

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24656136

研究課題名（和文） 加湿予混合気による単室型 SOFC 発電の実現性検証

研究課題名（英文） Fundamental Experiments of Single-chamber SOFC Fed with Humidified Pre-mixed Gas

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

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形燃料電池（SOFC）に燃料のメタンと空気を予混合で供給する発電方法の成立性を、実験的に検証した。予混合気を積極的に加湿し主に接触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ことで、システム内での熱の有効利用をめざしたものである。燃料極表面における酸化反応と水蒸気改質反応の反応領域を明らかにし、ガス混合比を調整することで 600℃において 0.9V の開回路電圧を得た。

研究成果の概要（英文）：Fundamental experiments for a single-chamber solid oxide fuel cell were conducted. A premixed gas of methane, oxygen, steam and balance nitrogen was supplied to the cell placed in a rectangular test channel and the exhaust gas compositions and the surface temperature distributions of the electrode were measured. Particular attention was paid to the effects of steam on the various reactions occurring in the cell. It was found that the oxidation of methane prominently proceeded near the upstream edge of the Ni-YSZ cermet followed by steam reforming reactions downstream. An open circuit voltage of 0.9V was achieved at 600°C.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,900,000	570,000	2,470,000

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：固体酸化物形燃料電池，加湿予混合ガス，改質反応，熱利用

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究は単室型 SOFC に注目する。単室型 SOFC は燃料と空気の予混合気を導入する形式の SOFC である。ガスシールが不要であること、構造がシンプルであることなどの利点がある。気相燃焼をさせないために、作動温度は 600℃ と SOFC としては比較的低温であるが、燃料極表面に部分酸化触媒を設置して、電気化学的に活性な水素や CO を発生させる方法で 660 mW/cm<sup>2</sup> という実用的な出力密度を達成したという報告がある。

(2) システム化した場合に、理論的には通常

の SOFC と同程度の約 80% の利用率が可能であるとの報告もあるが、これまでのところ単室型 SOFC の燃料利用率は 1% 程度にとどまっている。電極面積の小さなセルで実験していることも理由のひとつではあるが、より本質的で重大な原因として、熱流動場の適切な管理が行われていないことが挙げられる。

(3) すなわち炭化水素燃料の部分酸化による水素供給方法では、そのまま電極面積を大きくすると発熱過多となり、下流域でのセル温度が顕著に上昇するためセルの大型化に向かない。また発熱量の増加に伴う高温化のた

め気相燃焼が進行し、燃料および酸素の望まない消費が進む恐れもある。

(4) いっぽう上流域において発生した水蒸気が、下流域での反応に与える影響は明確化されていない。とくに燃料、酸素、水蒸気が共存する条件での電極の改質触媒としての基礎性能を系統的に調べた例は少ない。

## 2. 研究の目的

(1) 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) に燃料のメタンと空気および水蒸気を予混合で供給する発電方法の成立性を、実験的に明らかにする。加湿予混合 SOFC 発電の基礎特性を把握する。

(2) 予混合気を積極的かつ適切に加湿し、おもに接触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ことを試みる。電極の酸化触媒あるいは改質触媒としての性能を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 加湿予混合気を供給する場合の、燃料極と空気極の酸化触媒あるいは改質触媒としての性能しらべる。SOFC の電解質として一般的な YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 板 (26 x 70 x 0.5 mm) の片面に、SOFC の電極を塗布・焼成する。一般的な燃料極である Ni-YSZ を焼成した例を図 1 に示す。ただし焼成後にはニッケルが酸化されているため、NiO-YSZ の状態であるので、実験開始時にはまず水素等の還元剤を供給して NiO を還元し、Ni-YSZ 電極とする。空気極としては LSCF (ランタンストロンチウムコバルト鉄) を使用した。起電力測定を行う場合には YSZ プレートの表裏に両電極をそれぞれ焼成した。一方、電極の酸化・改質触媒としての性能の評価を目的とする場合には、起電力測定を行う必要がないため、評価対象の電極の身を片面に焼成した。

