

固体酸化物燃料電池の性能に関する研究

機関動力部 熊倉孝尚、波江貞弘、汐崎浩毅
川越陽一、中島康晴
材料加工部 千田哲也
元船舶技術研究所 野村雅宣

Experimental Investigation on Performance of Solid Oxide Fuel Cell

by

Takanao KUMAKURA, Sadahiro NAMIE, Koki SHIOZAKI,
Youichi KAWAGOE, Yasuharu NAKAJIMA, Tetsuya SENDA,
and Masanobu NOMURA

Abstract

Fuel cells have worldwide impact as a new means of highly efficient and clean power generation, and they also have the possibility of application to the vehicles for transport. We have researched on some technical problems of the solid oxide fuel cell (SOFC) applied to power system for marine use in the future.

The purpose of this study is; (1) to establish a new manufacturing method of the cell element for improving cell performances, to verify availability of the new cell and to investigate adaptability of natural gas as fuel for the SOFC system, (2) to make clear the influence of airborne-salt on the cell performance, and (3) to propose separation of CO₂ gas from fossil fuel with a combined SOFC and turbine system.

In the experiment (1) test cells were prepared using electrolyte membrane with various size of roughness on the surface. Effect of the interfacial structures between electrolyte membrane and electrode layers on the electric performances was investigated. The electric performances of the test cell were improved by the new manufacturing method. The facts mainly caused by 3-dimensional extension of real contact area and electrochemical reaction sites between electrolyte and electrodes. It was also certified that the steady power generation with methane could be obtained.

The experiment (2) was carried out with a small planar type SOFC in which the working air was accompanied with salted mist. As a result, a cell performance was not inferior to that in the case without salt, and rather showed some increasing tendency than that. It was also found that the inlet airborne-salt penetrated into the air-electrode but not into the electrolyte. In order to find out the cause for the improvement in the cell performance, the behavior of the salt into the air-electrode was investigated and discussed.

The results (3) from a model calculation of the combined system indicate that the total thermal efficiency of the system is higher than 60% (LHV), CO₂ concentration in the exhaust gas from the present system is 1/10 or less of that from existing heat engines. In addition, CO₂ concentration supply to a CO₂ separation in the system is 10 times as high, which means the present CO₂ separator can be minimized in volume to about 1/10 of the volume of separators applied to existing systems. Further, the excess power required for recovering liquid CO₂ is about 4.6 ~ 6.5% of the thermal input to the system, which means the total thermal efficiency is 64.5%.

原稿受付 平成10年8月28日

審査済 平成11年1月13日

目次

1. はじめに
2. SOFCセルの新製法とその基本性能
 - 2.1 第2章のまえがき
 - 2.2 新しいセルの製法
 - 2.2.1 電解質板の表面加工
 - 2.2.2 電極の焼成
 - 2.2.3 供試セル
 - 2.3 電解質表面の粗面化の効果－水素を燃料に用いた場合－
 - 2.3.1 実験装置
 - 2.3.2 実験・測定方法
 - 2.3.3 結果と考察
 - 2.4 負荷変動追従性と長時間性能
 - 2.5 天然ガスを燃料とした場合の改質反応ならびに発電特性
 - 2.5.1 測定方法
 - 2.5.2 結果と考察
 - 2.6 第2章のまとめ
3. SOFC性能に及ぼす海上大気塩分の影響
 - 3.1 第3章のまえがき
 - 3.2 海上大気中の塩分濃度
 - 3.3 実験方法および実験装置
 - 3.4 実験結果
 - 3.4.1 塩分影響の測定結果
 - 3.4.2 塩分濃度の影響
 - 3.4.3 セル電圧の塩分に対する過渡応答
 - 3.4.4 セル断面検査
 - 3.5 考察
 - 3.5.1 NaClが電圧増加を起こす要因
 - 3.5.2 空気極内のNaClの挙動
 - 3.6 第3章のまとめ
4. SOFCスタック試験
 - 4.1 第4章のまえがき
 - 4.2 実験装置
 - 4.2.1 供試セル
 - 4.2.2 スタック実験装置の構造
 - 4.3 実験
 - 4.4 結果と考察
 - 4.4.1 発電性能
 - 4.4.2 スタック内温度分布等
 - 4.5 第4章のまとめ
5. SOFC複合サイクルによる高効率発電と二酸化炭素分離・回収性能
 - 5.1 第5章のまえがき
 - 5.2 SOFC複合サイクルシステムの提案
 - 5.2.1 サイクルの概要
 - 5.2.2 燃料の化学反応と各部の作動ガス組成
 - 5.3 SOFC複合サイクルの性能解析
 - 5.3.1 SOFC単独の発電効率

- 5.3.2 解析モデルの前提条件
- 5.4 複合サイクルシステムの特徴
 - 5.4.1 システムとしての発電性能と熱効率
 - 5.4.2 CO₂分離・濃縮効果－在来熱機関との比較－
- 5.5 二酸化炭素回収率と回収所要動力
 - 5.5.1 CO₂回収率
 - 5.5.2 CO₂回収所要動力
- 5.6 第5章のまとめ
6. あとがき
- 謝辞
- 参考文献

1. はじめに

最近の地球環境保全に対する世界的な関心の高まりにつれ、船舶海洋動力源に対してもNO_x、SO_xなど大気汚染物質の国際的な規制が具体化されつつある。また、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素の排出抑制のためにも動力装置におけるエネルギー変換効率向上の重要性が指摘されている。

燃料電池は燃料の持つ化学エネルギーを、熱エネルギーの形態を介さずに、直接電気エネルギーに変換する装置である。エネルギー変換効率を高くできるとともに大気汚染物質の排出や騒音・振動を伴わないため環境調和性の高い次世代発電装置として有望視され、将来の発電装置として各国で研究開発が進められている^{1),2)}。また、船舶の動力源または電源としてもその可能性を持つものとして期待されている³⁾。エネルギー変換の役割を担う中心部分をセルと称し、燃料側、空気側の各電極と電解質によって構成される。この電解質材料の種類によって、燃料電池は大きく、表1-1に示す5つの形式に分類される。著者らは、このうち作動温度が最も高い固体酸化物電解質型の燃料電池（以下SOFCと略称）について、船用機関や海洋動力源として適用する際の問題点の抽出及び対策の検討を目的に実験的研究を行ってきた。

SOFCは他の形式の燃料電池と比較して作動温度が高いため、電池反応を促進させるための触媒が不要となり、ランニングコストを低く押さえることができる。また、LNG、メタノール、石油などを改質反応を介して燃料として用いることができる点や、出力密度が高いので小型化できるなどの点で、船舶等の動力源として適していると思われる。さらに、高温の排気ガスを再利用し他の熱機関との複合化・コジェネレーション化により全体としての効率を上げることができるなどの点で有利である。

一方、高温による電解質、電極等の膨張率の差による剥離や振動などによる破損等強度上の問題点が予想され、材料の選択に難しさがある。通常SOFCは、セ

表1-1 各種燃料電池の構成と特徴

	アルカリ電解質型 (AFC)	固体高分子電解質型 (PEFC)	リン酸型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体電解質型 (SOFC)
電解質 (イオン伝導体)	水酸化カリウム (KOH)	陽イオン交換膜 (Nafion等)	濃厚リン酸水溶液 (H ₃ PO ₄)	炭酸リチウム(LiCO ₃) 炭酸カリウム(K ₂ CO ₃)	安定化ジルコニア (ZrO ₂ +Y ₂ O ₃)
イオン導電種	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
作動温度	50~150℃	80~120℃	190~220℃	600~700℃	~1000℃
燃料	純水素	水素 (CO含有不可)	水素 (CO含有不可)	水素・一酸化炭素	水素・一酸化炭素
酸化剤	酸素・空気(CO ₂ 不可)	酸素・空気	空気	空気	空気
アノード反応	H ₂ +2OH ⁻ →2H ₂ O+2e	H ₂ →2H ⁺ +2e	H ₂ →2H ⁺ +2e	H ₂ +CO ₃ ²⁻ →H ₂ O+CO ₂ +2e	H ₂ +O ²⁻ →H ₂ O+2e CO+O ²⁻ →CO ₂ +2e
カソード反応	1/2O ₂ +H ₂ O+2e→2OH ⁻	1/2O ₂ +2H ⁺ +2e→2H ₂ O	1/2O ₂ +2H ⁺ +2e→2H ₂ O	1/2O ₂ +CO ₂ +2e→CO ₃ ²⁻	O ₂ +4e→2O ²⁻
燃料の原種	電解工業の副生水素水の分解	天然ガス, ナフサまでの軽質油, メタノール	天然ガス, ナフサまでの軽質油, メタノール	天然ガス, 石油, 石炭ガス, メタノール	天然ガス, 石油, 石炭ガス, メタノール
システム発電効率	~60%	~50%	40~45%	45~60%	50%以上

(電解質の種類により分類)

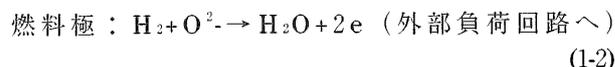
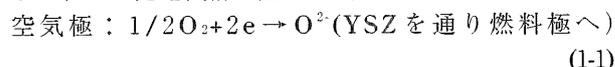
ルの電解質としてYSZ (イットリア安定化ジルコニア) とよばれるセラミック質の薄膜酸素イオン伝導体を用いる。YSZのイオン導電率は高温ほど高く、実用上の作動温度として1,000℃が選ばれており、5つの形式の中では最も高い。1,000℃という高温のために電池の耐久性、性能の安定性等の点から、電極等の構成部材にはセラミックス系及び特殊耐熱合金が使われている。

また、単セルで発生する電気出力は小さく、実用規模の出力を取り出すにはセル面を大型にし、かつ積層(スタック化)する必要があり、開発上の大きなテーマの一つに発電損失が小さく長期にわたり安定な出力が得られる積層化技術がある。

本論文では、船舶・海洋動力を主対象とする燃料電池の課題として、高出力密度型セルの新製法、負荷変動特性を含む諸性能、天然ガス燃料の適用性、海上塩分の影響、電池スタック構築ならびに新複合サイクルシステムを取り上げ、これらについて総合的に報告

するものである。

なお、燃料電池反応の基本となる水素を燃料とした場合の電気化学反応はSFOCの場合次式で表示される。また、セル発電機構は図1-1に示すとおりである。



2. SOFCセルの新製法とその基本性能

2.1 第2章のまえがき

SOFCは、通常単セルを数十枚積み重ねたスタックで構成され、発電に用いられるが、船用としてはその装置のコンパクト性や信頼性が必要条件となる。本章では、その基本となる単セルの発電性能及び負荷変動追従性能の向上を目的として、電解質表面を加工した後に電極を焼成してセルを製作する方法を新たに提案するものである^{4)~7)}。この方法を用いることで、電解質と電極との界面が3次元的に接合され、実質的な接触面積が増加し、その結果として電池反応の促進が期待される。

この点を実証するため、実験では電解質表面粗度の異なる電解質膜を用いて複数のセルを製作した。水素を燃料として供給し、その基本性能を測定、比較することで、電解質表面の粗面化が、(1)セルの基本的な発電特性、(2)セルの内部抵抗、(3)負荷変動追従性と長時間の性能等に与える影響について考察した。発電特性については作動温度を変化させた場合についても実験を行い、電池の耐久性向上を目的としたセルの作動温度低減の可能性を検討した。

また、水素燃料の場合と同様のセルを用いて、(4)天然ガスを燃料とした場合の改質反応、ならびに発電特

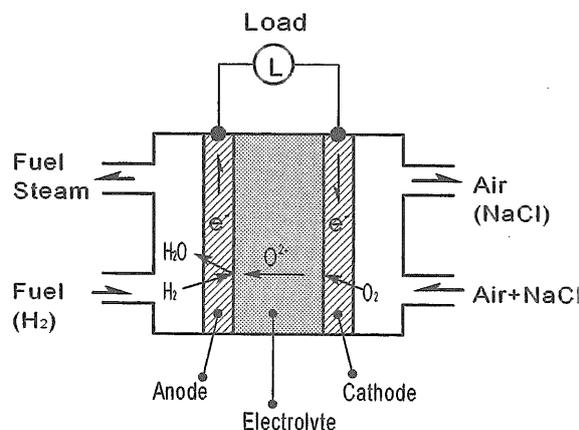


図1-1 セル発電機構

性についても実験を行い、その適用性を検討した。

2.2 新しいセルの製作法

2.2.1 電解質板の表面加工

電解質材料としてYSZ(Yttria Stabilized Zirconia, $ZrO_2 8mol\%Y_2O_3$)を用いた市販の電解質板を使用し、酸による化学処理によって表面加工（平滑面の部分的腐食による粗面化）を施した。図2-1a、図2-1bに処理前後の電解質表面のSEM (Scanning Electron Microscope) 写真を示すが、明らかに表面の状態が凹凸面に変化していることが見て取れる。

また、EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer)、X線回折を用いて表面加工前後での電解質表面の成分の分布と化学的变化を調べた。その結果僅かなスペクトル

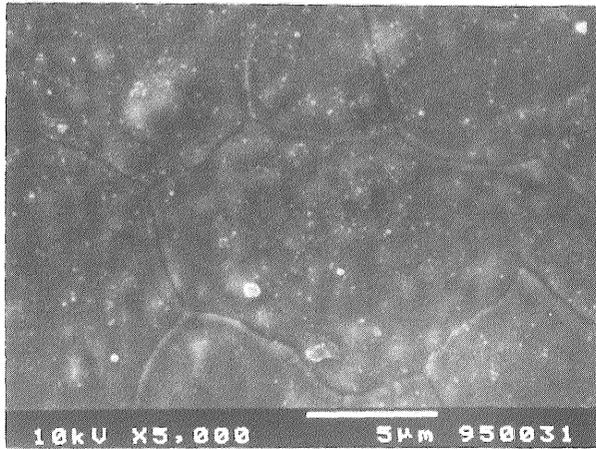
成分変化は見られたが、基本的にはセルの性能に及ぼす影響は小さいものと考えられる。

2.2.2 電極の焼成

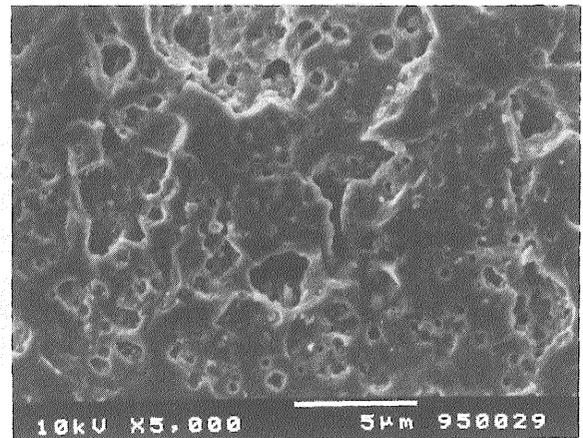
電極材料として、燃料極はNiO粉末とYSZ粉末を6:4の割合で混合したものを、空気極は $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ 粉末を用いた。各電極材は予めエタノールと重量比約1:1で混合したスラリー状とし、前節で述べた電解質表面に塗布した後、電気炉で焼成した。各電極の焼成の際は電気炉の昇温・降温速度を $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 未満に保ち、保持温度は燃料極で $1,450\text{ }^\circ\text{C}$ 、空気極で $1,150\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間はともに12時間とした。

