

## 熔融炭酸塩形燃料電池の寿命予測手法の開発

### 背景

熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）のセル電圧は、電池内電解質が主に腐食によって損耗するため、時間経過とともに徐々に低下する。国は4万時間運転後のセル電圧低下率を初期セル電圧の1割以下に抑制することを開発目標としているが、この実証には長期を要するため、300時間程度の初期運転データを基に4万時間運転後のセル電圧を予測することができれば電池改良を効率的に行うことが可能となる。MCFCのセル電圧の予測は、メーカーの性能予測にも採用されている当所既提案<sup>(注)</sup>の性能表示式を用いて可能であり、性能表示式は反応面積に関係づけられていることから、反応面積の時間依存性がわかればセル電圧の経時変化の予測、つまり、4万時間後の寿命予測が可能となる。

### 目的

MCFCの4万時間運転後の単セル電圧を予測するため、電解質量の時間依存性を表す式を提案するとともに、電解質量と反応面積との関係を解明し、電解質量の時間依存性を基にした寿命予測手法を開発する。

### 主な成果

- (1) 反応面積は電解質量に依存すると予想されることから、まず、電解質量を実測内部抵抗から定量的に求める方法を初めて考案した。また、腐食による電解質損耗を考慮した電解質量の時間依存性を表す式を提案し、式で用いる各種係数を実測内部抵抗に基づく値から決定した結果（表-1-①）、本式により運転時間に対する電解質量変化を推算できることを実証した（図-1）。
- (2) 電解質組成（Li/K、Li/Na）や温度を種々の条件に設定し、実測されたデータから液相および気相の反応面積を算出する方法を確立した。さらに、反応面積と推算電解質量との関係を検討した結果、運転開始時の反応面積で除し規格化した反応面積（例えば $S_{H_2}$ ）は、推算電解質量に比例することを明らかにし、推算電解質量のみから実験せずに任意の時間におけるセル電圧を決定することが可能となった（図-2）。
- (3) 推算電解質量の時間依存性を基に、表-1の手順に従い性能表示式の係数を決定し、セル電圧を求めた結果、電解質組成等の条件を問わず実測値を5mV程度の誤差で良く再現でき、4万時間運転後のセル電圧の予測が初めて可能となった（図-3a, b）。

### 今後の展開

本成果は、国の開発目標である4万時間の寿命を見通す有力な手段と成り得るものであり、NEDOからの受託研究として実施中のセル長寿命化研究に適用する。さらに、今後は、単セルとは腐食量の異なる実用スタックへの本寿命予測手法の適用性拡大を図る。

主担当者 エネルギー技術研究所 高温発電領域 上席研究員 麦倉 良啓

関連報告書 (注)「MCFC性能表示式の高精度化 –電解質物性に基づくカソード性能予測手法の開発」  
電力中央研究所報告：W02023（2003年3月）  
「MCFC性能表示式の高精度化 –カソードセル性能推算手法の開発–」  
電力中央研究所報告：W00007（2000年3月）  
「MCFCカソード性能表示式の高精度化 –水蒸気効果と反応メカニズム–」  
電力中央研究所報告：W99007（1999年3月）

表-1 性能表示式による寿命予測手法

①電解質量時間依存性算出(e) (Li/K 単セルの例)	$e = 3.1 - (0.01124t^{0.5} + 0.08233) \exp\left(\frac{-10170}{1/T - 1/923}\right)$	本報告 (注)既報告
②反応面積算出( $S_{H_2}, S_{H_2g}$ )	$S_{H_2} = 0.318e, S_{H_2g} = 1.75S_{H_2}$	
③表示式係数算出( $A_1, A_2$ )	$A_1 = RT\delta_{H_2} / F^2 n^2 K_{H_2} D_{H_2} S_{H_2}, A_2 = R^2 T^2 / F^2 n^2 K_{H_2R} S_{H_2g}$	
④反応抵抗算出( $R_a$ )	$R_a = (A_1 + A_2 P^{0.5}) P_{H_2}^{-0.5}$	
⑤セル電圧算出(V)	$V = E - \eta_{NE} - j(R_a - R_c - R_{ir})$	

t : 時間、T : 温度、R : 気体定数、K : 溶解度、F : ファラデー定数、n : 反応電子数、  
 P : 圧力、D : 拡散係数、 $\delta$  : 拡散距離、S : 反応面積、E : 開路電圧、j : 電流密度、  
 $\eta_{NE}$  : ネルンストロス、Rc : カソード反応抵抗、R<sub>ir</sub> : 内部抵抗、添字g : 気相

