

課題番号： 3-2003

研究課題名： 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

体系的番号： J P M E E R F 2 0 2 0 3 0 0 3

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

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

研究代表機関 岡山大学

研究代表者 亀島 欣一

研究期間 令和2年度～令和4年度

研究分担機関名 熊本大学，岡山県農林水産総合センター畜産研究所

1. 研究背景等

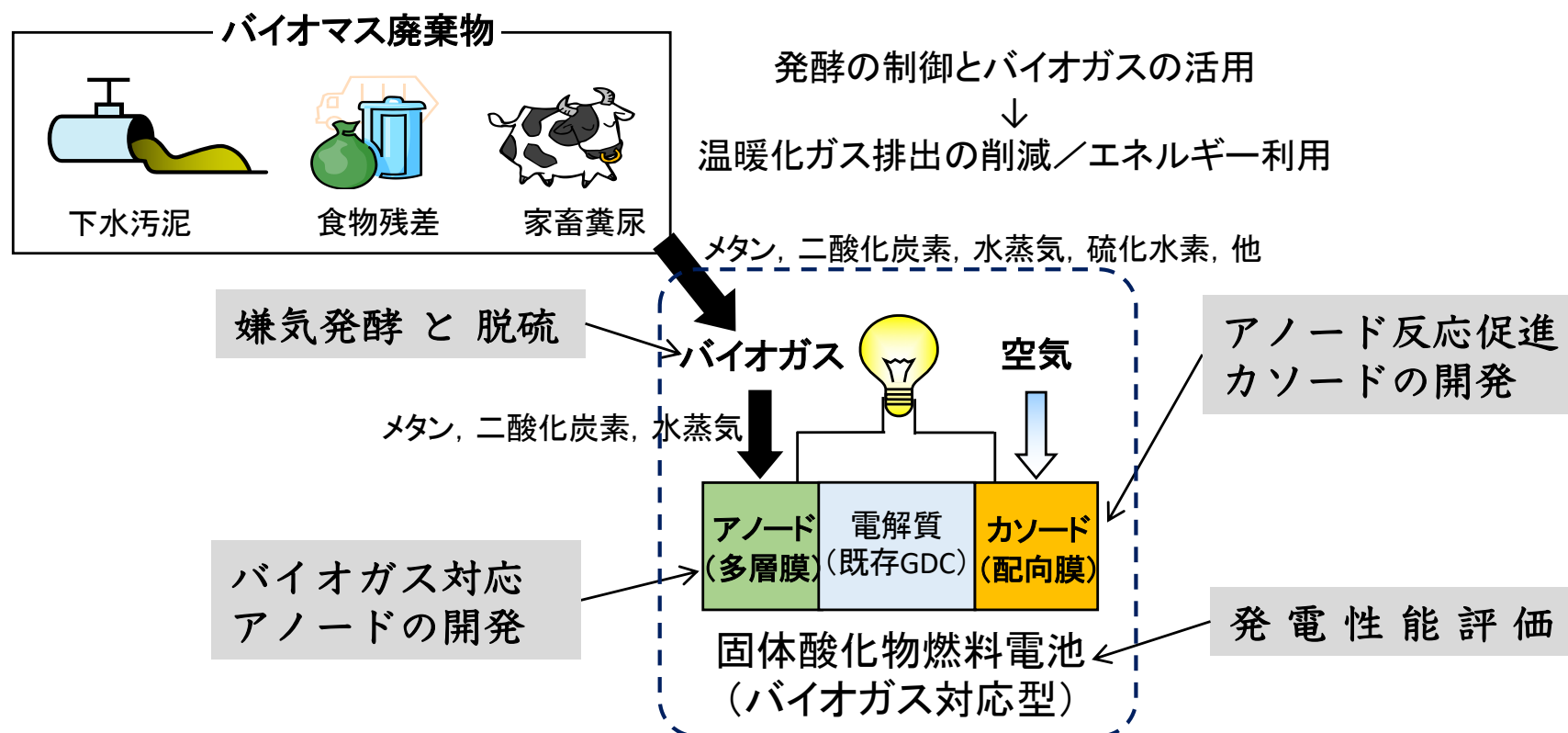
嫌気性発酵により得られるバイオガスは、天然ガスの約半分の熱量を有しており、発電に活用することでCO₂排出削減に貢献する。バイオガス燃焼発電は、国内では下水処理場を中心に数百か所で稼働している程度で、その発電効率は約30 %である。廃棄物からのエネルギー回収などを目指す地域循環共生圏の形成においては、バイオガスの利用率を高めると共に、発電効率を高めることが望まれる。発電効率の高い固体酸化物燃料電池（SOFC）の利用は、エネルギー回収の向上に有効である。

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であるため、開発途上である。研究代表者らは、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きた。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。

バイオガスを直接燃料利用できれば、改質に必要なエネルギーが削減でき、装置のさらなる小型化が可能である。

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、研究代表者らの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高効率電源の核となる**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。



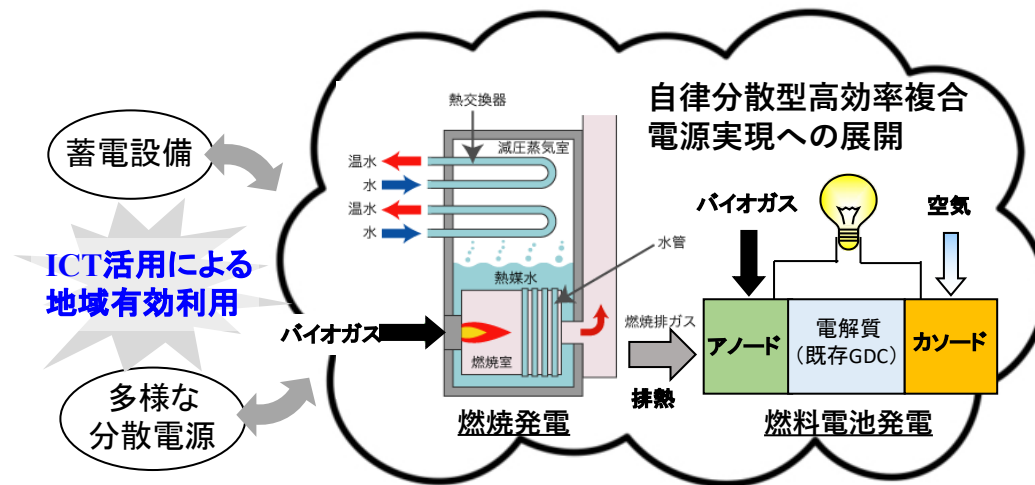
3. 研究目標

全体目標

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を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。

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。

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。



3. 研究目標

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
実施機関	岡山大学、岡山県農林水産総合センター畜産研究所
目標	【令和 2 年度】モデルバイオガスを用いた24時間以上の継続発電と、アノード上への炭素析出量1 %以下。 【令和 3 年度】実バイオガスを用いた24時間以上の継続発電と、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%。
サブテーマ 2	アノード反応促進高性能カソードの開発
実施機関	熊本大学
目標	【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/cm²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。

