研究論文

1140. 新しい固体電解質を用いた先進的核熱変換プロセスと
高温ガス炉による電力水素併産システム, (I)

電気・化学・熱複合エネルギー変換プロセス

石 山 新太郎^{1,*}*Electricity and Hydrogen Multi Production Process with New Solid Electrolyte for HTGR, (I)**Tri-Generation Process into Thermal-Electricity-Chemical Energy*

Shintaro ISHIYAMA

Technical review of conceptual multi power conversion system with productions of electrical power and hydrogen synthesis gas by methane partial oxidation reaction in combination of gas cooled reactor and SOFC was made. This system can produce electrical power, hydrogen synthesis gas and power load by coupling HTGR to supply high temperature thermal energy to cover enthalpy change in the methane reforming process.

In present paper the performance of this system was discussed, and the following conclusions were derived.

- (1) This system requires very high performance electrolyte materials for SOFC in the high temperature service over 1,000 K, and CeSmO₂ materials was doped by 3b elements such as Al³⁺, Ga³⁺ and Ga³⁺, and it is found that In³⁺ dopant improves density and ion conductivity of CeSmO₂, and best composition of the doped material was optimized as Ce_{0.8}Sm_{0.15}In_{0.05}O_{1.9}.
- (2) In the methane partial oxidation test with SOFC single cell of Ce_{0.8}Sm_{0.15}In_{0.05}O_{1.9}, 74% free energy change was converted into electrical power and 90% methane reforming was achieved.

KEYWORDS: HTGR type reactors, multi power conversion system, methane partial oxidation, SOFC, electrolyte, CeSmO₂, hydrogen

I. 緒 言

日本原子力研究所(原研)では、2001年12月7日に最高出口温度 1,223 K, 熱出力 30 MWt の高温工学試験研究炉 (HTTR: High Temperature engineering Test Reactor) において、出口温度 1,123 K, 熱出力 30 MWt (定格出力 100%) の最大出力を達成した¹⁾。この原子炉では、炉外に 10 MWt の熱エネルギーを炉内中間熱交換器を通じて取り出せ、原研では今後、この原子炉からの高温核熱を利用した新しい核熱利用システム技術として、電力と同時に水素エネルギーを併産できるマルチジェネレーションシステム(以下、電力水素併産システムと称する)に関する研究を行っている²⁾。

この電力水素併産システムの概念図を Fig. 1 に示す。本システムは、高温ガス炉の 2 次系に固体電解質型燃料電池(SOFC)反応器を用いることにより、2 次系冷却空気と燃料である CH₄ の部分酸化反応を行い、その際、電力と水素を同時に得ることを目的としている。本システムで

は、燃料電池によりメタン燃料の燃焼反応を電解質を介して進行させることで、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できることから、ガスタービンなどの従来の熱から仕事エネルギーを取り出す発電方式と比べるとエネルギーの変換に伴うロスが少なく、極めて高いエネルギーの変換効率を得ることが期待される^{2~6)}。また、本システムでは、電解質として固体酸化物を用いて 1,273 K 級の高温運転を目指しており、そのため燃料を電解質に直接送入することが可能であり、核熱を利用したメタンの水

Fig. 1 Concept of multi power conversion system by HTGR

¹ 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)
(2002年 6月14日 受理; 2002年 11月24日 査読通過)
* 著者連絡先: Tel. 029-264-8736, Fax. 029-264-8741,
E-mail: ishiyama@popsvr.tokai.jaeri.go.jp

蒸気改質による水素製造および電力発電システム技術と比較して、付帯施設の簡素化と高率発電が同時に期待でき、また、全固体なので、システムとしての信頼性も高い。

そのため本研究では、多くの特徴を有するCH₄の酸素改質反応に着目し、このCH₄の酸素改質反応を燃料電池型反応器を用いて行い、改質に必要な核熱エネルギーと酸素を固体電解質を経由して供給することで、電力を発生させ、また反応を進行させることで合成ガス(化学エネルギー)を得るとともに、さらに反応熱から熱エネルギーも得るという、異なる3種のエネルギーつまり、メタンから電気-化学-熱エネルギーを併産可能な複合エネルギー変換プロセスを同時に生産する新しいマルチジェネレーションシステムについて検討を行った。

II. 電力水素併産システム

現在、燃料電池の燃料としては、主に水素が考えられているが、水素を用いた電池での発電効率は1,273 Kで約71%と低いため⁷⁾、改質反応と組み合わせ、エネルギーの利用効率の向上が計られている³⁾。現在、このような内部改質反応としては水蒸気改質反応が検討されているが、水蒸気は送込時に大きなエネルギーの投入を必要とするので、エネルギー収支からは適していない。

