

余剰燃料噴出細管を備えた円筒 SOFC 燃料極で燃料遮断後に再酸化損傷が起こるまでの猶予時間に及ぼす細管形状の影響

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

国際航空運送協会（IATA）は、2050年までに炭素ネット排出量をゼロにする目標を発表した。IATAは2009年に50年までに排出量を2005年比で半減させる目標を打ち出していたが、2021年度に発表された目標はその目標を大幅に高めた形になる。しかしながら、バイオマス燃料の利用や燃料電池の実用化には未だ至っていない。そこで現在、技術開発の一環として燃料電池の実用化に向けた研究・開発が進んでいる。中でも固体酸化物形燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cell）は発電効率が高く、注目されている。JAXAは、SOFCとガスタービン（GT）を複合させ推進力を得る電動航空機の構想を発表している²⁾。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³⁾。

SOFCは高発電効率であるが、その特性上、燃料の水素を使い切ることはできず余剰分を未使用のまま排出してしまうという問題点がある。そこでGTと組み合わせることで、コージェネレーションシステム化し、SOFCから排出された余剰燃料を燃焼させエネルギーを回収することで、システム効率の向上を狙う方法が考案されている。また、SOFCの運転温度は700℃程度と高温となる性質上、排気も高温であるので、GTでのエネルギー回収に向いている。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・軽量化が可能になる。航空機にSOFC/GTハイブリッド推進システムを搭載するにあたってシステムを小型・軽量化することは、その実現を左右する重要な技術である。しかしながら一体化することで、燃料の供給が遮断した際に、空気がSOFC内部（燃料極側）に侵入するまでの時間が短くなる。作動温度下にあるSOFC燃料極に空気が接触すると、燃料極材料であるニッケルが酸化を起し膨張・破

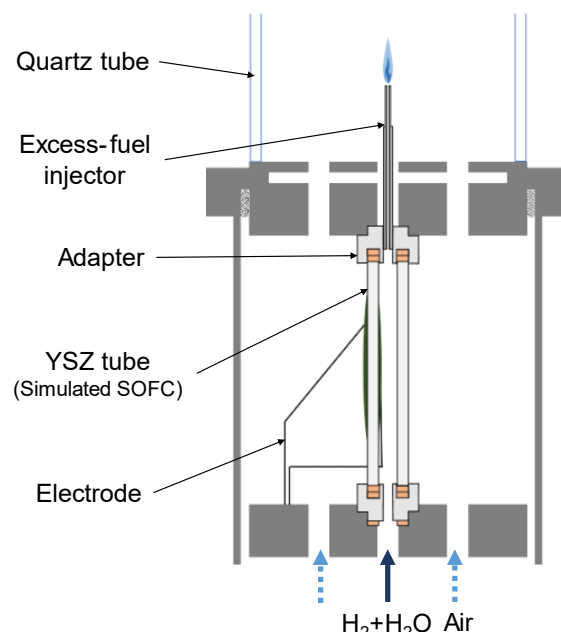


Fig. 1 SOFC reactor.

損を引き起こす危険がある。したがって、燃料供給停止後にSOFC内に空気（酸素）が侵入するまでの猶予時間を調査することは安全設計に際して重要である。しかしながら、燃料極が酸化してしまったSOFCは再利用できないため、実験に費用と時間がかかってしまう。そこで本報では実験室規模で製作したSOFCリアクタに模擬SOFCを設置し実験を行った。その結果を踏まえて現象のモデル化を行ったので報告する。

2. 実験装置

Fig.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SOFC、余剰燃料噴出細管（インジェクタ）、燃焼器、および加熱用電気ヒータから構成され、燃料供給による発電と余剰燃料の燃焼を同時に行うことが可能な装置である。SOFC燃料極は再酸化反応を起し破損する可能性がある。そこで

Effect of the shape of micro tube-injector for excessive hydrogen on window time from fuel cutoff to re-oxidization damage of an anode of tubular SOFC

Yuta INOUE, Hiroshi NOMURA, Yusuke SUGANUMA and Keiichi OKAI

本報では、SOFCの代わりに、イットリア安定ジルコニア（Yttria Stabilized Zirconia）を用いた。YSZは化学的に安定であり、SOFCの電解質に利用される材料である。本報では円筒型のYSZを外直径8 mm、内直径5 mm、長さ40 mmに加工して使用した。また、YSZはSOFCと同様に起電力が発生する。この起電力を測定するために、YSZ管の内面・外面にそれぞれカーレントコレクタが設置されている。カーレントコレクタには白金/ロジウム線（ロジウム20%）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、カソード（空気極）側ではLSM-GDCペーストを用いた。

