

リン酸型燃料電池の要素技術開発

Development of Phosphoric Acid Fuel Cell Technologies

エネルギー変換効率、環境保全性、負荷追従性、建設条件などに優れた特性をもつ燃料電池は、将来電源の一翼を担うものとして注目を浴びており、通商産業省工業技術院のムーンライト計画に取り上げられ、実用化を目指した研究開発が進められている。日立製作所でもムーンライト計画に参加し、早期実用化が期待されているリン酸型燃料電池、燃料の多様化とより高い効率が期待される熔融炭酸塩型燃料電池の開発に鋭意取り組んでいる。本稿では実用化の早いリン酸型燃料電池について、電池の基本構成要素である白金触媒の微細分散化、リブ付電極の特性、複合マトリックスと名付けたマトリックスのリン酸保持性の研究成果、及び燃料改質装置など発電プラントの開発状況について概説する。

小野征一郎* *Seiichirô Ono*
 秋丸舜二** *Shunji Akimaru*
 堤 泰行*** *Yasuyuki Tsutsumi*
 田村弘毅**** *Kôki Tamura*

1 リン酸型燃料電池の原理と構成

リン酸型燃料電池は、図1に示すように、基本的には一対の電極とその間に挟まれたリン酸電解質から構成される。電極は、水素あるいは空気が自由に拡散透過できる多孔質体で構成され、その対向表面には、電極反応を活性化させるため触媒層が形成されており、リン酸は多孔質のマトリックスに含浸保持されている。

図1で、外部から供給される水素が、触媒層の中で電子を放出して水素イオンとなる。水素イオンは、電解質内を空気極へ移動し、電子は外部回路を通過して空気極に達する。空気極では、外部から供給された空気中の酸素が電子を受け取り、触媒層で水素イオンと反応して水となる。このように外部から供給される水素（燃料）と酸素（空気）が反応して、水を生成する過程で発電を行なうのが燃料電池である。

リン酸型燃料電池が実用化されるためには、電池の出力電圧が高く、しかも長寿命かつ低コストであることが重要な条件となるため、研究開発の重点もここに置かれている。現在開発中の電池構成を図2に示す。燃料及び空気が連続して供給され、しかも反応生成物が遅滞なく放出されるように、電極にリブ状の通路を形成しているため、リブ付電極と呼んでいる¹⁾。また、電極基板は水素及び酸素を触媒層まで拡散し、電流の取出しや耐リン酸などの機能を必要とするため、炭素

