

溶融炭酸塩型燃料電池発電の技術開発動向

Current R&D for Molten Carbonate Fuel Cell Power Generation

堀 内 長 之* 寺 田 誠 二**

Nagayuki Horiuchi

Seiji Terada

1. はじめに

地球環境問題を解決する手段の一つとして、発電効率が極めて高く、環境安全性に優れている燃料電池発電システムの導入に対する期待が、最近ますます大きくなっている。一昨年6月総合エネルギー調査会総合部会及び電気事業審議会需給部会の中間報告による長期エネルギー需給見通しが発表され、これに基づき想定されている燃料電池の導入量は、2000年度までに225万kW（電気事業用105万kW，民生用90万kW，産業用30万kW），2010年度までには、1070万kW（電気事業用550万kW，民生280万kW，産業用240万kW）である。特に2010年代には、高温型燃料電池への期待が大きい。

通商産業省工業技術院では、ムーンライト計画の一環として高温型燃料電池である溶融炭酸塩型燃料電池（Molten Carbonate Fuel Cell；MCFCと略す）発電システムの研究開発を行っている。現在100kW級燃料電池本体の開発とプラント化へ向けてのMW級システム技術開発が並行して進められている。

既にプリプロトタイプ電池（25～50kW級電池）の発電に成功し、また、MW級周辺機器の製作も順調に進んでいる。

以下に、MCFCの発電原理と発電システム構成及びMCFC発電技術の開発状況等について紹介する。

2. MCFCの発電原理

MCFCは、天然ガス、メタノール、石炭ガス等の燃料と酸化剤としての空気を供給することにより、これらのもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換

するエネルギー変換器である。

その基本部分は、単電池あるいは単セルと呼ばれ、図-1に示すように、電子伝導体である2つの電極とイオン伝導体である電解質板ならびに反応ガス流路と電子の通路の役割を果たすセパレータから構成されている。

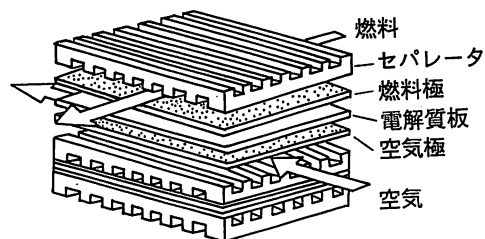
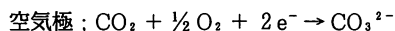
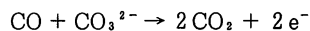
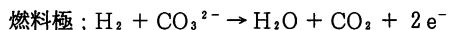


図-1 燃料電池の構造

燃料が供給される電極は、燃料極あるいは酸化反応を行うことからアノード、またその極性から負極と呼ばれ、もう一つの酸化剤が供給される電極は、酸化剤極あるいは酸化剤が空気であることから、空気極、また還元反応を行うことからカソード、極性から正極と呼ばれる。電解質板は、電解質とそれを保持するマトリックスからなる。電解質には、炭酸イオン伝導体である溶融炭酸塩を使用することから、このタイプの燃料電池は、溶融炭酸塩型燃料電池と呼ばれる。2つの電極上では、



で表される電極反応が起こる。

炭酸ガス（CO₂）は、空気極で消費され燃料極で同量生成するため、結局、全体としての反応は下記に示すように、水素（H₂）あるいは一酸化炭素（CO）と酸素（O₂）から水（H₂O）あるいは炭酸ガス（CO₂）が生成する反応となる。

