

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)	溶融炭酸塩型 (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)

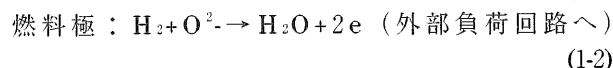
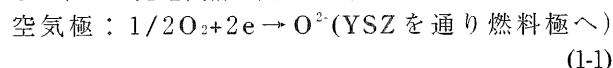
ルの電解質としてYSZ (イットリア安定化ジルコニア) とよばれるセラミック質の薄膜酸素イオン伝導体を用いる。YSZのイオン導電率は高温ほど高く、実用上の作動温度として1,000℃が選ばれており、5つの形式の中では最も高い。1,000℃という高温のために電池の耐久性、性能の安定性等の点から、電極等の構成部材にはセラミックス系及び特殊耐熱合金が使われている。

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

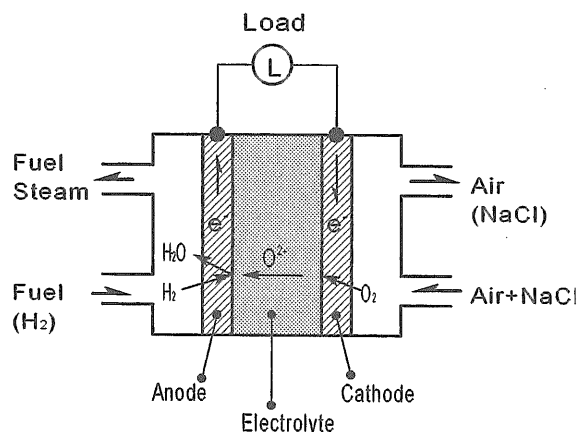


図1-1 セル発電機構

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

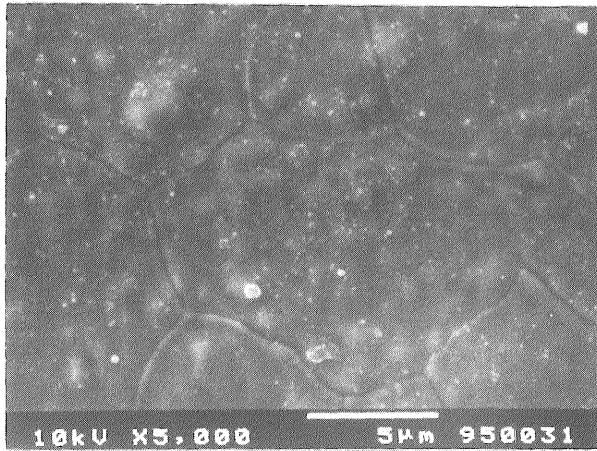
成分変化は見られたが、基本的にはセルの性能に及ぼす影響は小さいものと考えられる。

2.2.2 電極の焼成

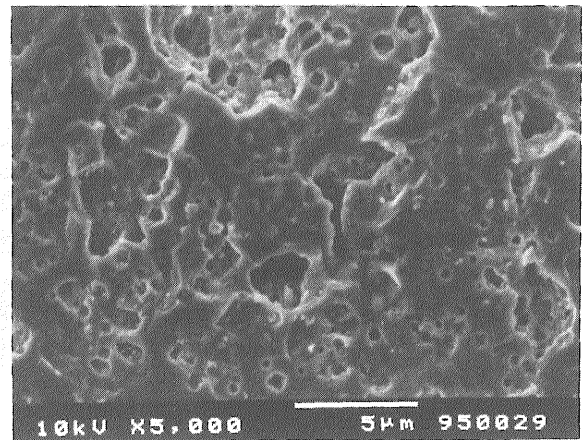
電極材料として、燃料極はNiO粉末とYSZ粉末を6:4の割合で混合したものを、空気極は $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ 粉末を用いた。各電極材は予めエタノールと重量比約1:1で混合したスラリー状とし、前節で述べた電解質表面に塗布した後、電気炉で焼成した。各電極の焼成の際は電気炉の昇温・降温速度を $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 未満に保ち、保持温度は燃料極で $1,450\text{ }^\circ\text{C}$ 、空気極で $1,150\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間はともに12時間とした。

