



固体酸化物形燃料電池の性能劣化分析について

電力中央研究所
山本 融

第5回SPring-8グリーンサステイナブルケミストリー研究会
第7回SPring-8先端利用技術ワークショップ
燃料電池開発の最前線 - 何が分かり、何が課題か -

2016/12/16、A P品川 京急第2ビル

 電力中央研究所

第5回SPring-8 GSC研究会

目次

1. 高温型燃料電池の取り組み
2. NEDOプロジェクト「SOFCの耐久性迅速評価に関する基礎研究(2013-2017)」の概要
3. 燃料電池性能・劣化の評価分析(性能表示式)について
4. SOFC長期耐久試験への適用例
5. まとめ

1. 高温型燃料電池の取り組み

一般財団法人 電力中央研究所

大手町地区(本部)

- 社会経済研究所
- 原子力リスク研究センター

粕江地区

- システム技術研究所
- エネルギーイノベーション創発センター

我孫子地区

- 地球工学研究所
 - バックエンド研究センター
- 環境科学研究所

横須賀地区

- 原子力技術研究所
 - 放射線安全研究センター、ヒューマンファクター研究センター
- 電力技術研究所
 - 大電力試験所、塩原試験場
- **エネルギー技術研究所**
- 材料科学研究所
 - PDセンター

赤城試験センター

- 1951 (財)電力中央研究所設立
- 1977 横須賀市の(財)超高压電力研究所を継承し超高压電力研究所を設立(現:横須賀地区)
- 2004 専門別8研究所体制に再編
- 2012 一般財団法人に移行

エネルギー技術研究所

火力運用保守領域

- 季節火力設備におけるボイラー・ガスタービン等の保守管理、燃料種拡大、微量物質排出抑制・環境規制対応等の技術開発

次世代火力発電領域

- 発電プラント・システムの動特性解析、次世代石炭ガス化発電(IGCC)、系統計画・運用対応(負荷変動対応)等の技術開発

エネルギー・プラットフォーム創生領域

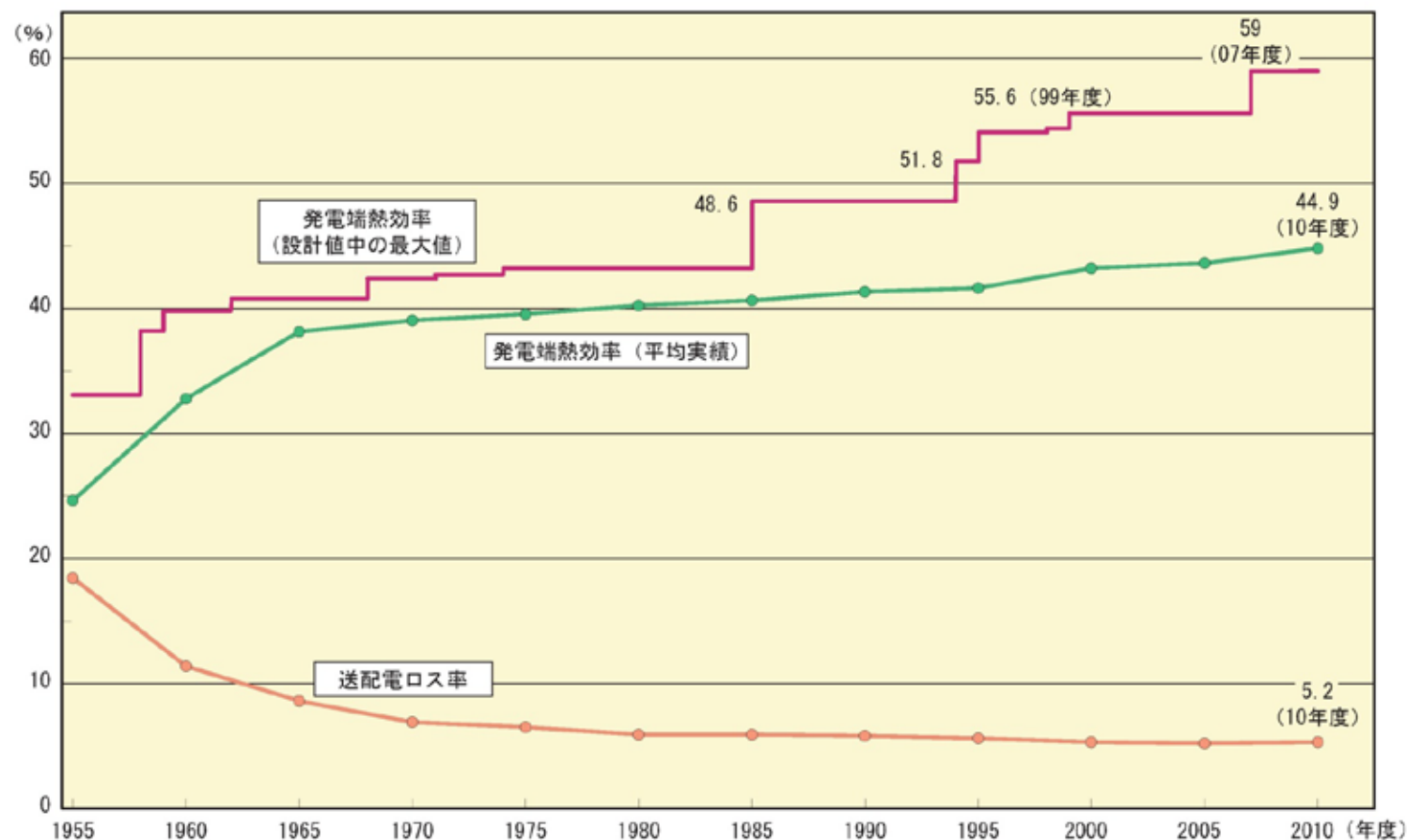
- エネルギーシステム性能評価(地熱、バイオマス)、燃料電池の性能評価・解析、バイオマス炭化・ガス化、エネルギー貯蔵等の新エネルギー・環境調和技術開発