ところで、近年、この燃料電池を一つの反応器とみなし、燃料の代わりに化学原料を送込し、電極上での反応を利用して有用な化合物を合成する試みが提案されている⁸⁻¹⁰⁾。この燃料電池型反応器では、従来の触媒に比べると高い収率や異なる反応を進行できる可能性があるとともに、反応を行いながら電力を併産できる可能性があり、かつ電力で反応を加速することも可能なので、エネルギーの有効利用、エクセルギー効率という点からかなり有利なエネルギー変換器として期待される。そこで、本章ではこの燃料電池型反応器を利用してメタン(CH₄)の部分酸化反応を制御した場合の反応系の特徴について述べる。

1. 内部改質反応による燃料電池のCH₄の酸素改質反応

従来、CH₄の改質反応としては、下記(1)ないし(2)式に示す水蒸気改質反応が最も一般的に使用されてきた。

これに対し、上記(3)式で表せるCH₄の部分酸化は発熱反応であり、酸素源として空気がそのまま使用できるに加え、炭素析出がなく、生成する合成ガスはCO/H₂=1/2なので¹¹⁾、メタノール合成にそのまま使用できるなど多くの特徴を有する改質反応である。従来の改質法と部分酸化法との比較をまとめると、下記のような。ただし、()内は改質法である。

(1) CH₄の酸化で電力発生(CH₄で生成したH₂の酸化

で電力発生)

(2) 生成物はCOとH₂(生成物はCO₂とH₂O)

(3) O₂送込に必要なエネルギー少(H₂O蒸気化に大エネルギー必要)

(4) 炭素析出小(炭素析出大)

(5) 発熱と改質反応が同一サイトで生じるためシステムが簡素(改質反応と燃焼反応が異なるサイトで生じ、システム複雑)

(6) 生産物は、電力+合成ガス(化学エネルギー)+熱エネルギー(電力と熱の併産のみ)

また、メタノールはエクセルギーの抽出と再生産において重要な化合物であり、高効率で天然ガスの主成分であるメタンからメタノールを合成することが可能であり、メタノールはCO/H₂=1/2の合成ガスからはRh系の触媒を用いてほぼ100%の収率で合成する技術が確立している。そこで、CH₄の持つ化学エネルギーを失うことなく、高効率で合成ガスを得る技術を確立することがエクセルギー抽出の上で重要な意義を有することと考えられる³⁾。

2. CH₄酸素改質とCH₄酸化的カップリング反応の熱力学

異なる3種のエネルギーつまり、メタンから電気-化学-熱エネルギーを併産可能なマルチジェネレーションシステムの最も特異な点は、燃料電池型反応器を用いたその起電特性にある。

(1) 燃料電池型反応器を用いた起電特性

上述したように、燃料電池の理論効率は仕事を伴わないのでカルノー効率で評価されるのではなく、Gibbsの自由エネルギー変化 ΔG と反応エンタルピー ΔH と評価され、次式で与えられる⁷⁾。

$$\text{燃料電池の理論効率} = \Delta G / \Delta H \quad (4)$$

例えば、従来の水素燃焼の場合(H₂+ $\frac{1}{2}$ O₂→H₂O)では、 $\Delta G / \Delta H = 71\%$ (= -178.7 (kJ/mol)/ -248.8 (kJ/mol))と100%以下の値となり、現在、この値が実用燃料電池の開発目標となっている。

これに対して、1,273 Kにおける(3)式の部分酸化反応の自由エネルギー変化 ΔG と反応エンタルピー ΔH およびCH₄酸素改質を含む各種CH₄酸化的カップリング反応における(4)式の値を比較すると、Table 1 のようになる。

Table 1 Oxidation coupling type of CH₄ and its energy characterizations

Oxidation coupling reaction type of CH ₄	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	$\Delta G / \Delta H$	Eq.
CH ₄ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → CO + 2H ₂	-21.7	-273.2	12.6	(5)
CH ₄ + $\frac{1}{4}$ O ₂ → $\frac{1}{2}$ C ₂ H ₆ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	-86.6	-53.5	0.62	(6)
CH ₄ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → $\frac{1}{2}$ C ₂ H ₄ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	-139.4	-156.4	1.12	(7)

