

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360098

研究課題名(和文) SOFC 燃料極のミクロ・メゾ構造制御による緩やかな直接内部改質反応の実現

研究課題名(英文) Realization of Gradual Direct Internal Reforming on SOFC Anode by Controlling its Mesos/Microstructure

研究代表者

岩井 裕 (IWAI, Hiroshi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00314229

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000 円、(間接経費) 4,320,000 円

研究成果の概要(和文)：家庭用として実用化された固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高効率な発電装置としてその普及に期待がかかる。低価格化が課題の一つである。炭化水素燃料を直接供給する直接内部改質方式が実現すれば、改質器が不要になるので低価格化に貢献する。しかし改質反応は強い吸熱反応なので、電池内に大きな温度勾配を生じさせ、もろいセラミックスで構成されているSOFCが熱応力により割れる恐れがある。本研究では改質反応場である多孔質電極のミクロ構造を制御することで、直接内部改質を行った際に見られる改質反応の急激な進行を緩和させる手法について検討し、本手法が有効であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：A solid oxide fuel cell (SOFC) is a high efficiency power generator and has recently been commercialized as a residential system. Cost reduction is one of the remaining problems. If the direct-internal reforming (DIR) of hydrocarbon fuel is successfully introduced to SOFC systems, the reformer can be eliminated from the system and the system cost will be lowered. Because of the strong endothermic nature of the reforming reaction, however, the DIR causes a severe temperature gradient in the system that may result in the cracks of the fragile ceramic cells. In this research, we investigated the effects of the microstructure of the SOFC porous anode on the reforming reaction. It was found that the gradual reforming reaction could be achieved by controlling the porous microstructure.

研究分野：工学

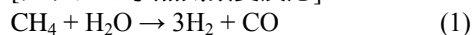
科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：改質反応 燃料電池 多孔質電極 微構造定量化

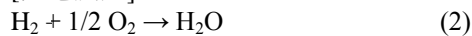
1. 研究開始当初の背景

700~1000°C という高温で作動する固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)の燃料極としては、ニッケルと酸化物(セラミックス)の混合多孔質が使用されることが多い。SOFC の作動温度域では適切な触媒の存在下で、炭化水素燃料の水蒸気改質反応が進行する。そのため燃料極に含まれるニッケルを触媒として、メタンなど炭化水素燃料をSOFC 内部で水蒸気改質し、生成された水素をただちに発電反応に使用することが可能となる。これを直接内部改質と呼ぶ。熱授受の観点からは次の2つの反応が特に重要である。

[メタンの水蒸気改質反応]



[発電反応]



(1)は吸熱反応、(2)は発熱反応である。直接内部改質の利点としてはまず、発熱反応と吸熱反応を組み合わせることにより、熱の有効利用を図れることがあげられる。さらに、別置き改質器が不要なので、システムが簡略化でき、低コスト化につながる可能性がある。

SOFC の直接内部改質に関する既存の研究によると、SOFC の入口付近で改質反応が急激にすすむために局所的な低温部ができ、流れ方向に大きな温度勾配が生じる。SOFC はセラミックスの薄板なので、大きな温度勾配があると熱応力で割れてしまうため、対策が必要である。これまでに、改質活性の低い電極材料の開発などの検討はおこなわれているが、有効な打開策は見いだされていない。問題の本質は下流で使う燃料まで上流で一気に改質されてしまうことであり、水蒸気改質をいかに緩やかに進行させるかが鍵となる。緩やかな改質のためには上流部での反応を適度に抑制する必要がある。そのためには反応領域を正確に知ることが第1歩となる。いっぽう改質反応は電極「表面」でおこなわれているが、それが表面からどの程度の厚さなのかは明確になっていない。

2. 研究の目的

研究代表者らはこれまでに、集束イオンビームを備えた電子顕微鏡(FIB-SEM)を活用したサブミクロンスケールの電極3次元ミクロ構造の定量化および解析や、数十~数百ミクロンのメソスケールにおける電極構造制御の実験・数値解析をおこなってきた。これらの経験をもとに、本研究では、実際の燃料極をもちいた精密な改質反応実験とミクロ構造定量化を通じてその相関を明らかにし、活性な反応領域を特定したうえで、活性な領域をミクロ構造制御により部分的に抑制し緩やかな直接内部改質を実現することで、SOFC の温度分布を制御することを試みた。本研究を通じて、典型的な燃料極である

