電気化学的部分酸化による排熱のエクセルギー再生に関する研究

Exergy Recuperation of Exhaust Heat by Electrochemical Partial Oxidation

研究代表者 早稲田大学総合機械工学科 中垣隆雄

1. はじめに

世界的なエネルギー問題を抱えている現在,その対策の一つとして排熱の有効利用が挙げられる.その中で,利用価値の高い約40%前後のエクセルギー率を有する500 ~ 600 ℃の温度域における排熱の利用法の一つとして,次式で示すメタンの電気化学的部分酸化反応(以下 EPOx)が挙げられる.

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + CO \qquad (1)$$

$$\Delta H^\circ = -23.46 \text{kJ/mol} \quad \Delta G^\circ = -184.9 \text{kJ/mol} \quad \text{at 593°C}$$

この反応を電気化学的(Electrochemical Partial Oxidation,以下 EPOx)に生じさせ、 $\Delta G \ge \Delta H$ の差分に エクセルギー率が低下した排熱を与えれば、エクセルギー再生ともいうべき排熱の仕事への高質化によ って高い変換効率を達成できると期待される⁽¹⁾. その実現には、EPOx による熱取込量や発電性能を把 握することが重要となるが、定量的に論じられた例は少ない.

そこで本研究では、電気化学反応器としてマイクロチューブ型固体酸化物型燃料電池(以下, SOFC) を用いた EPOx により⁽²⁾、熱機関からの排熱を取込みながら発電し、さらにはその際に生じた H₂ と CO を主成分とする改質燃料を供給するシステムの実現を目指して、実験とシミュレーションにより排熱の エクセルギー再生効果を定量的に評価することを目的とする.

実験では、排熱回収のため 500℃で作動可能な Gadolinia Doped Ceria (以下,GDC) を電解質として 用いた SOFC を製作し、ドライメタンを燃料とした EPOx を実現させることで、発電性能と合成ガス成 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.そのた めの初期段階として、作製した SOFC には十分な発電性能とともに、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. そこで、押出成形法によるマイクロチューブ型 SOFC の製作において工程を改善させることで、SOFC の強度向上、電解質層のクロスリーク低減およびカソード電極の均質なコーティングへとアプローチし た成果について報告する.また、本製法において作製した SOFC を用い、水素を燃料とした発電性能の 測定結果についても報告する.

実験と並行して,SOFCを電極,電解質,燃料ガス,酸素を含む排気ガスの固体3層・ガス2層で構成される軸対称の非等温モデルとして扱い,温度や電流密度の分布,詳細な電気化学反応をそれぞれ考慮したシミュレーションコードを作成し,水素による発電性能の比較とEPOx時の発電性能や熱取込量を予測し,排熱の電気への変換効率を定量的に評価した.

さらに, EPOx と組み合わせる熱機関としてマイクロガスタービン(以下, MGT)を対象とし,シス テム全体の発電効率の評価と機器の実現可能性を調査した. MGT は,タービン出口温度が 593 ℃に制 御される Capstone 社製 30 kW を想定しており,水素による発電試験データ⁽²⁾を基に EPOx の発電性能を 予測することでシステムの発電効率を評価した.

2. SOFCを用いた水素による発電試験

2.1 SOFC の作製

SOFC の作製工程を図1に示す. SOFC は, EPOx 反応における電気化学反応器として用いる ことを想定しており,高い発電性能とともに熱および物理的衝撃に耐えうる強度やクロスリー クの遮断できる緻密な電解質層の成形が必要である.工程は2回の焼成を含む6工程で構成さ れ,所望の SOFC を得るためにはいずれの工程においても様々なパラメータの最適化が必要で ある.



図1SOFCの作製工程

2.1.1 アノードチューブの強度向上

本研究の SOFC は、アノードチューブが支持基材となっており、SOFC の強度はアノードチュ ーブで決定される.研究開始当初は SOFC の物理的強度が弱く、発電試験に供するには不十分 であったため、SOFC の強度向上を目的として、アノードチューブの強度に大きく影響を与える 因子となりうるものとして含水率、バインダーの種類および含有量を抽出し、3 点曲げ試験によ る曲げ強度測定結果からこれらを最適化した.また、押出成形機にも改良を加え、押出圧力が 高く、分解・組み立て・洗浄が容易なピストン・スクリュー押出成形機を新たに設計製作した. 図 2 に、押出成形機の断面図を示す.