その結果、(5)式は(6)、(7)式の反応と比べて特異的に大きな自由エネルギー変化と小さい反応熱を有していることから、 $\Delta G/\Delta H$ 値が極めて高い値となり、したがって 1,273 K で高いイオン伝導性の固体電解質により、この高 ΔG の熱エネルギーを極めて高い効率で熱電変換でき、その際、1,200% を超える驚異的な熱電変換効率を期待することができる。

また、吉田³⁾によると、(5)式を燃料電池反応器で電気化学的に進行させることは、原理的に $T\Delta S$ の熱エネルギーを外部から吸収し、これと反応熱 ΔH とを合わせて反応の自由エネルギー変化 ΔG を仕事として取り出せるパターン IV 型の反応であり、熱エネルギーをよりエクセルギー率の高いエネルギーに変換できる反応である。

(2) 高温作動型固体電解質の特性

このように、極めて高い熱電変換効率を核熱変換システムで実現するためには、核熱利用温度域 1,273 K 付近で極めて高いイオン伝導性を有する固体電解質が必要となる。現に、従来の水素燃料電池の実用化において、上述の理論効率に対して、現状での熱電変換効率は 40% 台である代表的な原因は、固体電解質の低温におけるイオン伝導率、固有抵抗等に関する性能特性に起因している。

そこで、本研究での電力水素併産システムにおける新しい固体電解質の技術開発のキーは、(1)作動温度が 1,273 K 以下でも高いイオン伝導度を有し、(2)広い酸素分圧下ではば一定の酸素イオン伝導性を有し、かつ(3)使用温度範囲が広く、安定性に優れていることである。

1,273 K 以下の温度範囲において、現在、開発されている代表的な酸素イオン伝導性材料は螢石型構造を有する 4 価の金属酸化物が有名で、例えば CeO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 , Bi_2O_3 などがその代表的なものである。しかしながら、これら螢石型構造を有する 4 価の金属酸化物は、酸素イオン伝導性が高くなると半導性が出現し易く、イオン伝導体としての安定性に欠ける。従来のこれらの欠点を補うため、現在の燃料電池開発には、熱的に安定な $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ が一般的に使用されている。

この $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ よりさらに低酸素分圧下でイオン伝導性が高く、安定した新しい酸素イオン伝導性材料として有望視されるのは、石原^{4~6)}の LaGaO_3 系ペロブスカイト酸化物、上記の螢石型構造で弱点となっている高温での半導性を改善した CeSmO_2 系^{12~16)}および高温での分解反応を抑えた BiWO_3 ^{17~19)}などが考えられる。

そこで、本報ではこれらの高温固体電解質のうち、主に CeSmO_2 材を基盤材として第 3 元素添加による高性能材組成の最適化、試作材のイオン伝導性能ならびに上記メタンの部分酸化反応における反応および起電力特性の評価、さらにこれらの基礎データを基に、高温ガス炉による電力水素併産システムの起電力効率に関する検討を行った。

III. 実験方法

1. 固体電解質単セルの試作法

過去、 CeSmO_2 固体電解質素材の試作では、イオン伝導率改善を目的に、1~2a 族の元素をドーピングさせた研究報告は一部報告されているものの、本研究のように 3b 族系の低原子価イオンをドーピングさせた研究はない。

そこで、本研究では、 CeSmO_2 系材料中に低原子価イオン (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Mg^{2+}) をドーピングさせた 3 成分系試料の合成を目的に、出発原料として純度 99.99% の CeO_2 (関東化学㈱), Sm_2O_3 (㈱高純度化学研究所), Al_2O_3 (和光純薬工業㈱), Ga_2O_3 (㈱レアメタリック), In_2O_3 (和光純薬工業㈱), MgO (㈱レアメタリック) を用いた。第 3 元素添加材 $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x)_{0.2}\text{O}_{1.9}$ における添加量 x は、それぞれの元素で 0.05~0.75 wt% の範囲で行い、固相反応法により所定の組成になるように秤量した上述の試薬をよく混合し、乾燥後 1,273 K で仮焼し、1 軸圧縮成形の後 1,773 K で 6 h 焼結を行って直径 10 数 mm × 厚み 1 mm の固体電解質ディスクを製作した。本研究では、固体電解質のイオン伝導率を計測するため、上記形状の固体電解質のアノードおよびカソード両電極材に白金電極を白金ペーストで焼きつけたものと、起電力特性計測用として単セルからなる固体電解質型燃料電池を反応器として用いるため、アノード材に LaCoO_3 、カソード材に Ni (有効電極表面積 = 0.785 cm^2) を固体電解質に焼きつけて後述の部分酸化試験に供した。