Ni-YSZ(イットリア安定化ジルコニア)の混合多孔質体を対象とした。

3. 研究の方法

(1) ミクロ構造の異なる Ni-YSZ 多孔質を自作し、これを用いた水蒸気改質反応実験を実施する。実験後の多孔質の3次元ミクロ構造を定量化し、改質反応性との相関を調べる。

(2) ミクロ構造を考慮した反応速度式を実験的に導出する。2次元数値解析モデルを構築し、得られた反応速度式を適用する。計算結果と実験結果を比較し、手法の妥当性を確認する。数値解析により反応領域を特定する。

(3) ミクロ構造制御による燃料極表面温度への影響を実測し効果を確認する。

4. 研究成果

(1)ミクロ構造と改質反応性との相関

図1に示すように直径24mmのYSZ板(市販)の片面にNi-YSZをリング状に焼成して実験に供した。NiとYSZの混合比や焼成温度を変更することで、様々なミクロ構造を持つNi-YSZ多孔質を準備した。実験装置としてSOFCボタンセル用の二重円管型発電試験装置(図2)を利用した。ただし本研究で注目するのは燃料の改質であり、発電を行わないため、試験装置の空気側は使用しない。メタンと流量調節用の窒素はボンベより供給され、マスフローコントローラーにより所定の流量にされた後、温度制御されたバブラーにて加湿される。テストセクションは管状電気炉により所定の温度に制御されている。改質されたガスをコールドトラップにより水分を除去してからガスクロマトグラフで成分分析する。

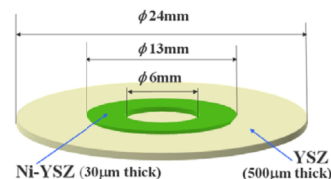


図1 YSZ板に焼付けたNi-YSZ概略図。

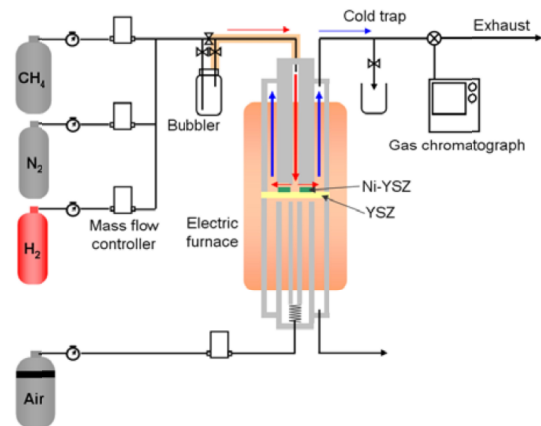


図2 反応量測定ための実験装置概略図。

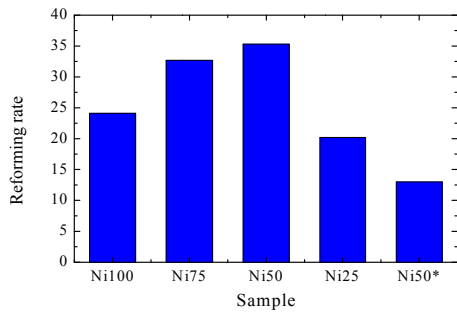
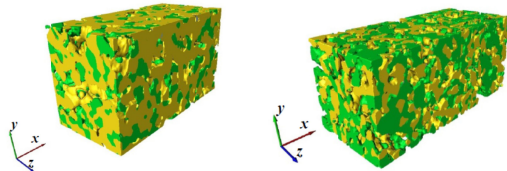


図3 Ni-YSZ 混合比の改質率(%)への影響 (700°C, SC=5, NC=14, 総流量 100 sccm).



