

熔融炭酸塩型燃料電池の開発状況

佐藤誠二

石川島播磨重工業株式会社 燃料電池開発部

〒135 江東区豊洲三丁目1番15号

Recent Progress of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

Seiji SATO

Fuel Cell Devel. Dept., Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

3-1-15 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135

The MCFC power generation system is developed under the New Sunshine Project of MITI. A 1000kW pilot plant which has four 250kW stacks of external reforming type is under construction and will generate the power in 1998FY. On the other hand, the internal reforming type has a plan of 200kW stack development until 1999FY. Recent stack tests show average cell voltages of 0.78V to 0.8V in the conditions of 150mA/cm², 80% fuel utilization of LNG reformed gas under normal pressure, and cell degradation rates of about 5mV/1000h for 15000 hours operation for the both. A commercialized MCFC plant will require to have the stack which has over 0.8V average cell voltage, 2mV/1000h degradation rate and 40000 hours life. The stack life improvement is important, but it is able to catch this targets until 1999FY by the improvements of cathode dissolution, electrolyte plate stability and the optimization of separator structure.

1. はじめに

熔融炭酸塩型燃料電池の作動温度は燐酸型に比較して高く、600℃から700℃である。電池から出る廃熱を利用してスチームタービンを回せる事から、タービンとのコンバインドサイクルの採用が可能となる。50%以上の高い発電効率を持つ大型発電プラントの開発が期待されている。

現在商用化の段階にまで来ている燐酸型燃料電池に次ぐ第二世代の燃料電池として位置付けられ、通商産業省・工業技術院のニューサンシャイン計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受け、熔融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合(MCFC研究組合)が中心となって開発を推進している。

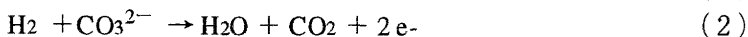
我が国では、熔融炭酸塩型燃料電池を組み込んだ1000kW級パイロットプラントの建設が中部電力川越発電所の構内で進められている。平成10年度末に発電を開始する計画である。一方、米国においては数百kWから数千kW級の発電プラントが建設され運転研究が開始されている。

本報においては、実用化に向かって着々と開発が進んでいる熔融炭酸塩型燃料電池の最近の開発状況を報告する。

2. 電池の作動原理と発電システム

本電池は電解質板中の電荷の移動を炭酸イオンで行う。カソードでの電極反応は(1)式で示す様に炭酸ガスを必要とする。アノードでの電極反応を(2)式で示す。水素と炭

酸イオンが反応して電子を放出し、水蒸気と炭酸ガスを生成する。従って、発電システムとしては、アノードで生成した炭酸ガスをカソード側に循環させる工夫が必要となる。



電池電圧を左右する熱力学的平衡電位(起電力：E)は(3)式のNernstの関係式で表わされる。650℃における標準起電力(E^0)は1.02Vであるが、起電力は第2項の各電極中のガス濃度に関する。磷酸型との相違点はアノードとカソードガス中の炭酸ガス分圧が関係する事である。燃料ガスの利用率が高くなると磷酸型と比較して H_2 濃度が低くなり、Nernst損失が大きくなる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5} \cdot P_{\text{CO}_2(\text{cathode})}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2(\text{anode})}} \quad (3)$$

発電システムの基本構造を図1に示す。天然ガスの改質部を電池の外に置く外部改質型と、電池の内に置く内部改質型がある。建設中の1000kW級プラントでは前者が採用されている。定格出力の発生、5,000時間以上の運転、45%以上の効率(発電端)、1%(8mV)/1000h以下の電池性能劣化速度の達成を目指している¹⁾。後者は改質触媒をスタック内に置くため電池構造は複雑になるが、電池内で発生する熱を改質反応に直接利用できる。電池の冷却を目的としたカソードガスリサイクル系の消費動力の削減が可能となり、より高い効率が期待できる。平成11年度までに200kW級発電設備の開発が計画されている。

