

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820064

研究課題名(和文)炭化水素改質燃料供給下における固体酸化物形燃料電池のセル内電流分布の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the current distribution in a solid oxide fuel cell fed with syngas

研究代表者

中島 裕典 (NAKAJIMA, Hironori)

九州大学・工学(系)研究科(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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池単セル内では、燃料や酸素の消費によって、濃度が不均一となり電流分布が生じる。これにより発電が有効に行われない部分が生じたり、燃料枯れによるNi触媒の酸化劣化、温度分布による熱応力に伴うセルの機械的劣化が進行する問題がある。特に炭化水素改質燃料では炭素析出による劣化が加わる。そこで本研究では、分割空気極を適用し、メタン濃度の比較的大きい燃料について、燃料流れ方向の電流分布を直接計測で明らかにした。また各部温度計測により、燃料流れ方向の内部改質反応速度分布を得た。

研究成果の概要(英文)：Depletion of fuel and oxygen in a solid oxide fuel cell greatly affects the cell performance, giving rise to current distribution in a cell. The current distribution affects the cell thermo-mechanical durability since it leads to temperature distribution in the cell. The current distribution also prevents effective use of whole electrode area in the cell geometry. Oxidation of nickel catalyst is caused as well. In particular, syngas fuel leads to the degradation by carbon deposition. Thus we clarify longitudinal current distributions for syngas fuel by electrode-segmented cells. Spatial surface temperature measurements give internal reforming reaction rate distribution along the cell.

研究分野：工学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 炭化水素改質燃料 電流分布 温度分布 内部改質反応速度分布 分割電極

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、水素以外にもLPG,都市ガス,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単セル内では、燃料や酸素の消費、炭化水素燃料の内部改質反応の不均一性によって、これらの濃度が不均一となり、電流分布が生じる。これにより発電が有効に行われない部分が生じたり、炭素析出による性能低下、温度分布の発生により熱応力に伴うセルの機械的劣化が進行する。

これまで、SOFCの電流分布について、数値解析による算出結果が多く報告されている。しかし、発電中セルの実測に基づいた電流分布の研究例はほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、都市ガス等の実燃料供給を想定し、種々の組成の炭化水素改質燃料供給下の固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の発電性能および耐久性向上のため、実測に基づいてセル内電流分布を解明することを目的とする。水素燃料供給時の過電圧および電気化学ペルチェ熱によるSOFC単セルの自己発熱・吸熱量と電流密度との関係を導出し、これにより各部電極表面温度と各部電流密度の関係式を得る。ここで電極表面温度を実測し、この式から求めたセル各部の電流密度に対応する温度と比較する。さらに分割電極を有するセルを製作し、各部電流電圧特性を計測することで、電流分布を得て比較を行う。供給ガス組成、流量とセル内電流分布の関係を、セル内温度分布を明確にした上で解明し、さらに内部改質反応に伴う温度低下を抽出して、内部改質反応の分布を明らかにする。

3. 研究の方法

分割空気極を有する燃料極支持形円筒形マイクロSOFCを製作して、管状電気炉で800に加熱し、マスフローコントローラにより種々の燃料極、空気極ガス供給条件を設定して、電子負荷器により所定の電流を取り出す(図1)。

計測した電流電圧特性から、各部の過電圧による不可逆的な発熱量を求める。次に、可逆的エントロピー収支から、ペルチェ素子と同様の電気化学ペルチェ熱を導出して(電気化学ペルチェ効果)、各電極における可逆的な熱の流入、流出を分離して求める。

