

特集

燃料電池

熔融炭酸塩型燃料電池とその開発状況

Present Status of R & D of Molten Carbonate Fuel Cell

児玉 皓 雄*

Teruo Kodama

1. はじめに

燃料電池による発電技術は、水力・火力・原子力といった従来技術とは異なり、全く新しいタイプの発電システムである。現在、最も精力的に開発されているのは、リン酸型燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) による発電システムで、これを第1世代と呼んでいる。熔融炭酸塩型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) は、燃料電池が持つ一般的な特徴に加えて後述するようないくつかの魅力的な特徴を有している。しかしながら熔融炭酸塩は、ガラスのアルカリ熔融の融剤として用いられるように、非常に腐食性が強いことはよく知られている。また、これを電解質とするには融点(400°C~900°C)以上で用いる必要があり、電池としてはかなりの高温作動型のものになる。このため材料選択の幅が非常に狭くなり、システムの第1世代とは異なった、より困難な対応が要求されることになる。従って、実用化時期も第1世代に比べ5年以上遅れることになり、MCFCが第2世代の燃料電池と称されるのはこれらの理由からである。

MCFC開発の歴史は古く1920年代後半にBaur等によりその原型らしきものが報告されている。基礎技術の蓄積はBroersを中心に1950年代後半から1960年代にかけて精力的に行われている。その後、一時期、世界的に燃料電池に関する研究が下火になったが、最近の材料技術の目覚ましい進歩と相まって、米国において1975年以後急速に系統的な研究開発が行われるようになり、現在に至っている。

我が国においても、昭和56年度から通産省・工業技術院のムーンライト計画において、「燃料電池発電技術の研究開発」の一環としてとりあげられ、次代を担う大型省エネルギー技術及び石油代替技術として現在

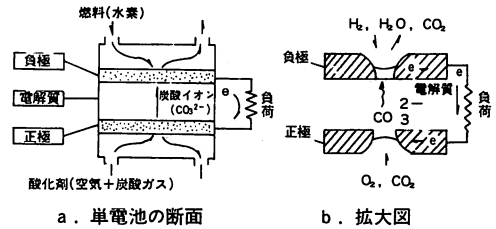


図-1 熔融炭酸塩型燃料電池の原理

積極的に推進されている。

ここでは、MCFCの原理と構造、セル構成材料と構成技術、発電システムの特徴と構成について概説し、その研究開発の現状について述べる。

2. 原理と構造

2.1 原理

$\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ 等の炭酸塩は、室温では白色の粉末であるが、高温になると熔融して無色・透明のかなり粘度の低い液体になる。

熔融炭酸塩の導電率は650°Cで約1 s/cmであり、通常の液体電解質のそれと匹敵する。

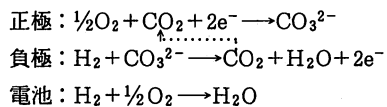
MCFCの原理を単電池の形で模式的に示したのが図-1である。図-1-aが、燃料電池を構成する単電池の断面略図であり、図-1-bがその中央部拡大図である。

PAFCと異なり、正極には空気と炭酸ガスの混合ガスを供給するのが特徴である。

電解質としては、一般に炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合アルカリ炭酸塩が用いられている。

PAFCと同様、反応ガス(気体)-電解質(液体)-正、負極(固体)の三相が接する場所で電気化学反応が進行する。

これらの反応の式を以下に示す。



実際には、燃料ガス中に一酸化炭素、未反応の炭化

* 工技院大阪工業技術試験所第1部燃料電池研究室主任研究官 〒563 池田市緑ヶ丘1-8-31

水素系ガス、炭酸ガスなどが含まれるので、式はより複雑になる。しかし、いずれにしても主反応は、正極で炭酸ガスを消費して炭酸イオンを生成し、負極で炭酸イオンを消費して炭酸ガスを生成するものであり、炭酸ガスと炭酸イオンが重要な役割をしている。このため、PAFCとは異なり、正極から負極への炭酸ガスの循環システムが必要となる。

2.2 構造

現在用いられているMCFCの一般的な構造を図-2

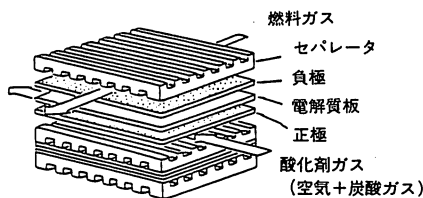


図-2 熔融炭酸塩型燃料電池の構造 (直交流方式)