2. 固体電解質の特性評価法

(1) 構造組成分析

試作材の構造解析は、XRD 装置 (理学電機㈱ RINT 2500HF) を用いて $\text{CuK}\alpha$ の X 線源による印加電圧/電流をそれぞれ 40 kV および 400 mA と設定し、ステップ幅 0.01° および走査範囲 10~80° で行った。また、組成分析は、EDX (㈱堀場製作所製, EMAX-5770X) により加速電圧 25 kV, プローブ電流 0.2 nA, BG 点 3.48 keV および 8.0 keV, 電子線入射角度 70°, X 線取出し角度 32° で実施した。その際のピーク分離はオーバーラップファクタ法により行った。

(2) イオン伝導率の測定

試作材のイオン伝導率の測定は、交流二端子法により測定温度範囲 473~1,273 K, 周波数 5 Hz~13 MHz で大気中で実施した。Fig. 2 にイオン伝導度測定装置 (㈱化研製) を示す。固体電解質試験片のイオン伝導率 σ は (8), (9) 式から、さらに活性化エネルギー ΔE は (10) 式を用いて算出した。

$$R = \rho \times L / A \quad (8)$$

$$\sigma = 1 / \rho \quad (9)$$

$$\log \sigma = -\Delta E / 2.3RT + C \quad (10)$$

ここで、 R : 抵抗, ρ : 比抵抗, L : 試料厚さ, A : 試料

Fig. 2 Ion conductivity measuring instrument

Fig. 3 Electromotive force measuring instrument

の断面積, σ : イオン伝導率, ΔE : 活性化エネルギー,
 R : 気体定数, T : 絶対温度, C : 定数である。

(3) 起電力特性試験

単セルの起電力特性を計測するため, Fig. 3 の起電力測定装置に単セルを耐熱シール(CEFILAC 社製ヘリコフレックスシール, HN200)を介して取り付けて, アノード

側に Ni-Pt/ Al_2O_3 の触媒床を取り付け, CH_4 を 50~80 cc/min の速度で供給した。酸化剤としては空気を 0~100 cc/min の速度で供給した。試験温度は 973~1,273 K で行い, 生成した反応ガスは水トラップを経由してガスクロに導き成分分析を行った。起電力測定は, 四端子法で単セルに直列につないだガルバノスタットにより電流を制御して

行った。単セルの内部抵抗はカレントインターラプション法に準拠して、電流パルスでカレントパルスジェネレータで発生させ、電圧応答をスペクトラムアナライザを用いることにより抵抗成分と電極過電圧を分離して求めた⁴⁻⁶。

IV. 実験結果

1. ドープ材の焼結

(1) 焼結特性

$\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x)_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の組成において、ドープ元素 M (Mg^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+}) をそれぞれ添加した焼結体の色、かさ密度(相対密度)および収縮率について観察測定を行った。

これによると、 $x=0.50$ の $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.5}\text{M}_{0.5})_{0.2}\text{O}_{1.9}$ を中心に、添加元素による色の影響は、まず $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ では淡黄色系であったのに対して、 $\text{M}=\text{Mg}$ では同色、 Al では添加量の増加に伴い淡黄色系から緑色に変化した。 In では添加量に伴って淡黄色系から Al よりやや薄い緑色系に若干変化した。また、 Ga では淡黄色系から濃黄色系に変化した。

焼結体の相対密度は以下の式より算出した。ただし、固溶しない試料(下記 IV-1(2)項の X 線解析結果から不純物ピークが検出された場合)については、相対密度の算出は行わなかった。また、収縮率は成形体ジグの直径(焼結前試料の径: 1.54 cm)と焼結後試料の直径から算出した。

相対密度(%) = かさ密度/理論密度 $\times 100$

かさ密度(g/cm^3): 焼結試料の寸法と重量から算出

理論密度(g/cm^3): 各試料の理論密度は下式より算出

例) $(\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{2-x/2}$ 系試料の場合

$$\text{理論密度} = 4 \times [(1-x)\text{Ce}_w + x\text{Sm}_w + (2-x/2)\text{O}_w] / N_A \times (a \times 10^{-8})^3 \quad (11)$$

ここで、 Ce_w : 140.12, Sm_w : 150.36, O_w : 16.00(分子量),

N_A : 6.022×10^{23} , a : 格子定数($\text{\AA}$)

Fig. 4 に相対密度と添加量との関係を示す。これによると、相対密度はいずれのドープ材も非ドープ材に比べて 5~10% 程度増加し、 $x=0.25$ ではほぼピーク値に達した。

