

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03985

研究課題名(和文) 燃料・熱自立型接触部分酸化触媒内蔵八二カム固体酸化物形燃料電池の三次元電流分布

研究課題名(英文) Three Dimensional Current Distribution in a Fuel-Heat Self-Sustaining Honeycomb Solid Oxide Fuel Cell with a Built-in Catalytic Partial Oxidation Reformer

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：有望な体積出力密度が期待できる、燃料極支持形八二カム固体酸化物形燃料電池を、3×3の9本の流路を有する多孔質燃料極支持体上に、電解質、空気極を当研究室において塗布、焼成し作製した。このセルの燃料極流路内にRh系の部分酸化改質触媒を設置して、メタン・空気混合ガスを供給し、セル内で燃料改質を進行させながら、発電試験を行い、I-V特性の評価に成功した。また、3次元温度分布を計測できた。触媒を設置し燃料を供給する流路および排気流路の配置を変えることにより、3次元的に燃料輸送経路を変えることで性能向上を図れることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

八二カム支持構造を有する固体酸化物形燃料電池により、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熱機械的強度の高いシステムの開発が期待できる。また、従来二次元的反応に制約されていた電気化学プロセスを、三次元的に拡張した際の輸送特性の解明と最適設計指針の確立は、燃料電池や電解プロセスを含む種々の電気化学システムの高密度化への波及効果が見込める。さらに、メタン等の炭化水素燃料をこの電池内で改質して水素燃料および熱を供給することで、都市ガスのみならずカセットボンベも利用でき、コンパクトな可搬型長期電源として作動することから、災害時の非常用電源の開発につながる。

研究成果の概要(英文)：Anode-supported honeycomb solid oxide fuel cells (SOFCs) that give promising volumetric power density were fabricated by coating and co-firing the electrolyte and cathode on a porous anode support with nine 3x3 channels in-house. A Rh-based partial oxidation reforming catalyst was installed in the anode flow channels of the cell, and methane/air mixture fuel was fed to the channels with the catalyst to reform the fuel and generate electricity. Current-voltage characteristics were successfully evaluated. In addition, we measured the three-dimensional temperature distribution. We found that the performance can be improved by optimizing the three-dimensional fuel transport path with the arrangement of the catalyst-fuel channels and outlet channels.

研究分野：電気化学、燃料電池システム

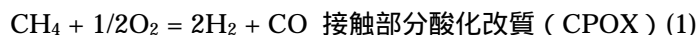
キーワード：固体酸化物形燃料電池 八二カム支持構造 多孔質燃料極 体積出力密度 部分酸化改質 三次元電流分布 コンパクト電源

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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、マイ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八ニカム SOFC の研究開発を進めてきた。

高温運転の実用 SOFC システム特有の問題として、起動性や熱管理の問題がある。都市ガスやカセットボンベ等の実燃料 (炭化水素燃料) を供給する実用システムでは、現状では SOFC の外部に燃料改質器を設置する必要がある。そこで、本研究では、式 1 の発熱反応を利用できる、接触部分酸化改質 (Catalytic Partial Oxidation: CPOX) 触媒 ($\text{RhO}_2/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{RhO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等) を、八ニカムセルの燃料極流路内に設置して動作する、燃料および熱自立型 SOFC システム開発を企図した。均一かつ高い体積出力密度を得る八ニカム SOFC の CPOX 触媒配置・流路構造の設計指針を確立するための基礎的知見として、八ニカムセル内部で、電気化学反応と CPOX 反応が同時進行する際の三次元的な温度分布、燃料濃度分布、電流分布を明確にする必要がある。



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八ニカム SOFC を製作し、三次元的な電流分布の解明を行う。多孔質燃料極を八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、燃料流路に、燃料改質の発熱反応を利用できる接触部分酸化 (CPOX) 触媒を内蔵し、都市ガスやカセットボンベ等の実燃料供給時の起動性や熱自立性能を向上させる燃料・熱自立型 SOFC システム開発の知見を得る。多孔質燃料極を八ニカム形支持体とすることで、燃料流路の CPOX 触媒で改質された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。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八ニカム SOFC の運転条件や流路配置・密度・構造の設計指針を得る。

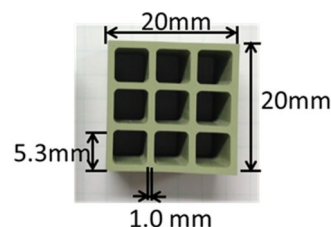


Fig. 1 Top view of the Ni-8YSZ honeycomb porous anode-support.

