

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410205

研究課題名(和文) 水素製造用固体酸化物形燃料電池の高酸素利用率発電の研究

研究課題名(英文) Power-Generation Characteristics of Solid Oxide Fuel Cells for Hydrogen Production at High Oxygen Utilization-Rate

研究代表者

武 哲夫 (Take, Tetsuo)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：10554032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：独自に設計・製作した固体酸化物形燃料電池(SOFC)単セル評価ユニットとSOFC単セル評価システムを用いて、最大90%の酸素利用率でSOFC単セルの発電が可能であることを世界で始めて実証した。空気を酸化剤に用いて酸素利用率70%で発電を行うと、酸素不足によるカソードの劣化が原因と考えられるセル電圧の低下が起こる。酸素利用率を90%まで上昇させると、セル電圧の低下は増加する。カソードの劣化は、発電に使用したSOFC単セルの電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)の分析結果からカソード材料のランタンストロンチウムコバルタイト(LSC)のストロンチウム原子の移動により起こると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated for the first time in the world that solid oxide fuel cells (SOFCs) can generate power at an oxygen utilization-rate of 90% using the hand-made SOFC-single-cell evaluation unit and system. The cell voltage decreases at an oxygen utilization-rate of 70% when the air is used as the oxidant. It is presumed that this decrease is caused by the oxygen shortage and the following cathode deterioration. The decrease of the cell voltage increases at the oxygen utilization-rate of 90%. We consider from the electron probe microanalysis (EPMA) of the used SOFC single cell that the cathode deterioration is occurred by the transfer of strontium atom in the cathode material, lanthanum-strontium-cobaltite (LSC).

研究分野：電気化学，触媒化学，化学工学，反応工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 高酸素利用率発電

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高効率な発電デバイスとして注目され、材料を中心にこれまで国内外で多数の研究が行われてきた。SOFCは、単独で50%近い発電効率が得られるが、その高温排熱をさらに利用してタービンとのコンバインド発電を行うことにより、50%以上の高い発電効率が実現可能である。しかし、タービンは高効率で安定動作が可能な出力範囲が狭いので、SOFCとのコンバインドシステムでは負荷変動に伴う出力調整が困難であるという課題がある。そこで、申請者は、SOFCの高温排熱をそのまま発電に利用するのではなく、SOFCの高温生成熱と発電によって生成する水蒸気を利用してSOFC内部の改質器で燃料の水蒸気改質を行い、得られた水素を利用して高効率を維持しながら出力調整が容易に可能な固体高分子形燃料電池(PEFC)とのコンバインド発電を行うことを提案した。

また、応募者は、SOFC-PEFCコンバインドシステムで、カソードへの空気供給量を減少させて酸素利用率を上昇させると、空気による冷却効果により排ガスとともにSOFC外部に排出される排熱が減少するので、この熱を利用して内部改質器で水素を製造しPEFCの発電に利用することによって、50%以上の高いシステム発電効率が得られることをシミュレーションにより明らかにした。本コンバインドシステムでは、カソードの酸素利用率、すなわちカソードへの空気供給量と内部改質器への燃料供給量を負荷に合わせて制御し水素製造量を増減させることにより簡単にPEFCの出力制御が可能であり、部分負荷でも発電効率が低いというPEFCの長所を生かすことができる。しかし、SOFCの高酸素利用率での発電についてはこれまで研究が行われておらず、発電性能やカソード劣化に及ぼす影響については明らかになっていない。そこで、応募者は、SOFCによる電力と水素の効率的なコージェネレーションを実現するために、高酸素利用率発電がSOFCの発電性能とカソード劣化に及ぼす影響について研究することとした。

2. 研究の目的

応募者は、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高温生成熱を利用して効率的に水素を製造させてこの水素を固体高分子形燃料電池(PEFC)の発電に効率的に用いるためには、高酸素利用率での発電が有効であることをシミュレーションにより明らかにした。しかし、これまでSOFCの高酸素利用率での発電はSOFCの冷却の必要性から行われておらず、不明な点が多い。そこで、今回高酸素利用率発電がSOFCの発電性能と構成材料の劣化に及ぼす影響を明らかにすることとした。これらの解明は学術的に独創的な成果となりうるものである。SOFCの高酸素利用率発電を用いた電力と水素の効率的なコージェネレ-

