

リン酸型燃料電池の開発状況

光田憲朗*¹、松本正昭*²、村橋俊明*²

*1 三菱電機 (株) 先端技術総合研究所 〒661 尼崎市塚口本町 8-1-1

*2 三菱電機 (株) 神戸製作所 〒652 神戸市兵庫区和田崎町 1-1-2

Development of Phosphoric Acid Fuel Cells.

Kenro MITSUDA*¹, Masaaki MATSUMOTO*², Toshiaki MURAHASHI*²

*1 Mitsubishi Electric Corporation, 8-1-1 Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki 661

*2 Mitsubishi Electric Corporation, 1-1-2 Wadasaki-cho, Hyogo-ku, Kobe 652

In order to commercialize on-site PAFC power plants, Toshiba/IFC/ONSI group, Fuji Electric, and Mitsubishi Electric have been developing PAFC technology for many years. The years were spent trying to establish the reliability of the cells. However, every manufacturer has produced a power plant which has already exceeded 20,000 hours of cumulative operation time. Primarily discussed in this paper are an outline of cogeneration type 200 kW class PAFC power plants made by Mitsubishi Electric, the determining factors of cell life, and cell technologies developed to increase reliability of the cell.

1. 緒 言

リン酸型燃料電池 (PAFC) は、熔融炭酸塩型 (MCFC) や固体電解質型 (SOFC) に比べて、動作温度が 200℃前後と低いために、改質熱、ボトムリングサイクル、スチームの利用など高品位の熱利用が難しい。しかしながら、高温型に比べて、起動停止が容易である、放熱損失が少ないなどの長所を有しており、技術的な成熟度も高いことから、民生用発電システムとしては、実用化に最も近い燃料電池といわれており、オンサイト用や分散配置用電源としての適用が検討されている。

PAFCの発電効率は、常圧動作では40%弱 (HHV:高位熱量) 程度であるが、出力規模が小さい場合にはガスエンジンやガスタービンに比べて、発電効率におけるPAFCの優位性が明らかであり、またNO_xも10ppm以下で、騒音も小さいなど対環境性にも優れている。特に、運転温度が200℃程度なので、170℃程度のスチームを取り出すことができ、吸収式冷凍機を用いて冷房に用いることができる。従って、その特徴を活かして、より消費地に近いオンサイトでの電熱併給 (コージェネ) 機としての商用化が精力的に進められている。

本稿では、当社製実機プラントの実績を中心に、PAFCコージェネ発電システムの開発状況を紹介するとともに、実用化を前にして注目されているPAFCの寿命影響因子や信頼性向上のための工夫、低コスト化への見通しなどについて解説する。

2. PAFCコージェネ発電システムとその開発状況

2.1 PAFCコージェネ発電システム

PAFCコージェネ発電システムは、高い発電効率とスチームや温水の熱利用およびクリーンな排気ガスと低騒音が魅力であり、消費地に近いオンサイトでの利用が考え

られており、50～1000kW程度の機種が製作されている。

図1は都市ガスやLNGを燃料とする200kW機のシステムフロー図の一例である。都市ガスに含まれる付臭剤にはメルカプタンなどのイオウ化合物が用いられており、改質触媒を被毒するので、脱硫器で取り除いた後、水蒸気と共に改質器に送られる。改質器では、水蒸気改質反応によってメタンと水蒸気が水素と二酸化炭素および一酸化炭素に改質される。リン酸型燃料電池で利用することのできない一酸化炭素はさらにCO変成器を用いて水素と二酸化炭素に変換される。燃料電池には水素を主成分とする改質ガスと空気が供給され、直流電力として発電された後、インバータを介して交流電力に変換される。燃料電池で生じた熱は、冷却器を介してスチームとして取り出され改質用の水蒸気や、冷暖房に用いられる。また、排気などから取り出された温水も給湯や暖房などに利用することができる。

