円筒型マイクロ固体酸化物形燃料電池の研究 (3) 低温内部改質の検討

渡邊 直樹,^{a,b,*} 川上 晃,^a 大村 肇,^a 星子 琢也,^a 大江 俊春,^a 石原 達己^b

^a TOTO(株) (〒253-8577 神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1)

^b 九州大学大学院統合新領域学府オートモーティブサイエンス専攻 (〒815-8540 福岡市西区元岡 744 番地)

Investigation of Internal Reforming Reaction at Low Temperature Using Micro Tubular Solid Oxide Fuel Cell

Naoki WATANABE,^{a,b,*} Akira KAWAKAMI,^a Hajime OMURA,^a Takuya HOSHIKO,^a Toshiharu OE,^a and Tatsumi ISHIHARA^b

^a TOTO LTD., 2-8-1 Honson, Chigasaki, Kanagawa 253-8577, Japan

^b Department of Automotive Science, Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

* Corresponding author: naoki.watanabe@jp.toto.com

ABSTRACT

Internal reforming reaction at low temperature in micro tubular solid oxide fuel cell (SOFC) was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and numerical simulation using FLUENT. A micro tubular cell was composed of NiO/(ZrO₂)_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1} anode-substrate, La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8} electrolyte, and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathode. It was suggested that cell performance became lower in supplied 50% reforming gas composition at 873 K because of variation of current density and hydrogen partial pressure distribution along the cell axis direction. The reason was that steam reforming reaction rate was slow along the cell axis direction and shift reaction occurred mainly without CO electrochemical oxidation owing to heat radiation of the cell at lower temperature.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Solid Oxide Fuel Cell, Micro Tubular Cell, La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8} Electrolyte, Internal Reforming Reaction

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC) は作動温度が高く、発電による発熱反応によってセルの燃料極表面にて燃料の内部改質が可能である。そのため燃料改質に多くの熱量を必要としないため、発電効率が低いことが特徴である。SOFC モジュールを設計すると改質器は SOFC からの排熱を利用する形態が多く、改質率は SOFC の発熱状態やオフガスの熱量に依存して変化する¹⁻³。また SOFC の低温作動化も進んでおり、600–700°C で発電可能なセル構成が提案されている⁴⁻⁷。低温で発電できるようになると、スタートアップに要する時間が短くなるメリットや^{8,9}、モジュールを構成する金属の耐久性を確保しやすくなる利点がある。一方、作動温度が 700°C を下回ってくると、内部改質しても CH₄ が残存する平衡組成になる^{10,11}。ゆえに CH₄ を内部改質しながら高出力を発揮することは、低温で SOFC を設計する上で非常に重要である。前報では、セルの両端を集電することで電流密度分布が変化して、発電性能が向上することを明らかにした^{12,13}。低温で更なる高性能化を目指すためには、600–700°C における内部改質状態の発電分布を検討する必要があると考えられる。

よって本研究では、低温における内部改質状態の発電性能を調査することを目的とした。まず内部改質状態における発電性能について、前報と同じセルを用いて発電

実験を行った。次に OCV 状態と発電時におけるガス組成分析を行った。最後に、前報と同様な計算条件で FLUENT を用いたシミュレーションを行い、実験との相関を確認するとともに、内部改質が発電性能に与える影響をさらに詳細に検討した。

2. 実験方法

2.1 セル作成

円筒型セルを以下のような方法にて作成した。NiO/(ZrO₂)_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1} (以下 NiO/YSZ) を支持体として押し出し成型法により成形した。中間層として NiO/(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{1.95} (以下 NiO/GDC10) を用い、電解質は (Ce_{0.6}La_{0.4})O_{1.8} と (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{2.8} を積層させた構成 (以下それぞれ LDC40, LSGM) とし、それぞれをスラリーコート法で成膜した。支持体から電解質までを共焼成した。空気極として (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃ (以下 LSCF) をスラリーコート法で成膜し焼成してセルを得た。セル断面図を (Fig. 1) に示す。得られたセルに金属製のインターコネクターをロウ付けして発電可能な状態とした^{12,13}。

2.2 発電評価方法

Figure 2 に単セルの発電評価装置を示す。ガラス管下部よりセル周囲へ空気を供給し、配管よりセル内部へ燃料として水素とメタンと水蒸気の混合ガスを供給した。水

Figure 1. Cell structure.

