

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560244

研究課題名(和文)電気化学的部分酸化による排熱のエクセルギー再生

研究課題名(英文)Exergy Recuperation of Exhaust Heat by Electrochemical Partial Oxidation

研究代表者

中垣 隆雄(Nakagaki, Takao)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：30454127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロタービンと組み合わせたシステムで8.5ポイントの発電効率向上を得られるEPOxのセル性能と熱取込を、円筒擬似二次元の非等温モデルによる数値解析によって定量化してSOFCの目標を設定した。電極・電解質層に求められるマルチフィジックスな輸送特性を高いレベルで満足するキャラクター化と製法を確立してから、低温における部分酸化の選択性、炭素析出の抑制力の高いPt/Al₂O₃触媒をRFスパッタリング法によりアノードと電解質層の界面に実装した。その結果、ドライメタンによる600℃における最大電力密度は207.5mW/cm²、電気化学的部分酸化のCO選択率として84.3%を達成した。

研究成果の概要(英文)：The numerical analysis using cylindrical quasi-2D non-isothermal model quantified the cell performance and heat uptake realized by the MGT-EPOx combined system in which the power generation efficiency increase by 8.5 points, and the result set a target for the SOFC. After the characterization and fabrication process which satisfy multi-physical transport properties required for the electrodes and electrolyte at a high level were established, thin-layered Pt/Al₂O₃ catalyst which have both the selectivity of partial oxidation at low temperatures and anti-coking was incorporated between the interface of anode and electrolyte by Ratio Frequency Sputtering method. The maximum power density of the fabricated SOFC was 207.5 mW/cm² using dry methane as fuel and CO selectivity derived by EPOx reaction was 84.3% at 600deg-C.

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 エネルギー変換 エクセルギー 排熱利用 多孔質体 水素製造 固体酸化物形燃料電池 Gadolinia Doped Ceria

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガス排出の主要因とされる化石燃料によるエネルギー変換が、国際的な環境意識の高まりと共に大きな転機を迎えている。長期的に脱化石燃料のシナリオが模索される中、現存する熱機関技術の当面の取り組むべき課題は高効率変換による CO₂ エミッションの低減であると考えられる。天然ガスやバイオガスの主成分であるメタンのエクセルギー率は 92% であり、これは仕事と限りなく等価に近い質のエネルギーを潜在的に持っていることを示す。従来の熱機関の化石燃料を熱エネルギー経由で、仕事あるいは電気エネルギーに変換するパスでは、熱効率がトッピングサイクルの最高温度により決定されることから限界が見えてきている。工業上の耐熱温度として 2000 が上限と言われており、約 70% のエクセルギー率とメタンの質の高い領域での 22% のエクセルギー損失は化学熱のエネルギー変換パスで支払う代償である。メタンや DME 等の部分酸化は、ギブス自由エネルギー変化がエンタルピー変化よりも極端に大きい点で特異な反応であり、この差分をエクセルギー率が低下した排熱で与えれば、エクセルギー再生を具現化できる可能性を秘めている。本研究では反応器を用いて電気化学的に燃料を部分酸化させることで、電気を取り出しながら H₂/CO を主成分とする改質燃料をガスタービンやガスエンジンなどの熱機関へ供給するシステムの実現に取り組んでいる。

2. 研究の目的

500~600 で作動可能な Gadolinia Doped Ceria (以下 GDC) を電解質として用いた固体酸化物燃料電池 (SOFC) を作製し、ドライメタンを燃料とした EPOx を実現させる発電試験の結果と合成ガス成分の解析結果から熱取込量および排熱の電気への変換効率を定量評価することを目指している。本研究では、現在最も性能の高い産総研⁽¹⁾の試験データを基に、EPOx の選択率を 100% とした部分酸化の燃料電池 (PO-SOFC) を単モデル化しマイクロガスタービン (MGT) の排熱回収と改質燃料供給による化学再生システムの性能向上と排熱のエクセルギー再生効果を定量的に予測した。また、非等温円筒擬似二次元の SOFC シミュレーションコードを作成し、PO-SOFC としてのセル性能と熱取込量を計算する。一方、SOFC には、プロセスシミュレーションでの性能を達成すべく、文献⁽¹⁾⁽²⁾の発電性能と同等以上で、EPOx の反応選択率を理想的には 100%、少なくとも 70% 以上は確保する高い目標を設定した。現実的に具現化するには、発電試験で生じる物理的衝撃および熱応力への十分な耐久性、接合部のガスシールや電解質層のク

