

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420154

研究課題名(和文)電気化学反応場における非定常物質移動に関する研究

研究課題名(英文)Study on Non-Steady Mass Transfer in Electrochemical Reaction Field

研究代表者

泉 政明 (IZUMI, MASAOKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：50336939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高温で動作する固体酸化物形燃料電池の発電において、急激な発電量の増加は反応領域への水素ガス供給不足のために燃料極に損傷を与える恐れがある。本研究では、発電時の水素ガス濃度の時間的な変化を、燃料ガス通路内および燃料極内部の両方で計測できる手法の開発を実施した。両位置での同時計測により、水素ガスの移動速度が求まり、反応領域への水素ガスの最適供給量を決定することが可能になる。燃料ガス通路内の水素ガス濃度はレーザ干渉法により、また燃料極内部の水素ガス濃度は、白金線の表面を酸化ジルコニウムで被った酸素センサを用いることにより、2か所の計測を可能にした。

研究成果の概要(英文)：In power generation of a solid oxide fuel cell which operates at high temperature, the steep increase of the output has a possibility of a damage of its fuel electrode due to a lack of hydrogen gas supplied to the reaction area. The aim of study was to develop measurement techniques of transient change of hydrogen gas concentrations in the both of the channel for the fuel gas and the fuel electrode during the power generation. By measuring the hydrogen gas concentrations at the both positions, the transfer rate of hydrogen gas is obtained, and then it is possible to determine the minimum amount of hydrogen gas supplied to the reaction area. The hydrogen gas concentration in the channel for the fuel gas could be measured by a laser interferometry, and also that in the electrode could be measured with an oxygen sensor which was made of a platinum wire coated with zirconia.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：燃料電池 物質移動 水素濃度 レーザ干渉法 酸素センサ

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は小容量でも発電効率がよく、そのため二酸化炭素の排出量削減が可能であり、更に静粛性、多様な燃料利用および窒素酸化物や硫黄酸化物等の大気汚染物質の排出量削減などの利点を持つ。我が国では世界に先駆けて、2009年に家庭用燃料電池“エネファーム”の市販が開始され、環境意識の高まりもあり予想以上の売り上げを上げている。この普及を更に促進するためには、我が国の住宅環境に適したコンパクト性とより高い発電効率が求められており、当初のエネファームに搭載された固体高分子形燃料電池(PEFC)よりも、2011年に商業化された固体酸化物形燃料電池(SOFC)への期待が大きい。しかしながら、高温作動のセラミックス製SOFCには信頼性及び耐久性などの課題が残されている。特に家庭用としての利便性や発電効率を高めるためには、電力負荷追従型のSOFCが求められるが、急激な負荷変動はSOFCの寿命を短くする問題を抱えている。

SOFCは図1に示すように電解質とその両面に燃料極および空気極を接合した構造であり、通常燃料となる水素ガスは多孔質の燃料極内を拡散により移動し、電気化学反応が起こっている電解質と燃料極境界近傍(電気化学反応場)へ円滑に供給され性能が維持される。しかし、急激に負荷が増加しより多くの水素を供給しなければならぬ時に電気化学反応場への水素供給が滞ると、一時的なSOFC発電性能の低下のみならず、酸素分圧の増加により燃料極材料に回復不可能なダメージを与える恐れがある。燃料極材料として主に金属ニッケルを用いるが、SOFC作動温度のような高温環境下では酸素分圧が増加すると金属ニッケルの酸化が起こる。負荷が下がり酸素分圧が再び低下すると、酸化されたニッケルは還元され再び金属ニッケルに戻るが、この酸化・還元が頻繁に起こると、体積変化による電極微構造の破壊のみならず、ニッケル粒子の増大(比表面積の減少)、それによりニッケル粒子間の連結の切断が発生する。ニッケル粒子の増大は電気化学反応の活性点の減少となり、またニッケル粒子間の切断は電子伝導パスの切断となり、共にSOFCに回復不可能な性能劣化を引き起こす。このような燃料極材料の酸化・還元による性能低下の問題に対して、国内外の多くの研究は主に材料の微構造および電気化学的あるいは機械的な諸特性に集中し、ガス移動に関