Figure 2. (Color online) Schematic diagram of the experiment set-up.

蒸気は、純水をポンプ（ラボコーテック社，LP6300）にて送液し，蒸発器にて蒸発させて供給した。水素とメタンラインの合流するところからリボンヒータで加温した。各ガスはマスフローコントローラ（山武製，CMQ9500）により流量調整し，電気炉にて温度調節した。セルへの負荷は電子負荷器（菊水製，PLZ164WA）を用い，発電特性の評価をした。インピーダンス測定は，ポテンショガルバナスタット（北斗電工製 HA-320）で負荷制御し，ソーラトロン製 SI1260 にて周波数応答特性を評価した。得られたインピーダンススペクトルの解析には，Scribner 社製ソフトウェア Z-View を用いた。

2.3 オフガス評価方法

Figure 2 と同様の装置を用いて発電後のアノード側のオフガス組成を分析した。セル下部の金属キャップと配管とをスウェージロックで連結して燃料ガスをセル内部に供給した。セル上部の金属キャップと配管とをスウェージロックで下部と同様に連結して配管を炉外まで延長した。炉外にて延長された配管から発電時のオフガスをシリンジでガスサンプリングして，ガスクロマトグラフィー（Agilent 製 Micro-GC4200）でガス組成を分析した。

2.4 FLUENT を用いた発電分布とガス組成の解析

アンシス・ジャパン株式会社製の汎用熱流体解析ソフト FLUENT を用いて，低温内部改質発電状態をシミュレーション解析した。使用したソフトウェアは GAMBIT2.4.6, FLUENT6.3.26 を用いた。前報の計算条件に加えて，内部改質は以下式で示される水蒸気改質反応とシフト反応を使った。

Table 1. Various gas composition of single cell evaluation.

	H ₂ [mol%]	CH ₄ [mol%]	H ₂ O [mol%]
H ₂ /H ₂ O	75.9	0.0	24.1
CH ₄ mixture	53.2	13.2	33.7

Figure 3. (Color online) I-V performance in lower temperature at $U_f = 70\%$.

本モデルでは，燃料極支持体の内表面にて CH₄ の水蒸気改質反応と CO のシフト反応を計算した。それぞれの反応の反応速度式を以下のように定義して用いた¹⁴。

$$R_{\text{SR}} = 1.1052 \times 10^{10} \exp\left(\frac{321980}{RT}\right) \quad (3-3)$$

$$R_{\text{shift}} = 3.7711 \times 10^7 \exp\left(\frac{239134}{RT}\right) \quad (3-4)$$

3. 結果及び考察

3.1 発電結果とインピーダンス解析

Table 1 に供給した燃料組成の一覧を示す。CH₄ を S/C = 2.5 で改質する場合の水の供給量を基に H₂/H₂O 混合比を決定した。Figure 3 に 0.26 A/cm² 通電時，燃料利用率 70% に相当する H₂/H₂O 量およびメタン添加燃料を用いて 973 K, 923 K, 873 K で測定したセルの I-V 特性を示す。この結果より低温ほど I-V の傾きが大きく，メタン添加燃料では電圧が低くなることがわかる。Table 2 に 0.2 A/cm² の各セル電圧を示す。973 K, 0.2 A/cm², H₂/H₂O 条件の 0.833 V と比較すると，メタン添加燃料では 0.831 V であり電圧差は 2 mV であった。923 K では H₂/H₂O 条件とメタン添加燃料との電位差は 3 mV であった。一方，873 K では H₂/H₂O 条件の 0.696 V と比較すると，メタン添加燃料で

Table 2. Cell voltage at 0.2 A/cm², $U_f = 70\%$, 973 K, 923 K, 873 K, respectively.