ロスリークの低減が必要不可欠となる。クロスリークを遮断できる緻密な電解質層を形成し、電極微細構造の最適なキャラクター化によって水素およびドライメタンを燃料とした発電試験において目標性能を達成する SOFC 作製方法を確立する。さらに、EPOx の選択率向上のために部分酸化触媒の選定および SOFC への実装法も確立する。

3. 研究の方法

(1) 単セルシミュレーションおよびプロセスシミュレータによるシステム解析

円筒形 SOFC の擬似二次元非等温モデルによる詳細な性能予測プログラムを作成し、セル性能と熱取込量を計算した。また ASPEN HYSYS による熱機関との組み合わせシステム解析を行った。

(2) マイクロチューブ型 SOFC の作製

本研究では低温作動可能な SOFC としてアノードには NiO、カソードには LSCF (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃)、電解質には低温においても高いイオン電導度を示す GDC を用い、ラボにて直径 1.6mm、長さ 25mm 円筒形の SOFC を作製した。

(3) 発電試験

作製したアノードチューブを図 1 に示すように治具に設置し、実験装置に設置する熱機関からの排熱の取込を想定した 500~600 における作動温度で発電試験を実施した。電気化学的な性能は、本補助金で購入した As-510-ECA (エヌエフ回路設計ブロック社製) にて発電データを取得した。HFR (インピーダンス) 測定は、アノード-カソード極間を対象として二電極方式で接続し、同じく本補助金で購入した FRA5022 (同社) にて周波数の応答特性 (EIS) を取得した。また、既存設備であるガスクロマトグラフ (Agilent Technologies 社製、以下ガスクロ) により燃料出口ガスを分析した。

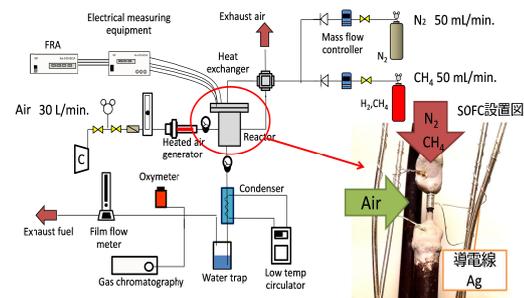


図 1 発電試験装置の概略図

(4) 部分酸化触媒

低温におけるメタンの部分酸化の選択性、炭素析出の抑制力の高い触媒を用いた流通式反応器による部分酸化試験を発電試験と同様に 500~600 で実施した。燃料出口ガスの解析にはガスクロを用い、分析精度を保つために不活性な窒素をトレーサーガスとし

て用いた。最終的には試験結果として良好であった Pt/Al₂O₃ の触媒について、アノードと電解質層の界面に薄膜層として実装する様々な方法を試行し、集大成であるドライメタンの部分酸化発電試験に挑んだ。

