

ICO

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の基盤的研究 ～ スタック温度分布および熱応力分布解析～

九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門
中島裕典

九州大学

水素エネルギー先端技術展2010 九大・直轄研・NEDO専門セミナー
2010年10月1日

九州大学 2

背景

高温運転の固体酸化物形燃料電池

SOFC → 高効率な発電デバイスとして期待

スタック温度分布および熱応力分布解析

- ・異常な温度・熱応力分布による性能低下の事前検知
- ・最適運転制御による高効率運転
- ・インターコネクタ部接触抵抗増大事前検知

交流インピーダンス法

↓

種々のスタックに適用可能な運転状態診断法の基礎的研究に展開し、世界中のSOFC開発に寄与できる基盤的研究とすることを目標とする

(平成21年度 福岡水素エネルギー戦略会議 研究開発支援事業)

セル温度分布要因知見
セル熱応力分布要因知見
スタックインターコネクタ部熱応力知見

九州大学 3

SOFCスタック温度分布・熱応力分布解析

1. 発電中単セル軸方向温度分布の測定と熱応力分布算出 (電流密度依存性)
2. 発電中スタックにおけるインターコネクタ部の温度分布測定と熱応力分布算出 (セル間の、燃料極ガス流量、水素分圧の差に対する依存性) スタック運転時の各セルの燃料分配のばらつきや改質ガス濃度のばらつきが生じる際の基礎的知見

有限要素法ソルバーによる詳細な数値解析を行う前段階として、単純化したモデルに基づき、傾向を見積もった。

九州大学 4

実験装置

燃料極支持円筒形マイクロSOFC (中温動作型)

セル構成

Anode	$\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$
Electrolyte	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$
Cathode	$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$

External diameter: 5 mm
Internal diameter: 3 mm
Active area: 5.9 cm²

交流インピーダンス測定

Frequency: 0.01 ~ 10 kHz
AC amplitude: 10 mV

定常電流が流れている状態で計測
参照極を用いない計測

◆中島 裕典, 許斐 敬明, 北原 辰巳, 伊賀上 聡, 日本機械学会論文集 (B編), 75巻755号, pp. 1510, 2009.
◆H. Nakajima, T. Kitahara, and T. Konomi, J. Electrochem. Soc., Vol. 157(11), pp. B1686, 2010.

九州大学 5

インピーダンス解析-過電圧算出

解析に用いる等価回路

等価回路の抵抗: 微小電流区間における電圧降下
各抵抗から過電圧の算出

$$\eta = \int_0^i R(i) di$$

η : 過電圧 (V)
 R : 抵抗 (Ωcm^2)
 i : 電流密度 (A/cm^2)

九州大学 6

セル温度計算仮定

Component	Thickness (μm)	k ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
Anode	940	1.4
Electrolyte	30	2.08
Cathode	30	2.0

Cell length: 3.8 cm

Operating condition

Anode gas	H_2/N_2
flow rate (cc/min)	40/40, 40/160
Cathode gas	Air
flow rate (cc/min)	1000

セルを燃料極, 電解質, 空気極の三層とし, 半径方向のみの温度分布を考慮し, 内部熱伝導, 外部への熱伝達からセル温度を予測

九州大学 7

セル温度計算

円筒座標系の熱伝導方程式(エネルギーバランス式)

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (kr \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} (k \frac{\partial T}{\partial \theta}) + \frac{\partial}{\partial z} (k \frac{\partial T}{\partial z}) + \dot{q}$$

k : 熱伝導率
 \dot{q} : 体積あたりの発熱量

定常状態, 半径方向のみ考慮(単純化したモデル)