	973 K [V]	923 K [V]	873 K [V]
H ₂ /H ₂ O	0.833	0.777	0.696
50% reforming gas	0.831	0.774	0.684

Figure 5. Equivalent circuit. **Figure 4.** (Color online) Impedance spectra of the SOFC at 0.2 A/cm², 873 K under H₂/H₂O and CH₄ mixture fuel composition including fitting curve.

0.684 Vであり 12 mV の電位差があった。OCV を比較すると、前者は 1.036 V に対して後者は 1.034 V であった。OCV 差は 2 mV であるため、過電圧差は 10 mV であり、有意の差があると考えられる。873 K ではガス組成の違い、または温度差が過電圧に影響し、性能が低下したと考えられる。よって 973 K と 923 K では燃料組成によって発電性能はほぼ変化しないと考えると、873 K では燃料組成によって発電性能が変化したと考えられ、さらに詳細な解析を行った。

Figure 4 に 0.2 A/cm², 873 K 条件のインピーダンス測定によるコールコールプロットを示す。インピーダンス測定では低周波数側のプロットに乱れが生じた。これは水蒸気発生装置における水蒸気発生量が一定でないことと、低周波数域の測定において、計測時間内にガス組成が平衡に達しなかったことが影響していると考えられる。円弧の頂点までは実測とフィッティングは一致していることから、概ね解析できていると判断した。高周波数側において、小さな差ではあるがオーム抵抗の違いを確認できた。また低周波数側においても、メタン添加燃料の方

が大きな円弧を示した。燃料ガス組成の違いで生じた電位差がインピーダンスにも表れたと考えている¹⁵。

Figure 5 にフィッティングに用いた等価回路を、Fig. 6 にフィッティングで解析された各抵抗の電流密度依存性を示す。前報と同様にアノード電荷移動抵抗は ~100 Hz 程度、カソード電荷移動抵抗は ~10 Hz 程度の周波数域でフィッティングした。内部改質によってオーム抵抗が増加傾向にある。これは内部改質によって温度低下による電解質の導電率低下と、発電分布の変化を含んでいることを示唆する。発電分布と温度分布を詳細に調査する必要があると考える。カソード電荷移動抵抗はメタン添加燃料により抵抗が高くなる傾向を示した。一方、アノード電荷移動抵抗はメタン添加燃料に対する明確な違いは現れなかった。オーム抵抗の変化によって発電分布が変化していると仮定すると、電荷移動抵抗にも変化が現れたと考える。そのため燃料組成を変化させた場合にはアノード側の抵抗に変化が現れるはずであるが^{12,16,17}、発電分布の変化によって相殺された可能性がある。前報で、電流パスが短くなる（オーム抵抗が小さくなる）とカ

Figure 6. (Color online) Resistances as a function of current density at 873 K under various fuel compositions.

ソード電荷移動抵抗が小さくなることを確認している¹³。メタン添加燃料を用いた場合、オーム抵抗が大きくなったので、カソード電荷移動抵抗も大きくなったと考えられる。内部改質によって燃料ガス組成が変化しているにも関わらず、カソード電荷移動抵抗が変化するので、発電分布への影響が大きく表れたと推察している。またメタン添加燃料によって拡散抵抗は増加傾向にある。これは燃料ガス組成が関係していると考えられる^{18,19}。873 Kにおける発電性能の違いをまとめると、1) 内部改質によるオーム抵抗増大を確認し、発電分布の変化が性能に影響を与えていると考えられる点、2) 拡散抵抗の増大により、燃料ガス組成が変化し、発電性能に影響を与えていると考えられる点が挙げられた。電荷移動抵抗は発電分布の影響を受けやすいと考え、本論文では議論しなかった。