以上から過電圧および電気化学ペルチェ熱によるセル各部の自己発熱および吸熱量を求める。ここから、熱伝導方程式

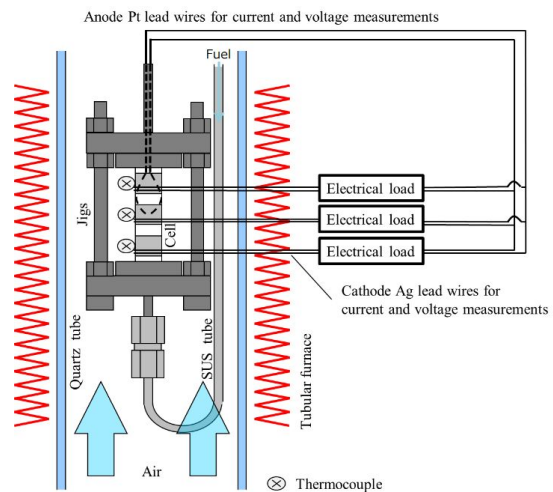


図1 実験装置

を適用し、各電極表面温度と電流密度の関係式を求める。

分割空気極を有する燃料極支持形円筒形マイクロSOFCとして、電解質薄膜化や高導電率の支持体による内部抵抗低減の観点から注目されている燃料極支持型の、マイクロSOFCを製作した。Ni/8YSZ (8mol%YSZ)燃料極支持体を製作し、これを8YSZスラリーでディップコーティングした後、1420で2時間共焼結を行った。さらに空気極としてLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(LSM)スラリーを上流部、中流部、下流部の三カ所塗布し1150で2時間焼成した(図2)。



図2 空気極分割セル

表1 燃料組成

Electrode	Gases	HC#1	HC#2	HC#3
Anode cm ³ /min at 25	H	36.0	27.0	18.0
	CO	2.4	1.8	1.2
	CH	10.4	7.8	5.2
	CO	8.0	6.0	4.0
	H ₂ O	33.4	25.0	16.7
Cathode	Air	2000	2000	2000
Operation Temperature		800		
Steam/Carbon		1.6		

このセルについて、水素ガスや表1の組成の50%メタン改質(S/C=2)模擬ガスおよび空気を供給し、特性を評価した。各部セル電圧が等しくなるように複数台の電子負荷器を設定しながら、種々のセル電圧において各部の電流を観測した。

4. 研究成果

各流量条件における分割電極セルのI-V特性を図3-5に示す。下流部,中流部ではセル電圧の低下に伴い上流部より電流が減少した。これは上流部での燃料消費により,中流部,下流部の水素分圧低下によるネルンストロスが顕著に生じたためだと考えられる。加えて,中流部,下流部での内部改質反応が上流部より促進されて,Ni触媒が占有され,電気化学反応が抑制されていると考えられる。燃料流量の低下に伴い,ネルンストロスが顕著になり,また,流速の低下で触媒上滞留時間が増加して内部改質反応が促進され,セル電圧低下とともに電流が低下する現象が観測できた。

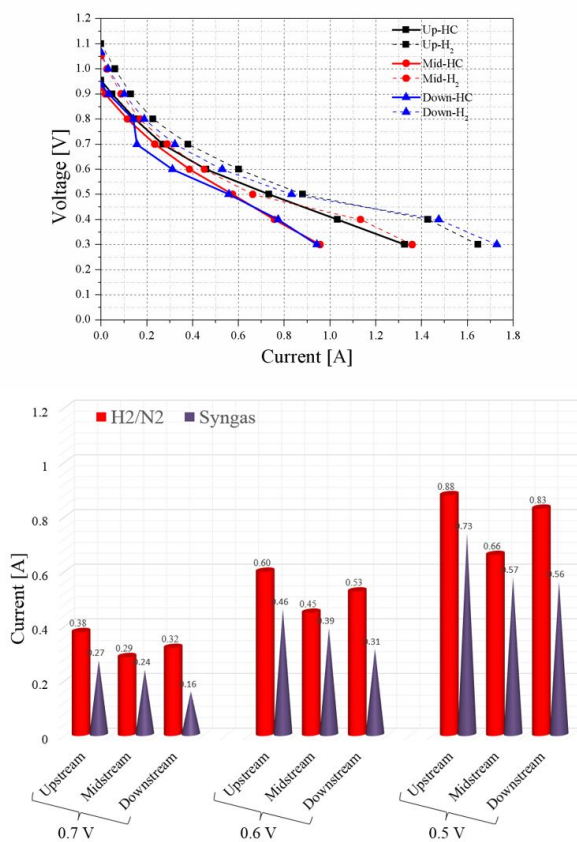


図3. Voltage-controlled (a) I-V curves of the segments and (b) longitudinal current distributions at various cell voltages with the HC#1 and its equivalent H2/N2=80/40 cm³/min