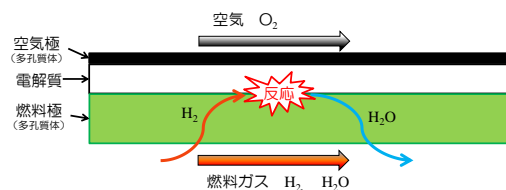


図1 SOFCの断面および燃料極側の反応の模式図

する実験的なアプローチは乏しい。

2. 研究の目的

本研究では、SOFCの燃料極および燃料ガス通路内の水素濃度計測手法を確立し、急激な負荷増加の場合に発生する水素濃度分布の時間的变化、特に電気化学反応場における酸素分圧の時間的变化を実験的に計測し、ニッケルの酸化を引き起こす負荷変動速度および供給水素流量等の条件を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 燃料極内の水素濃度計測

① 計測原理

燃料極内の水素濃度計測は、図2に示すように直径150~200 μmのセンサを電極内に挿入する方法で計測する。センサ部と参照極の間の電位差Eはこの両部の酸素の化学ポテンシャルの差、つまり両酸素分圧比の関数である次式で表わされる。

$$E = \frac{RT}{4F} \log \left(\frac{P'_{O_2}}{P_{O_2}} \right)$$

ここで、Rは一般ガス定数、Tは温度、Fはファラデー定数である。参照極近傍の酸素分圧 P'_{O_2} (= 0.21 atm) を一定に保持して、電位差を測定することによりセンサ部の酸素分圧 P_{O_2} が求まる。発電雰囲気では、 $H_2 + 0.5O_2 \leftrightarrow H_2O$ の化学平衡状態(K; 化学平衡定数)が成り立ち、また圧力はほぼ大気圧 P_0 であることと、水素ガスを理想気体と仮定すると、測定した電位差Eからセンサ部の水素濃度 C_{H_2} が次式より求まる。

$$C_{H_2} = \frac{P_0}{RT \left(1 + K \sqrt{P'_{O_2} \exp \left(-\frac{4EF}{RT} \right)} \right)} \quad (1)$$

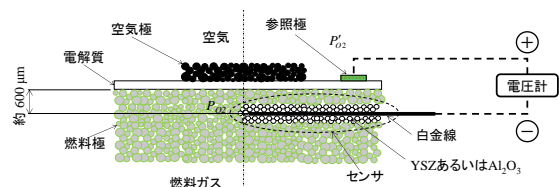


図2 センサによる燃料極内部の水素濃度計測の模式図

② セル構造と作製法

図3に本研究で用いたセル(単電池)形状を示す。セル外寸は32 mm × 24 mmで、厚さ1.2 mmの燃料極の片面に厚さ約30 μmの電解質を成膜し、その中央に面積1 cm² (10 mm × 10 mm)、厚さ約200 μmの空気極を配置した。電解質に8 mol % Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ)、燃料極

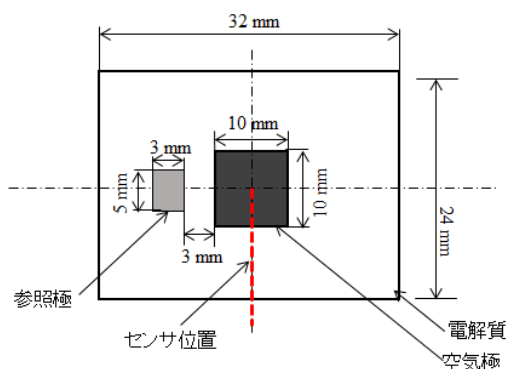


図3 セル形状

に 34 vol.% Ni-YSZ, 空気極に $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 材料を用いた。

押出成形した燃料極の中央 (図3中のセンサ位置, 厚さの中央部) に $\phi 0.5$ mm の孔を明けた後, 1100°C で仮焼成した。その後, この燃料極表面に電解質粉末をディップコート法で堆積させて, 1450°C で共焼結させた。電解質膜の一方の面上の中央に空気極をスクリーン印刷して 1350°C で焼き付け, 反対側の電解質は研磨により削除してセルを作製した。

③ センサ作製法

$\phi 0.1$ mm の白金線の先端 5 mm の表面に YSZ 層をコートし 1000°C で焼き付けた。センサのセルに挿入する部分のうち先端部以外は Al_2O_3 層でコートした。 Al_2O_3 層でコートした理由は測定部を先端 5 mm 部分に限定するためである。

④ 水素濃度計測

参照極として白金メッシュ (5 × 3 mm) を, 白金ペーストを接着剤にして図3中の位置に焼き付けた。水素濃度計測は, $900, 950$ および 1000°C の温度で, 水素ガス 70 ml/min (室温加湿), 空気 500 ml/min の条件において, 端子電圧が約 0.1 V に達するまで電流を取り出し, 各電流値においてセンサの起電力を測定した。