に示す。電解質板を挟んで正極と負極を配置した単電池を、セパレータを介して積み重ねた構造である。

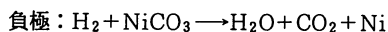
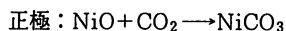
セパレータは電子伝導性の材料で作られ、一方の面に燃料ガスの通路となる溝を、他方の面には酸化剤の通路となる溝を設けている。

各単電池の正極は、セパレータによって隣接する単電池の負極と電氣的に接続して、これによって積層した全ての単電池が、電氣的に直列に接続する。以下、構成要素別にその材料を記す。

(1) 正 極

ニッケル粉末を水素ガス中、高温で焼結し、気孔率60%程度の多孔性シートを作る。これにリチウムをドーピングして、表面に導電性を有する酸化物を形成する。性能を高めるために、コバルトや銀等の第2元素を添加することも試みられている。

最近、高圧で長時間動作させると、この酸化ニッケル系正極が溶出するという問題が明らかになった。次のような反応により負極側にNiが析出して長期間のうちに両極が短絡する事態が生じる可能性が指摘されている。



現在、この酸化ニッケル溶出を防止する方法(電解酸化リチウム処理)の検討及び酸化ニッケルに代る材料、例えば銅等を用いた新しい正極の探査が始められている。有望な代替材料としてLi₂MnO₃やLiFeO₂等のリチウム酸化物が検討されている。

(2) 負 極

ニッケル・クロムあるいはニッケル・コバルトのようなニッケル合金の多孔質体が用いられている。これらは、正極と同様、粉末を加圧成形したり、金網等の担体に担持させてから、水素雰囲気中で加熱焼結することによって作られる。正極と異なり、酸化処理する必要はない。

電極の長寿命化(40,000hrの耐久性)のためには、耐シタリング及び耐クリープ特性の向上は不可欠である。現在、その対策としてセラミック添加による特性向上を図っている。また、より高性能な新規材料の開発努力も引き続き行う必要がある。

(3) 電解質板

電解質としては、前節で述べた熔融アルカリ炭酸塩が用いられる。一般に炭酸リチウムと炭酸カリウムの割合がモル比で62:38のものが用いられる。

これらの電解質は、そのままでは作動温度において正極や負極に浸み込んだり、外部へ流出したりして消失する。そこで、作動温度において電解質板としての形を保持させるために、種々の工夫がこらされる。

その方法は、ペースト式とマトリックス式に大別できる。ペースト式は、アルミナやリチウム化したアルミナの微粉末を、アルカリ炭酸塩と混合し、作動温度でペースト状になるようにするもので、添加する粉末量は40~60%(vol)程度である。

マトリックス式はアルミナやマグネシヤの多孔質板を作り、この中にアルカリ炭酸塩を含浸して使用するもので、多孔質板の気孔率は50~65%程度である。

この他、アルミナ粉末にアルミナ繊維を加えたペースト式、セラミックス繊維でマット状のシートを作り、空隙をアルミナ粉末である程度埋めてから炭酸塩を含浸するペースト式を加味したマトリックス式、アルミナ粉末をバインダーと共にスプレーで、あるいはドクターブレードで基板に塗布してからバインダーをとばし、炭酸塩を含浸する方式、さらには紙抄き技法を応用した抄紙法など、種々の方法がとられている。

今後の課題としては、熔融炭酸塩の保持能力の向上とヒート・サイクル(常温↔650℃)に耐える製造技術、新規保持材料の開発が必要である。また、電解質板の大面積化技術(将来は1m角)の開発も必要である。

(4) セパレータ

セパレータには、高い電子導電性、ガス不透過性、耐食性及び低価格が要求されている。現在のところ、もっぱらステンレス鋼及びそのニッケルクラッド板が

用いられているが、作動温度における酸化の問題は解決されていない。高級なステンレス鋼を使うことは、コスト上、不可能であり、セパレータの表面処理法の検討や新材料の探索が待たれている。