図2 ピストン・スクリュー押出成形機

図3に曲げ強度測定として、3点曲げ試験の結果を示す.含水率が低く、またバインダーの含 有量が少ないほど最大曲げ応力が大きく、SOFCの強度は高くなった.バインダー選定として 従来のセルロースと新たに選定したセランダー(ユケン工業社製)を比較すると、セルロ ースは押出成形時の成形性を良好にするためには高い含水率が必要であり、そのために空隙率 が高く、強度が低くなることが分かった.一方で、セランダーは保水率に優れ、低い含水率で 成形性が良好であるため、空隙率が低く、高い強度を実現できた.アノード材料の調合比と して,バインダー量4wt%,含水率16wt%のときに,3点曲げ応力は約87.8N/mm²を示し,MGT実装時にかかる熱応力や極間差圧に耐えうる強度に見通しが得られた.



図3 含水率およびバインダー含有量に対する最大曲げ応力の関係

2.1.2 電解質層の緻密性向上

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,図4に示すように,研究開始当初の電解質層にはクラックやピンホールが散見されており,電解質層と特定できるクロスリークも確認された.不完全な電解質層形成の原因は主に3つ挙げられ,それらを解決すべく,5つの視点で9つの対策を試行した.図5には,それぞれの対策における課題および作製プロセスとの連関を一覧として示した.なお,本研究期間で新たに講じた対策に関しては,赤い枠線で囲んだ.





図4SOFCの電解質層表面のSEM 拡大画像



図5 電解質層の緻密性を向上させるための原因と対策

図5で示した対策を講じて作製した電解質層表面を,走査型電子顕微鏡(S3000N,日立製作 所:以下,SEM)にて拡大撮影した画像を図6に示す.研究開始当初の図4と比較すると,ク ラックやピンホール,空隙などがほとんど見当たらず,良好で緻密な電解質が形成されている ことが分かった.厳格な工程管理によって,緻密性の高い電解質層の再現性が確保され,図5 に示す対策の有用性を確認した.





図6 電解質の SEM 撮影画像

2.1.3 カソード電極の均質なコーティング

カソード電極は、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形されるが、 研究開始当初はその表面に図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 てもカソード電極が剥離することが確認されていた.これは、カソードスラリー調合時に、LSCF、 PVB、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、 粉末の粉砕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38kHz・30分間の超音波の照射を新たに実施することとした.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.カソードスラリーの調合工程を図8に示す.カソードスラリーは、同じ くセラミックス材料と有機溶媒で構成されている電解質スラリー調合のノウハウが応用できる ため、本来、その調合にはボールミルによる長時間の粉砕混合が望ましい.しかし、ボールミ ルによる工程は時間を要するだけでなく、一度に大容量を調合する必要があるため、本研究で は超音波洗浄機を用いる本手法を選定するに至った.



図7カソード電極の表面 SEM 画像



図8カソードスラリーの調合工程

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 9 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,表面が平滑となっている.以後,超音波照射による粉末の微細化,溶解を標準工程として 組み込むこととした.





図9 超音波照射後のカソードスラリーを用いて作製した SOFC

2.2 水素による発電試験

図 10 に発電試験装置の概略図を示す. 2.1 項で前述した作製法に様々な改善を施した SOFC を用いて, 熱機関からの排熱の取込みを想定した 460~550 ℃における作動温度で発電試験を実施した. ノンフレームトーチ(坂口電熱, NSD-1-803) により予熱された空気 30 L/min を反応容器内で円筒セルの外表面に, 窒素 50 mL/min を加熱円筒セル内部にそれぞれ供給して昇温した. SOFC は熱衝撃に弱い脆性材料であるが,実験施設の時間的制約から昇温速度は最大で200 ℃/hour と設定した. カソード電極近傍の温度が 460 ℃付近で定常に達してから,燃料ガスを水素 50 mL/min, 窒素 50 mL/min の混合ガスに切り替え, As-510-ECA (エヌエフ回路設計ブロック) にて発電データを取得した. インピーダンス測定は, アノードーカソード極間を対象として二電極方式で接続し, FRA5022 (エヌエフ回路設計ブロック) にて周波数の応答特性(EIS)を取得した.