ヒートポンプ・省エネ領域

- 需要家サイドの熱・電力需要を対象に、高性能ヒートポンプを中心とした省エネルギー技術開発

発電設備の発電効率の変遷

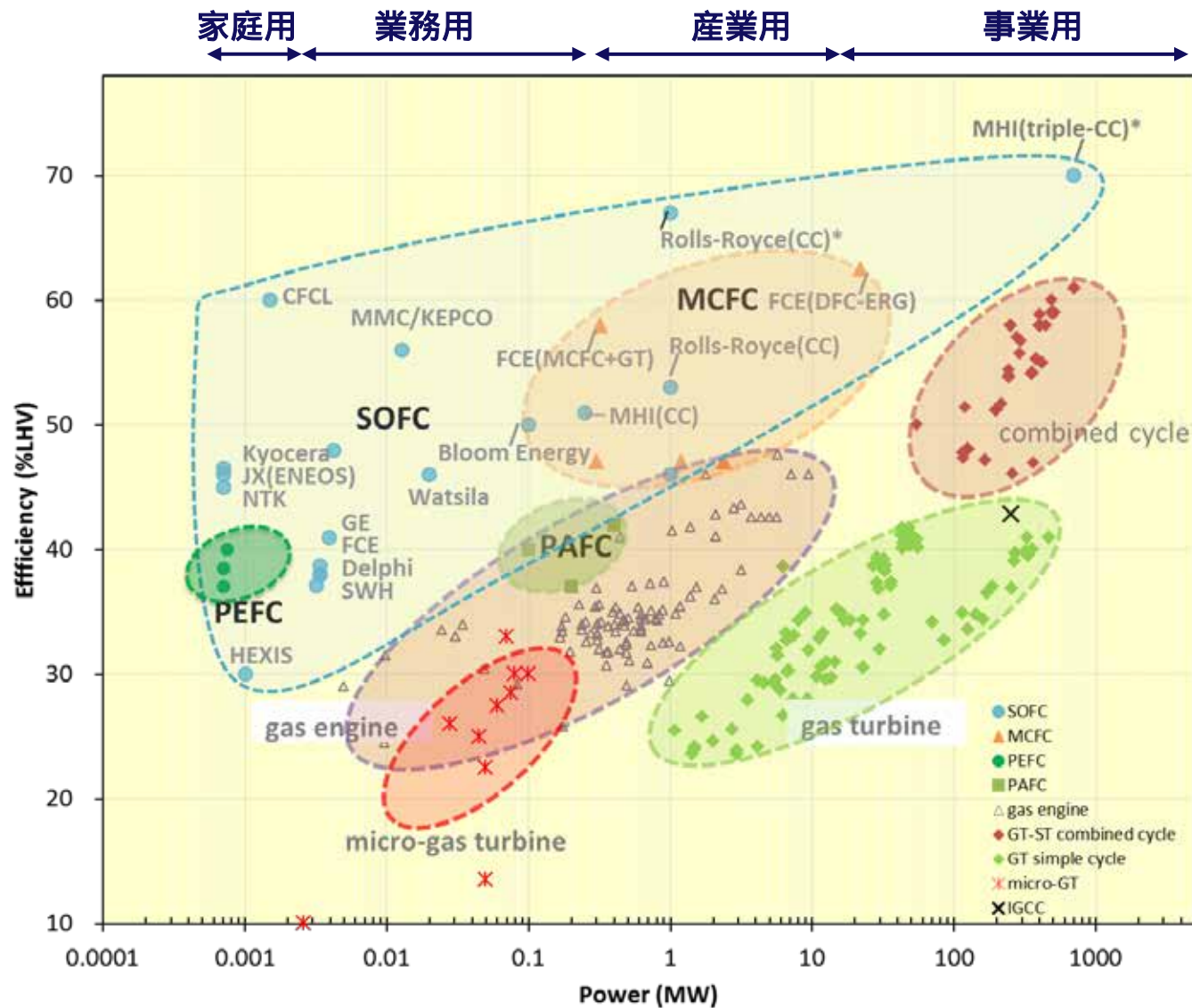
火力発電設備の熱効率(低位発熱量)・送配電ロス率の推移



(注) 低位発熱量は総合エネルギー統計の解説(2007年度改定版)の換算係数を用いて、高位発熱量より推定

出典: 電気事業連合会、原子力・エネルギー図面集2012

各種発電装置の容量と発電効率



2. NEDOプロジェクト「SOFCの耐久性迅速評価に関する基礎研究(2013-2017)」の概要

固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発/
 固体酸化物形燃料電池の耐久性迅速評価方法に関する基礎研究(2013-2017)

開発目標(2017年度)

9万時間以上の耐久性を見通すことができる固体酸化物形セルスタックの耐久性迅速評価方法を確立する。

中間目標(2015年度)

9万時間以上の耐久性を見通すことができる固体酸化物形セルスタックの耐久性迅速評価方法を開発する。また、この評価方法を耐久試験後の実セルスタックに適用し、その妥当性の検証及び課題抽出を行う。

開発項目

- 1) スタック耐久性評価
- 2) 劣化機構解明
- 3) 耐久性迅速評価法の開発

プロジェクトリーダー 横川晴美(東京大学)



仕様の異なる7社のSOFCを同一評価手法を用いて性能や耐久性を評価する。
 評価対象SOFCは社内評価等で用いられる実セルサイズを用いる。
 どの部位がどれだけ劣化したかを定量的に評価する。(シミュレーションGrへの橋渡し)

3. 燃料電池性能・劣化の評価分析(性能表示式)について

性能表示式とは

表示式の必要性

燃料電池発電システムが多様な燃料ガス・酸化剤ガスに対応する場合、燃料電池本体には様々な運転条件(温度やガス組成)が想定されるが、そのときの電池電圧・電流はどの程度となるか？
また、電圧低下が認められる場合、主要因はどの部位か？

燃料電池の出力電圧を燃料極、空気極、IR損に分け、それぞれを温度や各種ガス分圧の関数として表すことができれば、工学的に有効なツールとなる。

表示式の特徴

- ・過電圧分離のためのリファレンスを必要としない
- ・供給ガス組成を変化させた場合の電圧変化から燃料極、空気極過電圧を分離評価する
- ・導出した表示式を基に種々運転条件での出力電圧を推算できる
- ・比較的容易な計測手段(ラフな測定)

出力電圧の推算式

性能補正式 : 基準点から推算したい性能点とのずれを補正換算
(例えばIGT式等)

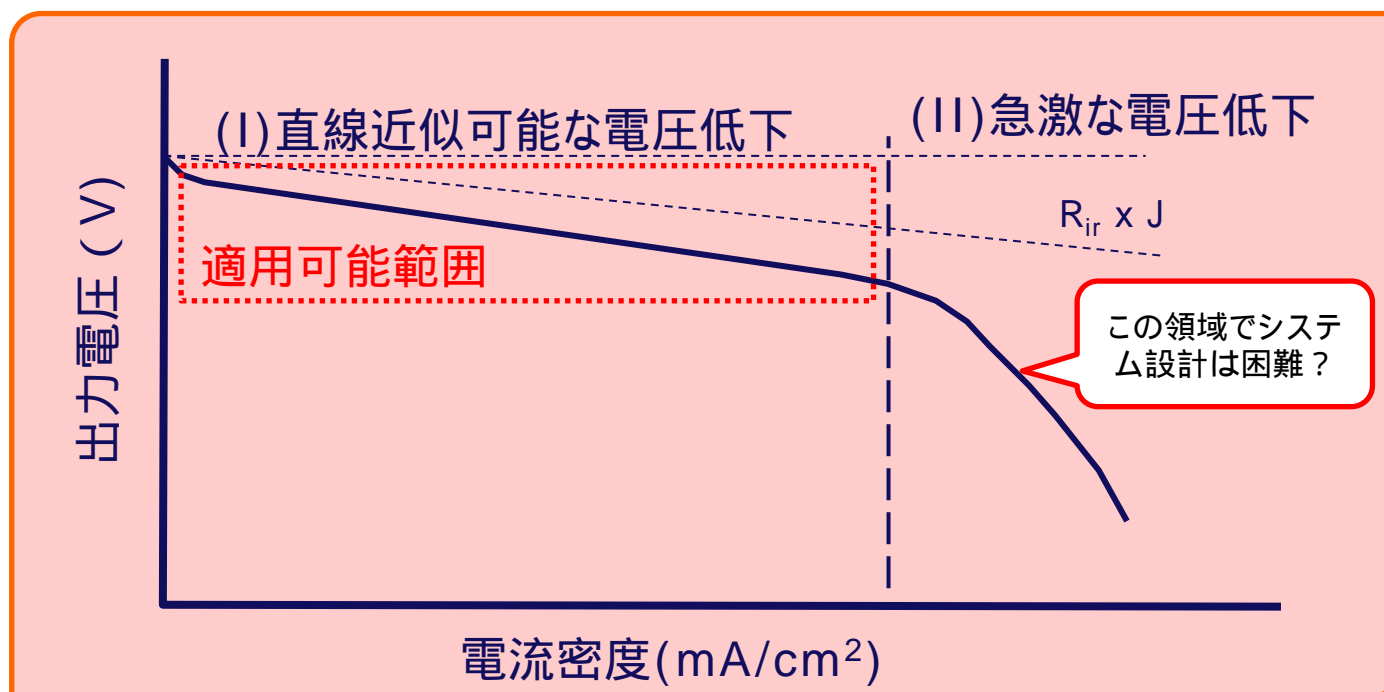
性能表示式 : 性能決定要因を「ネルンストロス」、「内部抵抗」、「反応抵抗」に分類、評価し、出力電圧値を推算

性能表示式の概要 -適用可能範囲-

・出力電圧 V は各過電圧を抵抗近似し、運転温度 T 、ガス分圧の関数として表示する

$$V = E - h_{ne} - h_a - h_c - J' R_{ir}$$

$$V @ E - h_{ne} - [R_{ir}(T) + R_a(T, P_{H_2}, P_{H_2O}) + R_c(T, P_{O_2})]' J$$



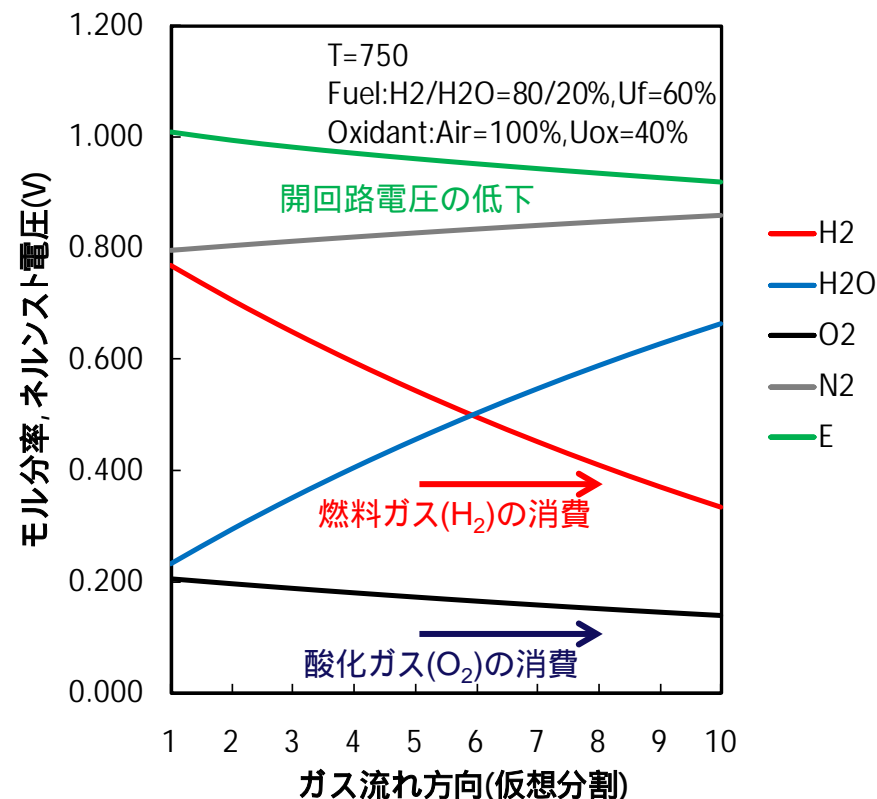
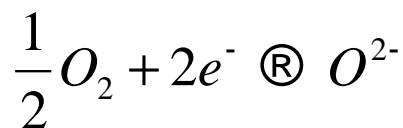
性能表示式の概要 - 各要素の算定 -