2.2.3 供試セル

実験に用いたセルの電解質及び各電極の成分・寸



a) 処理前



b) 処理後

図2-1 SEMによる表面処理前後の電解質表面状態の比較

表2-1 電解質および電極の材料と寸法

材料	直径 (mm)	厚さ (μm)	
		未加工	加工
電解質 $ZrO_2 8mol\%Y_2O_3$	3.0	100	150
燃料極 Ni-YSZ サーマット	6	50	50
空気極 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$	6	50	50

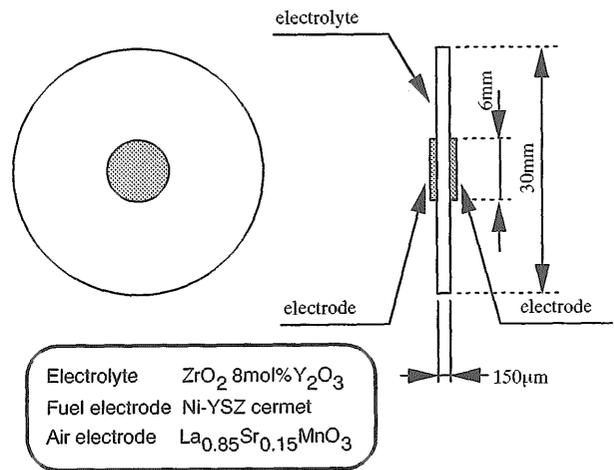


図2-2 供試セルの形状

法・形状を表2-1と図2-2に、各セル電解質表面の粗度(単純平均粗さRa [μm])を表2-2に示す。電解質の厚みは150 μm 、直径は30mmで、その両面中心部分に厚さ50 μm 、直径6mmとなるように各電極を上述の手順で接合しセルを製作している。なお、表2-1及び2-1には比較のために用いた表面未加工の電解質も示しており、厚みは100 μm である。

2.3 電解質表面の粗面化の効果—水素を燃料に用いた場合—

2.3.1 実験装置

図2-3に実験装置及び供試セルの装着状況を示す。セルの両電極に集電用の白金網を被せ、その白金網に2対(4端子)の白金線を溶着させてリード線として取り出した。この内の2本1組(燃料極、空気極各1本)を電圧測定用リード線、残りの2本1組を電流取り出し用として使用した。さらに、白金網を被せた電極面が露出するように2枚の石英リングにセル本体を挟んだ形でセル支持管に装着した。

図中に示すように、燃料は上方からセル燃料極表面に供給された後、二重管環状部を上方へ戻り排出口から排出される。一方空気は下方から空気極表面に供給された後、周辺方向に排出される。なお、空気極側の電極表面から若干離れた位置に1対のR型熱電対(直径0.3mm)を配置しセル温度を計測した。このように組み立てたセル支持管、リード線、熱電対等一式を電気炉内に設置した。

2.3.2 実験・測定方法

実験は、電気炉出力を制御し、セル発電部の温度を

一定に保ち実施した。燃料としては流量200cc/minの水素と200cc/minの窒素の混合気を各ポンプから流量計を経て供給し、反応後のガスはダイヤフラムポンプで室外に放出した。酸化剤としての空気は、無給油式ベビコンで大気を加圧し、流量500cc/minで供給した。

測定は発電性能、セル内部抵抗、負荷変動特性について行い、それぞれ次の要領で実施した。

(1) 発電性能の計測：供試セルからの電圧、電流用リード線計4本をポテンショ・ガルバナスタット(PGS)に接続して実施した。主として定電流方式(電流を一定に保ちつつ、電圧の変化を観察する方式)によって、各電流密度Iにおけるセル電圧Vの値を測定し、得られたV、I値から電気出力密度Wを計算で求めて、V-I、W-I特性を求めた。

実験では、表2-2に示した表面粗さの異なる5枚の供試セル(内1枚は未加工セル)のそれぞれについて、1,000℃の作動温度での発電性能を求めた。また、今回製作したセルの最適な作動温度を検討するため、一枚の供試セルについて作動温度を変化させた場合の発電特性も調べた。一般にセルの内部抵抗は作動温度の低下とともに増大することが知られている。また、発電装置構成部材の耐熱性から、作動温度の上限は1,000℃程度と考えられる。今回は800℃、900℃、1,000℃と3つの温度について発電特性を測定し比較検討した。

(2) セル内部抵抗の計測：セルの内部インピーダンスは、周波数分析器(FRA)からの微小交流電圧(10mVrms)を上記のPGSに一旦入力し、PGSの直流電圧に重畳させる形で供試セルに加えて測定した。得られる電圧/電流(インピーダンス)の値を複素座標上

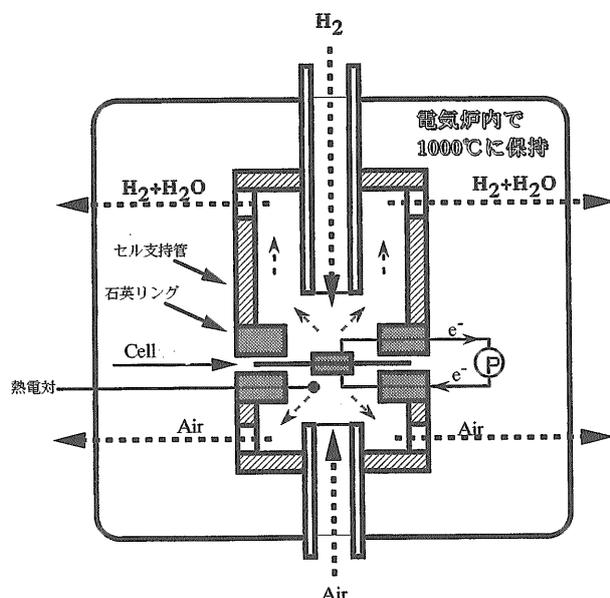


図2-3 実験装置およびセル装着状況

表2-2 使用したセル電解質の表面粗度

セル番号	表面粗さ (Ra; μm)
# 1	1.38
# 2	0.45
# 3	0.57
# 4	0.25
# 5	0.12 (未加工)

に表示して供試セル間の相違を調べた。

(3) 負荷変動追従性：一定の電圧、電流値に安定している状態から、電流値（あるいは電圧値）をステップ状に変化させた時の電圧値（電流値）の挙動を測定し、その過渡応答曲線からセルの負荷変動に対する追従性を調べた。なお、セルの内部抵抗の測定ならびに負荷変動特性の測定は作動温度を1,000℃付近に保持して実施した。

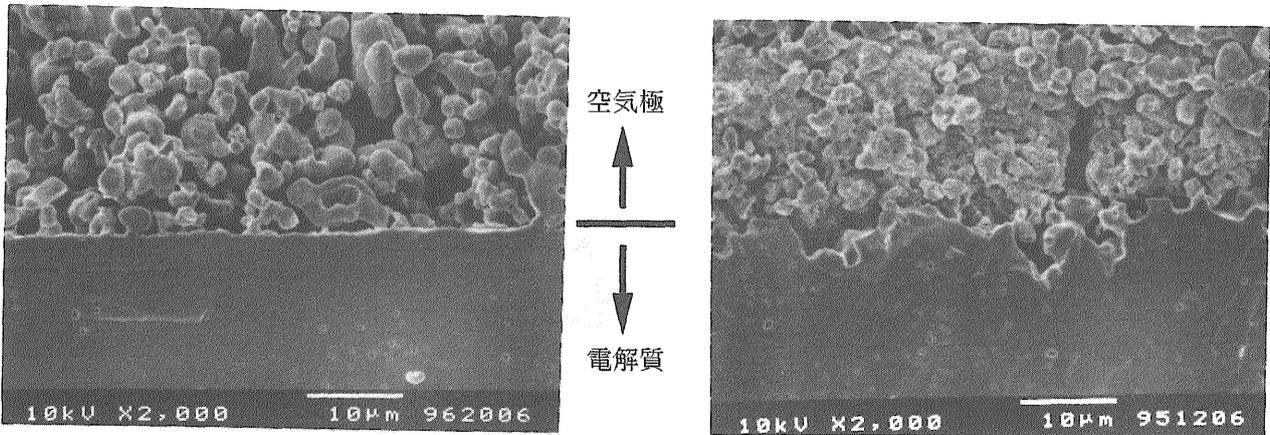
2.3.3 結果と考察

(1) セル断面構造 図2-4aに比較的粗度の小さいセル(#4：Ra=0.25)、図2-4bに比較的粗度の大きいセル(#1：Ra=1.38)の発電部断面SEM写真を示す。#4のセルのSEM写真では電解質と空気電極との境界が直線的であるのに対し、#1のセルでは境界が複雑に入り組んでいることが観察される。この事実はEPMAによる材料成分の分布測定でも確認されている。また、燃料極側もほぼ同様な傾向が観察されている。前節で述べた

表面加工を行うことにより、界面が3次元的に接合され、実際の接触面積が見かけ以上に大きくなっているものと推測される。これら電解質表面の粗面化がSOFCセルの発電特性に与える影響について以下に述べる。

(2) 発電性能について 図2-5に各セルのV-I,W-I特性を示す。未加工セル#5は、他のセルに比べ、電解質の厚みが薄く、その分内部インピーダンスが小さいので本来電圧値が高めに測定されるはずである。しかしながら、大部分の電流密度域で加工セルのほうが未加工のセルよりかなり高い電圧値が測定され、その結果最大出力密度も1w/cm²以上と高い値が得られている。また、発電可能電流密度も3.0A/cm²程度以上まで広がっていることがわかる。

電解質表面粗さに対して求めた電圧値、出力密度値の変化を図2-6、図2-7に示す。両図中のパラメータは電流密度である。電圧値への影響については、粗度が大きくなるにつれ同一電流密度での電圧値は最初大幅



a) 粗度の小さいセル【#4】

b) 粗度の大きいセル【#1】

図2-4 SEMによる発電部断面の比較

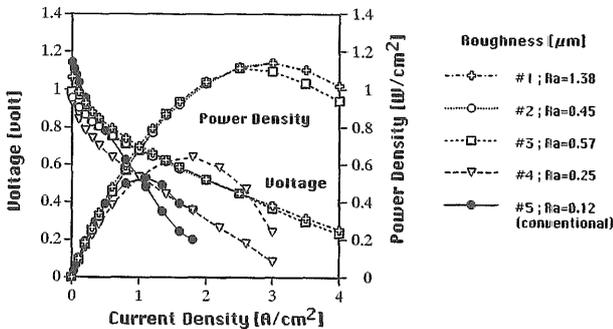


図2-5 各セルの発電特性

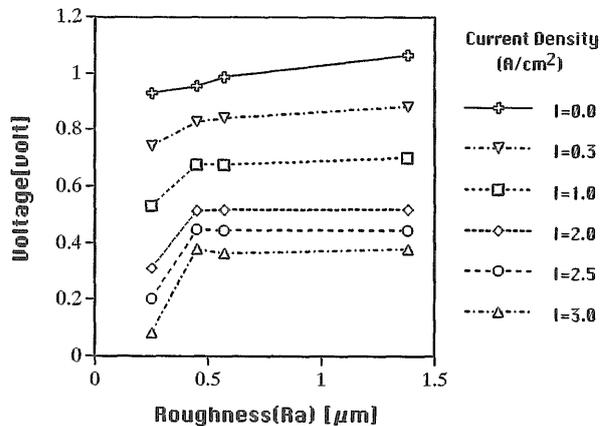


図2-6 電解質表面粗度に対する発性電圧の変化

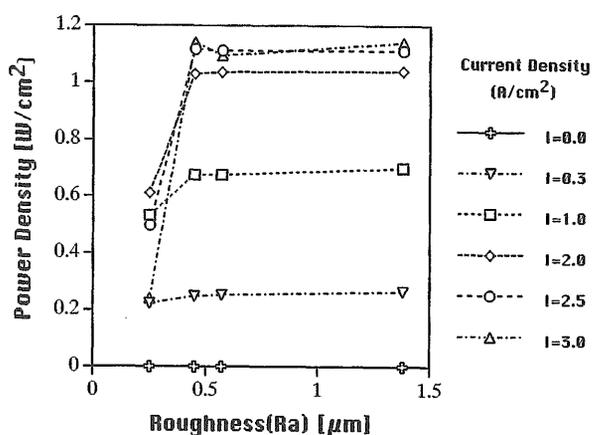


図2-7 電解質表面粗度に対する発生出力密度の変化

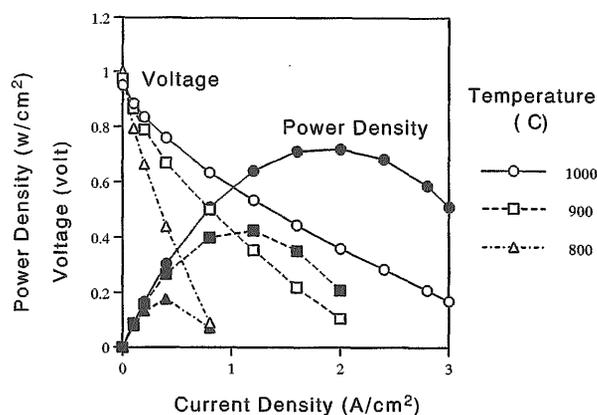


図2-8 各作動温度におけるセルの発電特性

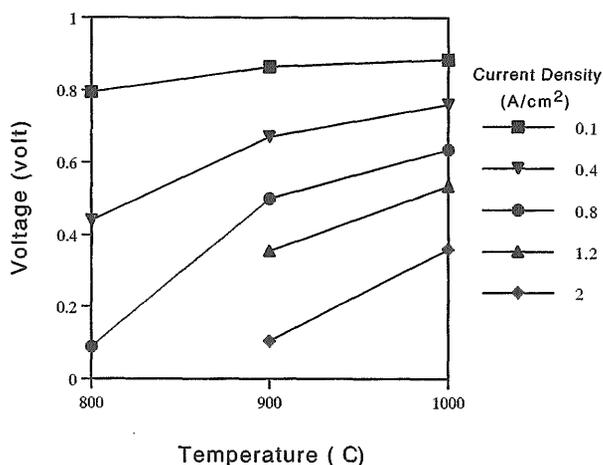


図2-9 作動温度に対する発生電圧

に増加するが、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度以上の粗面加工に対しては、一定の値に漸近していく傾向が見られる。上記電圧値の増加の傾向は、電流密度の大きい領域で特に顕著であり、粗面加工の効果は、高電流密度域でのセル発電性能の向上に大きく寄与することが特徴的である。出力密度への影響もほぼ同様な傾向を示した。ただ、図2-5中において、W-I曲線が中央で高くその前後で低い曲線であるため、図2-7では粗度の小さい範囲で折れ線グラフが交錯している。