図10発電試験装置の概略図

電流密度に対する電圧(i-V)および出力密度の関係を図 11 に,また交流インピーダンス法(FRA)により得られた SOFC のインピーダンス特性を図 12 にそれぞれ示す.



最大出力密度は 470 °C, 500 °C, 550 °Cにおいて, それぞれ 131, 194, 238 mW/cm²を示し た. 鈴木ら⁽²⁾は 450 °C, 500 °C, 550 °C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 °Cにおける電力密度は及ばないが, 470 °C, 500 °Cにおいては同 程度の出力密度を得ることができた. 図 12 より, 460 °C, 500 °Cにおけるオーミック抵抗は、 それぞれ約 0.85, 0.35 $\Omega \cdot cm^2$ であった. 面積比のオーミック抵抗は電流値に依存しないこ とから⁽³⁾, この値を 470 °C, 500 °Cにおけるセル抵抗と見なして, 発電性能向上への SOFC 設計指針を得るべく次の通り過電圧を分離した. まず, 抵抗過電圧 η_r は, 式(2)で表される.

$$\eta_r = R_{ac} \times i$$

ここで、 R_{ac} はセル抵抗,*i*は電流密度である.続いて、電解質 GDC を構成するセリアは、イオン伝導体であると同時に高温・還元雰囲気下で電子伝導性を発現し、リーク電流の影響で開回路電圧が低下することが報告されているため⁽⁴⁾、リーク電流に起因するリーク過電圧 η_i を考慮した.リーク電流は電圧が高いほど多くなり、電圧が 0 V の時にはリーク電流も 0 A となる. η_i を式(3)で表す.

(2)

$$\eta_l = \eta_l^0 \left(1 - \frac{i}{i_{\text{max}}} \right)$$
(3)
$$\eta_l^0 = E - V_{ocv}$$
(4)

ここで, η⁰は最大リーク過電圧,*i*_{max}は最大電流密度, E は起電力, *V*_{ocv}は開回路電圧である. 式(2), (3)で示した値を実測したセル電圧から差し引いた値, すなわちセル抵抗およびリーク 電流がないとしたときの IR およびリークフリー電圧を縦軸に, 対数で表示した電流密度を横 軸にして図 13 に示す.



図 13 IR およびリークフリーのセル電圧特性

IR およびリークフリーのセル電圧は, 濃度過電圧が無視できる低電流密度領域では活性化過電 圧の影響により直線的に低下していく.この直線の傾きはターフェル勾配 *b* を表すことから, 活性化分極*n*_aは式(5)で表される.

$$\eta_a = -b \log\left(\frac{i}{i_b}\right) \tag{5}$$

ここで、ibは開放電圧における電流密度である.最後に、濃度過電圧 na は式(6) で表される.

 $\eta_d = V_o - V - \eta_r - \eta_l - \eta_a \tag{6}$

ここで、*V*。はIR およびリークフリーの開放電圧、*V*は試験時に測定されたセル電圧である. 以上の式(2)-(6)から過電圧を分離した結果を図 14 に示す.



図 14 より,電圧降下の支配的な要因が,抵抗過電圧,リーク過電圧,および濃度過電圧であ ることが分かった.抵抗過電圧は温度上昇により大幅に減少しているが、これは電解質 GDC のイオン伝導率の増大によるものであり、抵抗過電圧は電解質層のオーミック抵抗が支配的で あると言える.したがって,抵抗過電圧を減少するためには,現在15μm程度の電解質層をさ らに薄膜化する必要があり、製作工程における対策としては電解質スラリーの GDC 濃度を低 下させること、ディップコーディングの速度を低下させることが挙げられる.またリーク過電 圧が温度上昇とともに大きくなっているが、これは電解質層の GDC の電子伝導性が温度とと もに増大することに起因している.リーク過電圧の低減には、電解質層を厚くすることが効果 的であるが、抵抗過電圧の増加とトレードオフの関係にあり、全体としては最大電流密度の低 下を来すと推定される、濃度過電圧に関しては、温度感度が非常に小さいことがわかった、本 実験における燃料利用率は非常に小さく,1 A/cm²発電時において約 3.9 %であることを考慮 すると、濃度過電圧を減少させるには、ガス拡散抵抗の影響因子である両電極の細孔構造を最 適化することが必要である.発電試験に用いた SOFC は,図5 に示した対策により電解質が緻 密かつ均質に形成されていることが再現性良く確認されているが,その一方で焼結温度の増加 に起因するアノード電極の細孔径・気孔率の低下が生じているため、濃度過電圧の減少は特に アノード電極における細孔構造の最適化が必須である.水銀圧入法によるアノードチューブの 細孔分布の測定結果を図 15 に示す.細孔分布は 17.5 nm 付近に大きなピークがあり,気孔率 は5.2%と非常に小さい値であることが分かった.細孔構造の最適化のための対策として、今 後は造孔剤量をパラメータとした SOFC を作製することで, 必要強度を保ちつつトレードオフ となるガス拡散抵抗,電子伝導性のバランスを目指し,気孔率を増加していく予定である.



