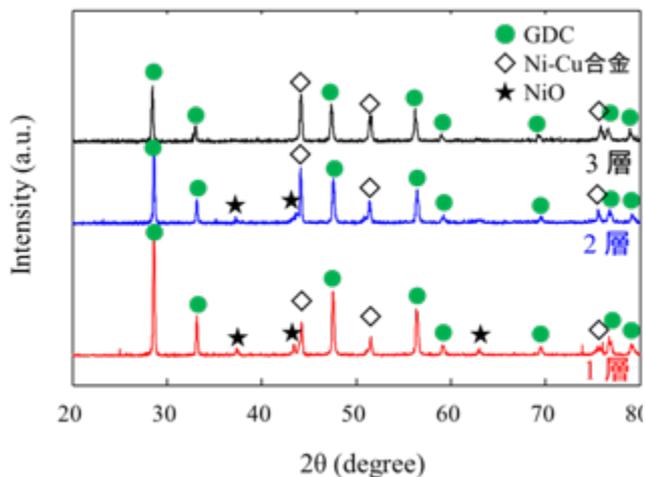


図-1.25 定電流測定後の各アノードの XRD パターン。● : GDC、◇ : NiCu、★ : NiO

【令和 4 年度】実バイオガスでの令和 3 年度のマイルストーンは達成されたが、実バイオガスとモデルバイオガスで挙動が大きく異なることが明らかになった。実バイオガスでもっとも影響が懸念されるのは H<sub>2</sub>S である。すでに述べたように検知管の検出レベル以下であることは確認しているが、0.05 ppm 未満は存在している可能性がある。例えば Matsuzaki と Yasuda は 750℃ でも 0.05 ppm 以上の H<sub>2</sub>S で材料抵抗や過電圧が上昇することを報告<sup>6)</sup>している。また、Sasaki らは H<sub>2</sub>S 由来の S が Ni 触媒表面や反応場である三相界面に吸着すると、改質反応やアノード反応が阻害され、NiO が生成することを報告<sup>5)</sup>している。いずれにしてもアノード表面に S が残存することが予想される。そこで、図-1.22 に示した 2 層

アノードの反応後の EDS スペクトルを調べた。その結果を図-1.26 に示す。スペクトルにはアノードに含まれる Gd、Ce、Ni、Cu、O の各元素の他に C のピークが観測された。しかし、S のピークは全く観測されなかった。析出した S が電解質からの酸化イオンで酸化された可能性はあるが、直接的な  $H_2S$  の影響は明らかにできなかった。

次に畜産研究所の発電性能評価装置について検討した。前年度からの検討結果を踏まえて、 $\phi$  14mm の 3 層アノード、および 6 層アノードを用いて、評価した。評価条件は次の通り。

- ・アノード： $Ni_{0.6}Cu_{0.4}/GDC$
- ・作動温度：700°C
- ・燃料供給速度：6 mL/min(3 層)、2 mL/min(6 層)
- ・電流密度：33 mA/cm<sup>2</sup>(3 層)、19 mA/cm<sup>2</sup>(6 層)

定電流測定における電圧の変化を図-1.27 に示す。3 層アノードでは 12 時間程度で起電力が 0 になったが、6 層アノードでは 24 時間の連続発電が達成された。また、反応後のアノード上の炭素析出量は、3 層アノードが 1.2(5) mass%、6 層アノードが 0.8(3) mass%であった。最適な条件に違いがあるが、異なる評価装置を用いても令和 3 年度のマイルストーンが達成された。

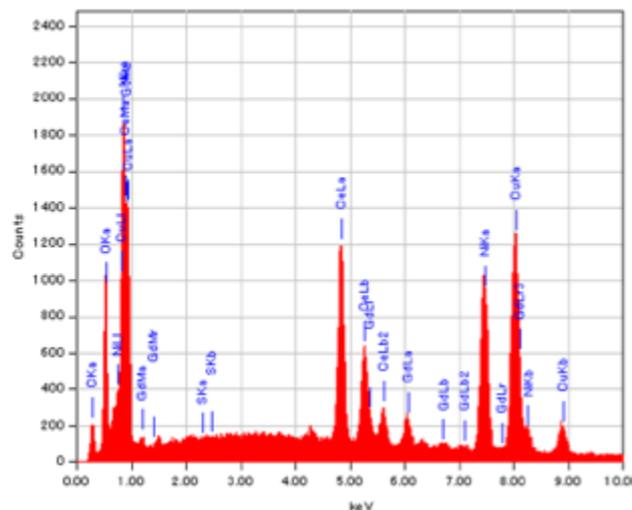


図-1.26 2 層アノードで 12 時間発電後のアノードの EDS スペクトル (燃料供給速度：6 mL/min)

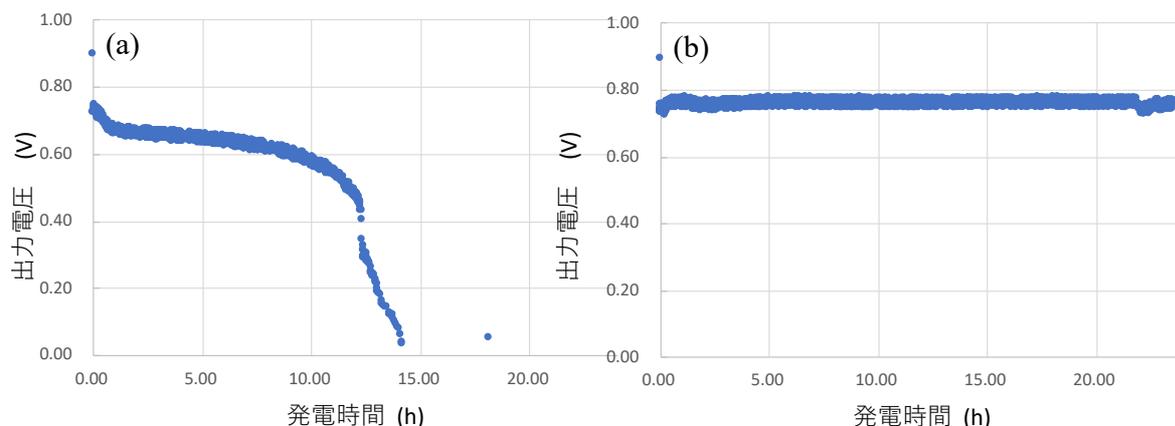


図-1.27 畜産研究所の発電性能評価装置による定電流測定時の電圧の経時変化。(a)3 層アノード、(b)6 層アノード。

これまでは 700°Cでの発電性能を評価してきたが、より低温で動作する燃料電池が望まれている。そこで、600°Cでの発電性能を調査した。 $Ni_{0.6}Cu_{0.4}/GDC$  の  $\phi$  14mm の 3 層アノードを用いて 33 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で定電流測定を行ったところ、700°Cと同様に 600°Cの作動温度でも 24 時間の発電に成功した。しかし、炭素析出量は 1 mass%以上であった。Andrea と Pierluigi が報告<sup>7)</sup>しているように、 $CH_4/CO_2$  ガスは温度が高いほど水素生成に平衡が移動し、炭素析出は減少する。この為、同じ条件では発電は同程度であっても炭素析出に差が出たと考えられた。

最後により長時間の発電を検討した。長時間発電時には発生する水蒸気の影響等が考えられるので、燃料ガスの供給速度は 1 mL/min と同じ条件にし、そこに Ar を 5 mL/min で混合した希釈ガスを用いた。 $Ni_{0.6}Cu_{0.4}/GDC$  の  $\phi$  14mm の 3 層アノードを用いて 33 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で定電流測定を 700°Cで行った結果を図-1.28 に示す。

