

マイクロ熱光発電システムに用いる触媒燃焼器の開発

鈴木 雄 二

Development of Catalytic Combustor for Micro Thermophotovoltaic System

Yuji Suzuki

A micro catalytic combustor using high-precision ceramic tape-casting technology for micro thermophotovoltaic system has been developed. Pd/Nano-porous alumina is employed for the catalyst layer. In order to achieve high temperature operation, catalyst arrangement that gives much smaller temperature gradient has been proposed based on a series of CFD analysis. Preliminary experiments with a combustor prototype show that high heat generation density can be achieved even with partial distribution of the Pd catalyst.

1. はじめに

近年、小型かつ可搬可能なエネルギー源への要求が高まりつつある。図1は、民生用可搬機器の消費電力と電力量をプロットしたもの¹⁾である。必要とされる消費電力は、10 μ Wから100Wオーダーまで幅広い。このような機器のエネルギー源には、従来、化学電池、なかでも2次電池が用いられている。2006年における電池の国内生産高のうち、リチウムイオン2次電池(LIB)は42%を占める²⁾。しかし、LIBのエネルギー密度は必ずしも十分とは言えず、今後の大幅な向上も期待できない。一方、ブロードバンドの通信可能な携帯電話、高クロックCPU・大画面を持つノートPC、ウェアラブル端末などの情報通信機器だけでなく、電動義手、人工心臓、電動車椅子、人型ロボットなど、医療・福祉分野でも可搬機器が発達していくと考えられ、LIBに替わるエネルギー源の重要性がさらに高まると予想される。

このような背景から、燃料の持つ化学エネルギーの密度が2次電池の2桁程度大きいことを利用して、携帯機器の内部で発電するマイクロエネルギー源が注目されている。エネルギー密度は、メタノールでLIBの30倍、ブタンで80倍であり、発電効率が低くても、なお、数~10倍の持続時間が期待できる。

マサチューセッツ工科大学(MIT)では、1994年頃からマイクロマシン技術を用いた直径1cm程度のカスタービンを作成する試みが始まった。その後、米国を中心として、燃料を用いるマイクロエネルギー源の研究が盛んに行われた³⁻⁵⁾。発電方法は、マイクロガスタービン、ロータリーエンジン、固体高分子型燃料電池(PEFC)、メタノール直接型燃料電池(DMFC)、固体酸化物型燃料電池(SOFC)、熱電発電、熱光発電(TPV)など、非常に多岐に渡る。この中で、DMFCが最も実用化に近いとされ、既に幾つかのメーカーからプロトタイプも発表されている。これに対し、マイクロエンジン、熱光発電などの燃焼型

発電器は、燃料の種類を選ばない、単位面積(体積)あたりの発電量がDMFCに比べて1桁程度大きい、などの利点を有する。

本研究では、燃料電池に比べて発電密度が高く、補機のほとんど不要な、マイクロTPVシステムの開発を最終目標としている。

2. 熱光発電システム

図2に、マイクロ熱光発電システムの概念図を示す。熱光発電とは、燃焼器からの放射光を光電素子により電気に変換する発電方式であり、構成要素は、空気供給系、マイクロ燃焼器、放射体、低バンドギャップの光電セルである。本研究では、燃料として、液体として保存が容易であり、毒性のないブタンを想定している。

燃料電池では、電池内部の圧力損失が大きいため、多くの場合、コンプレッサーなどによる加圧が必要である。一方、熱光発電においては、燃焼器内部の圧損だけに打ち勝てば良いので、イジェクタ⁶⁾を用いて燃料の圧力を利用して反応に必要な空気を供給することが可能となる。Fan et al.⁷⁾は、超精密放電加工によりスロート径40ミクロン程度のマイクロノズルを試作した(図3)。そして、それを用いた超音速イジェクタによる系統的な実験、および数値解析から、背圧が小さいときにはブタン流量の最大43倍の空気を吸引できることを明らかにし、背圧の影響が大きいものの、イジェクタによる空気供給系の可能性を示した。

