

水素エネルギー協会第114回定例研究会 学士会館 2005.2.18

SOFC開発の最近の動向と基礎科学的話題

水崎 純一郎
(東北大学多元物質科学研究所)

燃料電池開発と SOFC の位置づけ
燃料電池の構成と特徴、
燃料電池の中での SOFC の位置づけ
SOFC 開発の現状
熱併給型および大型システムを目指して
車載用および小型システムを目指して
急速起動はどの程度可能か・研究室でのデモンストレーション

SOFC 技術の課題
デモンストレーションから判る課題
燃料多様化の方向
電解質について
燃料電極での反応機構と材料課題
空気電極での反応機構と材料課題
インターコネクタ材料の課題
スタック化のコンセプト
システム構成

材料課題

システム課題

1. 燃料電池開発とSOFCの位置づけ

燃料電池の構成と特徴 電池というより発電機

一次電池の場合

1次電池 正極や負極を構成している反応物質が消費されてしまうと電池としての寿命が終わる。
使い捨て型、乾電池、各種ボタン型電池など

二次電池の場合

2次電池 放電時に消費される正極や負極を構成している反応物質は、外部電源による充電で回復。
蓄電池、バッテリー、
充電を繰り返すと次第に電極/電解質界面などに幾何学的な変形が起こるなどで、電池反応に使われない反応物質が増えてきて性能が劣化してくる。自家発電による充電、あるいはハイブリッド電気自動車のように余ったエンジン出力や再生ブレーキを利用した充電も。

燃料電池の構成と特徴 電池というより発電機

燃料電池の原理と、小型燃料電池の使用形態のイメージ。
燃料電池は石油ストーブやガスストーブ、湯沸かし器などと似ているといえなくもない。違うのは、温風や温水の他に電気が出てくること。
小型発電機。

燃料電池の構成と特徴： 効率の考え方

$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$ 1.5モルの分子が1モルに
1気圧の酸素と水素から1気圧の水蒸気が生成する場合
 $\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0$ $\Delta S < 0$

温度によらず約 1.35V
電力として取り出せる最大エネルギー：
常温で約1.2V, 700-1000°Cで約1.0V

反応によりガス分子数が減るための発熱

作動温度上昇
取り出せる最大電力が減る
電池の内部抵抗が減る結果として作動時の端子電圧は約 0.7V

効率 = 取り出せる電力 / 投入ガスの ΔH

燃料電池の構成と特徴： 直並列接続、セパレータ・インターコネクタ

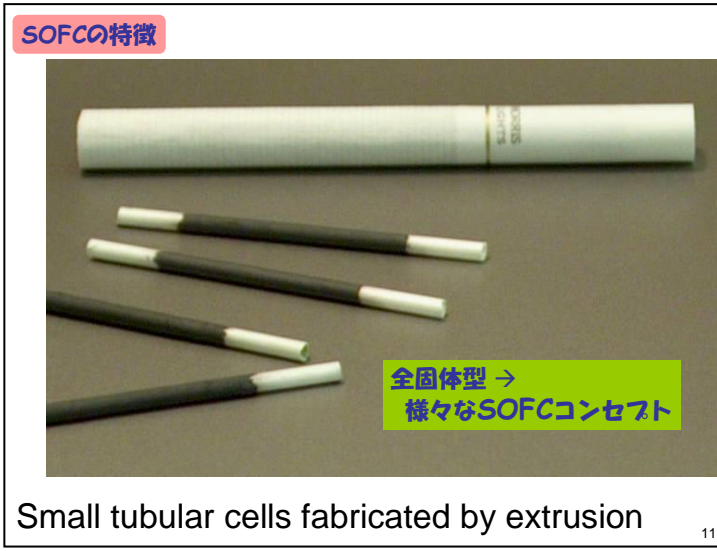
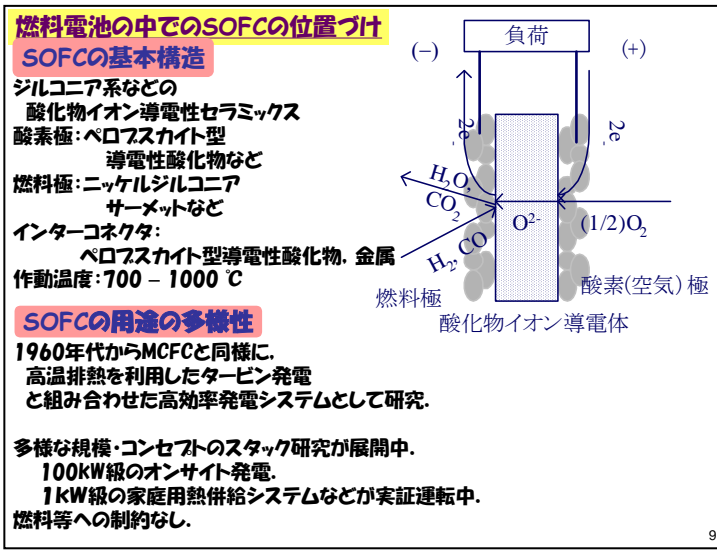
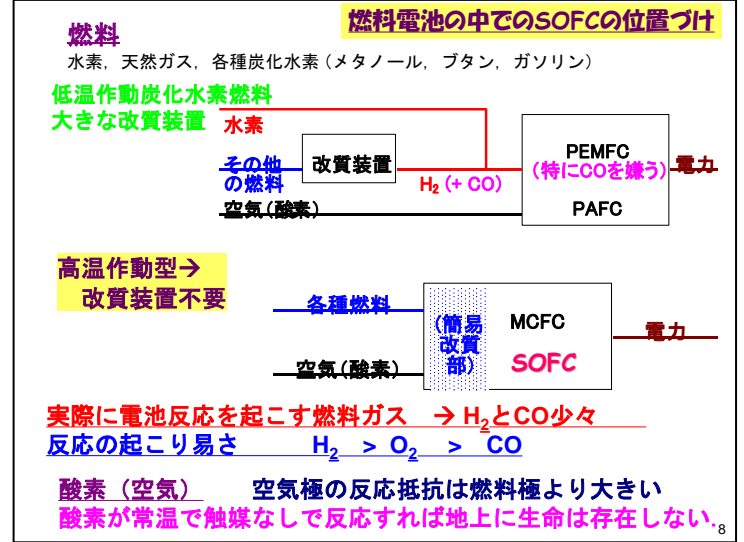
燃料電池に必須