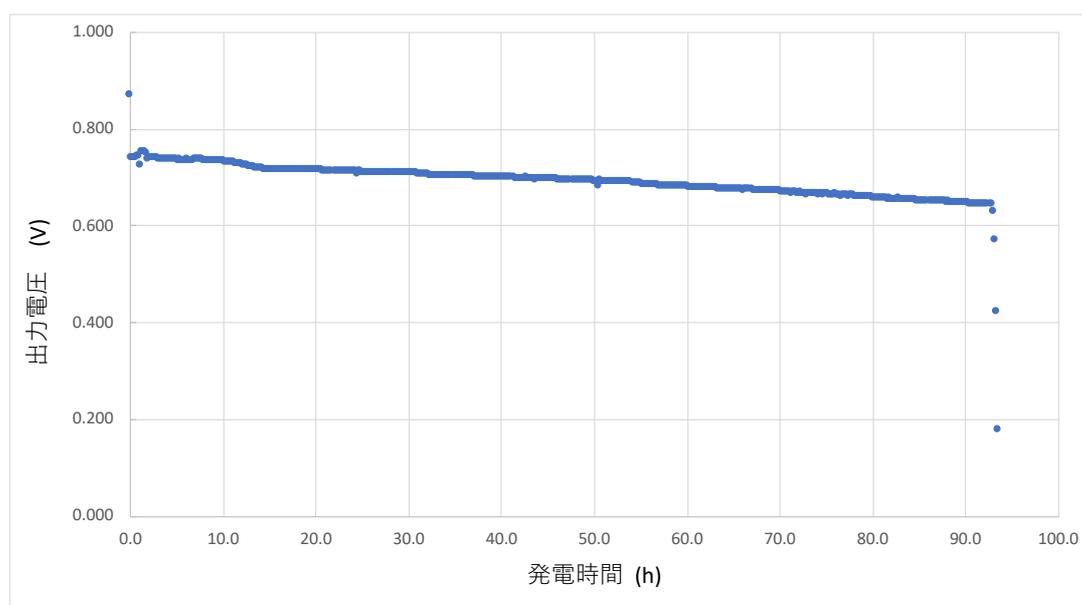


図-1.28 希釈実バイオガス（1：5）を燃料に用いた定電流測定時の電圧の経時変化

結果として、90時間以上の連続発電に成功した。93時間で急激に性能が劣化したが、その原因は明らかでない。なお、反応中の消費メタン量に対する発電として回収できたエネルギー割合は20%であった。これは改質で得られた水素の一部がアノードの還元消費されたためと考えられた。反応後のアノード表面の炭素析出はほぼ0であった。しかし、NiOの生成が確認された。供給メタンを少し増やせば改質で生じた水素でNiの酸化を抑制できることから、より細かく燃料供給速度を制御することで更なる長時間発電に繋がることが期待される。

## 5. 研究目標の達成状況

サブテーマ1については、3年間の研究を経て当初に掲げた目標通りの成果を挙げたと評価している。初年度はモデルバイオガスで、次年度は実バイオガスで、それぞれ目標とした24時間以上の継続発電と発電後の炭素析出1 mass%以下を達成している。実バイオガスを燃料に利用した段階から、性能劣化の原因として炭素析出に加えて、カソード金属の酸化を考慮する必要が生じた。この酸化の原因の1つは極微量なH<sub>2</sub>Sの存在であることが示唆されたが、燃料供給量を制御して改質水素量を適切な値にコントロールすることで酸化を抑制できることを見出したことは意義深い検討結果であった。既存のカソード材を用いての消費されたメタンに対する発電効率は20%であったが、目的とする新規カソードとの組み合わせでより高い利用率が期待できる。また、多段化などのようにセル構成をより精密に設計することで未利用のメタンと水素を活用することで、より高い発電効率が達成できる。更に研究を深めて、より実用的な燃料電池に繋がりたいと考えている。

## 6. 参考文献

- 1) M. Miyake, S. Matsumoto, M. Iwami, S. Nishimoto, Y. Kameshima, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 13625-13631, (2016).
- 2) M. Miyake, M. Iwami, M. Takeuchi, S. Nishimoto, Y. Kameshima, *J. Power Sources*, **390**, 181-185, (2018).
- 3) M. Miyake, S. Matsumoto, S. Nishimoto, Y. Kameshima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 833-839, (2017).
- 4) Z. H. Wang, Z. Lü, K. F. Chen, B. Wei, X. B. Zhu, X. Q. Huang, W. H. Su, *Fuel Cells*, **13**, 1109-1115 (2013).
- 5) K. Sasaki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2023-A2029 (2006).

- 6) Y. Matsuzaki & I. Yasuda, *Solid State Ion.*, **132**, 261-269 (2000).
- 7) L. Andrea & L. Pierluigi., *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 2463-2476 (2010).

## II-2 アノード反応促進高性能カソードの開発

国立大学法人熊本大学

大学院先端科学研究部 物質材料・化学部門 機能材料設計学分野

松田 元秀

大学院先端科学研究部 物質材料・化学部門 機能材料設計学分野

永井 杏奈(令和3～4年度)

### [要旨]

本サブテーマ2では、本研究の最終目的であるバイオガスを直接燃料として利用できる中温作動固体酸化物形燃料電池の具現化に資する高性能なカソードを開発することを目的とする。具体的な取り組みは、サブテーマ2の代表者である松田の研究グループが提案する電極材の配向組織設計による高性能化である。松田の研究グループは結晶の磁気異方性に基づく磁場配向プロセスで、一部の組成からなる電極粒子の配向化を実現させ、電極の配向化はカソード特性の向上に効果的であることを見出している。本サブテーマ2では、これまでの知見を基に年度ごとに以下のような目標を設定し、高性能なカソードの開発に取り組み、得られる成果をサブテーマ1に提供しながら本研究の最終目的の具現化を目指す。

【令和2年度】反応促進のための最適組成の決定と、その組成物質における磁化容易軸の決定。

【令和3年度】配向度80%以上のカソード試料の作製。

【令和4年度】カソード単体での電流密度  $300 \text{ mA/cm}^2$  の時の電圧降下が  $0.1 \text{ V}$  以下となる配向カソードの作製。

上記の目標達成に向け、初年度にはベース組成  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  の Nd サイトへの Pr 導入および Ni サイトへの Co 導入といった異元素ダブリ置換した  $\text{NdPrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  を中心に組成の最適化と元素置換組成合成物質の磁場配向挙動を主に検討した。次年度には、初年度の検討結果を受け、文献調査を交えながら、反応促進のための最適組成物質の決定を行い、最近見出された Pr 系の Ruddlesden-Popper 型 Ni 系層状化合物  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  をターゲット組成物質とし、その単相試料の作製条件および磁場配向挙動、さらにセル作製を視野に  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  (GDC) 電解質への焼付けについて検討を行った。最終年度は、ターゲット組成物質  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の配向カソードを GDC 電解質上に形成し、その配向性を X 線回折法で解析するとともに、電流遮断法にてカソード特性について検討し、3年間で実施した研究成果を総括した。なおこの間、サブテーマ1と情報交換を行いながら検討を進めた。以下に、得られた知見を記す。

- 置換量  $x = 0.2$  および  $0.3$  の  $\text{NdPrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  で単相試料粉末を作製し、磁化容易軸は  $c$  軸であることを明らかにした。セル作製に向け、電解質への焼付け温度となる  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  での安定性を検討したところ、 $x = 0.2$  組成では  $900$  および  $1000^\circ\text{C}$  で、 $x = 0.3$  組成ではすべての温度域で不安定化が観測され、検討を進めた結果、相の安定性には雰囲気中の酸素分圧が関係していることが示唆された。また、相の安定化を維持しつつ焼付けを行ったところ、電解質との間に亀裂が見られ密着性に難があることがわかった。

- 磁場配向プロセスにより  $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  の配向組織設計を検討したところ、高い配向性を示す組織体の形成が可能であることがわかった。その配向度を評価した結果、80%を越える値が得られた。

- $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の単相試料粉末の作製に成功し、その  $c$  軸が磁場印加方向に沿って配列する傾向にあることを明らかにした。これより、磁場を電解質表面に対して平行に印加しながらの電極形成プロセスにより、優れたカソード特性が期待できる  $ab$  面優先配向カソードが電解質上に作製可能であることを提案した。

- 上記提案プロセスで50%を超える高い配向度を示す新規  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  配向カソードの作製に成功した。

- スクリーンプリント法で作製された無配向状態の  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  電極のカソード特性を評価したところ、 $700^\circ\text{C}$  において電流密度  $300 \text{ mA/cm}^2$  時の分極損失による電圧降下が  $0.1 \text{ V}$  程度であることが観測され、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  自身高い性能を示す物質であることが明らかになった。一方、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  配向電極の材料創製によりさらなる高性能化が期待されるため、回転磁場印加の下  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  粉末を含む懸濁液のドロップキャ

ストで電極作製を実施したが、電極を構成する粒子間の連結性が弱いため、期待されるような性能向上は観測されず、更なるプロセス条件の検討が必要とされた。

・ドロップキャストによる同プロセスで作製した無配向と配向カソードの性能比較から、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の配向化はオーミック損失と分極損失両方の損失低減に効果があることが明らかになり、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の配向電極創製は高性能カソード開発の視点上意義深いことが示唆された。

以上に示した知見から、研究着手前に設けた目標にやや及ばないところがあるものの、一定の成果をあげたと判断している。本サブテーマ2の目的であるバイオガスを直接燃料として利用できる中温作動固体酸化物形燃料電池の具現化に資する高性能カソードの開発に関しては、有益な知見を見出したものの、その開発にはいまだ検討すべき課題が残り、今後の研究の進展に委ねるところである。