Fig. 5 に収縮率と添加量との関係を示す。これによると、 Mg , In , Ga 元素は焼結材の焼結性増加に寄与し焼結助材の効果があり、そのうち Mg および In 元素では $x=0.25$ でその効果がほぼ飽和するのに対して、 Ga 元素は添加量に比例して焼結性向上の効果が認められる。これに対して、 Al 元素での収縮率が基本組成材より低いことから、焼結助材としての効果は低いものと考えられる。

(2) X 線解析による固溶の有無

各種ドープ材中の添加元素の固溶の有無を調べるため、粉末 X 線回折法(XRD)による相の同定を行った。第三元素の固溶の判断は、XRD 結果から不純物ピークの出現の有無により決定した。

Fig. 6 に In および Al を添加して得られた XRD パターンを示す。これによると、 Mg および In を第三元素とし

Fig. 4 Relative density of doped CeSmO_2 electrolyte as a function of dopant additions

Fig. 5 Densification change of doped CeSmO_2 electrolyte as a function of dopant additions

た系では、すべての組成において CeO_2 と同様、立方晶の単一相が確認された。 Mg も同様であった。これに対して、 Al では $x=0.15$ では単一相であったが、 $x=0.25$ 以上で SmAlO_3 の相が観察された。同様に、 Ga では $x=0.75$ で帰属不明なピークパターンが観察された。

これらの結果をまとめると、固溶体形成の濃度範囲は、 Mg および In では全試験濃度において、 Al および Ga ではそれぞれ 0.25 wt% および 0.75 wt% 以下であった。すなわち、 Al および Ga ではそれぞれ 0.15~0.25 wt% および 0.25~0.75 wt% に固溶限があることになる。

2. ドープ材の高温イオン伝導率

Fig. 7 に $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x)_{0.2}\text{O}_{1.9}$ において、低原子価イオン Mg^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} をドープした焼結体の代表的な高温イオン伝導率を示す。これによると、 Al^{3+} ないし Ga^{3+} ドープ材のイオン伝導率は、基本組成 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ に対してほぼ同等の値を示した。これに対して Mg^{2+} は、基本組成のものより1桁程度低い値となることが明ら

Fig. 6 XRD pattern of doped CeSmO_2 electrolyte, (a) In^{3+} and (b) Al^{3+}

かになった。一方, In^{3+} では, 673~1,273 K の高温領域で基本組成のイオン伝導率より約数~10数倍高い値を示すことがわかった。

これらの結果から, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 基本組成に対して高温イオン伝導率を向上させるのに寄与するドーパ種として

は, 3b 族のうち In^{3+} が最も効果が高いことが明らかになった。

3. 新しい固体電解質によるメタン部分酸化反応

Fig. 8 (a) に 1,273 K において最適組成の $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}$

Fig. 7 High temperature ion conductivity of doped CeSmO₂ electrolyte

Fig. 8 The relationship between (a) voltage, power density and current density and (b) CH₄ conversion rate, H₂ production rate and current density of SOFC single cell at 1,273 K

In_{0.05}O_{1.9}の固体電解質単セルによるメタンの部分酸化反応を行いつつ、単セル両電力間の起電力と電圧電流密度ないし電力密度(=起電力×電流密度)との関係を、またその際、系内のCH₄の消費速度ならびにCO、H₂およびCO₂の生成速度と電流密度との関係をFig. 8(b)にそれぞれ示す。これによると、電流密度は2 A/cm²で約1.12 W/cm²の最大電力密度が得られ、一方、電流密度の増加とともにCH₄の消費速度ないしCO、H₂およびCO₂の生成速度が直線的に増加する傾向を示した。

以上の結果から、1,273 Kのメタン部分酸化反応において、最大電力密度を得るための電極間電圧×電流密度条件として(0.56 V×2 A/cm²)が得られ、そのため、この条件を以後のメタン部分酸化反応の試験条件とした。

