

特集

燃料電池

リン酸燃料電池の要素開発

Repeat Technology Development of the Phosphoric Acid Fuel Cell

伊藤 登*

Noboru Itoh

1. はじめに

リン酸形燃料電池はリン酸水溶液を電解質として、170°C~210°C程度で作動させる燃料電池である。図-1に示す様に水素極(燃料極)と酸素極(空気極)の電極間にはさまれた電解質で構成される。リン酸水溶液は陽イオンを通す物質であり、電子をほとんど通さない。

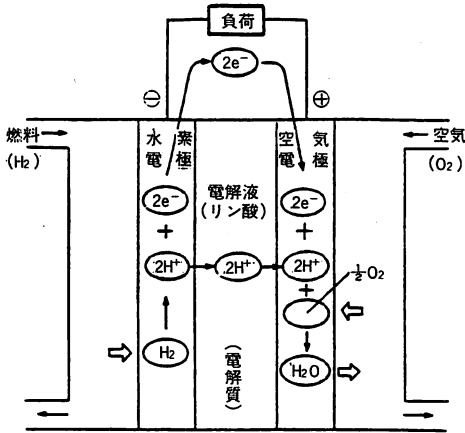


図-1 リン酸形燃料電池の発電原理

水素極では外部から供給される水素が電子を放出して、水素イオン(H⁺)となり、このイオンは電解質を通過して酸素極に達する。酸素極では外部から供給される酸素及び電子が、水素イオンと反応し水を生ずる。

この燃料電池は電解質が酸性のため、炭酸ガスによる電解質の変質がなく、天然ガス、メタンールや灯油などの化石燃料を改質して得られる炭酸ガスを含んだ水素主成分のガスを精製することなく、そのまま燃料として使用できる。また空気も炭酸ガスを除去しないで酸素として使用できる利点をもっている。このため、化石燃料と空気を使用できる燃料電池としてアメリ

カで1965年頃から開発が進められた^{1),2)}。

民生用として実用化するためには、高いエネルギー変換効率、長寿命、高信頼性と経済性さらには保守点検における利便性を伴うことが必要であり、このために精力的な開発が続けられ、今日ではMW級実証プラントの試験段階に至っている。我が国においては、ここ10年近くに亘って基礎的研究が続けられてきたが、最近になってユーザーサイドでのアメリカからの実証プラント導入や国産技術による独自開発の動き、さらには国家プロジェクトによる技術開発推進などにみられるように、急速に実用化への期待が寄せられるとともに、開発への意欲が高まり、近々、MW級パイロットプラントの建設段階に至っている¹⁾。

リン酸形燃料電池発電システムの基本構成は図-2に示すとおりで、燃料電池本体と、これに供給する水素主成分のガスを天然ガス、メタンールなどの化石燃料から作る燃料改質装置と燃料電池本体で発電した直流電力を商用電力に変換する直交変換装置および全体を制御する監視制御装置より構成される。燃料改質装置は脱硫器、改質器(リホーム)、一酸化炭素変成器(シフトコンバータ)よりなる。

脱硫器は改質器の触媒を保護するために原料ガス中の硫黄化合物を除去する。脱硫器を出た原料ガスは改質器の触媒上で水蒸気と反応し、水素と炭酸ガスと一酸化炭素になる。

生成ガス中の一酸化炭素は燃料電池本体の白金触媒

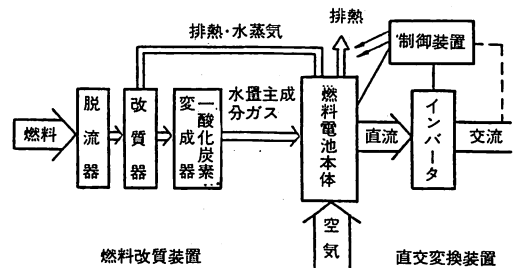


図-2 燃料電池発電プラントの構成

* 新エネルギー総合開発機構 燃料・貯蔵技術開発室 総括主任研究員

〒170 東京都豊島区東池袋3-1-1 サンシャイン60, 29F

を被毒させ活性を低下させるので、その濃度を許容範囲に下げするために、一酸化炭素変成器で水蒸気で反応させ、80%弱の水素と20%程度の炭酸ガスと許容濃度以下（例えば1%程度）の一酸化炭素を含むガスにする。