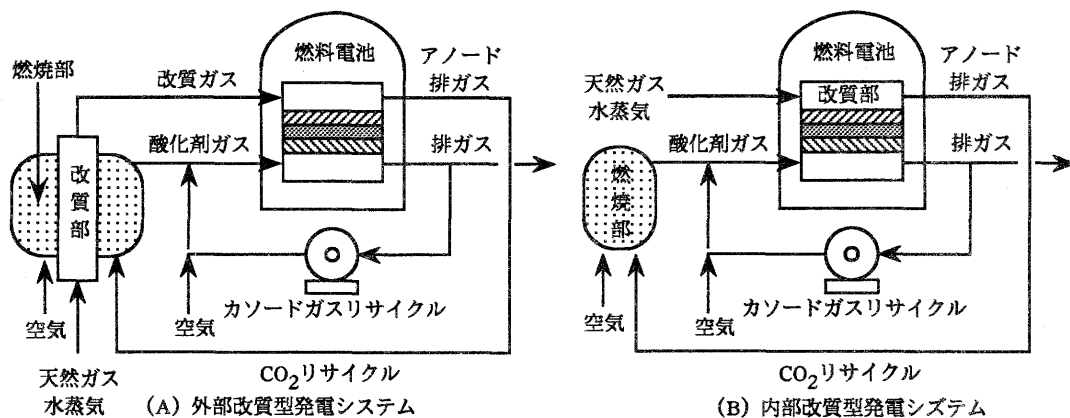


図1 溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)発電プロセスの基本構造

3. 大容量スタック開発

外部改質型では1m²級の電極面積を持つセルを約100枚積層した100kW級スタックの開発に成功し、1000kWプラントに設置するスタックを製作している。内部改質型は0.5m²級30kWスタックの開発を終え、1m²級スタックの開発を進めている。積層した各セルに反応ガスを供給する方式として、外部マニホールと内部マニホール

ド方式があるが、後者を採用するスタックが増えている。

3. 1 外部改質型スタックの構造

1000kW級プラントには250kWスタックが4台設置される。日立製作所と石川島播磨重工業がそれぞれ2台ずつ設計製作を担当している。前者の250kWスタックは直交流方式の 1.2m^2 級大面積セルを24枚積層した基本ブロック12個を容器内に積み重ねる構造である²⁾。

後者の250kWスタック概観を図2に示す³⁾。 1m^2 の電極面積を持つ平行流方式セルを、中間ホルダの上下にそれぞれ70段積層した125kWサブスタック2基を圧力容器に納める構造である。電解質板は微粒 LiAlO_2 で形成される約1mm板厚の多孔質板中にLi-K系炭酸塩を含浸させたものである。

アノードはNi-Cr-Al微粒合金粉で作られた $180\text{cm} \times 56\text{cm} \times$ 約1mm板厚の多孔質板である。カソードには内部酸化型NiO多孔質板を使用しているが、少量のMgを添加しNiOの溶出対策を施している。積層された各セルに均一に反応ガスを供給する機能を持つセパレータは数枚の薄板金属で製作されている。アノード側構成部品の材料はNiまたはNi基合金薄板である。カソード側構成部品にはSUS316L等のステンレス材が使用されている。また、炭酸塩によく濡れる部分はAl表面処理を施工し、耐食性を向上させている。

高積層スタックでは各セルへの流配の均一性が問題となる。商用機には、中間ホルダの上下に250セル程度積層したスタック構造が要求されるが、これまでにを行ったスタック試験で流路構造設計技術はすでに完成の域に達している。