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (kr \frac{\partial T}{\partial r}) + \dot{q}$$

$$T(r) = \frac{C_1}{k} \ln r - \frac{\dot{q} r^2}{4k} + C_2$$

境界条件

温度	熱流束	
$r = r_1$ $T = T_{in}$	$-k_a \frac{\partial T}{\partial r} = h_{fuel}(T_{fuel} - T_{in})$	空気極集電層金属により, 輻射の影響は非常に小さいと見なした.
$r = r_2$ $T = T_2$	$-k_e \frac{\partial T}{\partial r} = -k_e \frac{\partial T}{\partial r}$	各層境界部の温度と通過する熱流束を一定とした.
$r = r_3$ $T = T_3$	$-k_c \frac{\partial T}{\partial r} = -k_c \frac{\partial T}{\partial r}$	
$r = r_4$ $T = T_{out}$	$-k_c \frac{\partial T}{\partial r} = h_{air}(T_{out} - T_{air})$	

H. Nakajima, T. Konomi, and T. Kitahara, ECS Trans., 25(2), pp.359 (2009)

九州大学 8

発電中単セル軸方向各部温度の測定

運転温度	700 (at OCV)
水素流量	40 ccm
窒素流量	40 ccm 160 ccm
空気流量	1000 ccm

実験条件

温度測定方法

A, B, Cの三か所の温度を測定
燃料極 → セル内部に熱電対を挿入
空気極 → 熱電対を銀線により固定

九州大学 9

セル各部温度変化

(H₂ 40, N₂ 40, Air 1000 ccm)

50 (Anode), 60 (Cathode)

- セル中部では, 計算値と近い温度(平均的な挙動)
- 過電圧による発熱と可逆的なエントロピー変化による熱の流入流出
- 電流の増加に伴って, 各部温度が上昇
- 燃料極, 空気極のいずれにおいてもセル下部の温度が一番高い(軸方向燃料消費によるネルンストロスにより, セル上部の電流が小さい)

九州大学 10

セル各部電流密度

セル温度計算式において, 計算温度と実測温度が一致するように, 各部電流密度を決定.

セル内過電圧分布(集電のオーム抵抗による)は十分小さいと見なした.

燃料ガス温度の軸方向温度上昇考慮.

各部電流密度につき, 円筒軸方向に線形補間, 積分し全電流を求めたところ, 実測値とよく一致した.(計算の妥当性)

軸方向燃料消費によるネルンストロスにより, 電流密度分布

松本龍大, 中島 裕典, 北原 辰巳, 第51回電池討論会講演要旨集, 1E17, 2010.

九州大学 11

セル応力計算

燃料極, 空気極熱力学理論式 (単純な円筒モデルにより, 傾向を見積もる)

Loveの変位関数より

$$\sigma_r = \frac{2(1+\nu)C_1}{(1-\nu)} [-Ar^2 + \frac{2A}{r}] \exp(-\alpha r)$$

$$\sigma_\theta = \frac{2(1+\nu)C_1}{(1-\nu)} [-Ar^2 + \frac{2A}{r}] \exp(-\alpha r)$$

$$\sigma_z = \frac{-8C_1(1+\nu)C_2 \alpha r}{(1-\nu)^2} \exp(-\alpha r)$$

熱弾性変位がテンソルより

$$\sigma_{rr} = \frac{2(1+\nu)C_1}{(1-\nu)} [-2Ar + \frac{2A}{r^2}] \exp(-\alpha r) + C_2(1-2\nu)\alpha \exp(-\alpha r) - \alpha^2 C_2 r \exp(-\alpha r) + C_3(1-2\nu)\alpha \exp(-\alpha r) - \alpha^2 C_3 r \exp(-\alpha r)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{2(1+\nu)C_1}{(1-\nu)} [-2Ar + \frac{2A}{r^2}] \exp(-\alpha r) + C_2(1-2\nu)\alpha \exp(-\alpha r) - \alpha^2 C_2 r \exp(-\alpha r) + \alpha^2 C_3 r \exp(-\alpha r)$$

$$\sigma_{zz} = \frac{-8C_1(1+\nu)C_2 \alpha r}{(1-\nu)^2} \exp(-\alpha r) + C_3(1-2\nu)\alpha \exp(-\alpha r) - \alpha^2 C_3 r \exp(-\alpha r)$$