4. 研究開発内容

サブテーマ 1	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。まず、モデルバイオガス対応アノードについて、NiCu合金と電解質であるガドリニウム含有セリア（GDC）のサーメット（混合物）を中心に検討した。次に実バイオガス対応アノードについて、モデルバイオガスに対応したアノードを中心に検討した。合わせて、電極サイズ、アノード量、ガス供給速度などを最適化した。さらに、開発した実バイオガス用SOFCについて、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し、より高い発電効率となる条件を探索した。
サブテーマ2	Ruddlesden-Popper型Ni系酸化物のNd_2NiO_4と$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$に異元素を置換させ、カソード組成と導電性および反応過電圧に与える影響を調査し、カソード性能の観点での最適組成を検討した。最適組成における結晶の磁気異方性を解明し、磁化容易軸を決定した。次に、配向カソード形成が可能な磁場印加プロセスを案出し、鋳込みキャスティングによる配向化による高配向率となる条件を見出した。さらに、プロセスの改良で配向性を制御することで、電圧降下がより小さいカソード材を探索した。

5. 研究成果／5-1. 成果の概要

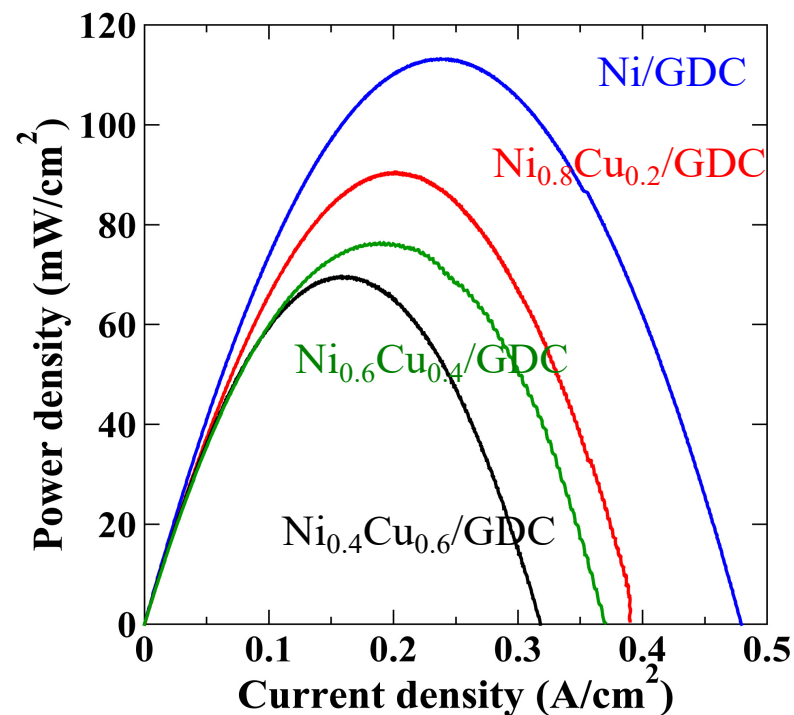
モデルバイオガス対応アノードの探索



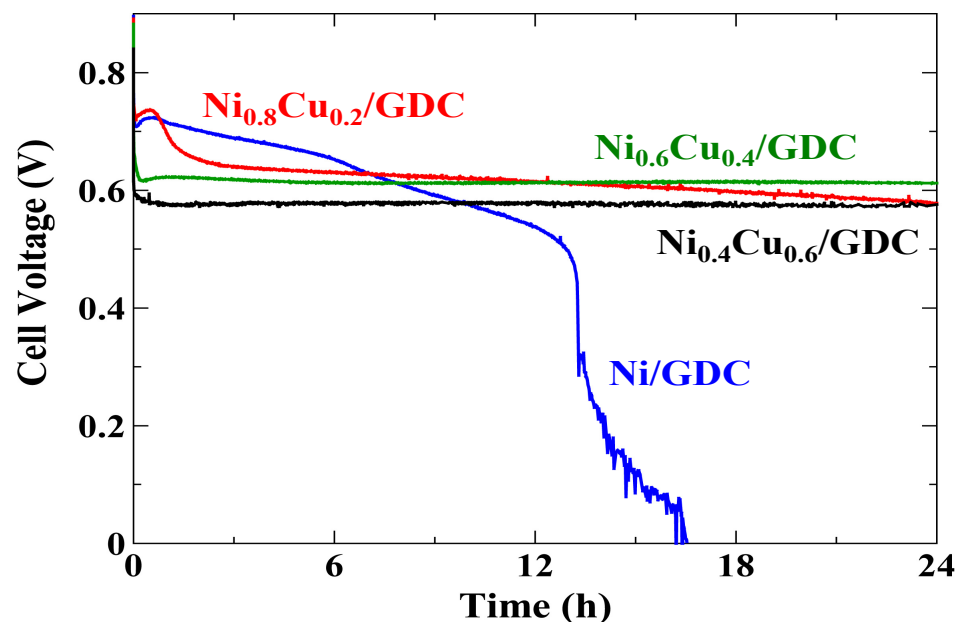
- ① NiCu/GDC
- ② NiFe/GDC、NiCo/GDC・・・NG
- ③ NiCu+ZrO₂/GDC・・・NG