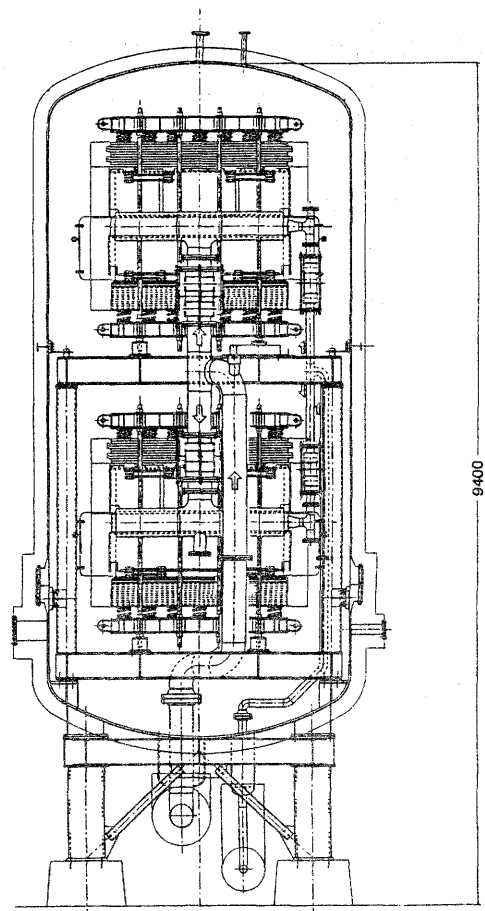


図2 250kWスタックの概観

3. 2 外部改質型スタックの性能

両社とも250kWスタックの性能を予測・検証するために、試作した電極・電解質板・セパレータを用いたショートスタックを製作し性能確認試験を行っている。平行流方式は20セル積層スタックの常圧下発電試験を行った³⁾。試験結果から換算した1000kW級プラント運転条件での初期性能は782mVであり、計画値(764mV)を上回っている。標準条件(燃料ガスは水蒸気/メタン=3の改質ガス相当、燃料利用率=80%、電流密度= $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 、酸化剤ガスは空気/炭酸ガス=7/3)での平均セル電圧は784mVである。このセル電圧は大型スタックの現状技術レベルを示しているが、

商用時にはさらに10mVから20mV程度の向上が望まれる。また、定格定常運転時のセル電圧劣化速度は6mV/1000hであり計画値を満足している。

スタックの開発にはその性能を正確に予測する技術の確立が必要である。各セルへのガス流量配分や断熱条件を考慮したスタック内の温度や電流分布を3次元的に求める解析モデルはすでに構築されている。電池電圧は、(3)式で示す起電力から各電極における反応過電圧と電解質板等の電気抵抗に基づく抵抗過電圧を差し引いた値である。

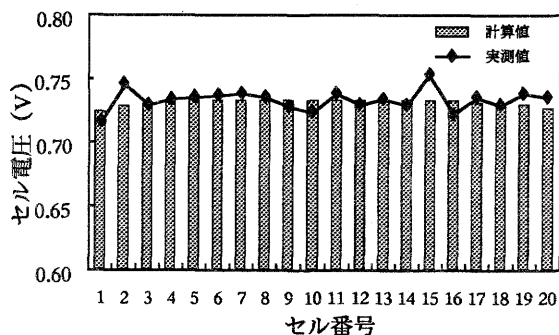


図3 20kWスタックのセル電圧分布実測値と予測値

大型スタックと同一の電極・電解質板を用いた小型セルの発電試験結果からこれらの過電圧関係式を求め、解析モデルに代入する事によって大型スタックの性能が予測できる。20kWスタックで求められたセル電圧分布とその実測値を図3に示す⁴⁾。両者が良く一致している事から、スタック性能の予測技術はかなり高いレベルに到達していると判断してよい。

3. 3 内部改質型スタックの構造と性能

三菱電機は直接内部改質方式（燃料ガス流路中にNi/MgO系改質触媒を充填）の0.5 m²級セルを57段積層した外部マニホールド方式の30kWスタックを約14,000時間運転した。水蒸気/メタン=3を燃料とした標準条件における初期平均セル電圧は768mV、運転期間中の平均劣化速度は5mV/1000hである⁵⁾。直接内部改質方式の開発では、炭酸塩による触媒の劣化対策以外に、電池内での電気出力時の発熱パターンと改質反応の吸熱パターンの最適化が重要課題である。最適化の工夫をする事によって、セパレータ構造は複雑になる。これを解決する為に、図4に示す改良内部改質方式が提案された。数セル毎に挿入されている冷却板としての機能を持つ平板状改質器で前段改質を行った後に、改質触媒が充填されている燃料ガス流路部に供給される。直接内部改質方式と比較して大幅に冷却に必要なカソードガス循環量が低減出来たと報告している⁶⁾。

