

平成 30 年 8 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05834

研究課題名(和文) 新規流路構造を持つ燃料極支持型八二カム固体酸化物形燃料電池の三次元電流分布の解明

研究課題名(英文) Elucidation of three-dimensional current distribution in an anode-supported honeycomb solid oxide fuel cell having a novel flow channel structure

研究代表者

中島 裕典 (Nakajima, Hironori)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：70432862

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)：3×3の9本の流路を有する燃料極支持型八二カム固体酸化物形燃料電池を電解質、空気極をその支持体上に当研究室において塗布、焼成し作製した。燃料極流路と空気極流路本数の割合を変えたところ、空気極流路本数の増加により、体積出力密度の増加が見られた。また、電流電圧特性を比較したところ、従来型の電解質支持型の八二カムSOFCに比べ有望な体積出力密度が得られた。これは多孔質内に3次元的に燃料拡散が促進されるためと考えられる。有限要素法の適用による三次元水素分圧分布および電流分布解析からも、流路配置による3次元燃料拡散挙動が示され、重要な設計因子が明確になった。

研究成果の概要(英文)：An anode-supported honeycomb solid oxide fuel cell with nine flow channels (3x3) was prepared by applying an electrolyte and a cathode layers on the anode support in house and fired. When the ratio of the number of the anode flow channels to the number of the cathode channels was changed, an increase in volumetric power density was observed owing to an increase in the number of the cathode flow channels. In addition, the current-voltage characteristics showed a promising volumetric power density compared with conventional electrolyte-supported honeycomb SOFC. This is probably because fuel diffusion is promoted three-dimensionally in the porous honeycomb anode support. From three-dimensional hydrogen partial pressure and current distribution analyses by applying the finite element method, three-dimensional fuel diffusion behavior due to the flow channel arrangement was shown, clarifying essential design factors.

研究分野：工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 八二カム支持構造 多孔質燃料極 体積出力密度

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は 500 ~ 1000 という作動温度から発電効率が高く、水素ならびに都市ガス、LPG、灯油などの炭化水素燃料からの発電が比較的容易である点から、大型発電所への設置や一般家庭用分散型電源として実用化が期待されている。またその作動温度により良質な高温廃熱を利用できることから、高効率コージェネレーション機器としても期待されている。SOFC は、これまで平板型、円筒型、円筒平板形等様々な形状で開発されてきている。しかし、電気化学エネルギー変換デバイスであることから、電極表面という二次元的な電気化学反応場におけるエネルギー変換に限定されていた。これを三次元的に拡張する方策として、ミクロなスケールでの多孔質電極構造の形成による反応場の拡張がこれまで試みられてきた。一方で、単セルやスタック構造といったマクロなスケールでの三次元的反応場の拡張による空間の有効利用ができれば、従来の金属インターコネクタで単セルを多数連結する方法に比べ、コンパクトかつ省エネ性能が高く、また起動停止時の温度変化や発電中の温度分布に対しても熱機械的強度の高い SOFC システムの開発が見込める。このような背景から、多孔質の燃料極を構造支持体とすることで一体成形でき、流路からの燃料を燃料極を通して三次元的にセル全体に輸送できる燃料極支持型ハニカム SOFC の研究開発を企図した。

2. 研究の目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のコンパクト化および省エネ性能、耐久性向上のため、体積出力密度と熱機械的強度増大が期待できる燃料極支持型ハニカム SOFC を製作し、三次元的な電流分布の解明を行う。多孔質燃料極をハニカム形支持体とすることで、燃料流路から燃料が三次元的に電池内を拡散し、体積出力密度が向上する。また燃料極支持型 SOFC は電解質層を薄くでき、内部電気抵抗を低減できる特徴がある。本研究では、単セルの燃料極・空気極流路配置を変えて性能評価を行う。これに基づいて、低燃料供給量においても、均一かつ高い体積出力密度を得るハニカム SOFC の運転条件や流路配置・密度・構造の設計指針を得る。

3. 研究の方法

3.1 実験方法

3.1.1 ハニカムセル設計諸元

燃料極基材には、6 mm 四方の 3×3 の 9 本の流路を持つ NiO/8YSZ (8 mol% イットリア安定化ジルコニア, NiO/YSZ: 65/35 wt%) のハニカム形基材 (多孔率 37%, 熱ゲル成形法, レプトン社) を用いた。この燃料極基材に電