ションが実現できれば、高効率なSOFC-PEFCコンバインドシステムや燃料電池自動車用水素ステーションが可能となり、燃料電池の普及促進効果も期待できる。

3. 研究の方法

平成25年度には、高酸素利用率で発電可能なSOFC単セルユニットの詳細設計を行い、SOFC単セルユニットを製作した。次に、SOFC単セルユニットを用いてSOFC単セルの発電特性を評価するSOFC単セル発電評価システムを構築し、製作したSOFC単セルユニットの性能評価を行うとともに、構築したSOFC単セル発電評価システムの動作確認を行う。平成26年度には、市販の電解質支持平板型SOFC単セルをSOFC単セルユニットに組み込んでSOFC単セル発電評価システムで酸素利用率を変化させて発電特性を測定し、酸素利用率が発電特性に及ぼす影響を明らかにする。また、高酸素利用率発電がカソードと電解質の劣化に及ぼす影響を機器分析により明らかにする。平成27年度には、構成材料が異なるSOFC単セルを用いて平成26年度と同様に発電特性の測定と機器分析を行い、構成材料が高酸素利用率発電時の発電性能と劣化に及ぼす影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) SOFC単セル評価ユニットの設計・製作とSOFC単セル評価システムの構築

高酸素利用率におけるSOFC単セルの発電性能を測定するために設計・製作したSOFC単セル評価ユニットを図1に示す。

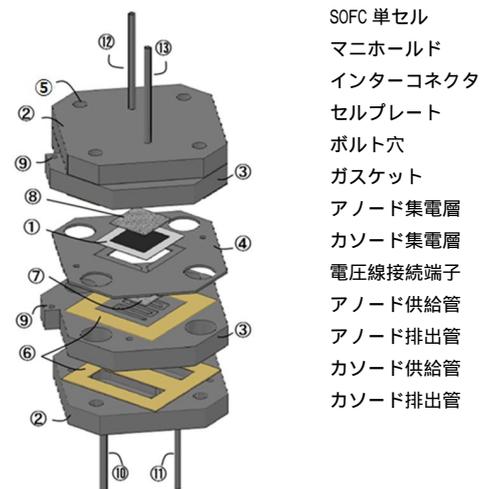


図1 SOFC単セル評価ユニットの構成

SOFC単セル評価ユニットは、図1に示すようにフェライト系ステンレスであるZMG®232Lを用いて製作したマニホールド、インターコネクタ、およびセルプレートからなり、SOFC単セルをシール材で固定したセルプレートをアノード側およびカソード側のインターコネクタとマニホールドで挟みこむ構造と

した。シール材には、ガラスペーストを使用した。アノード側およびカソード側のインターコネクタの表面には、幅 2.4 mm、深さ 0.7 mm のサーペンタイン構造のガス流路を設けた。外部へのガス漏れ防止のため、アノード側およびカソード側のマニホールド・インターコネクタ間およびインターコネクタ・セルプレート間にそれぞれサーミキュライト®#866 を用いたガスケットを設けた。SOFC 単セルのアノード側の集電層には純ニッケルポーラスメタルを使用し、カソード側の集電層には Crofer®メッシュ (0.1 mm, 70 メッシュ) を 2 枚使用した。また、セル、集電層およびインターコネクタの接触を向上させるため、それぞれの接触面に集電ペーストを塗付した。アノードには Pt ペースト、カソードにはランタンストロンチウムマンガネート (LSM) ペーストを塗付した。LSM ペーストは、LSM (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_x) 粉末に、ジエチリングリコールとモノブチルエーテルアセテートを混合することで作製した。電気炉内の電圧線にはアノード側とカソード側のインターコネクタに設けた電圧線接続端子にネジ止めした白金線 (0.4 mm) を用い、電流線にはインターコネクタの電圧端子側面に溶接した ZMG®232L (厚さ 1 mm, 幅 15 mm, 長さ 20 mm) を用いた。水素はアノードガス供給管、アノード側マニホールド、アノード側インターコネクタを介してアノードに供給し、アノード排ガスはアノード側インターコネクタ、アノード側マニホールド、アノードガス排出管を経て外部へ排出した。また、カソードガス供給管、カソード側マニホールド、カソード側インターコネクタを介してカソードに供給し、カソード排ガスはカソード側インターコネクタ、カソード側マニホールド、カソードガス排出管を経て外部へ排出した。SOFC 単セル評価ユニット全体の固定は、4 箇所ボルト穴に通した 4 本ボルトを締付けトルク 8.0 Nm で締付けることによって行った。