開路電圧(ネルンストの式)

$$E = E^0 + Ea + Ec = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2)P(O_2)^{0.5}}{P(H_2O)}$$

ネルンストロス

入口から出口に向かって
各ガスの濃度変化が生じ
起電力が低下する分を
ネルンストロスと定義



ガスは入口から出口に向かい一定比率で消費されたと仮定した場合

性能表示式の概要 - 各要素の算定 -

内部抵抗(オーム損抵抗)

本試験では、電流遮断法により測定した実測値を使用。
主に「電解質イオン伝導性に基づく電圧降下分」、「電極、集電体等での電子導電性に基づく抵抗分」、「電極、集電板、電流リード線間の接触抵抗分」等オーム抵抗であり、ほぼ温度のみに依存するもの。

$$R_{ir} = A_{ir} \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_{ir} \Delta H_{ir}}{e RT}\right\}$$

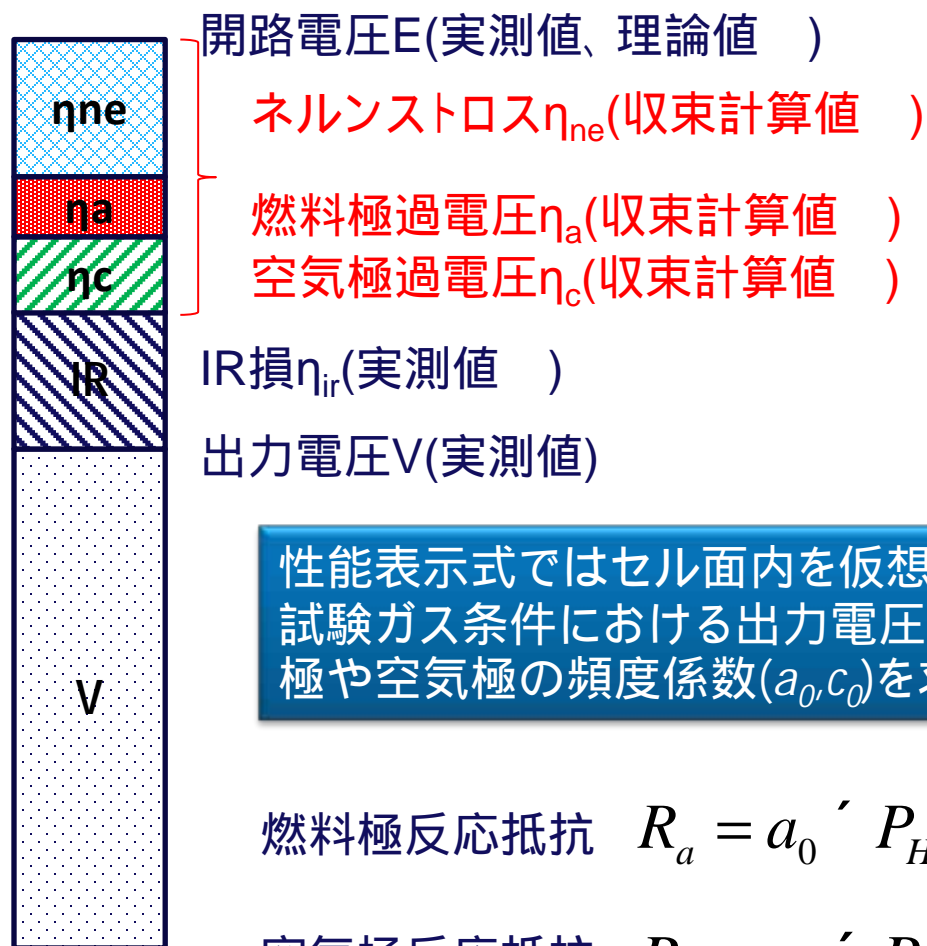
燃料極・空気極の反応抵抗

それぞれの、反応過電圧を電流密度で割り付け、抵抗換算(近似)した値。
圧力、温度、ガス組成に依存すると仮定

$$R_a = a_0 \cdot P_{H_2}^a \cdot P_{H_2O}^g = A_a \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_a \Delta H_a}{e RT}\right\} \cdot P_{H_2}^a \cdot P_{H_2O}^g$$

$$R_c = c_0 \cdot P_{O_2}^b = A_c \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_c \Delta H_c}{e RT}\right\} \cdot P_{O_2}^b$$

性能表示式の概要 -導出手順-



性能表示式ではセル面内を仮想分割して収束計算を行い、種々試験ガス条件における出力電圧を最も精度よく表現できる燃料極や空気極の頻度係数(a_0, c_0)を求める。