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

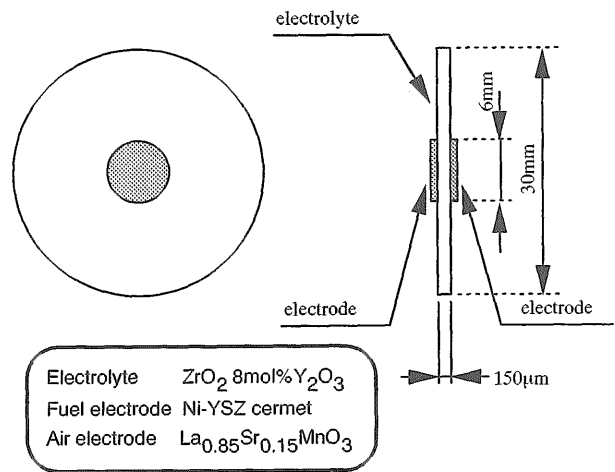


図2-2 供試セルの形状

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

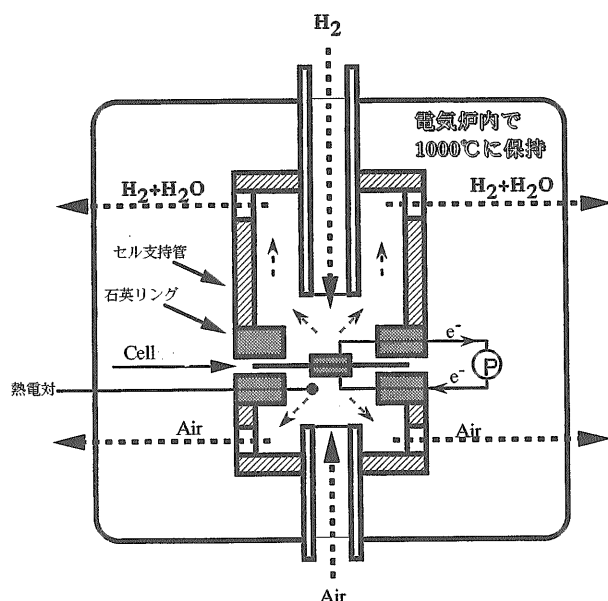


図2-3 実験装置およびセル装着状況

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。