* 溶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）技術部長

** " 技術部第1課長
〒170 東京都豊島区南大塚3-10-10（日本生命南大塚ビル6F）

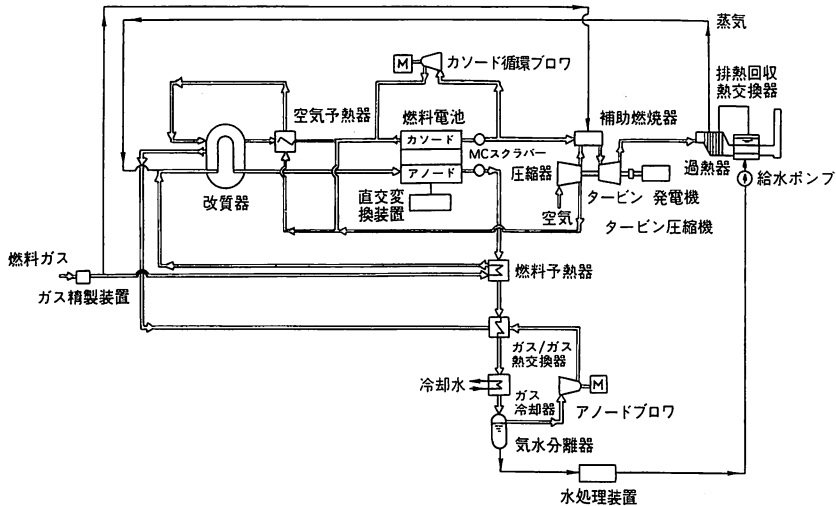
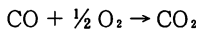
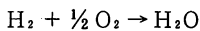


図-2 天然ガス外部改質型MCFC発電システムの一例



単電池の動作電圧は、0.8V程度であり、電源として使用するには、電圧が低いために直列接続（積層）して使用される。積層した単電池の集合体は、スタックと呼ばれる。

なお、この電池は600～650℃で運転される。

3. 発電システム構成

天然ガスを燃料とする外部改質型発電システムの一例を図-2に示す。

システムは、大きく分けて、燃料系、スタック周辺系及び、排熱回収系とそれらを系統制御するシステム制御系の4つの系で構成される。

燃料系は、燃料を燃料電池で必要とする水素に富んだガスに転換する系統で、改質器が中心となる。

スタック周辺系は、電池本体の空気冷却や電池の炭酸ガス供給等を行う系統で、電池本体や電池周辺のガス循環ライン等で構成される。

排熱回収系は、燃料電池からの高温高圧の排ガスエネルギーを回収する系統で、燃料電池用空気の昇圧や水蒸気再生などに利用するタービン圧縮機や排熱回収熱交換器から構成される。

また、外部改質型発電システムの他に、改質器を燃料電池本体の内部に設け、電池反応熱を直接利用する内部改質型発電システムもある。内部改質型では、システムが簡素になり、効率も向上する。

MCFC発電システムの発電効率を、基本的に電池

電圧に比例し¹⁾、プラントシステムにも依存する。種々のシステムについて試算した結果、50%以上の高効率を期待でき、従来の発電方式に比べ、発電効率の高い分だけ、CO₂の排出量を抑制できる利点を有している。

4. MCFC 発電技術の開発状況

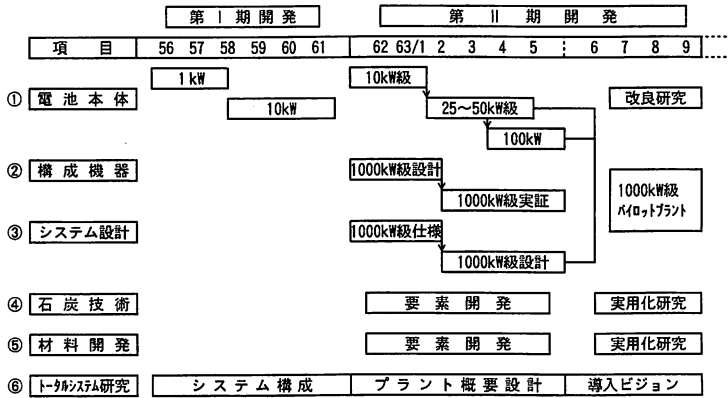
我が国における溶融炭酸塩型燃料電池の開発計画を表1に示す。ムーンライト計画のもとに、昭和56年度から開発が進められている。第I期計画として昭和61年度に10kWの発電を達成している。第II期計画は実用化を目指して、電池の長寿命化、動作圧力の高圧化、ガス利用率の向上、電池の大面積化などの技術を開発しながら、平成5年度までの7年間に100kWを開発し、さらに平成9年度までには1000kW級パイロットプラントを開発する計画である。開発体制を表2に示す。電池のみならずシステム全体の開発を目指しており、この計画を効率的に推進するため、溶融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合（MCFC研究組合）が昭和63年2月に設立され、スタックの運転研究、周辺機器およびシステム技術、石炭ガス化対応技術および材料技術開発を担当している。