(2) 燃料ガス通路内の水素濃度計測

① 計測原理

ガス通路内の水素濃度計測にはマッハツェンダー光学系のレーザ干渉法を用いた。この手法は, 図4に示すように He-Ne レーザ光 (波長 $\lambda = 632.8$ nm) を2本に分け, 一方のビーム1を測定部 (光の通過距離 $d = 5$ mm), 他方のビーム2を一定環境下に通し, 再び2本のビームを重ね合わせるにより干渉縞を作り, この干渉縞の移動数を測定することで水素濃度を計測する手法である。温度と圧力が一定であれば, 干渉縞の移動数 N は次式で表すことができる。

$$N = (R_G - R_{G0}) \frac{P_0 d}{RT \lambda} \quad (2)$$

ここで, R_G は Gladstone-Dale 定数で, 気体の種類と光の波長により決まる値である。混合気体の R_G はそれぞれの化学種 i の Gladstone-Dale 定数 R_{Gi} とモル分率を x_i とすると, 次式で表すことができる。なお R_{G0} は初期の値を示す。

$$R_G = \sum_i (R_{Gi} x_i) \quad (3)$$

図4中に示すスペーシャルフィルターによりレーザ光を直径 5 mm に拡張しているが, ガス通路の高さが 1 mm であるため, 干渉縞の撮影範囲は約 1 mm × 5 mm となる。ただし, 干渉縞の解析では燃料ガスの最下流域の燃料極表面近傍に限定した。

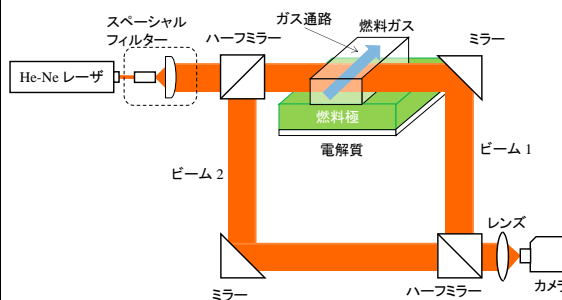


図4 マッハツェンダー干渉法による水素濃度計測の模式図

② セル構造

レーザ干渉実験に使用したセルは燃料極内の水素濃度計測で用いたセルとほぼ同じであるが, 空気極の寸法を 2 cm^2 ($20\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) に拡大すると共に, 空気極材に若干白金を添加した。

③ 水素濃度計測

高温場でレーザ干渉法による水素濃度計測を可能にするためには, セルの燃料極側に水素ガスを, また空気極側に空気を供給しつつ, レーザ光を測定部である燃料極表面近傍に入射し外部に取り出さなければならない。本研究では図5に示す発電実験装置を製作した。

セルをセッティングした発電用治具を金属筒の中に設置した。セルの燃料極表面近傍へのレーザ光の入射と出射を可能にするため, 光路上に必要な部分に石英窓を配置した。水素ガスおよび空気の供給・排気は発電治具に取りつけた管により行った。また, 燃料である水素ガスの漏洩による過剰な燃焼や爆発を防止するために, 金属筒内に窒素ガスを流した。

ガス通路内の水素濃度計測は, 850°C の温度において, 水素流量 5, 10 および 50 ml/min (室温加湿), 空気 450 ml/min の条件で, 電流を 0 A から 0.5 A の間で変化させて, その間の干渉縞をカメラで撮影した。

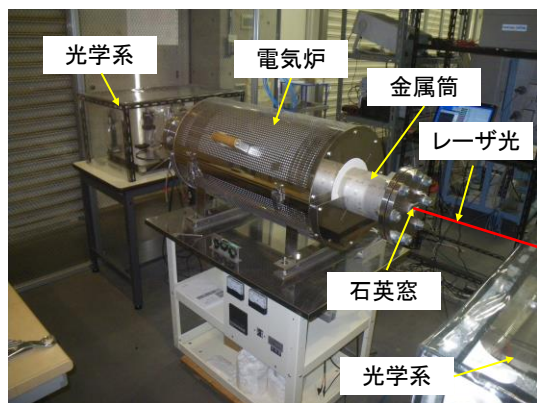
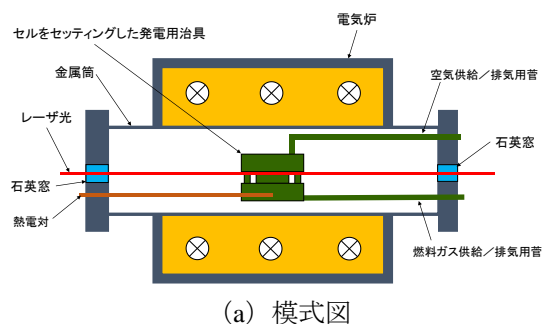


