

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760155

研究課題名(和文)

予混合 SOFC に接触部分酸化熱による水蒸気改質を組み込む自己熱・直接内部改質の実現

研究課題名(英文)

Autothermal direct internal reforming on SOFC electrode

研究代表者

岩井 裕 (IWA I HIROSHI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00314229

研究成果の概要(和文)：

固体酸化物形燃料電池の燃料極および空気極にメタン・空気・水蒸気の混合ガスを供給し、電極の酸化触媒あるいは水蒸気改質触媒としての基礎特性を明らかにした。燃料極中に含まれるニッケルは発熱反応である酸化にも吸熱反応である水蒸気改質にも活性であり、両者を組み合わせることで熱の有効利用を図れる可能性が示唆された。得られた結果を数値解析に適用し、燃料極における自己熱改質の見通しを得た。

研究成果の概要(英文)：

A gas mixture of methane, air and water vapor was supplied to the electrodes of solid oxide fuel cells to examine their basic characteristics as reforming catalyst. Ni contained in the anode works as a catalyst for the exothermic oxidation reaction as well as for the endothermic steam reforming reaction. It shows that the heat released by the oxidation reaction can be effectively utilized for the steam reforming reaction. The obtained experimental results were applied to numerical simulations to find operating conditions in which the autothermal reforming could be achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：エネルギー利用，固体酸化物形燃料電池

## 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池(SOFC)には、燃料と酸化剤の混合ガスを両電極に供給する単室型と呼ばれる発電方法がある。この方法ではガスシールが不要となり、システム構成をシンプルにできる。これまでに燃料極表面に部分酸化触媒を設置し、電気化学的に活性な水素やCOを発生させる手法により、メタン燃料( $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ )、 $600^\circ\text{C}$ の条件で、 $660\text{ mW}/\text{cm}^2$ という実用的な出力密度が達成されたという報告がある。しかし実験室レベルの小面積セル(約 $1\text{ cm}^2$ )での報告であり燃料利用率も低

い。部分酸化反応のみに頼る手法で大面積化した場合には発熱過多になる恐れもある。また本来、酸素は部分酸化よりも発電反応で消費されるほうが発電装置としては望ましい。

## 2. 研究の目的

SOFCの燃料極にはニッケルが含まれることが多い。ニッケルは炭化水素燃料の水蒸気改質に適した触媒でもある。水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、これを組み込むことで酸化反応による発熱を水蒸気改質反応に有効利用できる可能性がある。本研究は単室型SOFCに供給する予混合気を積極的に加温

し、酸化反応による発熱を利用して吸熱反応である水蒸気改質を燃料極上で進行させる自己熱・直接内部改質を実現させ、予混合SOFCの成立性を確認し、その基礎特性を把握することを目的とした。また空気極では電気化学反応のみ進行し、酸化や水蒸気改質反応が生じないことが望ましく、これを実験により評価した。

### 3. 研究の方法

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 内の流路を模擬した断面一定の矩形流路 (流路高さ 1mm, 幅 18mm) の壁面に、試験対象の触媒を塗布した板を設置し、テストセクションとした (図 1)。反応部を所定の作動温度 (550~650°C) に保つため、図 2 に示すようにテストセクションを電気管状炉内に設置した。触媒を塗布した板の背面に熱電対を複数設置し、反応部の温度を測定した。反応実験中に流れ方向の温度分布をモニターしたところ、本研究の設定範囲内では温度分布は一様とみなせることを確認した。マスフローコントローラで精密に流量を制御しつつ混合ガス (メタン、酸素、窒素、水蒸気、総流量 140ml/min) を供給した。排出ガス成分の分析をガスクロマトグラフとガス質量分析装置をもちいて行なった。触媒としては、燃料極を模擬した Ni (ニッケル) -YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 混合体、空気極を模擬した LSCF (ランタンストロンチウムコバルト鉄) を準備した。供給するガスの組成、流量、温度等をパラメータとし、各試料の基礎データの収集を行った。実験によって得られたデータを数値解析に適用した。

### 4. 研究成果

(1) 触媒を設置しない単純な流路に対して温度とガス組成を変更しつつ混合ガスを供給し、実験装置自体に触媒作用がないことを確認した。また触媒を設置し場合には、触媒反応による吸熱や発熱が生じるが、本研究で設定した条件内では、熱電対で測定した触媒部の温度差は数度に収まっていることを確認した。

(2) メタンと空気の混合ガスを無加湿で供給した場合には、Ni-YSZ 燃料極ではメタンの酸化反応が確認された。LSCF 空気極でも排出ガス中にわずかに二酸化炭素が含まれたことから、若干の酸化反応が進行していることが示唆されたが、酸化活性は十分に低いことがわかった。

(3) 空気 (あるいは酸素) を含まない、メタンと水蒸気の混合ガスを供給した場合には、Ni-YSZ 燃料極ではメタンの水蒸気改質反応が確認された。いっぽう LSCF 空気極では