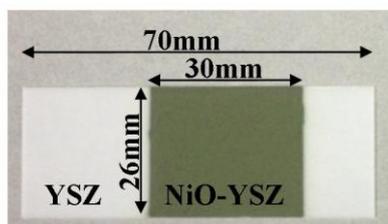


図 1 試験用の自作電極 (Ni : YSZ=50 : 50 vol%)

(2) 自作した試験プレートをテストセクション内に固定した。テストセクションは図 2 に示すような中央部を矩形断面 (内寸 : 27 x 2 mm) とした石英管である。整流のため、テストセクション入口部に不活性な多孔質体

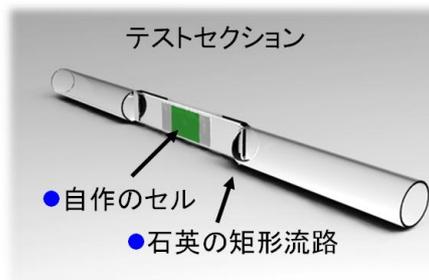


図 2 試験用の自作電極 (Ni : YSZ=50 : 50 vol%)

を充填した。

(3) 実験装置の概略を図 3 に示す。メタン、酸素、窒素、水蒸気の混合ガスをテストセクションに供給した。それぞれの流量は、マスフローコントローラあるいはポンプを用いて精密に調整した。管内で水蒸気が凝縮しないよう、リボンヒーターにより流路管を加熱し、200°C 以上を保った。十分な予熱、予混合の後、混合ガスを石英管に導入した。テストセクションである石英管は管状電気炉内に設置し、温度を制御した。コールドトラップで水分を除去したのちに、ガス質量分析計あるいはガスクロマトグラフを用いて排出ガスの成分を精密に測定した。

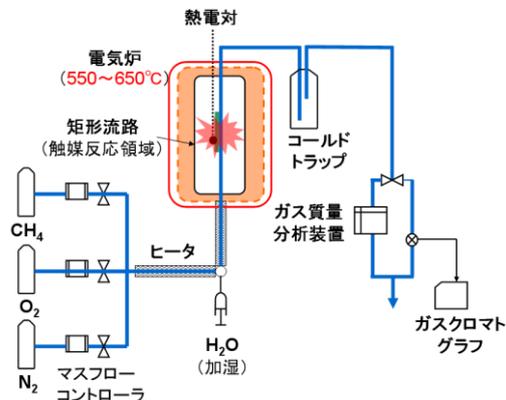


図 3 実験装置概要

(4) 電気炉に設けた観察用開口部から、石英管内部の電極表面を IR カメラにより撮影し、反応前後での表面温度分布の変化を観察した。使用した IR カメラの検出波長は 3.5 ~ 4.1, 4.5 ~ 5.1 μm であり、適切に校正することで石英管を通した表面温度計測が可能である。

## 4. 研究成果

(1) 酸化反応、改質反応に対する触媒としての電極の基礎性能を評価するため、実験を行った。試験電極をテストセクション内に設置

し、発電がない状態で予混合ガスを供給した。供給ガスの組成、流量、温度をパラメータとし、気相燃焼が生じない条件を確認したのちに実験を行った。まず無加湿の混合ガスで接触酸化の基礎データを、また無酸素の混合ガスで水蒸気改質の基礎データをえた。さらにメタン、酸素、水蒸気が共存する条件での排出ガス成分の分析から、このような条件において支配的な現象を推定した。

(2) LSCF 空気極について、無加湿のメタン・空気（酸素）混合ガスを供給したところ排出ガス中に極わずかな二酸化炭素を検出したが、酸化反応はほとんど進行していないとみなせた。また無酸素のメタン・水蒸気混合ガスを供給した場合には、供給ガス組成と排出ガス組成に違いは見られなかった。よって LSCF は予混合ガスを供給する単室型 SOFC の空気極として適していることが確認された。