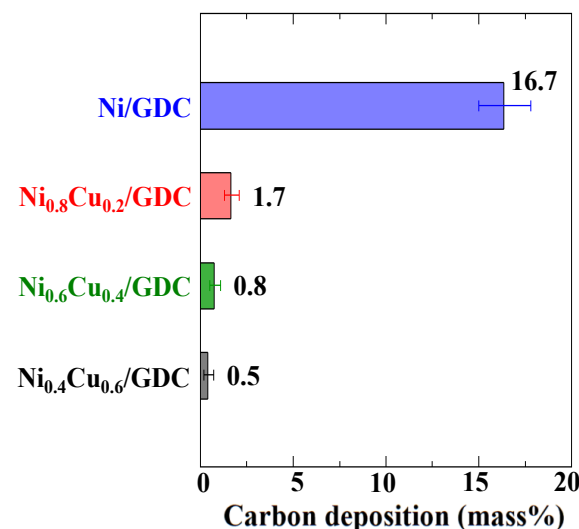
①の発電性能(700°C)を検討



Ni_xCu_{1-x}/GDCアノードの発電性能



電流密度100 mA/cm²で長時間発電



Ni_{0.6}Cu_{0.4}/GDCと
Ni_{0.4}Cu_{0.6}/GDCは
目標値をクリア

発電後の炭素析出量

5. 研究成果／5-1. 成果の概要

実バイオガス対応アノードの探索

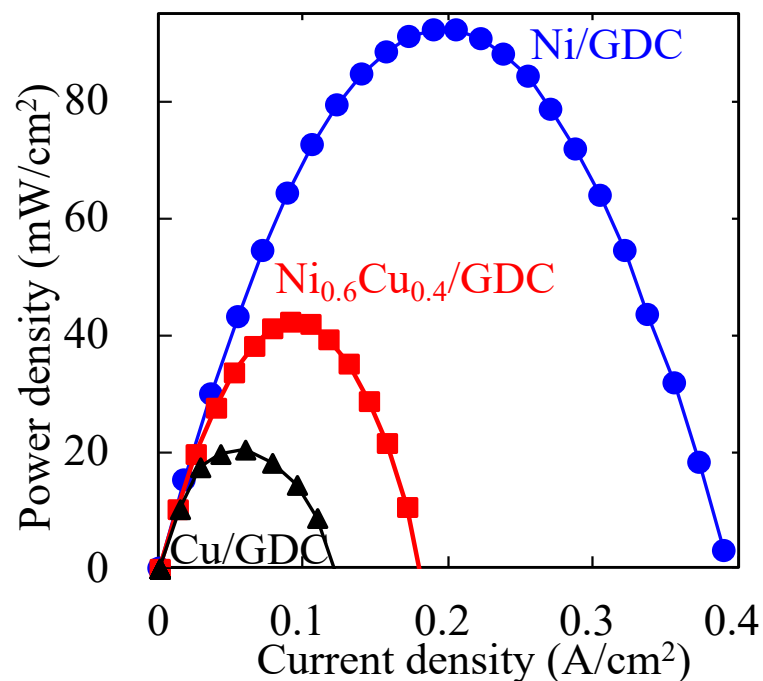


① NiCu/GDC

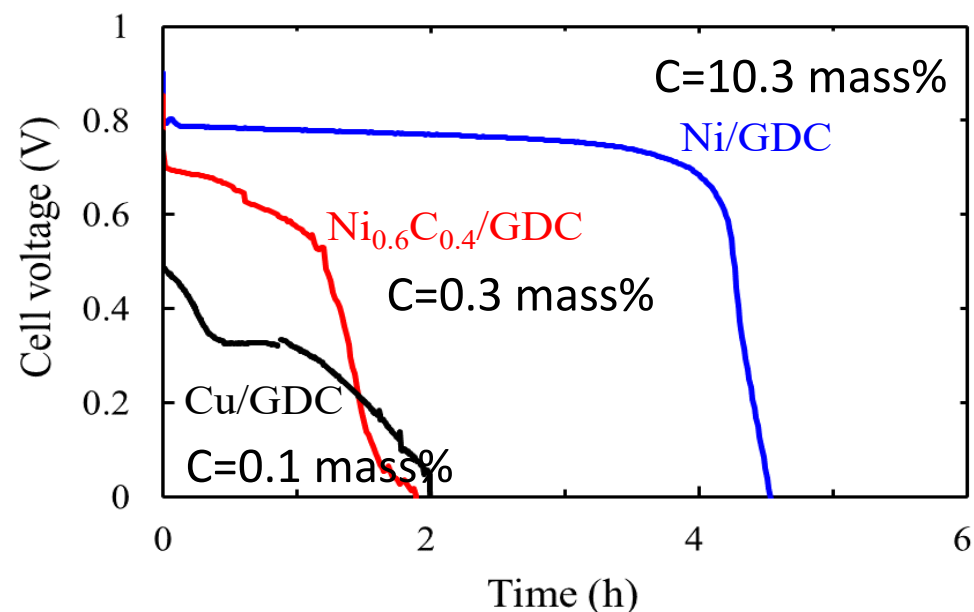
② NiCu+Fe, Co, Pd, Pt/GDC、・・・NG



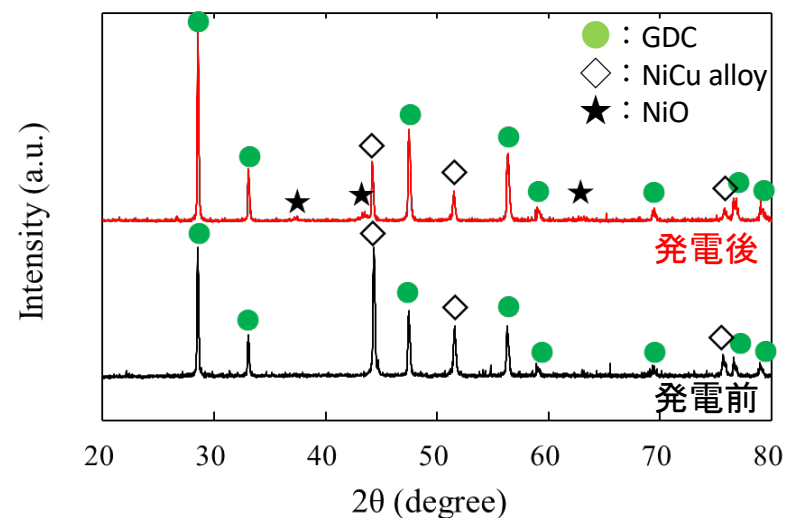
炭素析出以外の性能低下要因



実バイオガスによる発電性能



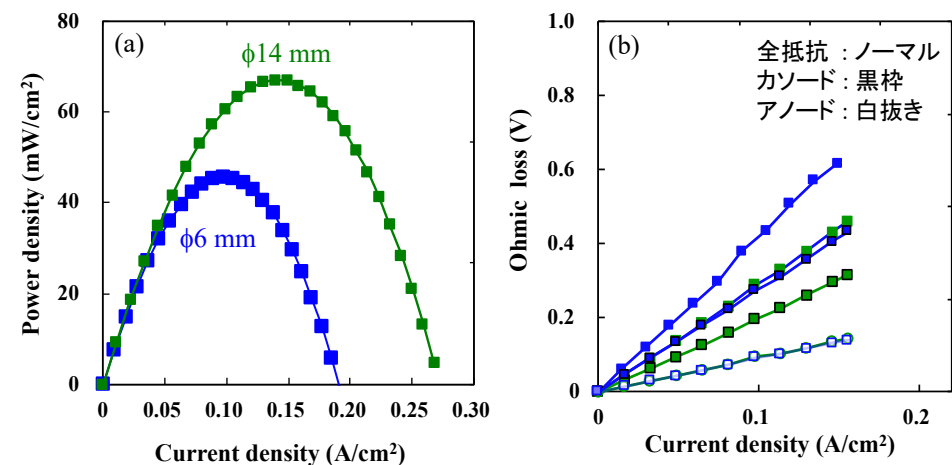
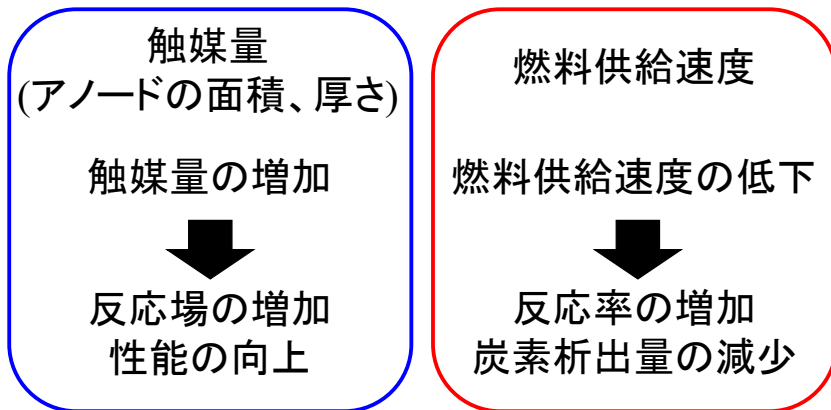
電流密度33 mA/cm²で長時間発電