解質として 8YSZ スラリー (レプトン社) をディップコーティング法で塗布し、1400 °C で 2 時間焼成した。焼成後のセルの寸法は図 1 のように、縦横 20 mm、高さ 18 mm、基材厚さ 0.5 mm である。空気極として、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM: 第一稀元素) と 8YSZ (第一稀元素) の混合スラリー (10:3 wt%) をこの電解質層上に塗布し、1150 °C で 2 時間焼成した。空気極の集電のため、昇温過程で多孔質となる銀ペースト (シルベスト P-248, 徳力本店) を空気極層上に塗布した。本研究では、ディップコーティングの際に、

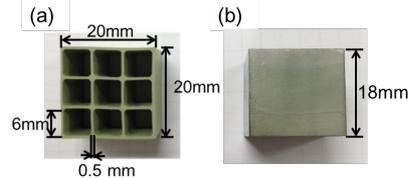


Fig. 1 (a) Front and (b) side views of the Ni-8YSZ honeycomb anode-substrate coated with 8YSZ electrolyte.

燃料極となる流路の両端にマスキングテープを適用することで、空気極流路側のみに電解質層を作製して、図 2 に示すような流路配

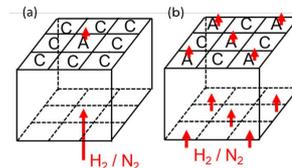


Fig. 2 Schematic drawings of the flow channel arrangement of the (a) A1C8, (b) A5C4 honeycomb SOFCs. A and C represent anode and cathode channels, respectively. Geometrical cathode areas were 19.2 cm² and 9.6 cm², respectively.

置の異なった A1C8, A5C4 セルの 2 種類を製作した。A1C8 セルでは、燃料極流路が中央の 1 本、それ以外の 8 本の流路が空気極流路である。一方 A5C4 セルでは、燃料極流路は中央と四隅の 5 本、そのほかの 4 本が空気極流路となっている。この様にして、A1C8 セルでは、なるべく空気極の流路本数を多くし、燃料極流路の配置密度を下げ、一方 A5C4 セルでは、燃料極と空気極の流路本数の割合が近く、A1C8 セルに比べて、燃料極流路の配置密度が大きくなるようにした。反応幾何面積は、図 3 の治具に組み付け後に空気極流路内に露出する空気極の範囲とし、A1C8 セルが 19.2 cm²、A5C4 セルが 9.6 cm² である。

3.1.2 発電特性評価

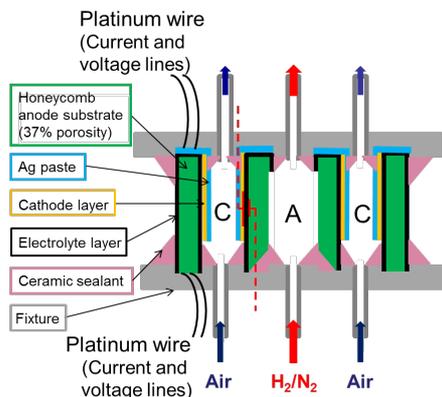


Fig. 3 Cross-sectional drawing of the honeycomb SOFC. A and C represent the anode and cathode flow channels, respectively.

セル上部を空気極集電部（プラス極），下部を燃料極集電部（マイナス極）として，それぞれ白金線（ニラコ）を取り付けて四端子法で電流電圧（I-V）測定を行った（図 3）．セル端面とステンレス製治具（SUS316）間のガス封止には，セラミック封止材（セラマボンド 552, アレムコ）を塗布した（発電部体積 5.6 cm³）．開回路電圧(OCV)時のセル温度は管状電気炉を用いて 850 °C に設定した．マスフローコントローラ（SEC-E40MK3, 堀場エステック）を計測制御システムソフトウェア LabView 8.5（National Instruments）により流量制御し，燃料（乾燥水素・窒素混合ガス（99.99%））と乾燥空気を上向き並行流となるようにセルに供給した．本研究では，同一体積で流路配置を変えた単セルに対して，燃料供給流量がセル全体で同一となる条件において，体積当たりの特性比較を行うことを目的としており，発電評価時には燃料供給流量が A1C8, A5C4 両セルで等しくなるようにした．従って，A5C4 セルでの 1 燃料流路当たりの燃料供給流量は A1C8 セルの 1/5 となる．空気極への空気供給流量は両セル共，1 流路当たり 100 cm³/min（25 °C, 1 atm）とした．燃料極は乾燥水素・窒素混合ガス（99.99%）により 2 時間還元処理を行った．I-V 測定は電子負荷器（PLZ164WA, 菊水電子工業）を LabView 8.5 で制御し，電流制御（各点 20 s 保持，±40 mV）により行った．さらに，I-V 測定中に電流遮断法を用いて，各電流におけるオーム抵抗を測定した．電流遮断法は，各電流において，電子負荷器による電流遮断時間 10 ms，電圧サンプリング間隔 0.1 ms で行い，遮断開始から 5 ms までの電圧変化からオーム抵抗による電圧降下を分離した．なお，電流線の配線抵抗・接触抵抗による電圧降下で電子負荷器の電流端子電圧が 0 V に達しないよう，直流安定化電源（GPS-1850D, GW INSTRTEK）を電流線回路内に複数台接続している．