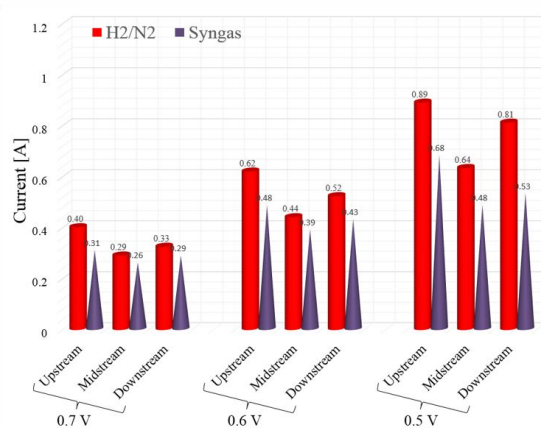
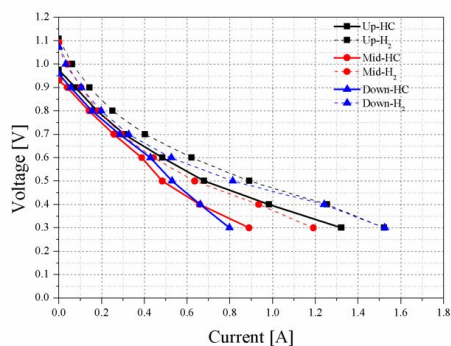


図4. Voltage-controlled (a) I-V curves of the segments and (b) longitudinal current distributions at various cell voltages with the HC#2 and its equivalent H2/N2=60/30 cm³/min.

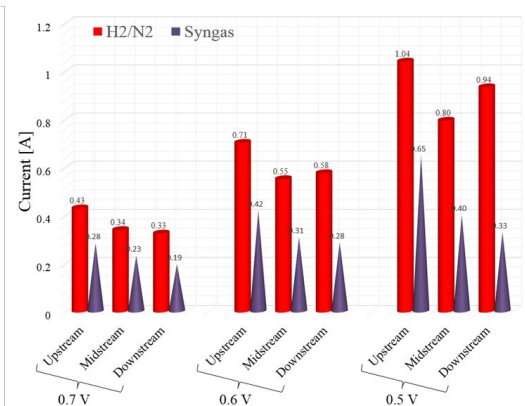
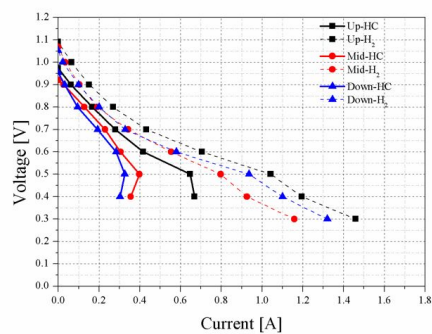


図5. Voltage-controlled (a) I-V curves of the segments and (b) longitudinal current distributions at various cell voltages with the HC#3 and its equivalent H2/N2=40/20 cm³/min.

供給ガス温度及び治具温度を境界条件として、水素燃料を仮定して温度分布を求めると改質模擬ガス運転における実測温度分布との差が得られた。(図6)。この差は、内部改質反応の分布に起因しており、上流部より中流部や下流部でより一層内部改質反応が促進され、吸熱反応による温度低下が増大している。このことから、中流部や下流部で、Ni触媒が専有され、電流低下の要因となると考えられる。

分割空気極を有する燃料極支持マイクロ円筒型 SOFC を用いて軸方向に沿った電流分布と温度分布を計測することができた。発電による燃料消費により、下流に向かって燃料ガス分圧が低下し、また内部改質反応が促進され、電流分布が生じる様子を実測により明らかにした。特に低流量燃料供給条件において電流分布は顕著となり、下流部の I-V 特性はセル電圧の低下に伴い電流が減少した。以上から、セル温度計測により内部改質分布を予測可能といえ、新規なセルスタック構造の確立、燃料極 Ni 触媒のレドックス耐性や炭素析出に対する耐久性向上指針の明確化、実機のセル温度のモニタリングによる電流分布、内部改質分布の診断法の確立につながると考えられる。