Ni : YSZ = 25 : 75 Ni : YSZ = 50 : 50

図4 Ni (緑) と YSZ (黄) の混合比が異なる場合のミクロ構造の違いの例。

表1 Ni-空隙接触面積密度 [$\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$]

	Ni100	Ni75	Ni50	Ni25	Ni50*
Ni-Pore	0.895	0.740	0.785	0.388	0.283

実験試料として、Ni と YSZ の混合比が (Ni : YSZ) = (100 : 0), (75 : 25), (50 : 50), (25 : 75) である 4 種類の試料を準備し、それぞれ 1400°C で 5 時間焼成して改質実験に供した。それぞれ Ni100, Ni75, Ni50, Ni25 と称する。さらに (50 : 50) については 1450°C で 5 時間焼成した試料も作成し、Ni50* とした。5 種類の試料に実験試料として、Ni と YSZ の混合比が (Ni : YSZ) = (100 : 0), (75 : 25), (50 : 50), (25 : 75) である 4 種類の試料を準備し、それぞれ 1400°C で 5 時間焼成して改質実験に供した。それぞれ Ni100, Ni75, Ni50, Ni25 と称する。さらに (50 : 50) については 1450°C で 5 時間焼成した試料も作成し、Ni50* とした。5 種類の試料について改質実験を行った。図4 はある条件におけるそれぞれの試料の改質率を示す図である。改質率 X は実験装置出口での各成分のモル流量から

$$X = \frac{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}}{n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}} \quad (3)$$

で求めた。改質実験後の試料について、その多孔質ミクロ構造を観察した。観察には高精度な微細加工が可能である集束イオンビーム装置を備えた走査型電子顕微鏡 (Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope, FIB-SEM) システムを用いた。試料の観察表面のイオンビーム加工と、走査型電子顕微鏡による撮影を交互に行うことで、奥行き方向に連なる多数の 2 次元断面画像を得た。Ni, YSZ, 樹脂で埋めた空隙の 3 相を輝度値に基づいて領域分けした。領域分けされた画像データを用いて 3 次元再構築を行った。図4 は

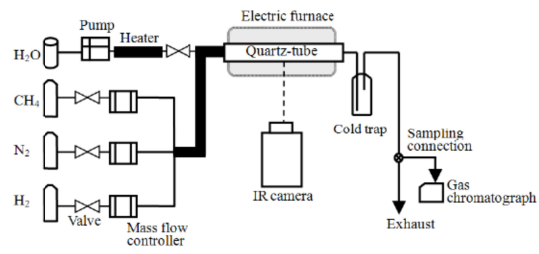


図5 水蒸気改質実験装置概略図。

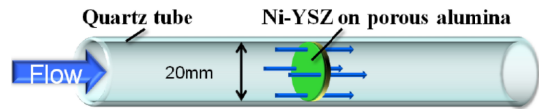
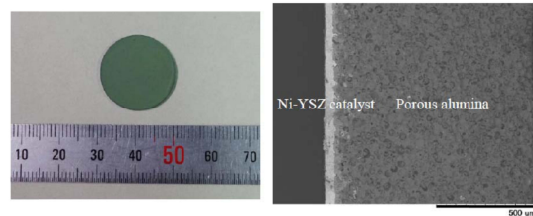


図6 円管型テストセクション概略図。



(a) Ni-YSZ 試料 (b) 断面 SEM 画像

図7 多孔質アルミナ円板上に焼成した Ni-YSZ 試料。

Ni25 と Ni50 の 3 次元ミクロ構造の再構築画像である。ミクロ構造データから、各相の体積分率、表面積密度、接触面積密度、三相界面密度等を定量化し、図3の反応性との相関を調べた。Ni のみで構成される Ni100 と、酸化物との混合多孔質であるそれ以外の試料とでは活性に顕著な違いが見られた。酸化物の存在あるいはその種類が活性に影響を与えることはよく知られた現象であり、本検討では Ni100 とそれ以外を区別することとした。混合多孔質体に限定すると、Ni-空隙間の接触面積密度と試料の反応性に強い相関がみられ、改質反応が多孔質体内で気体にさらされた Ni 表面で進行していることが示唆された。