図5 燃料ガス通路内の水素濃度測定用発電装置

4. 研究成果

(1) 燃料極内の水素濃度計測結果

図6に燃料極内に挿入したセンサからの起電力の一例を示す。図に示すように起電力の値は変動があったため、測定を数回繰り返し、その平均値を大きな黒丸で示している。平均値は電流密度の増加に伴い低下する傾向にある。以降のグラフにはこの平均値を用いている。

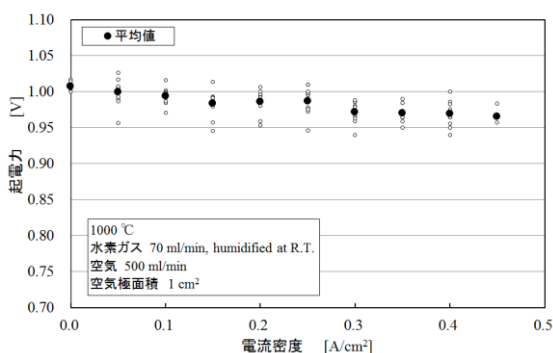


図6 センサ法により測定した1000°Cにおける起電力

式(1)を用いて水素濃度に変換した結果を図7に示す。水素濃度は電流密度の増加に伴い低下している。これは電流密度の増加にともない水素の消費量と水蒸気の生成量が

増加するためである。また、温度が下がるとともに水素濃度が増加しているのは、全圧は変わらないものの温度の低下にともない単位モルあたりの気体の容積が低下するためであり、妥当な結果である。

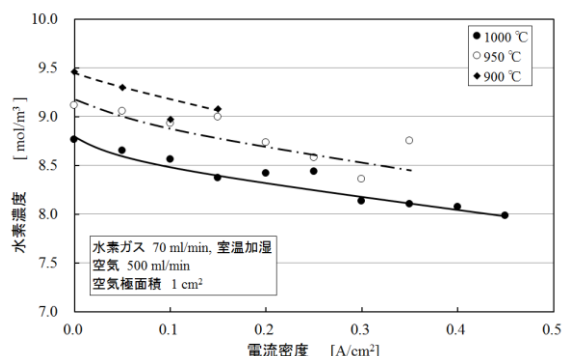


図7 センサ法により計測した水素濃度

市販の熱流体解析ソフト Star-CCM+を用いた数値解析結果との比較を図8に示す。数値解析では電極の気孔内のガス移動に関する仮定が含まれており、必ずしも正確な値ではない。したがって絶対値の比較はできないが、計測した水素濃度と数値解析結果はよい相関があることがわかる。

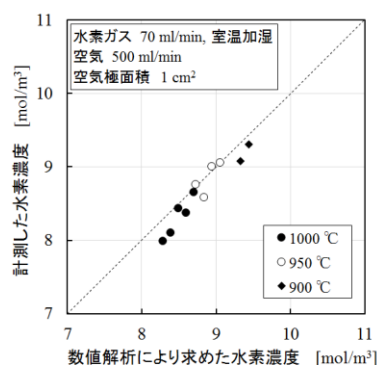


図8 水素濃度の計測値と数値解析値との比較 (破線は計測値と解析値が一致するライン)

以上の実験はある電流値における定常状態での計測であるが、電流密度を0.5 A/cm²から0 A/cm²に瞬時に変化させた時の起電力の過渡変化も測定した。その結果の一例を図9に示す。起電力にノイズが乗っているが、大きな変化としては電流遮断後、起電力は増加し約400 msで一定値に到達している。約400 msの緩和時間が電極内部の水素濃度の変化を示しているかどうかは現時点では不明である。因みに、1次元の非定常解析で推定された緩和時間は約100msであった。この差の原因は、解析上の幾つかの仮定、あるいはセンサ自体の応答性に問題ある可能性があり、今後検討する予定である。

