固体酸化物形燃料電池の急速昇温試験

日大生産工(院) ○清水 慎也 日大生産工 野村 浩司 日大 菅沼 祐介 JAXA 岡井 敬一 JAXA 田頭 剛 JAXA 西沢 啓

1. 緒言

現在化石燃料の使用による温室効果ガスの排出による地球 温暖化が問題となっている. こうした状況の中, JAXA では燃 料電池をジェットエンジンと組み合わせたハイブリッド推進 システムが検討されている[1]. コアとなるジェットエンジン と燃料電池による高効率な発電を行い、分散配置された電動 ファンにより推力を得ることで、熱効率と推進効率の向上が 期待できる. 利用が検討されている燃料電池は, 電解質膜にイ ットリア安定化ジルコニア(YSZ: Yttria Stabilized Zirconia)を用 いる固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)である. SOFC は燃料電池の中で最も発電効率が高く,作動温度が高温 であるため、ボトミングサイクルとして排熱を利用できるジ ェットエンジンとは相性が良い. また, 排熱を利用した化石燃 料の改質を行えば、純水素以外の燃料の利用も可能である.し かしながら、SOFCには長期運転時の耐久性、発電環境の急激 な変化に対する耐性と繰り返し変動に対する耐久性、始動に 時間を要するなどの課題がある. これまでの研究で発電負荷 変動試験、燃料・空気流量変動試験が行われ、一部条件におい て SOFC の破損・劣化が報告されている[2].

本研究では SOFC 始動に対する耐性・耐久性の調査を目的 とし、室温から SOFC の作動温度である 800℃ までの温度域 で昇温速度を変化させて昇温し、SOFC の破損・劣化について 調査した.昇温試験により SOFC の最大出力が減少した 80℃/min の条件においては、繰り返し昇温試験を行い、劣化 の進行を観察した.SOFC の起電力は約1V なのでセルを直列 につないだスタックとして利用するのが一般的であるが、こ こでは平板型の単セルを用い、試験を行った.

2. 実験装置および方法

実験には、Nextech Materials 社製の燃料極支持型単極セル AEB-2.0 を使用した. セルは直径が 20 mm であり、燃料極は 酸化ニッケル(NiO)と YSZ の混合材料で製作されている. 電解 質膜は YSZ を用いて製作した 7~10 µm の層と GDC を用い て製作した 3~5 µm の層の二層で構成されている. この単極 セルの電解質膜上に、同じく Nextech Materials 社製の空気極材 料である LSM/GDC ペーストをハケ塗りで塗布し、1200 ℃ で 1 時間焼結することにより、実験で使用する SOFC を製作し た. その後、燃料極と空気極にカーレントコレクタを取り付け、 試験セルの完成となる.

発電試験装置の構成を図1 に示す.発電試験装置は、高圧 容器、流量制御装置(MFC)、コンプレッサ、燃料・空気供給系、 デジタル圧力計、真空ポンプ、温度調節器、ポテンショ/ガル バノスタット、操作用 PC などから構成されている.高圧容器 内部には、セルホルダ、断熱材、カートリッジヒータ、セル性 能計測用リード線、およびセル環境温度測定用 K 熱電対が設 置されている.SOFCを固定するセルホルダ周辺の構成を図2 に示す.セル周辺にリード線先端露出部、燃料・空気供給管先 端、K 種熱電対先端露出部が位置し、セルを挟むように計4本



Fig. 1 Experimental apparatus.



Fig. 2 Detail of SOFC holder.

のカートリッジヒータが設置されている.

まず,はじめて使用するセルの場合の実験手順を記述する. 試験セルを性能試験装置の高圧容器内に設置する.真空ポン プを用いて容器内の空気を排出した後、窒素を充填し、カート リッジヒータで 10 ℃ /min で昇温させる.セル環境温度が 600 ℃付近に達したら、開回路電圧(OCV: Open Circuit Voltage) の測定を開始し、空気極側に空気、燃料極側にアルゴン/水素 混合ガスを供給する.この時点から燃料極の還元が始まる.セ ル環境温度が 800 ℃ に達して OCV が安定した後、アルゴン /水素混合ガスを水素ガスに切り替え、OCV を引き続き計測 する.OCV が安定した後、ならし発電を行う.出力密度が安 定した後、ポテンショスタットを用いて、掃引速度 10mV/s で OCV から 0.15 V の間の電流密度と極間電圧の関係を取得し、 最大出力密度を得た.ここで計測された最大出力密度を使用 するセルの基準最大出力密度とした.この後、急速昇温試験に 移行する.