このようにして作られた水素主成分の改質ガスは、燃料電池本体で全部消費すると電池特性が悪くなるので、発電システム全体の効率を高めるために、例えば20~30%程度は消費させないまま排出し、この残ガスを改質器のバーナー用燃料として使用する。

また、燃料電池本体から除去される熱量は発電量とはほぼ等しいくらい大きいので、この熱を有効に利用することも必要で、残ガスと混合して改質器の熱源とするとか、熱供給することも考えられている。更に、改質ガス発生量は電力負荷に対応することが望ましいので、急速応答の可能な改質器の開発が重要である。

ここでは、開発要素の大きい燃料電池本体と改質器を中心に開発の現状について述べる。

2. 燃料電池本体

リン酸形燃料電池は多孔質のシート状マトリクスに含浸されたリン酸溶液を電解質とし、これを白金などを触媒としたガス拡散電極を挟んだ構造で、開発当初は常圧120℃程度で作動していたが、現在では3.5 kg/cm²、190℃程度の作動条件（低温低圧動作形）となり、次段階はエネルギー変換効率向上を計るため205℃以上、7~8 kg/cm²程度の高圧高圧動作化を指向するような開発が進められ始めている。

例えば、米国UT社の4.5MWパイロットプラント開発段階では前者であったが、その後、高圧、高温化を指向し、次期商用化計画では後者を採用する予定となっている²⁾。我が国でも、比較的小容量の分散形発電を指向した低温低圧形及び比較的大容量の発電所代替形を指向した高温高圧計の2方式の開発を進めている。

リン酸形燃料電池の元単位であるセルは、濃厚リン酸溶液を含有するシリコンカーバイトをフッ化炭素材の混練物の薄膜などのマトリクスを中間にして、多孔性炭素材を基本とし、その上に白金系の触媒が付与され、防水処理を施した多孔性の電極を水素電極、空気電極として相対向して組み合わせたものである。

この単電池に反応ガスを供給する溝が切り込まれた炭素材のインターコネクタであるバイポーラプレートを介して電池の積層化が計られている。このバイポーラプレートの両面は、方向が90度異なる向きの溝が切

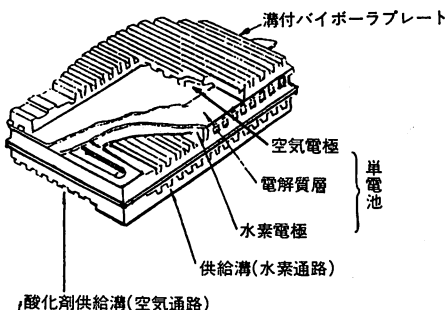


図-3 リン酸形燃料電池単電池の構成例

り込まれており、燃料ガスの供給と酸化剤ガスの供給路とが互いに独立して確保されている。図-3に溝付バイポーラ方式のセル構成を示す。

電極基板は、ガス拡散性が良く、機械的強度が大、電極抵抗が小で、かつ耐高温リン酸性的であることが要求されることから、炭素繊維を用い、比較的長い繊維に一部短い繊維を混ぜて、一様に分布させるような基板が使われる。

電気化学反応を促進させるために、電極触媒を用いる。耐リン酸性、触媒活性、電気伝導度などから、触媒担持体にファーンズブラック系のカーボン粉末を、触媒には白金系金属触媒を用いているが、触媒又は担持体の腐食は電池性能に大きく影響するので、耐腐食性のあるもの開発する必要がある。特に高温作動によって腐食が一段と進むと云われるので、この点に関する検討が重要となっている。

電解質であるリン酸を保持するマトリクスとして、シリコンカーバイト(sic)をテフロンで結着したものをを用いる。sicとしては、当初5μmの粒径のものを用いたが、バブル圧（水素、酸素ガスの差圧）を高くするために1μm粒径のsicとして厚さを100~130μmにすることにより、満足すべき特性が得られている。マトリクス内にどの程度のリン酸量を含浸させておく必要があるかは種々検討の結果、40wt%以上と云うことが判っている。但し、これは後述する電極内でのリン酸保持構造などによっても変わってくる。

溝付バイポーラプレート類は耐熱リン酸性、リン酸保持等に問題があり、作動温度を高めるのに支障となるのではないかと懸念がなされ、これに対して、電極基板にガス通路の溝を設けた、リブ付電極が開発されている。この単電池の場合、積層化にはガスの混合防止と通路確保のために薄い黒鉛板をセパレータに使用えばよいので、高温作動でも溝付バイポーラプレート