熱光発電の最大の課題は、発電効率が低いことである。これは、GaSbなどの低バンドギャップ光電素子を用いても、1.7~2.3 μ m以下の短波長光しか電力に変換できず、燃焼器からの放射のほとんどが熱として失われるためである。そこで、発電効率を向上させるための解決策として、選択的放射体として用いることが提案され、フォトリソニック結晶⁸⁾、マイクロキャビティ⁹⁾などの適用が検討されている。理想的な条件では変換効率が2倍以上増大

し、1200°Cの選択的放射体、InGaAsSb セルを仮定すると、発電効率は30%に向上する。著者らも、図4に示すような、カーボン被膜を有するマイクロキャビティ群を作成するMEMSプロセスを開発した¹⁰⁾。Si基板のサブミクロン・リソグラフィを行うことにより、比較的容易に数cm角オーダーのデバイスの試作を可能とし、放射スペクトルにマイクロキャビティの共鳴モードに相当するピークが現れることを示した。

本稿では、もう1つの主要な構成要素である、マイクロ燃焼器について、モデル化と設計、試作、実験による評価結果について述べる。

3. 熱光発電システムのためのマイクロ触媒燃焼器

従来、マイクロ燃焼器の流路寸法は、消炎距離よりも小さいため、触媒燃焼^{11,12)}、Swiss Rollなどの超過エンタルピー燃焼^{13,14)}、壁面コーティングによる化学的消炎の抑制¹⁵⁾などが試みられてきた。熱光発電では、単位面積当たりの発電量が1W/cm²オーダーであるため、数10Wオーダーの燃焼量と同時に、数W/cm²オーダーの極めて小さな燃焼密度が求められる。また、輻射エネルギーを光電セルにより電力に変換するため、燃焼器表面温度は均一であることが望ましい。そこで本研究では、幅広い動作状態で安定燃焼可能な触媒燃焼に注目し、マイクロ触媒燃焼器の開発を行った。

著者らは、既報において、内径0.5mmの極細管内壁に陽極酸化アルミナ^{16,17)}を触媒担体としたPt触媒を形成し、ブタン燃焼に極めて有効であることを示した。一方、マイクロ燃焼器の試作には、LSIパッケージに用いられる積層セラミック技術を用いた。本技術の特長は、耐熱温度が高いセラミックの積層により、高精度な準三次元構造を製作できること、基板内に点火用ヒータ等の電極を埋め込み可能なこと、である。著者らは、ブタンを燃料に用い、セラミック流路壁面上にPd/陽極酸化アルミナ触媒層を形成した燃焼器の特性評価を行い、390°Cにおいて100 MW/m³の高い発熱密度を持つことを明らかにした¹⁸⁾。また、430°Cで安定燃焼・熱自立を達成したが、流れ方向の発熱密度分布のため大きな温度分布が生じ、熱応力のために約530°Cで燃焼器が破損することを示した¹⁹⁾。

そこで本研究では、より高い温度において熱応力と熱輻射分布を低減するために、CFD解析を用いて触媒配置の検討を行い、その結果を基に燃焼器を試作してその性能を評価した。

3.1 マイクロセラミック触媒燃焼器の設計

本研究では、燃焼器の構造として、図5に示す半径流型を検討した。混合気は中心から燃焼チャンバに導入され、半径方向に流下し、下部基板上的触媒層において燃焼反応が生じる。ブタンの表面反応には一段階総括反応を仮定し、また、反応速度は酸素濃度に関係なくブタン濃度のみに比例する²⁰⁾と仮定すると、反応速度 R_B は、担