4. 研究成果

(1) SOFC 数値計算モデル

長さ 10mm，直径 0.8mm のアノード支持の SOFC を数値計算モデルの対象とした。EPOx による熱取込量を定量評価するためには，電気化学反応によるエネルギー収支と温度分布を詳細に解析する必要があるが，本研究では円筒セルを両電極，電解質，燃料ガス，酸素を含む排気ガスの固体 3 層，ガス 2 層で構成し，それぞれの層が円筒軸方向に一次元の分布を持つ擬似二次元の非等温モデルを構築した。本モデルを基に，図 2 に示すシミュレーションフローに従ってコードを作成し，SOFC の性能を数値計算により求めた。初期条件として出力電圧 E_{out} や入口温度などを入力し，5 層の温度分布，電流密度分布 i を仮定した。次に理論開回路電圧からネルンストロス，活性化，抵抗および濃度に起因する過電圧を減ずることで局所電圧 E_{cell} を求めた。活性化過電圧は Butler-Volmer の式，抵抗過電圧は電解質材料である GDC のイオン伝導度を用いてそれぞれ求めた。濃度過電圧は，電極 - 電解質界面濃度から求めるが，電極に Dusty Gas Model を適用し，物質輸送を考慮して算出した。電極の気相界面での濃度は，化学種保存式から求め，仮定した i による局所電気化学反応から半径方向への物質輸送を，円筒軸方向では対流と拡散をそれぞれ考慮して算出した。得られた E_{cell} と E_{out} を比較し，二分法より i を収束させた。次に，熱物性値を計算し，燃料ガスと固体 3 層のエネルギー保存式を解くことで温度分布を得るが，これらが収束するまで繰り返し計算した。本計算の SOFC の運転条件を表 1 に示す。

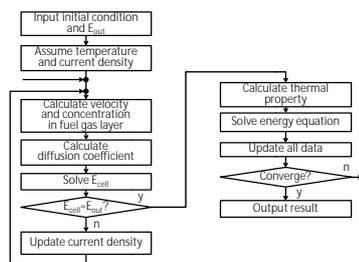


図 2 シミュレーションフロー

表 1 SOFC の運転条件

Fuel inlet mass flow	kg/s	4.0 × 10 ⁻⁶
Fuel inlet temperature		550
Exhaust gas temperature	H ₂	550
	EPOx	600

本計算法による結果として，ドライメタンを燃料とした，EPOx の電流密度に対する電

圧と出力密度との関係を図 3 に示す。EPOx による熱取込総量は，排気ガスからの熱移動だけでなく，電池内部での損失熱を再帰的に取込む分が含まれる。高電流密度域では排気ガスからの熱取込量が負の値となっているが，電流密度の増加に伴い，電池内部での損失熱が増加して，全体として熱を放出したことを意味する。排気ガスからの熱取込量が最大となる電流密度および電圧は，それぞれ 0.65 A/cm² および 0.55 V で 375.5mW/cm² の出力であった。固相部の温度は，空気極が最も高く，電解質層を通じて燃料極へ熱が流入している。電流密度は燃料ガス出口に向かって低下する傾向にあるが，これは，温度上昇による活性化過電圧の低下はわずかであるのに対し，燃料ガス組成の変化によるネルンストロスが大きく影響したためである。本運転条件における SOFC の理論 ΔG に対する発電量の比，および理論熱取込量に対する発電量の比率はそれぞれ 45.4 % および 40.4 % であった。これは，600 °C の熱のエクセルギー率は 44.0 % であることを考えると，非常に高い熱の電気への変換効率であると言える。

次に，MGT と組み合わせた発電システムの性能をプロセスシミュレーションソフト ASPEN HYSYS (V7.0) を用いて計算した。システムの性能予測結果を図 4 に示す。

ここで提案するシステムは，前述の通り外部排熱のエクセルギー増進を目的としていることから，SOFC の熱取込量が最大となる運転条件において計算した。そのため，燃料流量が一定の条件下では，改質率の増加に伴い SOFC 一本あたりの流量を絞る必要があり，SOFC スタックの体積は必然的に大きくなるが，部分酸化による転化率が 80.1% の時でも SOFC の体積は約 16 L であり，MGT の排気ダクトに十分搭載可能な大きさである。また，その際の SOFC の出力は 14.6 kW であり，そのうち 11.2 kW は排熱からの寄与分である。システム効率の向上としては約 8.5 ポイントを見込めると算出された。これらのシミュレーションの結果から，これまで報告⁽¹⁾⁽²⁾されてきた GDC の PO-SOFC と同等の発電性能で，部分酸化の選択率を確保すれば，排熱のエクセルギー再生の実現とともに

