

特別寄稿 2

ペーパー触媒技術を適用したカーボンニュートラル燃料電池の開発

九州大学大学院工学研究院機械工学部門 准教授 白鳥 祐介



1. 研究の背景と目的

高温作動の固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、炭化水素を燃料とした直接内部改質 (DIR) 運転が可能である。しかしながら、従来の燃料極材料は構造自由度が低く、強い吸熱を伴う改質反応の進行による熱応力破壊が生じる可能性がある上^{1,2)}、触媒活性が不十分であり、炭素析出による劣化が顕著に生じる。近年我々は、温度勾配の発生による破壊が起こりづらく、高ガス空間速度において触媒活性の高い、SOFC 作動環境下で機能する紙形状の触媒構造体 (ペーパー触媒 (PSC)) を開発した^{3,4)}。PSC の最大の特徴は、製造 (一次成型) が極めて容易な上、成型、加工等の二次成型が自在なことである。本研究では、無加湿バイオガス直接供給時の DIR-SOFC の安定作動を目指し、機能の異なる PSC を配列した傾斜機能改質反応場を開発し、これを SOFC の燃料極側に適用してその効果を実証した。

2. 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) とは?

燃料電池は、高い発電効率を示すエネルギー変換デバイスとして知られているが、これは、燃料の持つ化学的エネルギーを電気化学プロセスにより直接電気エネルギーに変換するため、燃焼プロセスを経て熱エネルギーを利用する熱機関に比べてエネルギー変換の過程が極めてシンプルであることに加え、カルノー効率の制約も受けないためである。図 1⁵⁾ のように、発電容量が 100 kW 以下では、燃料電池の発電効率は熱機関に比べて極めて高い値を示し、その中でも特に、SOFC の発電効率が最も高く、これが、近年 SOFC が家庭用燃料電池 (エネファーム) などの小規模分散型電源として適用される理由となっている。

SOFC は、全てが固体材料で構成された燃料電池で、作動温度が 600 ~ 900℃ と高く、1kW クラスで発電効率 45% LHV、総合効率 87% LHV のシステムが市販化されている⁶⁾。図 2- (a) に典型的な平板型 SOFC の構成を示すが、緻密な固体電解質の両側に多孔質電極 (燃料極および空気極) が焼き付けられた構造をとっている。一般的には、電解質にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 等のイオン伝導性固体酸化物を使用し、燃料極には、金属ニッ

ケル (Ni) と YSZ を混合した Ni-YSZ サーメットが、空気極には、電子伝導性あるいは混合導電性を有する (La,Sr) MnO₃ (LSM) や (La,Sr) (Fe,Co) O₃ (LSCF) 等のペロブスカイト型酸化物が使用される。表 1 に、SOFC の代表的な構成材料をまとめておく⁷⁻⁹⁾。

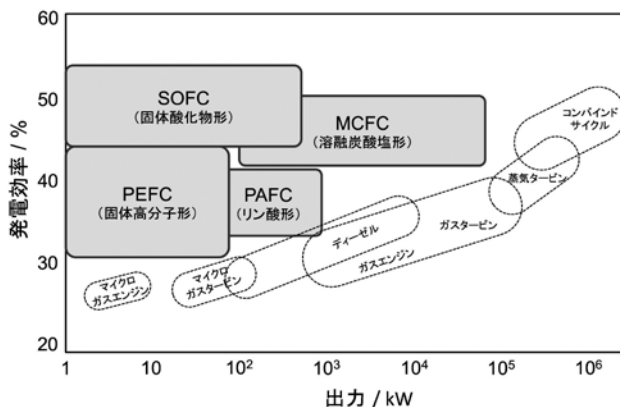


図 1 燃料電池の発電効率⁵⁾

表 1 SOFC の構成材料⁷⁻⁹⁾

部位	代表的な材料
電解質	Y ₂ O ₃ -stabilized ZrO ₂ (YSZ) Sc ₂ O ₃ -stabilized ZrO ₂ (ScSZ) Gd ₂ O ₃ doped CeO ₂ (GDC) (La,Sr) (Ga,Mg) O ₃ (LSGM)
燃料極	Ni-YSZ Ni-ScSZ Ni-GDC
空気極	(La,Sr) MnO ₃ (LSM) (La,Sr) (Fe,Co) O ₃ (LSCF)
インターコネクタ	(La,Sr) CrO ₃ (La,Ca) CrO ₃ Stainless steel

図 2- (b) に SOFC の作動原理を示す。燃料極に燃料である水素を、空気極に空気 (酸素) を緻密電解質を介して別々に供給すると、燃焼反応を伴わず、以下の電気化学反応によって燃料の持つ化学エネルギーから直接電気エネルギーを取り出すことができる。

燃料極反応： $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (反応 1)

空気極反応： $1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ (反応 2)

全反応： $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (反応 3)