(5) その他の構成材料

圧力容器やその他のガスマニホールド等には、やはり高価なステンレス鋼が用いられており、セパレータと同様、他の安価な材料、例えば銅系材料等を用いる必要がある。

ガス・シール技術もこの種の高温電池では重要になるが、数百度で弾性のあるシール材の開発が望まれている。表1にセル構成材料の例を示す。

表1 セル構成材料の例

コンポーネント	材 質	厚さ (cm)	多孔度	平均細孔径 (μm)	表面積 (m ² /g)
アノード	Ni-10wt%Cr	0.08	0.70±0.05	5±1	>0.1
カソード	NiO(1~2atom%Li)	0.04	0.65±0.05 (酸化前)	7±1	0.12~0.15
セパレータ	316SS Ni	0.1	—	—	—
電解質板	wt% mol% rLi ₂ A10 ₂ 40 Li ₂ CO ₃ 28 62 K ₂ CO ₃ 32 38	0.05 ~0.18	—	0.5	20

3. セル構成技術

600~700℃の作動温度のため、上記のセル構成要素の積層化(スタック化)に当たっては、特に熱的な観点(熱分布、熱応力等)からの構成技術やPAFCとは異なった熱利用技術の開発が重要となる。ここでは、セル構成に関連しており、現在進められている各種方式について述べる。

3.1 ガス供給方式

正負両極へのガス供給の方式としては、図-2に示したように両電極でのガス流方向が直交する直交流方式と、図-3に示すような平行流方式とがある。熱分布の均一化が図れるのは後者だとされているが、両方式とも一長一短があり、現在それぞれについて技術開発が進められている。

3.2 マニホールド方式

スタックにガスを供給する場合、問題になるのが、マニホールドの設定方法である。現在、採用されている方式はリン酸タイプのもと同じく、外部から一括して各セルに供給する外部マニホールド方式(図-4)と電解質のウェットシールを利用した内部マニホールド方式(図-5)及び両者の方式を混用したハイブリッド方

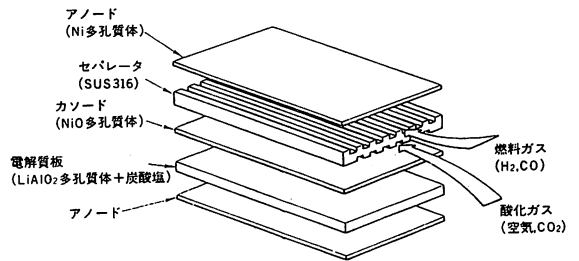


図-3 平行流方式燃料電池

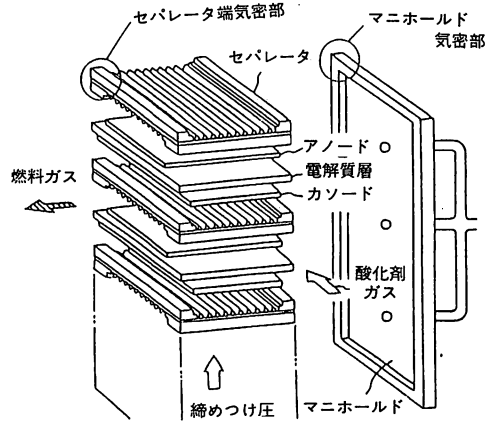


図-4 外部マニホールド方式

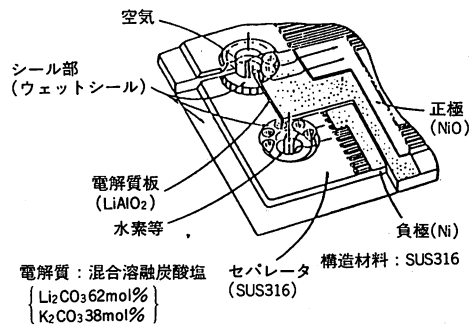


図-5 内部マニホールド方式

式である。これらの技術も一長一短があり、特にガスシール技術、その材料の開発が必要である。

3.3 リフォーミング方式

リン酸タイプと同様、燃料ガス(水素、一酸化炭素)を供給するための燃料処理装置(リフォーマあるいは石炭ガス化装置)は電池本体の外側に置かれる(外部リフォーミング)。LNGやメタノールを燃料とする熔融炭酸塩タイプの場合は、電池の作動温度も利用して、電池内で燃料をリフォームして効率改善を図る方式(内部リフォーミング方式)がある。内部リフォーミング技術は図-6に示すようにセル構成技術と密接に関係があり、現在、その構造や改質触媒について開発が進められて