$$\text{燃料極反応抵抗 } R_a = a_0 \cdot P_{H_2}^a \cdot P_{H_2O}^g$$

$$\text{空気極反応抵抗 } R_c = c_0 \cdot P_{O_2}^b$$

性能表示式の概要 -導出手順-

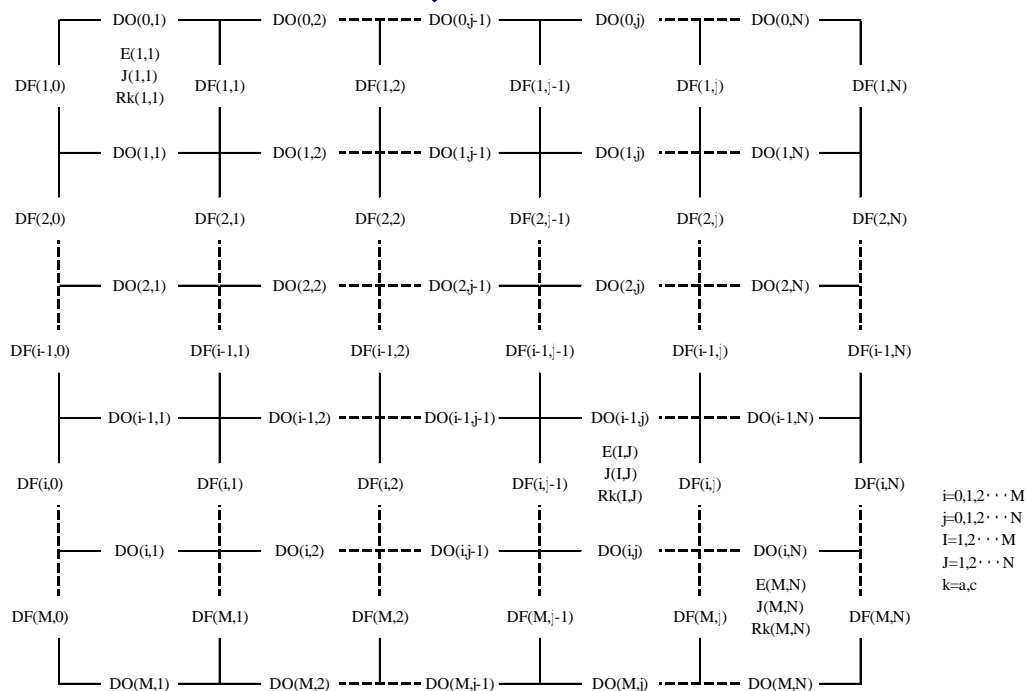
出力電圧Vは各分割区間(I,J)において以下の式となる

$$V = E(I, J) - \{ R_{ir} + R_a(I, J) + R_c(I, J) \} \cdot J(I, J)$$

Oxidant



面内で電圧は一定と仮定



各要素(分割区間)で電圧は一定となるようなガス消費率分布
 種々ガス条件での出力電圧と予測電圧の誤差が小さくなる頻度係数(a_0, c_0)を求める

性能表示式の概要 -導出手順-

電流-電圧特性の直線近似の確認

$$V = E - h_{ne} - h_a - h_c - J' R_{ir}$$

$$\curvearrowright V \approx E - h_{ne} - (R_{ir} + R_a + R_c)' J$$

ガス組成(アノード、カソード)を変化させ、そのときの出力電圧Vを最も精度よく表現可能な、 a 、 b の組み合わせを見つける

$$\text{燃料極反応抵抗： } R_a = a_0' P_{H_2}^a P_{H_2O}^g$$

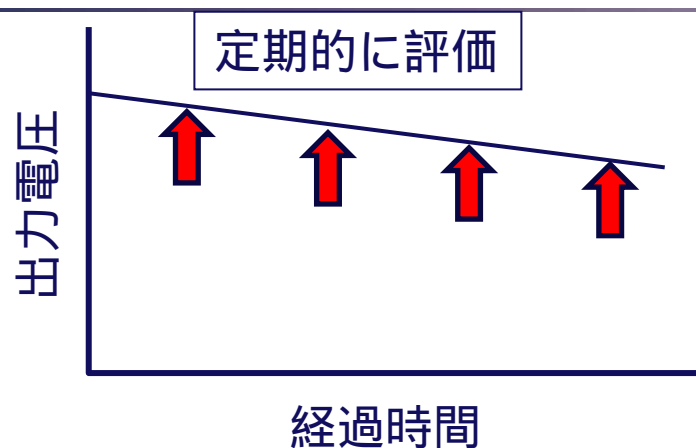
$$\text{空気極反応抵抗： } R_c = c_0' P_{O_2}^b$$

温度を変化させ頻度係数、温度項を求める

$$R_a = A_a' \exp\left(\frac{\alpha_a DH_a}{RT}\right) P_{H_2}^a P_{H_2O}^g$$

$$R_c = A_c' \exp\left(\frac{\alpha_c DH_c}{RT}\right) P_{O_2}^b \quad \text{内部抵抗： } R_{ir} = A_{ir}' \exp\left(\frac{\alpha_{ir} DH_{ir}}{RT}\right)$$

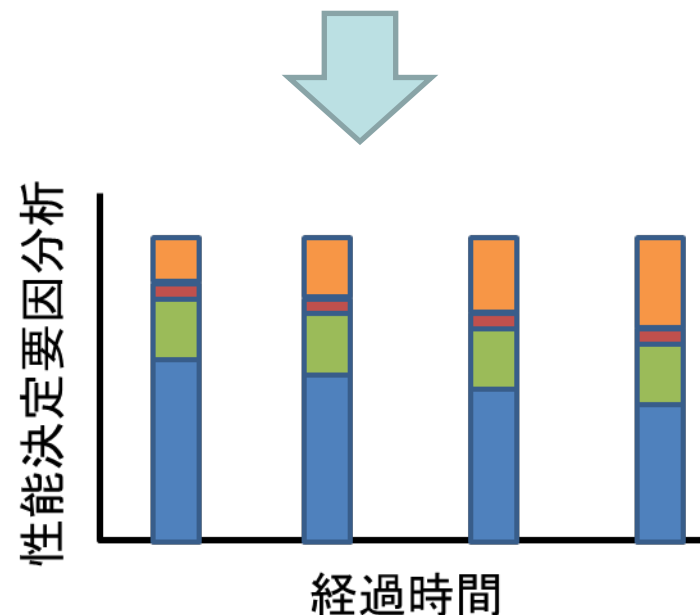
耐久性試験への性能評価手法の適用



測定したデータ(OCV,出力電圧,内部抵抗値)を基に、フィッティングプログラムを用いて各抵抗成分に分離

表 種々のガス条件例(10条件)

利用率 (%)		Anガス分圧(wet)			Caガス分圧	
Uf	UO2	H2分圧	CO2分圧	H2O分圧	O2	N2
75	40.0	0.64	0.16	0.20	0.21	0.79
75	40.0	0.64	0.16	0.20	0.40	0.60
75	40.0	0.64	0.16	0.20	0.60	0.40
75	40.0	0.72	0.08	0.20	0.21	0.79
75	40.0	0.56	0.24	0.20	0.21	0.79
75	40.0	0.48	0.32	0.20	0.21	0.79
70	40.0	0.64	0.16	0.20	0.21	0.79
60	40.0	0.64	0.16	0.20	0.21	0.79
50	40.0	0.64	0.16	0.20	0.21	0.79
40	40.0	0.64	0.16	0.20	0.21	0.79



劣化部位を定量的に評価

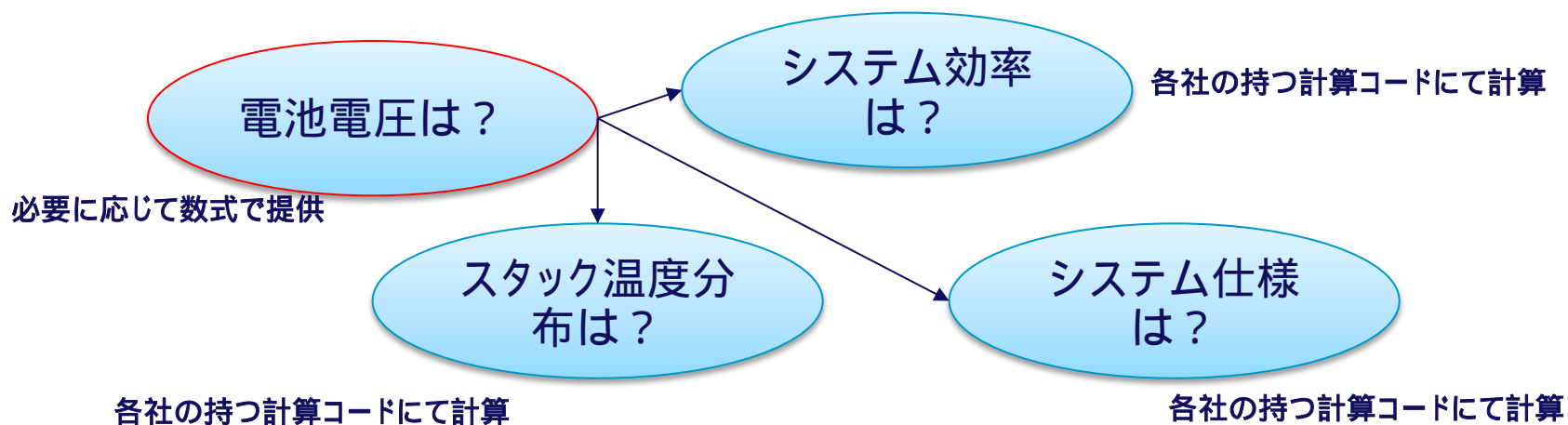


システム解析への性能評価手法の適用例

表示式の必要性

燃料電池発電システムが多様な燃料ガス・酸化剤ガスに対応する場合、燃料電池本体には様々な運転条件(温度やガス組成)が想定されるが、そのときの電池電圧はどの程度となるか？