以上のように、200kW機は、燃料電池スタックと都市ガスの改質器、脱硫器、CO変成器、熱交換器、水蒸気分離器、インバータ、制御盤などから構成されており、これらの機器は、図2に示すようなパッケージに収められている。現在では、200kW機はトレーラー1台に積み込める大きさにまでコンパクト化され、輸送の効率化や現地据え付けの合理化が図られている。

図3は、200kWコジェネ機のエネルギー収支図の一例である。都市ガスの持っているエネルギー（HHV：高位熱量）の内、36%が交流出力として取り出され、22%が冷暖房に用いることのできるスチーム、19%が温水として取り出される。スチームや温水を有効に利用することができれば、総合効率が80%にもなる省エネルギー型の発電システムである。

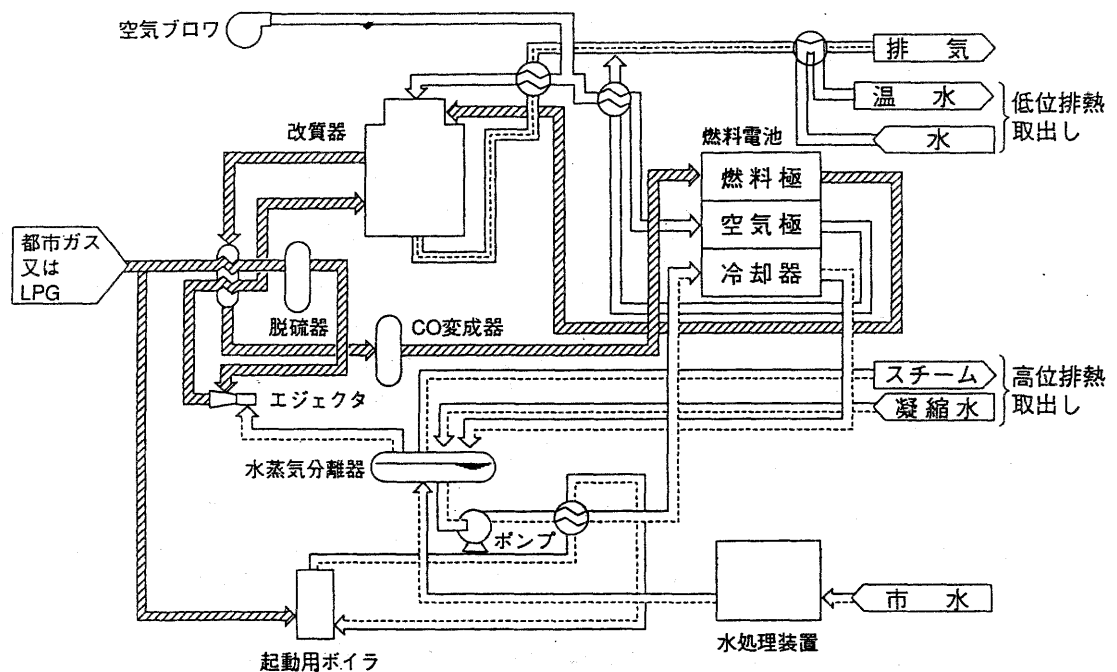


図1. 都市ガス、LNGを燃料とするPAFC200kWコジェネ機のシステムフロー図 (実例)