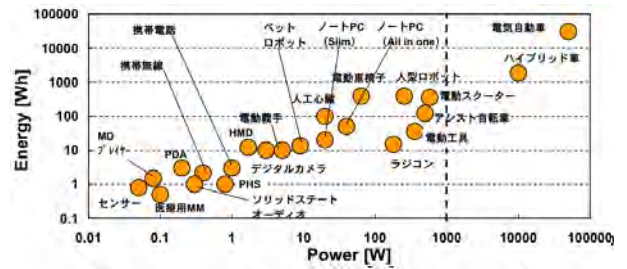


図1. 民生用可搬機器の消費電力と電力量¹⁾

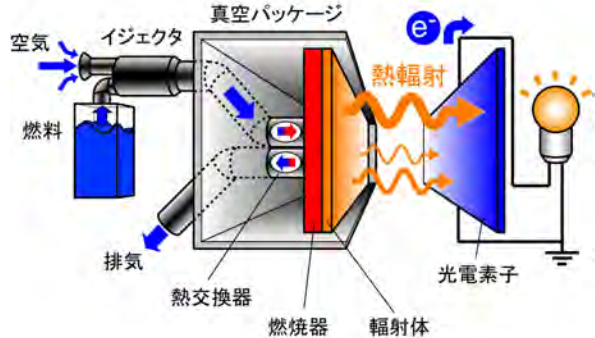


図2. マイクロ熱光発電システム概念図

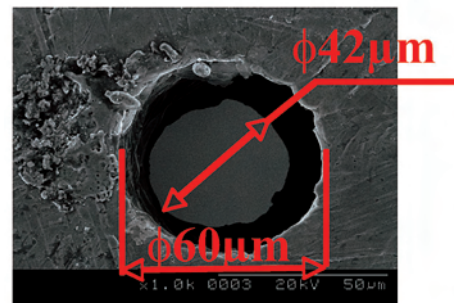


図3. スロート径42 μm のマイクロ超音速ノズル⁷⁾

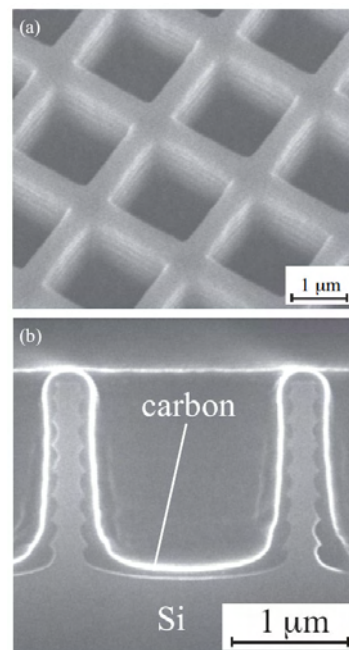


図4. カーボン被膜を有するマイクロキャビティ群¹⁰⁾

持触媒量・触媒厚さに依存する反応速度定数 A 、および活性化エネルギー E を用いて、

$$R_B = C_{B,s}(x) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right) \quad (1)$$

と表せる。本研究で用いる触媒層については、 $A = 6.181 \times 10^8$ (m/s), $E = 1.163 \times 10^8$ (J/kmol)であり¹⁸⁾、極めて活性が高く、約 400 °C以上の温度では反応速度が拡散速度よりも速い。そのため、バルク濃度が高い燃焼チャンバ入口付近での燃焼速度が大きく、大きな温度勾配の要因になっていた。

従って、触媒配置の最適化により温度分布を平均化することが必要であるが、燃焼器各部の温度には、表面反応、熱輻射、混合気・壁面間の熱伝達、燃焼器固体内の熱伝導に関連し、例えば、理論的に最適な触媒配置を求めることは困難である。そこで本研究では、特定の触媒配置での温度分布を数値解析により求め、温度分布の低減を図った。