また本報の装置では保炎器として、インジェクタを使用している。実験に用いたインジェクタの概略をFig.2に示す。SOFC端面で余剰燃料が燃焼すると、端面に付着した火炎からの熱負荷や、空気の侵入によってSOFCが破損する。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設置した。またSOFCが作動温度に達するようリアクタ全体が電気ヒータによって加熱されている。また、燃料や空気も電気ヒータで予熱することで流量によって温度が変化することを防いだ。

3. 実験方法

実験装置に空気および水素を供給し、SOFCの作動温度である700℃までSOFCリアクタを電気ヒータで加熱する。昇温中に排出される水素はブタン・トーチを用いて強制点火し、燃焼させる。昇温完了後、YSZ管内に供給する燃料（水素/水蒸気混合気）の水蒸気モル分率を6 mol%に調整する。この際、燃料流量は100 NmL/minとした。最後に、ポテンショ・ガルバナスタット（AMETEK社製VersaSTAT4-200）を用いてYSZ管の開回路電圧（OCV: Open Circuit Voltage）の計測を開始し、燃料を遮断する。遮断後、インジェクタ出口から大気中の酸素が濃度拡散によってYSZ管内に侵入し水素と反応することで、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、0.78V程度となる⁴⁾。したがってOCVが0.78 Vを下った場合、酸素がYSZ管内に存在していると考えられることができる。そこで燃料遮断からOCVが0.8 Vを下回るまでの時間を猶予時間と定義し、計測した。

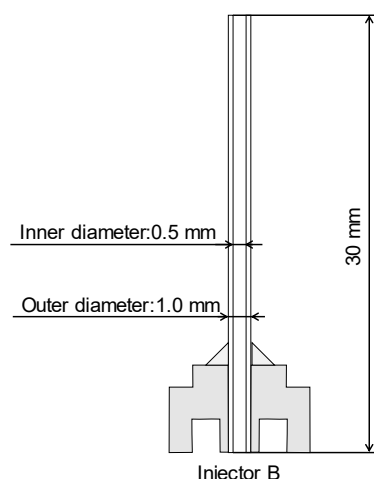


Fig. 2 Micro-tube injector.

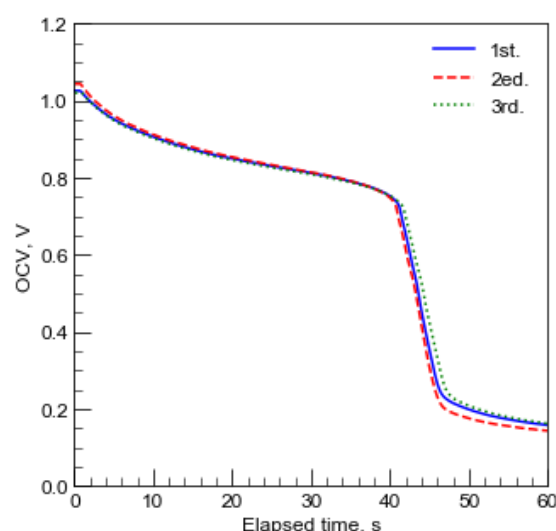


Fig. 3 OCV histories.

4. 実験結果および考察

燃料遮断後のOCV履歴をFig.3に示す。OCVは、燃料遮断直後から0.7 s間変化しないが、その後、急速に低下する。ただし、その低下速度は徐々に一定値に収束する傾向を示す。しかしながら、OCVが0.8 Vを下回ると、先ほどよりもさらに急速かつ大幅にOCVが変化し、0.25 VまでOCVが低下する。その後、OCVは0に向かって徐々に低下した。本報で使用したYSZ管とインジェクタの組み合わせの場合、猶予時間は1回目33.4 s、2回目32.3 s、3回目33.0 sであった。

燃料遮断直後からの0.7 s間にOCVが変化しない時間がある。これは酸素や窒素がインジェクタ内を拡散するのにかかる時間と考えられる。したがって燃料遮断から0.7 s経過後、酸素がYSZ管内に到達し水素と反応することで、YSZ管内ガスの組成が変化し、OCVの低下が始まったと考えられる。