(セパレータ)使用スタッフのような問題は生じないといわれている。さらに、電解液を貯えるスペースが電極の側にあるので、長期に亘る発電でも電解液の減耗の心配がなく、電力事業用燃料電池に適しているとみる向もある。但し、最近では、両側に溝の付いたバイポーラプレートにリン酸保持機能をもたせるような技術改良がなされている。この方式はERC/WH、三菱、三洋が指向している。

図-4にリブ付電極による単電池構成例を示している。この方式はUTC、日立、東芝、富士などが指向している。

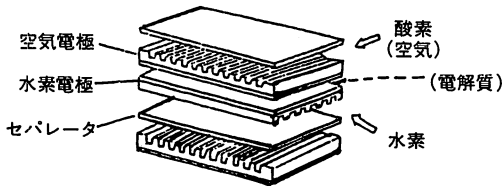


図-4 リブ付電極による単電池構成例

リブ付電極を採用した場合、基材のガス透過性が問題となる。リン酸を保持するウェブ部はガス透過性が悪いため、リブ部でガス透過を負担する必要がある。セル全体としてガス透過度が小さい場合、高電流密度領域(200~300mA/cm²)では、電極基材中の酸素の拡散律速に起因するセル電圧の急激な低下が見られるが、ガス透過度を大きくすることにより改善できるので、電極基材の最適化を計る必要があると考えられる。

単セルの出力に限界があるので、大容量化には積層をする。単セル間はセパレータによって分離されるが、セパレータの目的は、セル積層によるガス混合防止、ガス通路確保、セル間の電気的接続である。その材料は、電気抵抗、耐リン酸性、強度、コストの面から、薄いグラファイト質カーボン板や、非結晶質のグラッシーカーボンなどが用いられる²⁾。

電極触媒は酸素極、水素極とも白金を主体としているため、使用量は現状で定格出力1kW当り3~10gであり、将来は3g程度になると予想されている。

2元素触媒の研究も盛んに進められ、白金使用量の低減を計ろうとしている。

将来、電池セルのコストを下げる為、或いは資源の有効利用の観点から経済的な白金回収プロセスが必要であり、これは現状の技術でも9割以上の回収能力があると云われている。

単電池の実用電圧は0.7V前後、電極面積1cm²あたり

の出力密度は100~200mW程度であり、その厚さはリブ付電極の場合、約2mmの電極2枚、0.5mmのリン酸マトリクス、0.8~1mmのセパレータ等で約6mm程度となる²⁾。

所定の出力とするために、単電池をバイポーラプレート(又はフラットプレート)を介して、電気的に直列に接続して、いわゆる“電池スタック”を構成する。更にこのスタックを所要数の直列、並列に接続しジュールとしている。

燃料電池は発電に際し、電池の分極によって発熱する。適度の温度条件を維持するため、発熱を除去することを目的に4~5単電池群毎に冷却媒体が通過する冷却機構付セパレータが使用されている。この厚さは0.8~1cm程度である。将来は、8~10単電池を1群として冷却する構造を目指して開発が進められている。

さらに、水素ガスと酸素との反応生成水を除去することが必要である。生成水は作動温度が100℃以上であるので多孔質電極を通してガス側に蒸発し、排ガスとともに電池外に持ち出され、冷却して回収される。

図-5は純水冷却の場合の電池スタック構造を示したもので、積層電池(500セル積層で約400cm)を圧力容器に納め、容器と電池本体との間に加圧窒素を封入して、効率向上を計るためガスの作動圧力を高めうる様な構造としている。

純水の代わりに、反応に必要な空気量より過剰の空気をセルスタック内に流して熱を除去して冷却するのが空気冷却方式である。スタック内には反応空気が流れるプロセスチャンネルと冷却空気を流れるクーリングチャンネルがある。この方式はDIGA(Distributed Gas)システムと呼ばれており、図-6にセル構造を示すERC/WH、三洋がこの方式を指向している。空気はスタックの燃料チャンネルと直交する一面にブローで供給されプロセス、冷却空気に分れてスタック内を流れ、スタックを通過した後、反応に消費された酸素に相当する新鮮空気を取り入れながら循環する。この方式はシステムは簡素化されるが、排熱の利用がしにくいと云われている。