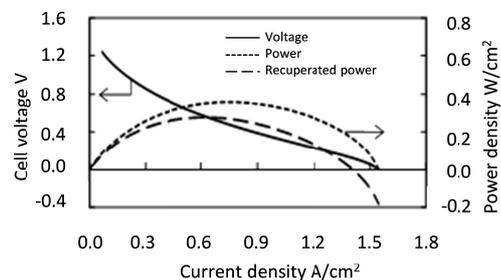


図 3 EPOx による電流密度に対する電圧と出力密度の関係

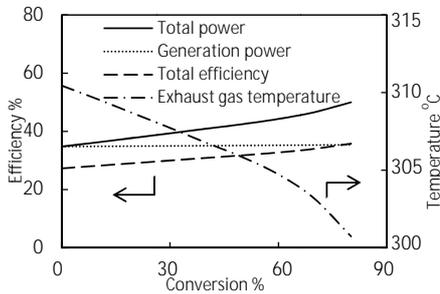


図4 システムの性能予測結果

上記の発電効率の向上を達成可能であると判断してSOFCの作成に取り組んだ。

(2) SOFCの作製

SOFCの作製工程は基材となるNiOのアノードチューブを押し出しで成形して焼成し、その上に電解質とカソードをレイヤリングする。それぞれの層において強度、物質輸送、熱伝導、イオン伝導、電子伝導、ガス遮断性など求められる機能が異なる上、それらを実現するためには極めて多くの作製パラメータがある。中にはトレードオフの関係にあるプロパティもあり、まずは基本となるセル性能向上に照準を合わせたキャラクターゼーションを試みた。分量から全てを報告することはできないので、ここでは特に重要であった電解質とカソードについて述べる。

電解質

電解質層は極間のクロスリークを遮断する役割も担っているため、発電性能や安全面の観点から緻密な構造であることが必須となる。しかし、研究開始当初の電解質表面を走査型電子顕微鏡(S3000N, 日立製作所: 以下, SEM)にて拡大撮影すると図5に示したようにクラックやピンホールが散見されており、電解質層が原因と特定できるクロスリークも確認された。熱応力緩和、不十分な粒成長・気孔の除去を図るために、電解質膜は再現性をもって均質な薄膜を形成し、焼結プロセスは時間制約の中で実験的アプローチにより最適化を行う必要があると考えた。膜厚についてはディップコーター(引き上げ速度: 1.5mm/min)を導入することにより、再現性のある薄膜化に成功した。焼結プロセスにおいては昇降温度を5 /min, 最高温度1350 で6h 焼結させていたが昇降温度を1 /min まで落として最高温度を1400 とし焼結プロセスに約二日の時間をかけるように変更した。昇降速度を下げることでクラックの発生は防止することができ、最高温度を上げることで空隙やピンホールの数は大幅に減少した。また攪拌を徹底し溶媒に α -テルピネオールを加えることで、溶解度・分散性が向上し電解質膜のムラはさらに小さくなりより均質な膜を形成することができた。改善後の電解質表面のSEM画像を図6に示す。

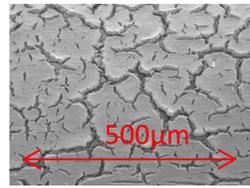


図5 電解質表面 (対策前)

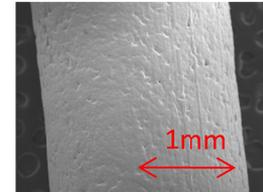


図6 電解質表面 (対策後)

カソード

カソードは、カソードスラリーをディップコートした後に焼結することで成型されるが、その表面に図7で示す凹凸や粉末の凝集体が散見されており、発電試験においてもカソードの剥離が確認されていた。これは、カソードスラリー調合時に、LSCF, GDC等の粉末の微細化、溶解が不十分であることを示唆しており、そのため焼結時の均一粒形成が不十分で、電解質層との接合強度が弱かったためであると推察した。したがって、粉末の粉碎工程に改良を加える必要があると判断し、調合したカソードスラリーに超音波洗浄機を用いて38 kHz・30分間の超音波の照射工程を新たに設けた。これは、超音波によりスラリーに微細な泡を発生・破裂させ、その際の衝撃により粉末の微細化促進と溶解度の向上を図る手法である。超音波照射後のカソードスラリーを用いて作製したSOFCのSEM画像を図8に示す。超音波照射前の図7と比較すると、カソード電極表面に見られた凹凸や粉末の凝集体が著しく減少し、平滑な表面が得られた。