(2) 反応速度式と反応領域予測

(1)の検討結果を受けて、多孔質中の Ni 単位面積当たりの反応速度式を求め、これと多孔質ミクロ構造データを組み合わせることで、任意のミクロ構造を持つ Ni-YSZ 多孔質体の改質反応性や、反応領域を予測する可能性が示された。

そこで、Ni 単位面積当たりの反応速度式を得るための実験を行った。実験装置の概要を図5に示す。メタン、窒素、水蒸気の流量を精密に調整し混合ガスを反応部に供給した。管内で水蒸気が凝縮しないようリボンヒーターで流路管を加熱し 160 °C 以上を保った。十分な予熱の後、混合ガスを反応部に導入した。反応部は管状電気炉により設定温度に保

った。反応後のガスについて、コールドトラップで水分を除去した後にガスクロマトグラフを用いて成分分析を行った。テストセクション部を図6に示す。石英管反応器(内径20.0 mm)の中に、Ni-YSZ触媒が均一に塗布されたアルミナ多孔質体の円盤(直径20.0 mm, 厚さ1.0 mm)が入っている(図7)。触媒はアルミナ円盤の上流側の面のみに塗布されている。アルミナ円盤の上流と下流には石英ウールが充填されている。石英ウールを通り十分に整流・予混合された混合ガスがアルミナ多孔質体に塗布された触媒層を通過する。

供給ガスの組成と電気炉温度を変更して水蒸気改質実験を行った。反応速度を評価するうえで、反応領域での温度変化やガス組成の変化が顕著にならないよう、排出ガス組成分析が可能な範囲でできるだけ少ない反応量で実験をすることが望ましい。予備実験の結果を踏まえ、スチームカーボン比(SC) = 1.7 ~ 3.4, 窒素カーボン比(NC) > 20, 温度600 ~ 650°Cの範囲で実験を行った。供給ガスの総流量は225 ml/minで一定とした。この条件では反応量の供給ガス流量への依存性が小さくなり、ほぼ反応律速状態と判断された。供給ガス組成を一定(SC = 2.26, NC = 26.0)とし、電気炉温度を変化させたときの排出ガス組成を図8に示す。高温ほど排出ガス中のメタンが減少し水素が増加しており水蒸気改質が進んでいることがわかる。

本研究ではNi単位表面積あたりの改質反応速度をアレニウス型の温度依存項と反応物の分圧のべき乗との積として以下の形の式で評価する。

$$R_{\text{smr}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R_0 T}\right) (p_{\text{CH}_4})^a (p_{\text{H}_2\text{O}})^b \quad (4)$$

試料中のNi表面積はFIB-SEMをもちいて得られた3次元微構造データから抽出した。Niと空隙との接触面積密度に触媒の全体積を乗じることで供給ガスに晒されるNi表面積を求めた。供給ガス組成のみを変化させた実験から、メタンと水蒸気分圧にかかる指数 a, b を求めた。各実験条件に対する反応速度係数の比標準偏差が最小となる a, b の組み合わせ($a = 1.290, b = -0.320$)を最適値とした。次に触媒部の温度を変化させた実験結果から、アレニウスプロットにより活性化エネルギー E と頻度因子 A の値を求めた。近似曲線の傾きと切片から $E = 9.93 \times 10^4, A = 6.35 \times 10^{-2}$ という結果を得た。これによりNi単位表面積あたりの反応速度式が得られた。

求めた反応速度式の信頼性を確認するための実験と数値解析を行った。図6のテストセクションを図9に示す矩形断面をもつテストセクションに変更した。YSZ板(26 × 70 × 0.5 mm)に幅26 mm, 長さ20 mm, 焼成後の厚さが約0.1 mmとなるようにNi-YSZ多孔質を焼成した。ただし図7の試料を作製するとき使用した造孔材はあえて使用しな