4.1 材料開発

MCFCを実用化するためには、さらに高性能化および長寿命化が要求されており、この達成のために、電極・電解質板およびセパレータ等の要素技術開発が不可欠である。以下に材料技術の開発課題および開発状況について述べる。

(1) 燃料極

表1 ムーンライト計画におけるMCFC技術開発スケジュール



燃料極は、気孔率 50~70%の多孔質板で、厚さは 1 mm以下であり、運転中は電池全体が数kg/cm²の力で締めつけられているので圧縮クリープし、集電板との接触が悪くなったり、細孔性状が変化して電池特性が低下する問題がある。そこで Ni-Cr や Ni-Co 系の合金の他に Ni に LiAlO₂ を含浸したものや Ni-Al 系の合金が使われている²⁾。また、低コスト化を狙った Cu 合金系³⁾も検討されている。

(2) 空気極

空気極には Ni 多孔質板を用い、運転前に酸化させて電池内で NiO とする。この際、溶融した Li₂CO₃ によってリチエイト化され、導電性が高まり電極として作動するようになる。また、Ag をドーブさせて導電性を向上させているものもある⁴⁾。

しかしながら、NiO は炭酸塩に溶解し、燃料極近傍の電解質板中で Ni として析出し、運転時間とともに

成長していき、遂には、燃料極と空気極とが短絡する。

この対策として、NiO の代替材料の開発⁵⁾や電解質の組成を変えたり⁶⁾、第 3 成分を添加して⁷⁾、溶出を抑制しようとする方法が研究されている。

(3) 電解質板

現在、一般に使用されている電解質板は、LiAlO₂ 微粉末と Al₂O₃ 繊維からなる多孔質セラミックス板で、細孔内に炭酸塩が保持されている。

電解質板の最重要課題としては、電池運転中に電解質板から電解質が減少していく現象が見られ、これによりイオン抵抗が増加し、電池寿命が短くなることである。

電解質減少の原因としては、水和反応による炭酸塩の蒸発、セパレータ等のステンレス鋼表面での腐食反応、電解質板の強度を高めるために添加している Al₂O₃ 繊維と炭酸塩が反応する現象などが考えられる。

このような炭酸塩減少を防止するため、電解質板の塩保持性能を高めることや、耐食性に優れたセパレータ材料の開発等が行われている。

(4) セパレータ

セパレータ材料は主としてステンレス鋼が使われ、中でも炭酸塩に対する耐食性の観点から 310 系が主流となっている。

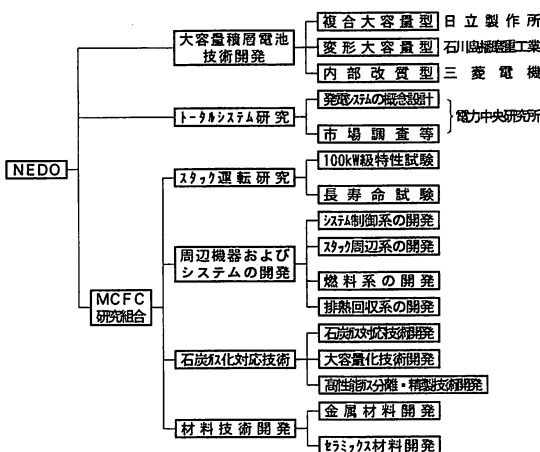
特に、セパレータと電解質が直接接触し、ガスシールをするウェットシール部での腐食が問題であり、対策として、アルミめっき処理⁸⁾などの開発が進められている。

4.2 電池本体

以下に、我が国における主要 3 社のスタック開発状況を記載する。

(1) 複合大容量型 MCFC

表2 MCFC発電システム研究開発体制



スタックの大容量化をはかるためには、セルの面積積化と高積層化を実現する必要がある。セルの面積積化をはかるためNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託を受けて、(株)日立製作所は複合大容量型MCFCの開発を進めている。複合大容量型のセル構造を図-3に示す。一平面上に単位セルを4個配置して大面積セルを構成するものである。この構造は①差圧が小さい、②ガス供給の均一化がはかれる、③温度分布の均一化がはかれる、④ハンドリング性が優れているなどの特徴を有している。