結論として電解質表面の粗面加工は明らかにセルの発電性能を向上させるが、ある程度以上の粗度ではその効果はほぼ一定となる。従って、実際にはセルの機械的強度等を考慮し、適当な粗さを選択すべきであろう。

次に、 800°C 、 900°C 、 $1,000^\circ\text{C}$ の各作動温度における発電特性を図2-8に示す。容易に予想できるように、温度が下がるにつれ、発生する電圧は下がる傾向が見られた。また、同一の電流密度での、各温度に対する発生電圧の変化を示す図2-9の結果によると、 $900\text{--}1,000^\circ\text{C}$ 間での発生電圧の勾配が比較的緩やかなのに対し、 $800\text{--}900^\circ\text{C}$ 間の勾配が大きいことが分かる。

(3) インピーダンス測定 #1、#4の2つのセルについてのインピーダンス測定結果を図2-10a)、図2-10b)に示す。これは電極と電解質全体を交流で分極した際の複素インピーダンスを示したもので、一般に実数部はオーム抵抗に相当し、虚数部はリアクタンスと呼ばれるセル各部の電気容量に相当する量を表す。それぞれ実数部、虚数部共に粗度の大きい#1の加工セルのほうが小さな抵抗値の円弧を描いており、表面加工を行うことでセル内部の電気化学的抵抗が減少していることがわかる。これは図2-5の結果における、電流密度0におけるV-I曲線の傾きの傾向とも一致しており、発電性能改善の要因と考えられる。

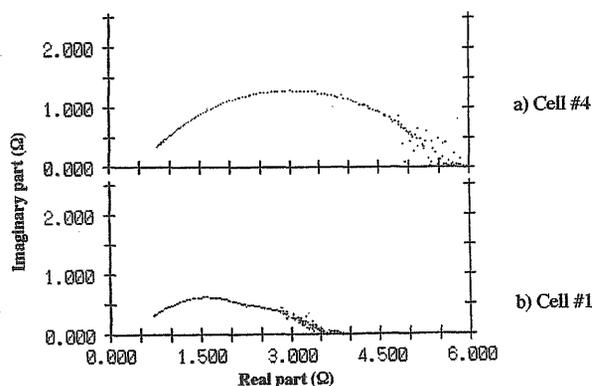


図2-10 インピーダンス測定結果の比較

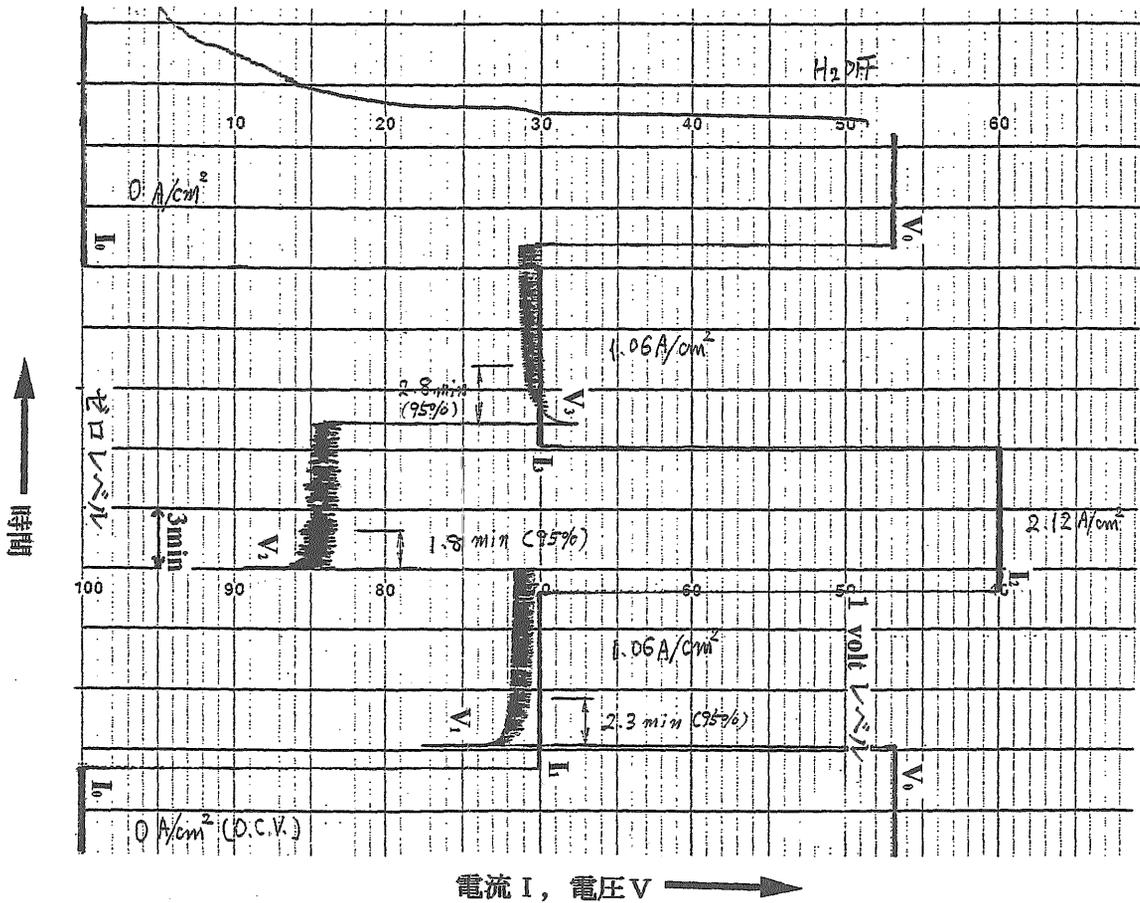


図2-11 負荷変動追従性（粗度が比較的高い場合の例）

2.4 負荷変動追従性と長時間性能

燃料電池を船用動力として用いる場合は、その使用状況から負荷変動特性が重要となる。一般に、ある電流密度 $I=I_0$ 、電圧 $V=V_0$ での安定状態から、たとえばステップ状に電流密度の値を増やすと、電圧 V の値は一旦大きく減少した後、徐々に回復しつつ次の安定値に漸近していく現象がみられる。表面加工セルの場合の結果を図2-11に例示する。変化はほぼ指数関数曲線に沿っており、電圧が安定値の95%まで回復するまでの時間は1.8~2.8min（時定数0.6~0.9min）であった。従来の未加工セルでは120min（時定数40min）といった負荷追従性が極端に遅い例も見られたが、表面加工を行ったセルについてはこれに比べかなり追従性が改善されている。

I の変化に対する V の変化に時間遅れが生じる現象については、未加工セルの例では電極内のガス拡散に起因すると考えられたが、表面加工を行い界面の状態が変化した事で追従性の程度が改善されていることから、特に電子の受渡しが行われる電極/電解質/反応ガスの三相帯の状態にも一因があると推測される。

最後に、前節の基本的な特性試験を行ったものと同様の丸形セルを用いて電流密度を $0.3A/cm^2$ 一定に保ち500時間の連続運転試験を行った。他の実験条件はこれまでと同様である。図2-12はその結果を示したものであるが、多少の変動はあるものの、本実験の範囲内では発電性能の低下はほとんどみられなかった。

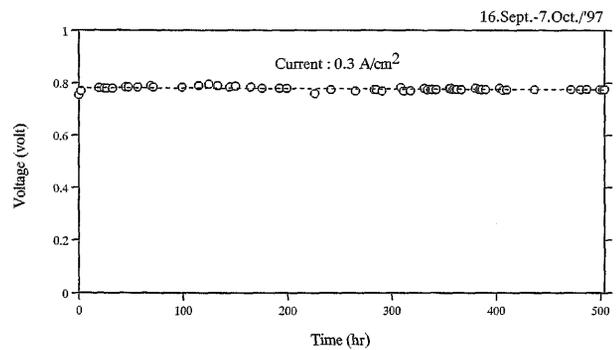


図2-12 長時間運転性能

2.5 天然ガスを燃料とした場合の改質反応ならびに発電特性

2.5.1 測定方法

天然ガス燃料の供給系統の概念図を図2-13に示す。燃料として、天然ガス(メタン)、および性能比較のため水素を用いた。ポンプを出た燃料ガスは、天然ガス、水素のどちらの場合もセルへ供給される前に、一定の温度に保持されたフラスコ内の水でバブリングによって加湿される。また、比較のため加湿装置をバイパスして測定を行えるようになっている。実験の際はこのフラスコ出口に十分に近いところで温度の計測を行い加湿度を調節した。燃料ガスはセル直前で、ニッケル触媒により改質され、発生した水素と一酸化炭素がセルに供給される。セル発電部は基本的に前節で使用した装置と同様である。また、実験に使用したセル電解質の表面粗度は十分に粗い物である。

2.5.2 結果と考察

天然ガスを燃料として得られた発電特性を図2-14に示す。開回路電圧の値は水素の場合に比べ天然ガスの方が若干高めである。一方、電流を外部に取り出す領域においては、天然ガス燃料を用いた場合に得られた電圧値は水素の場合に比べ若干低い値を示した。

一般に、メタンのニッケル触媒による改質反応の促進は燃料に含まれる水蒸気分圧に依存するので、発電性能もその影響を受けると考えられる。しかし、図中に示されるように加湿装置を使用した場合と使用しなかった場合や、加湿の温度を変化させた場合などの比較では、得られた結果に顕著な差異は見られなかった。これは、燃料極側で酸素イオンと結合して生じた水蒸気や燃料極側に残留した水蒸気が質量的に十分存在し、改質反応に再利用されているか、メタンがセル電極上で直接酸化されているためではないかと考えられる。事実、後者に関して、電極面上でのメタンの直接酸化の可能性が最近報告されており^{(8),(9)}、今後の検討課題としたい。

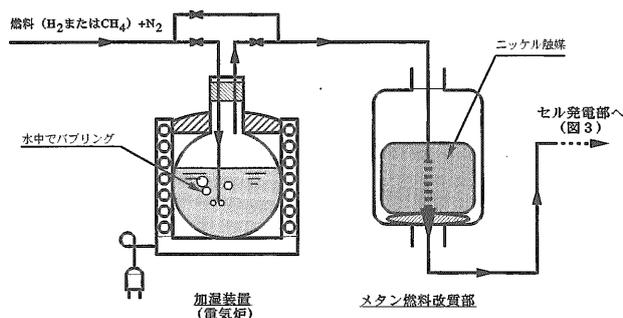


図2-13 メタン燃料実験における燃料・空気系統概念

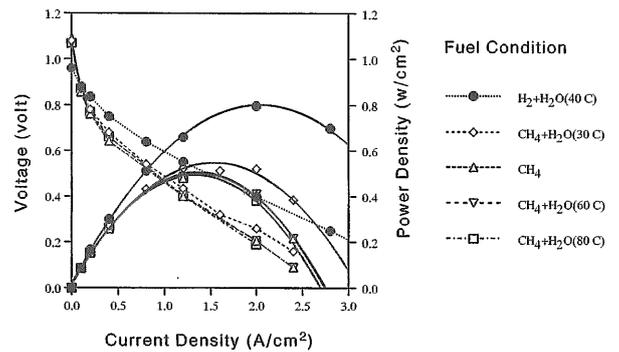


図2-14 メタンを燃料とした場合のセル発電特性

2.6 第2章のまとめ

SOFCを船用動力に採用する場合想定される課題として、単セルの発電性能と負荷変動特性の改善、天然ガス燃料に対する適用性等を実験的に検討した。得られた結果をまとめるとつぎのとおりである。

- (1) 電解質表面を粗面加工した後セルを製作する方式を新たに提案し、界面粗度が比較的小さい範囲において、粗度の増加につれ発電性能が大幅に向上されることが明らかとなった。粗度が大きくなるにつれこの効果は一定の値に漸近するため、セルの機械的強度の保持を考慮すると、今回の実験では0.5 μm程度の粗面化が最適と考えられる。一方、作動温度を変化させた測定結果から900℃でもかなり良好な発生電圧値が得られることが分かった。したがって、本セルを使用する場合作動温度の低減が可能であり、発電装置の部材の信頼性向上を図る上で有効と考えられる。
- (2) インピーダンスの測定から、粗度の大きなセルの場合に内部抵抗が低くなる結果が得られた。この場合、SEM写真によると電極と電解質の境界が複雑に入り組んで凹凸が大きいことが観察される。したがって、電解質/電極界面の三次元構造化による実質的な接触面積の増加、即ち電池反応サイトの増加が発電性能向上の主たる要因と考えられる。
- (3) また、表面加工を施すことにより負荷変動に対する追従性も改善された。さらに、500時間の連続運転試験範囲に対し電圧性能の低下はほとんど見られなかった。なお、大面積化やスタック化における本セル製作方法の問題点については今後さらに検討が必要である。
- (4) 天然ガス燃料の場合は開回路電圧を除き、水素の場合より若干低い電圧値となったが発電自体は安定な結果が得られた。水蒸気分圧の変化による発電性能への影響については、メタンの電極上での直接酸化現象を含め、今後さらに検討が必要である。

3. SOFC性能に及ぼす海上大気塩分の影響

3.1 第3章のまえがき

燃料電池を船舶で使用する場合の特殊性として、電池本体に対して検討すべき課題の一つに海上大気中の塩分の影響があげられる。即ち、船舶では電池の作動に必要な空気は海上大気を使用することになるが、海上大気中には海水中の塩分が海塩粒子となって浮遊しており、この塩分がSOFCの発電性能にどのような影響を及ぼすか明らかにしておくことは燃料電池使用上の課題である。このため、小型の平板形単セル試験装置を用い、空気に食塩を添加した実験を実施してきた。本章はセルに及ぼす塩分の影響についてこれまでに得られた結果^{10),11)}を整理したものである。

3.2 海上大気中の塩分濃度

海水に含まれる塩分濃度は通常3.3~3.7wt%で、その大部分は塩化ナトリウム(食塩)である。大気中の海塩粒子は液滴または海塩核として存在し、この生成機構は風波により生じた海水の気泡の破裂による微細な液滴が空气中に射出することが大きいといわれる¹²⁾。海上大気中に存在する塩分濃度は風速、湿度や海面からの高さの影響を受けて大きく変わる。北大西洋上の測定例では0.07~0.25mg/m³ of air (海面上30m)¹³⁾、また、海洋または沿岸海面上10mの高さで広範囲の風速の下で測定し、1μg/m³~1mg/m³ of airの報告がある¹⁴⁾。