作製した SOFC 単セル評価ユニットは、図 2 に示す SOFC 単セル評価システムに組み込み発電試験を行った。ボルトで固定した SOFC 単セル評価ユニットを石英管の中に入れ、この石英管の両端を断熱材で密閉した。SOFC 単

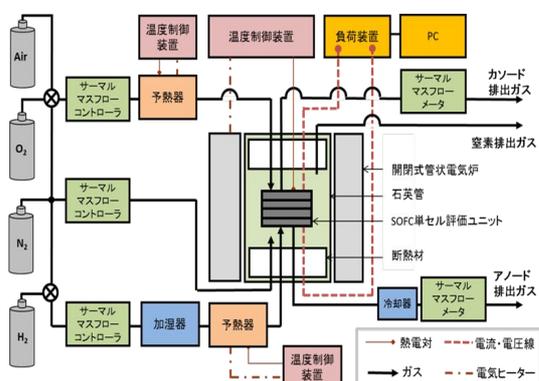


図 2 SOFC 単セル評価システムの構成

セル評価ユニットを入れた石英管は開閉式管状電気炉の中に固定した。SOFC 単セル評価ユニットの SOFC 単セルのアノードとカソードのガス配管、電気炉内を窒素で充満させるための窒素供給管、電圧線、電流線、および SOFC 単セルの温度制御用熱電対は石英管の両端の断熱材を通して外部に取り出した。SOFC 単セルの温度は、温度制御装置と開閉式管状電気炉内に設置した熱電対を用いて開閉式管状電気炉で所定の温度に制御した。SOFC 単セル評価ユニットの SOFC 単セルのアノードとカソードに、それぞれ温度制御装置により予熱器で 400 に昇温した水素と空気を供給した。アノードに供給する水素は、加湿器で室温での加湿を行い相対湿度を 3 % に制御した。水素と空気または酸素の供給量はサーマルマスフローコントローラで制御し、水素と酸素の排出ガスの流量はサーマルマスフローで測定した。開閉式管状電気炉内の SOFC 単セル評価ユニットの温度制御および予熱器の温度制御には K 型熱電対を使用した。また、電気炉内には、窒素を供給した。窒素の供給量は、サーマルマスフローコントローラで 100 sccm (sccm = 20 , 1 atm における ml/min) に制御した。SOFC 単セルの電圧の測定と記録は、SOFC 単セル評価ユニットのインターコネクタの電圧接続端子に接続した白金線を電圧ケーブルを介して負荷装置に接続し、負荷装置と接続したパーソナルコンピュータで行った。また、SOFC 単セルの電流の制御、測定、記録は、SOFC 単セル評価ユニットのインターコネクタの電圧接続端子側面に溶接した ZMG®232L を電流ケーブルを介して負荷装置に接続し、負荷装置と接続したパーソナルコンピュータで行った。設計・製作した SOFC 単セル評価ユニットと構築した SOFC 単セル評価システムを用いて、最大 90% の酸素利用率で電極有効表面積 4 cm² の SOFC 単セルの発電が可能であることを世界で始めて発電試験により実証し、これらが SOFC の高酸素利用率発電特性の評価に有効であることを明らかにした。