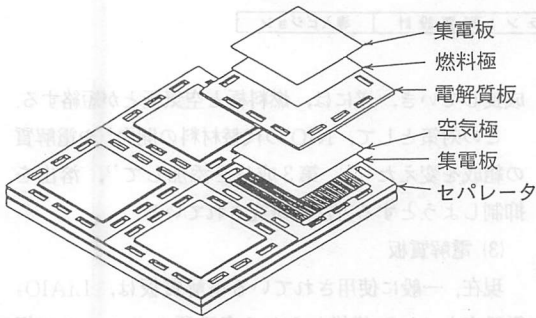


図-3 複合大容量型セル構造

スタックの高積層化に対しては中間ヘッダ⁹⁾を用いたモジュールを単位として、出力に応じてモジュール数を変えることとしている。

現在、電極面積12,100cm² (3,025cm² × 4) のセルを22セル積層した25kW級電池を加圧運転(6気圧)し、発電出力30kWを達成するとともに、5,000時間を越える運転をしている。第1段の開発目標である100kW級電池は、25kW級電池を中間ヘッダを挟んで2個積層し50kW級モジュールとし、これを2個積層する予定である⁹⁾。

図-4に、現在開発を進めている複合大容量型100kW級スタックの構想図を示す。

常圧および加圧複合大容量型25kW級スタックの発電試験に成功したことにより、さらに、より大容量の実規模スタック開発に見通しを得ている。

(2) 変形大容量型スタック

変形大容量は、長方形の大面積電極で構成され、NEDOの委託を受けて石川島播磨重工業(株)が開発を進めている。変形大容量型セル構造を図-5に示す。発電に必要な燃料や空気などの反応ガスは、下部ホルダーからセパレータに設けられたマニホールドを通して電極面に供給される方式を採用している。本方式は、

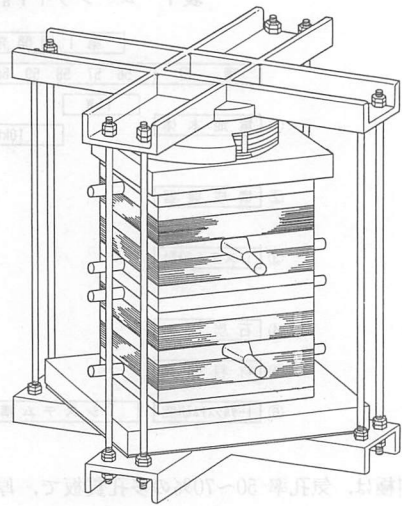


図-4 複合大容量型100kW級スタック構想図

構造が単純であり面積積化が比較的容易である。また組立などのハンドリングにも優れている。

現在、1枚のセルで世界最大級の面積を持つ1.4m²級2セル積層電池にて、電流密度175mA/cm²、燃料利用率70%の条件下で1セル当たり1.71kWの発電に成功している。また、1m²級セルを10枚積層した10kW級電池を約4,300時間運転(7気圧まで実施)し、さらに0.3m²級50セル積層(15kW)を経て、1m²級50セル積層(50kW)にも成功している。今後、このスタックを中間ヘッダで挟んで2個積層し、複合大容量型と同様に100kW級電池とする計画である¹⁰⁾。図-6に現在開発を進めている変形大容量型100kW級スタックの構想図を示す。