また、電圧低下が認められる場合、主要因はどの部位か？



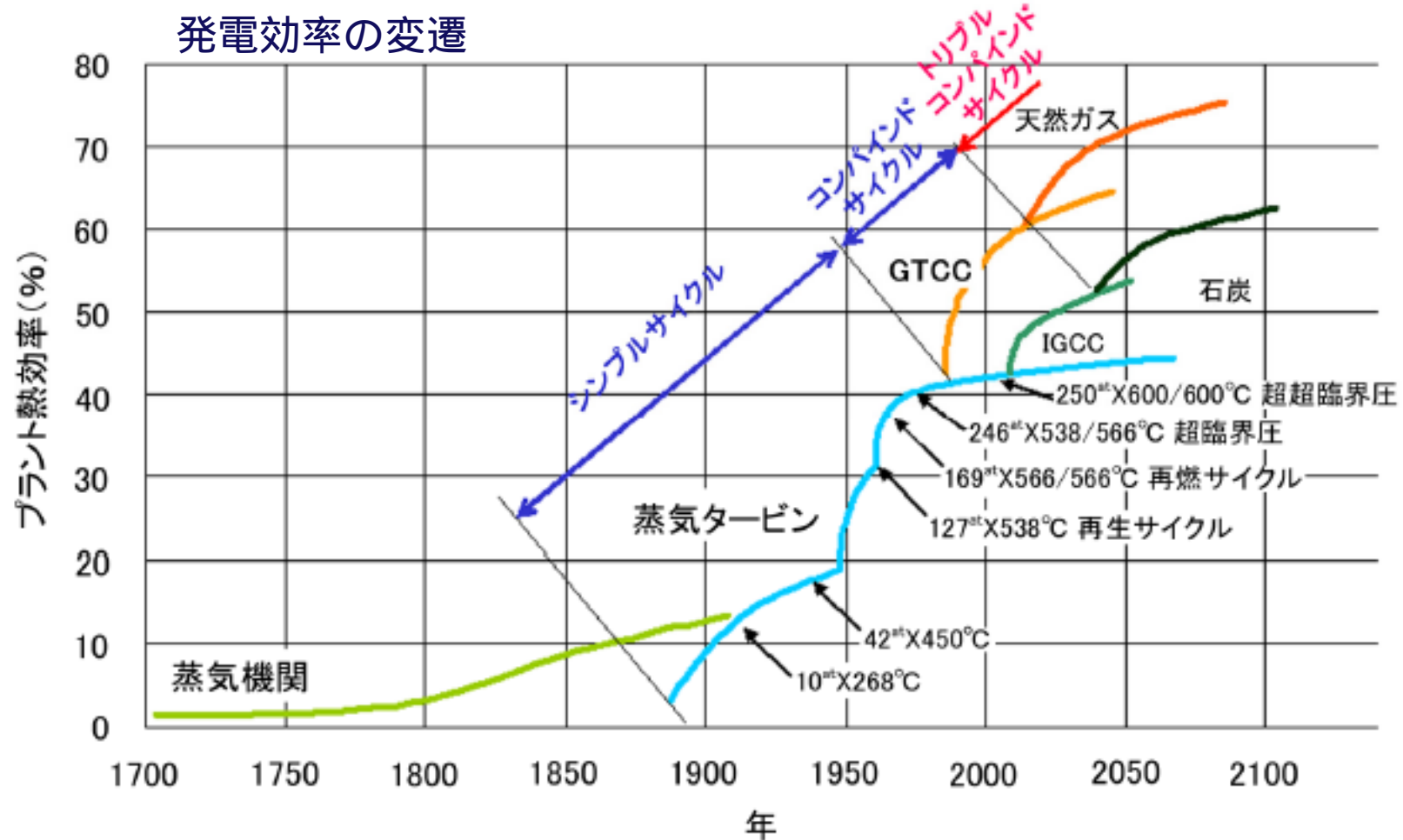
性能表示式導出のためには、極力温度分布が無い条件であることが望ましい。

性能補正式 : 基準点から推算したい性能点とのずれを補正換算 (例えばIGTの補正式)

性能表示式 : 性能決定要因を「ネルンストロス」、「内部抵抗」、「反応抵抗」に分類、評価し、出力電圧値を推算

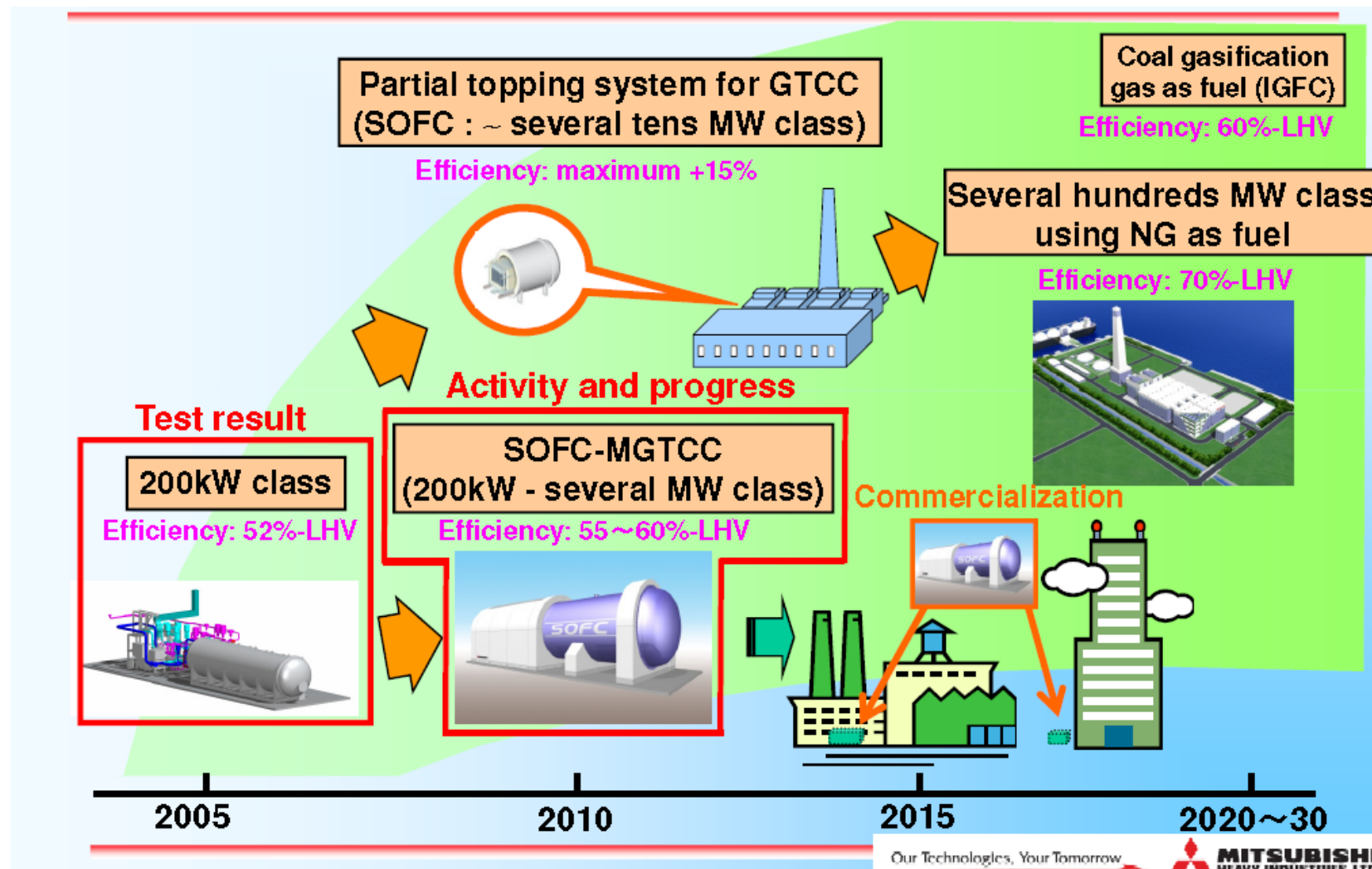
4. SOFC長期耐久試験への適用例

火力発電の効率化への展望

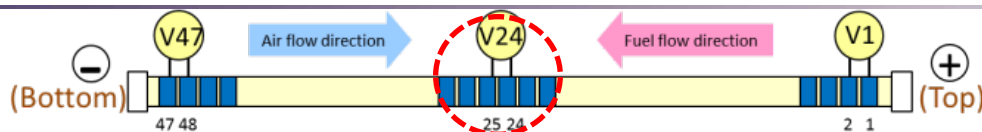


出典:三菱重工技報 Vol.48 No.3 (2011)

SOFC-GTCC発電システムの開発への展望 (三菱重工)