流動場、伝熱解析には Fluent 6.2 を用い、式(1)の表面反応を組み込んだ。流れ場に関しては、密度、比熱、物質拡散係数の温度依存性を考慮した。燃焼器の概略を図5に示す。燃焼チャンバ内径、外径をそれぞれ 10 mm, 15 mm とし、流路高さを 0.3 mm とした。投入燃料は 20 W の発熱に相当する 10 sccm, 等量比を 1.0 とした。この時、燃焼空間内部での Re 数は 10~120 であり、層流状態が保たれる。また、排熱回収熱交換器により吸気を予熱することを考え、混合気の入口温度は 630 °C とした。一方、壁面は、外側が選択的放射体である場合を仮定して底面に放射率 0.3 の熱輻射条件を課し、真空断熱チャンバ内の動作を仮定して、その他の壁面は断熱とした。セラミック壁の熱伝導率は 14 W/(mK) である。

図6に触媒温度の半径方向分布、図7に均一発熱の場合の値で除した無次元発熱密度分布を示す。均一に触媒を配置した場合 ($0 < r < 10$ mm), 混合気が触媒面に吹付ける中心付近で物質伝達係数が高くなるために発熱密度が極めて大きく、一方、出口付近では燃料が希薄になる

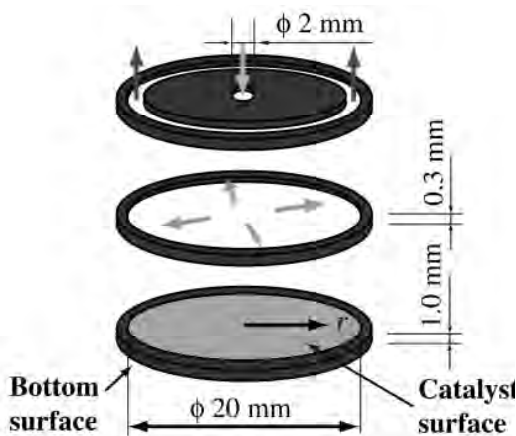


図5. 半径流型触媒燃焼器の分解図

ために発熱密度が小さい。結果として中心と外縁部では約 260 °Cの温度差が生じてしまい、熱応力が過大になると考えられる。触媒の反応速度を全体的に低下させることによって中心付近での反応量を下げることが考えられるが、その場合、反応律速となるため、温度上昇時・低下時でヒステリシスが生じ、安定な動作は難しい(図省略)。

そこで、中心での反応を抑え温度分布を平均化するため、触媒を $2 < r < 10$ mm, $7 < r < 10$ mm に配置した場合について検討した。その結果、図6, 7中に示すように、 $7 < r < 10$ mm に触媒を配置した場合、発熱密度は不均一であるが温度差を約 60 °Cまで低減できることが判った。この時、触媒面積は均一に触媒を配置した場合と比べて約半分になるが、均一に触媒を配置した場合と同様、反応率は 99 %以上が保たれる。外側での燃焼熱は、セラミック基板内の熱伝導により中心付近に伝わり、輻射により放出される。

図8に上記の結果より設計した半径流型セラミック燃焼器の詳細図を示す。触媒は $7 < r < 10$ mm に配置した。中心から流入した混合気は、半径方向に流れた後、燃焼チャンバ上部の流路により出口ポートへと集められる。ポート間の距離を離す必要から、出口は中心から 5 mm ずらして配置した。図9は、流量が 13 sccm での外壁温度分布の解析結果である。構造の非対称性により、温度