3.2 電流密度分布に関する考察

Figure 7 に FLUENT で解析した電流密度分布のコンター図を、Fig. 8 にセル軸方向の電流密度分布のグラフをそれぞれ示す。燃料入口側が原点に対応する。電流密度分布はセル両端で集電しているため、前報と同様な電流密度分布を再現している。この解析結果によると内部改質した場合は、燃料入口側の電流集中が微小ではあるが緩和されていることが分かる。電流集中の緩和によって多くの電流がセル中央まで流れていることを示唆し、その結果、電流パス長が増加してオーム抵抗が増大したと考えられる。

Figure 9 に FLUENT で解析した各温度におけるセル軸方向のネルンスト電位分布を示す。 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 燃料と比べて明らかにメタン添加燃料の方が起電力が高いことが分かる。これは供給側の水蒸気がメタン添加燃料の場合は水

Figure 7. (Color online) Contours of current density distribution along cell axis direction at $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$, U_f 70%, under 873 K.

蒸気改質によって消費され、水素が生成されるため水素分圧が高くなり、逆に、水蒸気分圧は低くなるためである。そのため電流密度分布が変化した原因は、軸方向の電位勾配がメタン添加燃料の方が小さいためと考える²⁰。

Figure 8. (Color online) Distribution of the current density along cell axis direction at 0.2 A/cm², U_f 70%, under 873 K.

Figure 9. (Color online) Distribution of the Nernst potential along cell axis direction at 0.2 A/cm², U_f 70%, under 873 K.

Figure 10 にシミュレーションのデータからオーム損分布を抽出した結果を示す。オーム損の分布はガス組成の違いで差が生じた。それぞれの軸方向に対する過電圧分布は、ネルンスト起電力分布に傾向が近いことがわかる。また明らかにメタン添加燃料を供給した場合の方がオーム損は大きくなることがわかった。平均オーム損は H_2/H_2O : 68 mV, メタン添加燃料: 80 mV であった。実験値は前者が 111 mV, 後者が 114 mV で微々たる差ではあったが実験と解析は同じ傾向を示した。以上の考察より、内部改質によってオーム損が増加した主な原因は電流密度分布の変化であると結論した。

3.3 拡散抵抗分布に関する考察

Figure 11 に FLUENT で解析したセル軸方向における水素/水蒸気分圧を示す。軸方向に水素/水蒸気分圧差が生じていることがわかる。これよりメタン添加燃料条件は分圧差が小さいことが示された。

次に物質移動抵抗の算出式 (3-5) 式を用いて軸方向の拡散抵抗の分布について議論する。(3-5) 式は多孔質燃料極内の気相拡散による抵抗を算出することができ、Leonide らは交流インピーダンス測定結果を非線形最小自乗法によるフィッティングを行い、その結果から緩和時間分布

Figure 10. (Color online) Distribution of ohmic loss along cell axis direction at U_f 70%, 873 K, 0.2 A/cm² under H_2/H_2O and CH_4 mixture, respectively.

Figure 11. (Color online) Distribution of H_2 and H_2O mole fraction along cell axis direction at U_f 70%, 873 K, 0.2 A/cm² under H_2/H_2O condition and CH_4 mixture condition, respectively.

法で詳細な抵抗分離に成功している²¹。

$$R_{\text{anode}} = \left(\frac{RT}{2F} \right)^2 l_a \frac{1}{D_{H_2, H_2O}} \frac{\tau_a}{V_{V,a}} \left(\frac{1}{P_{H_2}} + \frac{1}{P_{H_2O}} \right) \quad (3-5)$$