## 1. 研究開発目的

本研究が最終的に目指すバイオガスを直接燃料として利用できる中温作動固体酸化物形燃料電池の開発に向けては、バイオガスの反応場となるアノードの開発のみならず、対極となるカソードの高性能化もきわめて重要となる。本研究では、中温域でも作動可能な固体酸化物形燃料電池の具現化のため、バイオガスの分解反応による炭素析出を抑制し酸化反応を優先するようなアノード開発に取り組むサブテーマ1に加え、高性能なカソードの開発を目指すサブテーマ2を設ける。

## 2. 研究目標

サブテーマ2では、申請者らが見出した磁場配向法で作製された配向電極が燃料電池の特性向上に効果的であることを踏まえ、500~700℃の中温域で炭素析出が抑制できる新規カソードを開発する。年度毎に以下の様な目標を設定し、開発を進める。開発したカソードをサブテーマ1に提供する。

【令和2年度】反応促進のための最適組成の決定と、その組成物質における磁化容易軸の決定。

【令和3年度】配向度80%以上のカソード試料の作製。

【令和4年度】カソード単体での電流密度300 mA/cm<sup>2</sup>の時の電圧降下が0.1 V以下となる配向カソードの作製。

## 3. 研究開発内容

以下に、研究計画書の中に示した年度ごとの研究計画を記す。

【令和2年度】これまでの知見を踏まえ、ベース組成を $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ とし、異元素置換アプローチにより、カソード組成が試料の導電性およびカソード反応過電圧に与える影響を明らかにする。得られた結果およびサブテーマ1による評価結果から、カソード性能の観点で最適組成を決める。次に、最適組成における結晶の磁気異方性を明らかにし、磁化容易軸を特定する。

【令和3年度】前年度の結果を受け、配向カソード形成が可能な磁場印加プロセスを案出し、条件の最適化を図ることで、配向カソードを作製する。得られた電極の配向性をX線回折法で解析し、配向度が80%以上になるカソード作製法を見いだす。更に作製したカソードのサブテーマ1による評価を作製法に反映させる。

【令和4年度】上記の検討結果を受け、高性能配向カソード作製に取り組む。作製した配向カソードの性能を電流遮断法にて評価する。電極性能と電極の配向度の関係およびサブテーマ1による評価から、上記の目標を達成できるプロセスを確立し、炭素析出フリーなバイオガス対応アノード反応促進SOFC用高性能カソードを創製する。

以上のような研究計画に基づき、具体的にどのような研究を実施したのかを以下に記す。

【令和2年度】ベース組成 $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ の下文献調査を行った結果、Ndの半分をPrに、Niの一部をCoに置換したダブル置換系で高いカソード特性が得られると期待されたため、 $\text{NdPrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ を中心に組成の最適化と元素置換組成合成物質の磁場配向挙動を検討した。以下に具体的な実験の取り組みを記す。

まず、ターゲット組成 ( $x = 0 \sim 0.3$ ) の粉末試料を、酸化ネオジム、酸化プラセオジウム、酸化ニッケルおよび酸化コバルトを所定の組成になるように秤量した後、固相反応法により作製した。最終段階の熱処理は  $x = 0$  となる  $\text{NdPrNiO}_4$  は  $1250^\circ\text{C}$  で、Co を導入した  $x = 0.1 \sim 0.3$  の試料では  $1400^\circ\text{C}$  で 12 時間行った。

得られたターゲット組成粉末試料の磁場配向挙動を調べるため、磁場中鑄込み成形によってバルク状試料の作製を行った。鑄込み成形用懸濁液は分散剤としてポリエチレンイミンを含んだエタノールに粉末試料を投入し、超音波ホモジナイザーを用いて超音波攪拌後、30 分間真空脱泡処理を施すことによって調製した。得られた懸濁液から磁場中鑄込み成形で成形体を作製した。磁場印加には汎用のネオジム磁石を用い、鑄込み方向に対して水平および垂直に磁場を印加した。比較のため、無磁場中同条件で成形体作製を行った。得られた成形体を  $1250^\circ\text{C}$  で処理することによって焼結体試料を作製した。

作製された試料の評価は、X 線回折 (XRD)、格子定数測定、ヨウ素滴定による酸素含有量測定、密度測定、導電率測定を通して行われた。また、作製試料の一部に対して耐湿環境放置を行い、その放置前後での導電率を評価した。カソードとしての評価は単セルを試作し、電流電圧特性測定および直流電流遮断法を通して行われた。単セルの作製およびその概略図を図-2.1 に示す。最初に電解質を作製し、その後アノード材を焼付け、最後にカソード材を焼付けることで単セルを作製した。

【令和 3 年度】下記の「4. 結果及び考察」で示されるように、改めて組成の検討の必要性が生じたため、再度文献調査を行った。その結果、最近見出された Pr 系の Ruddlesden-Popper 型 Ni 系層状化合物  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  が有力なターゲット組成物質として考えられたため、その単相試料の作製条件および磁場配向挙動について検討した。また、電解質への焼付けについても検討を行った。以下に具体的な実験の取り組みを記す。

報告によれば、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の単相粉末試料の作製は容易でないため、ここでは Lou らが開発した界面活性剤を用いた手法<sup>1)</sup>によって粉末作製を行った。界面活性剤 F127 ( $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{106}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_{106}\text{OH}$ ) を溶解させた水溶液に各元素の硝酸塩原料を投入し十分に攪拌し乾燥させた後、 $350^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理を行うことで前駆体粉末を得た。得られた前駆体粉末は粉碎後、所定の条件下で熱処理を行った。

$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  単相粉末試料を得ることができるプロセス条件を確立させた後、作製粉末を用いて令和 2 年度に実施したアプローチにより  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の磁場配向挙動の検討を行った。また、その磁場配向挙動を基に、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の  $ab$  面が電解質に対して垂直となる配向組織形成の検討を行った。なお、配向カソード作製を前に電解質への  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の焼付け条件の検討も行った。

【令和 4 年度】前年度の検討結果を受け、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の配向カソードを GDC 電解質上に形成し、その配向性を X 線回折法で解析するとともに、電流遮断法を用いてそのカソード特性について検討した。

#### 4. 結果及び考察

作製した各単セルの  $600^\circ\text{C}$  における電流電圧特性を図-2.2 に示す。Ni サイトに Co を  $x = 0.2$  導入させることで、最大出力密度は増加し、電流電圧特性の向上が導かれることがわかる。一方、さらに Co を導入すると、特性の低下が観測された。カソード材に用いた全粉末試料はすべて単相試料であることが XRD によって確認されていたが、電解質へのカソード焼付け後の試料を XRD で評価したところ、 $x = 0.3$  組成では相の不安定化によって試料が非単相化していることがわかった。この影響で、Co 導入を  $x = 0.3$

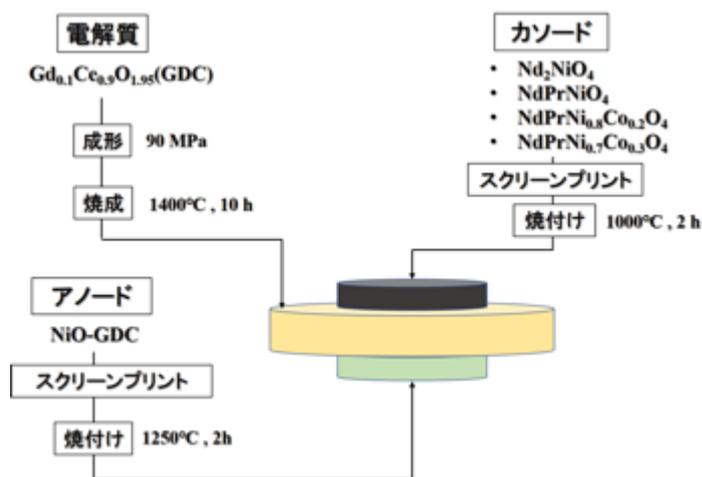


図-2.1 単セルの作製の流れとその概略図

とした組成では特性の低下が生じたと考えられた。したがって、NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>において配向カソードの形成ができれば、高性能なカソードの開発が実現できると期待し、その磁場配向挙動の検討を行った。