燃料電極/電解質/酸素電極からなる1組の燃料電池(単セル)の出力は1ボルト以下。
一般に単セルあたり0.7Vで電極単位面積あたり0.3 -- 1A/cm²程度の運転条件が最適。
望みの出力の燃料電池システム：電池を直並列に接続したセルスタック。
単セルを直列に接続する部分は電気を通し、燃料ガスと空気を分離する役割を担う。インターコネクタ、セパレータなどの名称で呼ばれ、電極、電解質と並んで重要な燃料電池構成要素。

燃料電池の中でのSOFCの位置づけ

表1 燃料電池の種類と特徴一覧

名称	イオン交換膜型 (PEMFC/PEFC)	熔融型 (PAFC)	溶融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)
電解質	プロトン交換したイオン交換膜	磷酸 (80-90%) - 水 (多孔性シリコンカーバイドに含浸)	混合アルカリ炭酸塩融液 (多孔性LiAlO ₂ セラミックスに含浸)	ジルコニア系などの酸化物イオン導電性セラミックス
電極材料	白金系触媒 / 炭素 / PTFE 撥水剤	白金系触媒 / 炭素 / PTFE 撥水剤	酸素極: リチウム添加酸化ニッケル 燃料極: 多孔性ニッケル	酸素極: ペロブスカイト型導電性酸化物など 燃料極: ニッケルジルコニアサーメットなど
作動温度	約 80℃	約 200℃	約 650℃	700-1000℃
開発状況など	最初の有人宇宙飛行ジェミニ宇宙船の電源。近年は自動車用電源として現在脚光を浴びている	民生用オンサイト発電機として 1960年代後半から開発。1991年に11MWの発電システム試験実施。100-200kWの市販発電システムが世界中で数万台稼働意中。	1970年頃、溶融塩内への酸素極材料の溶解析出などの問題が指摘され欧米での開発が中断。この問題が解決されぬまま、80年代半ばからわが国で基幹発電用に注目され1000kW級システムの試作試験が10年程度数次にわたり繰り返されている。	1960年代からMCFCと同様に、高温排熱を利用したタービン発電と組み合わせた高効率発電システムとして研究。多様な規模・コンセプトのスタック研究が展開中。100kW級のオンサイト発電、1kW級の家庭用熱供給システムなどが実証運転中。
燃料等への制約	純水素(CO濃度を数十ppm以下)に炭化水素系燃料利用には精度の高い改質・精製装置が必要	CO濃度が低いことが望ましい。炭化水素系燃料には大きな改質装置が必要	燃料への制約は少ない。電解質中をイオンが炭酸イオン(CO ₂ + O ²⁻)が移動するため、CO ₂ 循環システムが必要。改質装置も必要。	燃料等への制約なし。



2. SOFC開発の動向

2.1 据置使用、高効率定常運転を目指して (熱併給型および大型システムをめざして)

最小数百kW - GWクラスまで (MW級)

- ・事業所の熱併給発電 (コジェネ)
- ・地域発電 (カスケード発電による高電力転換率)
- ・系統電力用大型発電システム(々)

~1000°C
電気化学的
安定性

コスト

2.2 家庭用、移動電源用、急速起動停止運転を目指して (車載用および小型システムをめざして)

マイクロSOFC: Wクラス - 数十kWクラスまで (小型)

- ・家庭用の熱併給発電 (コジェネ)
- ・非常用電源 急速起動停止
- ・移動電源 (小型発電機)
- ・車載用 主電源として 数十kW
補助電源 (APU) として 数kW
- ・電子機器用電源 Wクラス

機械的安定性
高エネルギー
・出力密度

コスト

- ・現在の燃料電池: 設備のない状態で特注のICを1個作るような状態!!

コストの間える状況でない

単セルの出力は、30 - 100Wの間になるものが多い。
5kWのスタック: ~50W x 100 単セル: 手作りの限度
1MW : ~50W x 20,000 単セル: 量産化

- ・量産体制が必要
- ・SOFCの場合、多様なコンセプトが並存

量産化への見極めをどこでやるか

SOFC開発上の問題点

一般に信じられている問題点

セラミックス多層膜 → 機械的熱的安定性の不足
急速昇温不可?
定常運転に限定? → 機動性の無さ

本当に重要と思われる研究開発上の障害

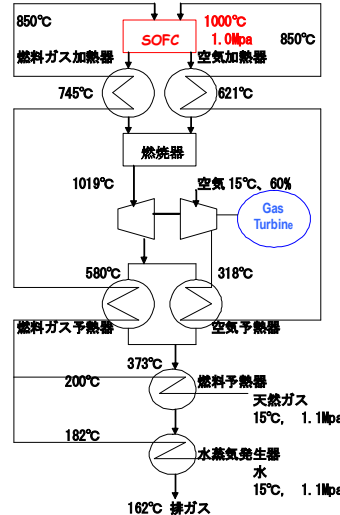
小規模発電装置のために数千から数万の、精度のあるセルの組み合わせが必要

手作業レベルの限界を超え、量産化への設備にはリスクが大きい。

セラミックスプロセス 金属の装飾加工

→ 押し出し型、鋳型、プレス型など、型が必要:
量産しないと極めて高価。

研究試作段階では極めて高価。
金属薄肉細管など、試作が困難な場合も
(ICを1個、製造システムを含めて作るようなもの)
コンセプトと製造法が多様・流動的なため、絞り込んだ投資がしにくい



2.1 据置使用、高効率定常運転を目指して

高温作動 →
カスケード発電

SOFC発電プラントシミュレーション例
(電力中央研究所 森則之氏ら)

燃料利用率: 75%。
空気利用率: 45%。
発電効率: 66%
(SOFC交流出力220MW
+GT出力80MW)