境界条件(円筒外壁, 内壁)

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \sigma_z = 0$$

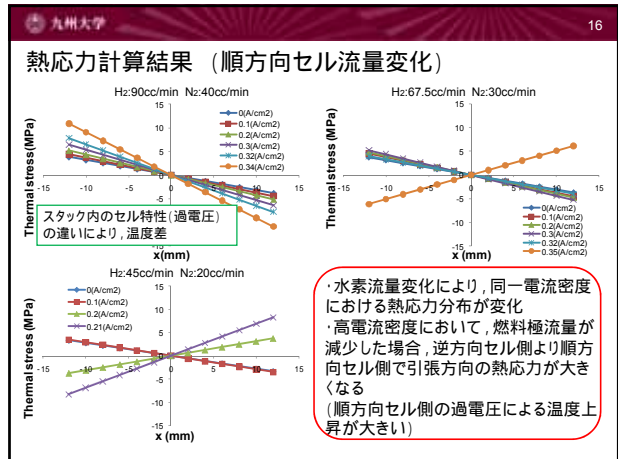
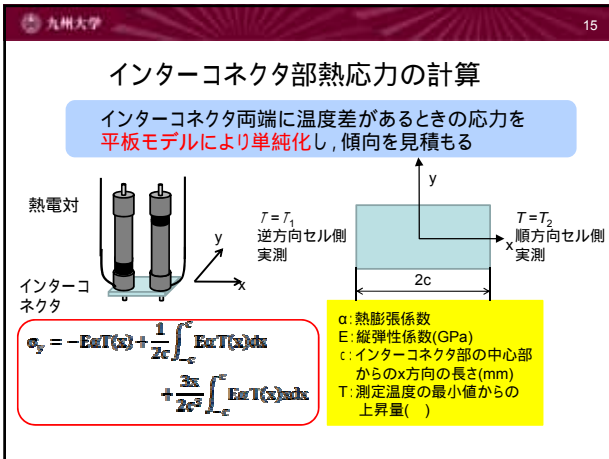
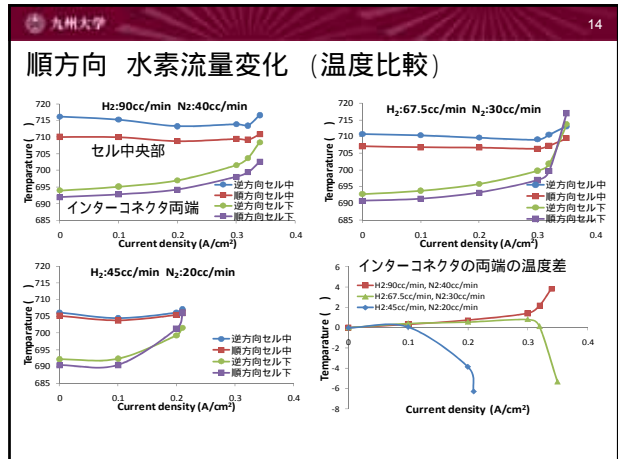
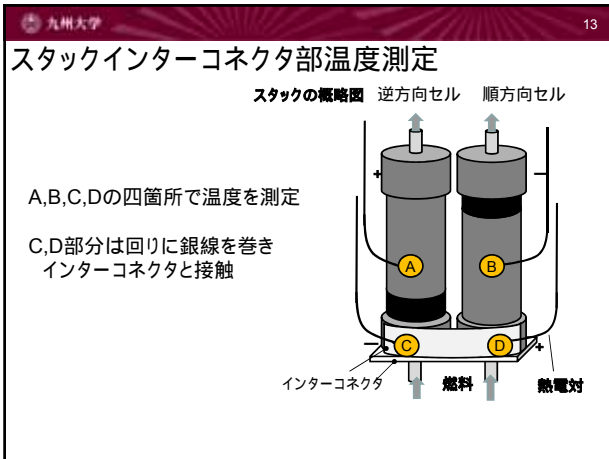
係数決定, 応力算出 (竹内洋一, 熱力学, 第4版, 1989)