(3) 内部改質型スタック

内部改質型スタックは、スタックと改質器が一体となった構造であるため、コンパクトな構成が可能である。また、スタック内部の改質反応(吸熱)による冷

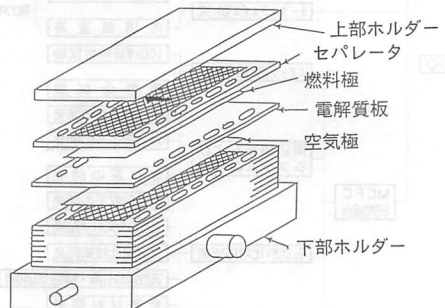


図-5 変形大容量型セル構造

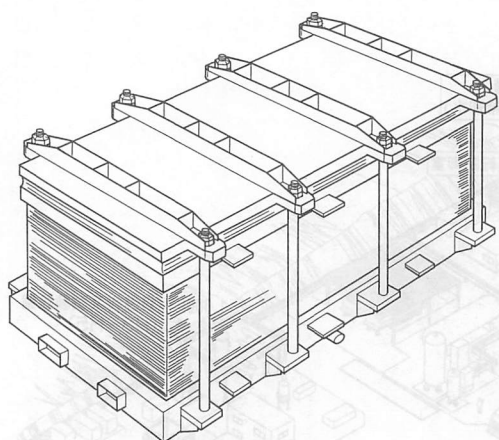


図-6 変形大容量型100kW級スタック構想図

却により冷却流量が少なく済むことなどから、発電効率がより高くなる特長を有している。内部改質方式には、改質触媒を直接電池内に設置して電池の燃料極内で改質反応を起こさせる直接型と、改質触媒を別に容器に入れ、積層電池間に挟んで改質反応を起こさせる間接型がある。

直接型は、発電効率は高いが改質触媒の活性が電池雰囲気により劣化するという問題を解決しなければならない。直接型については、NEDOの委託を受けて三菱電機㈱により触媒活性低下機構の解明ならびに直

接内部改質構造最適化の開発を進め、これまでに電極面積5016cm²セルを5セル積層した3kW級電池で5,000時間を越える運転を達成し、さらに0.1m²級50セル積層(5kW)を経て、0.5m²級10セル積層(5kW)にも成功している¹¹⁾。今後、触媒の長寿命化や充填構造の改良を進め30kW級電池を開発する計画である。

一方、間接型は、発電効率が幾分低くなるが、触媒劣化の問題はなく実用時期は早いと考え、関西電力㈱との共同研究として開発を進めている。これまでに、5016cm²-6セルと間接内部改質器1台による3kW級、5016cm²-20セルと間接内部改質器3台による10kW級、および4864cm²-62セルと間接内部改質器10台による30kW級を製作、運転している¹²⁾。