3. 燃料改質装置

燃料改質プロセスは図-7に示すように、脱硫工程、水蒸気改質工程、高温CO変成工程、低温CO変成工程から成立っている。改質プロセスは産業用化学プラントに使われており、基本的技術は確立されている³⁾。

しかしながら、前述の如く、応答速度の速く、シス

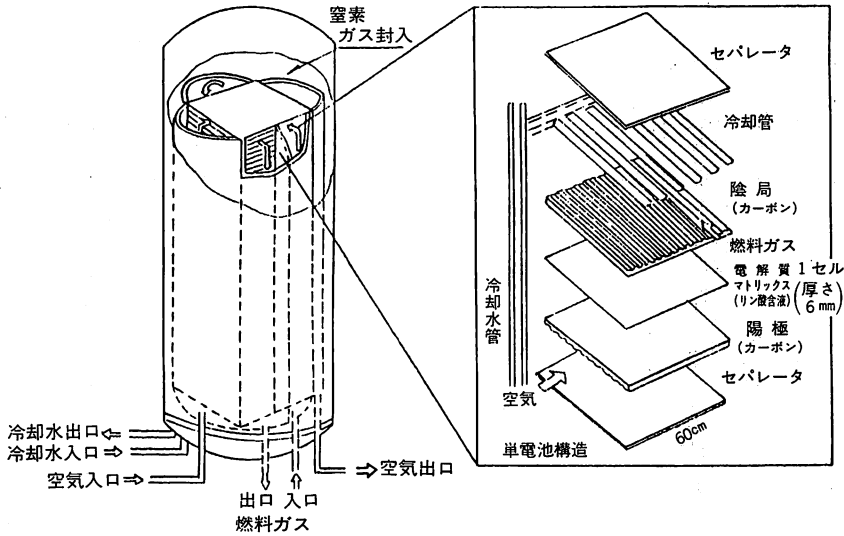
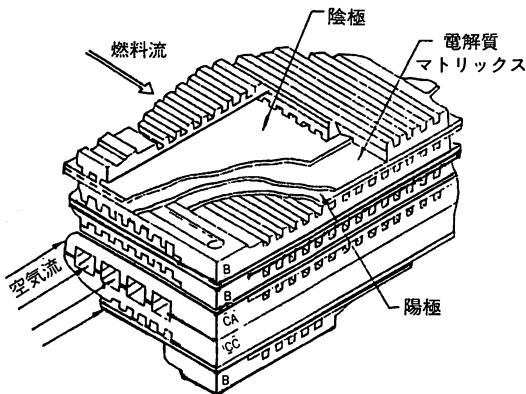


図-5 電池スタックの構造



B-バイポーラプレート(プロセス空気及び燃料チャンネル付)
CA-陽極DIGAS冷却プレート
CC-陰極DIGAS "

図-6 DIGASセル構造

テムの簡素なコンパクト改質装置であることが要求されることから、燃焼方式、制御性、加圧燃焼、環境条件など開発課題は山積しており、実用化にあたっての開発努力が要求されている。

(1) 燃料電池用改質装置の特徴

燃料電池用改質装置は化学工業用従来形改質装置のように大容量である必要はないが、高効率、コンパクト性、運転性等の点で化学工業用とは異った要求条件

表 1 従来型と燃料電池用改算装置の比較

項目	既存技術による従来型	燃料電池用
1. 規模(発生水素) (発電換算)	100000 N ³ /H 120 MW	8300 N ³ /H 10 MW
2. 効率	76%	90%
3. コンパクト指標	11	>200
4. 運転性 負荷域 負荷変動速度 スタート時間	63~100% < 8%/H 39時間	<25~100% 制限なし 4時間以内
5. 出口生成ガス温度 出口燃焼ガス温度	820℃ 925℃	550℃ 560℃

がある。改質性能をまとめると表1の様になる。燃料電池発電プラントは分散配置電源として都市内に設置される例が予想されるので、環境条件は厳しくなる。例えば、低NO_x燃焼、低騒音などが要求される。

(3) 燃焼方式

燃料改質器はシステムの構成上、加圧状態で燃焼することが要求される。又、燃料の有効利用上電池から排出された酸欠状態の空気、未利用の水素ガスを燃やすことになる。従って改質器のバーナー-燃料の組成や燃焼用空気中の酸素濃度が負荷変動に応じて変動する条件下で安定に燃焼し、かつNO_x排出量も少ないことが求められる。排空空気燃焼の場合、バーナーによる炎