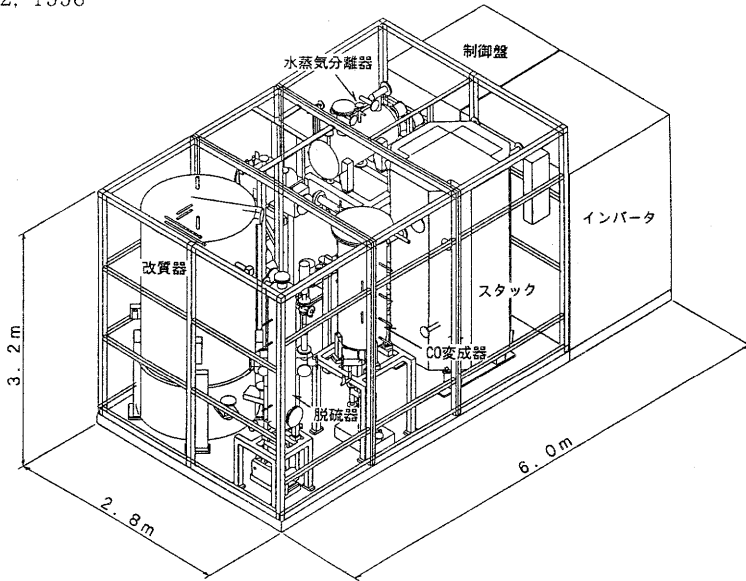


図2. 三菱電機製200kWコジェネ機のパッケージの外観図(実例)

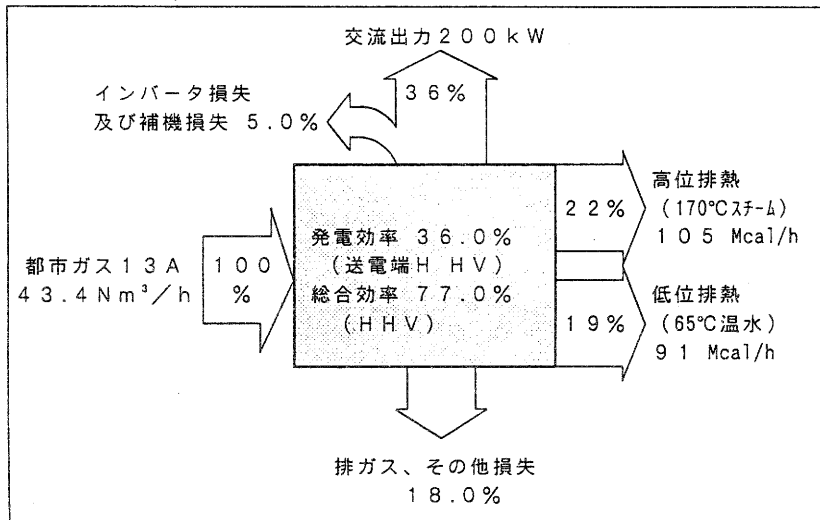


図3. 200kWコジェネ機のエネルギー取支図(実例)

2.2 開発状況

PAFCは、1967年米国の天然ガス関連企業の27社が出資して始まったTARGET計画で、UTC社(米国)により本格的な開発が開始された。UTC(後にUTCと東芝の合弁会社であるIFC、あるいはIFCと東芝が設立したONSI)は、1971年以降12.5kW(PC11)を65台、1980年以降40kW(PC18)を65台、1989年以降200kW(PC25)を81台と10年ごとに大幅なモデルチェンジや改良を行ないフィールドテストが進められている。現在、PC25の運転時間は、2万時間を超えたものが26台出てきており、さらにコンパクト化などの改良を加えた200kW機(PC25C)の量産化を進めようとしている¹⁾。

また、同社は大容量機でも、1976年の1MW以降、4.5MW、11MWとパイロットプラントを製作した。これらの大容量機は高圧で運転され、大容量、高圧運転に関する研究開発が進められた。

一方、国内メーカーでは富士電機が1980年の30kW機以降、50kW機を55台、100kW機を15台、500kW機を3台、5MW機を1台と精力的に量産化、商用化をめざした開発を進めてきている²⁾。現在は、50kW機での数多くの運転経験を踏まえて、スチームの取り出しが可能な100kW級などのコジェネ機の商用化を進めているようである。

また、三菱電機は、1979年よりPAFCの本格的な開発を開始して、1989年以降、200kW級コジェネ機を中心に、これまでに10台余りをフィールドテストに供している。これらは、年と共に順次製作されたもので、その都度、それまでに開発された技術と前機種で得られた経験を活かした改良を加えて設計を行なってきた。