電池便覧原稿(土器屋正之氏)より

2.1 据置使用、高効率定常運転を目指して

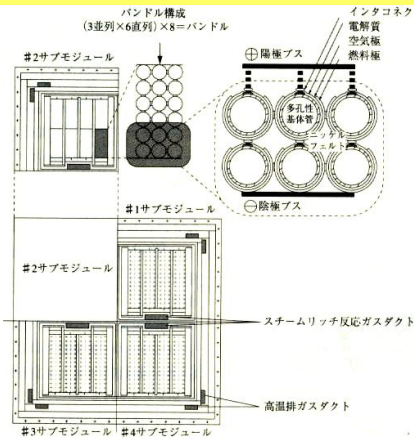


図 5・6・8 25 kW 級 SOFC モジュール (発電装置) の概要。CSZ 基体管型単セルを使用。田川博章, "固体酸化燃料電池と地球環境", アグネ承風社, p.261 (1998) を一部修正。

2.1 据置使用、高効率定常運転を目指して

Siemens - WH

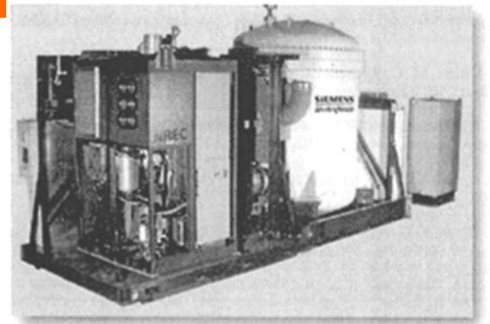


Figure 2. 220 kW Pressurized SOFC/microturbine hybrid power system developed by Siemens Westinghouse Power Corporation.

SOFC VIII Paris 2003

2.1 据置使用, 高効率定常運転を目指して

2004年 第13回SOFC研究発表会
小堀等(電源開発)

2007年を目標に350kW SOFC-GT C.C.

Fig. 1 pressurized 10kW class module (Wakamatsu Coal Utilization Research Center)

Fig. 3 Modularity ability

2.1 据置使用, 高効率定常運転を目指して

2004年 第13回SOFC研究発表会
久留等(MHI長崎)

2007年を目標に350kW SOFC-GT C.C.

Fig. 1 350kW Class SOFC

Component	Material	Fabrication Method
Substrate Tube	CSZ	Extrusion
Anode	Ni/YSZ	Screen Printing
Electrolyte	YSZ	Screen Printing
Interconnector	Titanate	Screen Printing
Cathode	LaSrCoInO ₇	Screen Printing

Table 2 Test Cell Tube Specification

2.1 据置使用, 高効率定常運転を目指して

2004年 第13回SOFC研究発表会
武信等(MHI, 中部電力)

Table 1 Development of MOLB type SOFC

Year	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Project	1kW Class		5kW Class			Several - 10kW Class				50kW CHP System			
Cell Type	Conventional		Advanced							Train Type			
Cell Size	150x150mm					200x200mm							

Stack

- 1kW
- 2kW
- 5kW
- Several-10kW

Technical Milestone

- dimple structure
- 200mm cell size
- Co-fired stack structure
- 15kW module
- 50kW CHP

—2007年を目標に200kW級コジェネシステム

2.1 据置使用, 高効率定常運転を目指して

2004年 第13回SOFC研究発表会
武信等(MHI, 中部電力)

Fig. 4 Several-kW class module automatic operating test

2007年を目標に200kW級コジェネシステム

2.1 据置使用, 高効率定常運転を目指して

量産化・コスト削減

小型高密度化 部材・工程の削減

低温作動化 通常の耐熱合金の利用

小規模な実用化

小型システム開発

2.2 家庭用, 移動電源用, 急速起動停止運転を目指して

メンテナンスフリー小型電源システム開発

自動車用 非常電源用

2.2 家庭用, 移動電源用, 急速起動停止運転を目指して

開発例 sulzer

Sulzer 1kW power source

2.2 家庭用、移動電源用、急速起動停止運転を目指して

開発例 sulzer

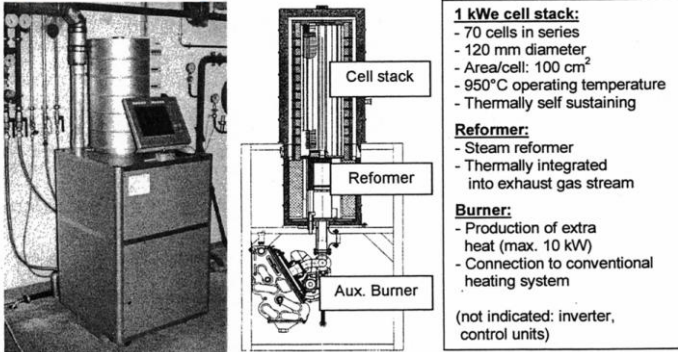


Figure 2: Photo/cross section of field test system

EuroSOFC forum 2000

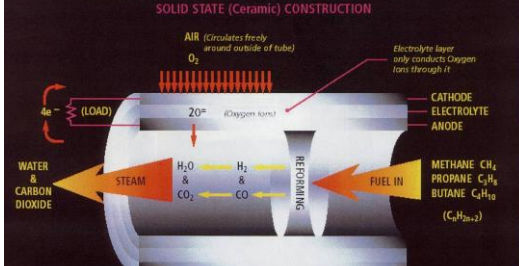
Sulzer 1kW power source

2.2 家庭用、移動電源用、急速起動停止運転を目指して

開発例 Acumentrics Corporation

アノード・サポート型 円筒SOFC基本原理
 — 内部 部分酸化改質 (POx) —

Solid Oxide Fuel Cell



アキュメントリクス・ジャパン 新日鐵 住友商事 パンフレットより

2.2 家庭用、移動電源用、急速起動停止運転を目指して

開発例



アキュメントリクス・ジャパン 新日鐵 住友商事 パンフレットより

2.2 家庭用、移動電源用、急速起動停止運転を目指して

開発例

米国アキュメントリクス社
 2kW 内部改質型 SOFC 燃料電池発電システム
 仕様書

電圧系
 交流出力 20A ダブルポール
 系統連携 独立 (UPS仕様であるため)