R は気体定数, T は温度, F はファラデー定数, l_a は燃料極の厚さ, D は水素-水蒸気の相互拡散係数, τ は屈曲率, V は気孔の体積分率, P_{H_2} は三相界面の水素分圧, P_{H_2O} は三相界面の水蒸気分圧である。燃料極の微構造は、燃料極厚さと屈曲率と体積分率で示され、拡散抵抗は三相界面の水素水蒸気分圧で決定できるということが分かる。そこで FLUENT で解析されたセル軸方向の水素水蒸気分圧データを元に、セル軸方向における拡散抵抗分布を算出した。但し、FLUENT のデータはマクロなシミュレーション結果であるため、三相界面の水素水蒸気分圧まで計算できない。よって本論文では燃料流路と三相界面の分圧は一樣の分布と仮定し、軸方向の拡散抵抗分布を議論した。

Figure 12 に (3-5) 式を使って算出した拡散抵抗分布を示す。 H_2/H_2O 燃料では燃料入口側と出口側付近で大きな拡

Figure 12. (Color online) Distribution of diffusion resistance along cell axis direction at U_f 70%, 873 K, 0.2 A/cm^2 under $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ condition and CH_4 mixture condition, respectively.

散抵抗の集中がみられた。特に出口側で大きな拡散抵抗になったのは水蒸気分圧が高いためである。また全体的な傾向は電流密度分布に支配されているような挙動であって、電流集中する箇所において水素水蒸気分圧が大きく変化することに起因すると考えられる。一方で、メタン添加燃料では燃料入口側で大きな拡散抵抗を示した。これは後述するが、セル軸方向に緩やかに生じる水蒸気改質反応（シフト反応含む）によって変化する水素水蒸気分圧の分布が原因と考えられる。平均の拡散抵抗は

$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 燃料は $0.425 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 、メタン添加燃料の場合は $0.436 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ であり後者の方が大きい結果を示した。インピーダンス測定の実験値では、前者が $0.391 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 、後者が $0.545 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ であり解析と比較して絶対値は異なるが、メタン添加燃料の方が大きい傾向を示す点では相関があると考えられる。しかしながら、解析値と実験値とではネルンストロス起因の誤差が考えられ、絶対値の違いについては今後、さらに解析を行い、詳細に検討することとした。以上の考察より、内部改質によって平均拡散抵抗が増加したのは、水蒸気改質反応及びシフト反応による水蒸気の消費でセルの軸方向の水蒸気分圧の分布が影響したためと考えられる。

3.4 オフガス組成に関する考察

Figure 13 にガスクロで分析したオフガス組成の温度依存性を示す。純水素において OCV が理論起電力より低い結果であったので、電流リーク分の水素消費を補正した。OCV 状態では実験と解析値は近い結果を示したが、 0.2 A/cm^2 発電時には平衡組成と差があり、特に CO_2 は大きく異なる結果を得た²²。また CH_4 は OCV では実験と平衡組成とで傾きが近い結果を得たが、発電時は低温においても CH_4 を観測せず、 CH_4 はすべて改質されていることが示された。平衡組成では低温になるにつれて H_2 は減少、 H_2O は増加、 CH_4 は増加する。しかし 873 K では逆の結果を得ている。この現象を理解するために FLUENT 解析上で、反応を選択した場合に生成される物質について検討した。すなわち電気化学的に CO は酸化するかどうかを判別するため、水素のみ発電によって消費する状態と、水素と CO ともに発電によって消費する状態を解析し、ガス組成を比較した。Table 3 にオフガス組成の数値データ

Figure 13. (Color online) Outlet gas composition as a function of the temperature at U_f 70% under OCV and 0.2 A/cm^2 , respectively.

Table 3. Gas composition data with experiment and simulation.

