

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

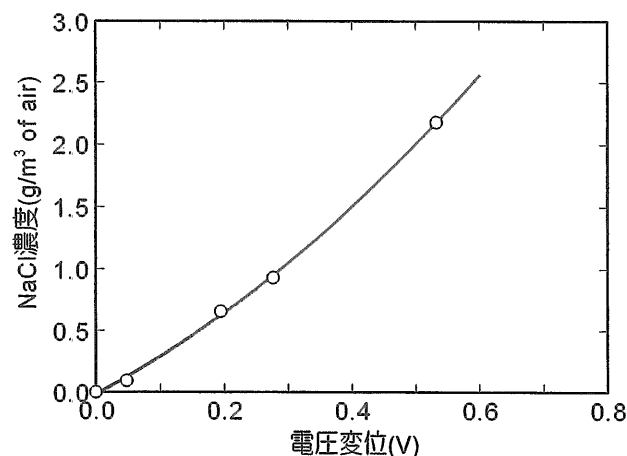


図3-3 NaCl濃度と検出電圧の関係

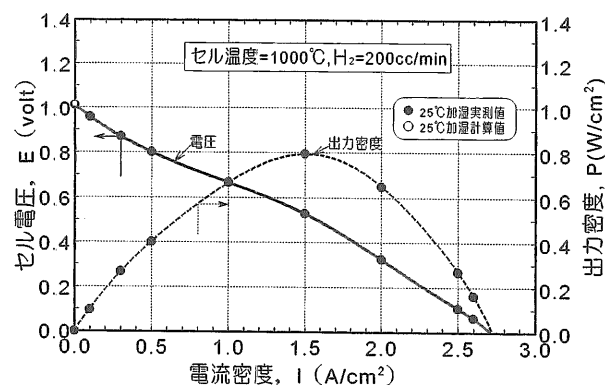


図3-4 セル基本発電特性例

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

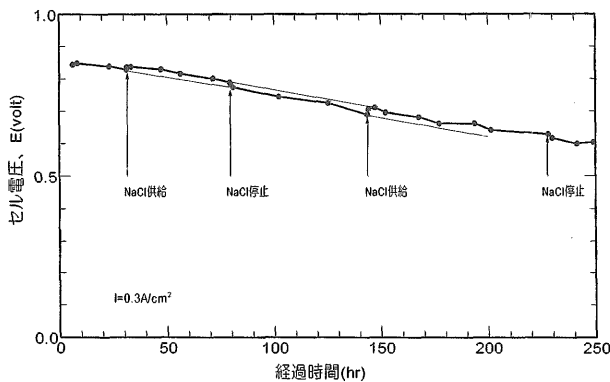


図3-5 セル電圧に及ぼす塩分の影響

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の実験で使ったセルでなく新しいセルを使用した。NaCl濃度

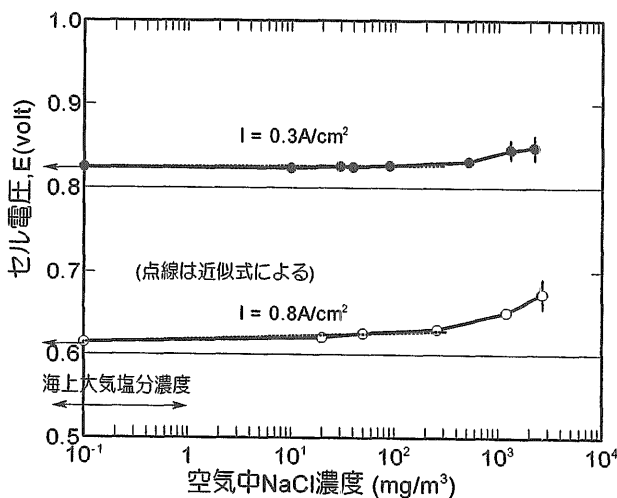


図3-6 セル電圧に及ぼす塩分濃度の影響

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。

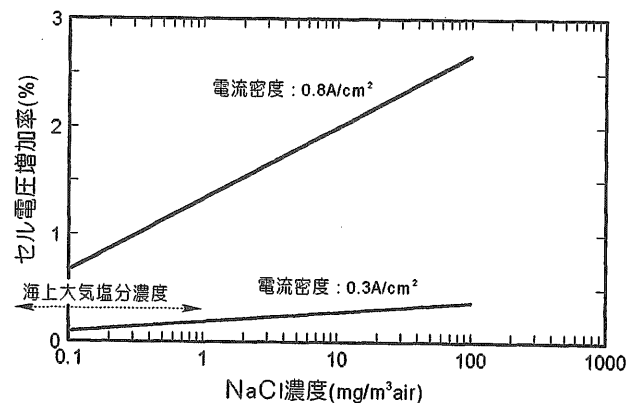


図3-7 塩分によるセル電圧増加率

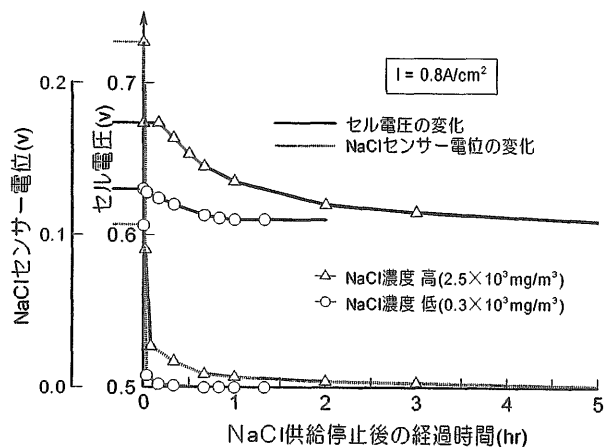


図3-8 塩分に対するセル電圧の過渡応答

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供給を停止しても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

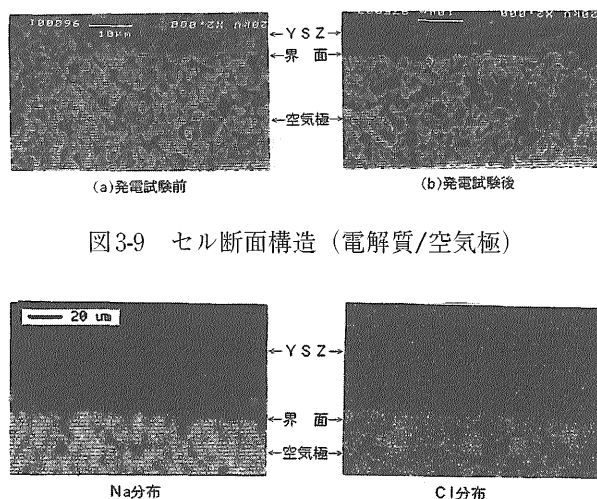


図3-9 セル断面構造(電解質/空気極)

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%

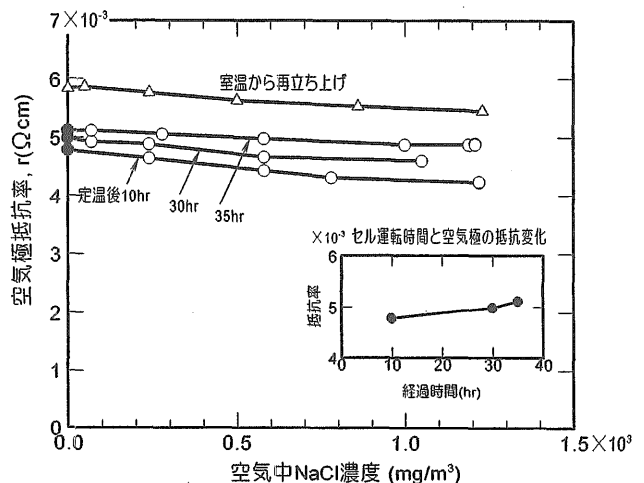


図3-11 塩分による空気極の電気抵抗変化

の電圧上昇への寄与は無視できるほど小さく($2 \times 10^{-5}\%$)、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NaCl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 O^{2-} 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、 O^{2-} 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 Cl_2 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。

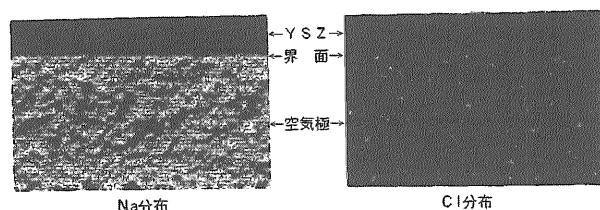


図3-12 空気極内のNa, Cl残留状態

3.6 第3章のまとめ

SOFCを船舶等を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

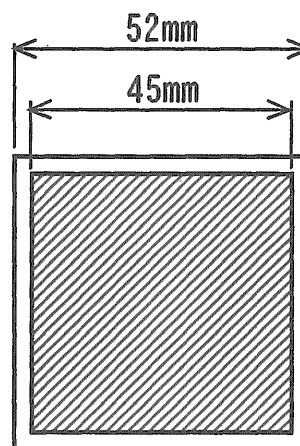
①本実験で実施した250時間程度の試験時間では電解質に影響を及ぼしていない。②塩分はガス状で空気極に入り、Naはそこに一部蓄積するがClは蓄積しない。このNaの長期的な影響については、今後更に検討が必要である。

(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 20.25mm^2 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

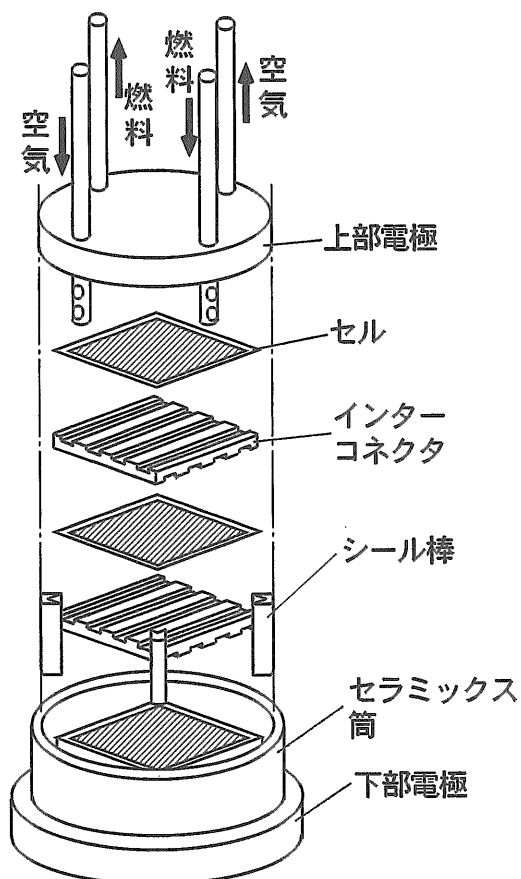


図4-2 スタックの構成

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 厚の白金箔を用いて集電し、 $\phi 0.5\text{mm}$ 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、各段ごとに白金箔電極を挟んでいる。

(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。

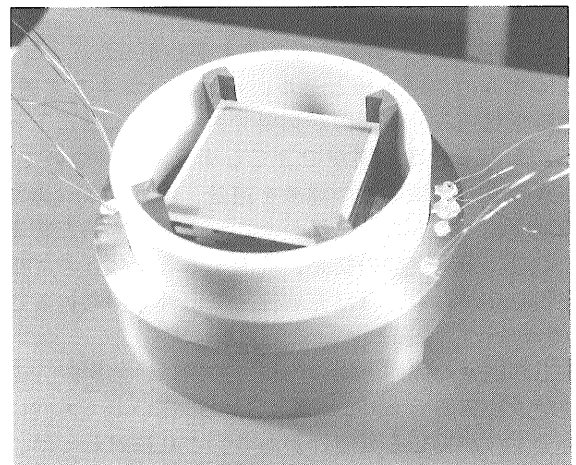


図4-3 スタックの組立（1）

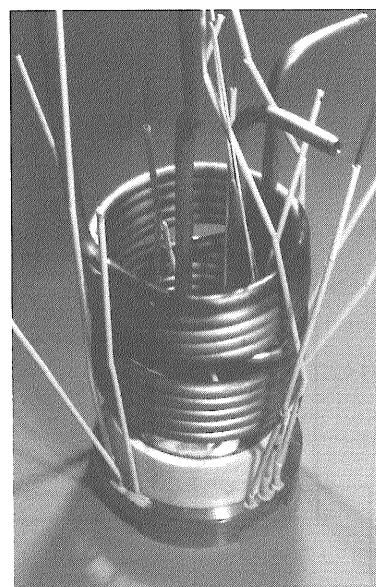


図4-4 スタックの組立（2）

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、セルー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。そしてこの石綿糸を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

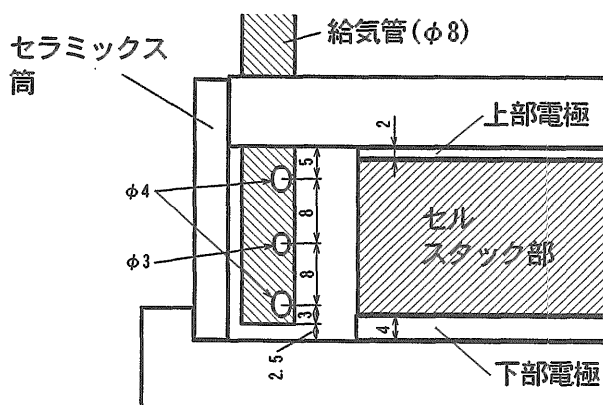


図4-5 スタック断面図

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

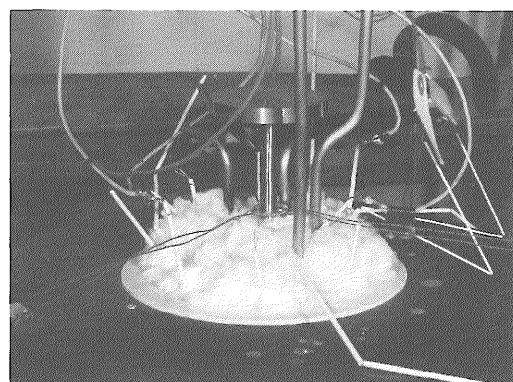


図4-6 電気と炉内に納めた実験装置

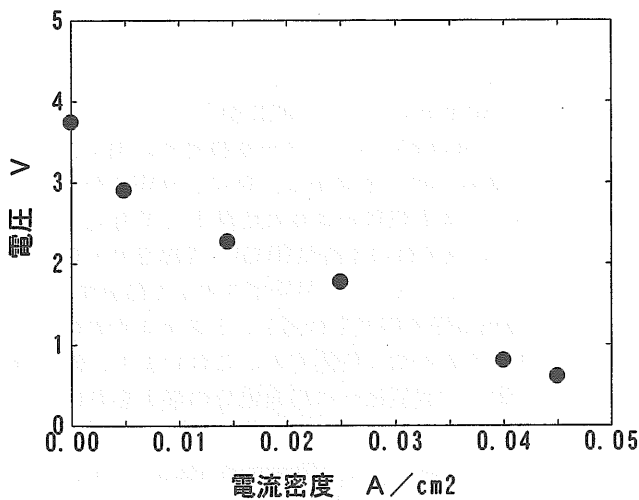


図4-7 スタック V-I 特性

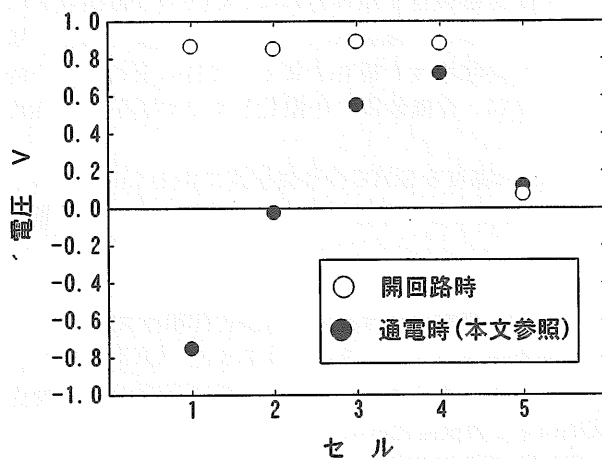


図4-8 各セルごとの電圧

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、基本的な構造改変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

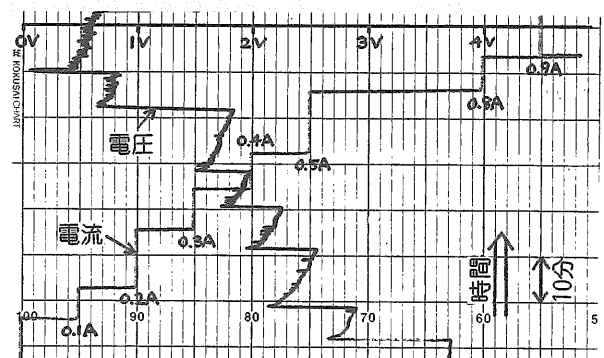


図4-9 スタックの過渡応答

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け、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。

$$\text{CH}_4/3 + \text{SC} \cdot \text{H}_2\text{O}/3 + \Delta H_{\text{RF}}/3 \\ = \text{H}_2 + \text{CO}/3 + (\text{SC}-1) \cdot \text{H}_2\text{O}/3 \quad (5-1)$$

$$e_{\text{H}_2} \cdot (\text{H}_2 + \text{O}_2/2 + \Delta H_{\text{H}_2}) = e_{\text{H}_2} \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (5-2)$$

$$e_{\text{CO}} \cdot (\text{CO}/3 + \text{O}_2/6 + \Delta H_{\text{CO}}/3) = e_{\text{CO}} \cdot \text{CO}_2/3 \quad (5-3)$$

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 $\text{Abs} \leq 1.0$ を用い、 x 及び y を次式で定義している。

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

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 CH_4 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 CO_2 の生成は考慮しない。
- (2) セル表面において、簡単のため H_2 と CO はモル数比が(3:1)の一定割合で反応し、利用率を $e = e_{\text{H}_2} = e_{\text{CO}}$ 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 H_2 1kg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 $3I/4[\text{A}/\text{cm}^2]$ 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 $G_{\text{H}_2}[\text{H}_2\text{-kg}/\text{cm}^2/\text{s}]$ は、燃料利用率 e を考慮すると式(5-6)となる。

$$G_{\text{H}_2} = 2.016 \times 3 \cdot I / (4e \cdot n \cdot F) \quad (5-6)$$

表5-1 各部の作動ガス組成

Location		N_2	O_2	H_2	H_2O	CO_2	CH_4	CO
[Mole Ratio]								
Fuel Side	FS3	0	0	0	$\text{Scx}/3$	0	$x/3$	0
	F4	0	0	$1-x$	$\text{Scx}/3$	$e(1-y)/y/3$	$x/3$	$(1-x)/3$
	F4'	0	0	1	$(\text{Sc}-1)x/3$	$e(1-y)/y/3$	0	$1/3$
	F5	0	0	$1-e$	$e+(\text{Sc}-1)x/3$	$e/y/3$	0	$(1-e)/3$
	F8	0	0	$1-e$	0	$e/y/3$	0	$(1-e)/3$
	F9	0	0	$1-e$	0	$e(1-\text{Abs})/y/3$	0	$(1-e)/3$
	F9'	0	0	$1-x$	0	$e(1-y)/y/3$	0	$(1-x)/3$
	F10	0	0	$x-e$	0	$e(y-\text{Abs})/y/3$	0	$(x-e)/3$
Air Side	A3	$7.52\lambda/3$	$2\lambda/3$	0	0	0	0	0
	A3'	$7.52\lambda/(1-r)/3$	$2((\lambda-\text{er})-(x-e)r)/(1-r)/3$	0	$(x-e)r/(1-r)$	$((x-e)+e(y-\text{Abs}))/y/(1-r)/3$	0	0
	A4	$7.52\lambda/(1-r)/3$	$2((\lambda-\text{er})-(x-e))/(1-r)/3$	0	$(x-e)/(1-r)$	$((x-e)+e(y-\text{Abs}))/y/(1-r)/3$	0	0
	A5'	$7.52\lambda/(1-r)/3$	$2((\lambda-e)-(x-e))/(1-r)/3$	0	$(x-e)/(1-r)$	$((x-e)+e(y-\text{Abs}))/y/(1-r)/3$	0	0
	A5	$7.52\lambda/3$	$2((\lambda-e)-(x-e))/3$	0	$(x-e)$	$((x-e)+e(y-\text{Abs}))/y/3$	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 $G_g[\text{kg}/\text{cm}^2/\text{s}]$ は、 G_{H_2} 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_{CMe} 、蒸気タービン仕事 ΔL_{st} 、ガスタービン仕事 $\Delta L_{\text{ST}}[\text{J}/\text{kg}]$ 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 $I[\text{A}/\text{cm}^2]$ に対する電圧 V 、出力 $L_{\text{fc}}=V \cdot I$ 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0.54MPaに設定している。図中 η_{fc} は燃料電池本体の熱効率、 η_{gt} はガスタービンの熱効率で、 η_{gt} 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、 CO_2 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 $[\text{A}/\text{cm}^2]$ 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