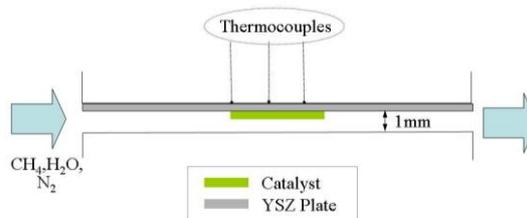


図 1 テストセクション部模式図

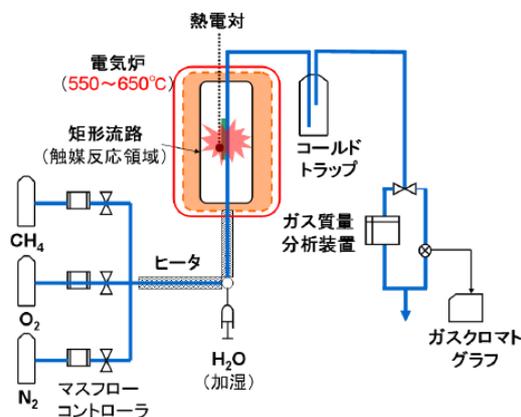


図 2 実験装置概要

供給ガスと排出ガスの組成に有意な変化は観察されなかった。

(4) (2) および (3) より、本研究で採用した Ni-YSZ と LSCF は 600°C 程度の中低温作動を想定した予混合 SOFC の燃料極および空気極として適していることがわかった。

(5) Ni-YSZ 燃料極について、無加湿のメタン・空気混合ガスを供給する際に、メタンと空気の混合割合を変化させた。排出ガス中に酸素が残存する場合には、有意な量の水素および一酸化炭素は検出されなかった。いっぽう排出ガス中に酸素が残存しない場合には、水素および一酸化炭素の生成が確認された。供給ガスが無加湿であっても、メタンの酸化反応が生じると、その結果として水蒸気が生成されるため、メタンの水蒸気改質が進行する可能性がある。上記の結果は、メタン、酸素、水蒸気が含まれる混合ガスでは、まずメタンの全酸化反応が優先的に進行し、酸素が概ね消費されたのちに水蒸気改質によって水素や一酸化炭素が生成されることを示唆している。燃料と空気の予混合ガスを積極的に加湿し、上流側で酸化反応を促し、その発熱を下流の水蒸気改質に利用しようとする本研究の提案に合致する結果である。

(6) Ni-YSZ 燃料極について、燃料と空気の予混合ガスを積極的に加湿する場合の、テストセクション部の温度分布と排出ガス組成の変化について検討した。このとき本研究の

実験装置では特徴的な温度分布および排出ガス組成の準周期的な時間変動が観察された。この時間変動の周期には、予混合ガスの組成とくに加湿量が影響を与えていた。温度分布と排出ガス組成の変動の相関から、酸化反応が活発な領域と、水蒸気改質反応が活発な領域が時間的に変動している可能性が示唆されたが、詳細を明らかにするにはいたらず、今後の課題である。

(7) Ni-YSZ 燃料極について、燃料と空気の前混合ガスを積極的に加湿する場合の供給ガス組成の影響を詳細に検討した。図3に本研究で設定した典型的な4種類の供給ガス組成を示す。供給ガス中のメタン分圧は一定とし、空気と水蒸気の割合を変化させた。①は無加湿の場合であり、④が最も加湿量が多く酸素が少ない場合である。電気炉温度600°Cにおいて排出ガスの組成を測定した結果を図4に示す。①～④は図3のそれと一致する。いずれの場合でも排出ガス中に酸素は含まれなかった。供給ガス中の酸素が多いほどメタンの消費率も多い傾向は見られたが、4ケースでのメタン消費率はいずれも8割程度であり、ケース間での差は顕著ではなかった。加湿量が多い場合ほど、排出ガス中に含まれる水素は増加した。上述のとおりメタン消費率は同程度であることから、同量の燃料から多くの水素が得られたことになり混合ガスを加湿することの利点を確認された。主な反応が酸化反応、水蒸気改質反応、シフト反応であり、かつシフト反応は平衡に達していると仮定して、ガス組成の変からテストセクション部での発熱と吸熱のバランスを算出した結果を図5に示す。①～④は図3のそれと一致する。上段が酸化反応による発熱であり、下段が水蒸気改質による吸熱である。無加湿のケース①では酸化反応が主体であり、その結果として発生した水蒸気による水蒸気改質反応がわずかに生じる。発熱量が吸熱量を大幅に上まわっていることが明らかである。供給ガスの加湿をおこなった②～④では、加湿量の増加とともに吸熱量が増加していることがわかる。供給ガス中の水蒸気量の増加は酸素量の減少を意味しており、酸化反応による発熱も減少している。結果的に、供給ガスを加湿することで発熱と吸熱のバランスが改選しており、熱の有効利用の観点からも、加湿予混合気を供給することの利点を確認された。また、②～④の比較から明らかかなように、加湿の程度を調整することで旧発熱のバランスを制御できる可能性もある。実機を想定した場合には、外部への熱漏れを補うためにやや発熱が多い状態で使用するものと考えられるが、水素量の増加のためには水蒸気改質に供されるメタンが多いほうが望ましく、系の断熱が重要となる。

