

燃料電池内に空気が侵入するまでの猶予時間に燃料遮断直前の燃料流速が及ぼす影響

日大生産工(院) ○井上 侑太 日大生産工 野村 浩司
日大生産工 菅沼 祐介 宇宙航空研究開発機構 岡井 敬一

1. 緒言

環境問題を背景に、燃料電池の実用化やそれに向けた開発が進んでいる。特に固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell)は発電効率が45~65%と高く、注目されている¹⁾。エアバス社は水素を燃料としてガスタービン(Gas Turbine)と燃料電池を作動させ、それぞれから動力と電力を得る航空機を2035年までに実用化させる計画を発表している²⁾。

SOFCは特性上、燃料の水素を使い切ることはできず余剰燃料を排出する。そこでSOFCとGTを組み合わせたコージェネレーションシステムでは、SOFCから排出された余剰燃料を燃焼させ、SOFC自体から放出される熱と共に、GTでエネルギーを回収している。これによってシステム効率の向上する。さらに、SOFCの発電モジュールと余剰燃料の燃焼器を一体化(リアクタ化)することで、システムの小型化と軽量化が可能になる。航空機用のSOFC/GTコージェネレーションシステムにおいては、小型・軽量化に資する技術は実現を左右する重要な技術である。一方でリアクタ化により、燃料の供給が停止した際に、空気がSOFC内部に侵入するまでの猶予時間が短くなる。作動温度のSOFC燃料極側に空気が侵入すると、SOFCが再酸化によって破損する。したがって、燃料の供給が停止してからSOFC内に空気が侵入してくるまでの猶予時間を調査することは、安全設計の為に必要である。しかしながら、猶予時間についての調査は進んでおらず、理解が不足している。

そこで本報では、実験室規模で製作したSOFCリアクタを用いて燃料遮断試験を行い、猶予時間についての調査を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験装置

図1に実験に使用した実験室規模SOFCリアクタの概略を示す。SOFCリアクタは燃料供給による発電と余剰燃料の燃焼を同時に行う装置で、SOFC、余剰燃料噴出細管(インジェクタ)、燃焼器から構成される。実験ではSOFCの代替品として再酸化による破損の心配のないイットリア安定ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia)を用いた。YSZはSOFCの電解質材料であり、機械的特性がSOFCに近く起電力も同じである。この起電力を計測できるように、YSZにはカーレントコレクタが接続されている。実験では外直径8 mm、内直径5 mmのYSZ管を長さ40 mmに加工し使用した。またカーレントコレクタには白金線(ロジウム20%/白金線)を使用し、YSZ管への固定は負極(燃料極)側では白金ペーストを、正極(空気極)側ではLSM-GDCペーストを用いた。また保炎器としてインジェクタを使用してい

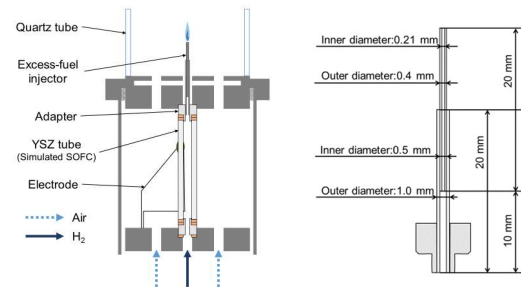


Fig.1 SOFC Reactor

Fig.2 Injector

る。実験に用いたインジェクタの概略を図2に示す。SOFC端面を直接インジェクタとして利用すると、端面に付着した火炎からの熱負荷や、空気が侵入によってSOFCが破損する恐れがある。そこでSOFC先端にセラミック製のアダプタとアルミナ製細管で製作したインジェクタを装着し、それらを防止した。燃焼器上部は、保炎の様子を確認できるように石英ガラス製の円筒を用いた。またSOFCが作動温度に達するようにリアクタ全体がヒーターによって加熱されている。

3. 実験方法

実験は大気圧で行った。まず空気と水素を実験装置に供給し、SOFCの作動温度である700℃までSOFCリアクタを加熱する。昇温中に排出される未燃の水素は、ブタン・トーチを用いて強制的に点火し、燃焼させる。リアクタの昇温後、ポテンシオ・ガルバナスタットを用いてSOFCの開回路電圧(Open Circuit Voltage)を計測する。このOCVが1.06 V(SOFCの理論起電力1.119 Vの95%)以上で安定したことを確認した後に、水素を遮断する。水素遮断後、インジェクタ出口から大気の酸素が濃度拡散によってSOFC燃料極側に侵入し、OCVが低下する。OCVは水素を供給している場合は1.1 V程度、水蒸気のみが供給された場合、0.78 V程度となる³⁾。したがってOCVが0.8 Vを下った場合、酸素がSOFC燃料極側に存在していると考えられる。そこで水素遮断からOCVが0.8 Vを下回るまでの時間を猶予時間と定義し、遮断直前までの水素流量を変化させて計測した。

4. 実験結果および考察

図3に水素遮断直後からのOCVの変化を示す。水素流速は、インジェクタ出口温度(700 K)における水素体積流量をインジェクタ出口の断面積で除して求めた。図より、OCVは遮断直後から時間経過と共に低下することがわかった。特に0.85 V付近までOCVが下がると

Effect of fuel flow velocity at fuel cut off
on delay time until air intrusion into a fuel cell