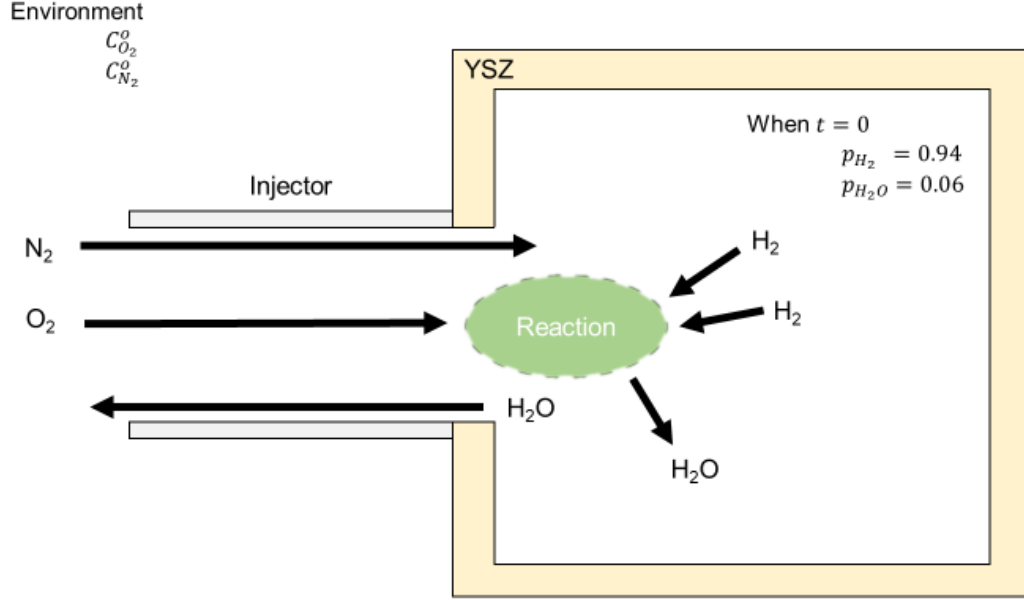


Fig. 4 Diffusion and reaction model after fuel cut-off.

続いて、空気がYSZ管内に到達してからのYSZ管内のガス組成の変化を考える。モデル図をFig.4に示す。\$C_x\$は各ガスのモル濃度 [mol/m³], \$p_x\$は各ガスの分圧 [Pa], \$t\$は空気がYSZ管内に到達してからの経過時間 [s]を表している。今回、各ガスの移動はインジェクタ内の濃度拡散のみによって発生するものとして、対流は無視した。また、現象を単純化するため、YSZ管内は濃度が様な強拡散場とした。また化学反応速度は拡散に比べて十分に速いとした。したがって、基礎方程式は

$$C_{H_2} + C_{H_2O} + C_{N_2} + C_{O_2} = \frac{p}{R_0 T} \quad (1)$$

$$AD_{N_2}\chi \frac{C_{N_2}^o - C_{N_2}}{L} = V \frac{dC_{N_2}}{dt} \quad (2)$$

$$AD_{O_2}\chi \frac{C_{O_2}^o - C_{O_2}}{L} = -2V \frac{dC_{H_2O}}{dt} \quad (3)$$

で表せる。ここで\$R_0\$：一般ガス定数 [kJ/molK], \$T\$：温度 [K], \$p\$は全圧 [Pa], \$A\$：通路断面積 [m²], \$D_x\$：拡散係数 [m²/s], \$\chi\$：形状係数 [-], \$L\$：通路長さ [m], \$V\$：体積 [m³]である。

(2)式を\$C_{N_2}\$について整理すると、

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} + \frac{AD_{N_2}\chi}{VL} C_{N_2} = \frac{AD_{N_2}\chi}{VL} C_{N_2}^o \quad (4)$$

となる。ここで\$\frac{AD_{N_2}\chi}{VL} = a_N\$とおくと

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} + a_N C_{N_2} = a_N C_{N_2}^o \quad (5)$$

となる。したがって窒素濃度\$C_{N_2}\$は積分定数\$Z_1\$を用いて、

$$C_{N_2} = Z_1 e^{-a_N t} + C_{N_2}^o \quad (6)$$

で表される。ここで\$t = 0\$のとき\$C_{N_2} = 0\$であるので\$Z_1 = C_{N_2}\$となる。よって窒素モル濃度は

$$C_{N_2} = C_{N_2}^o (1 - e^{-a_N t}) \quad (7)$$

となる。

侵入した酸素は速やかに水素と反応すると仮定すると(3)式は次のようになる。

$$AD_{O_2}\chi \frac{C_{O_2}^o - 0}{L} = -2V \frac{dC_{H_2O}}{dt} \quad (8)$$

これを\$-\frac{2AD_{O_2}\chi}{VL} C_{O_2}^o = a_o\$とおいて整理すると、

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = a_o \quad (9)$$

となるので、水蒸気濃度\$C_{H_2O}\$は積分定数\$Z_2\$を用いて

$$C_{H_2O} = a_o t + Z_2 \quad (10)$$

となる。ここで\$t = 0\$のとき\$C_{H_2O} = C_{H_2O}^o\$であるので\$Z_2 = C_{H_2O}^o\$となる。よって水蒸気モル濃度は

$$C_{H_2O} = a_o t + C_{H_2O}^o \quad (11)$$

となる。

したがって水素モル濃度は、

$$C_{H_2} = -C_{N_2}^o (1 - e^{-a_N t}) - a_o t + \frac{p}{R_0 T} - C_{H_2O}^o \quad (12)$$