表1に三菱電機製200kW機で、現在運転されている発電プラントの運転実績を示す。年と共に、コンパクト性や設置面積が向上しており、改良の経緯が分かる。現在は、これまでの第1世代開発機の経験を基に、更なる信頼性等の改良を加えた第2世代機の開発を進め商用化を目指している。

この他に三洋電機では、空冷式のPAFCや0.25kWのPAFCポータブル電源の商品化を進められている。

表1. 三菱電機製200kW機発電プラントの一覧表

	関西電力 六甲	関西電力 園田	中国電力 柳井P/S	東京電力 京橋DHC	関西電力 和歌山P/S	北海道電力 滝川TC	大阪ガス 杉ノ京都 (1号機)	大阪ガス 杉ノ京都 (2号機)	関西電力 南港P/S
製造年度	平成3年	平成4年	平成4年	平成5年	平成5年	平成5年	平成6年	平成6年	平成7年
使用燃料	都市ガス	都市ガス	LNG	都市ガス	都市ガス	タノール	都市ガス	都市ガス	LNG
スタック	定格出力	200kW	200kW	200kW	200kW	200kW	200kW	200kW	200kW
	電流密度 [mA/cm ²]	200	250	250	275	300	300	300	275
改質器	コンパクト性 [kW/m ³]	35	50	50	50	50	—	70	70
	S/C	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0
システム	設置面積 [m ² /kW]	0.15	0.13	0.15	0.11	0.11	0.13	0.08	0.08
	排熱回収	—	170°Cスチeam 75°C温水	—	170°Cスチeam 50°C温水	170°Cスチeam 60°C温水	170°Cスチeam 65°C温水	167°Cスチeam 88°C温水	167°Cスチeam 88°C温水
運転時間[h] H8.8.26現在	21,178	13,910	18,457	16,534	15,291	9,945	7,024	6,550	5,295

3. リン酸型燃料電池の寿命影響因子について

燃料電池スタックの寿命については、4万時間（連続で5年間）が目安になっているが、運転時間が4万時間を超えた実証プラントは残念ながらまだない。

リン酸型燃料電池の寿命は触媒の粒子径の増大やカーボンの腐食、フラッディング

(リン酸による触媒層の濡れ)、リン酸の消失などの劣化要因によって左右される。またリン酸型燃料電池の寿命を決定するものとして、触媒寿命、リン酸寿命、構造体寿命の3つがあり、温度、電位などが寿命影響因子となっている。

表2は、これら劣化要因や寿命影響因子についてまとめたものである。触媒寿命には、温度が主な影響因子となるPt粒子径増大による劣化と、電位が主な影響因子となるPt溶出や担持カーボン腐食による劣化および触媒層内のフラッディングがある。リン酸寿命には、リン酸蒸発によるものと、リン酸塩を形成したり、カーボン腐食部に吸収されて消耗するものがある。リン酸消失はクロスオーバーや周辺ガスリークなど末期的な症状を引き起こし、短期のうちに寿命を低下させることになる。構造体寿命には、セパレータ腐食と反応ガス流路閉塞などが考えられる。

表2. PAF Cの劣化要因と寿命影響因子

寿命決定要素	劣化要因	主な影響因子
A：触媒寿命	①白金粒径増大	温度、(電位)
	②白金溶出、担持カーボン腐食	電位、(温度)
	③フラッディング	リン酸膨張
B：リン酸寿命	④リン酸蒸発	温度、ガス流量
	⑤リン酸消耗(リン酸塩生成他)	温度
C：構造体寿命	⑥セパレータ腐食(リン酸移動)	電位、(温度)
	’ 反応ガス流路閉塞	卑金属、不純物

図4は、リン酸型燃料電池の単セルの構成と触媒層の拡大図である。触媒層は白金触媒粒子(固体)と撥水剤であるPTFEによって囲まれたガスポアー(気体)および担持カーボンに保持されたリン酸(液体)のいわゆる3相界面が形成されている。