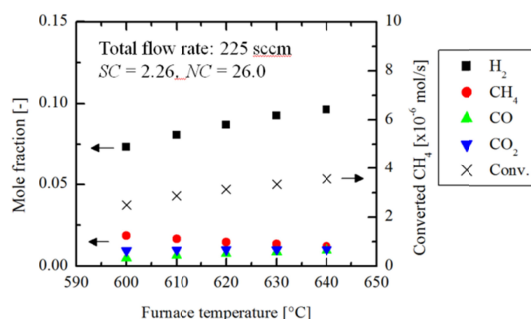


図8 ガス分析結果の例。

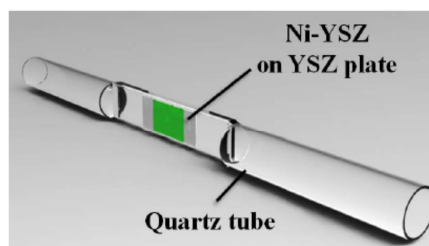


図9 矩形断面型テストセクション概略図。

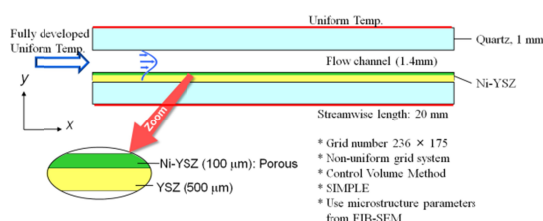


図10 2次元解析の計算領域。

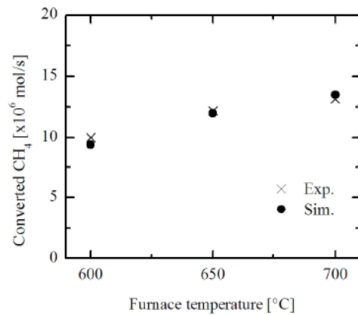
いことで、意図的にマイクロ構造が異なるように作製した。これをテストセクション部に図9のように挿入し、改質実験を行った。

実験に対応する数値解析を実施した。解析対象を図10に示す。流れ方向および電極厚み方向の2次元とした。実験に条件をあわせるため流路は流れ方向に20 mmとし、流路高さ h とNi-YSZの厚さはそれぞれ1.4 mm, 0.1 mmとした。また上下の壁は厚さ1.0 mmの石英とした。燃料にはメタン・水蒸気・窒素の混合ガスを想定し、流路入口で混合ガスの温度は一樣で流れは完全に発達していると仮定した。上下両壁の外表面の温度を一樣とした。これは反応領域が外側から加熱されている実験を模擬したものである。水蒸気改質が多孔質固体相で起こり、さらにガスシフト反応が燃料流路および多孔質気体相で起こるものとした。

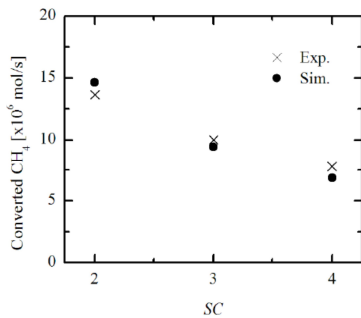
基礎方程式は局所空間平均を施した連続の式、運動方程式、エネルギー式および物質輸送方程式である。多孔質気体相と燃料流路をあわせて気体相とし同一の支配方程式で扱うためにForchheimer-extended Darcy modelを採用した。多孔質部においては気相と固体相の温度差を考慮する局所熱非平衡モデルを採用した。固体相(多孔質固体相, 電解質, 流路壁)ではエネルギー方程式による温度場

の計算のみを行った。混合ガス物性値の温度と組成への依存性を考慮した。多孔質部における有効拡散係数、有効熱伝導率の見積もりには、3次元ミクロ構造データから抽出された体積分率と屈曲度ファクターを考慮した。多孔質部における気相と固体相の界面熱伝達率はWakaoらのモデルを採用した。改質反応とシフト反応に関する吸発熱および物質の生成・消滅は生成項として扱った。シフト反応の速度式はHabermanらのモデルを採用した。水蒸気改質反応は本研究で求めた上述の式を使用する。

図11は、総流量140 ml/minの条件のもと改質温度と供給ガス組成を変更した場合の、実験結果と数値解析の結果の比較である。両者の差は最大でも11%程度にとどまった。実験系が大きく異なり、かつミクロ構造も異なる試料であるにも関わらず、導出した反応速度式で実験結果を精度良く予測できていることから、ミクロ構造に注目した反応速度式の一般性が確認された。



(a) 温度の影響, SC = 3



(b) 供給ガス組成の影響, 600°C

図11 実験結果と数値解析結果の比較.