4. 研究成果

燃料極流路を増やすことで，高燃料供給流量

条件においては，セル周辺部への燃料が促進され，出力が増大する．一方，燃料極流路の増加による燃料の分散で，低燃料供給流量条件において，燃料極基材中のニッケル触媒近傍で水素分圧低下が顕著となり，濃度過電圧に加え燃料極ニッケル触媒の再酸化によるオーム抵抗増大およびニッケル触媒の活性表面積減少から，発電性能低下，セル耐久性低下につながる．燃料極流路や基材内における燃料輸送が発電性能やセル耐久性に寄与することから，実用用途に応じた燃料供給流量に対応した燃料極・空気極流路配置や燃料供給流量の最適化が燃料極支持八ニカムセル・スタック設計指針において重要な要素となると考えられる．

出力特性から得た，A1C8 および A5C4 セルの単位体積当たりの出力（体積出力密度）の最大値を表 1 に示す．A1C8 セルでは，低燃料供給流量での発電条件において，A5C4 セルからの性能向上が見られる．一方で，A5C4 セルでは燃料供給流量増大に伴い，A1C8 セルに比べ大幅に体積出力密度が増大している．このことから，A1C8 セルのような燃料流路の少ないセルは比較的低燃料供給流量，高燃料利用率での発電に向いており，家庭用やポータブル用途での燃料極の耐久性を維持した省エネ発電に，また A5C4 セルのような燃料流路の多いセルでは，燃料再循環システムやガスタービンとのハイブリッドシステムなどの比較的高燃料供給流量での大出力発電に適している．

Table 1 Maximum volumetric power densities

Inlet flow rate (cm ³ /min) H ₂ /N ₂ at 25 °C	Maximum volumetric power density (W/cm ³)		Fuel utilization at the maximum power (%)	
	A1C8	A5C4	A1C8	A5C4
40/40	0.19	0.04	49	9
60/60	0.27	0.15	35	19
80/80	0.32	0.25	36	27
100/100	0.31	0.26	30	23
150/150	0.37	0.37	22	16
200/200	0.39	0.74	18	26

また，セル内の空気極表面に熱電対を接触させながら，電流を計測したところ，図 4 のような温度変化が得られた．高電流域では発電に伴う発熱により，電流の増加とともに温度も上昇したことから，電流分布と温度分布の対応関係が得られ，これに基づいた電流分布解析につながる．一方で，低電流域では電流とともに温度が低下しており，セル内でのガスリークにより燃焼していたガスの一部が，電気化学反応に消費されるためと考えられる．また，開回路状態において，電気炉の設定温度よりもセル内部温度の上昇が見られ，ガスリークによる燃焼が考えられることから，実測の上でシール性のさらなる向上と

いう課題が明確になった。

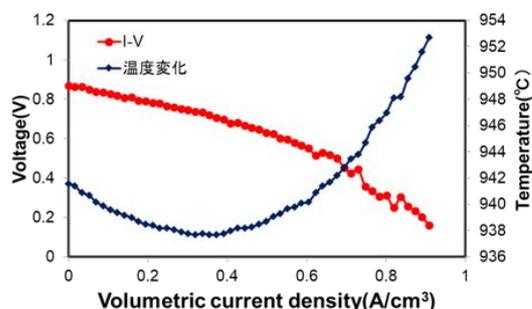


Fig. 4 Internal temperature variation with the volumetric current density. H_2/N_2 : 200/200 cm^3/min