3. 研究の方法

3.1 八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%) の八ニカム形基材 (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、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成膜し、図 2 に示すような、触媒重量の合計を揃え、配置のみ異なったセルを作製した。触媒床は市販の 5wt% Rh/Al₂O₃

粉末 15 mg をシリカ粉末 45mg と混合し、石英ウールで挟み込み保持した。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 9.6 cm² である。事前にセル内に設置した本触媒の CPOX による水素生成をガスクロマトグラフィーにより確認した。

3.2 発電特性評価

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、アテムコ）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（乾燥メタン・空気混合ガス（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、同一体積で触媒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ようにした。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

図 4 に示すように、周囲の燃料流路に触媒を設置し、中央の流路から排気することで、セル周辺部への燃料供給がより促進され、電流電圧特性の向上が見られる。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触媒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。また、セル内の空気極表面に熱電対を接触させ温度計測したところ、図 5 のような温度変化が得られ、CPOX による発熱が確認できた。一方、上記の実測による I-V 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、外周側の燃料流路に触媒を設置することで（Single outlet）、外周側の電流密度が増大し、考察を支持するような三次元電流分布が図 6 のように得られた。本モデルの展開により、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。

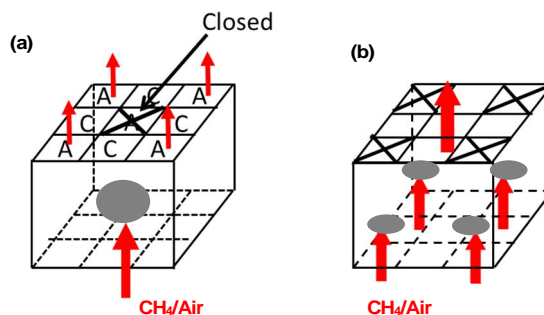


Fig. 2 Schematic drawings of the flow channel arrangement of the honeycomb SOFCs with (a) single inlet and (b) single outlet. A and C represent anode and cathode channels, respectively. Geometrical cathode area was 9.6 cm². The built-in catalyst beds are indicated as gray-colored

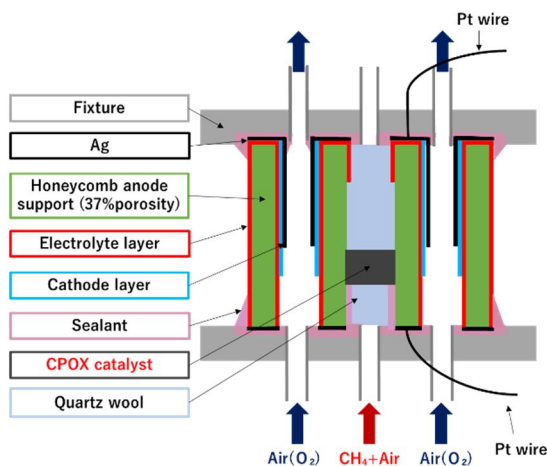


Fig. 3 Cross-sectional drawing of the honeycomb SOFC with the built-in CPOX catalyst bed.

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。

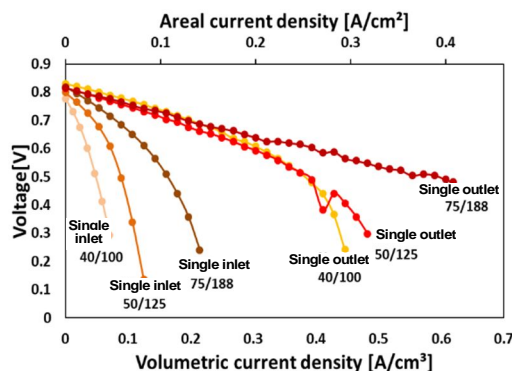


Fig. 4 Current-voltage curves for the honeycomb SOFCs with the built-in CPOX catalyst bed having the single inlet and outlet. Methane/air flow rates are indicated in sccm (25 °C, 1 atm).