図5はポアーの排斥力および吸引力と接触角の関係を示したもので、接触角が90度を超えている場合には、小さなポアーほど排斥力が強い。ところが、接触角が90度を下回ると逆に小さなポアーほど吸引力が強くなってしまう。すなわち、接触角が90度を上回るか下回るかで、正反対の差異が生じ、三相界面におけるリン酸の存在量が大きく異なることになる。触媒層の拡大図(図4)で明らかのように、ガスポアーは完全にPTFEによって囲まれているわけではなく、担持カーボンやリン酸とも接している。従って、担持カーボンの腐食などにより、接触角が90度を下回り触媒層の濡れが進行すると、ガスポアーが消失してセル特性が劣化する。

温度が高いと白金粒径の増大や白金溶出、担持カーボンの腐食などによって劣化すると共に、リン酸が急速に消失する。また、動作電圧が0.75Vを超えると空気極の電位がカーボンの腐食や白金の溶出を起こしやすい電位に達し、セル電圧が低下してまうことになる。この他に局部的にでも燃料の欠乏が起これば、その部分の空気極が腐食して劣化することが分かっており、温度と電位の上昇を防ぐことが、PAFCの寿命を確保する上で極めて重要である。

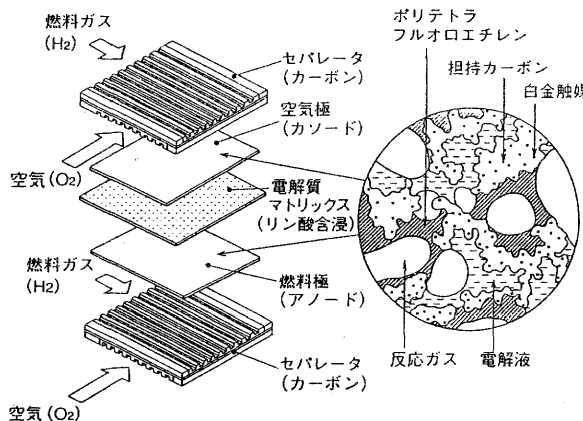


図4. PAFC単セルの構成と触媒層の拡大図

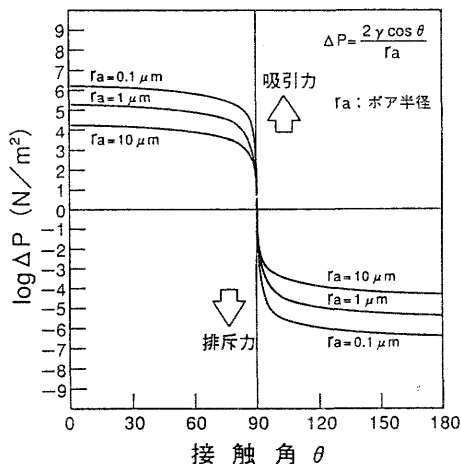


図5. ポアの排斥力および吸引力と接触角の関係

4. リン酸型燃料電池の信頼性の確保のための工夫

三菱電機では、リン酸型燃料電池の信頼性の確保のために、燃料電池スタックやシステムについて工夫を行なっているが、ここでは『M型セル構造』と『シリアルフロー方式』について紹介する。