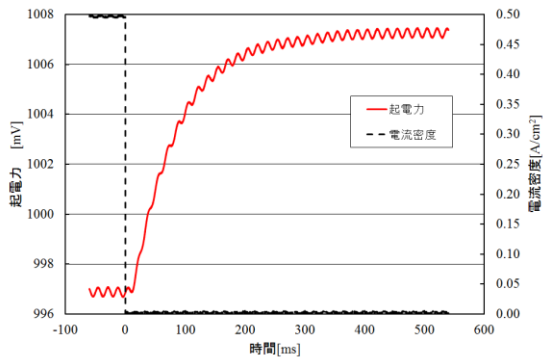


図9 電流遮断時の起電力変化

センサ挿入によるセルの発電性能への影響を検討した結果を図10に示す。この発電実験は同じ構造および材料のセルを用いて、ほぼ同じ条件の下で行った。センサを組み込んでいないセルの発電性能には多少ばらつきはあるものの、この性能のばらつき範囲内に、センサを挿入したセルの性能も入っていることがわかる。セルの端子電圧で見ると、センサの挿入の影響は小さいと判断している。

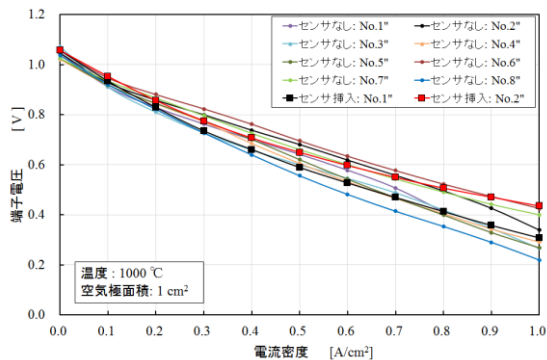


図10 センサ挿入によるセル性能への影響

(2) 燃料ガス通路内の水素濃度計測結果

図11にレーザ干渉法において撮影した干渉縞の一例を示す。このような画像中のある位置、例えば図中の水平な実線上の輝度分布を解析して、水素濃度を求める。

図12に干渉縞の輝度分布の一例を示す。この測定では、撮影開始から60秒後に発電電流を0 Aから0.5 Aに増加させ、更に180秒後に0.5 Aから0 Aに低下させて、300秒で撮影を終了した。

最初の10秒から50秒まで(0 A時)の10秒ごとの輝度値を平均した輝度分布を図12中の実線で、また、0.5 Aで発電中の70秒から170秒までの10秒ごとの平均輝度を破線で示した。10秒ごとの干渉縞の輝度値を平均した理由は、干渉縞の揺れが大きいためである。揺れの原因は、レーザ光の光路長が気流

の影響で変化するため、水素濃度の計測精度を高めるために今後気流の影響を受けにくくするための対策を施す必要がある。なお、揺れが著しく大きいと平均化しても、図12中の190~280秒(発電電流を0.5 Aから0 Aへ低下させた後)の波形のように、干渉縞の平均輝度分布は不規則的な波形となる場合もあった。

図12中の実線と破線の波形のずれから、式(2)および(3)より水素と水蒸気の混合気中の水素モル分率の減少量が計算できる。初期値(0 A時)は供給水素ガス流量と加湿条件から求まるので、発電電流値0 Aから0.5 Aに変化させた時のガス通路内の水素モル分率変化が計測できる。



図11 干渉縞の一例

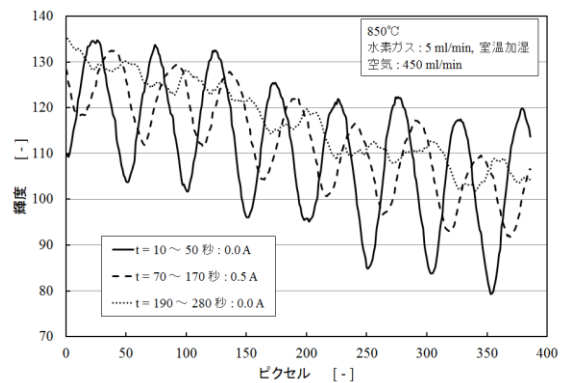


図12 干渉縞の輝度分布

同じ電流変化で供給水素ガス流量を5, 10および50 ml/minに変えた時の干渉縞の移動数を測定し、水素モル分率を求めた結果を図13に示す。干渉縞の揺れにより、計測した水素モル分率もばらつくため、同条件で計測した平均値を赤丸で示した。横軸には供給水素ガス流量の代わりに燃料利用率をとっている。燃料利用率が高まると、ガス通路内の水素ガスの割合は減少し、反応生成物である水蒸気の割合が増えるために、水素モル分率が大きく低下する傾向をとらえることが出来た。しかし、平均した水素モル分率が燃料利用率に対して比例関係にない点に関しては以下で述べる。