図-2.3 は NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> の磁場中鋳込み成形によって作製されたバルク状焼結体試料のXRDパターンを示す。比較のため、粉末試料のXRDパターンも併せて示す。図-2.3 から明らかなように、NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> は磁場配向挙動を示すことがわかる。鋳込み成形時に磁場を鋳込み方向に沿って印加して作製した場合には *c* 軸配向組織が形成され、一方、鋳込み方向に対して磁場を垂直に印加した場合には *ab* 面配向組織が形成されることがわかった。得られたXRD結果を用いロットゲーリング法<sup>2)</sup>によって配向性を評価したところ、80%を超える配向度が確認され、汎用磁石を用いた磁場印加でもきわめて高い配向性を示す試料作製が可能であることがわかった。また、観測された磁場配向性から、NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> の磁化容易軸は *c* 軸であることが明らかになった。NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> が Ruddlesden-Popper 型構造<sup>3)</sup>からなることを考えると、NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> の *ab* 面が電解質に垂直となる、つまり磁場容易軸である *c* 軸が電解質表面に沿って配列した組織形成がカソード特性の向上に繋がると考えられる。そのため、磁場配向プロセスを用いて高性能カソードの作製においてはカソード形成時に磁場を電解質表面に対して水平に印加する必要がある。以前我々の研究グループが明らかにした知見<sup>4)</sup>に基づくと、印加する磁場は静磁場ではなく、回転磁場が電極作製に有用である。これは、静磁場印加で作製されたカソードでは磁化容易軸の *c* 軸が電解質上で単一的に配列し、熱膨張の異方性の影響から電極焼付け時に電解質からの剥離が生じてしまうためである。それに対して回転磁場印加の場合には *c* 軸が電解質上でランダムとなり熱膨張の異方性の影響が抑制できるとされている。本研究では、その知見に基づき、回転磁場印加による NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> 配向電極作製を行った。なおここではプロセス技術の関係上、無配向カソードはスクリーンプリント法で作製したが、配向カソードの作製は磁場中ドロップキャスト法<sup>3)</sup>にて行った。得られた単セルの 600°C における電流電圧特性を図-2.4 に示す。電極の配向化による特性向上は観測されず、逆に特性は低下した。その原因を検討した結果、図-2.5 に示されるように、配向カソードでは電解質からの剥離が観察された。焼付け条件の問題と考え、

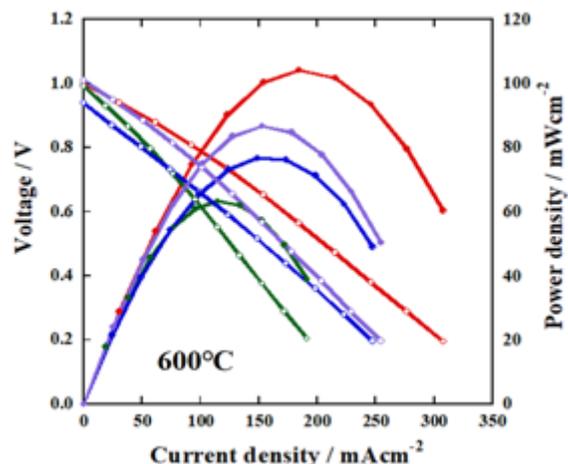


図-2.2 異なるカソード材を備えた単セルの出力特性 (緑: Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>、紫: NdPrNiO<sub>4</sub>、赤: NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>、青: NdPrNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub>)

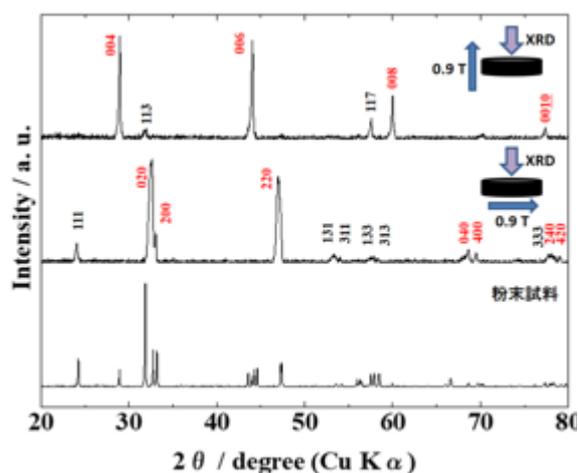


図-2.3 磁場配向プロセスで作製した NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体試料の XRD パターン

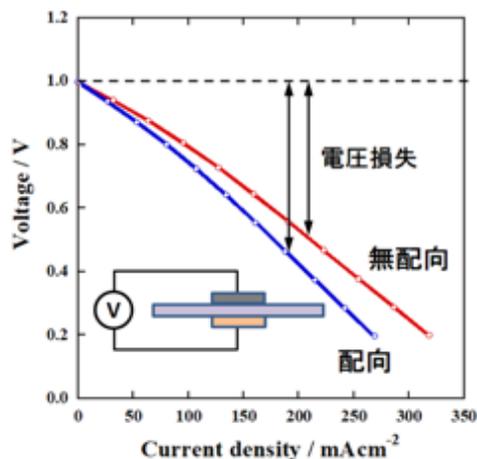


図-2.4 NdPrNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> の配向および無配向カソードを備えた単セルの 600°C における電流電圧特性

他の温度など焼付け条件を変え種々検討を行ったところ、他の条件では  $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  が不安定化することがわかり、 $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  配向電極を電解質に焼き付けるには至らなかった。

上記のような状況の下改めて文献調査を基に検討を行った結果、最近の Vibhu らの報告<sup>5)</sup>で示された Ruddlesden-Popper 型 Ni 系層状化合物である  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  が高性能カソードの開発において有望な物質であると思われた。しかし、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  に関する研究報告例は少なく、その単相試料を作製するためのプロセス条件も十分に検討がなされていない。図-2.6 に示された結果は Lou らによる手法で得た前駆体粉末のペレットを様々な条件下で熱処理した試料の XRD パターンである。大気中での熱処理では単相化された粉末を得ることはできず、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  と同定される相が不純物相として混在することがわかる。大気中でより高い温度で熱処理を施すと、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  相は形成されず、 $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  相が優先的に形成される傾向にあった。一方、熱処理雰囲気酸素中にする、 $1000^\circ\text{C}$  を超える温度域で  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  相を形成させることができ、 $1050^\circ\text{C}$ 、96 時間の熱処理によって試料は  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の単相化ができることがわかった。このように熱処理雰囲気を酸素で満たすことで  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  相の安定領域がより高温側にシフトし、その結果より高温での熱処理が可能となり、100 時間程度の処理時間の下で単相粉末試料が作製できたと考えられた。

図-2.7 に  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の磁場配向挙動を検討した結果を示す。比較のため、出発材として用いた  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  粉末試料の XRD パターンを示す。無磁場中での鑄込み成形によって作製されたバルク状試料は粉末試料と同様な XRD パターンを示し、バルク内で個々の  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  粒子はランダムにパッキングされていることがわかり、粒子形状の影響で配向性が生じることがないことが確認された。一方、磁場印加環境下で鑄込み成形を行って作製した場合には、無磁場中での鑄込み成形による作製とは全く異なる XRD パターンが観測されることがわかる。鑄込み方向に沿って磁場を印加しながら作製したバルク状試料の XRD パターンでは  $(00l)$  からの回折によるピークが強められた。これに対し、鑄込み方向に対して垂直に磁場を印加しながら作製したバルク状試料の XRD パターンでは  $00l$  ピークはほとんど観測されず、 $020$ 、 $200$  および  $220$  といった  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の  $(00l)$  に対して高い面間角をもつ格子面からの回折ピークの強度が強められた。これらの結果から、(1) 汎用磁石を利用して作られた  $0.9\text{ T}$  といった磁場環境下

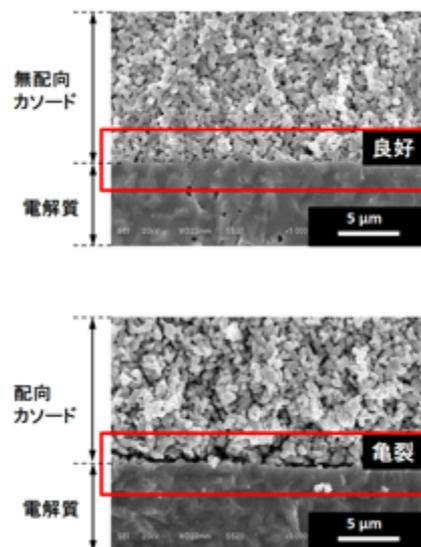


図-2.5 電解質上に形成された  $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  配向および無配向カソードの走査型電子顕微鏡写真