V. 考 察

1. 新しい酸素イオン伝導性材料の探索

(1) メタルカチオン元素のSm サイトへの一部ドーピングの効果

ここでは、Ce_{0.8}(Sm_{1-x}M_x)_{0.2}O_{2-δ}のドーピング種イオンの固溶安定性を考察するため、陰イオンであるO²⁻のイオン半径を1.40 Åと仮定した場合のCe⁴⁺、Sm³⁺、Al³⁺、In³⁺、Mg²⁺、Ga³⁺のイオン半径と配位数との関係をFig. 9に示す。図中曲線は限界イオン半径比²⁰⁾である。ここで、蛍光型構造を有するCeO₂は8配位をとる。これによると、本研究で選定したすべてのドーピング種(Al³⁺、In³⁺、Mg²⁺、Ga³⁺)は、Ce⁴⁺やSm³⁺に比べてイオン半径が小さく、特にAl³⁺やGa³⁺は半径が他のドーピング種と比べて小さいため、図中限界イオン半径比曲線を6配位数以上で下回る。そのため、これらの元素は8配位はとれず4配位から6配位傾向となる。これに対して、In³⁺およびMg²⁺は限界曲線を6~8配位で上回っていることから8配位が取れることになる。したがって、ドーピング種イオンにおける固溶安定性の観点から考慮すると、本研究で選定した

Fig. 9 The relationship between ratio of ion radius and coordination number of dopant in CeSmO₂

Al^{3+} と Ga^{3+} は, In^{3+} と Mg^{2+} に比べて CeO_2 格子中に入りづらいことから, 固溶濃度限界が低いものと推定され, その結果, 上述の VI-1(2)項の Al 系および Ga 系では, ドープイオンの固溶の限界を越えた結果として, 不純物ピークが観察されたものと考えられる。

また, これら格子中に固溶されたこれらドープ種は, $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x)_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の Sm サイトを一部置換することから, ドープ材の高温イオン伝導率にも影響を与えるものと考えられ, 上述の VI-2 節の結果から, 3b 族のうち In^{3+} がイオン伝導率改善に寄与する結果が得られた。そこで, ここではさらに $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{1-x}\text{M}_x)_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 中のドープ種の添加量 x の影響を調べることによって, 最適組成について検討を行った。

Fig. 10 に, (10) 式中の定数 ΔE と C とドープ種別のドープ量との関係を示す。これによると, 活性化エネルギー ΔE は, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ga^{3+} のドープ量が増加するに従って単調に低下する傾向を示す一方, In^{3+} では, 0.3wt% 程度まで基本組成の ΔE とほぼ同等であることがわかった。一方, 定数 C については, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ga^{3+} では活

(a)

(b)

Fig. 10 The relationship between (a) ΔE and dope content, and (b) C in Eq. (10)

性化エネルギーと同様, ドープ量の増加に伴って減少していく傾向を示したが, In^{3+} については 0.3wt% 前後でピーク値を示し, それ以上のドープ量で逆に減少する傾向を示した。

以上の結果から, 新しい酸素イオン伝導性材料として $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{In}_{0.05}\text{O}_{1.9}$ の組成の CeSmO_2 系蛍石酸化物が当初目的とする電解質材料として, 最も優れた適性を有する材料であることが明らかになった。

2. 新固体電解質による電力水素併産特性

(1) 反応条件の最適化

ここでは新しい固体電解質について①メタン燃料/酸素供給比および②作動温度の影響を検討し, より大きな核熱の電力への変換条件について検討した。

(a) メタン/酸素供給比の影響

石原ら⁴⁻⁶⁾は, 空気極側から燃料極側にイオン伝導輸送される O^{2-} イオン濃度不足による燃料極側でのメタン燃料の低転換比をカバーするため, 燃料側に酸素を混入して転換比の改善を図っているが, 実用的観点からは, 燃料側への酸素供給は避けるべきである。

そこで, 上述 V-1 節で最適組成化された固体電解質 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{In}_{0.05}\text{O}_{1.9}$ の単セルによるメタンの部分酸化反応試験をメタン/酸素供給比 (CH_4/O_2) 0~0.4, 試験温度範囲 1,073~1,273 K で実施し, その結果, 得られたメタン転化比, カーボンバランスおよび起電力密度について Fig. 11 に示す。図中比較のため石原らの行った La-G-O 系固体電解質による部分酸化試験の結果⁴⁻⁶⁾も合わせて示す。

これによると, La-Ga-O 系では酸素/メタン供給比が 0~0.25 の範囲で転換比が急激に増加し, 逆に起電力が減少するのに対して, 本研究の Ce-Sm-O 系では, この温度範囲で転化比に増加傾向はあるものの, 顕著な変化は認められず, しかも 1,000 mW/cm² を超過する極めて大きな

Fig. 11 Maximum power density and conversion rate of SOFC single cell at 1,273 K

起電力性能を示した。これは、主に上述 IV-2 節で計測した各固体電解質におけるイオン伝導率の差異ならびに高温安定性によるもので、Ce-Sm-O 系単セルでの燃料極側の酸素イオン濃度がメタン燃料側に酸素供給を行わなくとも十分な濃度供給が可能であることを意味している。また、Ce-Sm-O 系において起電力密度の上昇とともに CO_2 収率が増加してくるのは、電力密度の増加によるイオン輸送密度が増加するのでアノード側での酸素量が過剰となり、生成した CO および H_2 の完全酸化が進行したものと考えられる。