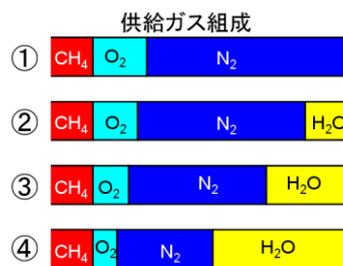


図3 供給ガス組成

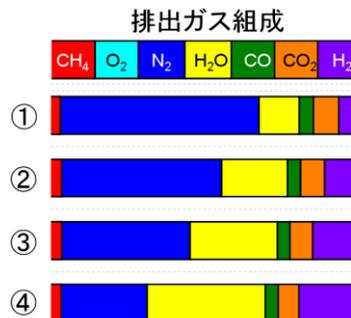


図4 排出ガス組成

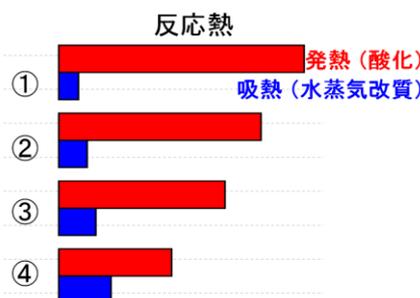


図5 加湿の吸発熱バランスに対する影響

(8) 実験結果を踏まえ、熱自立可能な予混合 SOFC の仕様を数値解析により見積もるため、特に Ni-YSZ 燃料極における水蒸気改質反応について詳細に実験を行なった。図6は Ni と YSZ の体積比が 2:1 である燃料極における改質反応後の排出ガス組成の温度依存性の例である。このように供給ガスの組成や反

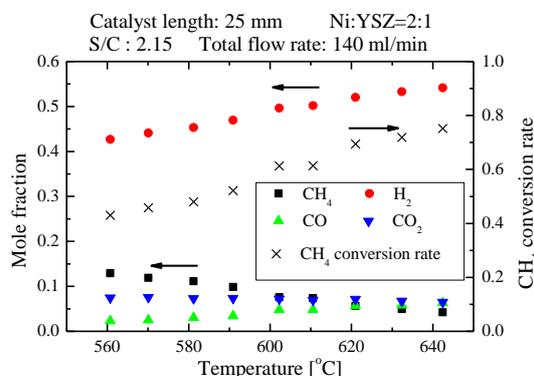


図6 水蒸気改質の温度異存

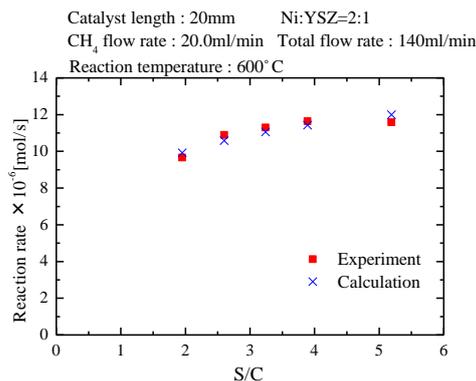


図7 改質反応速度式と実験の比較

応部温度を変更した実験を系統的に行ない、シフト反応が平衡に達しているなどの仮定のもと、メタンの水蒸気改質の反応速度の実験式を得た。図7は反応速度式による見積りと実験結果の比較であり、両者の良好な一致が確認できる。得られた反応速度式を適用して、セルの長さ、両流路高さ、流量、投入ガスの組成比および入口温度を変更した一次元数値解析を行い、熱自立が可能な条件を模索した。熱漏れによる影響は大きく、実験室レベルの単セルを想定した場合には特に断熱が鍵であることがわかったが、一般的な断熱材を利用する標準的な条件であっても、混合する空気（酸素）の割合を多めに調整することで十分に熱自立が可能である見通しをつけた。

(9) 数値計算による検討の結果、本研究で対象とした反応部平均温度 550°C~650°Cの範囲では、電解質支持セルではイオン抵抗が大きく十分な発電反応を得るにはいたらないが、薄い電解質を利用する電極支持型セルを採用すれば、発電反応による熱供給も期待でき、実用的な電流密度も達成されるものと予測された。さらに、スタック化した場合には外縁部からの熱漏れの影響も相対的に小さくなるため、燃料利用率をさらに上げられる可能性があり、これを検討するためのスタックシミュレータの原型を作成した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

H. Iwai, Y. Yamamoto, M. Saito, H. Yoshida, Numerical simulation of intermediate-temperature direct-internal-reforming planar solid oxide fuel cell, 査読有, Energy, 36, 2011, 2225 – 2234.

〔学会発表〕(計2件)

①森本健太郎, 濱野将人, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 中低温作動平板型 SOFC 燃料極におけるメタンの水蒸気改質実験, 日本機械学

会 第15回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2010年6月22日, 東京.

②濱野将人, 森本健太郎, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 中低温作動 SOFC 燃料極における直接内部改質反応に関する基礎実験, 日本機械学会関西学生会学生員卒業研究発表, 2010年3月15日, 兵庫.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

岩井 裕 (IWAI HIROSHI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00314229

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし