

## 第5章 総括

燃料電池は内燃機関に比べて発電効率が高く、静粛性に優れ、また  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、PM といった有害物質の排出量が極めて少ないという特長を有しており、民生用コージェネレーション、中小分散型電源、大型集中電源、自動車用電源、携帯機器用の小型電源等、様々な用途において近い将来主流を占めると予想される技術である。近年、我が国では産学官幅広い参加の下、様々なタイプの燃料電池の研究開発が行われ、その実用化・普及が強く推進されている。その中で SOFC は最も安定性が高く、作動温度を高く取れるので炭化水素燃料を電池内部で改質して使用できるという特長を持っており、高効率且つ簡素な燃料電池発電システムとしての実用化が期待される。しかし、これまで開発が進められてきたジルコニア系電解質を用いた SOFC の場合、約  $1000^\circ\text{C}$  という高温で作動するために、セルスタック構成部品にセラミックス材料を使用しなければならず、材料選択の制約が大きい。そこで、SOFC の特長を維持しながら作動温度を  $800^\circ\text{C}$  以下まで低減し、ステンレス鋼などのより安価な金属材料を使用可能にする SOFC の低温作動化が検討されるようになってきた。現在、精力的に開発が進められている PEFC では炭化水素燃料を用いたシステムの実用化のために、燃料改質技術の開発が急務となっており、SOFC が低温作動化によって起動停止時間の短縮や断熱構造の簡素化を図り、コンパクトなシステムを実現すれば PEFC と同等以上の技術的・コスト的な優位性を獲得できる可能性も持っている。そこで本研究では低温作動 SOFC の電解質材料として有望なペロブスカイト型酸化物  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  (LSGMC) について、その欠陥反応と電気伝導性を検討するとともに、本材料を用いて実用サイズの発電セルを作製し、その発電セルの特性を都市ガスによる改質発電試験で調べ、その結果を受けて  $1\text{kW}$  級 SOFC 発電モジュールを製作し、都市ガスによる実証運転を行った。

第1章では、現在開発が進められている主な燃料電池の特徴、用途及び開発状況等についてまとめるとともに、本研究で対象として SOFC の作動原理、基本構造、特徴、電極反応及び構成部材を整理することによって、SOFC の開発課題を明確化した。

第2章では、LSGMC 酸化物のホール伝導性と部分電子伝導性に及ぼす Co の添加量の影響をイオンブロッキング法により評価した。この評価結果に基づき、Co 添加量と電解質厚みをパラメータとして、化学的漏れ酸素量及び理論エネルギー変換効率を計算した。計算の結果、LSGMC 酸化物を低温作動 SOFC の電解質として用いる際の適正な Co 添加量  $5\sim 8.5\text{mol}\%$  の範囲にあり、また適正な電解質厚みは Co 添加量が  $5\text{mol}\%$  の場合で数十～数百  $\mu\text{m}$  の範囲にあることが明らかとなった。

第3章では、実用化段階での燃料として主流になると予想される都市ガスについて、熱力学計算と改質実験により、低温作動 SOFC に適用する改質技術を検討した。熱力学計算によって都市ガス、及び都市ガスの成分であるメタン、エタン、プロパン、ブタンの水蒸気改質における平衡組成を求めた結果、平衡組成はガス種によらずほぼ等しいが、炭素数が大きいほど僅かに  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  の濃度が低くなり、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  の濃度が高くなることが明らかとなった。また、 $0.5\%$  Ru 触媒を用いてメタン、エタン、プロパン、ブタンの改質実験を行った。実験の結果、温度  $400\sim 750^\circ\text{C}$ 、 $\text{S/C}=3$  の条件では、 $\text{SV}=2000\text{h}^{-1}$  程度でも  $\text{C}_2$  以上の炭化水素が分解し、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  のみが得られること、 $\text{S/C}=3$  では  $650^\circ\text{C}$  以上で炭素析出が見られるが、 $\text{S/C}=4$  とすれば炭素析出を防止できることが分かった。さらに、都市ガスの改質実験では、 $\text{S/C}=3$ 、温度  $400\sim 750^\circ\text{C}$  の条件では、改質平衡に達するためには  $\text{SV}=1000\text{h}^{-1}$  程度が必要であること、 $\text{S/C}=2$  では炭素析出の可能性があるが、 $2.5$  以上では炭素析出は起こらないことが分かった。

第4章では、LSGMC 電解質を用いて実用サイズ（直径  $120\text{mm}$ ）の平板形 SOFC セルを量産可能な技術により作製した。第2章における理論エネルギー変換効率の計算結果に基づき、LSGMC 電解質の Co 添加量  $5\text{mol}\%$ 、厚みは  $200\mu\text{m}$  とした。作製した発電セルを都市ガス改質発電用の単セルスタックユニットに組み込んで発電試験を行い、その発電特性及び最適運転条件を明らかにした。すなわち、改質器で十分に平衡組成に達したガスを供給すれば、ガス中の水素、水蒸気の量によって性能が決まり、開回路起電力の変化もネルンストの式から求められる理論起電力の変化で説明できること、都市ガスを予備改質したガスで水素と同じ高い性能を出すためには改質器の温度を