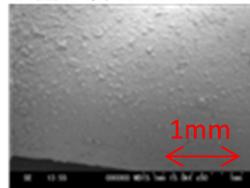


図7 カソード表面 (対策前)

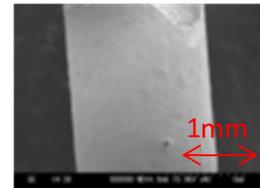


図8 カソード表面 (対策後)

(3) 水素での発電試験

前述した対策を施したSOFCを用いて、性能確認のための発電試験を実施した。電流密度に対する電圧(I-V曲線)および出力密度の関係を図9に示す。最大出力密度は470, 500, 550において、それぞれ131, 194,

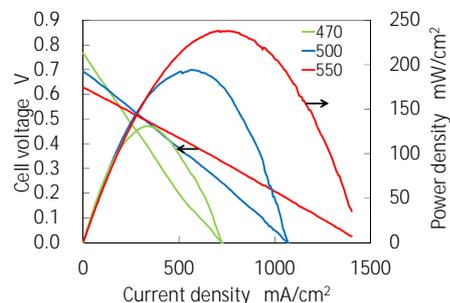


図9 電流密度に対する電圧と出力密度の関係(H₂)

238 mW/cm²を示した .鈴木ら⁽¹⁾は 450 ,500 , 550 において ,それぞれ 110 , 205 , 350 mW/cm²の最大出力密度を得ている .550 における電力密度は及ばないが ,470 ,500 においては同程度の出力密度を得られた .

(4) メタンでの発電試験

水素での発電試験で性能の確認がとれた製法による SOFC で燃料をドライメタンに変更して ,発電試験を行った .分子の大きいメタンに変更することで 5%ほどの気孔率内の物質輸送に起因する抵抗の影響が大きくなるのが推測できる .そこで ,アノードチューブの気孔率増大によって拡散抵抗の低減を図ることが考えられるが ,気孔率の増大は多孔質体で SOFC の基材でもあるアノードチューブの機械強度を著しく下げることから ,トレードオフの関係にあると言える .両者を高いレベルで満たすアノードチューブの実現を目指した .主な対策としてアノードチューブ調合時に造孔材であるセルロースを添加し ,アノードチューブ脱脂時の昇温温度を上昇させたことで ,SOFC の三点曲げ試験において約 6N/mm²の機械強度を保持しながら気孔率を約 20%まで増大させた .以上の対策を施した SOFC を用いてドライメタンでの発電試験を行った .結果を図 10 に示す .

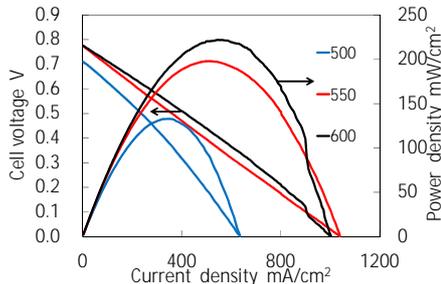


図 10 電流密度に対する電圧と出力密度の関係 (CH₄)

最大出力密度は 500 ,550 ,600 において ,それぞれ 132.8 , 197.9 , 221.9 mW/cm²を示した .Shaowu Zha⁽²⁾らは 500 , 550 , 600 において ,それぞれ 169 , 336 , 519 mW/cm²の最大出力密度を得ている .500 においては 80%程度の出力密度が得られた .セルロースを添加する前の実験結果との比較を表 2 に示す .セルロースを添加し ,気孔率を増大させることにより発電性能が向上した .