(2) 高酸素利用率発電特性

空気極にランタンストロンチウムコバルタイト (LSC) 中間層にガドリアドープセリア (GDC) 電解質にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 燃料極に酸化ニッケル (NiO/YSZ) を用いた電極有効表面積 4 cm² の Elcogen 社製 SOFC 単セルの 650 における高酸素利用率発電特性を、前述した SOFC 単セル評価ユニットと SOFC 単セル評価システムを用いて測定した。カソードに供給する酸化剤に純酸素を用いた場合の I-V 特性を図 3 に示す。なお、縦軸は IR フリー電圧で表記した。酸素利用率を 30% から 70% まで 10% 間隔で変化させたが、I-V 特性に大きな変化は見られなかった。また、カソードに供給する酸化剤に空気 (酸素濃度 21%) を用いた場合の I-V 特性を図 4 に示す。酸素利用率を 30% から 70% ま

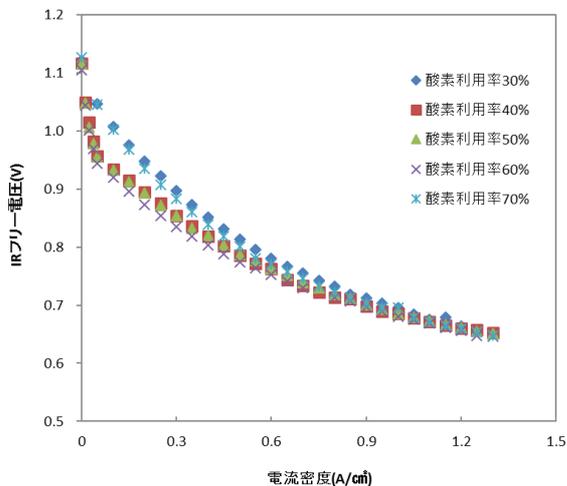


図3 酸化剤に純酸素を用いた場合の I-V 特性

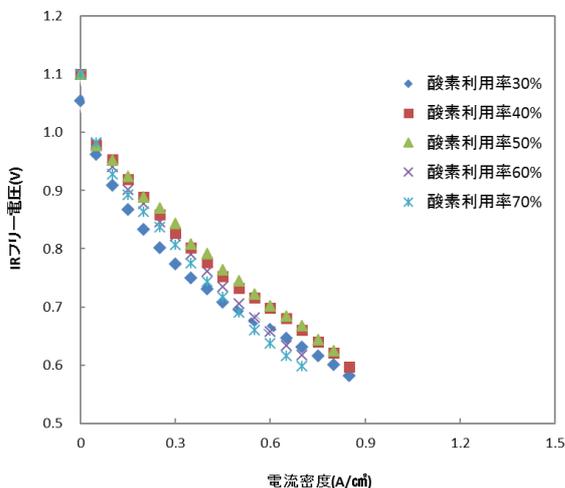


図4 酸化剤に空気をを用いた場合の I-V 特性

で 10% 間隔で変化させたが、I-V 特性に大きな変化は見られなかった。図 3 および図 4 から、カソードに供給する酸化剤の酸素濃度にかかわらず酸素利用率 70% までは SOFC による発電を安定に行うことができることがわかる。

カソードに供給する酸化剤の酸素濃度を 21%、50%、100% と変化させた場合の 650 における酸素利用率 70%、電流密度 0.3 A/cm^2 での 120 h の定電流発電特性を図 5 に示す。図 5 から酸素濃度が 100% では IR フリー電圧の 120 h での低下は 1% 強とわずかであるが、酸素濃度が 50% および 21% では IR フリー電圧の 120 h での低下は 10% 弱と大きな値を示した。これは、酸素濃度の低い空気を酸化剤に用いて酸素利用率 70% で高酸素利用率発電を行うと酸素不足によるカソードの劣化が原因と思われるセル電圧の低下が起こることを示唆している。

カソードに空気を供給し酸素利用率を 70%、80%、90% と変化させた場合の 650 における電流密度 0.3 A/cm^2 での 120 h の定電流発電特性を図 6 に示す。図 6 から酸素利用率が 70% から 90% に上昇すると IR フリー電圧の低下が増加することがわかる。これは、酸素利用率を 90% まで上昇させても SOFC の発電は可能であるが、酸素不足によるカソ-