高くすることが重要であること、改質温度が低いときには S/C を大きくすると性能が高くなること等が実験的に確認されるとともに、都市ガス流量  $0.67\text{ml/min/cm}^2$ 、S/C=3、改質器温度  $650^\circ\text{C}$ 、発電温度  $750^\circ\text{C}$ 、燃料利用率 70% の条件において出力密度  $0.24\text{W/cm}^2$ 、発電効率 52.9% LHV、また都市ガス流量  $0.67\text{ml/min/cm}^2$ 、S/C=5、改質器温度  $750^\circ\text{C}$ 、発電温度  $750^\circ\text{C}$ 、燃料利用率 80% の条件において出力密度  $0.27\text{W/cm}^2$ 、発電効率 58.7% LHV という優れた発電性能を示すことが確認された。さらに、このスタックユニット発電試験で高効率発電の可能性が確認されたシールレス方式のセルスタック構造及び改質技術を適用した 1kW 級 SOFC 発電モジュール（発電セル 46 段積層）を製作し、これを用いた 1kW 級コージェネレーションシステムで都市ガス燃料による改質発電試験を行った。実験の結果、S/C=3.5、セルスタック平均温度  $782^\circ\text{C}$  で発電モジュールは定格出力 AC1kW の熱的自立状態となり、補機動力を含まないシステムの AC 発電効率は最大で 48% LHV、この時の発電モジュールの DC 発電効率は 53% LHV、燃料利用率は 75% が得られ、本研究で対象としたところの LSGMC 酸化物を電解質に用いたシールレス平板構造の SOFC の実用性が検証された。

## 謝 辞

主指導教官をご担当して頂きました大分大学大学院工学研究科 瀧田祐作教授には、博士課程の3年間、終始格別のご高配を賜り誠に有り難く、心よりの感謝を申し上げる次第でございます。九州大学工学研究院 石原達己教授には、本研究の遂行及び本論文の執筆にあたり、懇切丁寧なご指導を賜るとともに、多数の論文、総説などを参考にさせて頂きました。非力非才の私が何とか本論文を書き上げることができたのは、偏に石原先生のご指導、ご鞭撻の賜物と感謝筆紙に尽くし難く存じます。石原先生には2002年11月米国 California 州 Palm Springs で開催の Fuel Cell Seminar、2003年4月仏国 Paris で開催の 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VIII) と2つの国際会議に同行をお誘い頂き、有益な情報・知見の入手ができましたし、とても楽しい旅行をさせて頂きました。瀧田先生、石原先生には今後も変わらぬご交誼、ご芳情を賜りたく、伏して願ひ申し上げる次第です。また、本研究の過程におきまして貴重なご助言を頂戴しました大分大学滝田研究室の西口宏泰助手、様々な事務手続・庶務をお引き受けくださりました大分大学滝田研究室の伊藤和子事務官に深謝申し上げます。さらに、本論文をご校閲賜りました大分大学大学院工学研究科 大賀一也教授、同 森口充暲教授、同 井上高教助教授に深謝申し上げます。

次に、本研究の共同研究者として様々なご協力を頂きました三菱マテリアル株式会社 SOFC プロジェクトの関係各位には厚くお礼申し上げます。とりわけ、LSGMC 電解質の化学的漏れ酸素量及び理論エネルギー変換効率の計算にご協力頂くとともに、有益なご助言を数多く頂戴した副主任研究員 Taner Akbay 氏、都市ガス改質実験及びセルスタックユニットの改質発電実験をご担当して頂きました千歳範壽氏、休日に論文編集を手伝って頂いた山田喬氏には、ここに記して感謝の意を表わす次第です。また、1kW 級コジェネシステム試作機の運転評価をご担当して頂きました関西電力株式会社エネルギー利用技術研究所の主席研究員山崎啓氏、チーフリサーチャー稲垣亨氏、主任研究員西脇太氏、主任研究員加納二郎氏及びその他関係各位に厚くお礼申し上げます。さらに、本研究過程におきまして、2003年5月に日本セラミックス協会技術賞を関西電力稲垣亨氏、ファインセラミックセンター福井武久氏とご一緒に受賞させて頂きました。また、2004年3月には日本鉱業協会賞を三菱マテリアル駒田紀一氏、星野孝二氏、関西電力稲垣亨氏、ファインセラミックセンター大原智氏とご一緒に受賞させて頂きました。私にとっては身に余る光栄であり、本研究の遂行に大いなる励みとなりました。深謝申し上げます。

以上の多くの方々のご指導・ご支援を賜りながら大分大学で3年間研究させて頂いたことを誇りとし、今後も自己啓発し、学習意欲を高めて、人類の幸福と世界の平和に少しでも役立つ仕事を完成することができるように努力したいと思います。

2005年1月

細井 敬