3.3 実験方法および実験装置

SOFCでは、酸化剤としての空気は空気極に供給さ

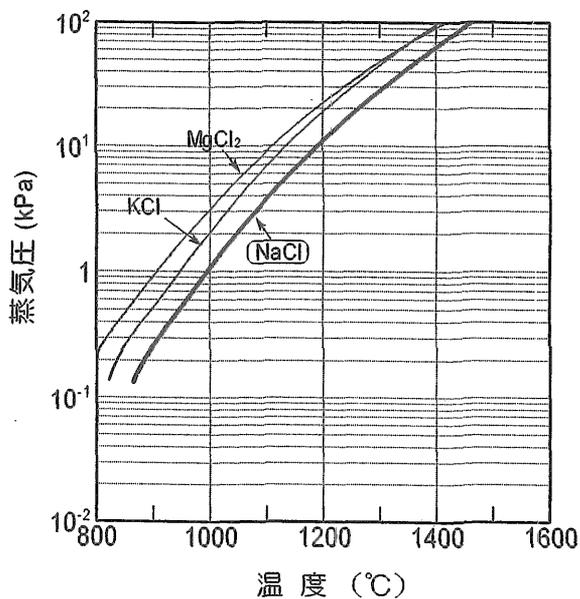


図3-1 塩分の飽和蒸気圧線図

れ、空気に塩分が含まれている場合、塩分も直接空気極に入る。セル流入空気が大気圧の条件下では、海塩の主成分である塩化ナトリウム(NaCl)の溶融点が801°Cであり1,000°Cの飽和蒸気圧は図3-1¹⁵⁾に示すように1.1kPaであるため、空気極に入った海上大気中塩分はすべて蒸気となり、空気と共に空気極材およびYSZに達して電池反応に何らかの作用、あるいは、セル材料に影響を与えることが予測される。

その点を明らかにするための実験として、海上大気を模擬した大気をSOFCに供給するため、海塩の代表としてNaCl(食塩)を空気に導入することにして、通常海上大気中の塩分濃度より過剰な濃度の食塩を空気に含ませた試験、いわゆる塩分加速試験を行った。食塩の供給方法として市販の超音波式加湿器を改造して食塩水のミストを発生させ、これを空気で搬送してセルに供給した。海上大気中の塩分濃度(1mg/m³ air以下)より高濃度の、最高2,500倍程度までの塩分濃度(分圧約0.1kPa)を使用した。

本章で使用したSOFCのセルは酸素イオン伝導体の

表3-1 セルの材料及び寸法

セル要素	材料	直径	厚さ
燃料極	40%Ni-YSZサマット	10mm	50~60μm
電解質	ZrO ₂ 8mol%Y ₂ O ₃	30mm	130μm
空気極	(La _{0.9} Sr _{0.1})MnO ₃	10mm	30μm

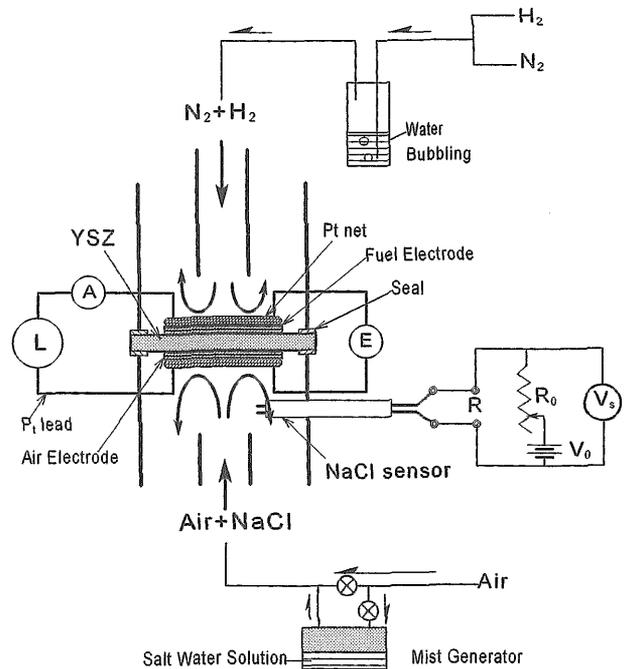


図3-2 実験装置の概略

電解質と燃料極および空気極からなる平板型構造である。セルは円板形で、セル電解質は外径30mm、厚さ130 μ m、材質はYSZ、その両面に直径10mmの電極部を焼成した構造となっている。その詳細を表3-1に示す。

セルの発電試験装置の概略を図3-2に示す。セル1枚をアルミナ系セラミック台座に挟みピンで台座を締め付け固定した。ここでは、台座面とセル面の間にセラミック綿のシートを入れ、このシートにより締め付け時のセル面にかかる不均等力を緩和し、かつシール材としてガスのリーク防止を図っている。セル電圧および電流の取り出しは電極面に白金網を白金ペーストで接合し、白金網から線径0.5mmの白金リード線で外部のケーブルに接続している。

セル発電体は1,000 $^{\circ}$ Cの作動温度を必要とするので、本実験では電気炉に入れて加温した。昇温時の温度上昇率はセル材の熱衝撃による割れが生じないように極力小さく、200 $^{\circ}$ C/hrにとどめた。この間燃料極側に窒素を、空気極側には空気を流している。

セル発電時に送る燃料は水素とし、予め流している窒素と混合して、これを25 $^{\circ}$ Cの飽和水蒸気で加湿してセルの燃料極に供給した。この加湿はあくまで実験上の都合で、これによりセルの開回路電圧が計算によって算定でき、セル性能の良否の目安の一つになる。本実験の開回路電圧の計算値は1.014Vとなる。図に示すように燃料は上方から、空気は下方からセル面に垂直に当たるようにした。また、空気極へ送る全空気量の一部をNaClミスト発生器に分岐し、ミストを空気極へ搬送した。

空気極へ供給されたNaCl蒸気の濃度を検出する方法として静電探針法が可能であることを確認し、素線径0.3mmの白金線2本を平行の対にした探針(探針間距離1mm)をセンサーとしセルの空気極近くに取り付けた。一定の印加電圧の下で、センサー部にNaClの蒸気が存在すると、蒸気は導電性を有することから両探針間の空間絶縁抵抗Rが小さくなり電流が流れやすくなる。この時の抵抗R間の電圧変化 ΔV は次式で与えられる。

$$\Delta V = V_0 - V_s = V_0 \times \frac{1}{(R/R_0) + 1} \quad (3-1)$$

ここで、

V_0 : 印加電圧

V_s : 探針間電圧

R_0 : 固定抵抗

空気極へ送るNaClの濃度を変える場合、NaCl濃度センサーで検出した電圧変化を基にミスト発生器に分岐する空気量を調節した。この際予めNaCl濃度と検出電圧との関係を求めてあり、これを図3-3に示す。

一方、セル電流・電圧特性はポテンショ・ガルバノ

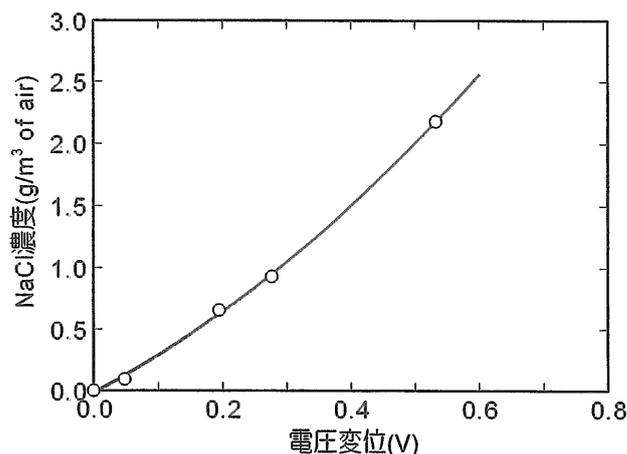


図3-3 NaCl濃度と検出電圧の関係

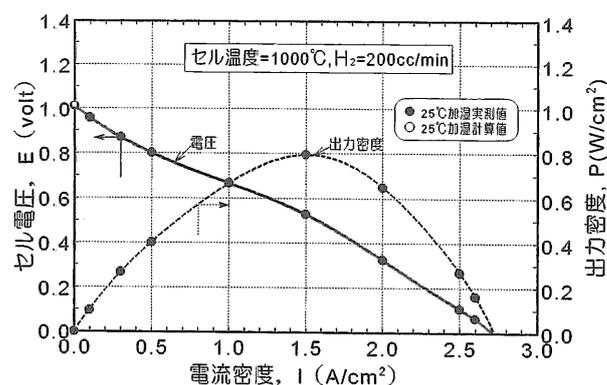


図3-4 セル基本発電特性例

スタットで電流を制御しその時の電圧を求めた。実験条件として、水素および空気がセル発電面に十分に行き渡るように供給量を調整し、本実験では水素流量=200ml/min、水素と混合する窒素流量=200ml/min、空気流量=500ml/minとした。

本実験で使用したセルの基本発電特性の代表例を図3-4に示す。電流密度(発電部の表面積当たりの電流値)に対するセル電圧と出力密度である。

3.4 実験結果

3.4.1 塩分影響の測定結果

図3-5に時間経過に対する電圧変化を示す。これはセルの初期発電特性を測定した後に、電流密度を0.3A/cm²一定にした条件下での試験結果である。250時間の連続運転中にNaCl供給及び停止を2回繰り返した。経過時間約30時間まではセルに塩分を供給しないときでセル電圧は時間と共に徐々に低下している。この電圧低下はセル自身の劣化(後述のセル断面状態の変化)と電氣的接合部の劣化が原因であるが、ここではこの劣化線を基準として考えることにした。つぎに

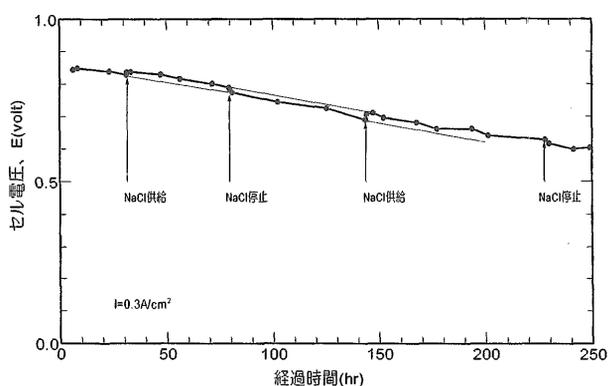


図3-5 セル電圧に及ぼす塩分の影響

NaClを含むミストを一定量（常温の空気基準のNaCl濃度 $0.9 \times 10^3 \text{ mg/m}^3$ ）供給するとセル電圧は0.016V（約2%）上昇した。その後は時間の経過と共に一定勾配で低下していく。時間経過約80時間後にNaClの供給を停止すると、電圧は一度急激に低下しその後は時間と共に一定勾配で低下していく。図に点線で示したラインはNaClの供給無しと有りの電圧変化の外挿であり、両者は経時的に見てほぼ平行に推移している。この図から明らかなように、空気極に入ったNaClはセル電圧を上昇させる効果を有している。一方、長期的な劣化に対しては、本実験の範囲ではNaClの影響が見られない。なお、本実験で空気の加湿のみではセル電圧に変化は現れなかった。

3.4.2 塩分濃度の影響

前記電圧上昇の現象について、空气中NaCl濃度を $1 \times 10^1 \sim 2.5 \times 10^3 \text{ mg/m}^3$ の範囲で変化させて詳細に調べた。図3-6は電流密度Iが 0.3 A/cm^2 と 0.8 A/cm^2 における結果を示したものである。この実験は図3-5の実験で使用したセルでなく新しいセルを使用した。NaCl濃度

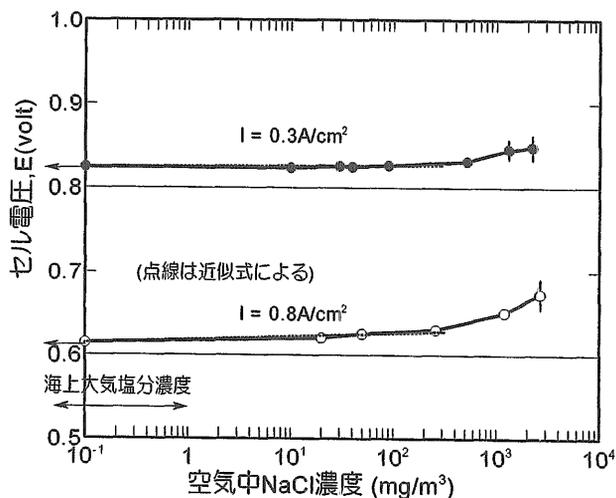


図3-6 セル電圧に及ぼす塩分濃度の影響

の増加とともにセル電圧が上昇し、濃度が 300 mg/m^3 付近を境にして塩分の低濃度領域と高濃度領域でセル電圧の上昇傾向が異なることが示された。海上大気中の塩分濃度に対するセル電圧の変化を求めるため、同図から低濃度域のセル電圧Eの傾向を次式で近似する。

$$E = E_0 + B(\log C + D) \quad (3-2)$$

ここで、

E_0 : NaClを供給しない時のセル電圧

D : 定数（ここでは、2と仮定）

濃度Cのべき数Bを求めると、 $I = 0.3 \text{ A/cm}^2$ で $B = 7.6 \times 10^4$ 、 0.8 A/cm^2 で $B = 4.06 \times 10^3$ となり、電流密度が大きい方がNaCl濃度のセル電圧に対する影響が顕著となる。

上式から E_0 に対するEの増加率を求め図3-7に示す。実際の海上大気塩分濃度の最大値に相当する 1 mg/m^3 のときの E_0 に対する増加率は、 $I = 0.3 \text{ A/cm}^2$ のとき0.18%、 $I = 0.8 \text{ A/cm}^2$ のとき1.33%であり、塩分の電圧に対する寄与は非常に小さいとすることができる。

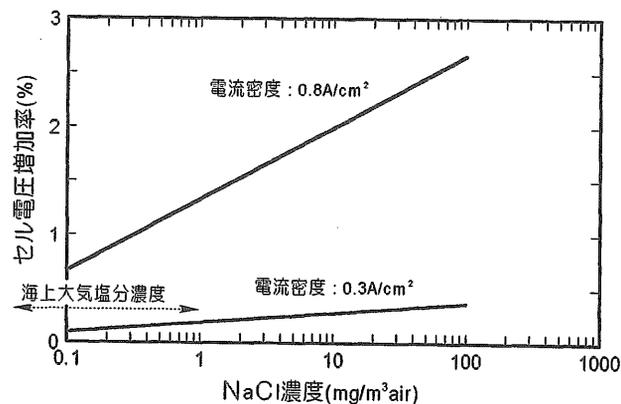


図3-7 塩分によるセル電圧増加率

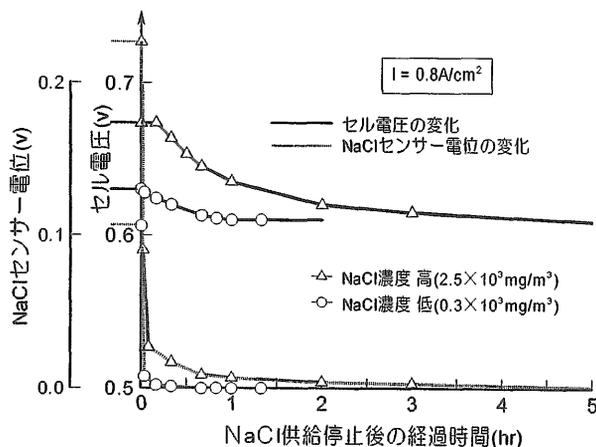


図3-8 塩分に対するセル電圧の過渡応答

3.4.3 セル電圧の塩分に対する過渡応答

図3-5に示したNaClの供給及び停止時のセル電圧の応答を、前項のセルを用い $I=0.8A/cm^2$ に対して調べた。NaClをセルに供給するとセル電圧の応答は早く現れ、電圧は徐々に上昇して一定となる。一定値に達する時間はNaCl濃度により異なり、濃度が約 $300mg/m^3$ より低いときは短く(20分以内)、高いと長くなる。一方、塩分の供給を停止すると、図3-8に示すように濃度が低いときは電圧がすぐに低下するものの、元の電圧 E_0 に達するまでかなりの時間を要する(1時間以内)。濃度が高いとこの傾向は更に顕著となる(数時間)。しかも、NaCl供給を停止してしばらくはセル電圧に変化が現れない。このことから、空気極内部に留まっているNaClが空気極から流出していくのに時間がかかるといえる。