図6は、従来のセル構造と当社で採用している『M型セル構造』³⁾の断面図である。どちらも、リブ付基材の空孔部にはリン酸が含浸され貯蔵されており、リン酸の消失に備えたものである。このような機能はリン酸リザーブ機能と呼ばれている。また、室温まで温度が下がってリン酸が吸湿して膨張しても、流路に溢れることなくリブ付基材の空孔部に収納される。これはリン酸の膨張収縮に対するバッファー機能であり、電解質マトリックスのリン酸フィルレベルを常に100%に保ち、クロスオーバー（水素と空気のマトリックスを介してのガスリーク）を防ぐ意味で重要な機能である。従来のセル構造では、触媒層はカーボンペーパーの上に形成されているが、『M型セル構造』では、カーボンペーパーは『骨材』として用いており、触媒層は触媒シートとして直接リブ付基材に接している。従って、リブ付基材のリン酸フィルレベルが100%になって、反応ガスが全く透過しなくなっても、『M型セル構造』では、半分の電極面積は正常に動作することができる。一方、一般に採用されている方式では、リブ付基材やカーボンペーパー部分のリン酸フィルレベルが高くなると触媒層へのガスの拡散性が悪くなり、特性が著しく低下することになる。すなわち、『M型セル構造』は、リン酸溢れに強いセル構造になっている。リン酸溢れは、リン酸の吸湿時の他にも、運転初期にリン酸が輸率により、空気極側から燃料極側に大量に移動する際にも起こる。従って、『M型セル構造』は、起動停止や室温での休止モードなどで生じるリン酸の体積変化の吸収機能を果たす。

図7は、パラレルフロー方式とシリアルフロー方式の比較で、シリアルフロー方式では燃料ガスがスタックを2回流れ、上流セルと下流セルに分かれるようになっている。燃料ガスが欠乏した場合に、燃料出口側の空気極が高い電位になって空気極が腐

食することが分かっており、シリアルフロー方式は燃料利用率が高くなった場合の対策である。リン酸型燃料電池では、通常燃料利用率は、80%程度に設定されており、残りの水素は改質器で燃焼されて、改質熱に利用される。しかし、負荷が小さい状態から負荷を上昇させる時や改質器の改質率が低下した場合などには燃料利用率が90%以上に高まる場合があり、温度の高いセルほど燃料流入量が少ないので、燃料利用率がさらに高くなり空気極や燃料極が腐食することがある。しかし、シリアルフローの上流セルでは、下流側に流す燃料が余分に流れるので、燃料利用率は高くない。また、シリアルフローの下流セルでは、上流セルで使い残した水素が余分に流れるので、燃料利用率は高くなりにくい。従って、シリアルフロー方式では、パラレルフロー方式に比べて、より高い燃料利用率まで安定して動作させることができる。これも起動停止や負荷変動時に燃料利用率の一時的な上昇が起こっても燃料電池を保護するための対策になっている。IFC社では、セル面内で燃料ガスをリターンさせて流すリターン方式を採用しているが、リターンフロー方式にもシリアルフロー方式と同様の効果が確認されている。