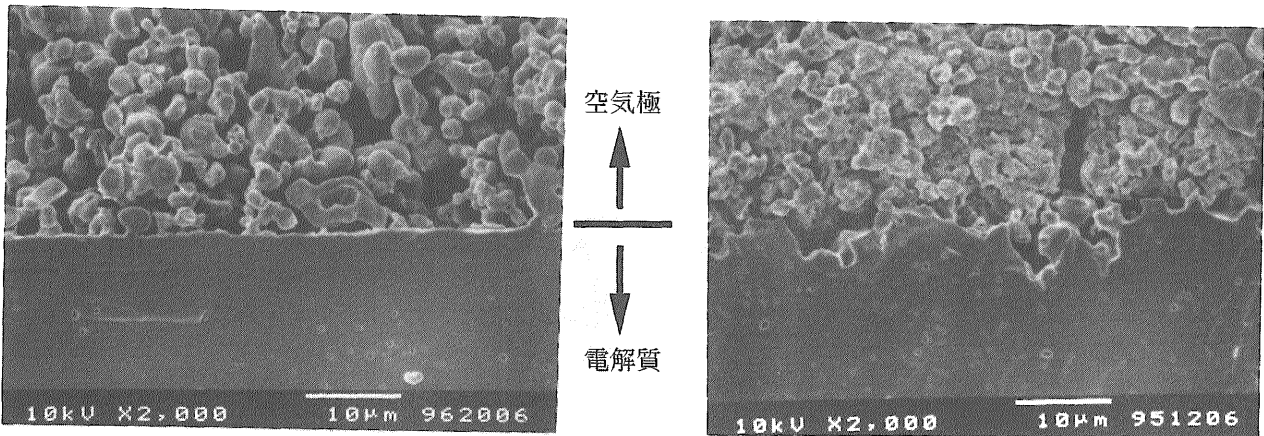
2.3.3 結果と考察

(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

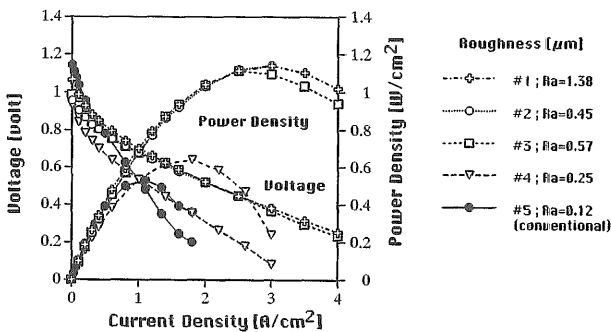


図2-5 各セルの発電特性

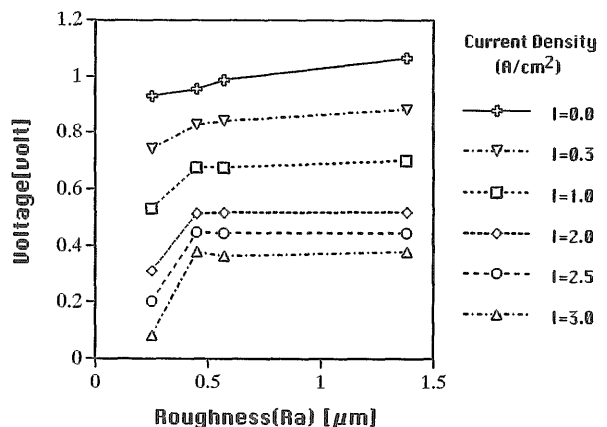


図2-6 電解質表面粗度に対する発性電圧の変化

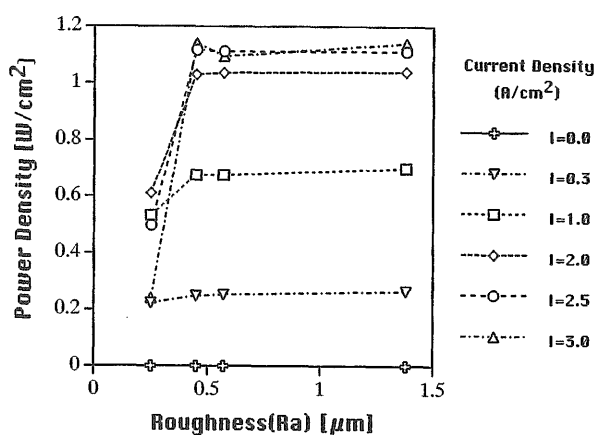


図2-7 電解質表面粗度に対する発生出力密度の変化