表 2 セルロースによる発電性能の比較

Temp	最大電力密度 P _{max} mW/cm ²		
	測定値 (添加前)	測定値 (添加後)	文献値
500	37.44	132.8	169
550	68.88	197.9	336
600	112.6	221.9	519

(5) 部分酸化触媒の選定

触媒に要求される特性は部分酸化の選択性 ,高温焼結プロセスへの耐性が主である .

まず ,EPO_xを生じさせるための部分酸化に活性がある触媒の調査から開始した .部分酸化触媒としては本研究のアノード基材に用いている Ni や貴金属である Pt , Rh , In が一般的であり ,まずは Pt の表面反応に着目した .Pt 表面におけるメタンの酸化反応経路を図 11 に示す .

このうち頻度因子ベースで見ると ,(1)のメタンの吸着反応がその後の反応に比べて 10²³程度小さくボトルネックとなっていることがわかった .そこで ,メタンの吸着力が強い Al₂O₃に Pt を担持し ,表面拡散によってメタンが Pt 表面に移動することを期待した触媒の部分酸化性能を流通式反応器にて確認することとした .

また触媒層はアノードと電解質の間に形成する必要があり電解質 ,カソードの焼結プロセスを経て活性を失う可能性がある .そこで ,焼結プロセスの有無による触媒の活性も流通式反応器にて確認する .Pt/Al₂O₃触媒の流通試験結果を表 3 に示した .焼結による大幅な部分酸化の活性低下は確認されず ,本研究では

Pt/Al₂O₃ 触媒を SOFC へ実装することが可能であると判断した .

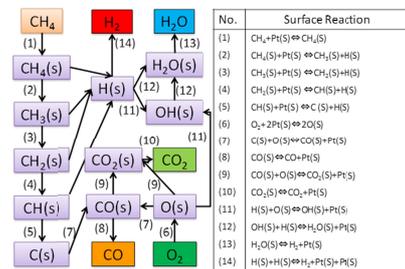


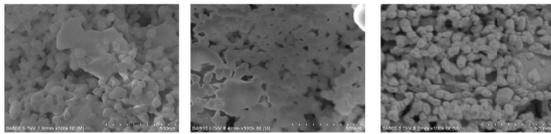
図 11 Pt 表面反応の機構

表 3 Pt/Al₂O₃ 触媒の CO 選択率 (O₂=10%)

Temp.	CO 選択率 %	
	焼結前	焼結後
500	65.3	-
550	84.5	74.3
600	86.5	82.6

(6) 触媒の SOFC への実装

Pt/Al₂O₃ 触媒は SOFC のアノードと電解質の間に薄膜として実装する必要がある .薄膜実装法として ,RF スパッタリング法を検討した .RF スパッタリング法は Al₂O₃ を直接スパッタ可能であり ,分子のエネルギーが高いことから強い付着力が得られる .また ,厚さ制御の精度が高く ,ターゲットの融点による影響が少ないという特徴があり ,本研究の SOFC との相性が良いことから候補とした .アノードチューブに対して無触媒 ,Al₂O₃ , Al₂O₃+Pt をスパッタリングした SEM 画像をそれぞれ図 12 に示す .Al₂O₃ のみを表面にスパッタした (b) は , (a) に比べて NiO の粒子が潰れ空隙が塞がったように写っているが , (b) にさらに Pt をスパッタした (c) では NiO 粒子が鮮明に映っており空隙も確認された .このことから (b) では NiO 粒子の空隙が Al₂O₃



(a)無触媒 (b) Al₂O₃ (c) Al₂O₃+Pt

図 12 アノード表面の SEM 画像の比較

によって埋まったわけではなく、絶縁体である Al₂O₃ によってチャージアップが生じたと考えられる。また Pt/Al₂O₃ 触媒を実装した SOFC の表面に対し EDX を行ったところ微量ながら Pt が検出された。EDX の結果を表 4 に示す。以上の結果より Pt/Al₂O₃ 触媒の SOFC への実装法として RF スパッタリング法は十分に有効であることがわかった。