3.4.4 セル断面検査

(1) セル面の結晶構造

セル電解質と空気極の断面形状を試験前と試験後についてSEM(走査型電子顕微鏡)で調べた結果を図3-9に示す。発電試験後は空気極材の粒子相互の焼結が進みかつYSZとの密着性が損なわれることがわかる。セル電圧が時間とともに低下する原因の一つとなっている。

(注記：これは本供試セル独自の特性であり、NaCl添加の有無には無関係である。)

(2) セル断面のNaCl分布

セルの内部に入ったNaClの分布を調べるため、塩分試験後にセル断面の状態をEPMA(電子プローブX線マイクロアナライザー)で元素分析を行った。この際、セル内のNaClの流出を防ぐため、セルの温度を下げる時にNaClをその融点温度まで供給した。その結果を図3-10に示す。写真の明部が所定の元素の存在を表し

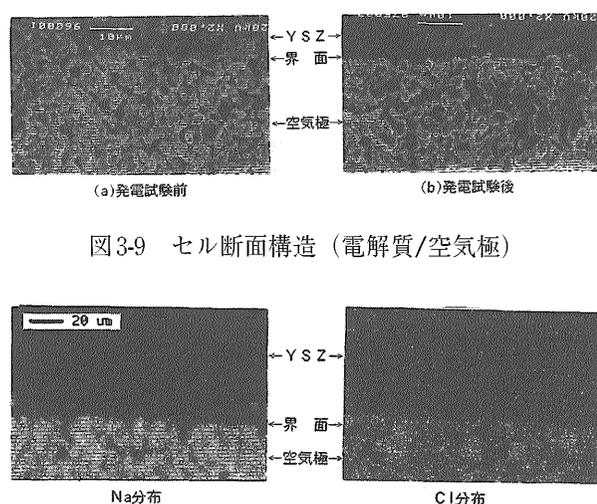


図3-9 セル断面構造(電解質/空気極)

図3-10 EPMAによるNa, Cl分布測定

ている。空気極およびYSZ断面のNaとCl元素分布の結果から、次のことが判明した。

①NaClは空気極内部に浸透し、YSZとの界面まで達している。②NaおよびClの分布域における濃度から判断すると、両者は必ずしも同じ位置にあるとは限らず、NaとClに分離した状態も存在している。即ち、一部は別の化合物になっていることが推測できる。③NaおよびClはYSZ内部に検出されず、従って実験した250時間程度の暴露では電解質に材質上の影響を及ぼしていない。

3.5 考察

3.5.1 NaClが電圧増加を起こす要因

セル断面検査の結果からNaClの浸透が空気極内部およびYSZとの界面(三相界面)までにとどまることから、NaClが電圧増加を起こす要因として、空気極の電氣的抵抗が界面における電気化学反応にNaClが関与することが推測された。空気極側では外部回路からの電子が空気極に入り、電気化学反応により酸素をイオン化する。そこで要因の一つと考えられる空気極の電氣的抵抗を調べた。図3-11はNaCl濃度に対する抵抗値の変化で、抵抗率で表している。抵抗率は $1,000^{\circ}C$ の定温になってから、ある経過時間毎に測定した値である。図からNaCl濃度が増すと抵抗率が低下する。即ち空気極の電気抵抗が小さくなり、そこでの電圧損失が小さくなる。その理由として、NaClはイオン結合性物質で、その性質は結晶状態では導電性はないが、 $801^{\circ}C$ の融点以上の温度では導電性を帯びる¹⁶⁾。 $1,000^{\circ}C$ の雰囲気下ではNaClは Na^+ イオンと Cl^- イオンの対からなる気体となっているため、NaClはガス透過性のよい空気極内でイオン状態で留まり、空気極の見かけの抵抗が低下すると考えられる。ところが、空気極の抵抗減少からそこでの電圧回復分を計算すると、図3-5に示した2%

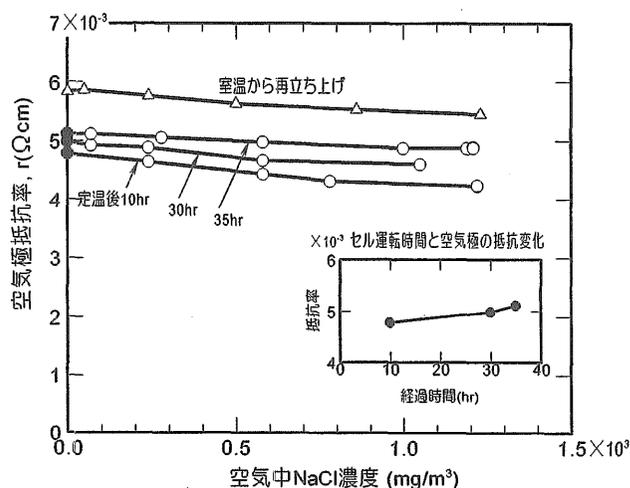


図3-11 塩分による空気極の電気抵抗変化

の電圧上昇への寄与は無視できるほど小さく(2×10⁻⁶%)、これが主たる要因ではないことがわかった。従って、NaClはYSZと空気極の界面で起きている電気化学反応に大きく影響を及ぼしていることが間接的に推測される。これに対して次項で検討を試みた。なお、図中に示した抵抗率と経過時間との関係から、経過時間が長くなると抵抗率が大きくなり、これがセル電圧の経時変化を起こす原因の一つでもある。

3.5.2 空気極内のNaClの挙動

セルの稼働中にNaClの供給を停止すると図3-8に示したように空気極内に入ったNaClが徐々に排出されるが、果たしてNaClがすべて排出するのかまたは別の物質に変化するのか、これを検討する一つの方法として、NaClの供給停止後1,000℃で長時間保持した後のセル断面のNaとCl元素分布を調べた。その結果、図3-12に示すようにNaは空気極内に残存しているのに対し、Clはほとんど検出されなかった。このことから次のことが推測される。

ガス状のNa⁺Cl⁻が空気とともに空気極に入るとその一部はNaイオンとClイオンの遊離状態になる。この時のNaイオンの挙動に2つの場合が考えられる。①酸素と化合し高融点の酸化物を形成する。即ち、外部回路から入ってきた電子により、酸素はイオン化されてO²⁻となり電解質に入っていくが、酸素は塩素より電気陰性度が大きく、O²⁻の一部はNaイオンと反応し高融点のナトリウム酸化物を形成する。②空気極を形成する材料と化学的に結合する。

一方の塩素については①および②の場合とも、Clイオンは電子を放出しCl₂ガスとなって電極から出ていく。この電子が空気中の酸素のイオン化に作用し、電極反応を促進するものと考えられる。

しかし、現在のところNaが空気極内にどのような形でとどまっているのかは明らかでなく、またClがガスとなって排出していることの検証も必要であり今後の課題である。空気極を材質面からみると、Naがある飽和量まで電極内に蓄積するであろうから、長期的にはセルの耐久性や出力特性の安定性に問題を起こす可能性も考えられる。

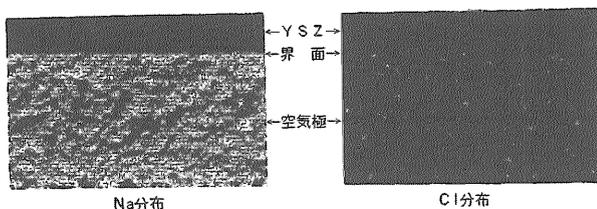


図3-12 空気極内のNa, Cl残留状態

3.6 第3章のまとめ

SOFCを船舶等で使用する場合を想定し、大気中塩分が電池発電性能およびセル材質に及ぼす影響を調べたことを明らかにした。

(1) セル発電性能に及ぼす影響

①本実験範囲では、セル発電性能に対して悪影響を及ぼしていない。長期的な影響については、更に検討が必要である。②セルの空気極に入った塩分はセル電圧を上昇させる働きがある。その効果はNaCl濃度が高いほど またセル電流密度が大きいほど顕著となる。但し、実際の海上大気塩分濃度に対するセル電圧増加効果は非常に小さい。③NaCl供給を停止するとセル電圧は元に戻る。

(2) セル材質に及ぼす影響

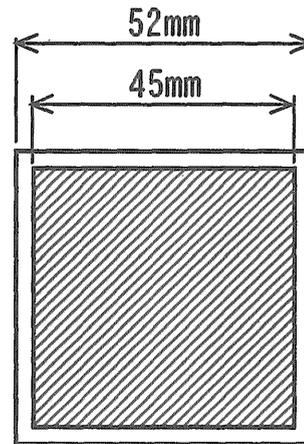
①本実験で実施した250時間程度の試験時間では電解質に影響を及ぼしていない。②塩分はガス状で空気極に入り、Naはそこに一部蓄積するがClは蓄積しない。このNaの長期的な影響については、今後更に検討が必要である。

(3) NaClのセル電圧上昇効果を考察し、塩素イオンが電池反応に間接的に寄与することを推察した。

4. SOFCスタック試験

4.1 第4章のまえがき

当所では、企業の立場と異なり燃料電池スタックの開発を進めることを目的としてはいないが、SOFCの



	材 料	厚 さ
電解質	ZrO ₂ 8mol%Y ₂ O ₃	200 μm
燃料極	Ni-YSZサ-メット	100 μm
空気極	La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃	100 μm
インターコネクタ	SUS310S	5 mm

図4-1 供試セルの形状及び材質

船舶（ないし各種交通機関）への適用を正しく評価するにあたっては、実際にスタック製作を行い、その基本的な性質や、技術的な課題、取扱いの留意点等を把握していることが重要であるとの観点から、角型平板・5段重ねスタックの製作・実験を実施した。

4.2 実験装置

4.2.1 供試セル

実験に使用したセルの形状、材質等を図4-1に示す。セルの有効発電面積は20.25mm²である。

インターコネクタについては、裏表に90度違いの方向に溝（幅5.3mm、深さ2mm、各面5本ずつ）を切り、上記供試セル表面上で燃料及び空気を直交させて流すようにしている。

4.2.2 スタック実験装置の構造

図4-2にスタックの構成を示す。5枚のセルをインターコネクタを介して積み重ね、上部、下部電極で挟み、アルミ系セラミックスの円筒中に納めている。

セルの4すみと外筒との間にはセラミックス製のシール棒を挿入し、燃料及び空気が直交して流れる流路を形成する。

図4-3は組立途中、図4-4は上部電極を載せて組立が

完了した時点の外観写真である。

(1)集電部

上部、下部の電極本体はSUS310S製であり、セルとの接合部には0.1mm厚の白金泊を用いて集電し、φ0.5mmの白金線10本程度によって電流を取り出している。

また、各セルごとの発電性能を調べるため、各段ごとに白金泊電極を挟んでいる。

(2)給排気系統

図4-2に示すように上部電極に燃料・空気の供給・排出管を貫通させている。図4-5に示すスタック断面図は、管先端の通気口とスタック部の位置関係を示したものである。通気口は、セルに向けななめ45度の方向へ2つずつ計6個開けられている。管の先端は閉じられている。

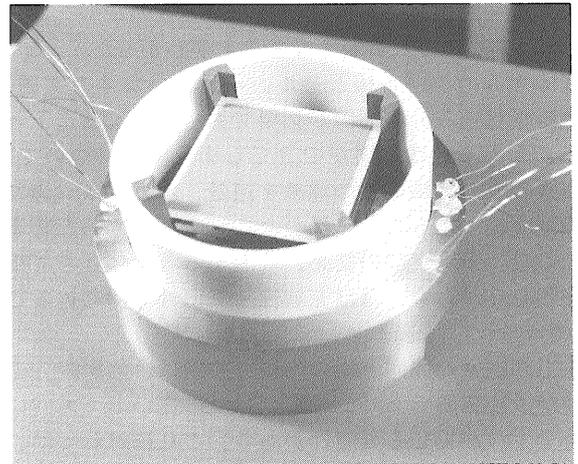


図4-3 スタックの組立 (1)

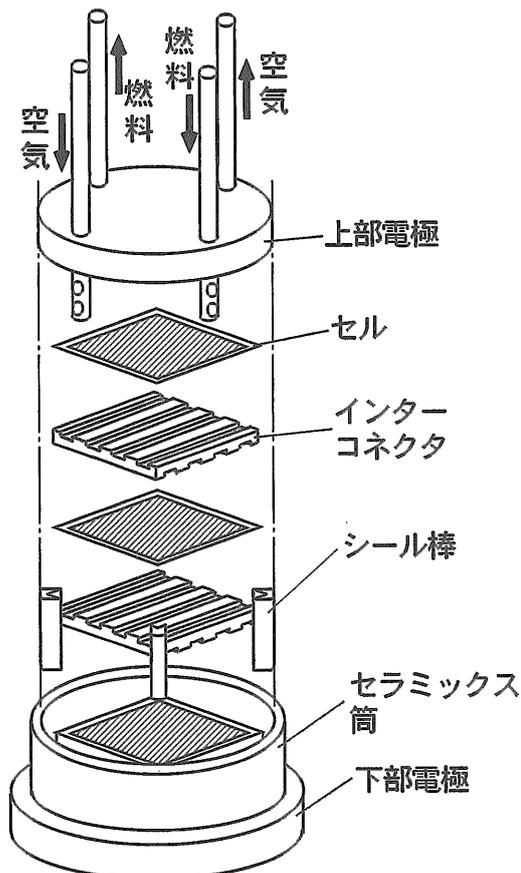


図4-2 スタックの構成

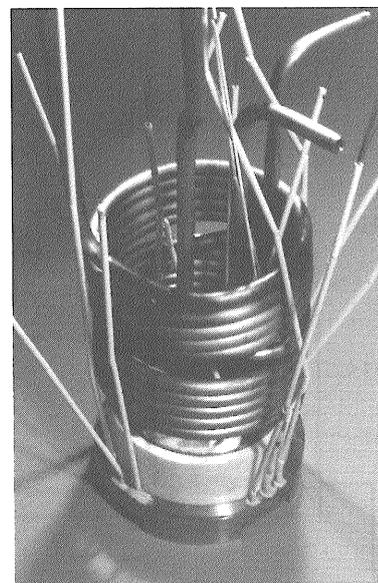


図4-4 スタックの組立 (2)