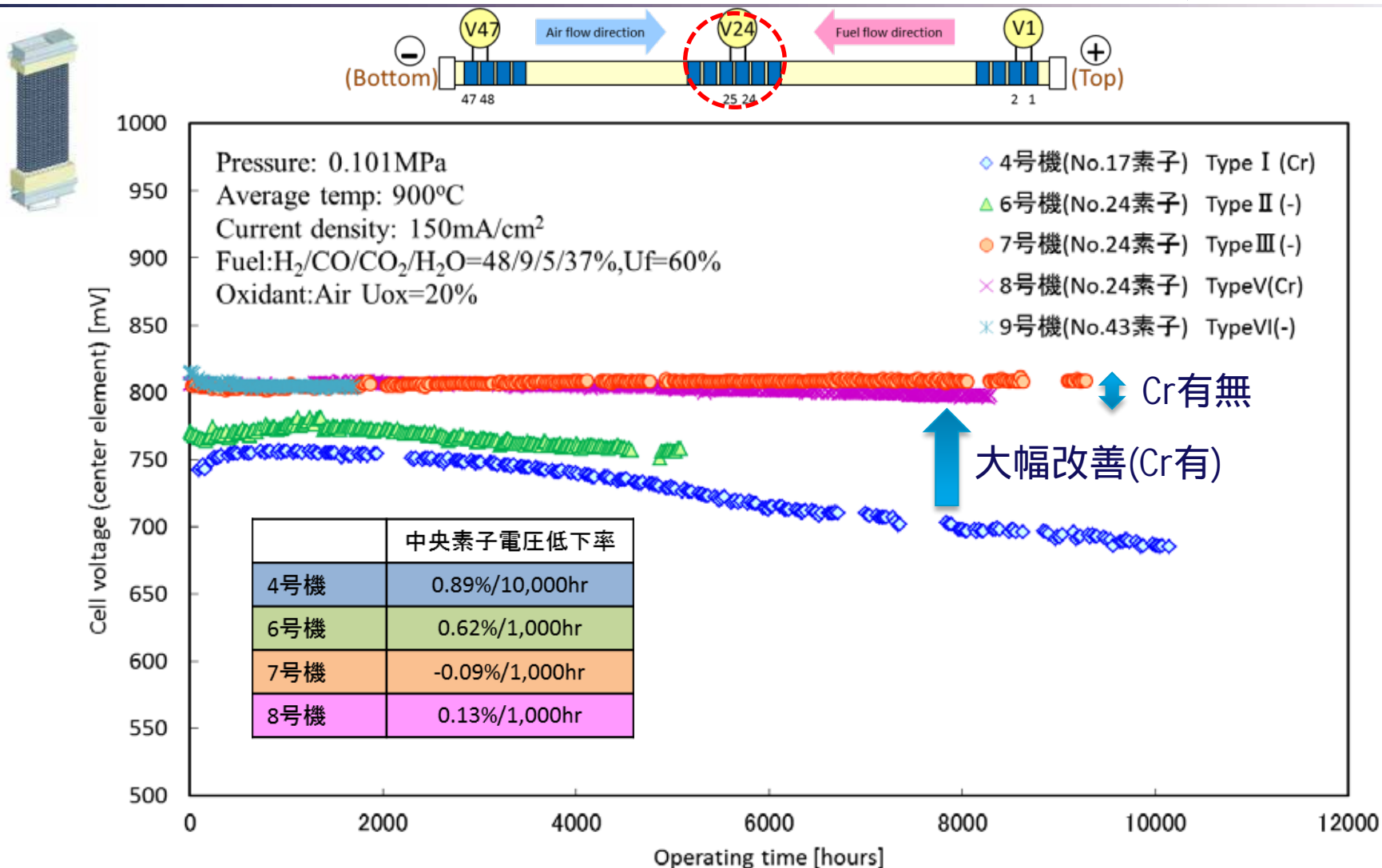


SOFC長期耐久試験への適用例 高温円筒横縞形SOFCスタックの耐久試験

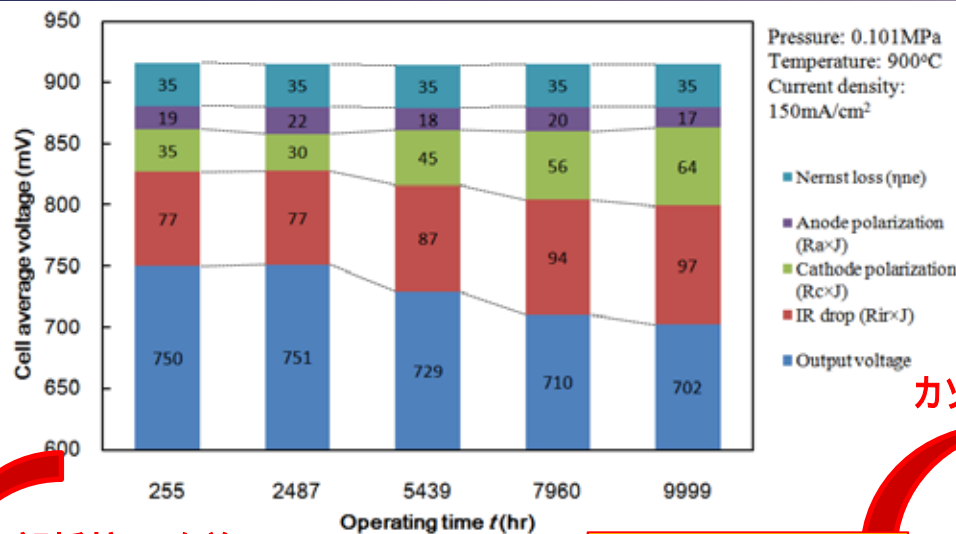


長期運転実証試験機の外観（電力中央研究所 横須賀地区構内）

SOFC長期耐久試験への適用例 高温円筒横縞形SOFCスタックの耐久性の推移(中央素子)



SOFC長期耐久試験への適用例 高温円筒横縞形SOFCスタックの劣化要因改善(中央素子)