Yuta Inoue, Hiroshi NOMURA, Yusuke SUGANUMA and Keiichi OKAI

その後急激に低下する。またOCVが0.8 Vを下回るまでの時間は、水素遮断直前の水素流速が305 m/sのとき45 s, 610 m/sのとき54 s, 916 m/sのとき57 sとなった。したがって、水素遮断直前の水素流速が増加するのに伴って、猶予時間も単調に増加することがわかった。

初期のOCVのゆるやかな低下は、インジェクタ出口から大気中の酸素が拡散によってYSZ内に侵入して水素と反応し、徐々に水素濃度が低下することで発生すると考えられる。その後、急激にOCVが低下するのは、水素が侵入してきた酸素と反応し尽くし、水素濃度が極めて低下したためである。ネルンストの式⁴⁾である次式を用いて考察を行う。

$$E = \frac{-\Delta g}{n_e F} + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{C_{H_2} C_{O_2}^{0.5}}{C_{H_2O}} \right) \quad (1)$$

ここで、 Δg , n_e , F , R , T , および C は、それぞれギブスエネルギーの変化量[J/mol], 反応に現れる電子数, ファラデー定数 (= 9.648×10^4 C/mol), 一般ガス定数[J/(mol·K)], 温度[K], および濃度[vol%]である。右辺第一項は化学反応によって生じる起電力を表しており、第二項は起電力に及ぼす化学種濃度の影響を表している。圧力は0.101 MPa, 温度は700 °Cの条件で計算を行った。空気極側の酸素濃度は21 vol%で一定とした。計算結果を図4に示す。水素体積濃度と理論起電力(OCV)の関係を表している。水素濃度が1%以下になると急激に起電力が低下することがわかる。図から水素濃度が1%以下になると理論起電力が0.85 V付近から急激に低下することがわかる。これは実験におけるOCVの挙動と一致している。したがって水素の供給が停止すると、インジェクタ出口から酸素が拡散によってSOFCの燃料極側に侵入し、水素と反応、消費することで、水素の濃度が1%以下になると考えられる。したがって、水素を消費し尽くしたOCVの急低下後は、酸素が残留するので、SOFCの燃料極が再酸化し、破損する状態である。以上より、0.8 Vという閾値は猶予時間を調査するにあたり、適切な値であったことがわかった。

水素遮断直前の水素流速の増大に伴って猶予時間が単調に増大するのは、火炎の大きさが関係していると考えられる。水素流速が増加するにつれて火炎も拡大する。するとインジェクタ周辺の酸素が燃焼によって消費され、酸素が欠乏する範囲も拡大する。これによって、水素遮断後に酸素がインジェクタ出口まで拡散する時間が延びる。したがって、水素流速が増加し火炎が大きくなるほどより広い範囲の酸素が欠乏し、インジェクタ出口まで到達する時間が延びることで、猶予時間が増大したと考えられる。

5. 結言

円筒SOFCをYSZ管で模擬し、インジェクタを取り付けて燃料遮断試験を行った。空気が燃料電池内まで侵入してくるまでの猶予時間を測定した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 燃料遮断後のOCVは徐々に低下するが、0.85 V程度まで下がると急激に低下する。これは酸素が燃

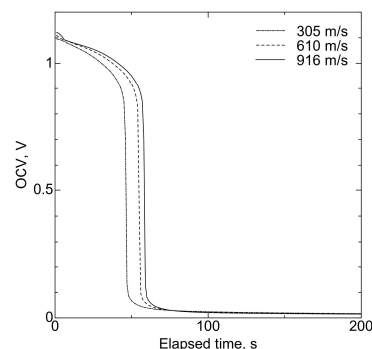


Fig.3 OCV measurement of YSZ tube in fuel cut-off test.

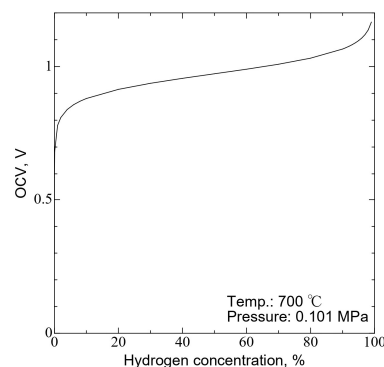


Fig.4 Estimated open circuit voltage (OCV) as a function of H₂ concentration.

料電池内に拡散し、水素と反応することで燃料が失われ、水素濃度が低下することで発生する。

- (2) 水素遮断直前のインジェクタ出口水素流速の増大に伴って、猶予時間が単調に増大した。これは水素流速が増加することで火炎が拡大しより広範囲の酸素が消費されることで、遮断後に酸素がインジェクタ出口まで拡散する時間が延び、猶予時間が増大することで発生する。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合開発機構, SOFCの現状と課題～今後取り組むべき基盤技術開発～, (2019)
<https://www.nedo.go.jp/content/100895118.pdf>, (参照 2020-10-9)
- 2) BBC News, Airbus looks to the future with hydrogen planes, (2020)
<https://www.bbc.com/news/business-54242176>, (参照 2020-10-9)
- 3) 阿部翔一, 野村浩司, 菅沼祐介, 岡井敬一, 田頭 剛, 航空機用 SOFC/ガスタービン複合発電機のモデルリアクタにおける保炎の観察, 第 57 回燃焼シンポジウム, 2019 年 11 月 22 日, 札幌.
- 4) 大塚利行, 加納健司, ベーシック電気化学, 化学同人 (2000) p.34