制御系
 負荷制御機能性 1~58%/0~100%負荷変動
 改質 POx/A/F制御

米国準拠 (申請中)
 ANSI Z21.83-1998, UL1778, UL1950, NFPA 853/37/58/70, ANSI C37.2
 準拠法 (現在 IEEE1547に適合図中)

主要仕様
 型式 Acumentrics RP-SOFC-2000 (2.5kVA の UPS 内蔵)
 稼働温度 -20~50°C
 燃料 純メタン・天然ガス・LPG
 (オプション仕様 DME・灯油・バイオガス・石炭ガス・COG など)
 外形寸法 (LWH) 1,524mm x 711mm x 1,220mm
 (参考: 1000Vシステム 1,542mm L x 1,220mm W x 1,822mm H)
 総重量 430kg (スタック本体は約150kg)
 NOx排出量 0.1ppm未満 (起動時を除く)
 騒音 機側1mにてC50dB(A)以下
 メンテナンス エアフィルターの清掃、1年ごとに脱酸剤の触媒洗浄必要
 保証条件 現在未設定 (1年か50回の起動の早い方) T5年となる予定

燃料系
 仕様書有量30ppm未満の天然ガス・LPG・純メタンガス (標準仕様)
 (オプション仕様 DME、メタノール、エタノール、灯油)
 燃料供給 外形φ0.75"の配管にて
 燃料供給圧 1.7~3.4kPa以上 (レギュレーター内蔵)

住友商事株式会社
 燃料システム部
 TEL: 03(6)169-5240
 kaco@kaco.com | www.kaco.com

アキュメントリクス・ジャパン 新日鐵 住友商事 パンフレットより 28

2.2 家庭用、移動電源用、急速起動停止運転を目指して

2004年 第13回SOFC研究発表会 秋草等(三菱マテリアル・関西電力・九州大学)

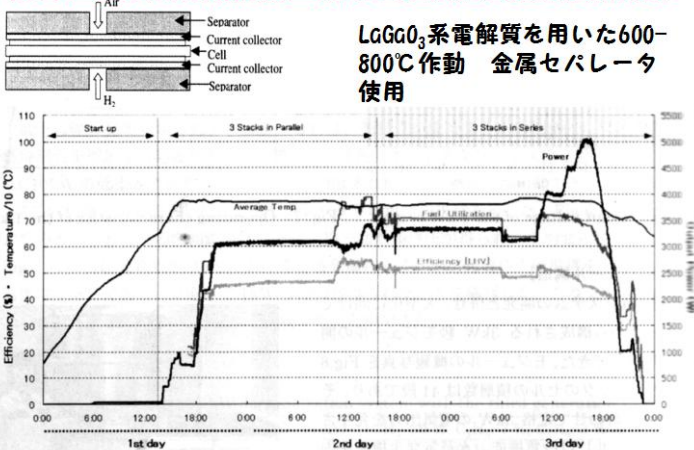
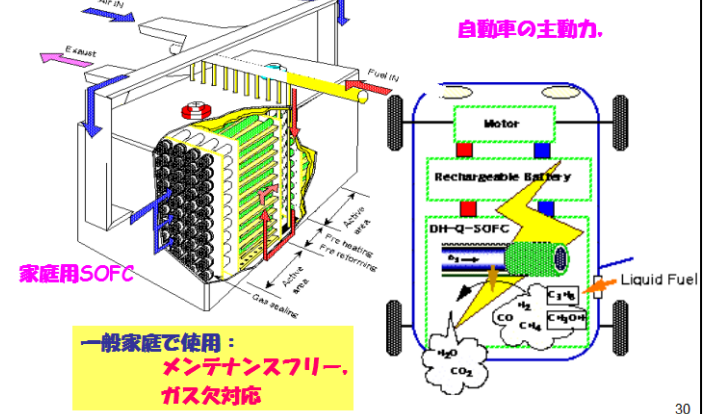


Fig.9 Performance of the triple stack during three-day operation

2.2 家庭用、移動電源用、急速起動停止運転を目指して

東北大学多元物質科学研究所での最近のSOFC研究
 小型化・急速起動・燃料多様化、
 基礎基礎科学研究を中心に



NEDO国際共同研究
DH-Q-SOFC
概念創生と
試作への道筋
(水崎, 山田, 酒井,
Kendall, Sammes,
Van herle)
FY1998-2000

5 - 15 cm
2 - 3 mm

FUEL

LaCoO₃ : porous or dense
CeO₂ : thin compatibility layer
ZrO₂ : supporting or thin film
Ni-cermet : supporting anode or regular anode

AIR

NEDO提案公募(若手)
μSOFCの基礎技術開発
(八代, 川田, 洪)
FY2000-2002

31

Kendall Cells
Demonstration Test

東北大学/Kendall Cells

Tubular cell

Ammeter and Voltmeter

Fuel mixing system

LOAD (Fan)

Anode: Ni/YSZ cermet
Electrolyte: 8YSZ
Cathode: (La, Sr)MnO₃
Butane-oxygen mixtures as a fuel

32

単セルデモ機実験結果 (Kendallセル)

- 発電出力 630-660mV, 24-25mA, 16mW
- 有効反応面積の計算より 約40mA/cm², 約26mW/cm²
- ブタン/酸素比は約 25ml/min : 125ml/min
- 析出炭素が性能劣化の原因
- 析出炭素は加熱すると燃料として働いた

ケンダルセル耐久テスト

ケンダルセル耐久試験 連続運転

点火→10秒運転→消火

連続運転

33

3. SOFC技術の課題

材料課題

1. デモンストレーションから判る課題
2. 燃料多様化の方向
3. 電解質について
4. 燃料電極での反応機構と材料課題
5. 空気電極での反応機構と材料課題
6. インターコネクタ材料の課題