で与えられる。

ここで\$p = 101.3\$ kPa, \$R_0 = 8.3144\$ J/molK, \$T = 973.15\$ K, 大気中窒素濃度を78.1 mol%, YSZ管内水蒸気濃度を6 mol%とすると各式は

$$C_{H_2O} = a_0 t + 0.751 \quad (13)$$

$$C_{N_2} = 7.78(1 - e^{-a_N t}) \quad (14)$$

$$C_{H_2} = -7.88(1 - e^{-a_N t}) - a_0 t + 11.8 \quad (15)$$

となる。

今回のモデルを検証するために各ガス濃度よりネルンストの式を用いてOCVを算出し実験結果と比較した。計算に用いたネルンストの式を以下に示す。

$$E = \frac{-\Delta G}{n_e F} + \frac{R_0 T}{n_e F} \ln \left(\frac{C_{H_2} C_{O_2}^{0.5}}{C_{H_2O}} \right) - E_{loss} \quad (16)$$

ここで、 $-\Delta G$ ：ギブスエネルギーの変化量 [J/mol]、 n_e ：反応に係る電子の数、 F ：ファラデー定数 [C/mol]、 E_{loss} ：電圧補正值 (本報では0.062) [V]である。

以上のモデルを用いて各ガス成分濃度およびOCVを求めた。結果をFig.5に示す。今回、各係数は前半でOCVが良く実験値に一致する $a_0 = 0.084 \text{ mol/sm}^3$ 、 $a_N = 0.48 \text{ s}^{-1}$ とした。Fig.5より、燃料遮断後から20 s程度まではOCVが良く一致していることがわかる。しかしながら、水素モル濃度が低い領域ではOCVが全く異なる。これは、水素モル濃度が低下したことで、燃料極内に侵入してきた酸素が速やかに水素と反応しなくなったことが原因であると考えられる。OCVが実験値から3%乖離する時点の水素モル分率は2.23 mol%である。これまでは、OCVが0.8 Vを切り急速に低下するまでの時間を猶予時間とし、それ以前であれば侵入してきた酸素はYSZ管内の水素によって反応・消費されるため再酸化の危険は少ないと考えてきた。しかしながら、実際にはそれよりも早い水素モル濃度0.376 mol/m³の段階 (水素モル分率が3 mol%未満になる段階) からYSZ管内の酸素モル濃度が上昇し始めていると考えられる。したがって、猶予時間はOCVがよく一致した区間、すなわち酸素が速やかに消費される状態である水素モル分率が3 mol%以上を維持できる時間とするのが良いと考えられる。この考えに基づいて猶予時間を計測し直した結果、平均猶予時間は21.1 sであった。

5. 結言

内部に水素燃料を流す形式の円筒SOFCに細管インジェクタを取り付けた条件で、燃料遮断から再酸化損傷が起こるまでの猶予時間を推定し、モデルとの比較を行い、検証を行った。得られた知見を以下に示す。

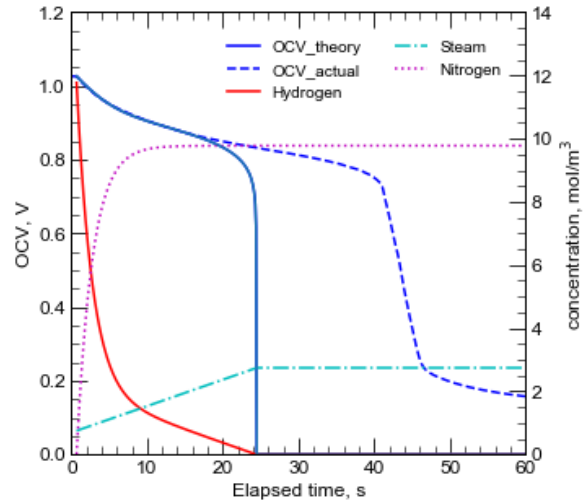


Fig. 5 model result

- (1) 燃料遮断後の各ガス成分濃度について、インジェクタ内の濃度拡散に基づいて考えることで水素モル分率3 mol%以上の領域で良く一致するモデルを作ることができた。
- (2) 燃料遮断から燃料極再酸化までの猶予時間は、YSZ管内の水素モル分率が3 mol%以下になるまでの時間として評価するのが。

謝辞

本研究はJSPS科研費15K06608の助成を受けたものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) The official website of the Nobel Prize, Press release: The Nobel Prize in Physics 2021, (2021) <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2021/press-release/>, (参照2021-10-11).
- 2) JAXA 航空技術部門,第3回「JAXAが描く未来の電動航空機～エミッションフリー航空機～」|特集「電動航空機」|,(2019) https://www.aero.jaxa.jp/spsite/eclairsp/emission_free.html, (参照2021-09-10) .
- 3) BBC News, Airbus looks to the future with hydrogen planes, (2020) <https://www.bbc.com/news/business-54242176>, (参照2020-10-9)
- 4) 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.