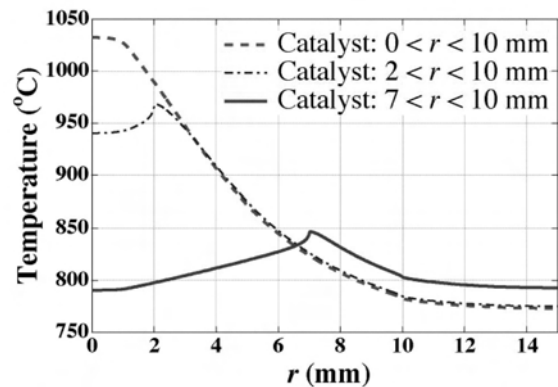


図6. 触媒面の半径方向温度分布

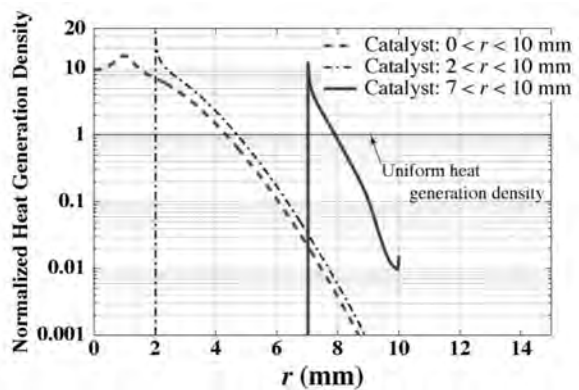


図7. 一様発熱の場合で無次元化した場合の、発熱密度半径方向分布

分布もやや非対称になるが、温度差は約 800 °C に対して 65 °C 以内に収まっていることがわかる。この時、底面からの熱輻射分布は 20 % 以内であり、熱光発電用途に適することが判る。

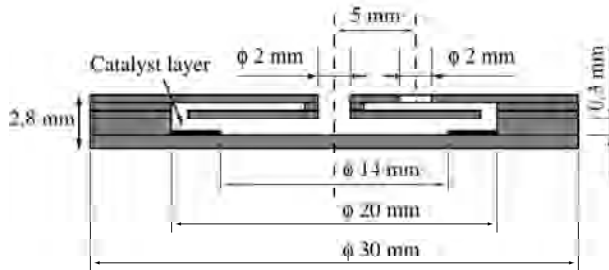


図 8. 半径流型セラミック燃焼器の詳細図

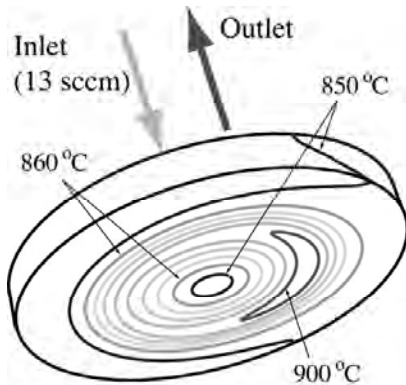


図 9. 燃料流量 13sccm における燃焼器外壁温度分布

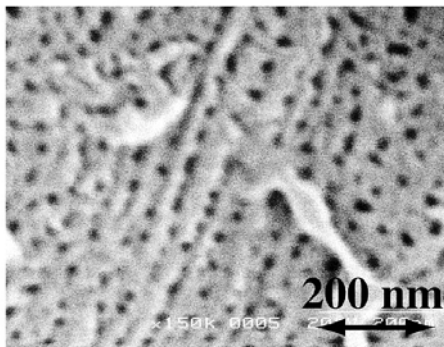


図 10. コールドスプレーで形成したアルミ層を陽極酸化することによって得られたアルミナ触媒担体の SEM 画像

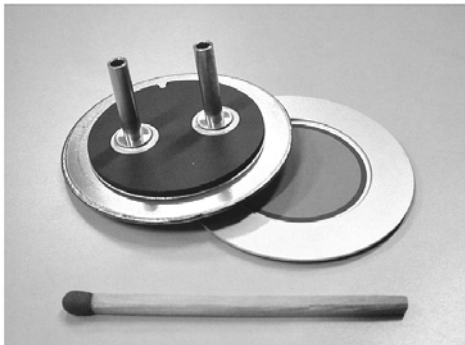


図 11. 試作したマイクロ触媒燃焼器プロトタイプ

3.2 プロトタイプ燃焼器の試作と評価

積層セラミック技術を用いた燃焼器の試作方法は既報^{18,19)}と同様であるが、まず、上部の流路基板、下部の触媒基板を別々に形成し、コバール製の厚さ 0.5 mm のリングを銀ロウ付けした。次に、触媒基板上に溶射技術の一種であるコールドスプレー法で約 100 μm 厚のアルミニウム層を形成し、4 wt% のシュウ酸溶液中で陽極酸化することにより、表面に約 20 nm 径の細孔を持つ陽極酸化アルミナ触媒担体を形成した。図 10 に触媒担体の SEM 像を示す。