九州大学 12

セル各部応力計算結果

電流増加とともに, 燃料極表面から空気極表面に向かって引っ張り応力が增大円周および円筒軸方向の増加が顕著

セル下部の空気極, 電解質亀裂, 剥離の発生, 進展の原因となる可能性



九州大学 17

まとめ

- 円筒形セルにおいて、軸方向に生じる温度分布を計測できた。その結果、発電状態において、燃料導入側(軸方向下側)の温度が、燃料排出側(軸方向上側)より上昇することが分かった。これは、燃料消費によるネルストロスにより、燃料排出側に向かって電流密度が減少しているためと考えられる。
- 交流インピーダンス測定からの各部過電圧解析およびエントロピー収支計算によるセル発熱計算と、セル温度分布、電流密度分布の整合性が得られた。
- 円筒形セルにおいて、軸方向温度分布から、熱応力分布を見積もったところ、発電によって、軸方向上部から下部に向かって、円筒外壁(空気極および電解質)の引張り応力増大および円筒内壁(燃料極)の圧縮応力増大がわかり、温度分布(発電分布)による熱応力に起因する剥離、亀裂発生、進展によるセル突然機能停止の事前検知の基礎データが得られた。

九州大学 18

- 発電中スタックにおけるインターコネクタ両端の温度を、セル間で、燃料極ガス流量、水素分圧が異なる条件下で計測した。その結果、各セルの特性差およびガス供給条件の違いにより、両端の温度差が変化し、最大約6℃温度差が生じることがわかった。これは、単セル円筒軸方向の電流密度分布および各セルの過電圧に依存した変化と考えられる。
- 発電中の負荷変動および、スタック中の各セルへの燃料ガス分配流量、内部改質ガス中の水素分圧のばらつきを想定した条件において、インターコネクタ温度変化が得られた。インターコネクタ温度分布によって、熱応力の変動が生じる可能性があることから、インターコネクタ剥離による接触抵抗増大によるスタック性能低下や突然機能停止の防止のための基礎的知見となる。

九州大学 19

今後の課題

・実用SOFCシステムに実装する際に、**炭化水素燃料運転**や、**起動・停止による熱サイクル**に伴って、局所的な温度分布、熱応力分布が生じてセルが突然機能停止する可能性がある。この現象を事前に検知して防止し、重大事故への発展を防ぐような自己安全措置システムの開発を行うための課題として、今後は**急速起動停止時の過渡的温度分布、熱応力分布、炭化水素燃料運転時の温度分布、熱応力分布**を明確にする必要があることが明らかとなった。

・今回の解析は、セルおよびインターコネクタを単純なモデルにおいて傾向を調べたものであり、今後は、**有限要素法ソルバー**による**数値解析**を導入して精度を上げることで、より複雑な挙動、形状を示す実際のスタック診断につなげ、**汎用的診断制御法**を確立する必要がある。

九州大学 20

研究開発のまとめ

平成19, 20年度研究開発
水素燃料、炭化水素改質燃料運転診断法の基礎的知見
単セル運転状態を示すインピーダンスパラメーター明確化

本研究 **スタック温度分布および熱応力分布解析**

交流インピーダンス法による過電圧解析・エントロピー解析
(セル発熱解析)

セル温度分布要因知見
セル熱応力分布要因知見
スタックインターコネクタ部熱応力知見

電流、燃料種ガス流量・分圧との相関

種々のスタックに適用可能な診断法の基礎的知見

九州大学 21

今後の展開

水素、炭化水素運転事故防止、ロス低減
 ・インターコネクタ部、集電部電圧ロス低減
 ・スタック熱自立の最適条件
 ・セル破損による突然機能停止を防止

種々のSOFCスタックに適用可能な診断法の基礎的知見・
理論的モデル化に関する基礎的研究

世界中のSOFC開発に寄与できる
診断法の基礎的知見