①電解質量 e を求める、②e から反応面積 S を求める、③S と物性値から係数 A を求める、④A と分圧 P から反応抵抗 R を求める、⑤R と開路電圧 E、ネルンストロス  $\eta$ 、電流密度 j からセル電圧 V を求める

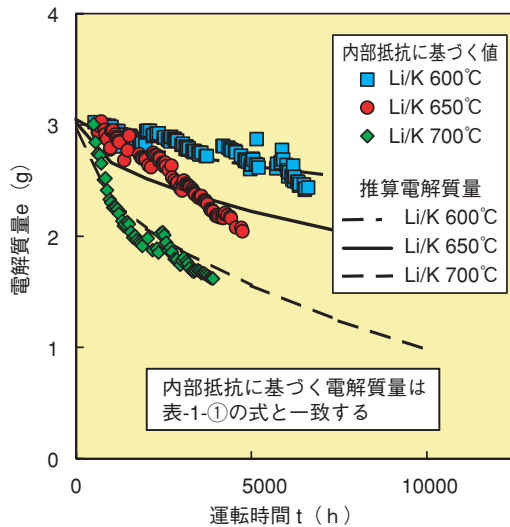


図-1 電解質量の実測値と推算値の比較

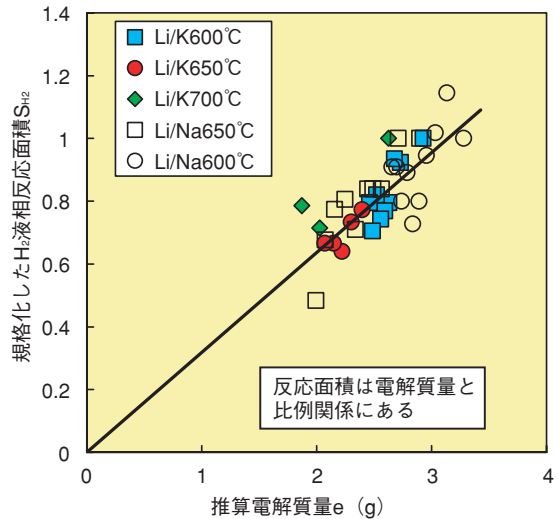


図-2 電解質量と反応面積との関係

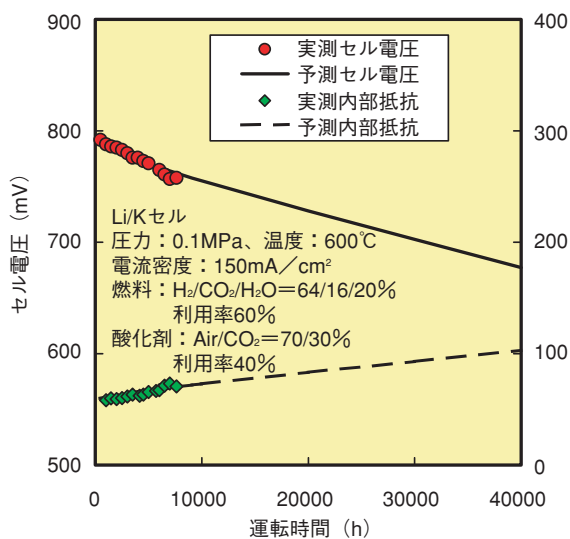


図-3-a 寿命予測結果 (Li/Kセルの例)

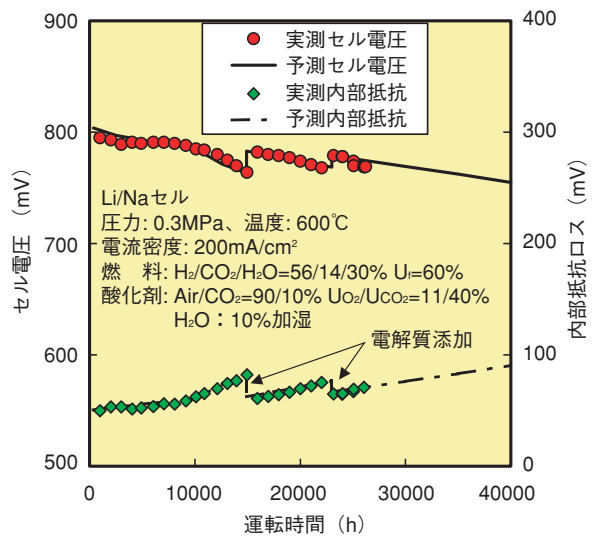


図-3-b 寿命予測結果 (Li/Naセルの例)

表-1の手法で求めたセル電圧と内部抵抗は、電解質組成や温度を問わず実測値と一致する