システム課題

7. スタック化のコンセプト
8. システム構成

34

3. 1. Kendall Cell 運転結果から

急速昇温が可能であることは実証 内部改質部でのカーボン析出

課題

材料基礎科学

電解質

アノード

炭素析出・酸化の機構
炭素析出しないアノード

カソード

高活性酸素極
長期形状安定性
インターコネクタ

スタック化の試み
cf. Acumentrics stack
ジメチルエーテルの利用

Before Operation

Ni/YSZ Cermet (Anode)

YSZ (Electrolyte)

(La, Sr)MnO₃ (Cathode)

After Operation

Deposited Carbon

Butane and Oxygen Gas Mixture

35

3. 2. 燃料多様化: ジメチルエーテルの利用

燃料による比較 Butane + O₂ vs. DME

1200-1350°C

約800°C

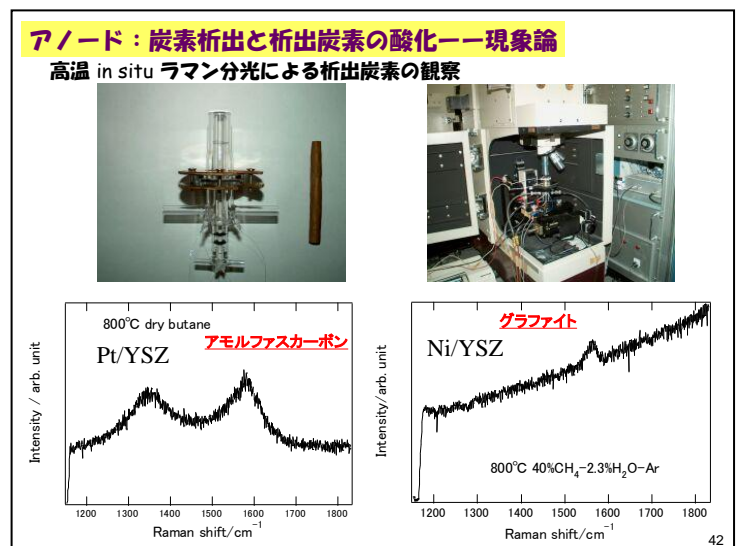
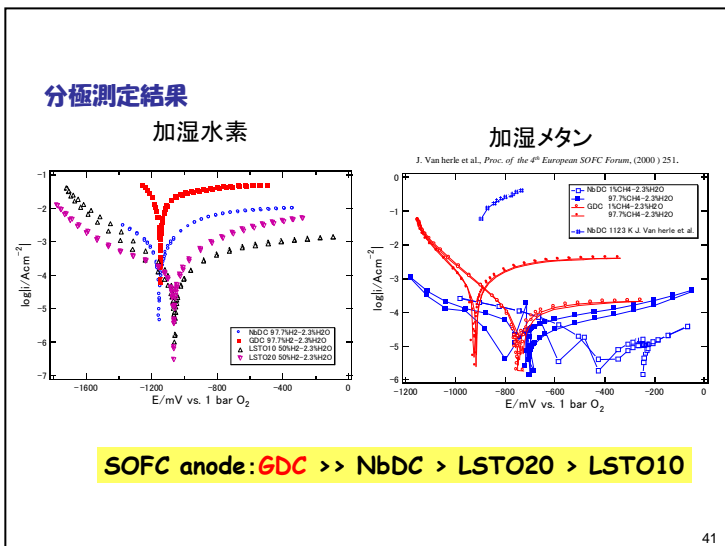
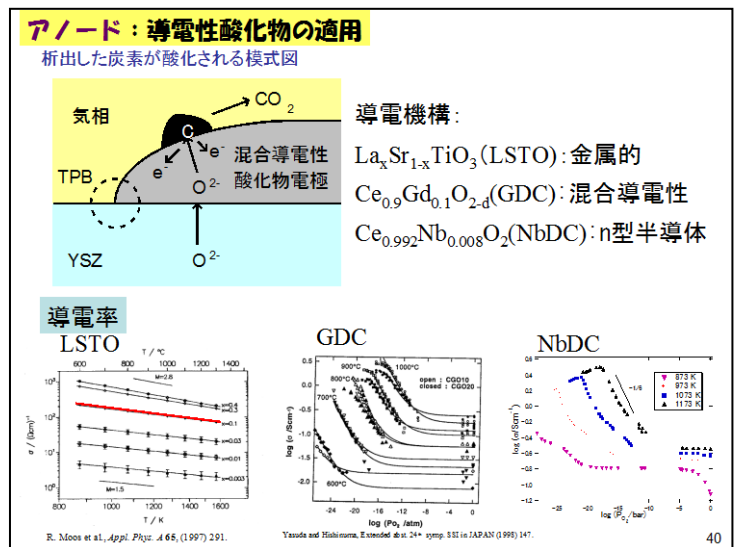
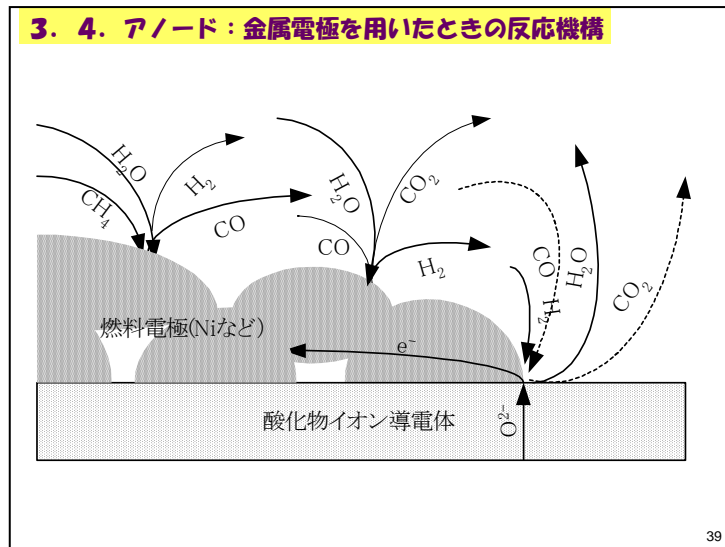
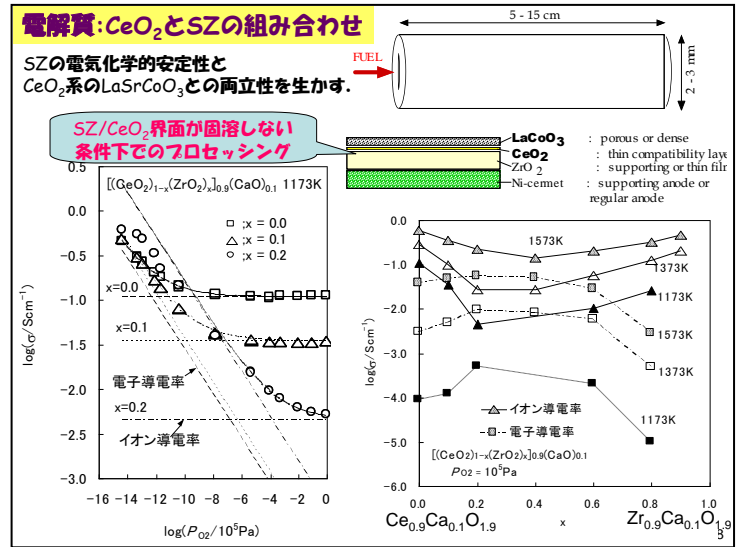
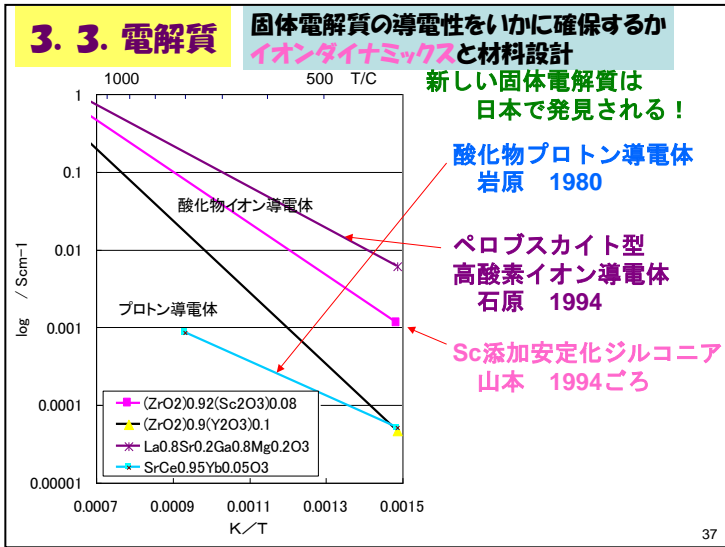
燃料: ブタンと酸素の混合ガス (ブタン25ml, 酸素125ml)