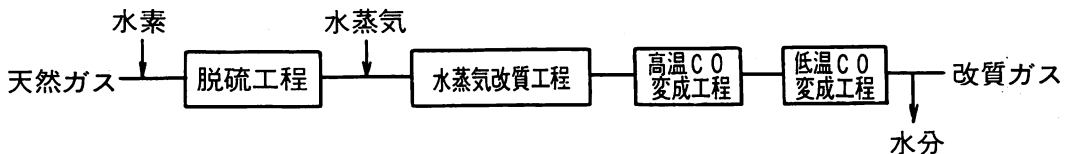


図-7 水蒸気改質プロセススキーム

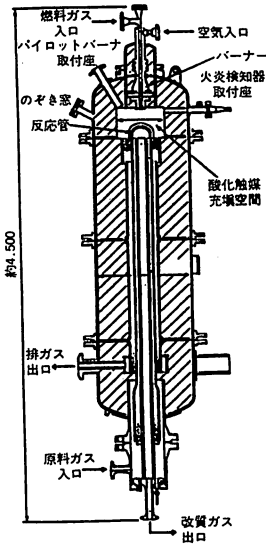


図-8 バーナー燃焼方式改質器の概念図

燃焼方式と酸化触媒にずる燃焼方式の2方式がある。図-8に示すように、バーナー燃焼方式は従来から実施されているものである。触媒燃焼方式は燃料と空気の予混合ガスを触媒層に送し、触媒反応促進により無炎で燃焼させる方法であり、その概念図を図-9に示す。触媒には金属酸化物を用いる。

特に触媒燃焼方式は低NO_x性にすぐれるが、現状では触媒の活性寿命の点で検討すべき問題が残っている。

改質性能に関し、各種実験装置により、加圧燃焼バーの安定燃焼が低酸素濃度、低カロリーガスであっても行えることが判明している。

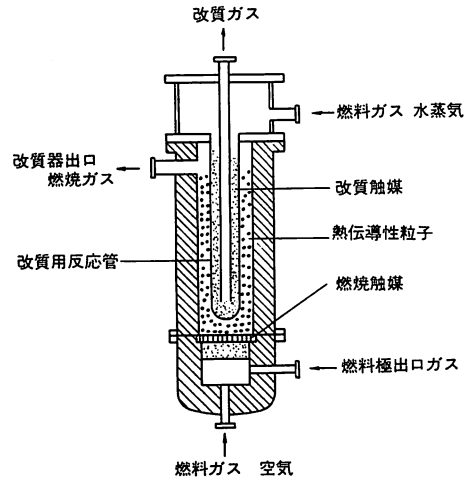


図-9 触媒燃焼方式改質器の概念図

燃料改質器の反応温度、圧力及び水蒸気比などをパラメータとした平衡状態におけるガス組成を図-10に示す。これから燃料電池に適した天然ガスを改質する場合、改質器燃焼温度は800~850℃、水蒸気比は3、ガス圧力3~7 atmが良いことが明らかになっている。

従って当面は、バーナーによる排空気燃焼方式が用いられるであろう。この方式での発電プラントの発電効率は、従来のフレッシュエアー燃焼方式よりも約1.5%改善されることが判った。