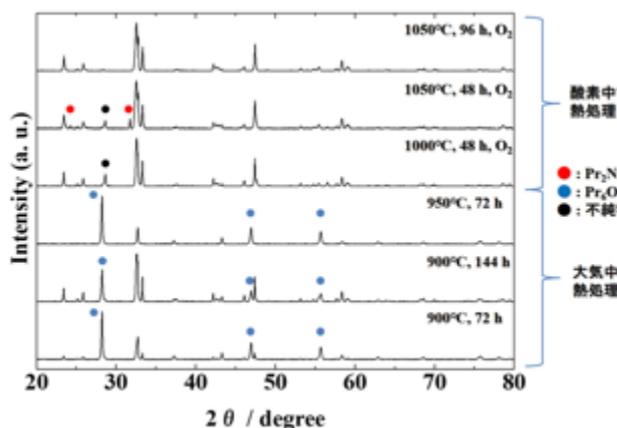


図-2.6 様々な熱処理条件下で作製された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の粉末 XRD パターン

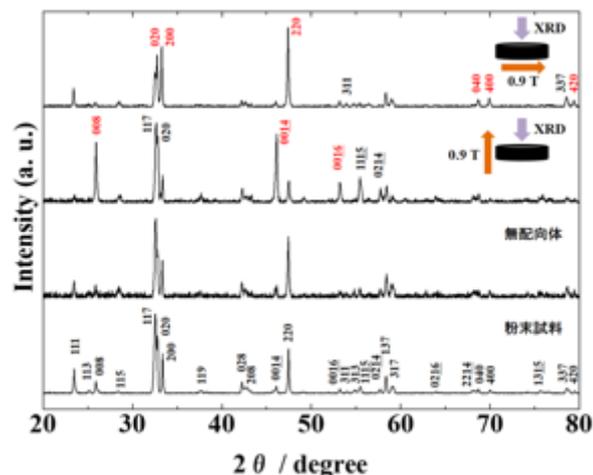


図-2.7 磁場配向プロセスおよび無磁場中プロセスで作製した  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  焼結体試料の XRD パターン

で  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  が配向性を示すこと、(2) 高性能化実現に向け  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の  $ab$  面が電解質に対して垂直に配列した組織を形成させるには電極形成時に磁場を電解質表面に沿って印加することが効果的である、ことがわかった。また、Ruddlenden-Popper 型化合物 ( $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ )) の  $n = 1$  である  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  や  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  が磁場配向挙動を示すことはそれぞれ既報<sup>4), 6)</sup>で明らかにされているが、 $n = 2$  や  $3$  に関しては本研究実施時には未知であった。

それ故、図-2.7 に示されるように  $n = 3$  の  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  が磁場配向性を示すことが見出されたことは、本研究の実施が学術上意義深い知見を導いたといえる。既報によれば、 $n = 1$  の  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  の磁場配向は超伝導マグネット利用下での実験で観測されている。これに対し、中温作動固体酸化物燃料電池のカソードに応用が期待される  $n = 3$  の  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の配向挙動が汎用磁石利用の下で観測されたことは実用開発上大変有意義な知見である。

上記の検討結果を受け、図-2.1 に示される流れで単セルを試作し、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  のカソード材としての性能評価を試みた。なお図-2.1 には電解質への焼付けの条件は  $1000^\circ\text{C}$  で 2 時間と記されているが、ここでは種々の条件下で実施した。しかしながら、良好な焼き付き状態を観察するには至らなかった。図-2.8 に、典型的な例として、いくつかの焼付け条件で作製した単セル上でのカソードの走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果を示す。いずれの場合も、電解質からの剥離や亀裂が観察され、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  のカソード材としての性能評価を行うには至らなかった。これらの結果を受け検討を重ねた結果、カソード形成に用いる  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  粉末を 2 種類用意し、それらを混合させることで図-2.9 に示されるような剥離や亀裂がないカソードを形成させるに至った。2 種類の粉末とは、ボールミル処理を施していない粉末と施した粉末である。検討の結果、混合割合はボールミル未処理粉末 : ボールミル処理粉末 = 1 : 3 (重量比) が最適であった。一般に、カソード形成に用いる粉末はボールミル処理が施されていることが多いが、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の場合図-2.8 に示されるように形成されたカソードは電解質から剥離や亀裂が生じたりする結果となる。本検討で粒子径が異なる 2 種類の粉末の混合により良好な焼き付きが達成できた要因としては焼付け時に電解質上で生じるカソードの熱収縮が緩和されたためかと考えられるが、現時点ではその詳細は明らかでない。

図-2.10 は  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の無配向カソードを備える単セルの電流電圧特性を示す。開回路電圧は  $600$  および  $700^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $1.00$  と  $0.91$  V の値であった。電解質に GDC を用いていることから、理論的な開回路電圧の値より僅かに低いものの、図 2.4 に示された  $n = 1$  の Ruddlenden-Popper 型化合物  $\text{NdPrNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  を用いた場合と同程度の値が観測さ

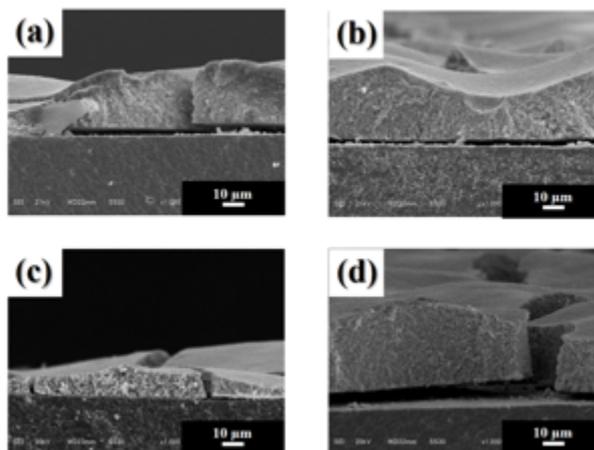


図-2.8 電解質上に様々な条件で焼き付け処理された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  カソードの走査型電子顕微鏡写真 (a) :  $900^\circ\text{C}$  で 5 h、(b) :  $900^\circ\text{C}$  で 20 h、(c) :  $1000^\circ\text{C}$  で 10 h、(d) :  $1050^\circ\text{C}$  で 2 h in  $\text{O}_2$

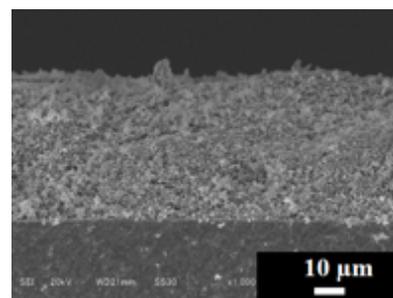


図-2.9 ボールミル処理と未処理の 2 種類の混合粉末を用いて電解質上に形成された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  カソードの走査型電子顕微鏡写真

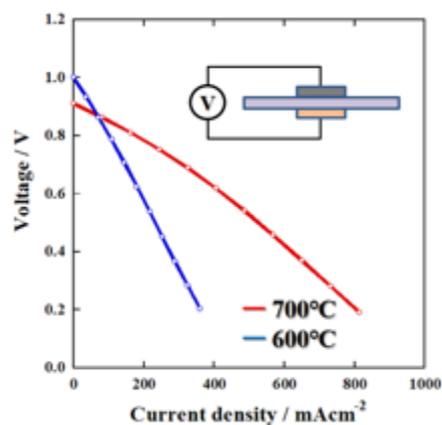


図-2.10  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の無配向カソードを備えた単セルの電流電圧特性

れた。さらにカソードにおけるオーミック損失と分極損失を分離してそれぞれを評価するため、電解質の側面に参照極を設置して、三電極による電流遮断法にて各温度で評価を行った。なお参照極には白金が用いられた。図-2.11に600および700°Cにおけるオーミック損失および分極損失の電流密度依存性を示す。オーミック損失および分極損失とも、より高い温度で減少しており、電解質/カソード界面で特性低下をもたらす反応やカソード材自身の性能低下などは生じないことがわかった。

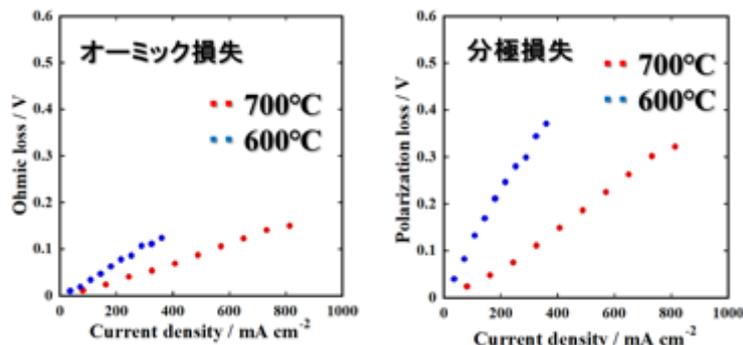


図-2.11 スクリーンプリント法により電解質上に形成された $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 無配向カソードのオーミック損失と分極損失