手法の信頼性が確認されたので、数値解析において仮想的にNi-YSZ多孔質を300μmと厚くして、活性な反応領域の予測解析を行った。図12は流路入口近くにおける局所反応速度の多孔質厚さ方向分布である。表面近くで反応が活性であることが確認できる。いっぽう表面から300μmの深さの位置でも表面の25%程度の値を示している。少なくとも本研究で検討した条件では、表面から200-300μmの位置での改質反応も無視できないことがわかった。

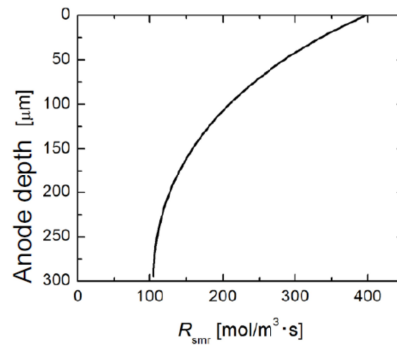


図12 入口近く(x = 0.5mm)におけるNi-YSZ厚さ方向の局所反応量分布 (総流量 140 sccm, SC = 3, NC = 3, 600°C).

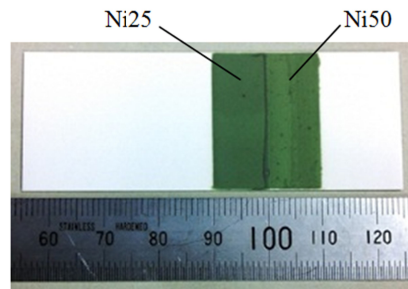
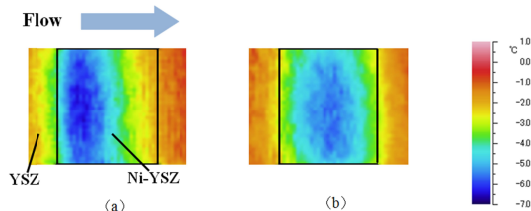


図13 Ni25-50の実験用試料.



(a) Ni50 (b) Ni25-50

図14 IRカメラによる温度変化分布測定.

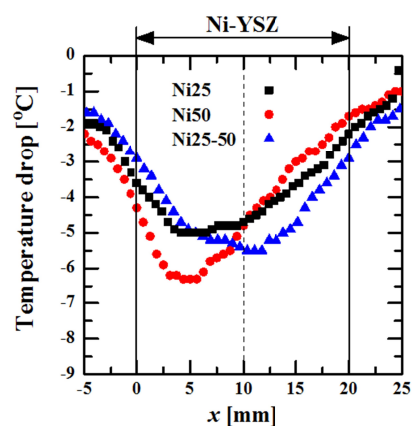


図15 流路中央における温度変化の流れ方向分布の比較.

(3) 温度分布制御

ミクロ構造の違いが改質反応に与える影響が明らかになったので、これを利用した温度分布制御が可能であることを、実験的に確認する。図9に示したテストセクションを使用する。試料も図9と同様であり、YSZ板(26