(3) Ni-YSZ 燃料極について、無加湿のメタン・空気（酸素）混合ガスを供給したところメタンと酸素が消費され二酸化炭素が排出されたことから、Ni-YSZ は酸化触媒として活性があることが確認された。排出ガスに酸素が残留する場合には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留しない場合には、排出ガス中には二酸化炭素のみならず一酸化炭素も含まれていた。このことから、混合ガス中の酸素がある程度存在するあいだは主としてメタンの全酸化が進行し、酸素がほぼ消費されてから、全酸化で生じた水蒸気あるいは二酸化炭素を使った改質反応が進行するものと思われる。次に、無酸素のメタン・水蒸気混合ガスを供給したところ、水蒸気によるメタンの改質反応が進行した。水蒸気改質は強い吸熱反応であることから、図4に示すように上流域で急激な温度低下が観察された。以上のことから、Ni-YSZ は酸化反応にも水蒸気改質反応にも活性であることが確認された。

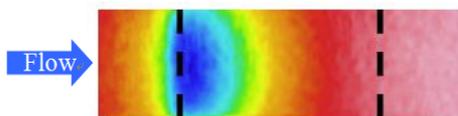


図4 水蒸気改質中の Ni-YSZ 表面温度分布

(4) 酸化反応と水蒸気改質反応の両方に活性のあった Ni-YSZ について、メタンと空気の予混合気を加湿して供給した場合について検討した。図5は加湿条件の異なる4つの供給ガスについて、テストセクションからの排出ガス組成をまとめたものである。ただし排

出ガス中の水蒸気はコールドトラップで除去されているので、それ以外のガス組成から計算で求めた値である。さらにテストセクション中で進行する反応がメタンの酸化反応、水蒸気改質反応およびシフト反応だけであると仮定した場合の、吸発熱量をあわせて示している。供給ガスの総流量と其中的メタンの量は一定としている。電気炉温度は600°Cである。いずれの場合でも酸素は完全に消費されている。また加湿量が増えるにつれて、排出ガス中の水素量が増加していることがわかる。加湿量の増加に応じて供給ガス中の酸素が減少するため参加による発熱が抑制され、いっぽうで水蒸気改質が促進されるために吸熱量が増える。結果として、加湿量が多いほど吸発熱のバランスがよくなる結果が得られた。予混合器を積極的に加湿する利点を確認された。

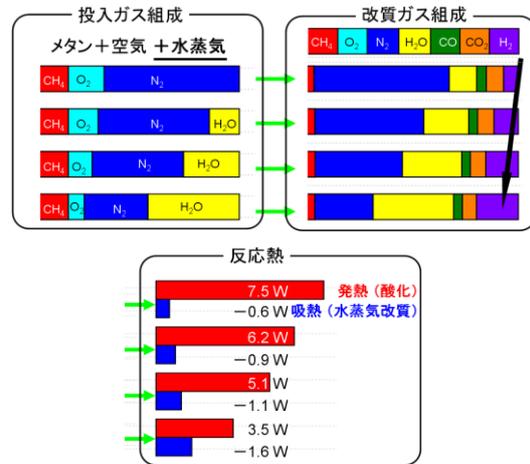


図5 予混合気に加湿が排出ガス組成と吸発熱バランスに与える影響

(5) 無加湿の予混合気であっても、酸化反応によって水蒸気が生じるため、下流域での反応にはその影響が出ると考えられる。そこで無加湿の予混合気において酸素とメタンの比率を変化させてその影響を検討した。供給ガスの組成を表1にまとめる。R<sub>mix</sub>はメタンの酸素に対する比率である。総流量とメタンの量は一定とし、酸素と窒素の流量を制御することで供給ガス組成を変更した。Ni-YSZの表面温度分布を測定した。図6は排出ガス組成である。R<sub>mix</sub>の値が低い場合は反応は全酸化よりであり排出ガス中の水蒸気と二酸化炭素の割合が大きい。図7上部にはR<sub>mix</sub>が0.6と1.2の場合のNi-YSZ表面温度分布が示されている。酸素量が多い0.6の場合に上流域で顕著な高温域が形成されていることがわかる。温度分布はスパン方向にはほぼ一様で二次元的とみなせることから、中央部における流れ方向の温度分布を図7下部に示す。低R<sub>mix</sub>では顕著な高温部の形成が観察される。