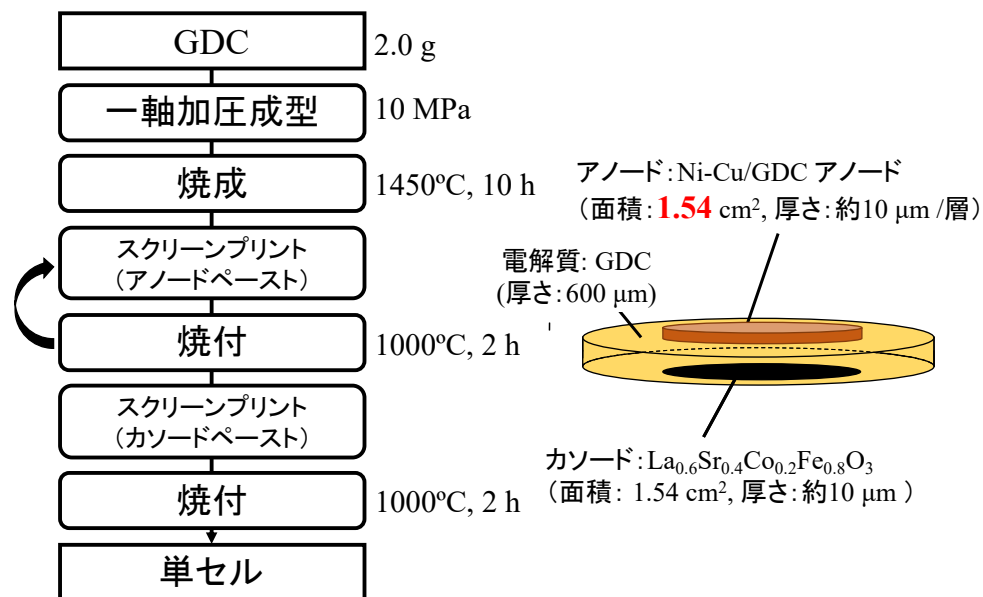
発電前後のNi_{0.6}Cu_{0.4}/GDCアノードのXRD

5. 研究成果／5-1. 成果の概要

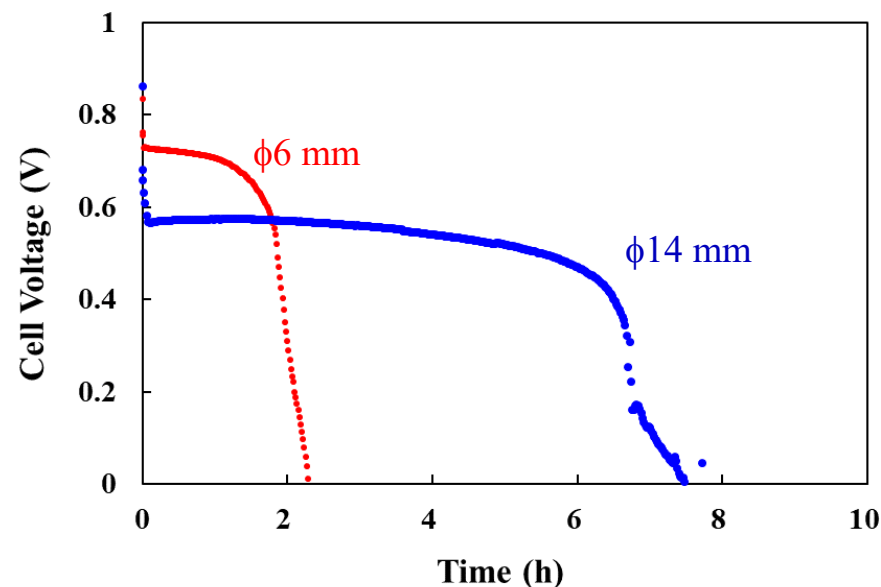
実バイオガスへの対応指針



出力曲線と材料抵抗



大面積化・積層化のプロセス

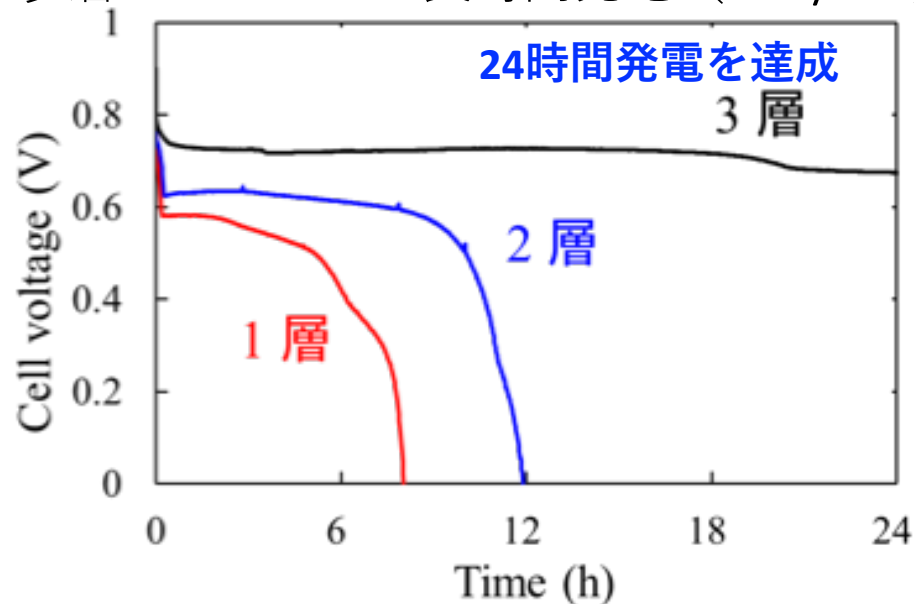


電流密度33 mA/cm²で長時間発電