3. SOFC の性能予測

3.1 性能予測方法

3.1.1 SOFC 数値計算モデル

長さ10mm,直径0.8mmのアノード電極支持の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、ここではZhuらの文献⁽⁵⁾を参考に、円筒セルを電極、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1 次元の分布を持つ擬似2次元の非等温モデルを構築した.本モデルを基に、図16に示すフロー に従ってシミュレーションコードを作成し、SOFCの性能を数値計算により求めた.まず、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* を収束計算した.続いて,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,これが収束するまで繰り返し計算を実施した.な お,本数値計算における SOFC の運転条件を表1に示す.



図 16 シミュレーションフロー図

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	°C	550
(Recuperated heat source)	EPOx		600

3.1.2 エネルギー保存式

EPOx は透過した酸化物イオンと燃料がアノード電極-電解質の三相界面で生じ、その際に熱を取り込んで電気に変換する.取り込む熱は、アノード電極から奪うことになるため、アノード電極局所の温度が低下する.そこへ、アノード電極の円筒軸方向のみならず、電解質層およびカソード電極内を伝導して高温の排気ガスの持つ熱が流入する熱移動現象が生じる.熱取込量を定量化するには、温度分布の解明が不可欠となり、エネルギー保存式は重要である.その中でも特に、EPOx の生じるアノード電極は重要であり、熱取込量*H_{re}を考慮すれば、*式(7),(8)で表される.

$$div(q_{mea})+S_{h}+H_{re}=0$$
(7)

$$H_{re}=\frac{iE_{rev}-\Delta H}{A_{a}dz}$$
(8)

$$q_{mea}: 熱流入量 S_{h}: 生成項$$

$$H_{re}: 熱取込量 A_{a}: 燃料極断面積$$

生成項 S_hには、局所の電気化学反応の T_ΔS と過電圧による損失熱を考慮し、アノード電極においては電流が円筒軸方向に流れることによるジュール熱も加えた.燃料ガスのエネルギー保存式は式(9)で表し、流れ方向は、熱拡散および対流と濃度差起因の熱移動、さらに燃料極との 界面にて熱伝達q^Tと物質移動に伴う熱移動q^rをそれぞれ考慮した.

$$\frac{d}{dz}\left(-\lambda_f \frac{dT}{dz} + \sum_{k=1}^{K_g} \left(\rho \frac{Y_k W_k}{\overline{W}} u + j_k\right) h_k\right) = -\frac{P_f}{A_a} (q^T + q^r)$$
(9)

λ_f : 燃料ガス熱伝導率

Y_k : 各化学種の質量分率

Kg : 全化学種総数

 P_f : SOFC 内径周長

j_k:各化学種の流れ方向へのモル流束

 h_k :各化学種のエンタルピ

3.2 SOFC 性能予測結果

3.2.1 水素による発電性能の計算結果

本数値計算法の妥当性を検証するため、鈴木らの水素による発電試験⁽²⁾と同条件で計算した. 両結果の比較を図 17 に示す.最大電流密度と最大出力の計算結果はそれぞれ 2.7 A/cm², 0.58 W/cm² となり、実験結果の 2.2 A/cm², 0.35 W/cm² よりも大きな値を示した.これは、実験で は燃料極の両端より集電しており、オーミック抵抗による損失が含まれているが、本計算では 同損失を考慮していないためであると考えられる.また、実験の開回路電圧は 0.83 V であり、 1.1 V の理論値よりも小さく、燃料のクロスリークによる損失があったと推察される.そこで、 燃料極の抵抗過電圧と燃料のクロスリークによる損失を考慮にいれて補正した結果も図 17 に示 す.補正結果は実験結果と十分な一致を見たことから本シミュレーションコードの妥当性を確 認した.