表 1 供給ガス組成

$R_{mix}$	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Mole fraction							
O <sub>2</sub>	0.19	0.16	0.14	0.12	0.11	0.10	0.09
(Total flow : 220sccm)							
N <sub>2</sub>	0.70	0.73	0.75	0.76	0.78	0.79	0.80
CH <sub>4</sub>	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11

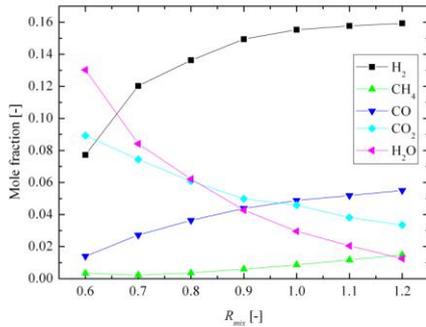


図 6  $R_{mix}$  の排出ガス組成への影響

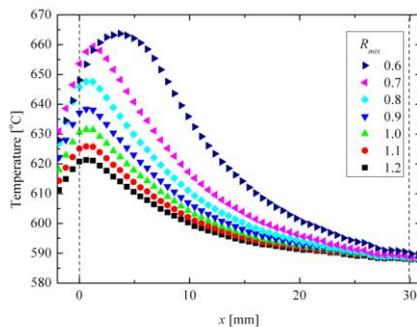
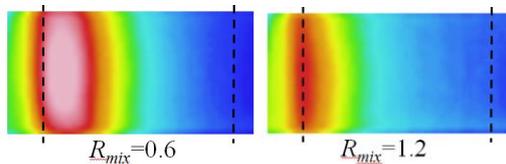


図 7  $R_{mix}$  が Ni-YSZ 表面温度分布に与える影響

(6) 最後に、両電極を焼成した発電実験用のセルを自作し、開回路電圧実験を行なった。供給する予混合ガスの組成を調整したところ、600°Cにおいて0.9Vの開回路電圧を得た。しかし厚さ0.5mmの電解質支持型セルであり、600°Cという作動温度では電解質によるイオン抵抗が大きく有効な発電は達成できなかった。起電力は得られているため、電極支持型セルを使用することで、実質的な発電が可能になるものと予想される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- (1) Kyaw Kyaw Lin, Motohiro SAITO, Jun-ichi KOJIMA, Shohei KURATSU, Hiroshi IWAI, Hideo YOSHIDA, Comprehensive Method for Evaluating Reaction Rates of Steam Methane

Reforming on Catalyst-Coated Channel Surface with Consideration of Limiting Steps, Journal of Thermal Science and Technology, 査読有, Accepted, 2013.

- (2) Kyaw Kyaw Lin, Motohiro Saito, Yasuhiro Niina, Kimitaka Ikemura, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida, Deduction of Proper Reaction Rate of Steam Methane Reforming over Catalyst Surface Validated with a Combination of One- and Two-Dimensional Simulations, Journal of Thermal Science and Technology, 査読有, 7, 2012, 633-648.  
DOI: 10.1299/jtst.7.633

[学会発表] (計3件)

- (1) Koshi Tada, Hiroshi Iwai, Motohiro Saito, Hideo Yoshida, Catalytic partial oxidation of methane on Ni-YSZ cermet anode of SOFC, The Third International Forum on Heat Transfer, 085, Nov.13-15, 2012.
- (2) Kyaw Kyaw Lin, Motohiro Saito, Jun-ichi Kojima, Shohei Kuratsu, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida, Numerical simulation of methane steam reforming using a reaction rate evaluated on the surface catalyst of annular channel, The Third International Forum on Heat Transfer, 098, Nov.13-15, 2012.
- (3) Hiroshi Iwai, Masato Ueda, Tadamas Takahashi, Motohiro Saito, Hideo Yoshida, Evaluation of Steam Methane Reforming on SOFC Porous Anode Considering its Microstructure, The 8th International Symposium on Heat Transfer, ISHT8-06-01 Keynote, Oct. 21-24, 2012.

## 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

吉田 英生 (YOSHIDA HIDEO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50166964

### (3) 連携研究者

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90314236