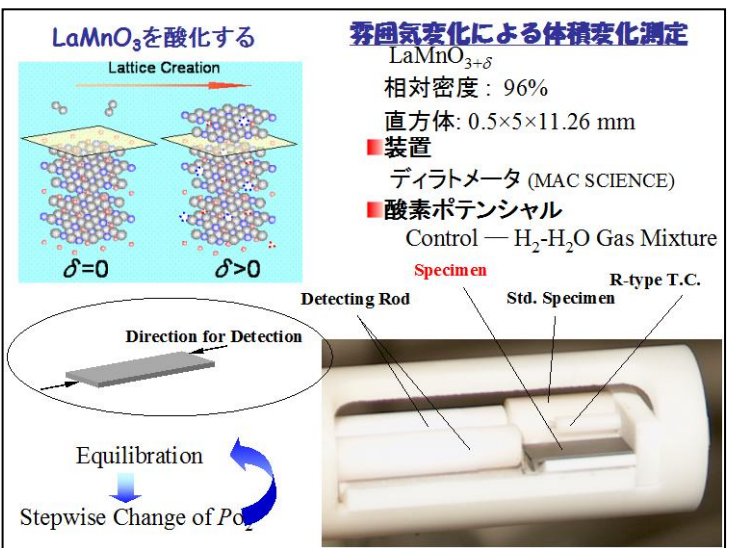
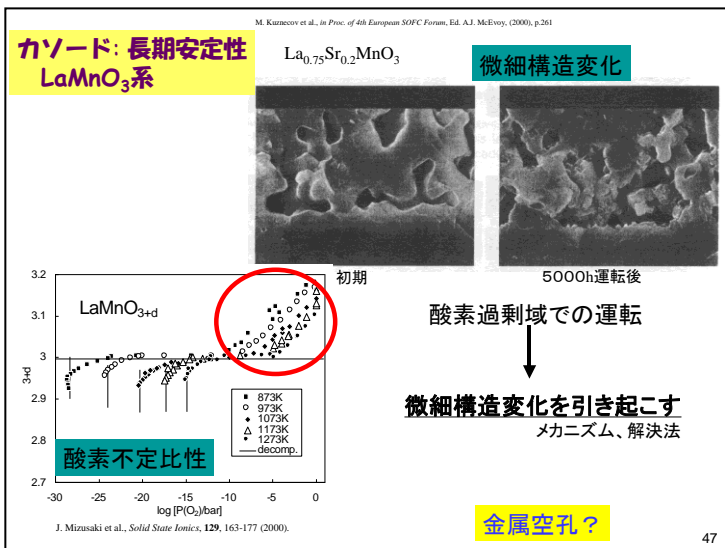
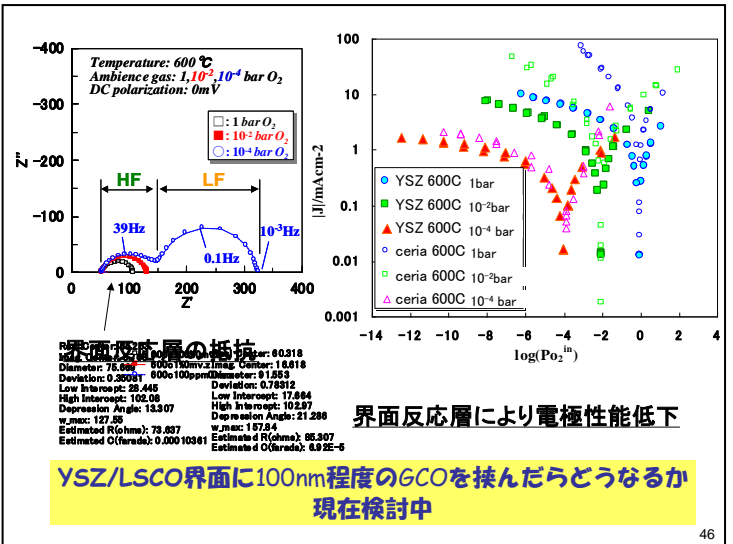
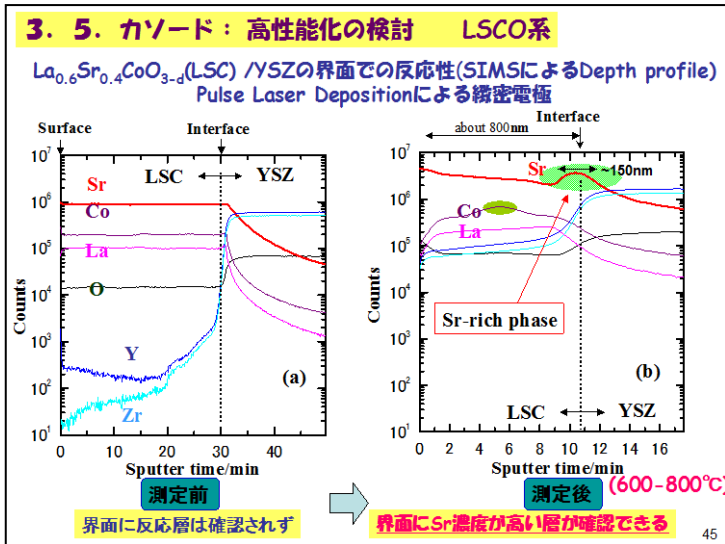
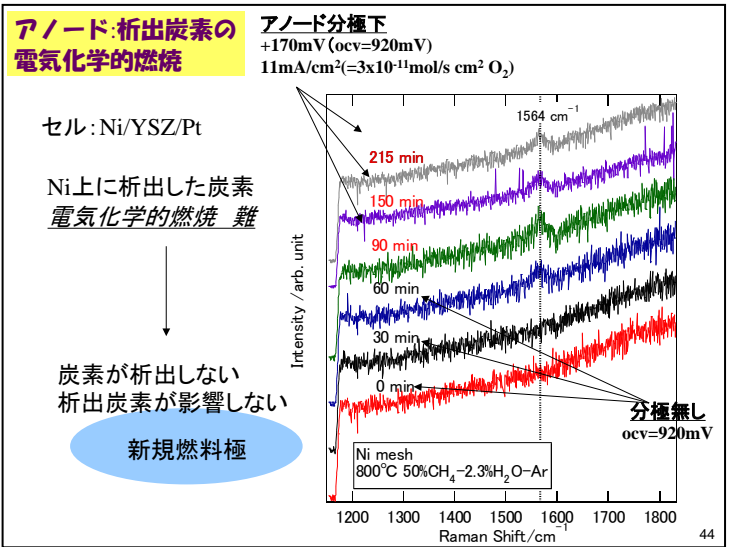
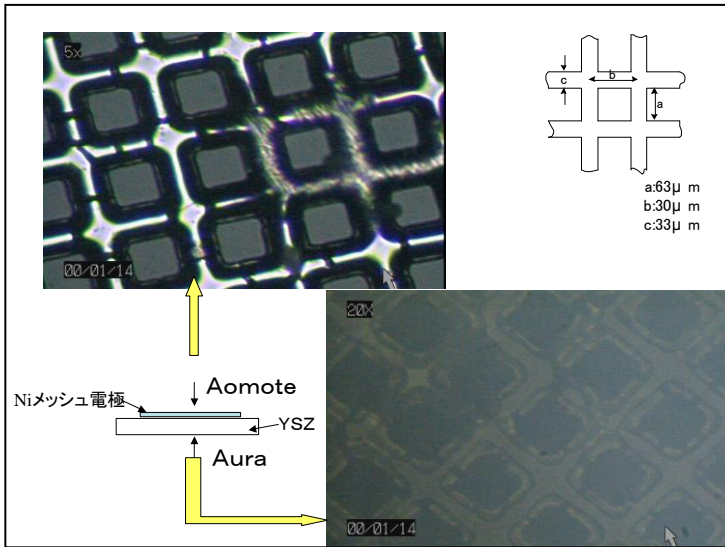
燃料: ジメチルエーテル40ml