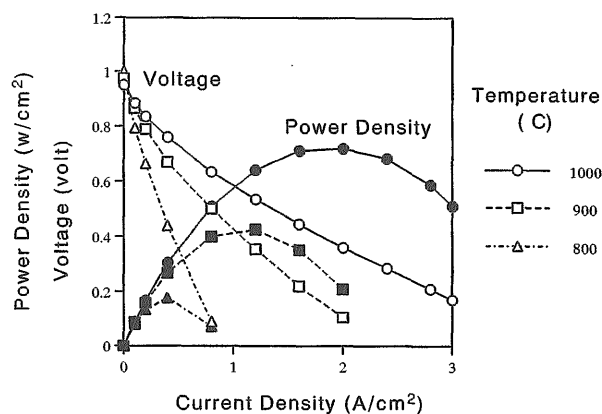


図2-8 各作動温度におけるセルの発電特性

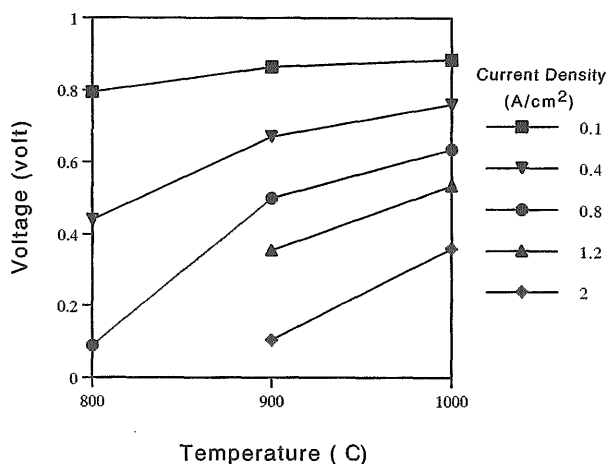


図2-9 作動温度に対する発生電圧

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。

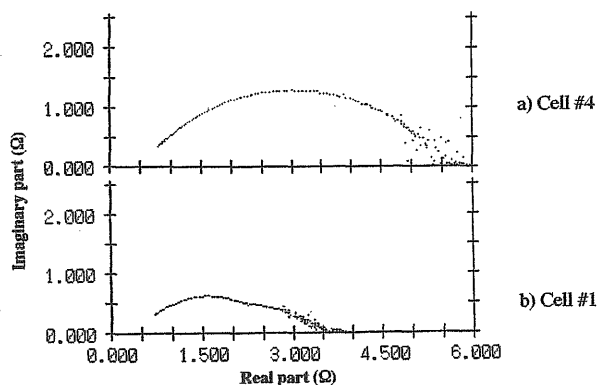


図2-10 インピーダンス測定結果の比較

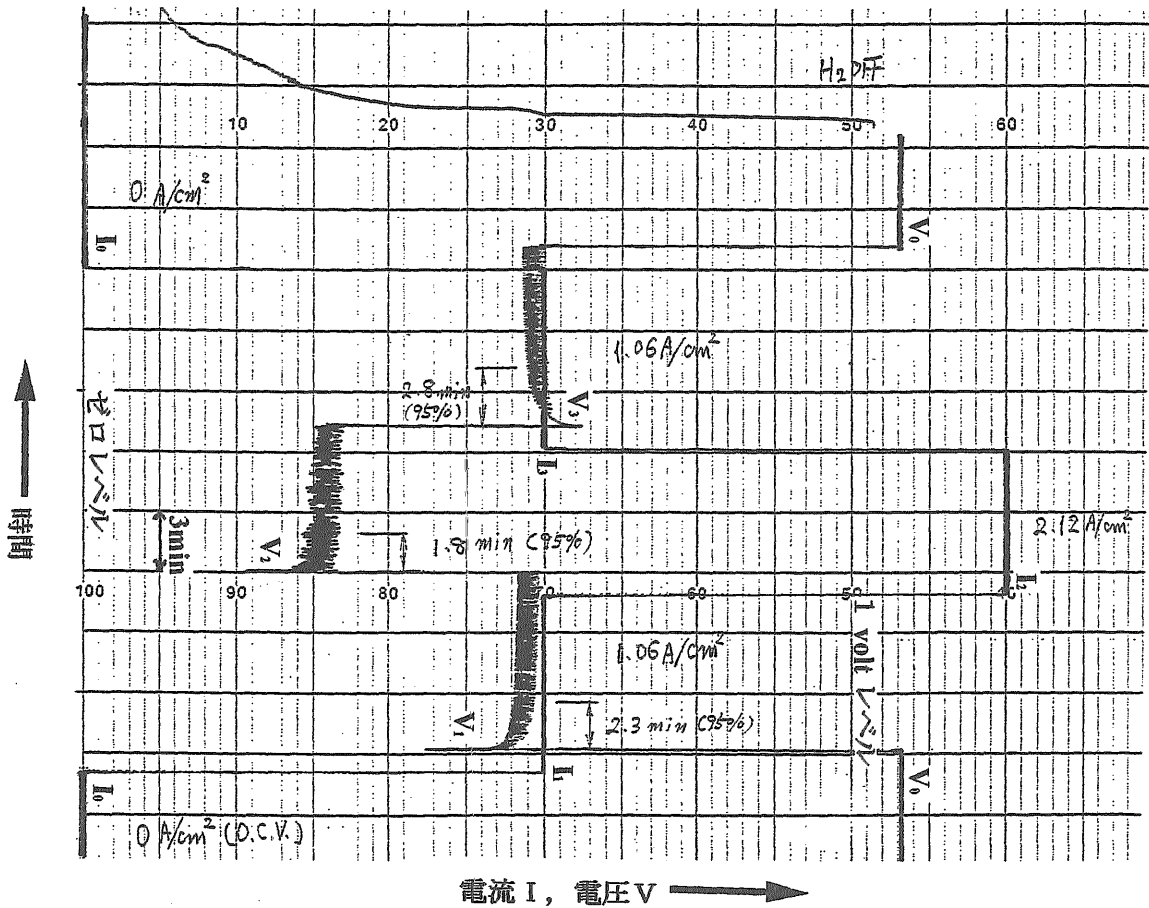


図2-11 負荷変動追従性 (粗度が比較的高い場合の例)