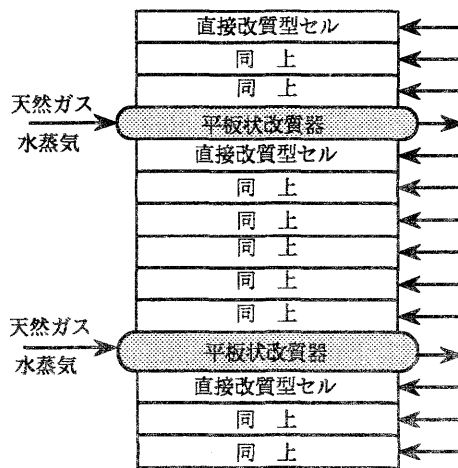


図4 改良内部改質方式スタックの燃料ガス流れ

平成7年度から1m²級スタックの開発が進められている⁷⁾。1m²電極面積を持つ内部マニホールド型セパレータとLi-K炭酸塩を含浸した電解質板を用いた改良内部改質方式10kWスタックの常圧標準条件試験で791mVを得ている。また、Li-Na炭酸塩を使用した5気圧下発電試験で851mVの平均セル電圧と2.2kW/m²の出力密度を達成している。

内部改質方式においても高いセル性能が得られている。また、改良型の電圧劣化速度は直接型と同等の4~5mV/1000hを得ている。

4. 長寿命化研究

外部改質型 1m^2 級 5kW スタックの $16,000$ 時間の長期連続運転が行われた⁸⁾。図5に 5kW スタックの平均セル電圧変化を示す。平均電圧劣化速度は $3\text{mV}/1000\text{h}$ である。実運転条件よりも低い温度で運転されているために開発目標値に近い劣化速度を得ている。実運転条件では $5\text{mV}/1000\text{h}$ 程度になると推算される。

小型セルの常圧連続発電試験では、すでに $40,000$ 時間運転が達成⁹⁾されているが、 $5\text{mV}/1000\text{h}$ の劣化速度で $15,000$ 時間から $20,000$ 時間程度の運転が、常圧で運転する大型スタックの寿命に関する現状技術レベルである。

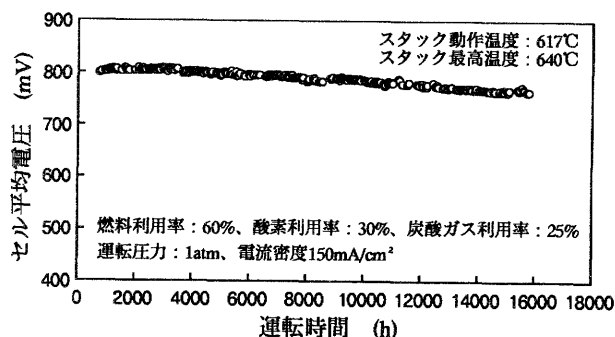


図5 5kWスタックの平均セル電圧変化

製作コストを考慮しなければならぬが、セル性能については現状技術レベル、ないしは僅少の性能アップで実用機への適用が可能である。しかしながら、スタック寿命に関してはさらに改善を加え、 $40,000$ 時間程度の寿命と $2\text{mV}/1000\text{h}$ 程度の劣化速度を達成しなければならない。寿命改善のために下記の基礎的研究が実施されている。

4. 1 カソード耐溶出性の向上研究

NiO 型カソードは炭酸塩に極微量溶解する。溶解 NiO は電解質板中で Ni として析出する。析出が進行し短絡が発生すると急速に短絡電流は増大し、セル電圧は低下して行く。従って、運転中に短絡発生を起こさない事が開発目標となる。電力中央研究所は小型セルを用いた短絡に関する研究で、短絡発生時間は電解質板厚みのほぼ2乗に比例し、カソードガス中の炭酸ガス分圧に反比例する関係式を誘導している¹⁰⁾。加圧運転では炭酸ガス分圧が高くなるため、カソードの溶出抑制が実用化への重要な課題の一つである。