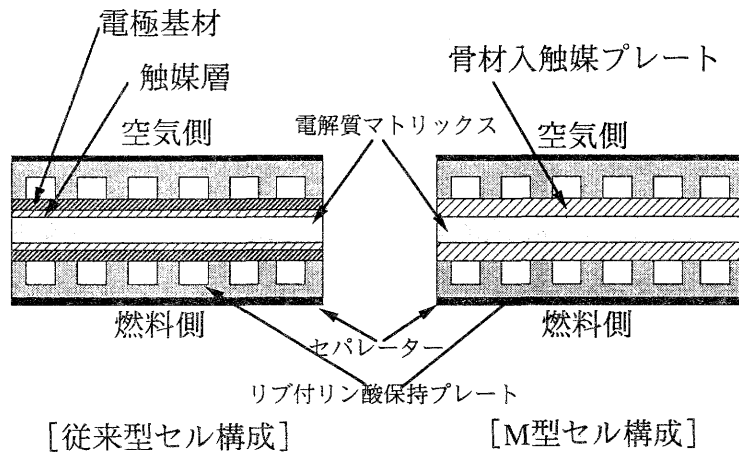


図6. 従来のセル構造と『M型セル構造』³⁾の断面図

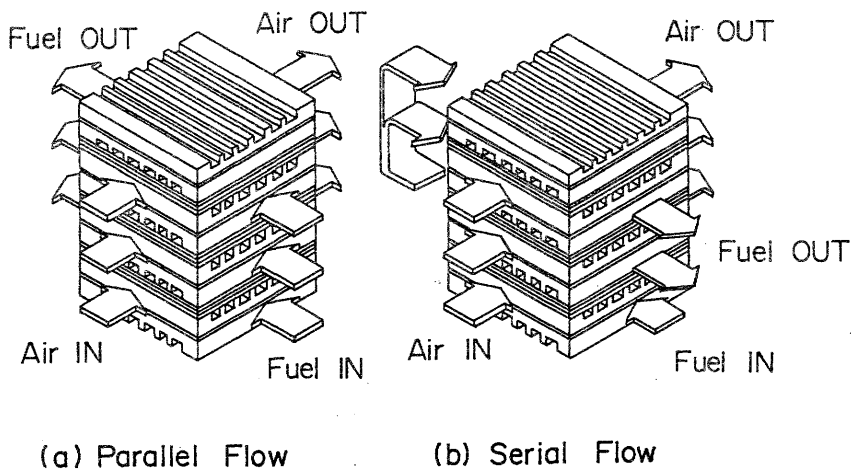


図7. パラレルフロー方式とシリアルフロー方式の比較

5. 低コスト化に向けて

リン酸型燃料電池のスタックでは、カーボン材料が大部分を占めているので低コスト化のためには、カーボンセパレータやカーボンペーパー、カーボン多孔体などのカーボン材料の低コスト化が必要である。しかし、耐触性向上のためにはカーボン材料の高温熱処理（2000℃以上）が必要であり、このため熱処理にかかる電気代がコストに反映されてしまう。また燃料電池スタックの高電流密度化は低コスト化に有利であるが、リン酸消失を加速することになるので簡単ではない。内燃機関の場合、出力規模が大きくなるにつれて、出力あたりのコストが下がるのに対して、燃料電池スタックの場合、出力あたりに使用される材料は同じなので、出力規模が大きくなってもそれほどコストが下がらず、量産効果によってコストを下げる必要がある。また、燃料電池スタック以外の部品についても共通した部品を用いたり、システムを簡略化することも重要である。低コスト化と信頼性の向上はメーカーの課題であるが、今後本格的な量産化を行なうためには、かなり大きなリスクを伴うので、関係各位の更成るご協力とご助力をお願いしている所である。

6. 結 言

以上の様に、リン酸型燃料電池については、UTC社と提携した東芝の他に、富士電機と三菱電機が50～1000kW級のPAFC電熱併給（コジェネ）型の発電システムの商品化を進めている。しかし、リン酸型燃料電池の開発は決して順調に成功を重ねて進められたのではなく、腐食対策やリン酸対策の歴史でもあり、各社共に数多くの問題を克服し、経験を重ねて今日に至っている。直列に積層される数百枚のセルの1枚でも故障すれば運転ができなくなるという燃料電池の宿命ともいべき厳しさがあるものの、各社ともフィールドテストで2万時間を超える運転実績が得られるようになっており、技術的には実用化可能なレベルにまで達している。PAFCがここまで来れたのは、政府関係省庁、NEDO、電力、ガス各業界など燃料電池関係者各位のご指導、ご支援の賜物である。しかし、近年ガスエンジンやガスタービンなどの対抗機種種のイニシャルコストが大幅に低下しており、更成るコスト低減を図らなければ、市場に受け入れられないという厳しい試練を、各社がなんとか超えようと努力しているのが現状である。今後共、引き続き、燃料電池関係者各位のご指導、ご支援をお願いしたい。

文 献

- 1) 木村（東芝）『特集最近の燃料電池発電システムーリン酸型燃料電池』、OHM、7月号、p33（1996）。
- 2) 岡野（富士電機）『解説燃料電池の開発動向と現状』、配管技術、4月号 p100（1996）。
- 3) 光田、松本、阪本、光永、中山、大高、大谷、三好、日本国特許、第2042094号、（1996）