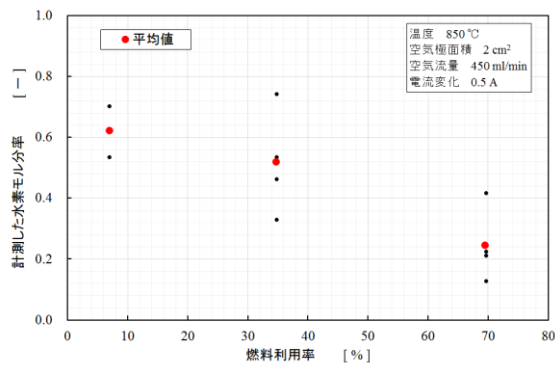


図 13 ガス通路内の水素モル分率に及ぼす燃料利用率の影響

ガス通路内の水素モル分率は、ガス流れ方向に対して垂直なガス通路の高さ方向に対して均一であると仮定すると、供給水素ガス流量と加湿条件、および発電電流から計算で求めることが出来る。計測値と計算値の比較を図 14 に示す。燃料利用率 U_f が高い条件では計測値は計算値に近いが、 U_f が低くなると両者の間に大きな差が発生する。 U_f が低いと水素濃度の変化が小さく、干渉縞の移動も小さくなる。前述した干渉縞の揺れの影響もあり、干渉縞の解析精度不足により、低 U_f 時の差が現れたと判断している。

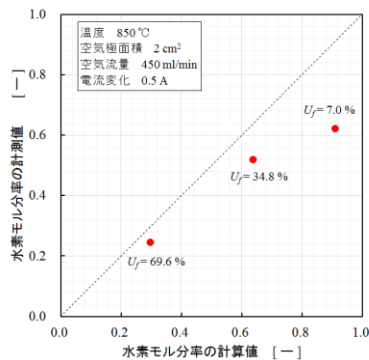


図 14 水素モル分率の計測値と計算値の比較 (破線は計測値と解析値が一致するライン)

(3) まとめと今後

固体酸化物形燃料電池の燃料極内および燃料ガス通路内の水素濃度を計測する手法を確立できた。今後は両手法を同時に用いることにより、燃料極内の水素移動速度の空間的な分布を計測し、燃料極の構成材料であるニッケルの酸化を引き起こす負荷変動速度および供給水素流量等の条件を明らかにし、燃料電池の普及拡大に貢献していきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) Rina Fujimatsu, Takuya Oda, Makoto

Kobayashi, Hiromasa Ohka, Masaaki Izumi, Measurement of Oxygen Partial Pressure in Fuel Electrode of SOFC, ECS Transactions, 査読有, Vol.71, 2016, pp.113-122. 10.1149/07101.0113ecst

[学会発表] (計 2 件)

(1) 尾田京磨, 藤渡真志, 泉政明, アノード支持型 SOFC 内の水素濃度計測に関する研究, 第 25 回 SOFC 研究発表会, 2016 年 12 月 15 日, 科学技術館 (東京都千代田区).

(2) Rina Fujimatsu, Takuya Oda, Makoto Kobayashi, Hiromasa Ohka, Masaaki Izumi, Measurement of Partial Pressure of Oxygen in Fuel Electrode of SOFC, 2015 Fuel Cell Seminar & Energy Exposition, November 17, 2015, Los Angeles(USA).

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

展示会出展

(1)エコテクノ 2016～エネルギー先端技術展, 2016 年 10 月 12 日～14 日, 西日本総合展示場 (福岡県北九州市).

(2)エコテクノ 2015～エネルギー先端技術展～, 2015 年 10 月 7 日～9 日, 西日本総合展示場 (福岡県北九州市).

(3)エコテクノ 2014～再生可能エネルギー先端技術展～, 2014 年 10 月 8 日～10 日, 西日本総合展示場 (福岡県北九州市).

ホームページ掲載

燃料電池の燃料極内の水素濃度計測法の研究

<http://www.env.kitakyu-u.ac.jp/~izumi01/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

泉 政明 (IZUMI MASAOKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：50336939

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

森田 正信 (MORITA MASANOBU)

北九州市立大学・国際環境工学部・研究補助者