それぞれの温度におけるオーミック損失と分極損失の値を比較すると、両温度とも分極損失の値が大きく、カソードの高性能化には分極損失を小さくすることが重要な課題であると判断された。またオーミック損失の結果に関してより厳密に触れると、カソード部での損失に加え、電解質部での損失および電解質/カソード界面での損失、さらには白金参照極と電解質界面での損失がその結果に含まれている。混合導電性を示すカソードの抵抗は電解質の抵抗に比べて低く、通常大きな問題にならない。電解質/カソード界面など各種界面部における抵抗成分の大小は現時点で明らかではないが、電解質の厚さを薄くした薄膜電解質を単セルの設計に用いることによって図-2.11のオーミック損失の値は大きく下げることが期待できる。一方、分極損失の値に注目すると、600°Cでは電流密度が300 mA/cm<sup>2</sup>の時0.3 Vを越える大きな値であるが、700°Cでは0.1 V程度であった。上記のようにオーミック損失では電解質部からの影響が大と考えられ薄膜電解質の利用によってその値を小さくできることができる一方、組織制御を伴わない無配向な状態でも分極損失が300 mA/cm<sup>2</sup>の時0.1 V程度である観測は中温作動固体酸化物形燃料電池のカソードとして $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は高い有用性を持つことを明示している。そのため、本サブテーマ2の実施で得たそれらの検討結果は意義深いものと捉えている。つまり、層状構造を持ち、結晶の*c*軸方向に対し垂直か水平かによって発現物性が大きく異なるRuddlenden-Popper型化合物を配向化させることにより、無配向カソードで観測される特性をより高めることが大いに期待できるためである。これらの検討結果および考察を基に $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ をターゲット物質とし、電解質上での配向カソードプロセッシングを行った。

図-2.12は電解質上に形成された $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の配向および無配向カソードの形態写真を示す。上記のように、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の*ab*面を電解質表面に対して優先的に配列させ、さらに電解質上で*c*軸の配列を非均一化させるため、ここではカソード形成時に回転磁場を電解質表面に対して平行に印加しながらプロセッシングを行った。また、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ のカソード特性を調べる際には上記のようにスクリーンプリント法にて電極作製を行ったが、本研究で検討する磁場配向プロセスはその原理上カソード

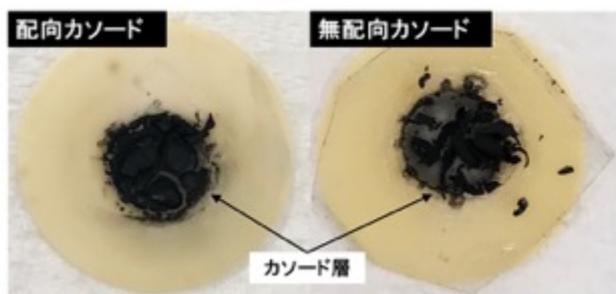


図-2.12 磁場中および無磁場中ドロップキャストにより電解質上に形成された $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 配向および無配向カソードの写真

形成粒子を含む懸濁液を用いる。形成されるカソードの配向性は同じ磁場印加強度であっても懸濁液中の粒子の分散状態に依存する。上記のスクリーンプリントによる $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の電極形成では2種の粉末の混合が電解質からの剥離や亀裂の発生を防ぎ効果的であったが、同2種粉末混合を用いた懸濁液では不均一性の影響から配向性を高める傾向を得られ難いことが予備実験から明らかになった。そのため、ここではより高い分散性が期待できるボールミル処理が施された粒子からなる懸濁液を用いて、以前の検

討で  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  の配向電極作製に成功した磁場中ドロップキャスト法にて  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の配向電極プロセッシングを行った。なお、懸濁液の分散媒には分散剤を少量含んだエタノールを用いた。しかしながら、図-2.12 に示されるように、無配向および配向カソードの製膜とも、カソード層としての形態維持ができない状況であった。分散剤の添加量や懸濁液のドロップ量など製膜時のプロセス条件を変化させ種々製膜を行ったが、いずれの場合も図-2.12 と同様な状況であった。一方、懸濁液に投入する  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  粉末に対しボールミル処理を施さない状態で製膜を行ったところ、カソード製膜が可能であることがわかった。そのため、以降の  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  配向電極プロセッシングにはボールミル処理を施していない粉末を使用した。

0.9 T の回転磁場印加の下で形成される  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  配向電極の配向性を調べるため、ここではガラス基板上にカソード層を形成した。これは、 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の XRD ピークの一部が電解質に用いる GDC の XRD ピークが出現する回折角度付近に現れ、配向度の算出に影響を与えるためである。図-2.13 は  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  粉末、無磁場中および回転磁場中で懸濁液のドロップキャストによって作製したカソードの XRD パターンを示す。無磁場中で作製されたカソードは粉末およびスクリーンプリント法によって作製されたカソード (図-2.7) と同様な XRD パターンを示した。一方、電解質表面に対して水平な回転磁場印加を伴って作製されたカソードは粉末や無磁場中で作製された試料とは異なる XRD パターンを示した。観測された XRD

パターンは図-2.7 に示された静磁場を電解質表面に対して印加して作製された試料の結果と同様であった。しかしさらに注意深く図-2.13 を見ると、 $h00$  ピークがより強く現れていることに気づかされる。その XRD パターンから  $ab$  面の配向度を評価したところ約 53% の値が得られ、同プロセスを用いてこのように高い配向性を示す  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の配向電極が形成可能であることが明らかになった。そこで、図-2.14 に示される流れの下、カソード特性を調査するため単セルの作製を行った。

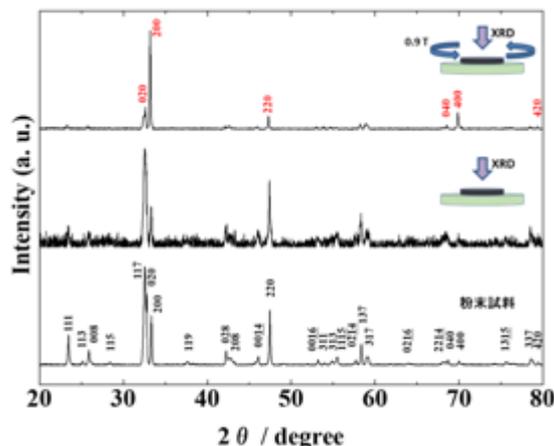


図-2.13 回転磁場中および無磁場中ドロップキャストによりガラス板上に形成された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の XRD パターン

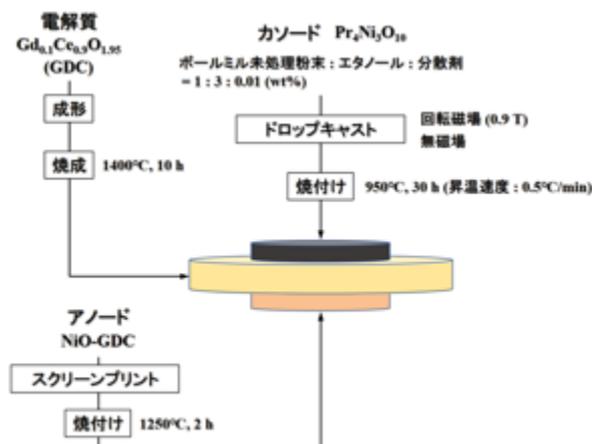


図-2.14 カソード懸濁液のドロップキャストによる単セルの作製の流れ

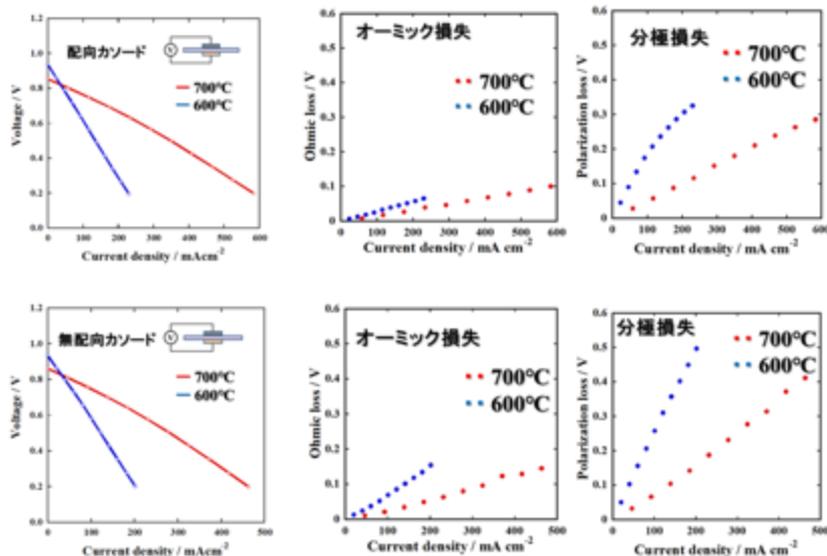


図-2.15 回転磁場中および無磁場中ドロップキャストで作製された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  配向および無配向カソードを備える単セルの電流電圧特性とそのカソードのオーミック損失と分極損失