NiO 型に代わる代替材料研究も進んでいるが、現状レベルでは NiO 型に代わる事は困難である。 Li-Na 炭酸塩の利用¹¹⁾や、炭酸塩へのアルカリ土類金属等の添加¹²⁾などの炭酸塩中の NiO 平衡溶解度を下げる対策以外に、図6に示すカソードへのアルカリ土類金属等の添加¹³⁾や、溶出カソードのトラップ層を電解質層間に挿入する¹⁴⁾、等の短絡抑制研究がなされており、これらの技術の最適組み合わせで $40,000$ 時間程度の加圧運転が可能なレベルに到達するであろう。

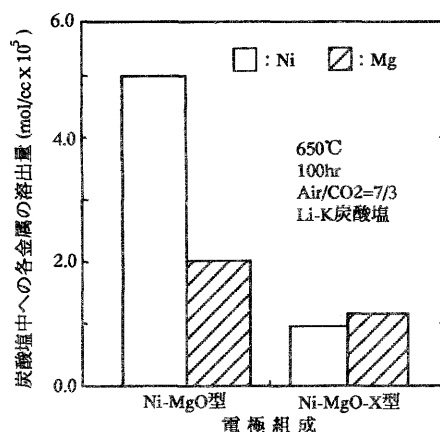


図6 第3元素添加の耐溶出性改善効果

4. 2 電解質板微細構造の安定化

電解質板は板厚 1mm 程度の LiAlO_2 微粉多孔層中に炭酸塩が保持されている。平均空

孔径は 0.2×10^{-3} mm程度である。LiAlO₂も炭酸塩中に極微量溶解する。微粒子は溶解・析出を繰り返し粒成長し、電解質板微細構造が粗孔化して行く。粗孔からの炭酸塩消滅が電解質板の電気抵抗を高め、電池電圧の低下原因となる。

従来は γ 相が安定であるされていたが、発電試験後の解体分析で α 相の生成が観察された。 α -LiAlO₂で電解質板を製造する事によって大幅に電池寿命が改善された実験結果が報告されている¹⁵⁾。LiAlO₂粒子の安定性は粒子の表面状態に左右される。異なる製造方法で試作したLiAlO₂粒子は従来品よりも安定であった¹⁶⁾との報告もある事から、これらの技術を合わせる事によって、さらに電解質板の炭酸塩保持性の安定化が図れるであろう。

4. 3 セパレータ構造の最適化

炭酸塩が関与する材料腐食については多くの研究成果が発表されている。新材料や新しいAl処理法の開発も進んでいる事から、材料関連の問題は40,000時間の寿命達成には解決が困難な難題とはならないであろう。電極等のスタック構成部品間の接触状態が悪化すると、接触抵抗が増大し性能劣化の原因となる。

図7は電極のクリープ変形を考慮したセパレータの剛性とセル電圧変化に関する解析結果であるが¹⁶⁾、セパレータの柔軟性がセル性能に大きく影響する事を説明している。この様な電極等の製作誤差や熱的変形を吸収するために構造を柔軟化した1m²級面積セパレータを使用した試験は大幅な寿命改善結果を実証している¹⁷⁾。また、炭酸塩に濡れる腐食面積を小さくし、製作コストを下げるために構造を簡略化する研究も進んでいる。0.5m²級プレス成形セパレータを用いた10kWスタック試験は高出力と低劣化速度を示している¹⁸⁾。