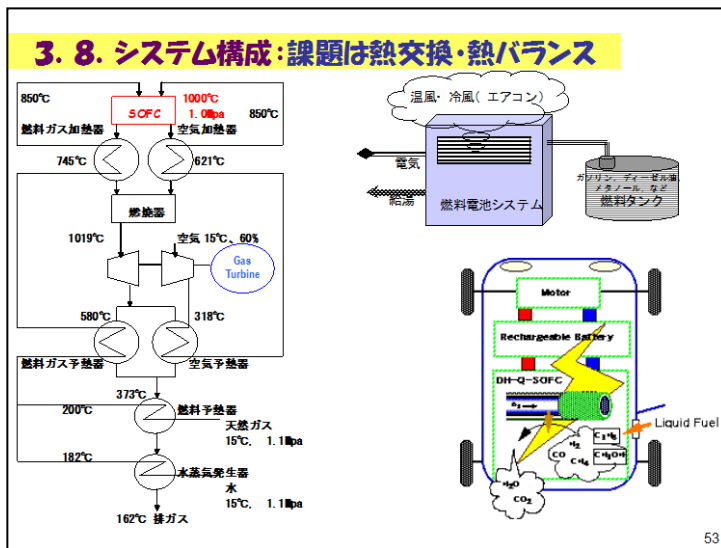
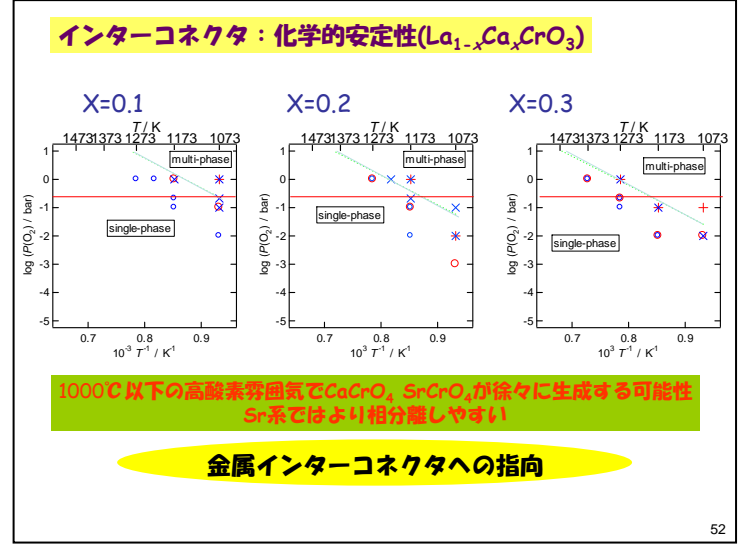
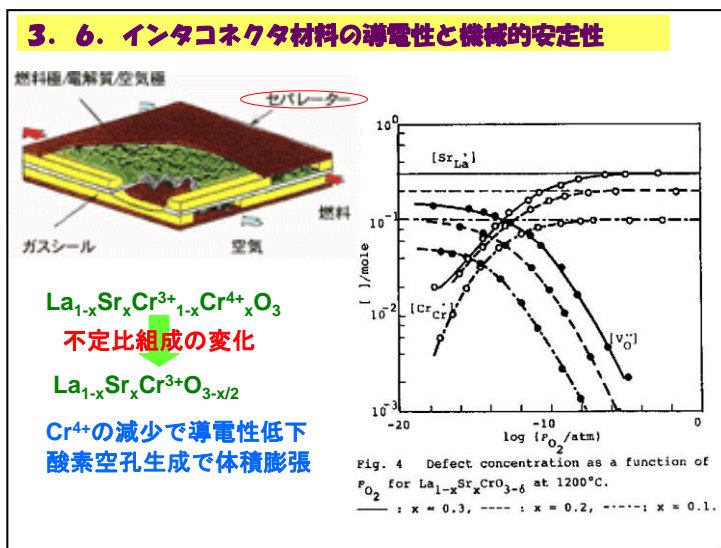
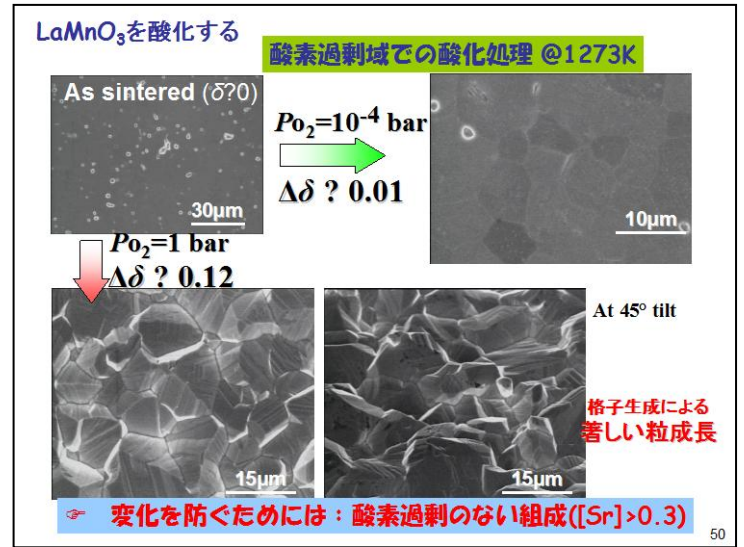
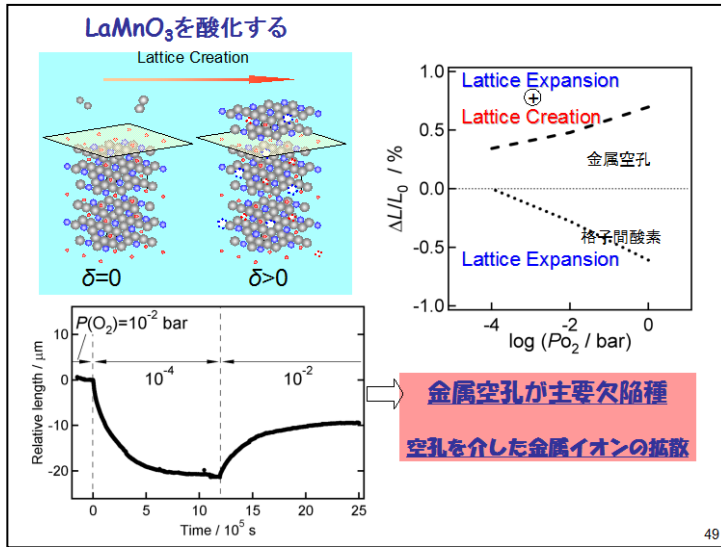
- 初期劣化後の定常出力
ブタン: 630-660mV, 24-25mA DME: 650-700mV, 25-26mA
- 6時間以上の連続運転後の出力
ブタン: 450-550mV, 19-21mA DME: 600-630mV, 23-25mA
- 炭素析出はDMEの方が起こりにくく、反応性も高い

DMEのSOFC用燃料としての有用性が示された

36







まとめ

燃料電池開発と SOFC の位置づけ：万能型燃料電池

SOFC 開発の動向：
基幹発電コスト→サイズダウン、高密度化/量産化
普及に内けて→小型システム、低温動作化、急速起動停止

SOFC 技術の課題と材料
カーボン析出しにくい燃料電極、耐いおう特性
活性の高い酸素極・電解質
高イオン導電性電解質の利用・
電解質薄膜化による低温特性向上
新規インターコネクタ材料：
LaSrCrO₃系から金属へ・金属材料選択

システム構成：
耐熱衝撃性のある小型セルを組み合わせたセルスタック
熱利用・熱バランス

54