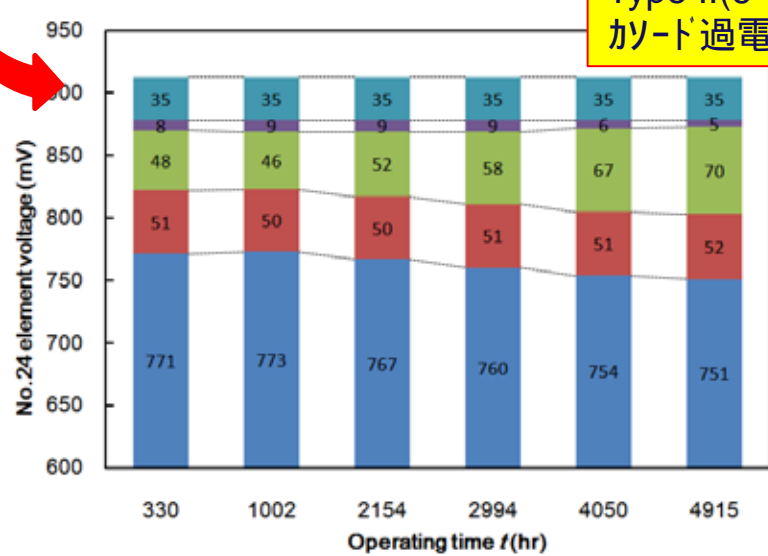


Type I(4号機)
内部抵抗増加+
カソード過電圧増加

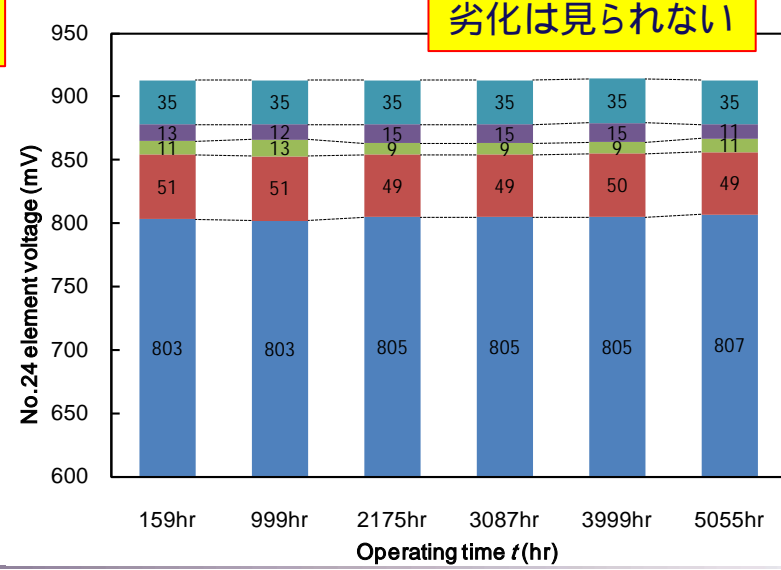


カソード過電圧の改善

内部抵抗の改善



Type II(6号機)
カソード過電圧増加

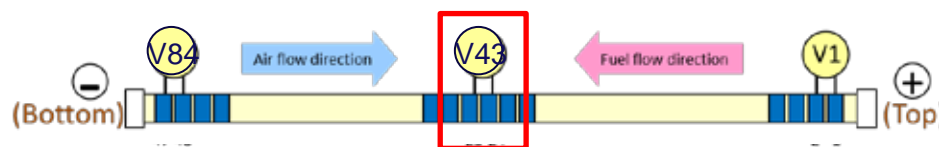


Type III(7号機)
劣化は見られない

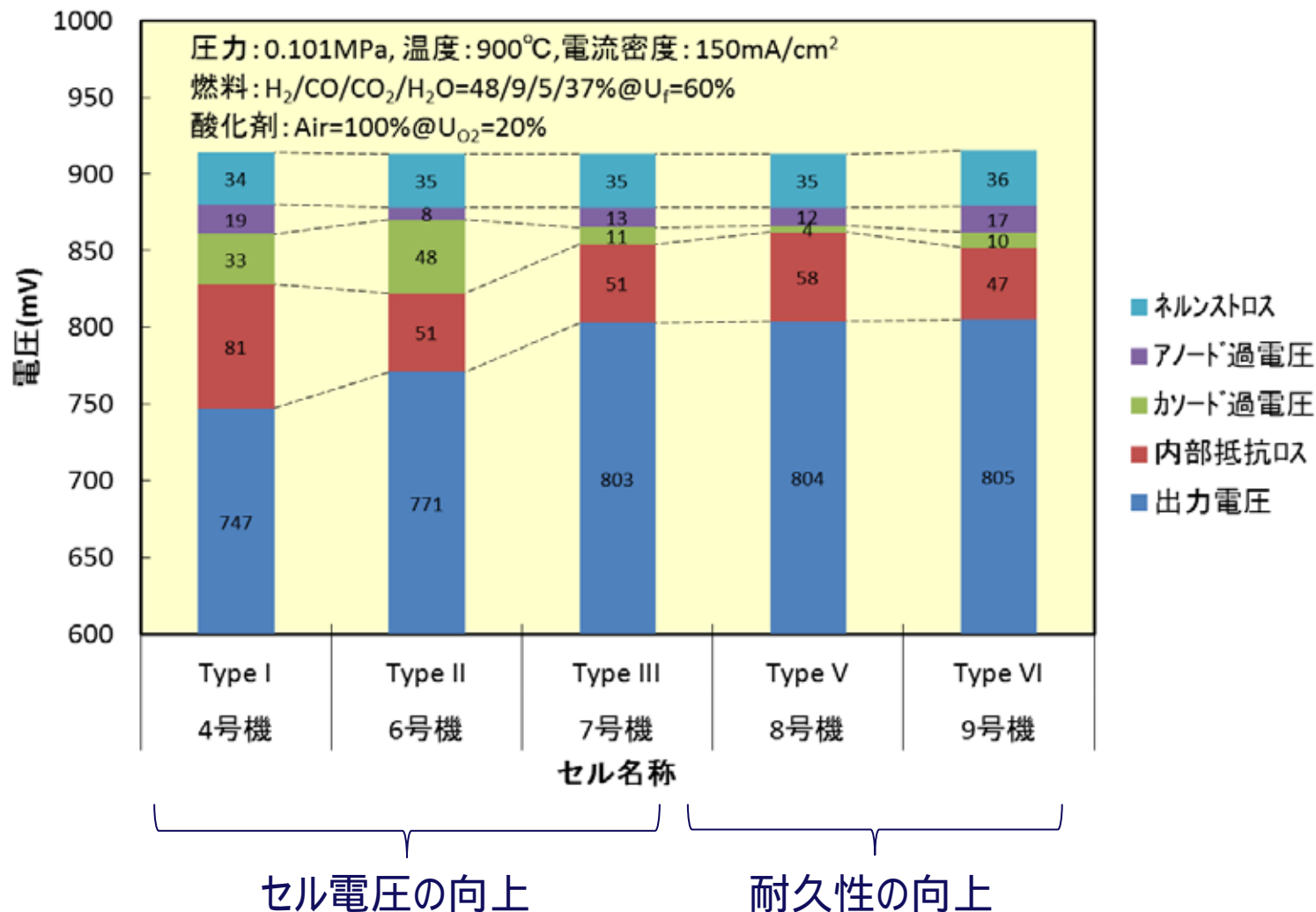
SOFC長期耐久試験への適用例 円筒横縞形SOFCの仕様変遷



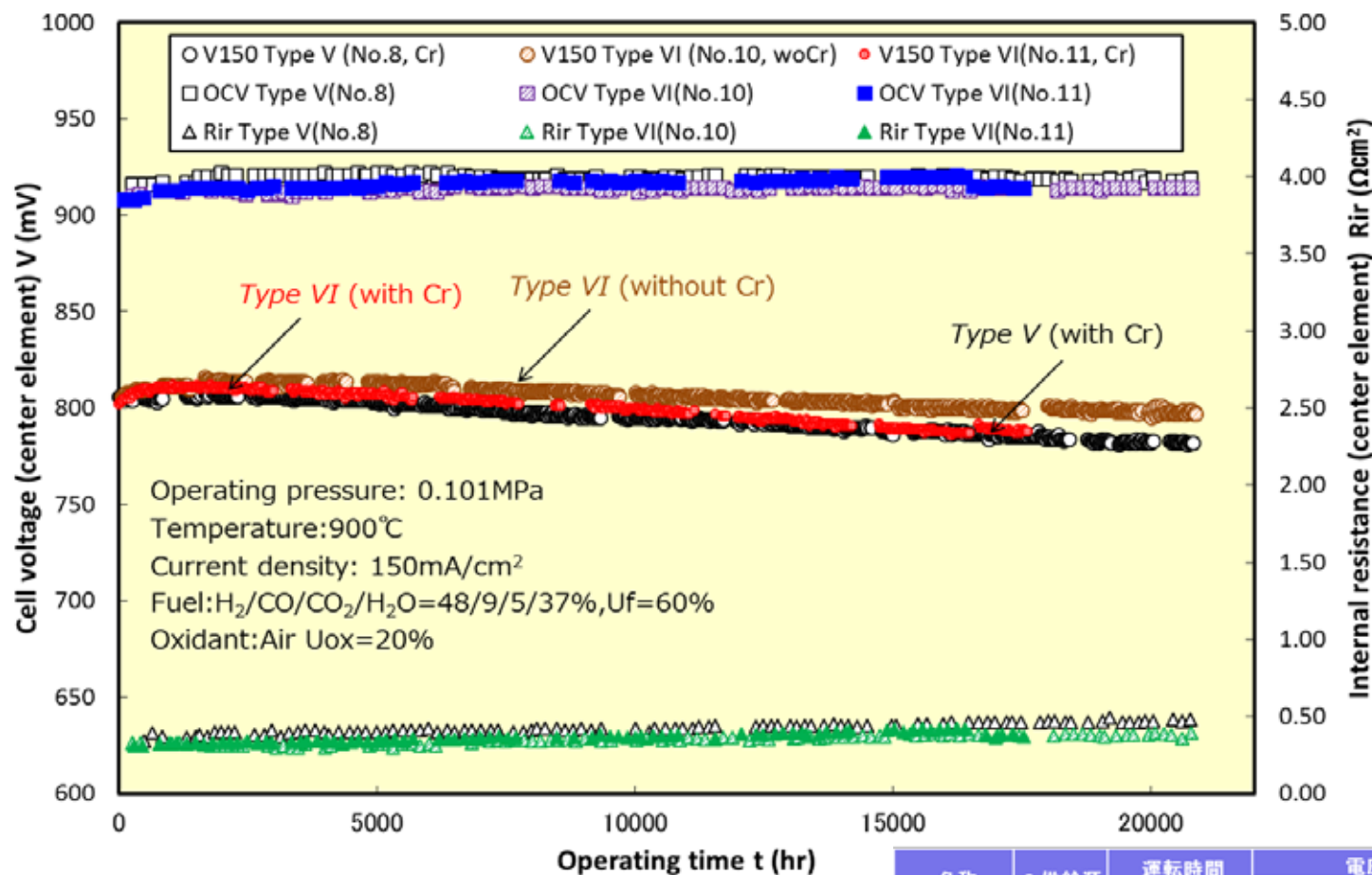
Type	Type I	Type II	Type III	Type V	Type VI	Type VI	Type VI
Experiment Number	No.4	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11
Anode	NiO/YSZ/Al ₂ O ₃						
Anode interlayer	Ni/YSZ						
Electrolyte	10YSZ						
Cathode interlayer	(LaSr)MnO ₃ -YSZ			(CeSm)O ₂			
Cathode	(LaSrCa)MnO ₃						
Number of element/tube	33	47			84		
Remarks							
Operating time	10,000hr	5,300hr	9,000hr	22,000hr	7,000hr	2,000hr	17,000hr
Chromium contamination	y	n	n	y	n	n	y
Objectives	base data	stabilized cathode interlayer	changed cathode interlayer	Cr poisoning	State-of-the art	State-of-the art	State-of-the art
Number of Heater element	3	5	5	3	5	5	3