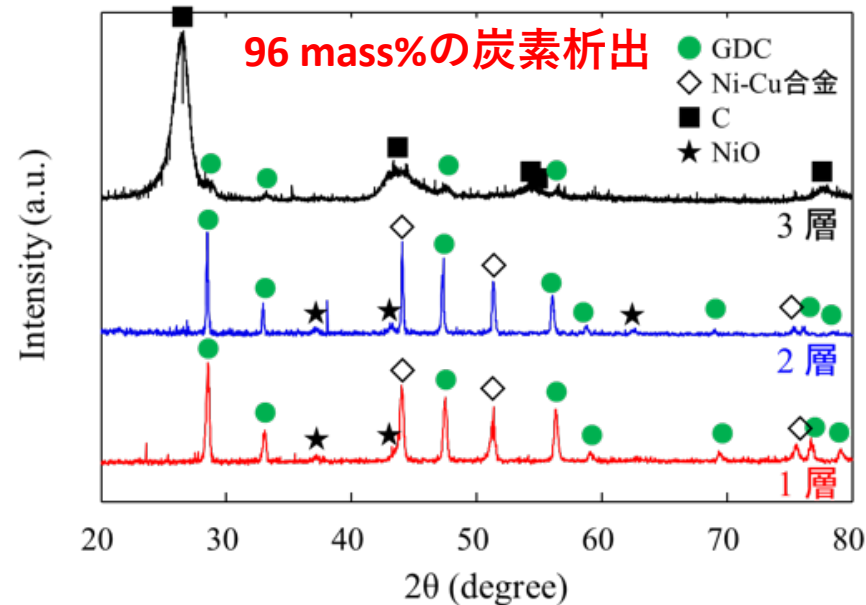
電極面積の増加で発電時間が増加

5. 研究成果／5-1. 成果の概要

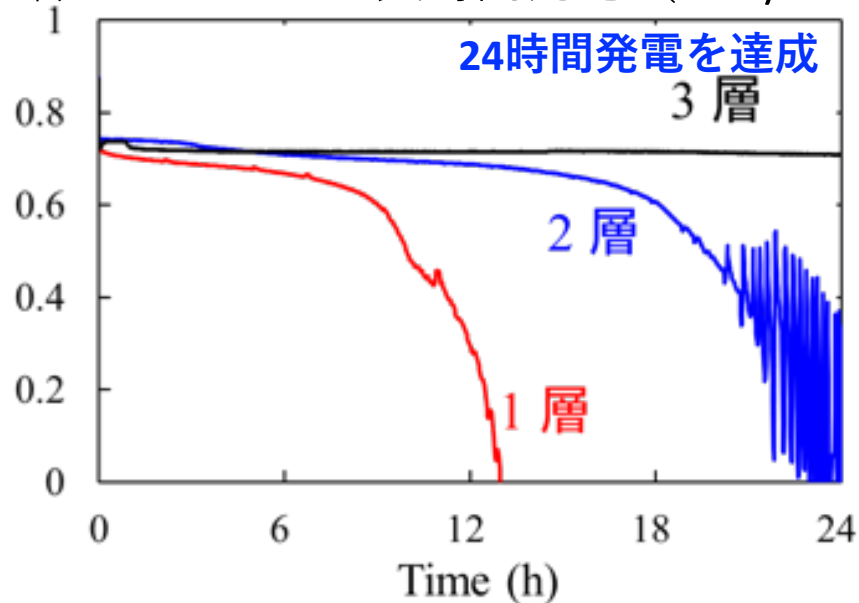
多層アノードでの長時間発電 (6mL/min)



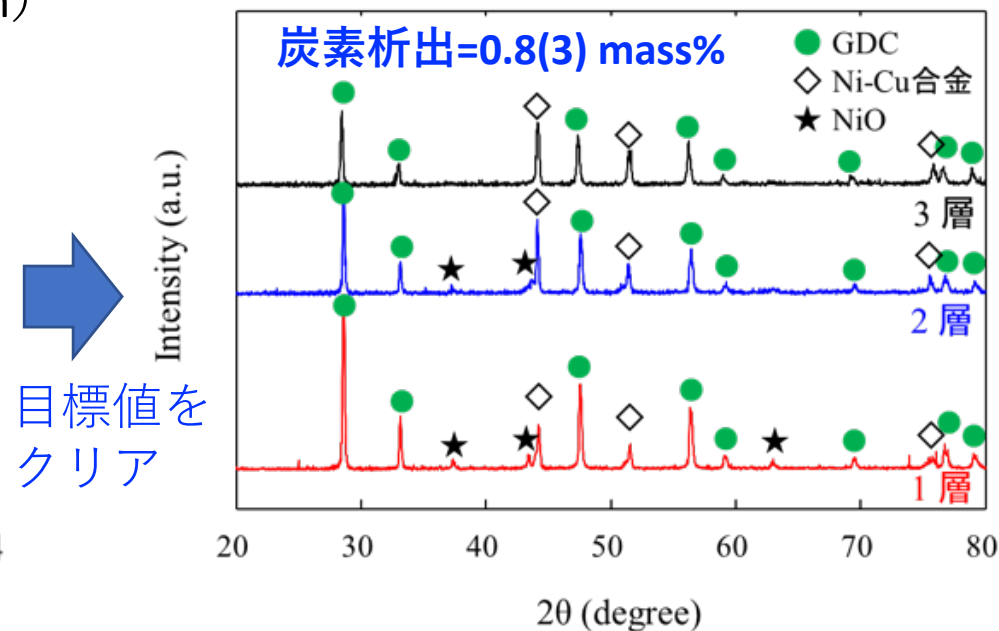
発電後のアノードのXRD



多層アノードでの長時間発電 (1mL/min)