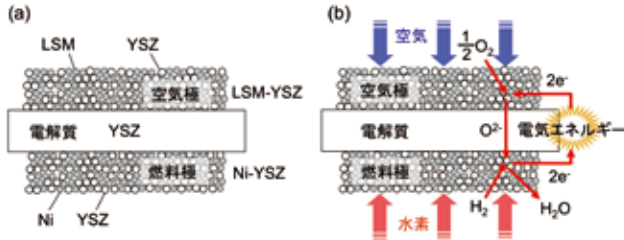


図 2 SOFCの(a)構成と(b)作動原理の模式図

炭化水素の改質反応が進行する温度領域で運転される SOFC の燃料極材料には、改質触媒として機能する Ni が含まれていることから、反応 1 と同時に燃料改質も燃料極上で行う直接内部改質運転が原理的に可能となる。このことが、SOFC が燃料多様性が高い所以である。都市ガス、プロパンガス、石炭ガス化ガス等も燃料ガスとして使用することができ、食品廃棄物および家畜排泄物のメタン発酵処理時に発生するバイオガス (CH_4 と CO_2 の混合ガス) 等も SOFC 用燃料の候補として検討されている¹⁰⁻¹⁵⁾。

しかしながら、一般的に燃料極は、粒径が $1\mu\text{m}$ 程度の Ni と安定化ジルコニア粉末を押し固めた気孔率が 30% 程度の柔軟性のない構造をとっており、水蒸気あるいは二酸化炭素と混合させた炭化水素燃料（ここではメタン）を燃料極側に直接供給すると、強い吸熱反応である水蒸気改質反応（反応 4）やドライリフォーミング反応（反応 5）が燃料極内で生じ、アノードの構造に自由度がないため、熱衝撃により短時間の内にセル破壊に至るといった問題がある¹⁶⁾。また燃料極内の Ni は、改質反応に対する十分な触媒活性を有しておらず、炭素析出による劣化が生じる^{17,18)}。

水蒸気改質反応： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ (反応 4)

ドライリフォーミング反応： $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ (反応 5)

SOFC による発電に都市ガスやバイオガス等の炭化水素燃料を利用する場合は、上述のように、改質反応（強い吸熱反応）の進行によるセル破壊や燃料極上の炭素析出を回避するために、実際上、燃料電池前段で燃料の改質が行われる。しかしながら、SOFC のポテンシャルを最大限発揮させるためには、外部改質器を用いず、燃料改質に必要な熱を、同じ場所で発電により生じた熱で効率よく補う直接内部改質型の発電 (DIR-SOFC) が熱管理の面で望ましく、システムのコンパクト化、低コスト化が期待される。

3. ペーパー触媒 (PSC) とは？

PSC は、図 3 のように、金属触媒が分散担持された無

機繊維が、紙状に成形された多孔質構造体触媒である。YSZ 繊維 (Zf) とシリカ-アルミナ繊維 (Cf) を蒸留水中で混合し、攪拌しながらカチオン性ポリマーを適量加え、次いで、焼成後に無機バインダーとして機能するジルコニアゾル (Zs) を加えた後、アニオン性ポリマーを適量加えた。次に、適量の有機パルプを解繊して無機スラリーに加え、得られた懸濁混合物を抄紙装置に注ぎ込み、ろ過用金属網上に脱水により堆積させた。形成されたシート状堆積物をプレスし、乾燥後、大気雰囲気下 800°C で 5 時間焼成することにより、無機繊維ネットワークからなる紙形状触媒担体 (ZfCfZs) を得た。これらのペーパーを所定濃度の Ni 硝酸塩 ($x = 0.01 \sim 2.0\text{M}$) あるいは Ni 硝酸塩 ($x = 0.01 \sim 2.0\text{M}$) と Mg 硝酸塩 ($y = 0.5\text{M}$ あるいは 1.0M) を溶解させた水溶液に 1 時間浸漬させ、乾燥後、 400°C あるいは 800°C で 5 時間熱処理し、還元処理を施すことにより、ペーパー状多孔質担体に Ni あるいは Ni-MgO が分散担持された PSC とした。以下、これらの PSC を、 $x\text{Ni}-y\text{Mg}/\text{ZfCfZs}$ で表示する。作製方法の詳細は文献を参照されたい³⁾。

構造体触媒としては、ハニカム状あるいはフォーム状の触媒が報告されているが、PSC の場合は、様々な物性を持つ繊維を組み合わせることで、触媒機能の調節を容易に行うことができる上、ハニカムやフォームよりも一次成型が格段に容易で、折ったり曲げたりと言った二次加工も可能であるため、SOFC 等の様々な反応システムに後からフィットさせることができる。また、PSC 自体を支持体とする SOFC も作製可能である。