図4-4でわかるように、2本の給気管については、ガスを十分に予熱するために、装置上で複数回コイル状に巻き、予熱区間を設けている。

(3) ガスシールの方法

熱膨張見込み分も含め、各所に様々な隙間が存在しているが、これらは下記の方法によりシールを施した。

①接着密閉してよい部分については、シリカ系のセラミックス接合剤（アロンセラミック）により密閉した。乾燥・昇温による収縮の考慮が必要である。ここで用いた材料については、アルミナ系よりシリカ系の方が接合状態が良好であった。

②筒と下部電極間、セル-インターコネクタ間のシール部など、接着することは適当でないが、隙間が微細な部分については、市販の水ガラス（ガラスを溶媒に溶かしたもの）でシールを行った。あらかじめ加熱により適度に濃縮させ、水飴状としたものは、1,000℃への昇温-降温後にもほぼ塗布したときの状態を保っており、有効なシール材となることがわかった。

③4すみのシール棒とセル、インターコネクタ間等、熱膨張見込み分の隙間が必要であったり、構造上どうしてもある程度隙間ができてしまう箇所については、市販のガラス繊維性の濾紙を適量、水ガラス（適度に加熱濃縮したもの）に浸し、これを押し固めた物を挿入した。予備実験の結果、昇温すると全体として少し膨張しながらも、ほぼ充填性・気密性を保ち得ることがわかった。

④上部電極の周囲と筒の内側との間は、熱膨張分の隙間が予め必要であり、さらに昇温に従い上下方向にも若干ずれが生じる可能性がある。これに対しては、上部電極の周囲に細い溝を加工し、ここに柔軟性のある石綿糸に水ガラスを浸したものを巻き付け、隙間をふさいだ。そしてこの石綿糸に下支えさせるようにして、上に水飴状の水ガラスを盛った。

⑤最もシール困難な箇所はシール棒上端面と上部電極下面の間のできる隙間である。ここが当たって上部電極が支えられてしまうと中央のセルが圧着されないか

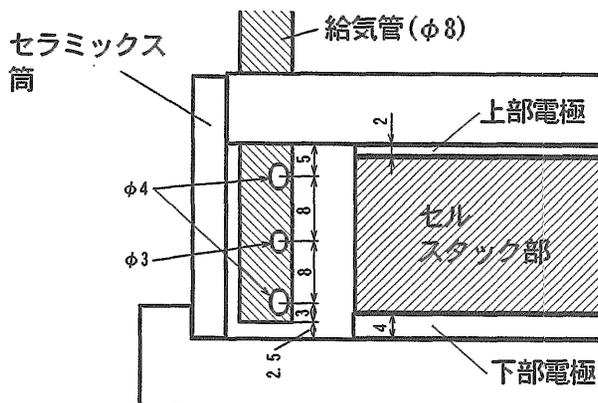


図4-5 スタック断面図

ら、ある程度隙間を開けておく必要がある。しかしスタックを積み上げて、そこに荷重がかかったときの高さには寸法的な不確定要素があり、隙間を大きめにせざるを得ない。

対策としては、上部電極からシール棒の両側に、幕を下ろすように白金箔を降ろして隙間部分を取り囲むようにし、その空洞部分にガラスシート-水ガラスを挿入してシールすることを試みた。

その他に、シール棒が上部電極を貫通して上に出るようにしたタイプ等も製作して試みた。

(4) スタック内温度分布

スタック内温度分布を調べるために、熱電対を①空気系統のスタック通過前、②同通過後、および燃料系統のスタック通過後における③スタック上部、④スタック下部、の各位置に設置し、温度比較を行った。

(5) セル接触圧の調整

上部より重りを載せて、セル面にかかる圧力を変えて性能比較できるような機構を設けた。

4.3 実験

図4-6は装置本体を電気炉に納め、炉の上部開放部を断熱材（カオウール）で覆って断熱したところである。円板状の器具は、荷重をかけるための台となっている。

100cc/分程度の割合で空気系統に空気、燃料系統に窒素ガスを流しながら、0.5℃/分のスピードで1,000℃まで昇温、保持する。

燃料は水素ガスを用い、窒素ガス中に徐々に混入させていく。窒素を500cc/分程度流した状態で、燃料を最大1000cc/分程度まで供給した。空気側流量は燃料側の総流量と同程度としている。

発電性能の計測はポテンショ・ガルバノスタットを用い（4端子法）、定電流法にて実験を行った。

4.4 結果と考察

4.4.1 発電性能

図4-7に実験で得られたV-I特性の一例を示す。電池内部抵抗によって電流密度は非常に低い値となってお

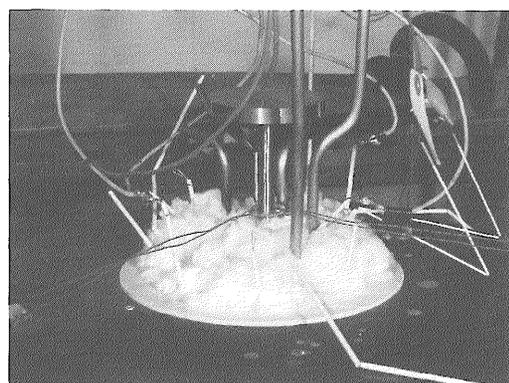


図4-6 電気と炉内に納めた実験装置

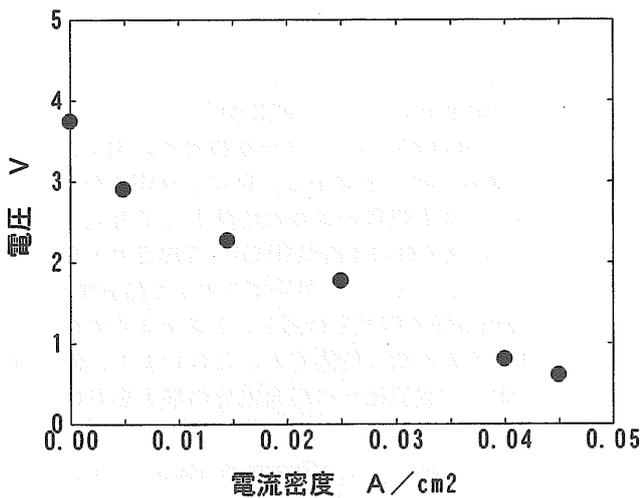


図4-7 スタック V-I 特性

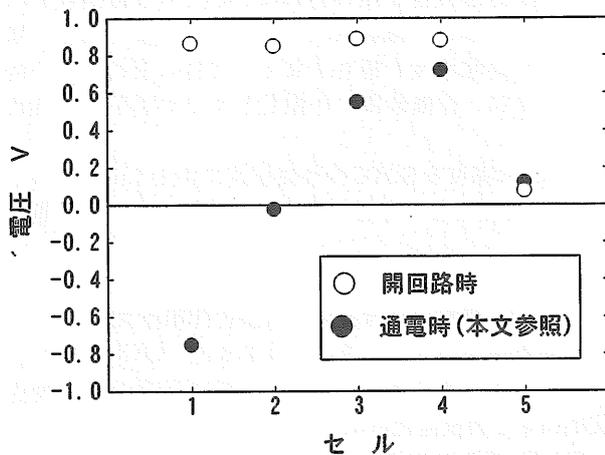


図4-8 各セルごとの電圧

り、発電性能は良好でなかった。

この原因を知るために、各セルごとの電圧分布を調べたのが図4-8である。図の●印は、図4-7の右端のデータ（スタック電圧約0.6V）の場合について、スタックの下から1番目、2番目、……の各セルの電圧を示したものである。各セルの性能が一様に低いのではなく、単セルでスタック電圧以上の電圧を示しているセルもあれば、電圧が負値となって、発電に寄与しないばかりか抵抗要素として働いているセルも存在していることがわかる。図には開回路時の各セルの電圧も○印で示している。

まず最上段セル（セル5）で性能低下している点については、開回路時に既に電圧が低下していることから、ガスシールが十分でなく燃料-空気が混合していることが原因と考えられる。この部分は4.2(3)でも述べたように、装置の構造上最もシールが難しい部分で

あり、シール棒と上部電極の構造を変更するなどして再実験を試みたが、十分なシールを得ることが困難であった。この部分を根本的に改善するには、既に企業で開発が進められているスタックの例に見られるように、構成要素をパッケージ化して積層するなど、基本的な構造変更が必要であると思われる。

一方最下部の2枚のセル（セル1及び2）の性能低下であるが、これらのセルは開回路時にはセル3、4と同様の電圧を示しており、電流密度が上昇するとともに性能の低下を示している。このことから、軽い水素ガスが十分下まで達しておらず、電流密度の上昇に従って電極表面で水素不足が生じ、セルが抵抗要素化していることが考えられる。

図4-5のように、給気管の通気口は一番下のセルと同程度の位置にあるが、実際には下部に水素以外のガスの滞留層が形成されている可能性がある。この部分を改善するには、ガスフローの分配について流れのシミュレーションや実験の繰り返しにより、最適な通気口形状、位置を見つけていく必要がある。

直列構造のスタックにおいては、セルの部分的な不良が全体性能の決定的な性能劣化につながるようになるが、部分的に性能を見ると、図4-8のように中段のセルはまだかなり高い起電力を維持している。上部における空気-燃料の混合等にもかかわらず、これらの部分においては、水ガラスやガラス繊維を用いた各種シール方法がかなり有効に機能していることがわかる。

なお、図4-9には、定電流法によるスタック起電力の過渡応答（負荷電流密度を階段状に変化させた際の応答）の様子を示す。

4.4.2 スタック内温度分布等

4.2.4で述べたように、装置内の給気入口側・出口側、上部・下部等数点で温度計測を行った。しかし、1,000℃の炉内設定温度に対してこれらの温度差は10℃以下に収まっており、スタックは全体としてほぼ一定温度に保たれていることがわかった。

また、スタックに作用する荷重を変えて性能の変化

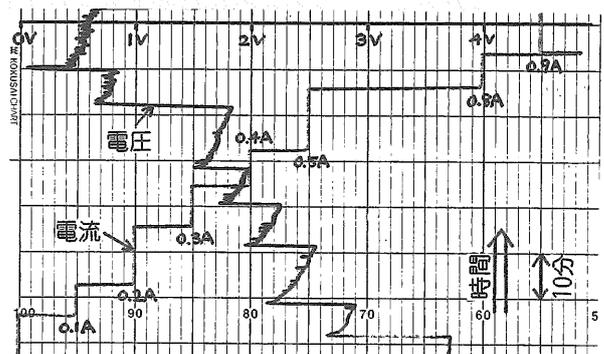


図4-9 スタックの過渡応答

を調べたが、顕著な影響は見られなかった。

4.5 第4章のまとめ

平板型SOFCスタックの開発ではガスシールが最大の課題の一つとなっている。当所で製作を試みたスタックの場合もやはりこのガスシールの問題が一番のネックとなり、スタックとして十分な発電性能を得ることはできなかったが、スタック構成上の課題点を把握することができた。

特に、ここで試みた水ガラスやガラス繊維等の組み合わせによるガスシール方法は、ある程度の隙間サイズまでは効果的で、昇温-降温後確認しても、シールは流れ出さず密閉を保ちつづけることが確認できた。しかし、隙間が大きい場合には十分でなく、スタック製作にあたっては、基本構成要素のパッケージ化など、根本的に大きな隙間が生じないような構造をとる必要があると考えられる。

5. SOFC 複合サイクルによる高効率発電と二酸化炭素分離・回収性能

5.1 第5章のまえがき

最近の地球環境保全、特に温暖化に対する関心の高まりにつれ、その原因物質の一つである二酸化炭素の大気への排出抑制の必要性が指摘されている。これに対し永続的に重要な技術課題は、エネルギー利用効率の向上による抑制である。また、中長期的に化石燃料に依存せざるを得ない期間においては、エネルギー変換時に生じるCO₂の分離回収技術の確立が必要と思われる。一方、固体酸化物燃料電池(SOFC)は前年までも述べたように第三世代の燃料電池として注目されており、近年のセラミック技術の急速な進歩に伴って、実用化の可能性が高まっている。

以上の背景から、筆者らはエネルギー変換効率の向上と同時に、CO₂の効果的な分離回収を目的とするSOFC複合サイクルを提案し、その性能特性について検討を行ってきた¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。本報告では、前報を引用して、まず提案システムの概要について記述する。また、これまで検討が充分でなかった上記サイクルによるCO₂の回収率及び所要動力について考察を行う。

なお、今回対象としているCO₂の分離は、非化石燃料・太陽エネルギー等との組み合わせによる回収後二次媒体としての利用、地下資源として可能性が指摘されているメタンハイドレートとの置換、大気中CO₂濃度の急増を遅延させるための中長期貯留などを前提とした技術課題と認識している。

5.2 SOFC 複合サイクルシステムの提案¹⁷⁾¹⁸⁾

5.2.1 サイクルの概要

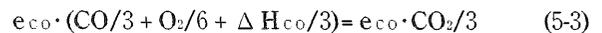
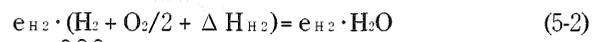
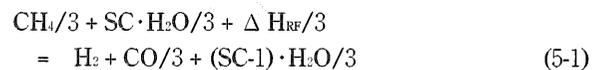
提案した複合サイクルの概念を図5-1に示す。本サイ

クルの特長および主なねらいは次のとおりである。

- (1) SOFC本体、排ガスタービン・圧縮機、排熱回収ボイラ・蒸気タービン、熱交換器類で構成し、天然ガス(メタン、CH₄)を燃料、空気を酸化剤とする。
- (2) SOFC本来の高いエネルギー変換効率に加え、複合化により効率の向上をはかる。特に、SOFC内で発生する排熱の一部を燃料の改質反応熱として有効に利用する。また、反応後の水蒸気(H₂O)を凝縮させて蒸気潜熱を回収するとともに、燃料排ガス中より除去する。
- (3) 固体電解質膜の特性を利用し、システム中の燃料系と空気系とを基本的に隔離する。これにより、燃料極側への窒素、空気極側への炭素成分の混入をさげ、大気排出ガス中のCO₂濃度を極力ゼロに近づける。ただし、システム構成上必要な補助燃焼(図中のCC)によるCO₂の部分的混入は許容する。
- (4) 燃料極側ガスを再循環させ、SOFCでの総合燃料利用率を可能な限り高めるとともに、循環流路中に既製のCO₂分離装置を組み込んで、CO₂の分離回収をはかる。その際、分離装置入口でのCO₂濃度を高め、処理ガスの体積流量を極力少なくして回収率の向上を計るとともに、分離装置を小型化してその実用性を高める。
- (5) 各部の温度をSOFCの作動温度である1,000°C以下とし、NOX生成の抑制や高温熱交換器の設計に配慮する。