SOFC長期耐久試験への適用例 円筒横縞形SOFCの初期性能の変遷



SOFC長期耐久試験への適用例 MHPS TypeVI (10,11号機)試験経過

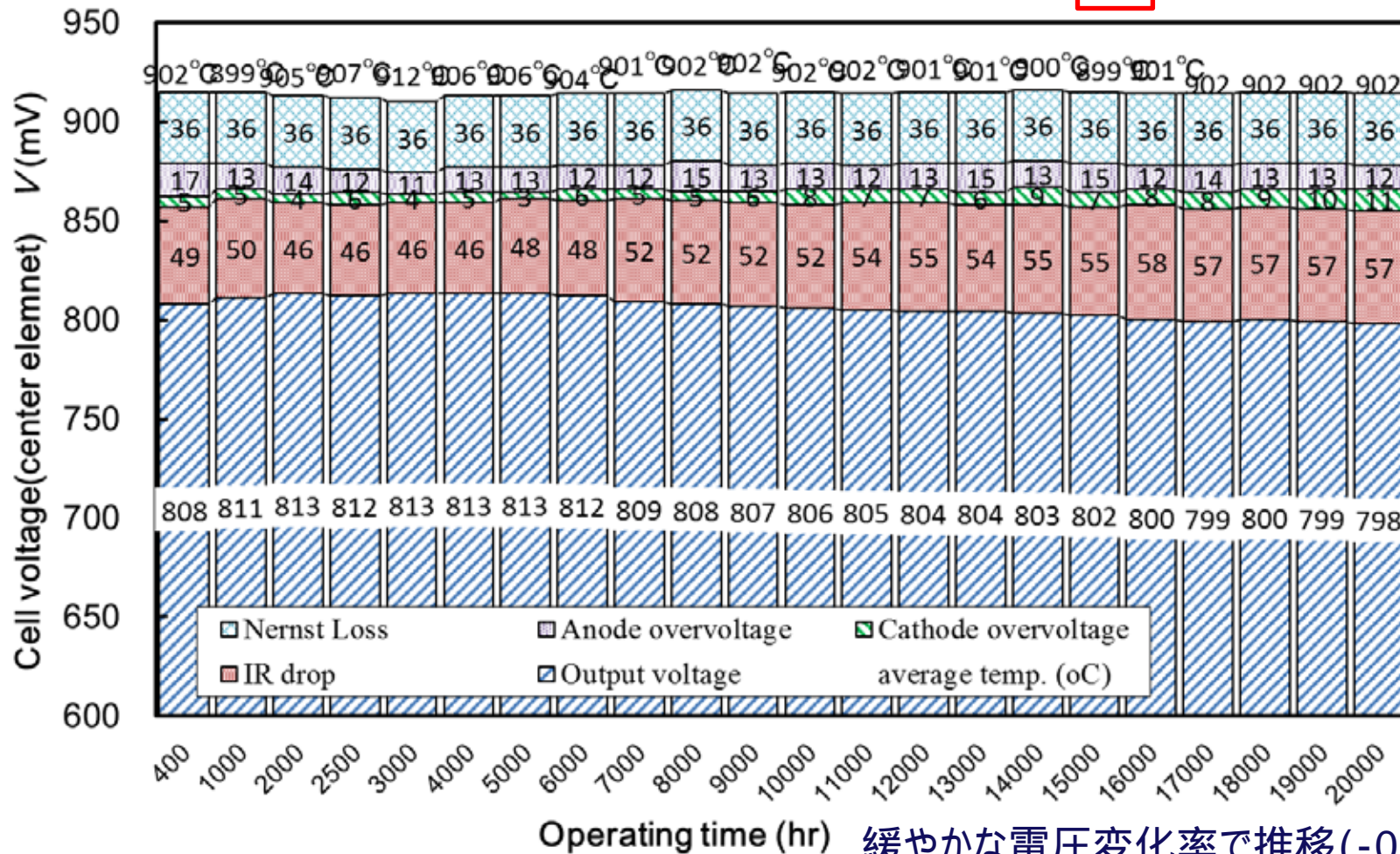
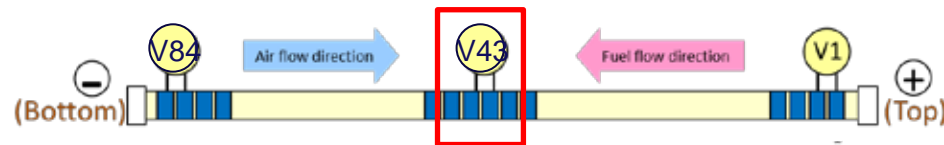


名称	Cr供給源	運転時間	電圧低下率(%/1,000h)				備考
			平均	燃料種	空気種	IR掃	
No.8 Type V	有	22,000(終了)	-0.17	0.00	-0.08	-0.08	運転温度: 900°C (スタック中央素子) 電流密度: 0.15A/cm ²
No.10 Type VI	無	19,000(/25,000)	-0.10	0.00	-0.03	-0.07	
No.11 Type VI	有	16,000(/30,000)	-0.18	-0.01	-0.09	-0.09	

SOFC長期耐久試験への適用例 TypeVI スタック(10号機)の性能解析



長期耐久試験解析結果(10号機、Cr供給源なし)

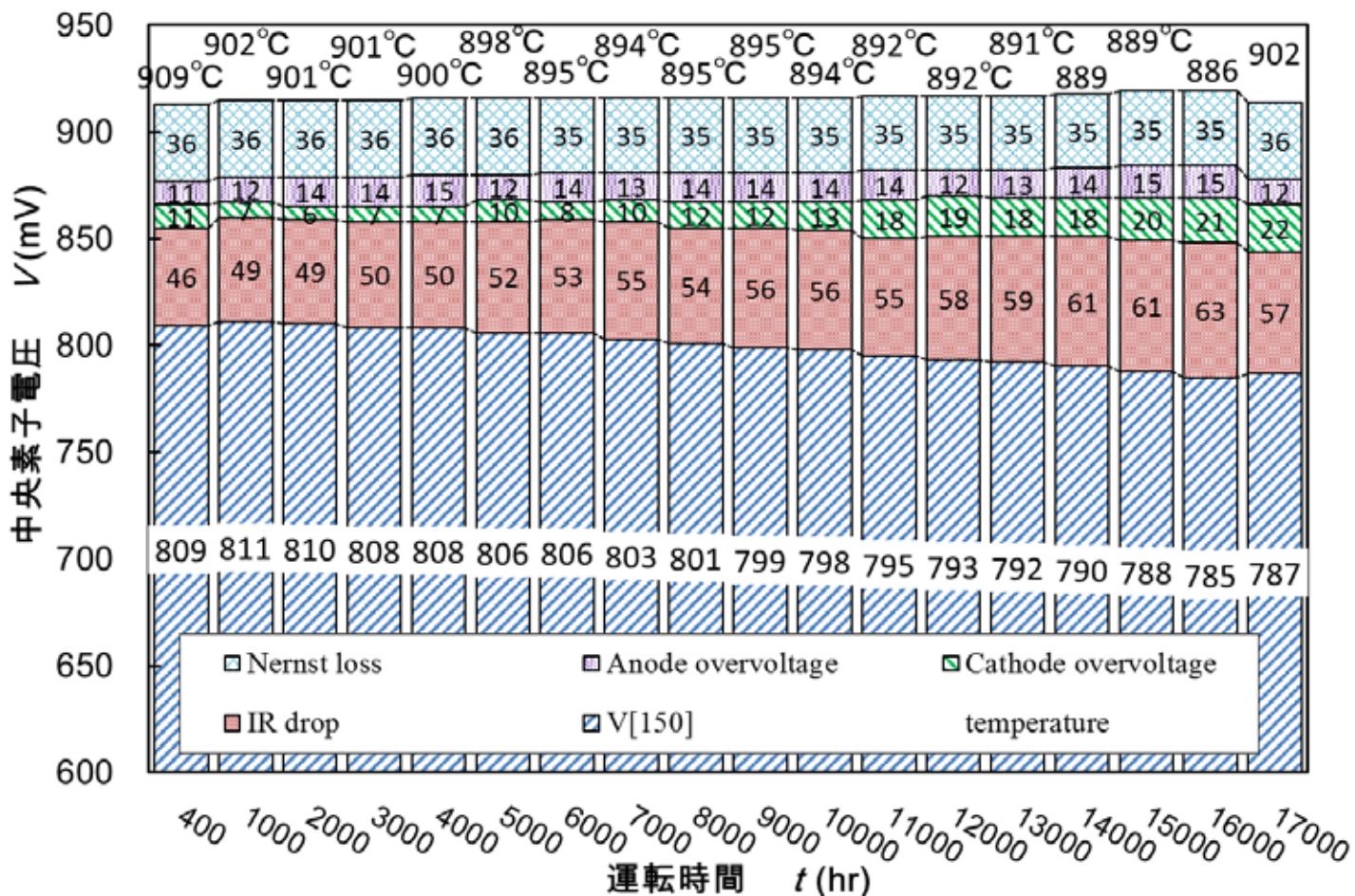
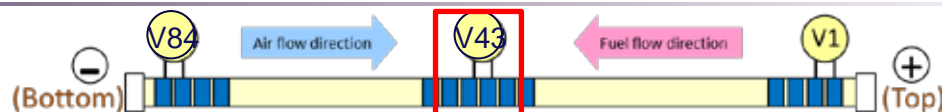


緩やかな電圧変化率で推移(-0.1%/1000hr)

SOFC長期耐久試験への適用例 TypeVI スタック(11号機)の性能解析



長期耐久試験解析結果(11号機、Cr供給源あり)



緩やかな電圧変化率で推移 (-0.2%/1000hr)

謝 辞:本報告の一部は、NEDO委託研究「固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発/固体酸化物形燃料電池の耐久性迅速評価方法に関する基礎研究」を受けて行われました。関係各位に深く感謝いたします。

ご静聴ありがとうございました。