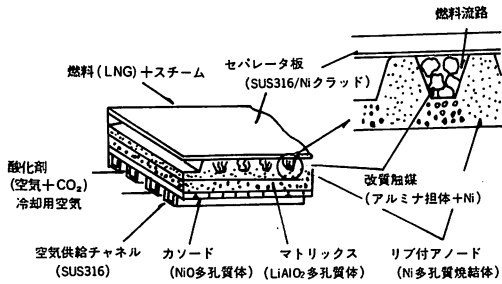


図-6 内部リフォーミングセルの構造

いる。

4. 発電システムの特徴と構成

4.1 特徴

MCFCによる発電は燃料電池の持つ一般的な特徴の他に次のような特徴を有している。

①発電効率が高い：高温で運転すると、単電池の発電電圧を高くとることができるため、その発電効率が第1世代の40-45%に比して少なくとも45%以上と格段に高くなる。

②白金などの貴金属触媒が不要：電池の作動温度が約650℃で高く電極反応が容易となる。従って、製造コストもかなり低減できる。

③利用可能な燃料の種類が多い：これも高温作動のため、COをそのまま燃焼させることができ、このため石炭ガス化プラントと組み合わせることが可能となる。また、シフトコンバータも不要となる。

④排熱の質が高い：高温で質の高い排熱は冷暖房はもちろん、蒸気タービンと組み合わせて（ボトムリングサイクル）さらに効率向上を図ることができる。

4.2 システム構成

この形の燃料電池を実際に使用するに当たっては、発電装置としてのシステムにまとめ上げなければならない。

システムの基本構成を図-7に示す。化学反応のエネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池の他に、天然ガス等の化石燃料を水素リッチのガスに変え

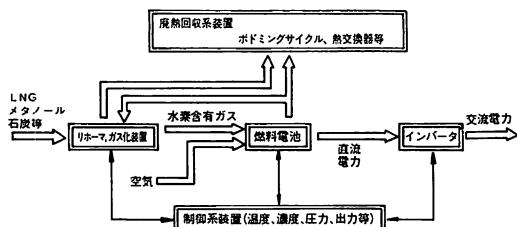


図-7 MCFC発電システムの基本構成

るリフォーマ、あるいは、石炭を水素及び一酸化炭素に変える石炭ガス化装置、燃料電池で発生する直流の電力を、一般電力系統に接続するために交流に変換するインバータ及び総合熱効率を上げるための廃熱回収装置、さらに、これらを有機的に結合させて効率良く安全に全体を動作させるための各種制御系装置からなる。

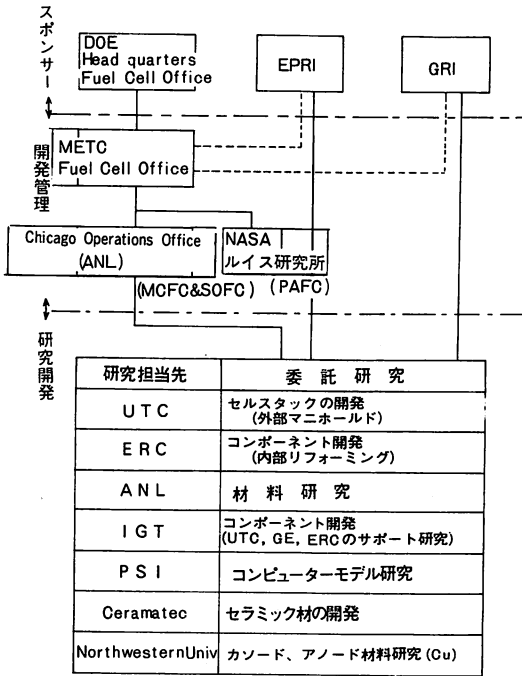
この他、前節で述べたように、さらに効率を向上させるために内部リフォーミング方式(図-6)が提案されている。これは、燃料電池内の燃料ガス室内や、負極で燃料をリフォーミングする反応と本来の電池反応の双方を同時に進行させようとする方式であり、60%の高い効率が期待されている。

5. 海外における開発状況

前に述べたように、燃料電池の実用化に向けての開発は米国においてなされてきた。MCFCの場合も、電池材料の選択、スタック構造の提案、システム構成及び解析、テクノロジー・アセスメント等の基本的事項が米国において先導的かつ精力的に検討されてきた。一般に、研究開発を円滑に進めるためには、これらの事項について深く検討し、先行きの見極めをつけて後、その開発を本格化するのとは当然であるが、この段階にこそ最も独創性が必要とされ、またTry and Errorを含む地道な努力が要求される。