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。

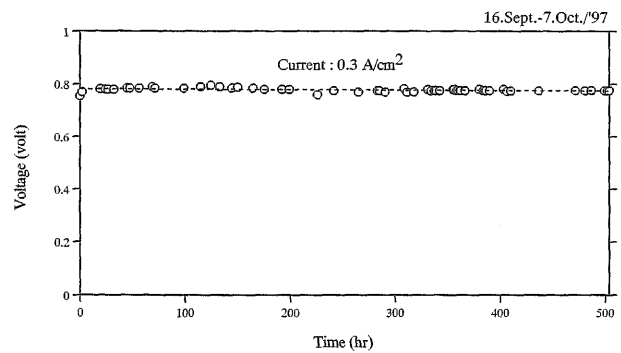


図2-12 長時間運転性能

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。

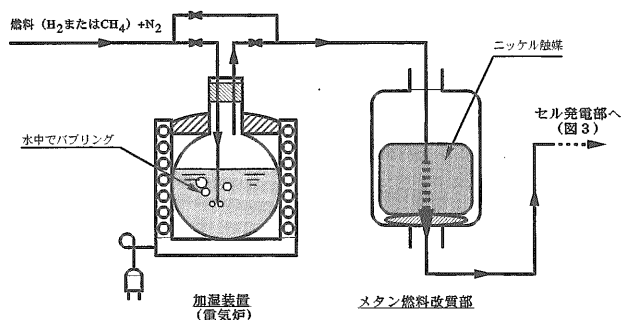


図2-13 メタン燃料実験における燃料・空気系統概念

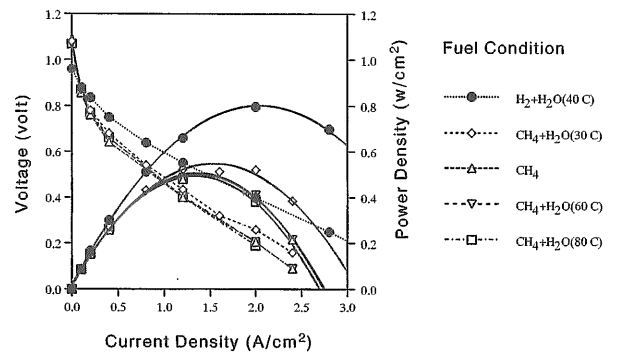


図2-14 メタンを燃料とした場合のセル発電特性

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

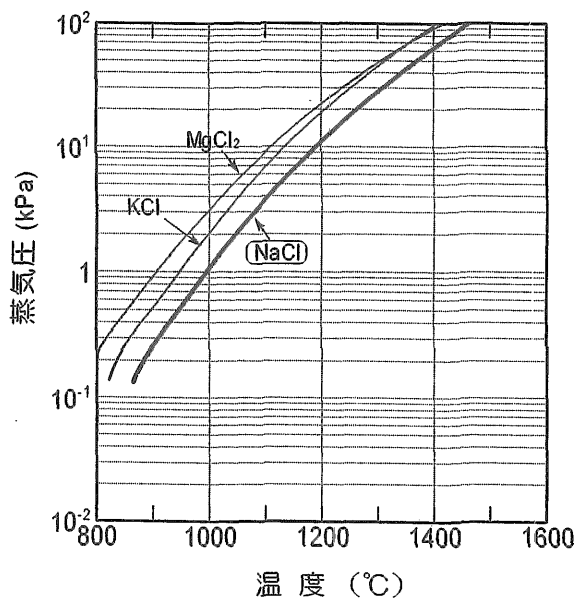


図3-1 塩分の飽和蒸気圧線図

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/m³air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

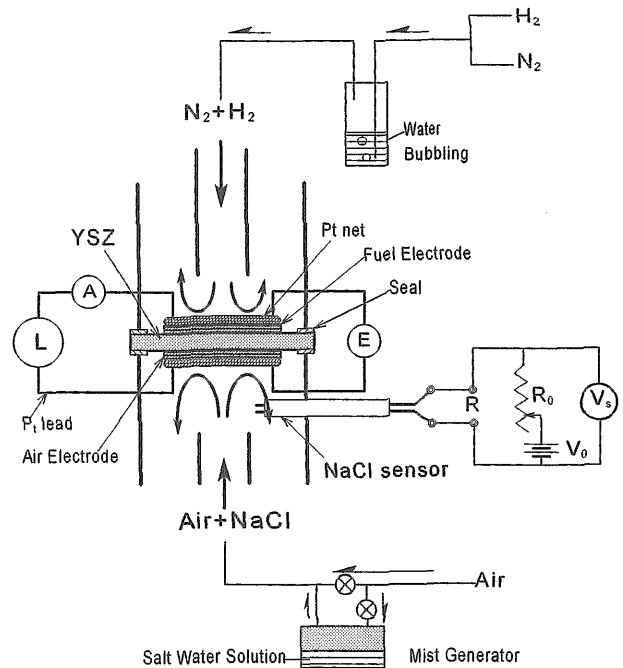


図3-2 実験装置の概略