	H ₂ [—]	CH ₄ [—]	CO [—]	CO ₂ [—]	H ₂ O [—]	Reforming rate [%]
Experiment	0.410	0.000	0.015	0.185	0.279	99.9
without CO electrochemical oxidation	0.417	0.005	0.065	0.034	0.476	95.4
with CO electrochemical oxidation	0.538	0.024	0.039	0.046	0.346	78.1

を示す。H₂, CH₄ のモル分率と改質率の観点から実際に起こった反応はCOを電気化学的に酸化しない状態に近い結果であった。しかしCO, CO₂ と水蒸気量が異なる結果を得た。これは解析では逆シフト反応が生じたためと考えられる。Sumiらは低温においてCOの電気化学的酸化は水素の酸化反応より遅いと指摘している²³。またKrompらはNi/YSZ電極において水素のみ直接電気化学的に酸化することを明言している²²。つまりCOの電気化学的酸化があったと仮定するとオフガスのCH₄残存が説明できず、COの電気化学的酸化が無かったと仮定するとオフガスのCO₂量が説明できない。そこで本実験結果から、CH₄は残存せずCO₂が多量に発生した理由を考えると、低温作動によってCOの電気化学的酸化が進行せず、発電時の熱或いはシフト反応の発熱を利用してCH₄の水蒸気改質反応が緩やかに進行したと考えられた。またセル軸方向に、ガス分圧の変化或いは温度分布の影響でCOのシフト反応が進行したと考えた²⁴。つまりセル軸方向の微小区間において、水蒸気改質反応熱とシフト反応熱及び発電熱とがバランスして、セル軸方向全体で改質反応が進行したと考えられた。よってCH₄が無くなるまで水蒸気改質反応とシフト反応が進行し、CO₂が多量に発生したと考える。このようなモデルを考えると、三相界面にはH₂のみが反応に寄与するため、アノード活性化過電圧が変化しなかった理由とつながる。軸方向のガス組成分布に関しては今後の課題としたい。

3.5 熱移動に関する考察

Figure 14にセル外表面の温度分布を示す。外部温度は熱電対をセル外表面に接触させて計測した。実験ではメタン添加燃料で発電した方は最大8 K温度が高い結果を示した。同じセルでガス組成のみを切り替えて評価しているので、温度の違いは有意差があると考えている。解析ではH₂/H₂Oの方が温度が高くなる傾向を示した。解析上では完全断熱条件であるために、発熱はすべて温度上昇に寄与したと考えられる。

次にセル内外の温度分布についてFig. 15に示す。内部温度は熱電対をセル内部に挿入して計測した。このグラフより、セル内部温度>セル外部温度という結果を示した。温度の絶対値は異なるが実験と解析は同じ傾向を示した。このデータは973 Kの結果であるが、873 K付近においてもシミュレーション結果は同じであったことから同様の傾向であったと考えられる。これは空気側の温度が低いので、熱は内部から外部に熱伝導して温度が低下すると考えられる。すなわち低温作動において内部改質

Figure 14. (Color online) Distribution of cell surface temperature along cell axis direction at U_f 70%, 873 K, under OCV-CH₄ mixture condition, 0.2 A/cm²-CH₄ mixture condition and 0.2 A/cm²-H₂/H₂O condition.

発電した場合、発電の発熱とシフト反応の発熱が外部へ放熱しやすいと示唆される。

3.6 低温内部改質モデル

本実験で得られた結果をFig. 16に示す低温内部改質モデル図で説明する。COの電気化学的酸化は進行しないで、緩やかに水蒸気改質反応が進行するモデルを考えた。水蒸気改質反応で生成したCOはシフト反応によって水素に改質される。これらの反応がセル軸方向に亘って緩やかに生じたために、水素水蒸気分圧勾配が緩やかになったと考えられる。そのため電気化学的には電流密度分布が変化し、物質移動という観点では拡散抵抗が増大する結果に結びつくと考えられた。これらの主原因は、低温作動であるために、発電とシフト反応によって生成される熱が放熱しながら水蒸気改質反応に寄与したためと考えられる。

4. 結言

円筒型固体酸化物形燃料電池セルを用いて、873 Kにおける内部改質状態を調査した。発電性能、インピーダンス解析、FLUENTによる発電シミュレーションを行い、以下の知見を得た。