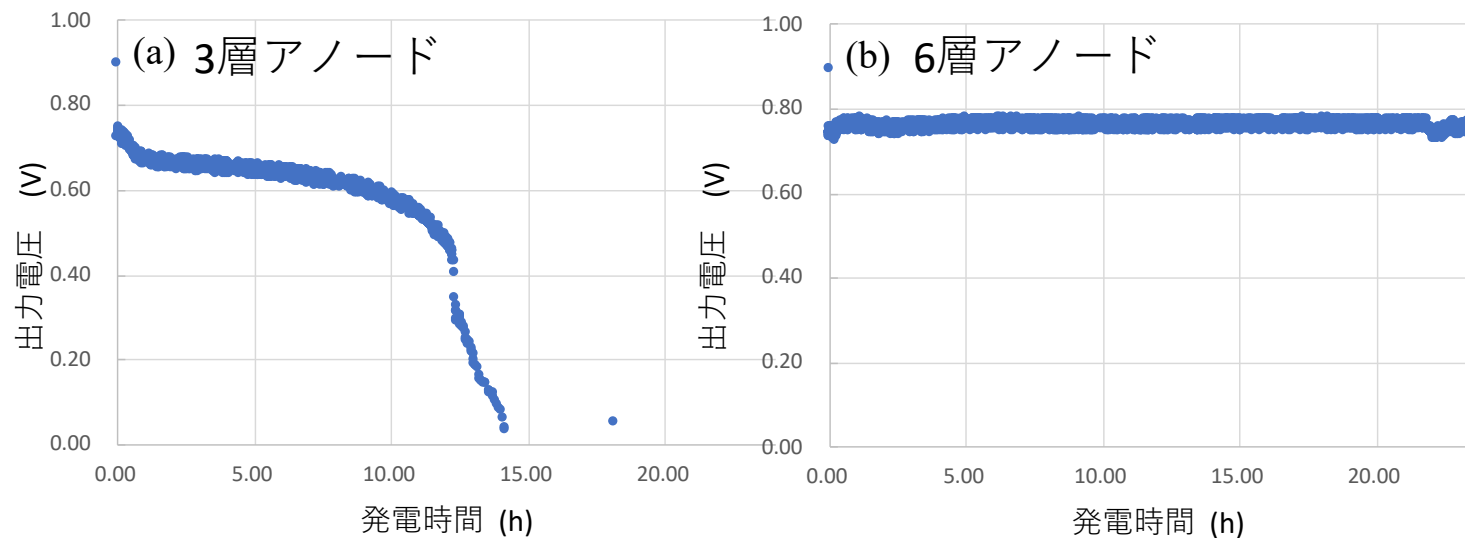
発電後のアノードのXRD



目標値を
クリア

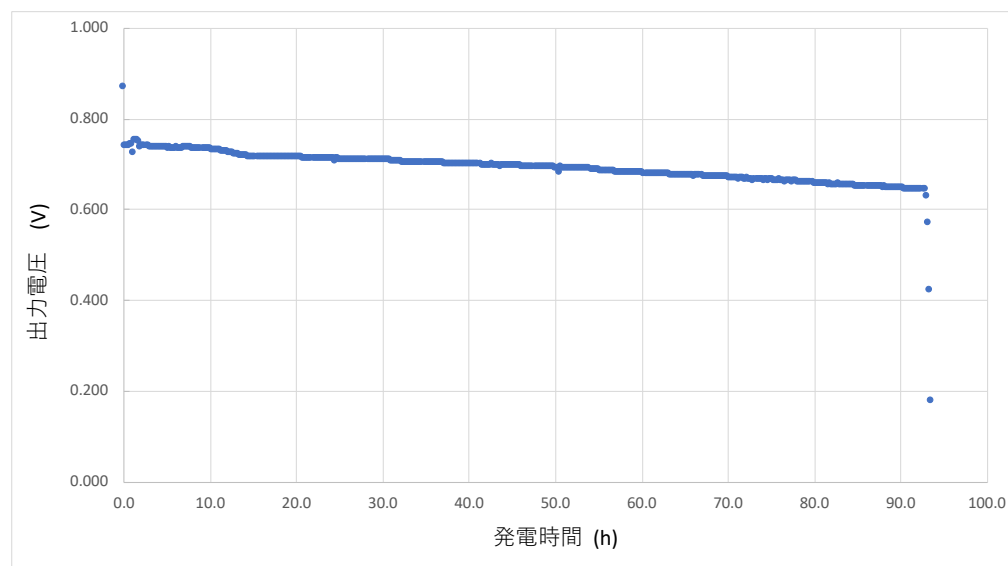
5. 研究成果／5-1. 成果の概要

畜産研究所の発電性能評価装置による定電流測定



評価装置によらず条件設定で24時間発電を達成

希釈実バイオガス(biogas:Ar=1:5)を用いた定電流測定



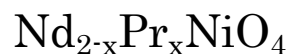
90時間以上の連続発電を達成
消費メタンのエネルギー変換率=20%

5. 研究成果／5-1. 成果の概要

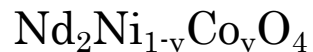
Nd₂NiO₄ベースに異元素添加による探索



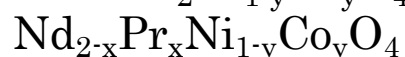
① NdサイトへのPrの導入



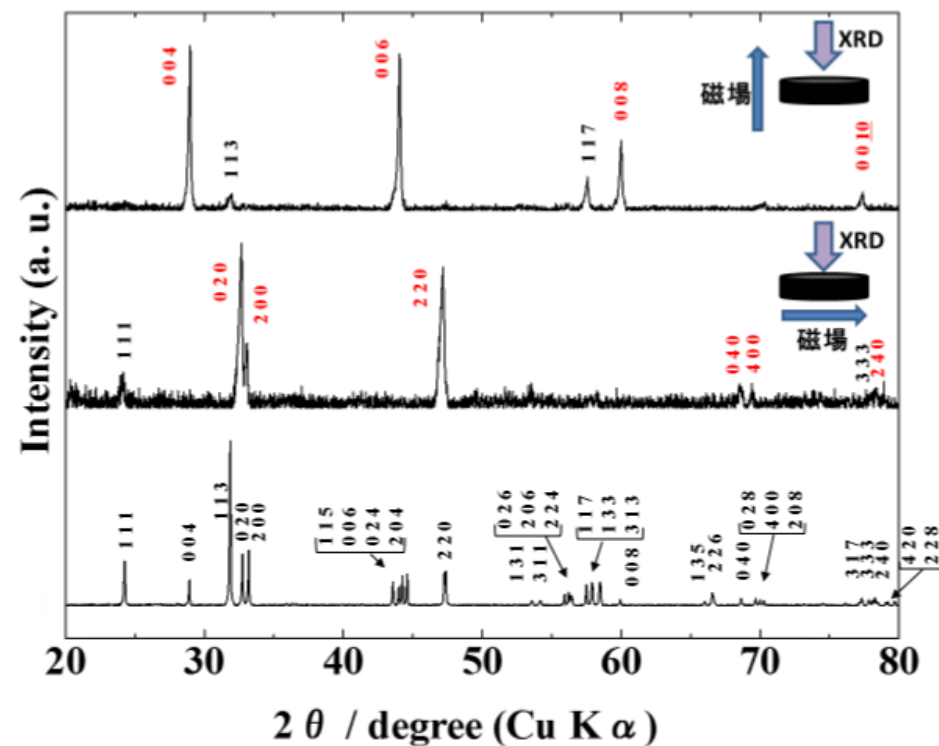
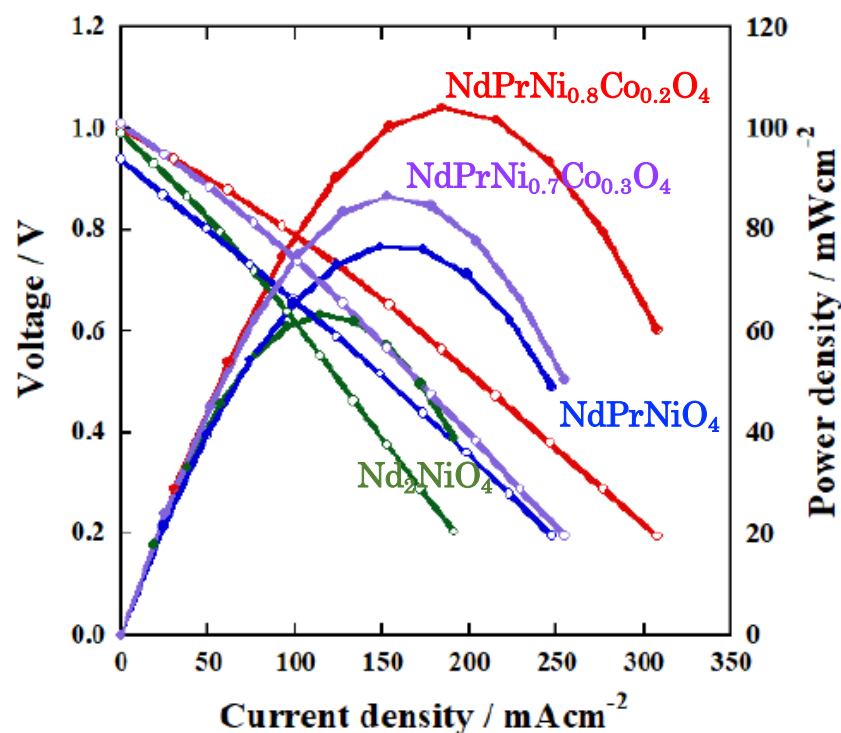
② NiサイトへのCoの導入