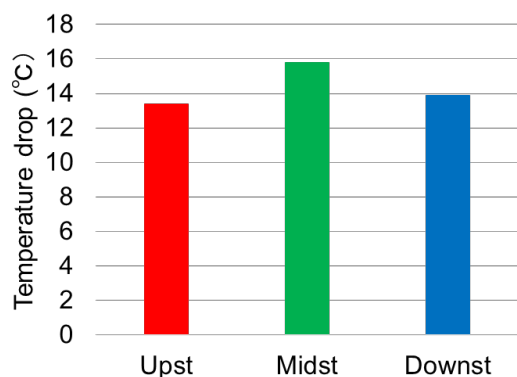


図6 Difference in temperature between the calculation and the measurement at 2.0 A, HC#1.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

1. Özgür Aydın, Hironori Nakajima, Tatsumi Kitahara, Current and Temperature Distributions In-situ Acquired by Electrode-Segmentation Along a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell Operating with Syngas, *Journal of Power Sources*, in press.
2. Özgür Aydın, Takahiro Koshiyama, Hironori Nakajima, Tatsumi Kitahara, In-situ Diagnosis and Assessment of Longitudinal Current Variation by Electrode-Segmentation Method in Anode-Supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 279, 218-223, 2015.01
3. Martin Andersson, Hironori Nakajima, Tatsumi Kitahara, Akira Shimizu, Takahiro Koshiyama, Hedvig Paradis, Jinliang Yuan, Bengt Sundén, Comparison of Humidified Hydrogen and Partly Pre-Reformed Natural Gas as Fuel for Solid Oxide Fuel Cells applying Computational Fluid Dynamics, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 77, 1008-1022, 2014.10
4. 中島 裕典, トピックス 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のマクロ反応場の研究開発, *日本機械学会誌*, 2014.09
5. Akira Shimizu, Hironori Nakajima, Tatsumi Kitahara, Current Distribution Measurement of a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell, *ECS Transactions*, 57, 1, 727-732, 2013.10

〔学会発表〕(計9件)

1. Özgür AYDIN, Takahiro KOSHIYAMA, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Experimental Evaluation of Internal Hydrocarbon Reforming Reaction in Microtubular SOFCs by Segmentation Method, The 18th International Symposium on Batteries, Fuel Cells and Capacitors, 2014.11.19
2. 越山 隆広, アイディン オズギュール, 中島 裕典, 北原 辰巳, マイクロ円筒型固体酸化物形燃料電池の電流分布及び温度分布解析, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2014, 2014.11.08
3. Özgür AYDIN, Takahiro KOSHIYAMA, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi

KITAHARA, Impact of Inhomogeneous Fuel Distribution on Performance Degradation of Microtubular SOFCs Analyzed by Segmentation Method, 7th Kyushu University-KAIST Workshop, 2014.09.26

4. 中島 裕典, 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)のマクロな反応場の研究開発, 第25回電解プロセス研究会(電気化学会電解科学技術委員会), 2014.09.18
5. Özgür AYDIN, Takahiro KOSHIYAMA, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Spacial Characterization of Microtubular SOFCs by Segmentation Method, 第68回マテリアルズステラリング研究会 2014.07.25.
6. Takahiro KOSHIYAMA, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Current Distribution Measurements of a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell Fed with Simulated Syngas, 20th World Hydrogen Energy Conference, 2014.06.15
7. 清水 晃, 越山 隆広, 中島 裕典, 北原 辰巳, マイクロ円筒型固体酸化物形燃料電池の電流分布計測解析, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2013, 2013.10.19.
8. Akira Shimizu, Hironori NAKAJIMA, Tatsumi KITAHARA, Current Distribution Measurement of a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 2013.10.07
9. 中島 裕典, Recent Progress in Our SOFC Study ~Current distribution measurements of a Microtubular Cell~ 電流分布計測 ~Performance of an Anode-Supported Honeycomb Cell~ アノード支持ハニカム SOFC, 第65回マテリアルズステラリング研究会, 2013.08.02.

〔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

6. 研究組織

(1)研究代表者
中島 裕典 (NAKAJIMA HIRONORI)
九州大学・工学研究院機械工学部門・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