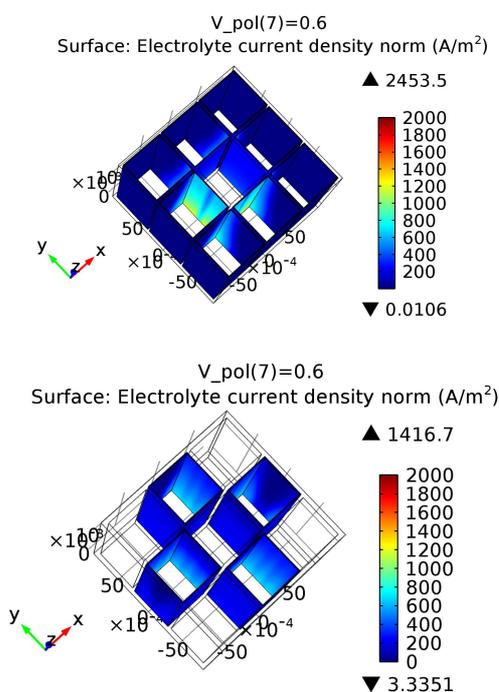


Fig.5 Numerically obtained current distributions in (a)A1C8 and (b)A4C5 cells.

一方、上記の実測による IV 特性に合致するように作成した有限要素法モデル (Comsol Multiphysics) により、考察を支持するような三次元電流分布が図 5 のように得られた。本モデルに基づき、用途に応じて最適化された流路配置・寸法やセルサイズ的设计指針が得られる。

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 4 件)

1. 中島 裕典, 村上 隼三郎, 北原 辰巳, 燃料極支持八二カム固体酸化物形燃料電池のガス流路配置が発電性能におよぼす影響, 日本機械学会論文集, 84, 859,

p.17-00419, 10.1299/transjsme.17-00419, 2018 (査読有)

2. Hironori NAKAJIMA, Shunzaburo Murakami, Sou Ikeda, Tatsumi Kitahara, Three-dimensional flow channel arrangements in an anode-supported honeycomb solid oxide fuel cell, Heat and Mass Transfer, 1007/s00231-017-2154-9, 2017 (査読有)
3. Sou Ikeda, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi Kitahara, Enhancement of fuel transfer in anode-supported honeycomb solid oxide fuel cells, Journal of Physics: Conference Series, 10.1088/1742-6596/745/3/032082, 745, 3, 032082, 2016 (査読有)
4. Shota Kotake, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi Kitahara, Mass Transfer in an Anode-Supported Honeycomb Solid Oxide Fuel Cell, ECS Transactions, 10.1149/06445.0135ecst, 64, 45, 135-142, 2015 (査読有)

〔学会発表〕(計 9 件)

1. 村上 隼三郎, 中島 裕典, 北原 辰巳, 燃料極支持八二カム固体酸化物形燃料電池の流路構造による物質輸送の有限要素法解析, 第 26 回 SOFC 研究発表会, 2017.12.
2. Shunzaburo Murakami, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Anode-Supported Honeycomb Solid Oxide Fuel Cell Depending on the Flow Channel Configurations, 2017 The 3rd International Conference on Inventions, 2017.10.
3. Shunzaburo Murakami, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Development of the Flow Channel Structure of an Anode-Supported Honeycomb Solid Oxide Fuel Cell for High Power Density, 2017 The 3rd International Conference on Inventions, SPINTECH Technology Thesis Awards Section, 2017.10.
4. Hironori NAKAJIMA, Power Generation with an Anode-supported Honeycomb Solid Oxide Fuel Cell, 2017 International Conference on Smart Science, 2017.04.
5. 池田 聡, 村上 隼三郎, 中島 裕典, 北原 辰巳, 燃料極支持八二カム固体酸化物形燃料電池における燃料分布, 第 25 回 SOFC 研究発表会, 2016.12.
6. Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Sou IKEDA, Fuel Distributions in Anode-Supported Honeycomb Solid Oxide Fuel Cells, 12th EUROPEAN SOFC & SOE FORUM, 2016.07.

7. Sou IKEDA, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, ENHANCEMENT OF FUEL TRANSFER IN ANODESUPPORTED HONEYCOMB SOLID OXIDE FUEL CELLS, 7th European Thermal-Sciences Conference (EUROTHERM 2016), 2016.06.
8. Sou IKEDA, Shota KOTAKE, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Mass Transfer Analysis of Anode-Supported Honeycomb Solid Oxide Fuel Cells, The 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015.10.
9. 池田 聡, 高武 翔太, 中島 裕典, 北原 辰巳, 燃料極支持八ニカム固体酸化物形燃料電池の物質輸送および性能評価, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 2015.06.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
特にありません。

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~fcs1/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中島裕典 (NAKAJIMA Hironori)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：70432862

(2)研究分担者

特にありません。

(3)連携研究者

特にありません。

(4)研究協力者

伊藤 衡平 (ITO Kohei), 北原 辰巳 (KITAHARA Tatsumi), 池田 聡 (IKEDA Sou), 村上 隼三郎 (MURAKAMI Shunzaburo)