表2に米国におけるMCFCの研究開発体制を示す。開発資金は政府機関のDOE(Department of Energy)、電力事業関連機関のEPRI(Electric Power Research Institute)、ガス事業関連機関のGRI(Gas Research Institute)が主に出資している。開発管理はDOEの出先機関のMETC(Morgantown Electric Technology Center)の燃料電池部門とアルゴンヌ国立研究所(ANL, Argonne National Laboratory)で行われている。ちなみに第3世代の固体電解質型もMETC-ANLで進行管理されており、PAFCはMETC-NASアルイス研究所でなされている。MCFCの開発主体はUT社(United Technology社)であり、最も多くの開発費を注ぎ込みリーダー的役割を果たしている。ER社(Energy Research社)は研究開発会社であり、内部リフォーミング方式を最初に提案し、その開発を積極的に進めている。ANLは唯一の国立研究機関として、技術的に進行状況を把握して、開発管理の技術的アドバイザー的役割を担うと共にハード面では新素材の開発を行っている。その他、IGT(Institute of Gas

表2 米国における研究開発体制

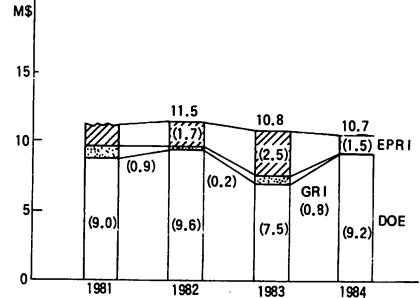


Technology), PSI(Physical Science Industry); Ceramatec社においてコンポーネント開発やシステム技術開発の面で開発に参画している。最近では, Northwestern大学も基礎研究の分野で研究を行っている。なおFY1984までは, GE社(General Electric社)が開発に参画していたが, 同社の方針により, この研究開発を停止している。

研究開発の規模はその年間の開発予算ではば推定できる。図-8に過去4年間の開発予算の推移を示す。FY 1985もほぼ \$10Mが予定されており, MCFCの開発が年間 \$10Mのペースで着実に進められて来ていることがわかる。

MCFCの開発状況を技術的に見るために, 過去組上げたスタックの性能を概観するのが最もわかりやすい。

図-9に1979年から UT社で作製されたスタック性能の推移を示す。当初は各セル電圧のバラツキも大きく, 平均電圧も低く技術的に改善の余地が十分にあることがわかる。1980年から電解質板の製造法をホットプレス法(タイルと呼ばれる)からテープキャスト法に交換して電池材料にも吟味を加え, スタック性能の向上を図っている。1981年には10セル・スタックで3000hを達成し, 1982年には多数製造した電池コンポーネントを全くランダムに選んで組上げた20セルスタックが, 以前の精選したスタックとほぼ同じ状態を示



1 M\$ = 2.5 億円 (250円/\$)

- 1960~1982の間に約\$55Mの開発投資が行われた。
- 1984年 DOE 予算 9.2M\$のうちUTCへ4.0M\$

図-8 開発予算の推移

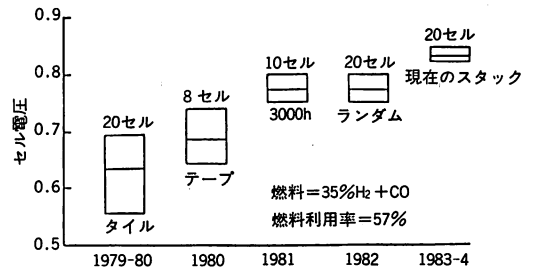


図-9 MCFCスタック性能の推移

すこと, その後着実にセル性能及びスタック構成技術を向上させ現在に至っていることがわかる。

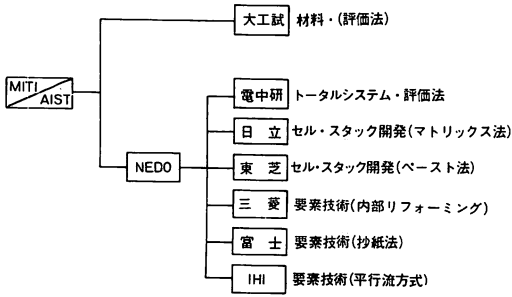
以上米国における研究開発状況について概述したが米国以外では, オランダにおいて1985年1月からMCFCの開発プロジェクト(5ヶ年計画)を発足させている。その背景は, 自国産の豊富な天然ガスを有効利用するための技術の一つとしての位置づけを行い, MCFC開発が適当であるとしたためである。その他では, イタリアがやはり天然ガスの有効利用技術として興味を示している。