(3) 制御方式

改質系の制御として、電池運転圧力を一定に保つための負荷変動時に於ける規定圧力制御、電池側の出力制御により生じる改質器の燃焼部へ供給される電池排

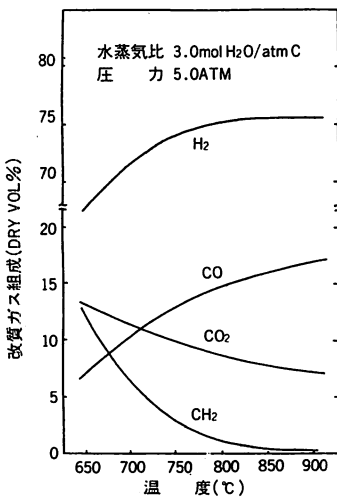


図-10-1 反応温度による改質ガス組成

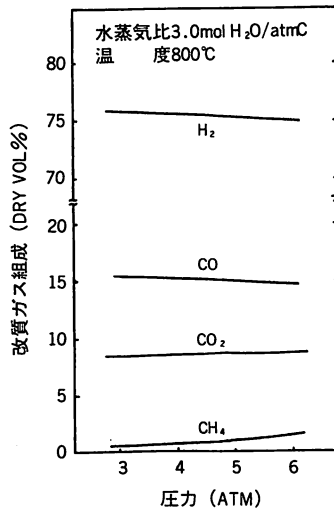
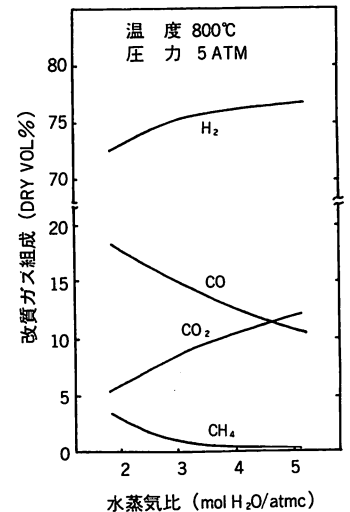


図-10-2 圧力及び水蒸気比と改質ガス組成



燃料の流量及び組成の変化に対する改質触媒層の温度制御などが必要であり、実用化に向けての技術確立が行われている。

4. むすび

リン酸形燃料電池システムのキコンポーネントについて、開発の現状について述べた。要素開発については、実用化の見通しが立った段階と云える。

今後の課題は、商用化に向けての開発即ち各要素の長寿命化、信頼性向上の為の技術開発、コスト低下、製造技術の簡略化等を進めることが必要であり、更に

発電システムとして総合したパイロットプラント、デモプラント等によるシステム運転研究に基づいた信頼性向上、コスト低下対策などを鋭意進めることが早期実用化への道である。

参 考 文 献

- 1) 伊藤登; 吹米における燃料電池開発状況, 電気協会雑誌 No. 734, 1984, 16~23
- 2) 伊藤登; 燃料電池システムの開発動向, エンジニアリング振興協会 講演予稿集C-1 (昭和58年)
- 3) 増永信彦, 他; 燃料改質装置, 燃料電池発電技術シンポジウム予稿集(工技院, 新エネ機構, 昭59年7月)

「エネルギー・資源」通巻第31号 目次 (刊行60年5月5日)

〔論 説〕

中国のエネルギー事情……………(株)日本エネルギー経済研究所研究理事 鈴木 岑二

〔展 望〕

FBRの現状と展望……………東京大学工学部原子力工学科教授 近藤 駿介
日本のエネルギー政策: 1971~1983……………公共政策としての評価……………京都大学経済研究所教授 森口 親司

〔特 集〕

気体の膜分離技術

- (1) 気体分離用高分子膜の素材設計と特色……………明治大学工学部工業化学科教授 仲川 勤
- (2) 膜分離による水素の分離・回収——プリズムセパレーターシステム——
……………日本モンサント(株) 坂田 勝
- (3) 酸素富化膜の産業分野への応用……………日本酸素(株)技術開発センター 今福 実
- (4) 新規高分子複合膜による酸素の濃縮……………九州大学工学部応用化学科助教授 梶山 千里
- (5) 促進輸送膜による気体分離……………長崎大学工学部工業化学科教授 鹿川 修一
助手 川上 満泰
- (6) 固体電解質膜による気体分離……………鳥取大学工学部資源循環化学科教授 岩原 弘育
- (7) 気体分離膜の医用への展開——人工心臓——……………京都大学医用高分子センター教授 筏 義人
- (8) ポリミド樹脂膜による気体分離……………宇部興産(株)高分子研究所 中村明日丸

〔シリーズ特集〕 明日を支える資源 (5)

鉄鉱石資源の現状と将来……………(株)神戸製鋼所原料本部資源調査室室長 杉野 忠正

〔報 文〕

氷山の漂流を利用した海水中のウラン回収法について……………京都大学工学部資源工学科講師 西山 孝
高速フライホイールによる瞬時エネルギー補償システム
……………三菱電機(株)中央研究所エネルギー研究部主事 宮崎 政行
ほか

〔書 評〕

……………(株)東芝新発電事業推進部技術部長 坂本 幸治

〔グループ紹介〕

ダイセル化学工業(株), 宇部興産(株)

〔会員の声〕

斉藤 雄志

〔技術・行政情報〕〔会 報〕