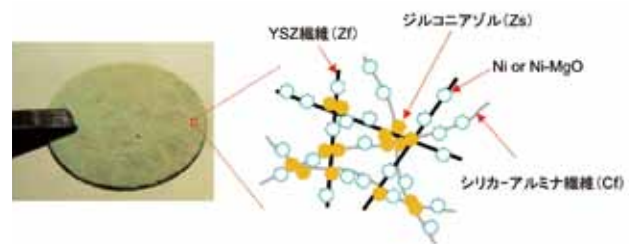


図 3 ペーパー触媒 ($x\text{Ni}-y\text{Mg}/\text{ZfCfZs}$) の構造

4. 実験方法

4.1 PSC を用いたメタンドライリフォーミング試験

模擬バイオガス ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$) を、図 4 のように直径が 20mm 、厚さが 1.1mm のドーナツ型の PSC を 2 枚重ねて配置した 750°C あるいは 800°C の改質部に供給し、自動ガスクロマトグラフ (GC20B、島津製作所製) でオフガスを分析してメタンドライリフォーミング時の CH_4 転化率、 H_2 生成速度、 CO 生成速度を測定した。さらに、反応時の温度低下量を、2 枚の PSC の間に挟み込んだ熱電対で測定し、改質挙動を再現する計算モデルの構築に資する実験を行った。

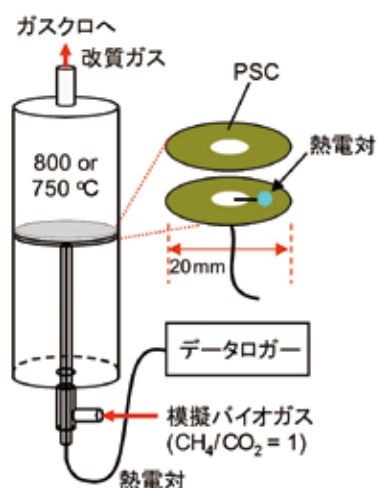


図4 PSCを用いたメタンドライリフォーミング試験

4.2 改質反応シミュレーションモデル

直接内部改質型 SOFC においては、反応の進行に伴いガス流れ方向に温度勾配が発生する。この面内温度分布の均一化に、触媒機能の傾斜化が有効であるが、傾斜機能触媒の設計には、実験結果を再現する計算モデルの構築が不可欠である。ただし、系内に温度分布が存在する場合、位置によって反応速度が異なるため、通常の均一反応器モデルを使用できない。本研究では、一つの連続槽型反応器を流れ方向に分割し、セグメントごとに異なる温度、流入ガス組成を用いるマルチ連続槽型反応器モデルを、プログラム言語 MATLAB を用いて構築した。メタンドライリフォーミングに対して、気相表面間の吸着脱離反応及び表面反応を考慮して^{19,20)}、気相・表面化学種の濃度の時間変化、及び温度の時間変化を、物質保存式及びエネルギー保存式を解いて求め、CH₄ 転化率、H₂ 生成速度、CO 生成速度、および温度低下量を算出した。さらに、各素反応速度を算出し視覚化した反応流れ解析や、CH₄ 転化率などの実験測定値に対する各素反応の感度解析を行い、主要な表面反応経路や律速過程について検討した。

4.3 平面型改質反応器を用いたドライリフォーミング反応可視化試験

本研究では、図5のような短波長赤外線カメラ (Mikron MCS640/I5, LumaSense Technologies 社製) を用いた改質反応の可視化システムを構築し、図6-(a)のように、厚さ1.5mmで5cm角のNi担持ZrCeZsペーパー触媒を、ガス供給・排出用スリット付きのアルミナホルダー内に配置し、SOFCを模擬して、厚さ240μmのYSZ板で封止をした場合をCase-I、一方、4.2の計算モデルに基づき、改質反応場の温度分布が均一化されるように4つの短冊状PSCを配列した場合をCase-II (図6-(b))とし、電気炉設定温度800℃において、これらPSC内に模擬バイオガス (CH₄/CO₂ = 1) を面と平行に供給してドライリフォーミ