電流密度が増大し、考察を支持するような三次元電流分布が図 6 のように得られた。本モデルの展開により、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。

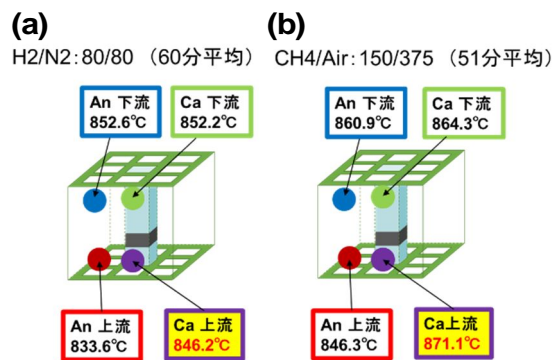


Fig. 5 Temperature distributions in the cell with the single inlet for (a) hydrogen and (b) methane fuels.

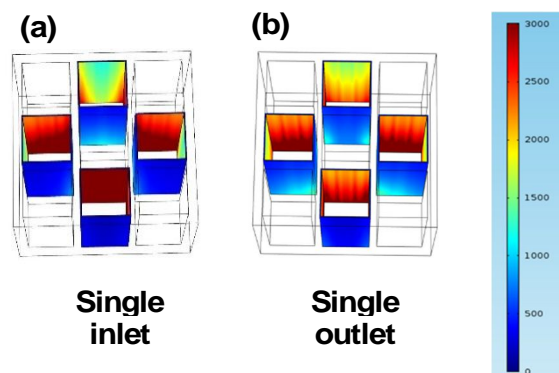


Fig.6 Numerically obtained current distributions in the cell with the (a) single inlet and (b) single outlet.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tasuku Higa, Hironori NAKAJIMA	4. 巻 -
2. 論文標題 Evaluation of Three-Dimensional Placement of Built-in Catalytic Partial Oxidation Catalyst in an Anode-Supported Honeycomb SOFC	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Higa Tasuku, Nakajima Hironori	4. 巻 MA2020-02
2. 論文標題 Fabrication and Evaluation of an Anode-Supported Honeycomb SOFC with Built-in Catalytic Partial Oxidation Micro-Reformer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Meeting Abstracts	6. 最初と最後の頁 3842 ~ 3842
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/MA2020-02533842mtgabs	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Tasuku Higa, Hironori NAKAJIMA
2. 発表標題 Fabrication and Evaluation of an Anode-Supported Honeycomb SOFC with Built-in Catalytic Partial Oxidation Micro-Reformer
3. 学会等名 PRIME2020 (The Electrochemical Society) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hironori NAKAJIMA,
2. 発表標題 Mass Transfer in Fuel Cells
3. 学会等名 International Workshop of Electrochemical/Materials Processing for Renewable Energy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上 隼三郎, 中島 裕典
2. 発表標題 燃料極支持ハニカムSOFCにおける電流分布
3. 学会等名 第27回SOFC研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松中 渉, 中島 裕典, アレハンドロ サンティス, ディモス パウリカコス
2. 発表標題 SOFC内蔵用マイクロCPOX改質器の性能評価
3. 学会等名 第27回SOFC研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunzaburo Murakami, Hironori Nakajima
2. 発表標題 Current Distributions in Anode-Supported Honeycomb Solid Oxide Fuel Cells
3. 学会等名 10th Kyoto International Forum for Environment and Energy Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Matsunaka, Hironori Nakajima, Alejandro J. Santis-Alvarez, Dimos Poulikakos
2. 発表標題 Evaluation of a Micro CPOX Reformer for Solid Oxide Fuel Cells
3. 学会等名 10th Kyoto International Forum for Environment and Energy Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	伊藤 衡平 (ITO Kohei) (10283491)	九州大学・機械工学部門・教授 (17102)	
研究協力者	北原 辰巳 (KITAHARA Tatsumi) (50234266)	九州大学・機械工学部門・准教授 (17102)	
研究協力者	松中 渉 (MATSUNAKA Wataru)	九州大学・水素エネルギーシステム専攻・修士学生 (17102)	
研究協力者	村上 隼三郎 (MURAKAMI Shunzaburo)	九州大学・水素エネルギーシステム専攻・修士学生 (17102)	
研究協力者	比嘉 資 (HIGA Tasuku)	九州大学・水素エネルギーシステム専攻・修士学生 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

スイス	ETH Zurich	Bern University of Applied Sciences		
-----	------------	-------------------------------------	--	--