図-2.15 は、図-2.14 に示される流れの下で作製した単セルおよび電解質上に形成されたカソードのそれぞれの特性を示す。まず、単セルから得た電流電圧特性においてはカソードの配向および無配向の違いによる大きな違いは見られなかった。カソード特性におけるオーミック損失では、配向電極を用いた場合の方がより低い値であった。カソードにおけるそれらの特性を一見すると、電極の配向化によりオーミック損失を下げる事ができたように思える。導電率の異方性の検討を踏まえると、電極の配向化はオーミック損失の低減に対し効果が期待できる。しかしながら、上記のように測定で得られるオーミック損失の値にはカソード部での損失に加え、電解質部と電解質/カソードなど異種材の界面部での損失がそれぞれ加わっており、後者での損失は一般にカソード部での損失に比べて大きい。このため、図-2.15 で示されたオーミック損失の結果に対する電極の配向化効果を明言するにはより詳細な検討が必要と考えられる。一方、分極損失においては配向電極を用いた場合の方がより低い分極損失であり、電流密度が  $300 \text{ mA/cm}^2$  の時、 $600^\circ\text{C}$  で  $0.35 \text{ V}$  程度、 $700^\circ\text{C}$  で  $1.5 \text{ V}$  程度の値であった。その結果を図-2.11 で観測された結果と比較すると、電極の配向化が実現できているにもかかわらず、分極損失の値は大きくなっていることに気づかされる。また、図-2.15 に示された電流電圧特性を図-2.10 の結果と比較すると、 $600^\circ\text{C}$  および  $700^\circ\text{C}$  それぞれの温度で開回路電圧が低いことがわかる。それらの結果を比較するため、改めて、スクリーンプリント法で作製した無配向カソード、無磁場中ドロップキャスト法で作製した無配向カソードおよび回転磁場中ドロップキャスト法で作製した  $ab$  面優先配向カソードを備えたそれぞれの単セルの電流電圧特性を図-2.16 に、また開回路電圧の値を表-2.1 に示す。同一の電極物質  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  を用いているにもかかわらず、いずれの温度でもドロップキャスト法で作製したカソードを備

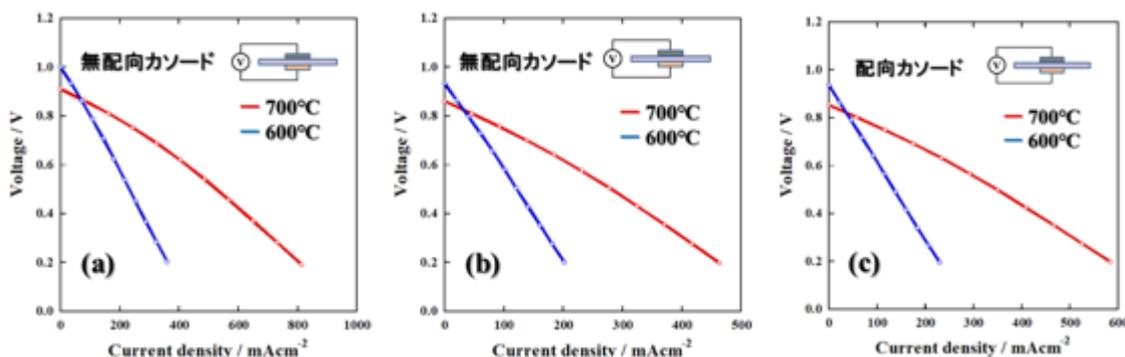


図-2.16 異なる手法で作製された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  カソードを備えた単セルの電流電圧特性、(a)：スクリーンプリント法で作製された無配向カソード、(b)：無磁場中ドロップキャストで作製された無配向カソード、(c)：回転磁場中ドロップキャストで作製された配向カソード

えた単セルはより低い開回路電圧を示した。その原因としては、(1) ドロップキャスト法によるカソードの形成では電解質への密着性が弱く、その結果電解質からの剥離が生じている、(2) 懸濁液調製に用いた粉末がボールミル未処理で粒子径がスクリーンプリント法で用いる粉末の粒子径より大きい、焼結性に劣り電極焼き付け後の粒子間の連結性が弱いため、といったことが想像された。その原因を検討するため、ドロップキャスト法で作製したカソードと電解質の界面をSEMを用いて観察した。その観察結果を図-2.17 に示す。無配向カソード、 $ab$  面優先配向カソードともに剥離などは見られず、電解質に密着している様子が見られた。その故、ドロップキャスト法で作製されたカソードを備えた単セルがより低い開回路電圧を示した原因としては、上記(2)の粒子間の貧連結性にあると考えられた。これまでに  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  と電解質が反応しない温度域で様々な条件で焼

表-2.1 図 2.16 の電流電圧特性から得た開回路電圧値

電極作製法 (焼き付け条件)	電極構造	OCV (V)	
		$600^\circ\text{C}$	$700^\circ\text{C}$
スクリーンプリント ( $950^\circ\text{C}$ , 2 h)	無配向	1.000	0.910
ドロップキャスト ( $950^\circ\text{C}$ , 30 h)	無配向	0.933	0.861
	$ab$ 面配向	0.936	0.854

き付けを行ったが、現状ではスクリーンプリント法で作製した場合と同程度の特性を得るに至っていない。これらの検討結果を踏まえると、今後のさらなる取り組みで電極粒子間の連結性をより高めることができれば、開回路電圧の増加、さらには分極損失における電極の顕著な配向効果が導かれるものと思え、バイオガスを直接燃料として利用できる中温作動固体酸化物形燃料電池に応用可能な高性能カソードの開発に繋がると期待される。

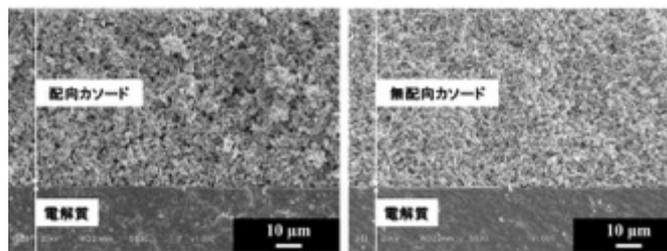


図 2.17 回転磁場中および無磁場中ドロップキャストで電解質上に形成された  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  配向および無配向カソードの走査型電子顕微鏡写真

## 5. 研究目標の達成状況

3か年の研究実施期間を終えた今、研究着手前に掲げた上記の研究目標にはやや及ばないところがあるものの、一定の成果をあげたと評価している。高性能カソード材として期待される組成の決定後、その組成物質の磁化容易軸を明らかにし、目標の80%を超える配向度には届かなかったが他に類を見ない50%を超える高い配向度を示すカソード形成を実現できたことは有意義な成果といえる。また、ターゲット組成物質とした  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の無配向カソードにおいて、700°Cで電流密度  $300 \text{ mA/cm}^2$  の時分極損失による電圧降下が0.1 V程度であることを観測できたことは高性能カソードの開発上意義深い検討結果であった。その一方で、提案した磁場配向プロセスで作製した  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の新規配向カソードは電極を構成する粒子間での連結性が弱い影響から期待されるほどの高性能を導くことができず、更なるプロセス条件の検討が必要とされた。本サブテーマ2の目的であるバイオガスを直接燃料として利用できる中温作動固体酸化物形燃料電池の開発に資する高性能カソードの開発に関しては、検討すべき課題をいくつか残し、今後の研究の進展に委ねた。

## 6. 引用文献

- 1) Z. Lou, N. Dai, Z. Wang, Y. Dai, Y. Yan, J. Qiao, J. Peng, J. Wang, K. Sun, J. Solid State Electrochem., 17, 2703-2709(2013).
- 2) F.K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 113-123 (1959).
- 3) Z. Zhang and M. Greenblatt, J. Solid State Chem., 117, 236-246(1995).
- 4) A. Murata, T. Uchikoshi, M. Matsuda, J. Power Sources, 293, 95-100 (2015).
- 5) V. Vibhu, A. Rougier, C. Nicollet, A. Flura, S. Fourcade, N. Penin, J.C. Grenier, J.M. Bassat, J. Power Sources, 317, 184-193 (2016).
- 6) M. Matsuda, M. Hashimoto, C. Matsunaga, T.S. Suzuki, Y. Sakka, T. Uchikoshi, J. Eur. Ceram. Soc., 36, 4077-4082(2016).

### Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

#### (1) 誌上発表

##### <査読付き論文>

###### 【サブテーマ1】

- 1) R. Suzuki, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Kameshima\*, A. Nagai, M. Matsuda: J. Ceram. Soc. Jpn., (2023),  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells fueled with simulated biogas; their electrochemical performance and ability to inhibit carbon deposition. (in press) (IF:1.2)
- 2) R. Suzuki, T. Sakai, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Kameshima\*, T. Yonezawa, M. Shiraishi, A. Nagai, M. Matsuda, submitted a manuscript entitled “Adaptation of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells to actual biogas fuel containing trace amounts of  $\text{H}_2\text{S}$ ; Effects of catalyst amount and fuel supply rate” for publication in Journal of Power Sources.

###### 【サブテーマ2】

- 1) Y. Miyamoto, A. Nagai, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Kameshima and M. Matsuda, submitted a manuscript entitled “Fabrication of high performance  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  cathode based upon magnetic orientation behavior for intermediate-temperature SOFC” for publication in Materials Letters.

##### <査読付き論文に準ずる成果発表>

###### 【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

###### 【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

##### <その他誌上発表（査読なし）>

###### 【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

###### 【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

#### (2) 口頭発表（学会等）

###### 【サブテーマ1】

- 1) 鈴木亮磨、亀島欣一\*、西本俊介、三宅 通博：第27回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2020)：「バイオガスを燃料利用するためのSOFCアノード電極の開発」
- 2) 瀧川一懸、亀島欣一\*、西本俊介、三宅 通博：第27回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2020)：「SOFC用  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  カソードの焼き付け温度が電極特性に与える影響」

- 3) 新熊大悟、亀島欣一\*、西本俊介、三宅 通博、松田元秀：日本セラミックス協会 2021 年年会(2021)：「ジルコニアを添加した Ni/GDC 系アノードの電極性能」
- 4) 鈴木亮磨、西本俊介、亀島欣一、三宅通博、永井杏奈、松田元秀：第 60 回セラミックス基礎科学討論会(2022)：「モデルバイオガスを直接燃料利用するための SOFC アノード材料の研究」
- 5) 亀島欣一、西本俊介、三宅 通博、永井杏奈、松田元秀：第 60 回セラミックス基礎科学討論会(2022)：「Ni 系サーメット材料の炭素析出挙動」
- 6) 鈴木亮磨、西本俊介、亀島欣一、三宅通博、永井杏奈、松田元秀：第 4 回資源・環境関連材料部会討論会・日本セラミックス協会(2022)：「Ni-Cu/GDC サーメットアノードを用いたモデルバイオガスの直接燃料利用による発電」
- 7) 亀島欣一、酒井大晴、西本俊介、三宅 通博、永井杏奈、松田元秀：日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム(2022)：「Ni 系サーメットによる炭素析出抑制」
- 8) 藤原拓海、西本俊介、亀島欣一：第 28 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2022)：「昇温脱離 (TPD) を用いた SOFC カソードの性能評価」
- 9) 瀧川一懸、西本俊介、亀島欣一\*：第 28 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2022)：「 $(\text{Pr}_{0.75}\text{Nd}_{0.25})_{2-x}\text{AE}_x\text{NiO}_{4+d}$  (AE = Sr, Ba) カソードの発電特性評価」
- 10) 酒井大晴、鈴木亮磨、西本俊介、亀島欣一、永井杏奈、松田元秀、白石誠、米澤瑤乃：日本セラミックス協会 2023 年年会(2023)：「バイオガスを燃料とする固体酸化物燃料電池に用いるための積層アノードの開発」

## 【サブテーマ 2】

- 1) 松田元秀：公益社団法人日本金属学会2021年春期（第168回）講演大会(2021)：（基調講演）「低温作動固体酸化物形燃料電池カソードの高性能化に向けた組織制御」
- 2) 宮本侑汰、永井杏奈、松田元秀：日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会(2021)：「磁場配向プロセスにより作製した  $\text{PrNdNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  のカソード特性」
- 3) 宮本侑汰、永井杏奈、松田元秀、西本俊介、三宅通博、亀島欣一：日本セラミックス協会2022年年会(2022)：「固体酸化物形燃料電池カソード用  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の作製とその磁場配向挙動」
- 4) 石坂遼太、永井杏奈、橋新 剛、松田元秀：日本セラミックス協会2022年年会(2022)：「 $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  の中温度域における酸化物イオンの拡散性と表面交換反応性」
- 5) 深川滉介、石坂遼太、永井杏奈、橋新 剛、松田元秀：日本セラミックス協会 2022年年会(2022)：「Co を導入した  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  の酸化物イオン拡散性と表面交換反応性」
- 6) 宮本侑汰、永井杏奈、西本俊介、三宅通博、亀島欣一、松田元秀：無機マテリアル学会 第145回学術講演会 (2022)：「 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の配向カソードプロセッシング」
- 7) 宮本侑汰、永井杏奈、西本俊介、三宅通博、亀島欣一、松田元秀：日本セラミックス協会第61回セラミックス基礎科学討論会(2023)：「 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の配向化による低温作動固体酸化物形燃料電池用高性能カソードの作製」

## (3) 「国民との科学・技術対話」の実施

**【サブテーマ1】**

特に記載すべき事項はない。

**【サブテーマ2】**

特に記載すべき事項はない。

**(4) マスコミ等への公表・報道等****【サブテーマ1】**

特に記載すべき事項はない。

**【サブテーマ2】**

特に記載すべき事項はない。

**(5) 本研究費の研究成果による受賞****【サブテーマ1】**

- 1) 優秀奨励賞：鈴木亮磨、他：第4回資源・環境関連材料部会討論会・日本セラミックス協会(2022)：「Ni-Cu/GDC サーマットアノードを用いたモデルバイオガスの直接燃料利用による発電」

**【サブテーマ2】**

特に記載すべき事項はない。

**(6) その他の成果発表****【サブテーマ1】**

特に記載すべき事項はない。

**【サブテーマ2】**

特に記載すべき事項はない。

## IV. 英文 Abstract

**Development of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) for the Realization of Biogas-Fueled Autonomous Decentralized Power Supply with High Efficiency**

Principal Investigator: Yoshikazu KAMESHIMA, Shunsuke NISHIMOTO, Michihiro MIYAKE, Makoto SHIRAIISHI, Anna NAGAI, Motohide MATSUDA

Institution: Okayama University

3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama, JAPAN

Tel: +81-86-251-8907 / Fax: +81-86-251-8907

E-mail: ykameshi@cc.okayama-u.ac.jp

Cooperated by: Kumamoto University, Okayama Prefectural Technology Center for Agriculture

[Abstract]

Key Words: Solid oxide fuel cell, Real biogas, Magnetic field orientation, Oriented electrode, Carbon deposition, NiCu Alloys, Intermediate-temperature operation

A new Solid oxide fuel cell (SOFC) that uses real biogas as direct fuel and can suppress carbon deposition in the medium temperature range of 500–700° C has been developed. Electrolyte-supported single test-cells were fabricated with gadolinia-doped ceria (GDC) electrolyte powder, the prepared  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}/\text{GDC}$  powder, and commercial  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF) cathode powder. The cell performances were evaluated at 700°C, using biogas (model or real) and dry air as fuel and oxidant, respectively. The voltage changes with time for constant current measurements (100 mA/cm<sup>2</sup>) performed at 700°C using  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{GDC}$  ( $x = 1, 0.8, 0.6$  and  $0.4$ ) as anodes and a model biogas feed rate of 6 mL/min were investigated. 24 hours of continuous power generation and a carbon deposition of less than 1 mass% were achieved with anodes with  $x = 0.6$  and  $x = 0.4$ . Next, a constant current measurement was just performed at a current density of 33 mA/cm<sup>2</sup> using a  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{GDC}$  ( $\phi 14$  mm, three-layer) anode with actual biogas as fuel at 700°C, 24 hours of continuous power generation and a carbon deposition of less than 1 mass% were achieved. It has also achieved 24-hour power generation at 600°C and continuous power generation for over 90 hours at 700°C. On the other hand, the formation of a new cathode material with an unparalleled high cathode orientation of over 50 % was achieved using  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ . For  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , the voltage drop due to polarization loss at a current density of 300 mA/cm<sup>2</sup> at 700 °C was found to be about 0.1 V for a non-oriented cathode. The final power generation efficiency for the consumed methane was 20%, but higher efficiency of utilization can be expected in combination with the desired new cathode. In addition, higher power generation efficiency can be achieved by utilizing residual methane and hydrogen through more precise design of the cell configuration, such as multiple stages.