5.2.2 燃料の化学反応と各部の作動ガス組成

燃料電池内の主たる燃料である水素(H₂)を基準として表示した、燃料極(アノード)側の改質および酸化反応による組成変化は次のとおりである。



ここで、SCはメタンに対する添加蒸気のモル比、 e_{H_2} 、 e_{CO} は水素と一酸化炭素の電池一パス当りの燃料利用率である。 $\Delta H_{\text{RF}} > 0$ 、 ΔH_{H_2} 、 $\Delta H_{\text{CO}} < 0$ はそれぞれCH₄の改質反応[kJ/H₂-kmol]およびH₂とCOの酸化反応のエンタルピー[kJ/kmol]である。

改質後(図5-1,F4')におけるH₂ 1モルあるいは1kgを基準にとって、システム各部での混合ガス成分のモル数あるいは質量を示したのが表5-1である。表中、各部の位置は図5-1中の記号に対応させて表示している。なお、 λ は空気過剰率、質量流量比 $r \leq 1.0$ はカソード出口から入口側への空気極側ガスの再循環率である。また、燃料極側での循環燃料のうち補助燃焼器に供給される比率 $H_{\text{cc}} \leq 1.0$ 、CO₂分離装置での分離効率 $A_{\text{bs}} \leq 1.0$ を用い、 x 及び y を次式で定義している。

$$(1-x) = (1-e) \cdot (1-H_{\text{cc}})$$

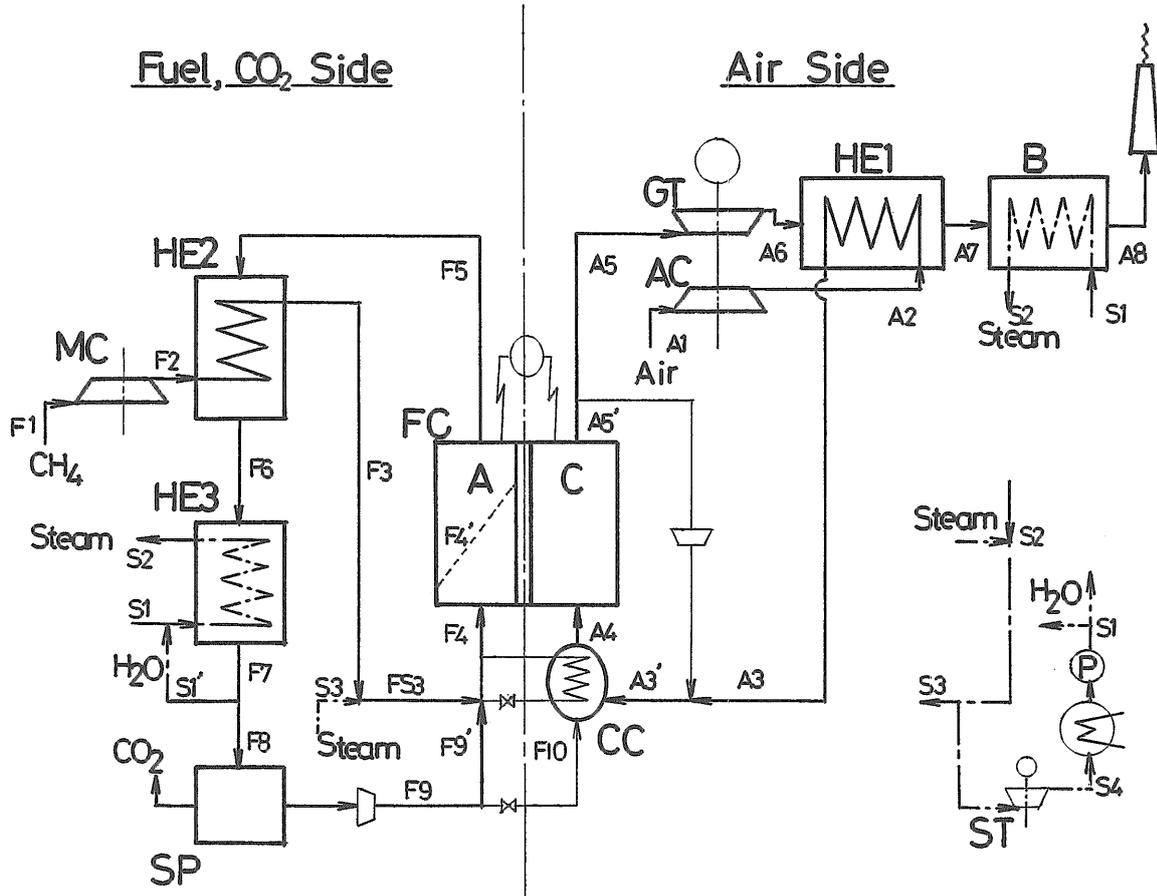


図5-1 SOFC複合サイクルのシステム概念図

$$(1-y) = (1-Abs) \cdot (1-Hcc)$$

5.3 SOFC複合サイクルの性能解析¹⁷⁾¹⁸⁾

5.3.1 SOFC単独の発電効率

燃料電池セル単独の発電性能は次の各式で表示される。まず、可逆電位 V_r と燃料の反応に関するギブスの自由エネルギー $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ [kJ/kmol] とは、つぎの関係にある。

$$V_r = -\Delta G / (n \cdot F) \quad [V] \quad (5-4)$$

ここで、 T は絶対温度 [K]、 ΔS は反応エントロピー [kJ/(kmol)]、電子数 n は 2、ファラデー定数 F は 96,493 [C/電子数/mol] である。

内部抵抗による電圧降下を考慮した実際の発電電位を V とすると、燃料電池セル本体のエネルギー変換効率 η_{FC} は次のようになる。

$$\eta_{FC} = (V/V_r) \cdot (\Delta G / \Delta H) = -n \cdot F \cdot V / \Delta H [-] \quad (5-5)$$

現在、開発されている複数セル以上で構成されるスタック級SOFC装置単独により得られている発電性能データを図5-2に示す。

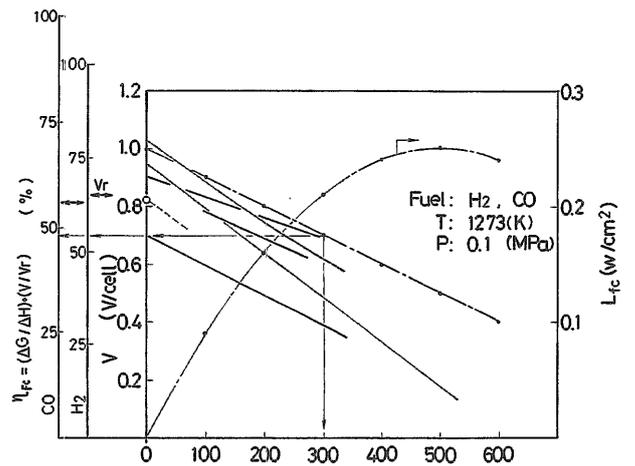


図5-2 SOFCスタック単独の発電性能

図中、各データは電池構造・形式、セル枚数等によって値がばらついているが、SOFC自体が開発途上にあることを考慮して、以下のモデル計算では、図中一点鎖線で示した上限値に相当する線を使用した。(注記:現時点では性能がさらに向上し、この上限値より高いデータのものも得られている。)そして、作動点を任意の (V, I) に選定し、この V の値に対応する η_{FC} の値を

用いて以下のサイクル計算を行った。

5.3.2 解析モデルの前提条件

解析は以下の条件を仮定して行った。

- (1) 燃料のCH₄は、式(5-1)に従って電池内で完全改質するものとし、その際CO₂の生成は考慮しない。
- (2) セル表面において、簡単のためH₂とCOはモル数比が(3:1)の一定割合で反応し、利用率をe = e_{H2} = e_{CO}とする。
- (3) FC内部発熱の一部は改質反応熱に利用される。また、基準とするH₂1kgが反応する場合の改質熱を差し引いた残りの発熱量は、アノード側、カソード側の物質伝達率に比例して各ガス流へ伝えられると考える。
- (4) 燃料電池の操作温度はセル出口での構成部材温度T_wを基準とし、これを1,273[K]に定める。計算では、システム各部での成分ガス質量(表5-1)ならびにエンタルピーの釣合いに基づき、カソード側のガス循環比rおよび補助燃焼器への燃料供給比H_{cc}を調整して、最終的にシステム全体の熱量を釣り合わせ、各部の温度分布と各構成機器の仕事量(単位質量当)を決定した。

上記の仮定(2)から、電流密度Iのうち水素の反応が受け持つ電流密度は3I/4[A/cm²]であり、この電流値を発生するのに必要な水素の質量流量 G_{H2}[H₂-kg/cm²/s]は、燃料利用率eを考慮すると式(5-6)となる。

$$G_{H2} = 2.016 \times 3 \cdot I / (4e \cdot n \cdot F) \quad (5-6)$$

表5-1 各部の作動ガス組成

Location	N ₂	O ₂	H ₂	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	CO	
[Mole Ratio]								
Fuel Side	FS3	0	0	Scx/3	0	x/3	0	
	F4	0	0	Scx/3	e(1-y)/y/3	x/3	(1-x)/3	
	F4'	0	0	1	(Sc-1)x/3	e(1-y)/y/3	0	1/3
	F5	0	0	1-e	e+(Sc-1)x/3	e/y/3	0	(1-e)/3
	F8	0	0	1-e	0	e/y/3	0	(1-e)/3
	F9	0	0	1-e	0	e(1-Abs)/y/3	0	(1-e)/3
	F9'	0	0	1-x	0	e(1-y)/y/3	0	(1-x)/3
Air Side	A3	7.52λ/3	2λ/3	0	0	0	0	
	A3'	7.52λ/(1-r)/3	2((λ-er)-(x-e)r)/(1-r)/3	0	(x-e)r/(1-r)	((x-e)+e(y-Abs)/y)r/(1-r)/3	0	0
	F10	0	0	x-e	0	e(y-Abs)/y/3	0	(x-e)/3
	A4	7.52λ/(1-r)/3	2((λ-er)-(x-e))/(1-r)/3	0	(x-e)/(1-r)	((x-e)+e(y-Abs)/y)/(1-r)/3	0	0
	A5'	7.52λ/(1-r)/3	2((λ-e)-(x-e))/(1-r)/3	0	(x-e)/(1-r)	((x-e)+e(y-Abs)/y)/(1-r)/3	0	0
A5	7.52λ/3	2((λ-e)-(x-e))/3	0	(x-e)	((x-e)+e(y-Abs)/y)/3	0	0	
[Mass Ratio]								
--- Each multiplier for the above values ---								
	13.897	15.873	1.000	8.937	21.831	7.958	13.894	

必要な空気流量G_{Air}、メタン流量G_{Me}、余剰蒸気流量G_s、ガスタービン排ガス流量G_g[kg/cm²/s]は、G_{H2}の値に表5-1中に示した対応する位置での各質量比を掛けた値となる。これに、上記サイクル計算から求まる単位作動流体質量当りの空気圧縮機仕事ΔL_{CA}、燃料圧縮仕事ΔL_{CMc}、蒸気タービン仕事ΔL_{st}、ガスタービン仕事ΔL_{ST}[J/kg]を掛けると、各機器の出力L_iならびにシステムへの総投入エネルギー量(メタンの酸化反応エンタルピーΔH_{Me})に対する効率η_iが求められる。

5.4 複合サイクルシステムの特性^{17),18)}

5.4.1 システムとしての発電性能と熱効率

燃料電池の発電電流密度I[A/cm²]に対する電圧V、出力L_{fc}=V・Iおよび各構成機器の熱効率ηなど、本システムの基本性能を図5-3に示す。系圧力は0.5MPaに設定している。図中η_{fc}は燃料電池本体の熱効率、η_{st}はガスタービンの熱効率で、η_{st'}は空気および燃料の圧縮動力を差し引いた出力に対する値である。η_{st}は改質用蒸気を除いた余剰蒸気による蒸気タービンの熱効率である。η_{total}は総合の熱効率である。なお、CO₂回収動力は次節で検討することとし、ここには含めていない。

図5-3の結果によると、0.1~0.5[A/cm²]の電流密度に対して、サイクルの総合熱効率η_{total}は60~70%(LHV基準)程度の高い値となっている。η_{fc}が、図5-2の燃料電池本体単体の効率η_{FC}と比較して、グラフ上

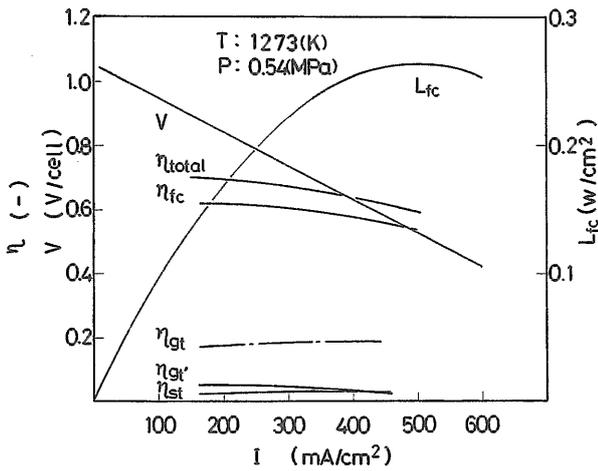


図5-3 システムの発電性能と熱効率

水平に近い分布を示しているのは、電池本体の効率が低下する電流密度の大きな範囲で、サイクル排熱が増大するが、これが改質反応熱として有効に利用されるためである。

以下の項では、基本条件（定格作動点）を図5-3の $I=0.3[A/cm^2]$ に設定し、CO₂分離・濃縮効果の考察を行った。

5.4.2 CO₂分離・濃縮効果—在来熱機関との比較—

本システムでは、基本的に空気極側排出ガス(主としてN₂)と、燃料極側のCO₂は電解質膜で隔離されているが、システムの構成上必要な補助燃焼の際、若干のCO₂が空気系に混入する。燃料極側で分離装置入口ガス(図5-1,F8)中に濃縮されたCO₂の体積濃度 $M(CO_2)_F$ 、および空気極側で煙突から大気に排出されるガス(図5-1,A8)中の濃度 $M(CO_2)_A$ は、表5-1のガス組成から次のようになる。

$$M(CO_2)_F = e/y / \{e/y + 4(1-e)\}$$

$$M(CO_2)_A = \{(x-e)+e \cdot (y-Abs)/y\} / [\{(x-e)+e \cdot (y-Abs)/y\} + 2 \cdot 3.762 \lambda + 2(\lambda-e)+(x-e)] \quad (5-7)$$