× 70 × 0.5 mm) に幅 26 mm, 長さ 20mm, 厚さ 100mm で Ni-YSZ を焼成した。ただし, Ni-YSZ の混合比を調整して 3 種類の試料を作製した。すなわち(Ni : YSZ) = (50 : 50)の Ni50, (25 : 75)の Ni25, 上流側 10mm が Ni25 で下流側 10mm が Ni50 の Ni25-50 の 3 種類である。Ni25-50 の試料を図 13 に示す。反応部の表面温度を IR カメラで計測するために電気炉に部分的に隙間を開けた。不活性ガスを供給している場合の温度分布と, 水蒸気改質が進行している場合の温度分布との差分を取ることで, 改質反応による局所温度低下を算出したのが図 14 である。スパン方向の様性が確認できる。流路中央における表面温度分布を図 15 に示す。Ni50 では上流側で顕著な温度低下がみられる。Ni25 も同様ではあるが, Ni50 に比して温度低下の度合いが小さい。Ni-空隙間の接触面積密度が Ni50 よりも Ni25 の方が低く, 反応が抑制されているためである。Ni25-50 では温度低下の極小値が得られる位置が, 他の 2 つに比して下流側に表れる。Ni50 に比して上流側の反応が抑制される一方で, 下流側に未反応成分濃度の高いガスが供給されることで, 下流側の反応が促進されたためと考えられる。ミクロ構造が異なる Ni-YSZ を使用することで意図的に反応性が低い領域をつくり, 温度分布を制御する手法の実現性が確認された。

以上の検討により SOFC の典型的な燃料極である Ni-YSZ の混合多孔質体を対象とし, 精密な改質反応実験と FIB-SEM を活用した電極ミクロ構造定量化を通じてその相関を調べた結果, Ni-空隙間の接触面積密度が改質反応に強く影響することを明らかにした。多孔質中の Ni 単位表面積あたりの改質反応速度をアレニウス型の温度依存項と反応物の分圧のべき乗との積として評価し, 次式を得た。

$$R_{\text{smr}} = 6.35 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{9.93 \times 10^4}{R_0 T}\right) (p_{\text{CH}_4})^{1.29} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.32}$$

この式を, ミクロ構造データとともに数値解析に適用したところ, その結果は実験結果と良好に一致した。さらに厚さ 300μm の Ni-YSZ 多孔質を想定して行った数値解析結果から, Ni-YSZ 表面から 200μm 程度は改質反応が有効に利用されていることが分かった。ミクロ構造が異なる Ni-YSZ を使用することで意図的に反応性が低い領域をつくり, その結果として Ni-YSZ の局所温度分布を制御する手法の実現性が確認された。

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)

[学会発表](計 8 件)

Steam Methane Reforming on SOFC Porous Anode Considering its Microstructure, Hiroshi

Iwai, Tadamasu Takahashi, Motohiro Saito, Hideo Yoshida, 13th UK Heat Transfer Conference, UKHTC2013/139, 2013.

Temperature Distribution Control by Tuning Composition Ratio of Ni-YSZ Anode in Direct Internal Reforming SOFC, Hiroshi Iwai, Yuuki Tanaka, Tadamasu Takahashi, Motohiro Saito, Hideo Yoshida, 8th World Conferences on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (ExHFT-8), 497, 2013.

Evaluation of Steam Methane Reforming on SOFC Porous Anode Considering its Microstructure, Hiroshi Iwai, Masato Ueda, Tadamasu Takahashi, Motohiro Saito, Hideo Yoshida, The 8th International Symposium on Heat Transfer (ISHT-8), ISHT8-06-01, Keynote, 2012.

電極微構造を考慮した直接内部改質型 SOFC の数値解析, 白井竜弥, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 第 22 回 SOFC 研究発表会, pp.88-91, 2013.

多孔質微構造観察に基づく SOFC 燃料極におけるメタン水蒸気改質の研究, 岩井裕, 高橋忠将, 齋藤元浩, 吉田英生, 日本機械学会 2013 年度年次大会, J061025, 2013.

多孔質微構造を考慮した SOFC 燃料極におけるメタン水蒸気改質実験, 上田将人, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 第 17 回動力・エネルギー技術シンポジウム, pp.77-78, 2012.

SOFC 燃料極の表面温度分布にメタン改質反応が与える影響, 高橋忠将, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 第 49 回伝熱シンポジウム, pp.113-114, 2012.

Ni-YSZ サーメットの表面温度分布にメタン水蒸気改質が与える影響, 高橋忠将, 岩井裕, 齋藤元浩, 吉田英生, 第 20 回 SOFC 研究発表会, pp.30-33, 2011.

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩井 裕 (IWAI HIROSHI)

京都大学・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・工学研究科・教授

研究者番号: 50166964

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号: 90314236