(b) 作動温度の影響

新しい固体電解質を用いた電力水素併産試験において、作動温度が生成物分布ならびに起電力特性に及ぼす影響を Fig. 12(a) および Table 2 にまとめて示す。これによると、La-Ga-O 系では作動温度が低下すると CH_4 転化率が大きく低下し、1,073 K では約 30% となるが、Ce-Sm-O 系では温度低下による減少傾向はあるものの La-Ga-O 系ほど顕著ではない。一方、生成物分布について見ると、作動温度が低下するにつれて CO および H_2 の収率は低下し、代わりに CO_2 の収率が増加した。これは CH_4 の酸素改質反応ではまず、 CH_4 の完全酸化反応が進行し、それに続く

Table 2 Performance of CeSmO_2 SOFC single cell in methane partial oxidation test

Temperature (K)	1,073	1,173	1,273
OCV (V)	1.20	1.21	1.23
SSC ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2.29	3.35	3.73
MPD ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	1,010	1,086	1,130
Conversion (%)			
CH_4	82.1	85.5	92.6
O_2	98.6	99.8	99.8
Yield (%)			
CO	72.3	78.9	84.6
H_2	72.1	81.3	84.3
CO_2	4.1	2.3	1.6
CO/ H_2	0.50	0.49	0.50

OCV: Open circuit voltage, SSC: Short circuit current,
MPD: Maximum power density

て CO_2 と H_2O による改質反応が進行するものと推定されるが、反応温度が低下すると改質反応が進行しにくくなるので、反応としては、高温では部分酸化反応が支配的であったのに対して、低温では完全酸化反応が支配的に進行するものと考えられる。したがって、低温度におけるこの完全酸化反応が、燃料側に酸素を混入している石原らの場合、燃料側に酸素を混入していない Ce-Sm-O 系に対して起こりやすく、その結果 La-Ga-O 系において急激な CO および H_2 の収率の低下が観察されたものと考えられる。

一方、Fig. 12(b) に作動温度が最大電力密度に及ぼす影響を示す。これによると、Ce-Sm-O 系は La-Ga-O 系に比べて全試験温度域で 2~6 倍程度高い電力密度を示すとともに、両電解質における最大電力密度は作動温度の低下とともに小さくなる傾向を示した。しかしながら、Ce-Sm-O 系は La-Ga-O 系に比べてその変化量は小さい。このような最大電力密度の温度変化の原因としては、

- (1) 作動温度低下に伴う CH_4 の部分酸化反応から完全酸化反応への移行
- (2) 作動温度低下に伴う電極過電圧および電解質の抵抗の増大

が考えられ、La-Ga-O 系では上記(1)および(2)がそれぞれ作用した結果、全試験温度域において最大電力密度の顕著な変化を示したものと考えられる。

また、石原ら⁴⁾は $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ に関する同様の起電力試験を実施し、その結果、還元雰囲気では n 型半導体性が出現し支配的となるため開回路起電力が低く、そのため高い電力密度が得られなかったと報告しているが、本研究の In ドープ材において開回路起電力として理論起電力に近い値は得られていることから、これらの問題は解消されたものと考えられる。

以上の結果を基に、以降の電力水素併産試験における燃料/酸素供給比および試験温度をそれぞれゼロと 1,273 K と設定した。

(a)

(b)

Fig. 12 Dependency of conversion rate (a) and maximum power density on operation temperatures (b)

Fig. 13 Details of Gibbs free energy and the converted energy in the present study

(2) 熱電変換効率

ここでは、メタン部分酸化反応を上記試験条件で実施した際の自由エネルギー変化 ΔG に対して最大電力密度を比較することにより、この反応系における熱電変換効率について検討を行った。

Fig. 13に1,273 Kにおける自由エネルギー変化 ΔG と反応エンタルピー ΔH およびエントロピー $T\Delta S$ ならびに最大電力密度を示す。ここで、図中起電力 E はFig. 8(a)において最大電力密度の得られる $0.56 \text{ V} \times 2 \text{ A/cm}^2$ の条件において、III-1節の試料表面積で規格化した値として、また固体電解質のジュール発熱分は、III-2(2)項の電気抵抗値ならびに上記電流密度によりそれぞれ求めた。一方、エントロピー $T\Delta S$ は定常温度保持した電気炉の電気容量 W とエンタルピー ΔH は(3)式により生成するCO等の生成ガス量分析により、Fig. 8(b)において上述の最大電力密度の得られる電流密度値 ($=2 \text{ A/cm}^2$) における生成量に対応した ΔH 値を用いてそれぞれ算出した。