そして、600 °C 以上で白金よりも優れた活性を示し、900 °C 程度まで使用可能なパラジウム触媒を担持した。7 r <math>< 10</math> mm のみに触媒を配置する場合、中心部を感光性樹脂でマスクした状態で触媒溶液中に含浸させた。また、燃焼器の組立ては、コバールリングの周囲をレーザー溶接を用いて接合することにより行った。図 11 に試作した燃焼器の写真を示す。セラミック部分の外径 $\phi 30$ mm に対して、コバールリングの外径は $\phi 40$ mm である。また、上部のセラミック板にロウ付けされた流体継手のうち、片側から混合気が入り、流路基板中に形成された流路により中心に導かれ、燃焼チャンバには中心から導入される。外縁に達した燃焼排ガスは、再び流路基板中の流路により中心近傍に集められ、もう片方の流体継手から流出する。

試作した燃焼器の触媒活性を調べるために等温状態で燃焼実験¹⁸⁾を行った。図 12 に触媒温度と発熱量の関係を示す。燃料流量は、10 W の発熱に相当する 5.0 sccm とし、等量比は 0.95 とした。均一に触媒を配置した場合と、7 r <math>< 10</math> mm のみに配置した場合共に、250~275 °C で燃焼が開始し、390 °C では完全燃焼しており、触媒面積に関わらず同様の傾向を示している。完全燃焼時の発熱密度は約 100 MW/m³ である。7 r <math>< 10</math> mm に触媒を配置した場合の結果と、一次元 plug flow モデルを用いた予測値を比較すると、モデルは若干大きく発熱量を見積もっているが実験結果と良い一致を示している。

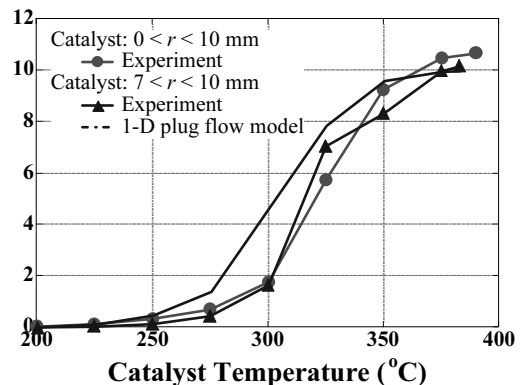


図 12. 反応量と触媒温度の関係

4. 結論

超小型熱光発電システムのための高温作動燃焼器の開発を目指し、マイクロセラミック触媒燃焼器の設計・試作を行った。まず、CFD解析を用いて、半径流型燃焼器の外側にのみ触媒を配置する構造を提案した。これにより、温度分布を顕著に低減可能であり、燃焼器表面温度900℃に対して熱輻射エネルギーの分布を20%以内に抑えることができることを示した。また、実際に燃焼器を試作して、燃焼器の評価実験を行い、触媒を外側のみに配置した場合でも均一な配置と同様の高い発熱密度が得られることを明らかにした。

本研究にあたっては、東京大学大学院生、Yong Fan君、岡政敬之君、高木大君の協力を得た。また、本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の援助を受けた。記して感謝の意を表する。