ング反応を生じさせた際の、4cm角内に発生する面内温度分布を計測した。

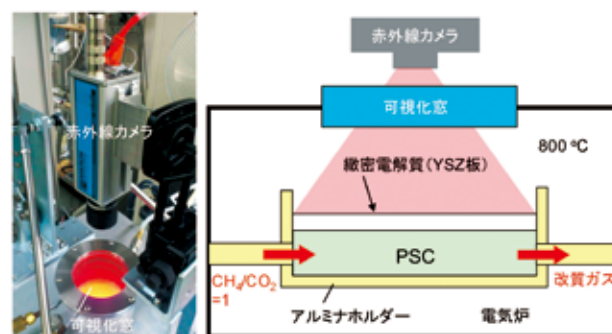


図5 メタンドライリフォーミング反応の可視化装置

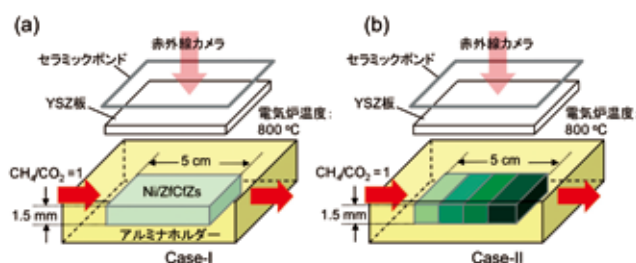


図6 SOFCを模擬した平面型改質反応器
(a) Case-I: 5 cm角均一PSC、
(b) Case-II: 計算モデルに基づいたPSC配列体

4.4 PSC/SOFC 積層体の発電試験

厚さ240μmで5cm角のYSZ電解質板に燃料極ペースト (NiO:YSZ = 56 wt%:44 wt%) をスクリーン印刷し、1300℃で3時間焼成を行った。その後、燃料極上に重ねて燃料極集電体ペースト (NiO:YSZ = 80wt%:20 wt%) を、燃料極と反対側に空気極ペースト (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (LSM):YSZ = 50wt%:50 wt%) 及び空気極集電体ペースト (LSM) をスクリーン印刷し、1200℃で5時間共焼成して単セルを作製した。

SOFC 発電試験時の概略図を図7に示す。5 cm角の電解質支持型セルを、PSCで形成したCase-I (図6-(a)) およびCase-II (図6-(b)) のそれぞれの改質反応場上に配置し、周囲をセラミックボンドで封止した。電気炉設定温度を800℃として、面と平行に3%加湿水素あるいは模擬バイオガス (CH₄/CO₂ = 1、無加湿) を供給し、電流電圧曲線を測定した²¹⁾。

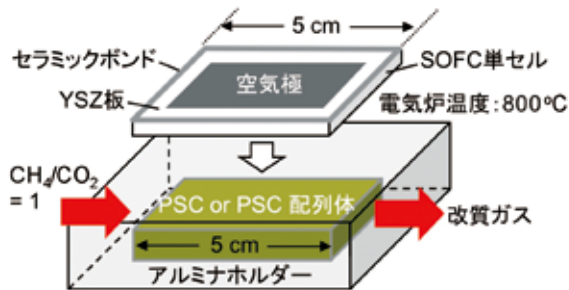


図7 PSC/SOFC 積層体の発電性能評価

5. 結果と考察

5.1 PSCを用いたメタンドライリフォーミング反応の制御

5.1 (1) 実験結果と計算結果の比較によるシミュレーションモデルの構築

図8に、 $x\text{Ni}/\text{ZfCfZs}$ ペーパー触媒を用いたドライリフォーミング時の、 800°C における H_2 および CO 生成速度のNi担持量依存性を示す。ただし、Ni担持量は、含浸時のニッケル硝酸塩水溶液濃度 x (M) で表しており、Niの重量分率 y (wt%) と、 $y = 7.6x$ の関係がある。4.2節の計算モデルの構築において、メタン水蒸気改質の表面反応機構^{19,20)}を適用し、素反応の活性化エネルギーを変化させた感度解析により、 CH^* と O^* 及び OH^* の再結合反応、 $\text{CH}^* + \text{O}^* = \text{CHO}^* + *$ (R1) および $\text{CH}^* + \text{OH}^* = \text{CHOH}^* + *$ (R2)、 CO_2^* の O^* と CO^* への解離反応 $\text{O}^* + \text{CO}^* = \text{CO}_2^* + *$ (R3) ($*$: 表面の空きサイト。化学種に $*$ がついている場合は表面吸着の意味。) が本実験条件において律速過程である事を明らかにした^{3,20)}。図8中の破線は、反応R1、R2、R3それぞれの活性化エネルギーを、 101 、 73 、 124 kJ mol^{-1} とした時の計算結果である。図のように、異なる生成物、異なる空間速度に対して、計算結果は、実験結果に良く一致しており、異なる温度 (750°C) においても実験結果との一致が得られた。図9には、改質器温度 800°C におけるドライリフォーミング時の、局所温度低下のメタン転化率依存性を示したが、実験結果と計算結果が良く一致しており、この結果は、メタン転化率を把握すれば、温度低下量を予測できることを表している。以上より、メタンドライリフォーミング反応を様々な条件で再現でき、反応器内温度分布均一化のための傾斜機能触媒の設計に資する計算モデルを構築することができた。PSCの利点は、加工が簡単で、異なる触媒能を有する“紙”を配列するだけで機能の傾斜化が可能なことである。本研究では、当計算モデルを用いて、バイオガス供給時に平面反応場の温度分布が均一となるPSCの配列シミュレーションを行い、これに従って異なるペーパー触媒を配列した傾斜機能触媒反応器を試作した(5.1(3)参照)。