図5-4 は、いくつかの条件に対する二酸化炭素の体積濃度を在来熱機関の場合と比較したものである。図中、左半分が大気排出ガス中(図5-1,A8)の体積濃度、右半分が分離装置入口(F8)での濃度である。大気放出ガス中の濃度は在来熱機関での6.5% ($\lambda=1.5$ とした場合の値)に対して、その1/10以下に減少し、空気圧縮比RCが小さいほどこの効果が大きい。さらに、CO₂分離効率Absを1.0と仮定する場合や、排熱回収量が多く補助燃焼を必要としない場合(Hcc=0)では、当然の事ながら $M(CO_2)$ は零となる。一方、分離装置入口の体積濃度は在来機関の排気ガスに比べて約10倍、燃料を水蒸

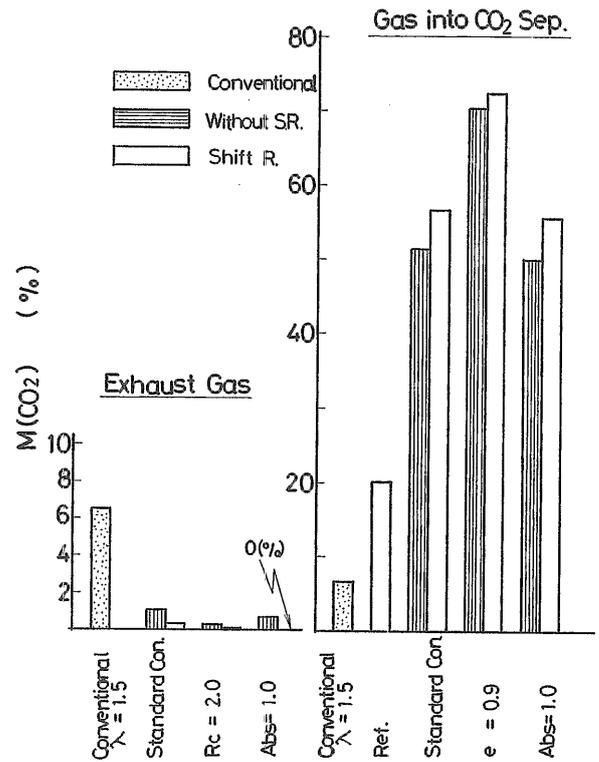


図5-4 二酸化炭素の分離・濃縮効果

気改質後分離し在来機関で燃焼させる場合(図中のRef.)と比較しても3倍前後に濃縮され、特に一パス当りの燃料利用率が高い場合、効果が大きいことがわかる。さらに、すべての場合について、シフト反応(空白棒で示す低温域におけるCO→CO₂の酸化反応)が期待できる場合は分離・濃縮効果がさらに増大する。

5.5 二酸化炭素回収率と回収所要動力

5.5.1 CO₂回収率

5.3節の性能解析において本システムによるCO₂回収率とCO₂を求め、システム圧縮比(系圧力)に対して示したのが図5-5である。圧縮比が2以下では補助燃焼が不必要となり100%の回収が可能となっている。系圧力を増加させると燃料電池本体の出力の全出力に対する比率が低下し、また電池内発熱量が減少するため補助燃焼が必要となる。このため、CO₂が一部空気極側に混入し、回収率は93%程度まで低下する。なお、図中には分離器入口ガス中のCO₂濃度を質量比率 $G(CO_2)$ で示しているが、96~97wt%とほぼ一定の値を示しており、質的に純度が高いことが判る。(注記:図5-4は体積濃度であり、両者の相違に注意を要する。)

5.5.2 CO₂回収所要動力

ところで、実際の回収操作を議論するためには図5-1に示した分離装置の型式を定める必要がある。従来提案されている回収方法の主なものとしては、化学吸収、

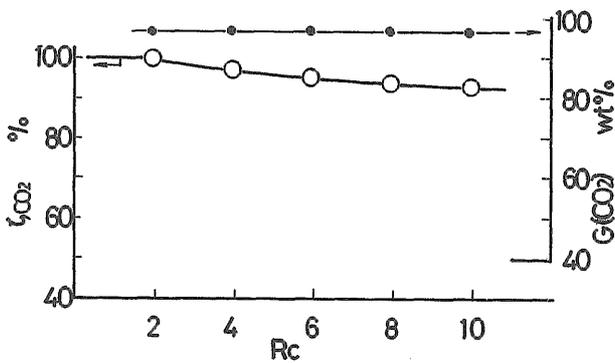


図5-5 二酸化炭素回収率

膜分離、物理吸着、純酸素燃焼を含めた圧縮分離等がある。これらの手法を用いてCO₂を回収し、さらに後処理を想定して液化するためには動力あるいは熱量を必要とし、各手法についての検討例がいくつか報告されている。

例えば、在来火力発電所の排ガスに化学吸収法を適用する場合は、ボイラ総熱量に対する絶対比率で約14~17%²⁰⁾の熱量が必要とされている。現在開発中の新火力発電方式では、液化処理も含めて検討されており、6つの組合せについて絶対比率で約9~13%(熱効率の相対的低下割合で13~33%)²¹⁾必要と報告されている。いずれも従来の火力発電所における脱硫・脱硝に必要な所内動力比率(約1.5~2%程度といわれる)に比べてかなり大きな値である。また、新火力発電方式にも含まれているが、純酸素燃焼によって回収を目指す場合は、回収動力以外に純酸素製造のため酸素1mol当りに25~30kJ程度のエネルギーを必要とする²²⁾。

5.4節において図5-3の効率計算を行った際には、これらの必要エネルギーは考慮していなかった。システムの経済性を検討するためにはこの必要動力を含めて議論しなければならない。本システムには、前述の各種回収法が適用可能と考えられるが、対象ガス中のCO₂濃度が90wt%以上と高いこと、系圧力がもともと大気圧以上に設定できること、CO₂の最終処理として液化が便利であること、などの理由から圧縮分離法を適用した場合を検討した。なお、本システムでは5.2.1項で述べたように燃料電池本体が純酸素製造の機能を有しているため、酸素製造に特別な動力を必要とせず、液化仕事だけが所要動力となる。

図5-6は、分離後のCO₂1molを圧縮し、液体として回収するのに要する動力を複合システムの圧縮比(系圧力)に対して示したものである。なお、CO₂と共存する未反応ガスの質量比率は数%以下でその圧縮動力は充分小さい。所要動力は系圧力の増加につれ減少し、圧縮比8~10において約21~23kJ/CO₂-molである。図中にはこの動力がシステム発電端出力L_{total}に占める割合(相対比率)も示しているが、4~4.5%程度である。

一方、図5-7は圧縮比(系圧力)を変化させた場合についてシステムの総合熱効率 η_{total} を示している。CO₂回収を行わない場合、熱効率は65~70%の範囲にある。CO₂を液化分離回収した場合、前述のように系圧力が低い方が圧縮仕事は増加するが、この領域ではシステムの熱効率が本来高いため総合熱効率としては圧縮比が2~4付近で64.5%と最大となる。系圧力の増加につれ62%まで低下する。したがって、回収を行わない場合と比較すると、圧縮比8~10において絶対比率(総熱量に対する割合)で2.6~3%、圧縮比2~4で4.6~6.5%程度の低下となる。これは前述の新火力発電/酸素燃焼方式の場合²³⁾よりさらに低い値である。

5.6 第5章のまとめ

固体酸化物燃料電池を中心とする複合サイクルについてシステムの概要、発電性能と総合熱効率、二酸化炭素回収率および所要動力について検討した。得られた結果をまとめると、

- (1) 燃料電池内での発熱が改質熱として有効に利用されるため、電流密度の比較的広い範囲に対して、総合熱効率は60%(LHV)以上の高い値となる。
- (2) 水蒸気が凝縮除去されるためCO₂分離装置入口の体

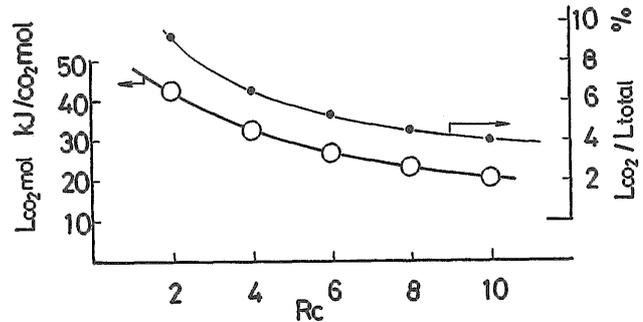


図5-6 回収所要動力と発電端出力に占める割合

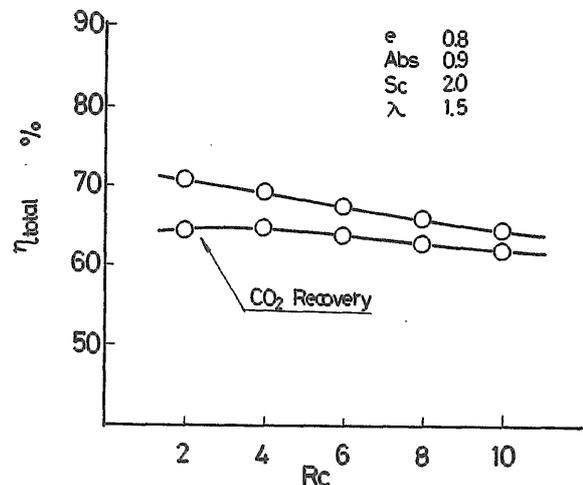


図5-7 総合熱効率に及ぼす回収動力の影響

積濃度は、「燃料の蒸気改質/CO₂分離後の熱機関利用」に対して3倍、在来機関の排気ガスに対して10倍程度に濃縮される。このため、単位プラント出力に対する処理ガス量が1/3～1/10に減少し、装置が小型化するため実用上極めて有利になると考えられる。

(3) 本システムでの二酸化炭素回収率は93～100%の範囲にあり、大気中に放出される体積濃度は在来の熱機関に対して1/10以下に減少する。

(4) この回収に必要な動力は、複合システムの圧縮比(系圧力)8～10において総入熱量に対する絶対比率で2.6～3%、圧縮比2～4で4.6～6.5%程度となる。この所要動力を考慮した総合熱効率は後者の場合で64.5%である。

6. あとがき

船舶・海洋動力として燃料電池を適用する場合に課題となる事項について検討を行った。この分野の動力としては、ディーゼル機関が、高い熱効率、低質重油に対する適応性、高信頼性などの理由から圧倒的な優位性を保っている。一方、最近の高速船等新海上輸送システム用動力としては軽量高出力の点からガスタービン機関が注目されており、国のプロジェクトとして研究開発が進行中である。

しかしながら、IMO(国際海事機構)の場でも討議されているように、海上動力に対してもNO_x、SO_x揮発性有機化合物、浮遊粒子等有害物質の規制強化が国際的な流れとなってきた。この動向に対処するため、ディーゼル機関においては燃料改善を含む排ガス対策、ガスタービン機関にあつては、NO_x低減や熱効率改善のための研究努力がなされている。ディーゼル、ガスタービン両機関は依然として燃料電池の強力なライバルであり続けるであろうと思われるが、上記の点で将来大幅な技術的進展が図られない場合には燃料電池の優位性も魅力的なものになると期待される。

燃料電池は環境調和性、熱効率の点で他の熱機関に対して有利な面を有しているが、利用可能燃料の規制やまだ開発途上技術であることによるシステムの安全・信頼性の不足、装置の小型化の必要性など考慮すべき課題も多い。

本研究はその一部として、小型・高性能化、海上条件下での使用、エネルギー利用効率改造などについて現時点で得られた成果をまとめたものである。今後さらに技術的検討を進める上の基礎資料として活用が可能であり、将来の船舶・海洋燃料電池の促進に有効な内容と考えている。また、船舶海洋分野に限らず陸上動力分野への波及効果を含め、エネルギー有効利用、地球環境保全に役立つものと期待される。

なお、燃料電池研究は、わが国だけでなく、海外、特に米国においても開発機運にあり、船舶海洋分野で

は日米運輸技術協力、日米天然資源会議(UJNR)などの場で、国際協力の可能性の検討が進められつつある。

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご協力をいただいた三井造船株式会社玉野研究所、材料試験に関して支援をいただいた当研究所材料加工部の古谷研究官に謝意を表します。さらに、本研究の一部(第5章)は平成8,9年度環境庁地球環境研究総合推進費の課題検討調査研究として実施されたものであることを付記する。

参考文献

- 1) NEDO, Proc. The 2nd IFCC (1996-2)
- 2) The Fuel Cell Seminar Organizing Committee, Proc. 1996 Fuel Cell Seminar (1996-11)
- 3) 日本造船協会, 総合報告書「新形式船用電気推進システムの試験研究」(1997-3)
- 4) 川越,他4名, 第57回船舶技研研究発表会講演論文集(1991.6),122-126.; 同第59回船舶技研研究発表会講演論文集(1992.6),1-4.
- 5) 川越,他4名, 第65回船舶技研研究発表会講演論文集(1995-6),5-8.
- 6) 川越,他4名, 第4回SOFC研究発表会講演要旨集(1995-12),83-86.
- 7) Kawagoe, Y., et al., Solid Oxide Fuel Cells V, the Electrochemical Society Inc., (1997-6), 549-556
- 8) Horita, T., Dokiya, M., et al., Solid Oxide Fuel Cells IV, the Electrical Society Inc., (1995-6), 791-800.
- 9) Aida, T. et al., *ibid.*, 801-809.
- 10) 熊倉,他4名, 第4回SOFC研究発表会講演要旨集(1995-12),29.
- 11) 熊倉,他4名, 第69回船舶技術研究発表会講演論文集(1997-6),145.
- 12) 鳥羽, 海と空, 41-3,4 (1966), 71.
- 13) Kimm M.H.P., 88-GT-109, (1985)
- 14) June C.E., Air Chemistry and Radioactivity, (1963)
- 15) 日本化学会, 化学便覧, 改3基礎編(1984),II-111.
- 16) 例えば, 藤谷他, 化学結合の見方, 考え方, (1995), 148, オーム社.
- 17) 波江,他4名, 日本機械学会論文集,59巻,565B号(1993),2702-2708.
- 18) Namie, S. et al., Proc. ASME/JSME Thermal Engg. Joint Conf., (1995), 426-430.
- 19) 波江, 他3名, エネルギー資源学会第13回エネルギーシステム・経済コンファレンス講演論文集(1997), 123-128.
- 20) 下條,他5名, エネルギー資源学会第8回エネルギーシステム・経済コンファレンス講演論文集(1992),

427-430.

- 21) Kagajo, T. et al., International Conf. on Power Engg.-93, Vol.1, (1993.9), 493-498.
- 22) 本庄, エネルギー・資源学会第10回エネルギーシステム・経済コンファレンス講演論文集, (1994), 399-404.
- 23) 川越、他3名、日本船用機関学会誌 (論文)、33巻、3号 (1998)、242-249.
- 24) 熊倉、他4名、*ibid*、232-241.
- 25) 川越、他4名、第6回SOFC研究発表会講演要旨集 (1997-12)、57-60.
- 26) Kawagoe, Y., et al. Proc. Fuel Cell Seminar, (1998-11), (to be published).
- 27) 特許出願中 特願平8-165046
- 28) 特許出願中 特開平6-203845