表 4 EDX 解析結果

	O	Ni	Ce	Pt
質量濃度 %	15.74	44.08	37.82	2.36
原子数 %	48.79	37.23	13.39	0.60

(7) Pt/Al₂O₃ 触媒を実装した SOFC での発電試験

触媒を実装した SOFC を用いた発電試験の結果を図 13 に、部分酸化触媒実装なし(図 10)との比較を表 5 にまとめた。600 においては触媒なし SOFC と同程度の性能を得られたことから、RF スパッタリングによる触媒の実装によって SOFC としての基本性能に大差がないことを確認した。一方、燃料利用率が低いにもかかわらず、セルシミュレーションにおける熱取込最大の 375.5mW/cm² の達成には及ばなかった。

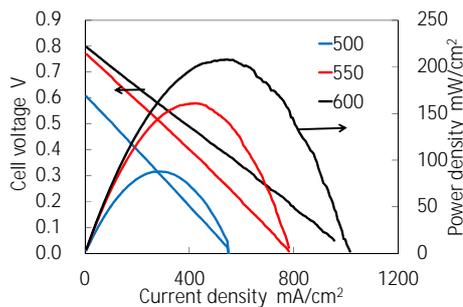


図 13 電流密度に対する電圧と出力密度の関係 (触媒あり)

表 5 各温度における最大電力密度

Temp.	最大電力密度 mW/cm ²	
	触媒なし	触媒あり
500	132.8	87.7
550	197.9	160.8
600	221.9	207.5

ガスクロを用いた出口ガス分析による CO 選択率の比較を表 6 に示す。ガス分析の結果から 600 では CO 選択率は 84.3% であり、部分酸化触媒試験で確認した Pt/Al₂O₃ 触媒の選択率とほぼ一致するとともに目標値を達成した。さらにガス分析 (GC) から求めた生成量と電気化学反応 (EC) から求めた生

成量が近い値を示したことは、EPOx によって CO が生じていることのエビデンスでもある。Pt/Al₂O₃ 触媒を実装することにより SOFC の性能を維持しながら電気化学反応由来の CO 選択率の向上が確認された。今後は、さらなる損失、特に活性化過電圧の低減に取り組む必要がある。

表 6 CO 選択率の比較

Temp.	CO 選択率 %			
	触媒なし		触媒あり	
600	GC	EC	GC	EC
	37.6	34.5	84.3	81.1

・参考文献

(1) Toshio Suzuki, et.al., Journal of Power Sources 160 (2006) 73-77
 (2) Shaowu Zha, Ashley Moore, Harry Abernathy, Meilin Liu, GDC-Based Low-Temperature SOFCs Powered by Hydrocarbon Fuels, Journal of The Electrochemical Society 151(2004), A1128-1133

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)
 尾関高行, 中垣隆雄, 「電気化学的部分酸化による排熱のエクセルギー再生を目的とした固体酸化物形燃料電池の性能評価」, 日本機械学会論文集 B 編, 査読有, 79 巻 804 号, 2013 年, 1583-1593, DOI:10.1299/kikaib.79.1583

〔学会発表〕(計 3 件)

平野文康, 古市直人, 細山圭介, 中垣隆雄, 「電気化学的部分酸化における燃料ガス組成によるアノード反応機構の検討」, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月, 大阪大学
 古市直人, 日置祥一郎, 平野文康, 中垣隆雄, 「マイクロチューブ型 SOFC を用いたメタンの電気化学的部分酸化による中低温排熱のエクセルギー再生(中低温で高性能な SOFC 作製方法の確立)」, 日本機械学会第 17 回動力エネルギー技術シンポジウム, 2012 年 6 月, 九州大学
 日置祥一郎, 尾関高行, 伊藤春華, 中垣隆雄, 「円筒型 SOFC を用いたメタンの電気化学的部分酸化による排熱のエクセルギー再生(数値計算による熱取込量と発電性能の定量化)」, 日本機械学会第 16 回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2011 年 6 月, 関西大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者
 中垣 隆雄 (NAKAGAKI TAKAO)
 早稲田大学・理工学術院・教授
 研究者番号: 30454127