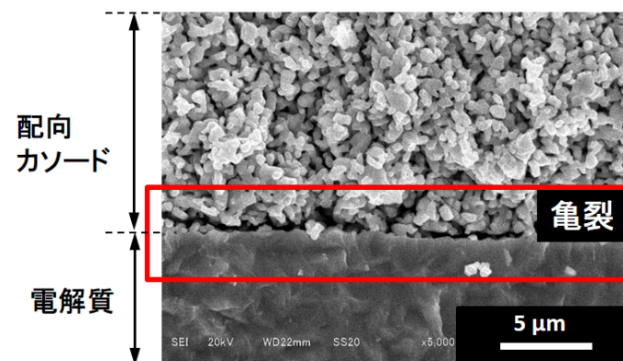
③ ① + ②



①と③の発電性能(水素、600°C)を検討



NdPrNi_{0.8}Co_{0.2}O₄は*c*軸が磁化容易軸
→ 配向度80%



密着性に課題

5. 研究成果／5-1. 成果の概要

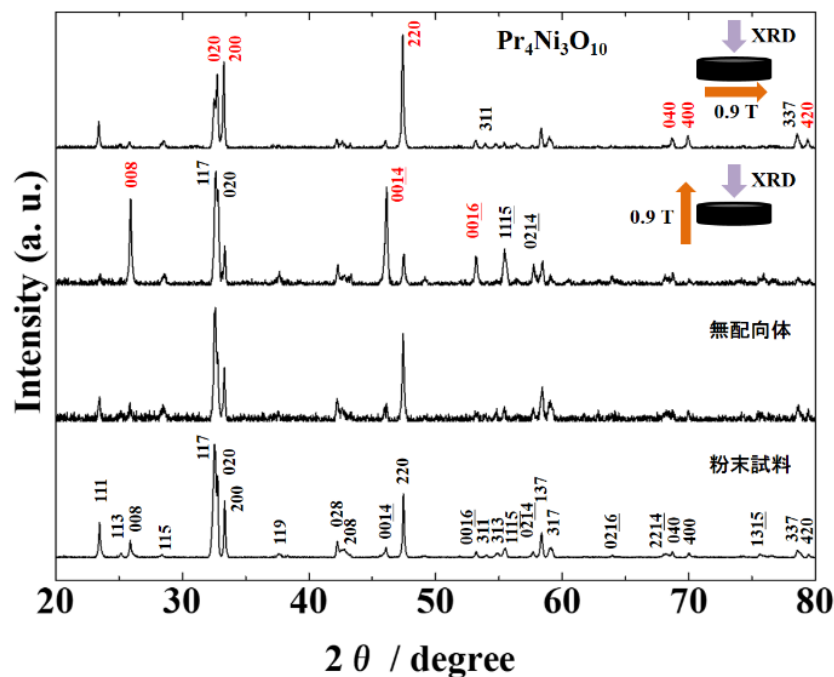
新規物質の探索



$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ を候補材料に選択
(層状ペロブスカイト, $n=3$)



磁化容易軸の検討



$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ は ab 面が優先配向
→ **回転磁場**によるキャストニング

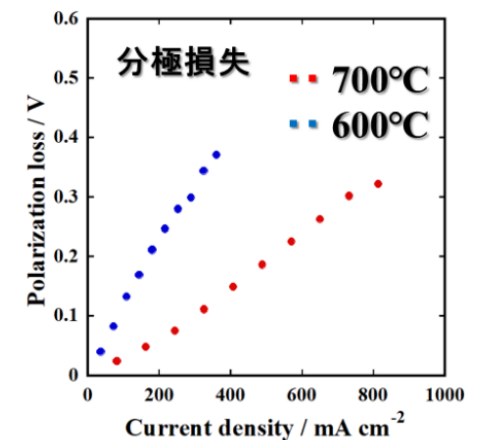
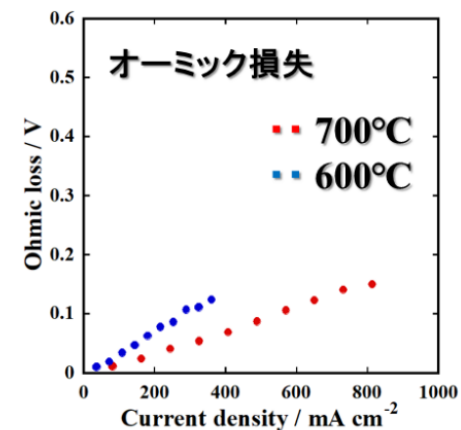
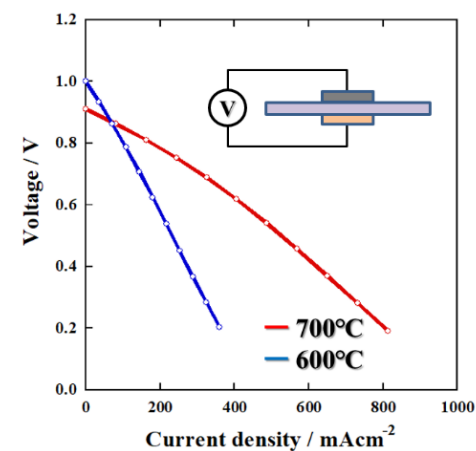
配向化前の $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ のカソード特性を検討