6. 我が国における開発状況

我が国のMCFC研究は, 1930年頃から主に大学において基礎的な研究が行われており, 1950-1960年代にかけて大学や民間において開発がかなり積極的に行われ, この時期にすでに10×10cm角程度のセルが試作されている。1960年代後半以後には, 世界的な燃料電池開発の沈静期になり, 我が国では1981年のムーンライト計画の発足までほとんどこの関連の研究活動は停止していた。

表3にムーンライト計画における研究開発体制を示す。MITI/AIST(通産省/工業技術院)が研究開発を統括し, 国立研究機関の大阪工業技術試験所(大工試)

表3 研究開発体制



が新規材料の研究を担当し、評価技術の研究において電力中央研究所(電中研)に協力している。NEDO(新エネルギー総合開発機構, New Energy Development Organization)はトータルシステム, セル・スタックの開発及び要素技術の開発の進行管理を行っている。電中研はシステム解析, 将来予測を含むトータル・システムの研究及び評価技術の研究を担当し, 日立, 東芝両社がそれぞれマトリックス法及びペースト法を特徴としたセル・スタックの開発を行い, 三菱, 富士, IHI(石川島播磨重工業)は, それぞれ表中の要素技術の開発を担当している。

ムーンライト計画以外では, 松下電産, 神戸製鋼, 住友電工等がセル要素技術やセル材料の分野で独自に研究を進めている。さらに大学においても京大, 東北大, 横浜国大等で電極反応などの基礎的な分野で最近積極的に研究が行われるようになってきた。

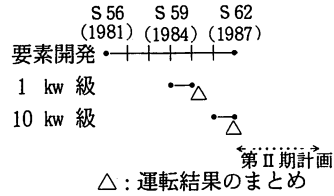
ムーンライト計画における開発計画と目標を図-10に示す。FY1984に1kw級のスタックを製作運転し, FY1986に10kw級にして評価することとしている。FY1987以後については10kwの評価結果に依存するが, おそらく石炭ガス化プラントとのコンバインドを含む研究開発計画(第二期計画)になるであろう。

我が国の開発状況は, 各社で, 10cm²単セルにて材料開発を行い, 同時にセル性能の向上を図っている。現在0.85V/セル(150mA/cm²)を達成している。さらに約200cm²単セルで, セル性能の向上, セル構造の技術, 運転条件の決定等の基本的条件の割り出しを行っており, 着々と成果を挙げつつある。またスタックの運転は電中研において評価技術の研究の一環として行われており, 現在まで電極面積で10cm²—900cm²セル積層数で単セル—5セルの電池について評価項目, 運転条件, 評価技術の把握等の研究を行っている。

7. おわりに

以上見てきたように, セル材料・構成技術ともに今

・開発スケジュール



・目標 (62年度)

- 出力: 10kw級
- 電圧・電流: 0.75V以上(150mA/cm²)
- 面積: 900cm²以上

図-10 開発スケジュール及び目標

後解決されるべき課題はまだ数多く残されている。現在, 61年度に予定される10kw級スタック開発を目標に開発が強力に進められている。現状では, 電極面積が30cm角の5セルスタックの段階である。しかし, 自前の技術開発が急速に展開されており, 電極面積200cm²の単セルでは, 現在まで6,500時間の連続放電時間を達成している。

熔融炭酸塩型燃料電池の開発は, 米国との技術格差が比較的小さい段階で, 即ち技術の見極めが完全につかない段階で, その研究開発が本格化した数少ない例の一つであろう。

今後ともオンラインの情報交換が困難になり, 自主技術開発を余儀なくされていく我が国にとって, この開発は一つの試金石と考えて良いであろう。

参考文献

- 1) 児玉皓雄他; 第1回米国における燃料電池開発状況調査報告書 (1983), 燃料電池技術研究会
- 2) 高橋武彦; 燃料電池 (1984), 共立出版