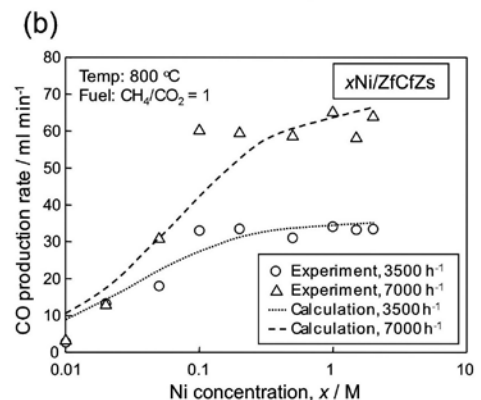
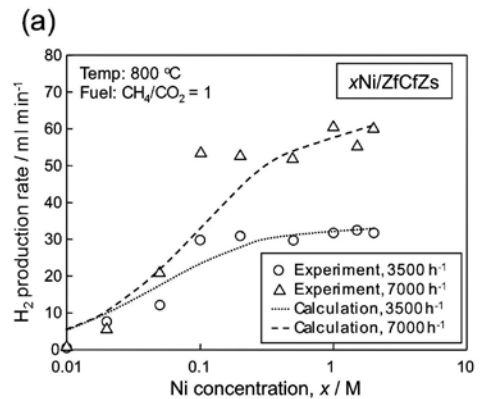


図8 PSC ($x\text{Ni}/\text{ZfCfZs}$) 使用時のメタンドライリフォーミングにおける (a) H_2 および (b) CO 生成速度のNi前駆体濃度依存性

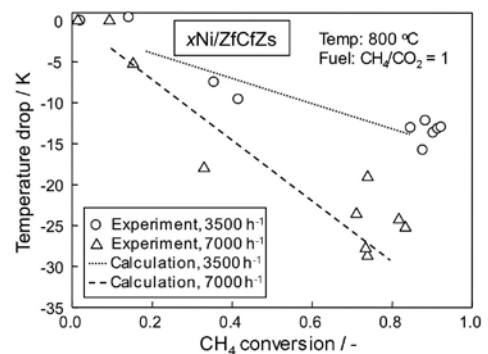


図9 PSC ($x\text{Ni}/\text{ZfCfZs}$) 使用時のメタンドライリフォーミングにおける温度低下量のメタン転化率依存性

5.1 (2) Mgの添加効果

図10に、 $x\text{Ni}/\text{ZfCfZs}$ 、 $x\text{Ni}-0.5\text{Mg}/\text{ZfCfZs}$ および $x\text{Ni}-1.0\text{Mg}/\text{ZfCfZs}$ を用いたメタンドライリフォーミング試験について、 800°C におけるメタン転化率の x (M) 依存性を示す。 $x\text{Ni}/\text{ZfCfZs}$ では、 $x = 0.01 \sim 0.1$ の領域でNi担持量と共にメタン転化率が上昇し、 $x \geq 0.1$ で飽和し、 $x \geq 0.2$ で炭素析出が顕著に生じた。 $x\text{Ni}-1.0\text{Mg}/\text{ZfCfZs}$ では、 $x = 0.01 \sim 0.05$ の領域で、Ni担持量と共にメタン転化率が上昇し、 $x \geq 0.05$ で飽和した。メタン転化率は $x \geq 1.0$ (すなわち、Ni/Mg (含浸溶液中の Ni^{2+} と Mg^{2+} のモル比)

≥1の領域)で再び上昇を開始し、この領域から、炭素析出が激しく生じるようになった。xNi-0.5Mg/ZfCfZsでは、全領域でメタン転化率がNi担持量(x)と共に単調に増加し、x ≥ 0.2で炭素析出が顕著に生じた。

図のように、x ≤ 0.1の低Ni担持領域では、Mg添加無し < Mg添加 (y = 1.0 M) < Mg添加 (y = 0.5 M)の順に転化率が上昇し、y = 0.5 Mの場合、約1/10のNi重量でMg添加無しのPSCと同等の転化率を示し、x = 0.01 Mにおける水素生成速度は、Mg添加無しに比較して50倍上昇した。一方、Mg添加 (y = 1.0 Mの場合)が炭素析出の抑制に効果的であったが、これは、PSC焼成時に無機繊維ネットワーク内に固溶体 (Ni,Mg) O が形成され、還元時に高分散Ni微粒子が得られるために改質反応が促進されたことによる^{22,23)}。