引用文献

- 1) NEDO 技術動向調査 NEDO-P-0002, NEDO, (2000)
- 2) (社)電池工業会, <http://www.baj.or.jp>
- 3) A. H. Epstein, "Millimeter-scale, micro-electro-mechanical systems gas turbine engines," *Trans. ASME: J. Eng. Gas Turbines Power*, **126**, 205-226, 2004.
- 4) C. Fernandez-Pello, "Micropower generation using combustion: issues and approaches," *Proc. Comb. Inst.*, **29**, 883-899, 2002.
- 5) S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, S. L. Ho, and U. A. Hasran, "Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC)," *J. Power Sources*, **163**, 743-754, 2007.
- 6) D. Satoh, S. Tanaka, K. Yoshida, and M. Esashi, "Micro-ejector to supply fuel-air mixture to a micro-combustor," *Sensors Actuators A*, **119**, 528-536, 2005.
- 7) Y. Fan, Y. Suzuki, and N. Kasagi, "Development of large-entrainment-ratio supersonic ejector for micro butane combustor," *J. Micromech. Microeng.*, **16**, S211-S219, 2006.
- 8) S. Y. Lin, J. Moreno, and J. G. Fleming, "Three-dimensional photonic-crystal emitter for thermal photovoltaic power generation," *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 380-382, 2003.
- 9) H. Sai, Y. Kanamori, and H. Yugami, "High-temperature resistive surface grating for spectral control of thermal radiation," *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1685-1687, 2003.
- 10) D. Takagi, Y. Suzuki, and N. Kasagi, "Pyrolyzed parylene structure as selective emitter for high-efficiency thermophotovoltaic," *Proc. IEEE Int. Conf. MEMS 2007*, Kobe, 883-886, 2007.
- 11) L. R. Arana, S. A. Schaevitz, A. J. Franz, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen, "A microfabricated suspended-tube chemical reactor for thermally efficient fuel processing," *J. Microelectromech. Syst.*, **12**, 600-612, 2003.
- 12) S. Tanaka, K. Chang, K. Min, D. Satoh, K. Yoshida, and M. Esashi, "MEMS-based components of a miniature fuel cell/fuel reformer system," *Chemical Eng. J.*, **101**, 143-149, 2004.
- 13) J. Ahn, C. Eastwood, L. Sitzki, and P. D. Ronney, "Gas-phase and catalytic combustion in heat-recirculating burners," *Proc. Comb. Inst.*, **30**, 2463-2472, 2005.
- 14) N. I. Kim, S. Kato, T. Kataoka, T. Yokomori, S. Maruyama, T. Fujimori, and K. Maruta, "Flame stabilization and emission of small Swiss-roll combustors as heaters," *Combust. Flame*, **141**, 229-240, 2005.
- 15) C. M. Miesse, R. I. Masel, K. F. Jensen, M. A. Shannon and M. Short, "Submillimeter-scale combustion," *AICHE J.*, **50**, 3206-3214, 2004.
- 16) I. E. Sungkono, H. Kameyama, and T. Koya, "Development of catalytic combustion technology of VOC materials by anodic oxidation catalyst," *Appl. Surface Sci.*, **121/122**, 425-428, 1997.
- 17) Y. Suzuki, J. Saito, and N. Kasagi, "Development of micro catalytic combustor with Pt/Al₂O₃ thin films," *JSME Int. J., Ser. B*, **47**, 522-527, 2004.
- 18) T. Okamasa, G.-G. Lee, Y. Suzuki, N. Kasagi, and S. Matsuda, "Micro catalytic combustor using high-precision ceramic tape casting," *J. Micromech. Microeng.*, **16**, S198-S205, 2006.
- 19) T. Okamasa, Y. Suzuki, and N. Kasagi, "Non-uniform heat generation in micro catalytic combustor," *Proc. 5th Int. Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2006)*, Berkeley, 21-24, 2006.
- 20) X. Wang, J. Zhu, H. Bau, and R. J. Gorte, "Fabrication of micro-reactors using tape-casting methods," *Catal. Lett.*, **77**, 173-177, 2001.