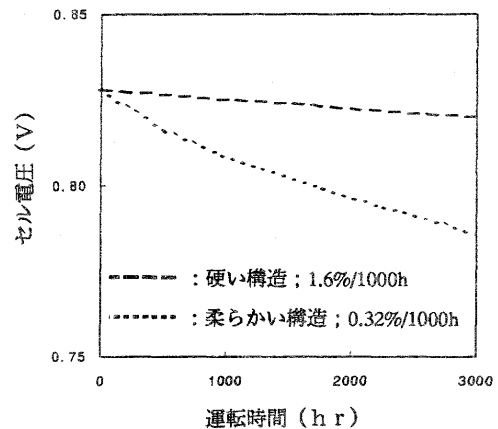


図7 セパレータ剛性のセル性能に及ぼす影響

今後、この様なセパレータ構造の柔軟化と簡略化研究がさらに推進される事によって、スタックの寿命はさらに改善され、製作コストも低くなるであろう。

5. おわりに

熔融炭酸塩型燃料電池は1000kW級のパイロットプラントを建設する段階にまで開発が進んでいる。商用化までには、さらに電池の長寿命化を達成する必要はあるが、スタックの構成部品に関する基礎的研究が着々と推進されており、数年後にはその目的が立つものと思われる。

参考文献

- 1) 谷口 俊二：1000kW級MCFCパイロットプラントの開発、第2回燃料電池シンポジウム講演予稿集、FCDIC、p 246-251 (1995)
- 2) 高島 正：1000kW級パイロットプラントの開発—直交流型スタック、

- 第25回MCFCセミナー講演要旨集、MCFC研究組合、p 21-26(1996)
- 3) 佐藤 誠二：1000kW級パイロットプラントの開発—平行流型スタック、第25回MCFCセミナー講演要旨集、MCFC研究組合、p 27-32(1996)
 - 4) 松山 俊哉：熔融炭酸塩型燃料電池の性能解析、石川島播磨技報、32、No.3、p 201-207(1996)
 - 5) 佐々木 明：内部改質熔融炭酸塩型燃料電池スタックの開発、第1回燃料電池シンポジウム講演予稿集、FCDIC、p 232-235(1994)
 - 6) 村松 光家：内部改質MCFCの開発、第2回燃料電池シンポジウム講演予稿集、FCDIC、p 256-261(1995)
 - 7) 村松 光家：内部改質MCFCの開発、第3回燃料電池シンポジウム講演予稿集、FCDIC、p 120-125(1996)
 - 8) 佐藤 誠二：MCFCの研究開発状況と課題、電気化学秋季大会講演要旨集、電気化学協会、p 184(1995)
 - 9) Kazumi TANIMOTO：LONG TERM OPERATION OF100-cm² CLASS SINGLE CELL OF MCFC、2nd IFCC PROCEEDINGS、NEDO、p 207-210(1996)
 - 10) 麦倉 良啓：熔融炭酸塩型燃料電池の性能評価Ⅲ．NiOカソード溶出による電池寿命、電気化学、62、No.7、p 624-630 (1994)
 - 11) 黒江 聡：Li/Na系電解質板を用いた小型単セルの特性評価、第3回燃料電池シンポジウム講演予稿集、FCDIC、p 156-159(1996)
 - 12) 安本 栄一：アルカリ土類炭酸塩を添加した熔融アルカリ炭酸塩中の電圧印加状態におけるNiOの溶解度、電気化学、63、No.11、p 1023-1026 (1995)
 - 13) 坂井進一郎：熔融炭酸塩型燃料電池のカソード電極の開発、電気化学秋季大会講演要旨集、電気化学協会、p 188 (1995)
 - 14) 小川 斗：熔融炭酸塩燃料電池短絡防止、第35回電池討論会講演要旨集、電気化学協会電池技術委員会、p 239-240(1994)
 - 15) 小川 斗：東芝におけるMCFCセル長寿命化への取り組み、第3回燃料電池シンポジウム講演予稿集、FCDIC、p 145-150(1996)
 - 16) Atsushi TSURU：ELECTRODE'S DEFORMATION AND CELL PERFORMANCE ON MCFC STACK、2nd IFCC PROCEEDINGS、NEDO、p 161-164(1996)
 - 17) 堀 美知郎：東芝におけるMCFCスタック技術の開発状況、第3回燃料電池シンポジウム講演予稿集、FCDIC、p 126-131(1996)
 - 18) Yoshiyuki IZAKI：HIGH CURRENT DENSITY OPERATION OF MCFC STACK、2nd IFCC PROCEEDINGS、NEDO、p 135-138(1996)