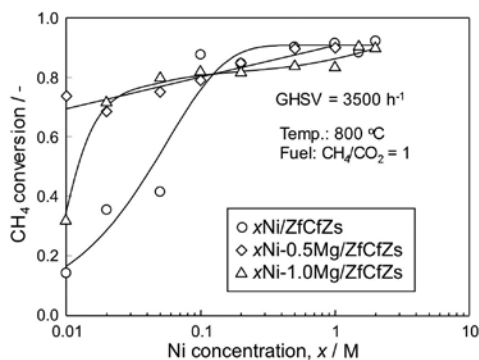


図 10 PSC (xNi-yMg/ZfCfZs) 使用時のメタンドライリフォーミングにおけるメタン転化率のNi前駆体濃度依存性

5. 1 (3) PSC を用いた傾斜機能改質反応場の構築

図 11 は、図 6 の PSC を配置した改質反応器内に、模擬バイオガス (CH₄/CO₂=1) を GHSV = 2880 h⁻¹ の条件で供給した際の、メタンドライリフォーミング時に発生する面内温度分布を示している。Case-I は、ZfCfZs ペーパーに、均一に Ni を担持した場合 (0.5M Ni (3.8wt% Ni))、Case-II は、4.2 の計算モデルを用いて、反応器内の温度分布が均一となるような触媒配列を予測し、ガス入口側から、0.04M Ni|0.065M Ni|0.1M Ni+0.5M Mg|0.5M Ni+1.0M Mg のように短冊状のペーパー触媒を配列した場合の結果である。下流に Mg を添加したのは、Ni 担持量の増加と共に顕著になる炭素析出を抑制するためである。CH₄ 転化率は、Case-I、Case-II いずれの場合も 91% であり、平衡論的に計算される転化率 (97%) 近くまで反応が進行しており、この測定により、“紙”の配列を工夫することにより、転化率を落とさずに均一 PSC 使用時に改質反応場内に発生する温度勾配 (最大 90 Kcm⁻¹) を 1/4 以下に低減できることが明らかとなった。

図 12 は、図 6 の平面型反応器を用いて、Case-I および Case-II のそれぞれの場合に、100 時間までのドライリフォーミング試験を行った結果である。図のように、機能

を傾斜化した Case-II の場合は、100 時間安定して改質が行われており、試験中、隣接する厚さ 240 μm の YSZ 板が破壊されることはなかった。また、試験後、YSZ 板を取り外して触媒を観察したところ、図 13-(b) に見られるように炭素析出は生じていなかった。一方、均一に触媒が担持されている Case-I の場合は、燃料入口側の大きな温度低下に起因して熱応力が発生し、35 時間後に隣接する YSZ 板に割れが発生した。さらに、この温度低下に伴い熱力学的に炭素析出を生じやすい環境となり、図 13-(a) のように炭素の生成が顕著に見られた。以上のように、本研究では、ペーパー触媒技術を駆使して面内温度分布の均一化を行い、SOFC を想定した平面型改質反応器の長時間安定作動を達成した。

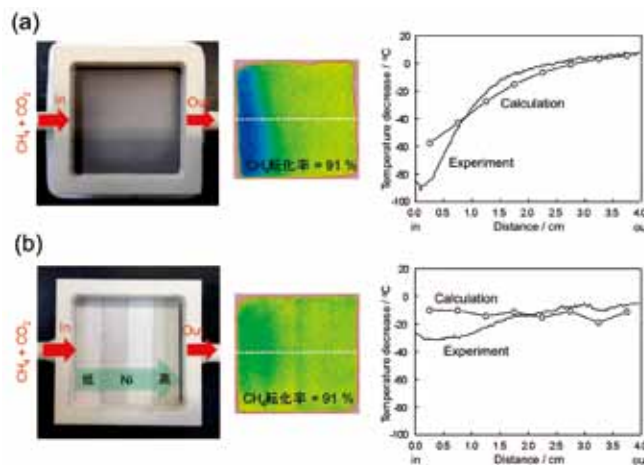


図 11 メタンドライリフォーミング時に PSC で構成される平面型改質反応器内に発生する二次元温度分布 (熱画像) と熱画像中の破線に沿った温度分布 ((a) Case-I : 5 cm 角均一 PSC、(b) Case-II : 計算モデルに基づいた PSC 配列体)

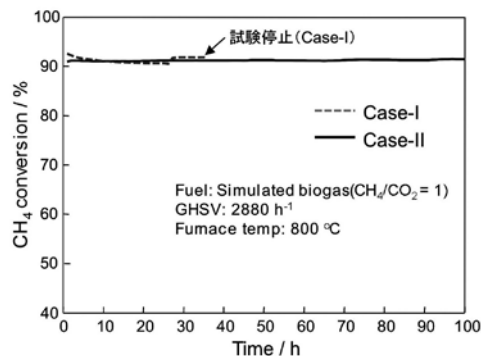


図 12 PSC を用いた平面型改質反応器の耐久試験 (電気炉設定温度:800°C、燃料:模擬バイオガス (CH₄/CO₂ = 1))

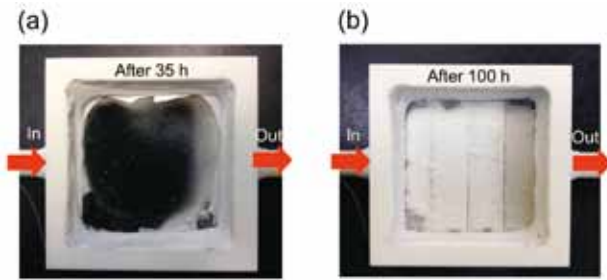


図 13 メタンドライリフォーミング耐久試験後の PSC の目視観察 ((a) Case-I (35時間後)、(b) Case-II (100時間後))