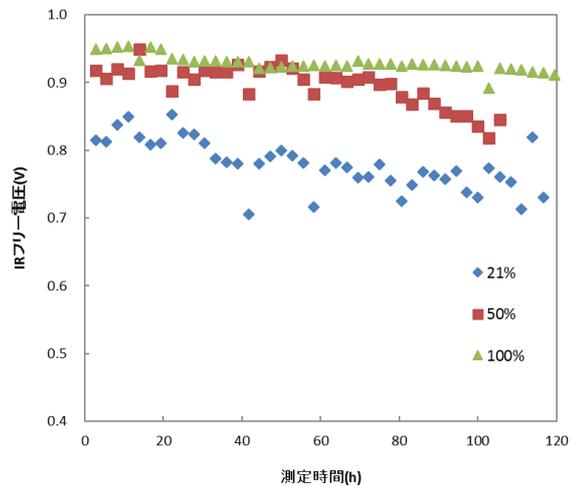


図5 酸素濃度が定電流発電特性に及ぼす影響

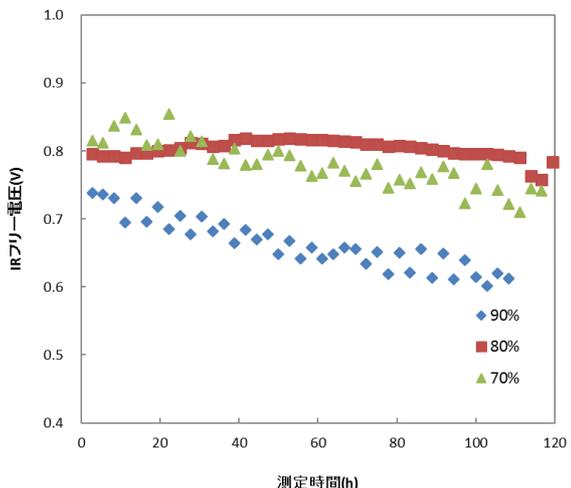


図6 高酸素利用率が定電流発電特性に及ぼす影響

ドの劣化が原因と考えられるセル電圧の低下が増加することを示唆している。なお、図 6 で酸素利用率が 80% の場合には、酸素利用率が 70% の場合と比較して IR フリー電圧の低下がほとんど見られないがこの理由については現時点では不明である。

カソードに供給する酸化剤に純酸素を用いて酸素利用率 70%、電流密度 0.3 A/cm^2 で 120 h 定電流発電試験を行った後の SOFC 単セルと空気をを用いて同一条件で定電流発電試験を行った後の SOFC 単セルの断面の元素分布を電子線プローブマイクロアナライザーにより分析した。その結果、カソードの LSC のランタンとストロンチウムの分布は、酸化剤に純酸素を用いた場合にはほぼ等しいが、酸化剤に空気をを用いた場合にはランタンに比べてストロンチウムの分布が広がっていることが明らかになった。これは、カソードに供給する酸化剤に酸素濃度が 21% と低い空気をを用いて酸素利用率 70%、電流密度 0.3 A/cm^2 で 120 h 定電流発電試験を行った場合には、カソードでの酸素不足が原因でカソードの劣化、すなわちストロンチウムの移動によるカソードの劣化が原因で発電性能の低下が起こることを示唆している。低酸素濃度の酸化剤を用いて高酸素利用率で発電を行った場合にカソードの A サイトに入ったストロ

ンチウムが移動して SOFC の性能低下が起こるという報告はこれまでになく、今後 SOFC のカソードの劣化要因を解明する上で重要な知見であると考えます。ただし、高酸素利用率発電によるカソードの劣化解析には、劣化した SOFC 単セルのさらに詳細な分析が必要である。

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 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

武哲夫, 小林貴之, 渡邊陽介, 富田俊介, 関野有紀, 「高酸素利用率発電が SOFC の発電性能と劣化に及ぼす影響」, 第 22 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, タワーホール船堀(東京), 2015 年 5 月 28 日.

6. 研究組織

(1)研究代表者

武 哲夫 (TAKE TETSUO)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号: 10554032