これらの成果をもとに、現在100kW級スタックの製作を行っており、まもなく運転評価を開始する予定になっている。

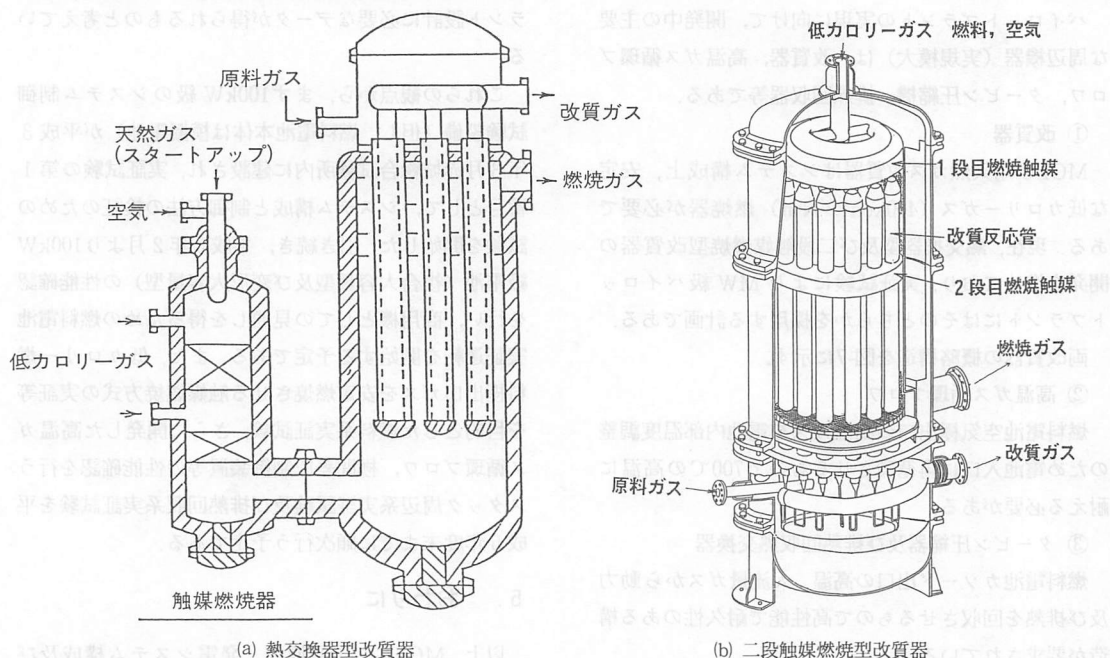
4.3 周辺機器及び発電システム

MCFC発電プラントを実用化するに当たっては、電池本体のみならずシステムを構成する機器及び要素技術の開発が必要である。

以下に、NEDOからの委託を受け、MCFC研究組合が中心となって開発を進めている1,000kW級MCFCパイロットプラントについて紹介する。

(1) 開発目標

1000kW級パイロットプラントのムーンライト計画で



(a) 熱交換器型改質器

(b) 二段触媒燃焼型改質器

図-7 改質器の概略構造

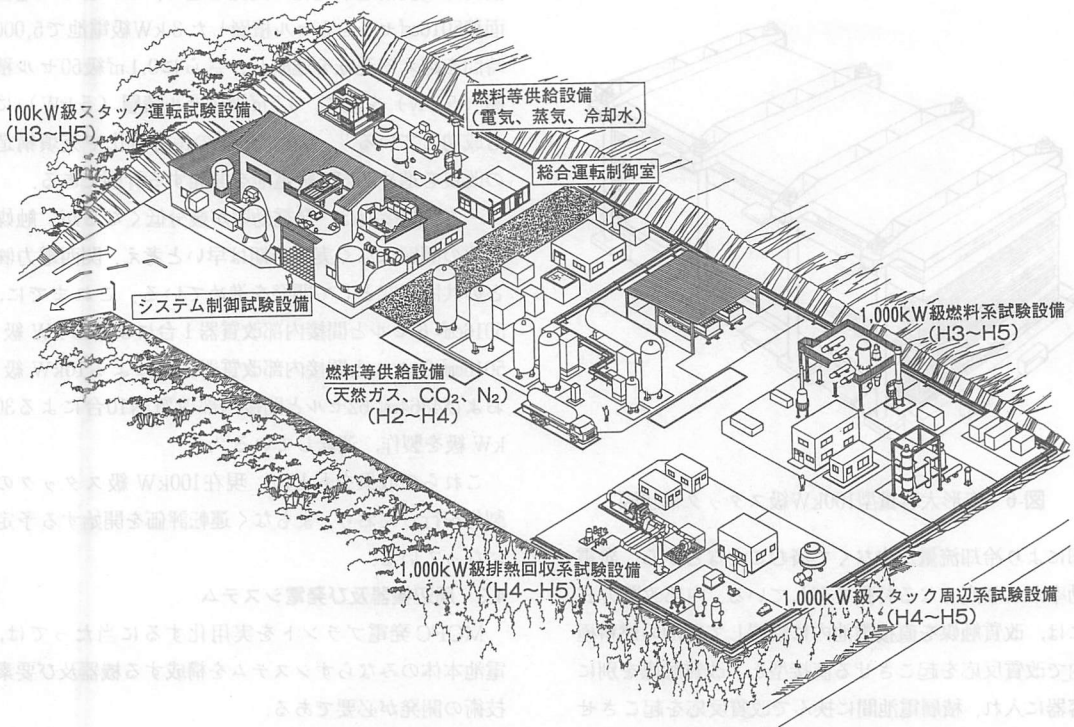


図-8 MCFC発電システム実証試験設備完成予想図

の開発目標は、LNGを燃料として発電効率45%以上、環境対策として法令以下の基準を満たすことである。

(2) 周辺機器

パイロットプラントの実現に向けて、開発中の主要な周辺機器(実規模大)は、改質器、高温ガス循環ブロウ、タービン圧縮機、排熱回収器等である。

① 改質器

MCFC用天然ガス改質器はシステム構成上、安定な低カロリーガス(400kcal/Nm³)燃焼器が必要である。現在、熱交換器型及び二段触媒燃焼型改質器の開発を進めており、実証試験によりMW級パイロットプラントにはそのどちらかを採用する計画である。両改質器の概略構造を図-7に示す。