5. 2 PSC を適用した DIR-SOFC の発電性能

PSC 技術を用いて、SOFCの直接内部改質運転時に、炭素析出による化学的劣化および温度分布の発生による機械的劣化の抑制に極めて有効な、傾斜機能改質反応場を構築することができたが、我々は、これを 5cm 角の電解質支持型セルと積層させ、バイオガス直接内部改質型 SOFC の発電試験を行い、その効果の検証を行った。

5cm 角の電解質支持型セルを、均一な 1 枚の PSC (Case-I)、及び PSC 配列体 (Case-II) 上に配置し (図 6 及び図 7 参照)、電気炉設定温度 800℃において、3% 加湿水素あるいは模擬バイオガス ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ 、無加湿) を Case-I、II それぞれの PSC/SOFC 積層体に供給し、発電特性を測定した。図 14-(a) のように、加湿水素供給時は、Case-I、II 共に同程度の発電性能を示した。一方、模擬バイオガス供給時には、Case-I の場合に Case-II よりも発電性能が低下した。これは改質反応に伴い燃料入口側で局所的に生じる温度低下に起因するものである。以上の結果は、PSC を用いることにより自在に且つ容易に触媒能を傾斜化して反応分布を均一化し、バイオガス直接供給時のセル性能の低下を抑制できることを示している。

模擬バイオガス ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$) 供給時の長期定電流試験の結果を図 14-(b) に示す。触媒機能の傾斜化を行っていない Case-I の場合には、燃料入口側で発生する強い吸熱反応により初期の過電圧が高くなると共に、定電流試験開始後短時間の内に電解質板にクラックが発生し、急激な過電圧の増大を伴ってセル電圧が低下した。従来の SOFC では、この熱機械的な問題により直接内部発電が困難であった。一方で、改質反応の分布が均一化されるように触媒能の傾斜化を行った Case-II においては、バイオガス直接供給時にも安定して SOFC を作動できることが明らかとなった。

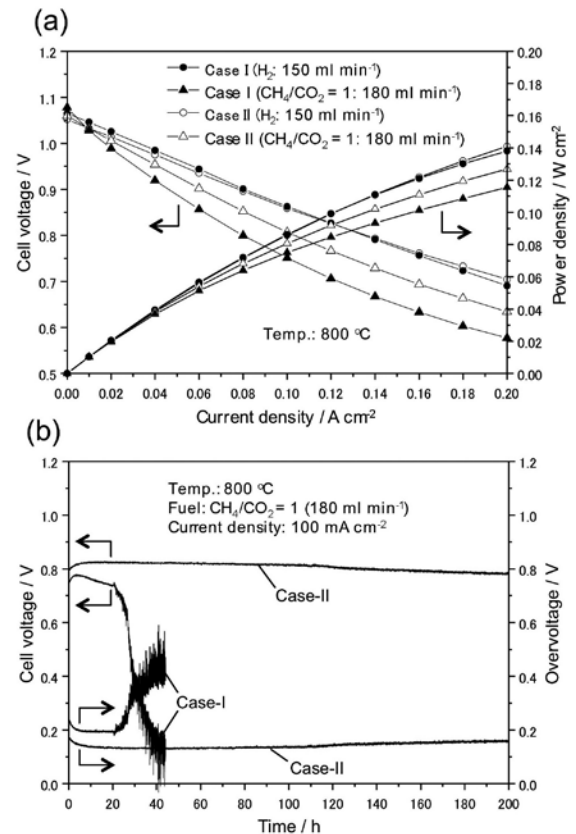


図 14 PSC/SOFC 積層体 (5cm 角電解質支持型セルを均一 PSC (Case-I) あるいは PSC 配列体からなる傾斜機能触媒 (Case-II) と積層) の、ドライ水素および模擬バイオガス直接供給時 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ 無加湿) の発電特性 ((a) I-V、I-P 曲線、(b) 長時間定電流試験)

6. 結言

高温作動の SOFC は、高効率分散型電源として今後広く普及することが予想されるが、Ni を含む燃料極が、電気化学反応場としてだけでなく燃料の改質反応場としても機能するため、燃料多様性が極めて高くなり、原理的には、化石燃料やバイオ燃料を直接供給して発電することも可能である。しかしながら、燃料の性状を選ばない燃料電池を実現するためには、燃料極上での改質反応に伴う熱機械的・化学的劣化等の課題を克服する必要がある。

本研究では、カーボンニュートラルな燃料としてバイオガスに着目し、ペーパー触媒 (PSC) 技術を駆使して、セル内温度分布の均一化および炭素析出の抑制を試みた。PSC を用いて実測したメタンドライリフォーミング反応の速度や、それに伴う温度低下量を再現する計算モデルを構築し、改質反応場の面内温度分布が均一化される PSC 配列を見出し、PSC で構成された当傾斜機能改質反応場を SOFC と積層させることにより、バイオガス供給時の直接内部改質型 SOFC の安定作動を可能にした。近い将来、廃棄物系バイオマスを地産地消のエネルギー源として高効率で利活用可能な燃料電池システムを導入した地域内エネルギー循環システムの構築が進められ、電源構成の多