- (1) 873 K, 0.2 A/cm²において、発電性能はH₂/H₂O条件では0.696 V、メタン添加燃料では0.684 Vであり12 mVの電位差があった。この電位差はオーム抵抗と拡散抵抗の違いが生じることに起因することが示された。
- (2) オーム抵抗の違いはセル軸方向に生じる電流密度分布の違いであることが示された。この原因は、内部改質によって軸方向の水素/水蒸気分圧が異なることでネルンスト起電力に分布が生じるためと示された。
- (3) セル軸方向に生じる水素/水蒸気分圧の変化によって、拡散抵抗の分布が異なることを示した。内部改質によって、燃料入口側と出口側とで水蒸気分圧の変化が小さいために拡散抵抗が大きくなることがわかった。

Figure 15. (Color online) Distribution of inner and outer temperature along cell axis direction at U_f 70%, 973 K, 0.2 A/cm^2 .

Figure 16. The model of low temperature internal reforming generation along cell axis direction.

(4) 873 Kにおいて CH_4 は完全に改質されることがオフガス組成分析より明らかになった。この原因を、 CH_4 がセル軸方向に亘って緩やかに進行する改質反応モデルによって説明した。 CO は電気化学的酸化ではなく、シフト反応によって水素に改質されて消費され

る。これらの主原因は、低温作動であるために、発電とシフト反応によって生成される熱が放熱しながら水蒸気改質反応に寄与したためと考えられた。

文献

1. R. A. George, *J. Power Sources*, **86**, 134 (2000).
2. T. Inagaki, F. Nishiwaki, S. Yamasaki, T. Akbay, and K. Hosoi, *J. Power Sources*, **181**, 274 (2008).
3. V. Liso, A. C. Olesen, M. P. Nielsen, and S. K. Kaer, *Energy*, **36**, 4216 (2011).
4. Y. Lin and S. A. Barnett, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A285 (2006).
5. K. Huang, J.-H. Wan, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A788 (2001).
6. N. Watanabe, *The 14th Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japan Extended Abstracts*, p. 30 (2005). [in Japanese]
7. T. Suzuki, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B318 (2009).
8. K. Kendall and M. Palin, *J. Power Sources*, **71**, 268 (1998).
9. N. Watanabe, *The 16th Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japan Extended Abstracts*, p. 10 (2007). [in Japanese]
10. T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, and M. Aizawa, *J. Power Sources*, **112**, 588 (2002).
11. D. Mogenssen, J. D. Grunwaldt, P. V. Hendriksen, K. D. Johansen, and J. U. Nielsen, *J. Power Sources*, **196**, 25 (2011).
12. N. Watanabe, A. Kawakami, T. Ooe, and T. Ishihara, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **76**, 768 (2010). [in Japanese]
13. N. Watanabe, A. Kawakami, T. Ooe, N. Reisen, and T. Ishihara, *Electrochemistry*, **78**, 8 (2010). [in Japanese]
14. S. Nagata, A. Momma, Y. Kasuga, and T. Kato, *The 6th Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japan Extended Abstracts*, p. 65 (1997). [in Japanese]
15. Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, and S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, **176**, 1827 (2005).
16. H. Sumi, Y. H. Lee, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1118 (2010).
17. H. Nakajima, T. Kitahara, and T. Konomi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1686 (2010).
18. B. Liu, H. Muroyama, T. Matsui, K. Tomida, T. Kabata, and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1858 (2010).
19. V. Sonn, A. Leonide, and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B675 (2008).
20. K. P. Recknagle, E. M. Ryan, B. J. Koepfel, L. A. Mahoney, and M. A. Khaleel, *J. Power Sources*, **195**, 6637 (2010).
21. A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B36 (2008).
22. A. Kromp, A. Leonide, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B980 (2011).
23. H. Sumi, Y. Lee, H. Muroyama, T. Matsui, M. Kamijo, S. Mimuro, M. Yamanaka, Y. Nakajima, and K. Eguchi, *J. Power Sources*, **196**, 4451 (2011).
24. H. Iwai, Y. Yamamoto, M. Saito, and H. Yoshida, *Energy*, **36**, 2225 (2011).