これによると、 ΔG の約74%が電力として変換されたことになる。一方、その残り26%は固体電解質抵抗および電極間抵抗によるジュール発熱として電気変換できなかった熱エネルギーである⁴⁻⁶⁾。しかしながら、この熱エネルギーは合成ガスとともに反応系外に排出されることから、その一部をヒートポンプやタービンなどにより回収が可能である。そして、さらにこの熱電変換効率を向上させる有効な方法の一つとして固体電解質の薄膜化が挙げられる。最近、著者は²¹⁾、ゾル-ゲル法によるスピコートにより $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の緻密化された数100 nm級のナノ薄膜の生成と、同時にイオン伝導率を1桁以上向上させることに成功した。今後、このナノ薄膜固体電解質による熱電変換効率のさらなる向上が期待される。

VI. まとめ

核熱を利用したメタンの部分酸化反応を固体電解質を用いて進めることで、電力、水素ならびに仕事エネルギーが

併産できる先進的核熱変換プロセスに関する検討を行い、下記の結論が得られた。

- (1) 固体電解質を利用して、メタンの部分酸化反応時に必要なエントロピー変化を核熱で供給することにより、74%以上の極めて高い熱電発電効率を達成できる電力水素併産発電システムが成り立ちうる。その際、合成ガス ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) を生成することにより、水素エネルギーへの転換や化学燃料用のメタノールの生産を同時に行うことができる。さらに、部分酸化時の膨張仕事を電気変換することにより、さらに発電システムの効率を向上が期待できる。
- (2) 電力水素併産システムに必要な CeSmO_2 系の高温作動型固体電解質の試作において、 In^{3+} で Sm の一部を置換した $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{In}_{0.05}\text{O}_{1.9}$ によって熱電変換効率74%、その際のメタン転化率90%を達成した。
- (3) 今後、 CeSmO_2 のナノ薄膜生成技術により、さらにこれらの性能向上が期待される。

— 参考文献 —

- 1) 原研ニュース, No. 25 2002/1, (2002).
- 2) S. Ishiyama, *Hydrogen Energy Soc. Jpn.*, **24**[1], 37~43 (1999).
- 3) K. Yoshida, *Exergy Engineering*, Kyoritu shuppan, 556 (1999).
- 4) 石原達己, 滝田祐作, エクセルギー生産の理学研究報告書, 76~81 (1995).
- 5) T. Ishihara, Y. Hiei, Y. Takita, *Solid State Ionics*, **79**, 371~375 (1995).
- 6) Y. Hiei, T. Ishihara, Y. Takita, *Solid State Ionics*, **86**~88, 1267~1272 (1996).
- 7) T. Kan, *J. Chem. Eng.*, **43**[9], 673 (1998).
- 8) C. G. Vayenas, R. D. Far, *Science*, **208**, 593~597 (1980).
- 9) S. H. Langer, G. P. Sakellarpoulos, *Ind. Eng. Chem. Oroc. Des. Dev.*, **18**, 567~573 (1979).
- 10) S. Hamakawa, T. Hibino, H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 459~465 (1993).
- 11) H. Alqahtany, D. Eng. Amd, M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1677~1681 (1993).
- 12) H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **83**, 1~16 (1996).
- 13) T. Mori, H. Yamamura, *J. Mater. Synthesis Processing*, **6**[3], 175~179 (1998).
- 14) W. Hung, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **100**, 23~27 (1997).
- 15) T. Mori, T. Ikeyasu, H. Yamamura, *J. Electrochem. Soc.*, **146** [12], 4380~4385 (1999).
- 16) C. C. Chen, M. M. Nascallah, H. U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **140**[12], 3555~3559 (1993).
- 17) T. Takahashi, H. Iwahara, T. Arai, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 187~192 (1975).
- 18) T. Takahashi, H. Iwahara, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1447~1451 (1978).
- 19) S. Kim, M. Miyayama, *Solid State Ionics*, **104**, 295~302 (1997).
- 20) R. D. Shannon, *Acta. Crystallogr.*, **B25**, 925~946 (1969).
- 21) S. Ishiyama, *Jpn Inst. Metals*, **66**[11], 156~163 (2002).