昇温速度は、4,8,12,15,17,および80℃/minに設定し、室 温から800℃の温度域での昇温試験を行った。昇温中に計測

Tests for rapid temperature rise of solid oxide fuel cell

Shinya SHIMIZU, Hiroshi NOMURA, Yusuke SUGANUMA, Keiichi OKAI, Takeshi TAGASHIRA and Akira NISHIZAWA した OCV から破損の有無を判断した.昇温速度 80 ℃/min の 条件については、20 回の繰り返し昇温試験を行い、各昇温後 に計測した最大出力密度およびインピーダンスからセルの劣 化を調べた.

結果および考察

昇温速度 80 ℃/min 以下の条件では、セルが破損することは 無く、セルの OCV が低下することも無かった。そこで、昇温 速度 80 ℃/min の条件について、繰り返し昇温試験を行った。 セルの昇温試験前の最大出力密度を 100%とした最大出力密 度の変化率を図 4 に示す。横軸は昇温回数を表している。繰 り返し試験の初期段階では、昇温回数の増大に伴って最大出 力密度は減少傾向にあり、セルの発電性能は低下している。昇 温 10 回目からは多少の増減はあるものの、性能の大幅な低下 は止まり、試験前と比べて約 65%の最大出力密度になった。 繰り返し昇温試験を行っている間、OCV の低下はほとんど見 られなかった。

インピーダンス測定から得られたナイキスト線図を図4に 示す. ナイキスト線図は縦軸にインピーダンスの虚数部, 横軸 に実数部を示した複素平面プロットであり、付加する交流の 周波数が減少するのに伴ってプロットは右に移動する. 高周 波側の実軸切片は電子伝導抵抗とイオン電導抵抗を含んだオ ーム抵抗を表し、半円の直径は反応抵抗を表す[3]. Scribner 社 製Z-Viewを用い、非線形最小二乗法によるカーブフィッティ ングを行った.オーム抵抗と反応抵抗を分離した結果を図5に 示す. 図中には実験装置抵抗を含む, 単セルを模擬した等価回 路を示した. 電解質と電極の界面は抵抗と CPE (Constant Phase Element)の並列回路で模擬した.下付の添え字は1が空気極 -電解質界面, 2 が燃料極--電解質界面を示し, R3は電解質 でのイオン電導抵抗を主としたオーム抵抗である. R', R'およ びL'は装置の抵抗とコイル成分を模擬している. 10回目あた りから、CPE1とCPE2の時定数が近づき、R1とR2の分離が困 難であったため, 図には R1 と R2の和を示した. R3は, はじ めの段階で増加傾向に有り、昇温回数9回目で落ち込んでい る.8回目と9回目の間でカーレントコレクタを貼り直したの が、R3が急激に減少した原因である. 20回の繰り返し昇温試 験において、R3はあまり変化しないことがわかる.反応抵抗 である Ri と Roの和は、10回目まで増大し、その後ほぼ一定の 値を示している.結果として、黒丸で示されたセルの全抵抗 Rtotal(=R1+R2+R3)は、反応抵抗の変化と同じ変化の傾向を示し ている. これらの事実より, 急速昇温による最大出力密度の低 下は電極と電解質の界面の面積減少が要因であると推察され る.

5. 結言

SOFC の始動性を調べるため、単セルを用いて、昇温速度を 80℃/min に設定して破損・劣化の有無を調べた.以下に得ら れた知見を示す.

(1)80°C/min までの昇温速度では、セルの破損およびOCVの低下は観られなかった.

(2) 昇温速度 80 ℃ /min の繰り返し昇温試験では SOFC に劣 化が起こり,最大出力密度が試験前の約 65%に低下した.昇 温 10 回目以降は,最大出力密度に大きな変化は見られなかった.

(3) 電極と電解質の界面の面積減少が最大出力密度低下の要因であると推察された.

「参考文献」

1. 岡井敬一・渡辺紀徳, 日本ガスタービン学会誌 43(3): 50-55 (2015).

2. 岡井敬一・清水涼矢・野村浩司, 第55回飛行機シンポジ ウム講演集, 1B03, 2017.

3. 田川博章, 固体酸化物燃料電池と地球環境: 220-221, 2010.