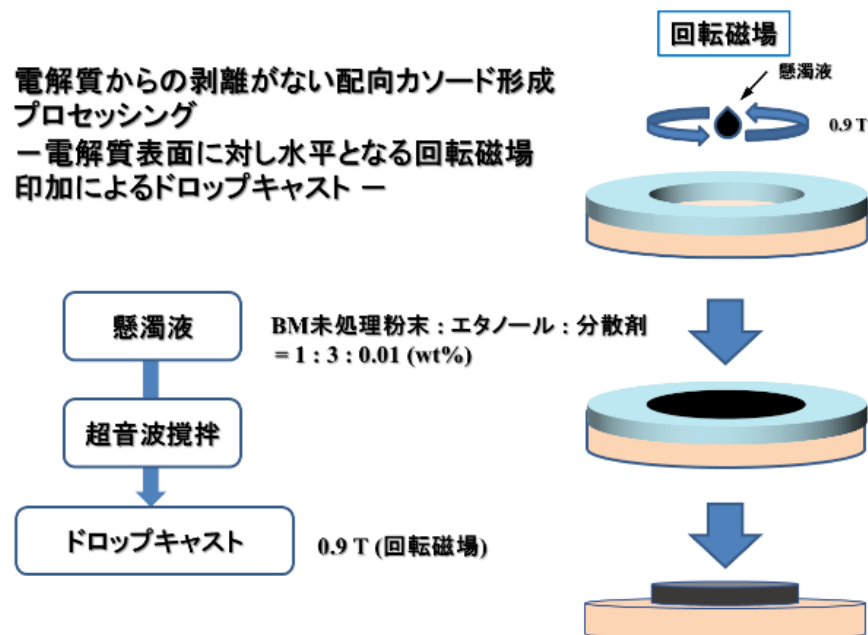
700°Cにおいて**電流密度300 mA/cm^2 時の電圧降下が0.1 V程度**



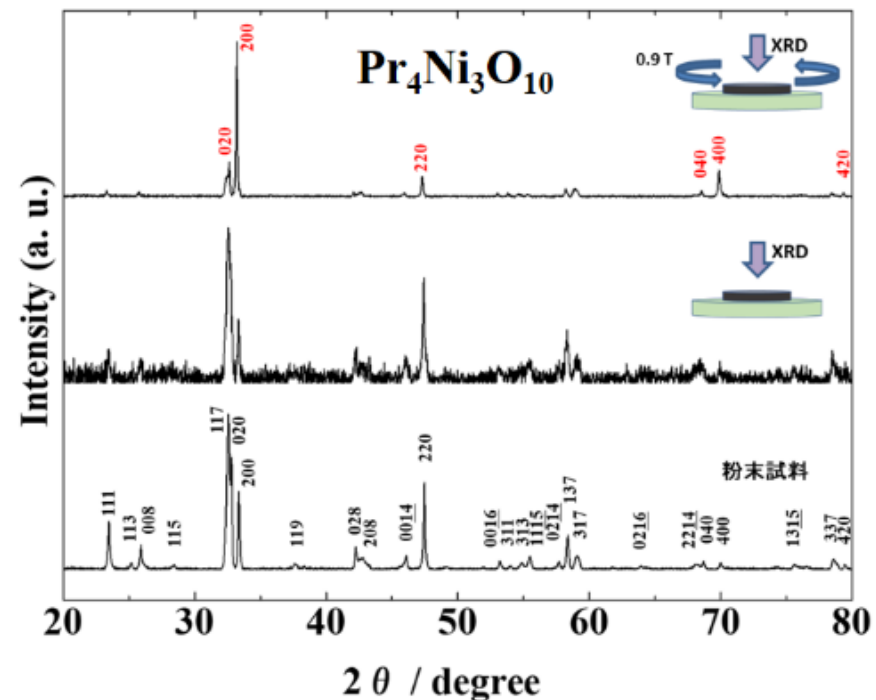
配向化の実現により低損失化が期待



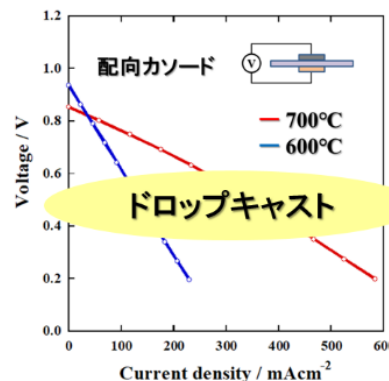
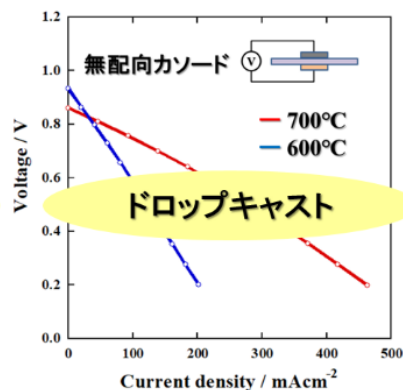
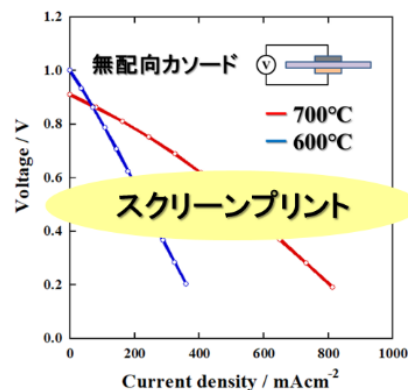
5. 研究成果／5-1. 成果の概要



回転磁場によるキャストイング



$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の配向の作製に成功 → **配向度53%**



オーミック損失：
配向電極の方がより低い値

分極損失の値は大きい：
粒子の連結性が低い

5. 研究成果／5-2. 環境政策への貢献

<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。

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

5. 研究成果／5-3. 研究目標の達成状況

全体目標

目標の達成状況：目標どおりの成果をあげた

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、個々にではあるが**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。

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い期間があったことから、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。

5. 研究成果／5-3. 研究目標の達成状況

サブテーマ1

目標の達成状況：目標どおりの成果をあげた

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_2S 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こと期待できる。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。

5. 研究成果／5-3. 研究目標の達成状況

サブテーマ2

目標の達成状況：目標にはやや及ばないが、一定の成果をあげた

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°Cで**電流密度300 mA/cm²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。

6. 研究成果の発表状況

1. 査読付き論文

- 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. *J. Ceram. Soc. Jpn.* (IF: 1.2), **131** [7], 324-329 (2023).
- 2) Y. Miyamoto, A. Nagai, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Kameshima and M. Matsuda*, Fabrication of high performance $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ cathode based upon magnetic orientation behavior for intermediate-temperature solid oxide fuel cell, *Mater. Lett.* (IF: 3.6), **349**, 134731 (2023).
- 3) 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 H_2S ; Effects of catalyst amount and fuel supply rate” for publication in Journal of Power Sources.

2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない

発電システムとして権利化可能か？

3. その他の発表件数

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）	1 7 件（内、1 件基調講演）
「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