図 17 水素による数値計算結果と実験結果との比較

3.2.2 EPOx による発電性能の計算結果

燃料ガスを純メタンとして、EPOx の電流密度に対する電圧と出力密度との関係を図 18 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と電圧は,それぞれ 0.65 A/cm², 0.55 V であり,この運転条件における温度と電流密度の分布を図 19 に示す.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ほんの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 %、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。



4. MGT+EPOx 発電システム性能予測

4.1 性能予測方法

MGTと組み合わせた発電システムを図20に示す. 排熱を取り込む EPOx 用の SOFC(以下, POSOFC) は、図 21(a)のようにタービンの出口直後に設置され、その他の構成は既存の MGT システムと同じで ある. POSOFC のスタックは図 21(b)で示したように 1 cm³ あたり 25 本とした. また、システム性能計 算には市販のプロセスシミュレーションソフト ASPEN HYSYS(V7.0)を用いた. ここでは、SOFC の EPOx による発電性能を予測するため、第 3 章のモデルを簡略化して等温 1 次元として各過電圧の寄与 分をシミュレーションによりそれぞれ求めた⁽⁶⁾. 濃度過電圧(η_a) には極内部の物質輸送フラックスと して分子拡散とクヌーセン拡散を、多孔質体中のガス流れとしてダルシー則を並行して考慮した DGM(Dusty Gas Model)を用い、電極 - 電解質面濃度から求めた. 分子拡散には Stefan-Maxwell 式を用い た. 抵抗過電圧(η_a) を、最大電流密度と開回路電圧の文献値⁽²⁾からリーク過電圧(η_a)をそれぞれ推定し、 次式によりセル電圧を求めた.

 $E_{cell} = E - \eta_d - \eta_r - \eta_a - \eta_l \qquad (10)$



図 20 MGT+EPOx 発電システム



4.2 MGT+EPOx 発電システム性能予測結果

POSOFC の性能予測結果を図 22 に、システムの性能予測結果を図 23 にそれぞれ示す. ここで提案 するシステムは、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、POSOFC 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 POSOFC 一本あたりの流量を絞る必要があり、POSOFC スタックの体積は必然的に大きくなるが、改 質率が 80.1 %の時でも POSOFC 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 であると分かった. また、その際の POSOFC 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. 最終的なシステム効率は約 8.5 ポイントの向上と算出された.



5. まとめ

本研究によって、これまで定量的な議論の少なかった EPOx によるエクセルギー増進効果を、実セル のデータを元に定量的に明らかにした.また、マイクロチューブ型の単セルで EPOx を具現化し、600℃ の排熱源として MGT と組み合わせた高効率な発電システムへの応用例を示した.なお、本研究は、 2009 年度 JFE21 世紀財団の技術助成によって実施した.関係各位に謝意を表す.また、平成 23 年度 より科学研究費 基盤 C 23560244 へ一部引き継いて研究を進めた.

6. 参考文献

- (1) Kunio Yoshida, Exergy Engineering : Theory and Practice (in Japanese), Kyouritsu-Shuppann Co., Ltd, 183-194, 1999
- (2) Toshio Suzuki, et.al., Journal of Power Sources 160 (2006) 73-77
- (3) 渡邉直樹ら,円筒型マイクロ固体酸化物型燃料電池の集電特性の研究,日本機械学会2010,76-768
- (4) 電力中央研究所, セリア電解質を用いたカソード支持形 SOFC の試作と評価, http://criepi.denken.or.jp/jp/kenkikaku/report/leaflet/Q07009.pdf, 2012/1/11
- (5) Huayang Zhu, Robert J. Kee, Journal of Power Sources 169 (2007) 315-326
- (6) Huayang Zhu, Robert J. Kee, Journal of Power Sources 117 (2003) 61-74