様化に大きく寄与することを期待し、今後は、当研究成果を発展させることにより、燃料の性状を選ばない高効率カーボンニュートラル燃料電池システムの開発を目指す。

謝辞

本研究の一部は、第6回公益信託 ENEOS 水素基金の助成を受けて行われた。また筆者は、(独)新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) 平成 23 年度先導的産業技術創出事業 (若手研究 Grant) (11B02015c) の助成を受けて研究を推進中である。関係各位に深く感謝いたします。

— 引用文献 —

- 1) Yakabe H, Ogiwara T, Hishinuma M, Yasuda I. 3-D model calculation for planar SOFC. *J Power Sources* 2001; 102: 144-154.
- 2) Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. *J Power Sources* 2004; 138: 120-136.
- 3) Shiratori Y, Ogura T, Nakajima H, Sakamoto M, Takahashi Y, Wakita Y, Kitaoka T, Sasaki K. Study on paper-structured catalyst for direct internal reforming SOFC fuelled by the mixture of CH₄ and CO₂. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 10542-10551.
- 4) Shiratori Y, Quang-Tuyen T, Sasaki K. Performance enhancement of biodiesel fuelled SOFC using paper-structured catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 9856-9866.
- 5) <http://www.nedo.go.jp/content/100097215.pdf>
- 6) http://www.noel.jx-group.co.jp/newsrelease/2011/20110915_01_0950261.html
- 7) Minh NQ. Ceramic fuel cells. *J Am Ceram Soc* 1993; 76: 563-588.
- 8) Kawada T, Yokokawa H. Materials and characterization of solid oxide fuel cell. *Key Engineering Materials* 1997; 125-126: 187-248.
- 9) 横川晴美, 固体酸化物形燃料電池の材料開発技術, DENKI KAGAKU 66, No. 2, 134-140 (1998).
- 10) Staniforth J, Kendall K. Biogas powering a small tubular solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 1998; 71: 275-277.
- 11) Staniforth J, Kendall K. Cannock landfill gas powering a small tubular solid oxide fuel cell - a case study. *J Power Sources* 2000; 86: 401-403.
- 12) Shiratori Y, Oshima T, Sasaki K. Feasibility of direct-biogas SOFC. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33: 6316-6321.
- 13) Lanzini A, Leone P. Experimental investigation of direct internal reforming of biogas in solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 2463-2476.
- 14) Girona K, Laurencin J, Fouletier J, Lefebvre-Joud F. Carbon deposition in CH₄/CO₂ operated SOFC: simulation and experimentation studies. *J Power Sources* 2012; 210: 381-391.
- 15) Xu C, Zondlo JW, Gong M, Elizalde-Blancas F, Liu X, Celik IB. Tolerance tests of H₂S-laden biogas fuel on solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010; 195: 4583-4592.
- 16) Takahashi Y, Shiratori Y, Furuta S, Sasaki K. Thermo-mechanical reliability and catalytic activity of Ni-zirconia anode supports in internal reforming SOFC running on biogas. *Solid State Ionics* 2012; 225: 113-117.
- 17) Sumi H, Ukai K, Mizutani Y, Mori H, Wen C.J., Takahashi H, Yamamoto O. Performance of nickel-scandia-stabilized zirconia cermet anodes for SOFCs in 3% H₂O-CH₄. *Solid State Ionics* 2004; 174: 151-156.
- 18) Ke K, Gunji A, Mori H, Tsuchida S, Takahashi H, Ukai K, Mizutani Y, Sumi H, Yokoyama M, Waki K. Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH₄ fuel on Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs. *Solid State Ionics* 2006; 177: 541-547.
- 19) Blaylock DW, Ogura T, Green WH, Beran GJO. Computational investigation of thermochemistry and kinetics of steam methane reforming on Ni (111) under realistic conditions. *J Phys Chem C* 2009; 113: 4898-4908.
- 20) Ogura T, Shiratori Y, Shiraga T, Tsukikawa H, Tajima M. Detailed kinetic modeling for direct biogas reforming on nickel catalysts. *Proceedings of International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems (IMPRES)* 2013; pp.9-16.
- 21) Shiratori Y, Sakamoto M, Takahashi Y, Wakita Y, Takada M, Ogura T, Nakajima H, Sasaki K. Development of direct internal reforming SOFC integrated with paper-structured catalyst fuelled by biofuels. *ECS Transactions* 2013; 57: 2997-3004.
- 22) Nakayama T, Ichikuni N, Sato S, Nozaki F. Ni/MgO catalyst prepared using citric acid for hydrogenation of carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General* 1997; 158: 185-199.
- 23) Tomishige K, Chen Y, Fujimoto K. Studies on carbon deposition in CO₂ reforming of CH₄ over nickel-magnesia solid solution catalysts. *Journal of Catalysis* 1999; 181: 91-103.