② 高温ガス循環ブロウ

燃料電池空気極出口の高温ガスを電池内部温度調整のため電池入口に再循環させるもので700℃の高温に耐える必要がある。

③ タービン圧縮機及び排熱回収熱交換器

燃料電池カソード出口の高温、大流量ガスから動力及び排熱を回収させるもので高性能で耐久性のある構造が要求されている。

(3) 発電システム実証試験

上記の機器や設備は1000kW級プラントの建設に先立って、図-8に示すMCFC研究組合の赤城総合試験所に集中設置して試験を行うことにより1000kW級プラント設計に必要なデータが得られるものと考えている。

これらの観点から、まず100kW級のシステム制御試験設備(但し、燃料電池本体は模擬電池)が平成3年3月赤城総合試験所内に建設され、実証試験の第1番目として、システム構成と制御方法の検証のための試験を開始した。引き続き、平成5年2月より100kW級電池(複合大容量型及び変形大容量型)の性能確認を行い、商用機としての見通しを得るための燃料電池実証運転を開始する予定である。また、低カロリー燃料極出口ガスを安定燃焼させる触媒燃焼方式の実証等を目的とした燃料系実証試験、さらに開発した高温ガス循環ブロウ、極間差圧制御装置等の性能確認を行うスタック周辺系実証試験及び排熱回収系実証試験を平成5年度末までに順次行う予定である。

5. おわりに

以上、MCFCの発電原理、発電システム構成及びMCFC発電技術の開発状況等について概括した。

MCFC 発電は、発電効率が、従来の発電方式に比較して極めて高く、50%以上も期待できるとともに、石炭ガス化プラントとの適応性も優れており近未来の発電システムとして一刻も早い実用化が期待されている。そのためには、さらに経済性や信頼性を追求した高性能電池の開発はもちろんのこと、実運用に向けた研究開発が必要であり、当研究組合としても関係各位のご協力を得て、強力に MCFC 技術の早期実用化を図りたい。

参 考 文 献

- 1) Doi, K., Yoshida, T., Segawa, T., Horiuchi, N.; Economic Feasibility Study and Research for The 1000kW class MCFC Pilot Plant in Japan, 1990 Fuel Cell Seminar, Nov. (1990), 83~86
- 2) Yamamasu, Y., Kakiyama, T., Kasai, E., Morita, T.; Component Development and Durability Test of MCFC, Proceedings of The International Fuel Cell Conference, Feb. (1992), 161-164
- 3) Hoshino, K., Kohno, T.; Development of Copper Base Anodes for Molten Carbonate Fuel Cells, 同上, 169~172
- 4) Takeuchi, M., Okada, H., Mori, T., Sone, I., Hishinuma, Y.; The Stabilization of Electrodes for Molten Carbonate Fuel Cells, 1988 Fuel Cell Seminar, Oct (1988), 331~334
- 5) Plomp, L., Veldhuis, J. B. J., Sitters, E. F.; Status of MCFC Materials Development at ECN, Proceedings of The International Fuel Cell Conference, Feb. (1992), 157~160
- 6) Tanimoto, K. ほか7名; Cell Performance of Molten Carbonate Fuel Cell with Alkali and Alkaline Earth Carbonate Mixtures 同上, 185~188
- 7) 伊藤八十四ほか5名; 熔融炭酸塩中でのニッケルの酸化に及ぼす添加物の効果, 電気化学, 59巻第11号, (1991), 997~998
- 8) Yamamoto, M., Takahashi, S.; Development of Separator Materials for Molten Carbonate Fuel Cell, Proceedings of The International Fuel Cell Conference, Feb. (1992), 181~184
- 9) Takashima, S., Ohtsuka, K., Kahara, T.; MCFC Stack Technology at Hitachi, 同上, 265~268
- 10) Suzuki, A ほか6名; Recent Development of Large Size MCFC Stacks at IHI, 同上, 273~276
- 11) Matsumura, M., Gonjyo, Y., Hirai, C., Tanaka, T.; Development of Internal Reforming Stack, 同上, 247~250
- 12) Jitsuji, O. ほか4名; Development of Indirect Internal Reforming Stack Molten Carbonate Fuel Cell, 同上251~254