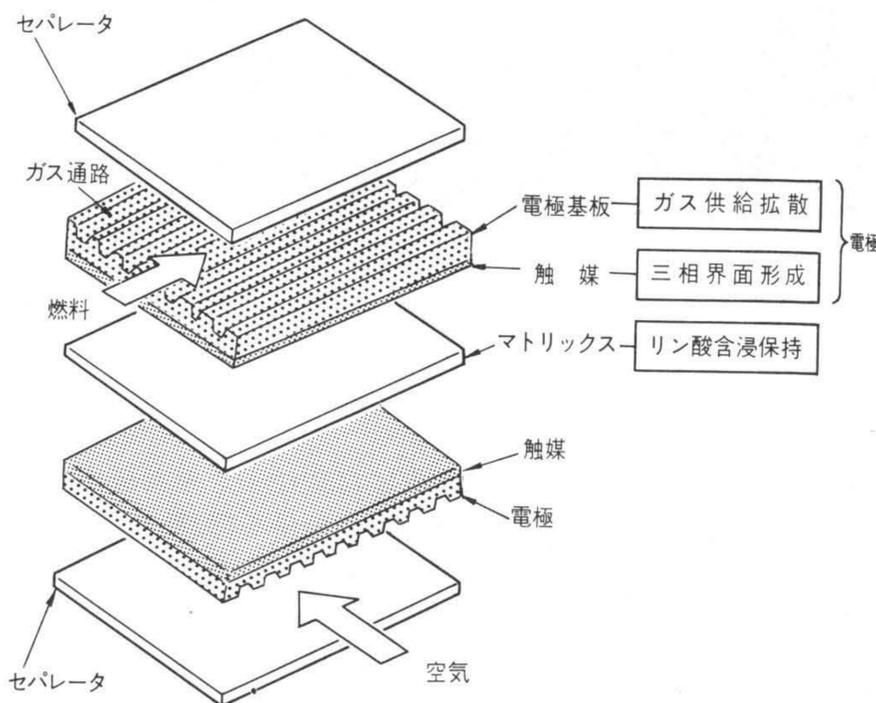


図2 リン酸型燃料電池の基本構成 燃料及び空気が電極内部を拡散透過し、触媒層で電解質のリン酸と三相界面を形成して、電池反応が促進される。

繊維を用いた多孔質材から形成されている。リン酸電解質を挟んだ電極の対向面には、カーボン粒子に白金を担持させた触媒層が形成され、この層内部で触媒とガスとリン酸が接触する三相界面で電池反応が起きる。したがって、触媒層では、ガスとリン酸が共存するように適切には水性と親水性がバランスした領域を確保することが重要となる。

リン酸及びそれを含浸保持するマトリックスは、リン酸を安定に保持し、水素と空気との差圧に十分耐えるように、シリコンカーバイド粒子を特殊な結着剤で結合したものを開発している²⁾。

2 燃料電池本体の要素技術

2.1 触媒

白金触媒の使用量を低減し、少量の触媒で高活性を発揮させるためには、白金の微粒化と均一分散、運転中での白金凝集による活性低下の防止、触媒層の適度なぬれ性の保持による電池反応の安定化が重要な課題である。

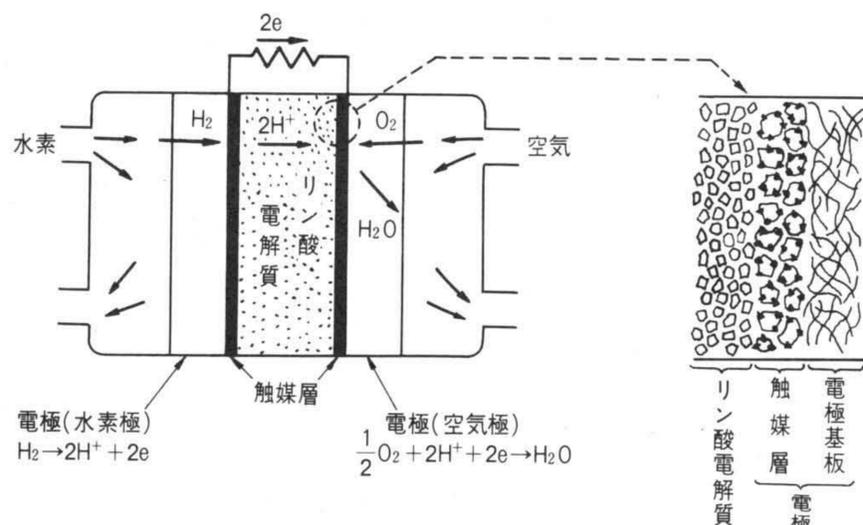
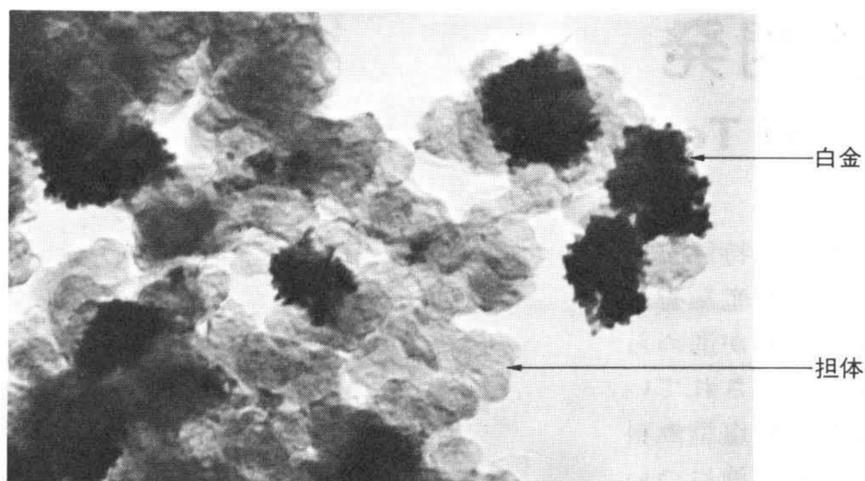
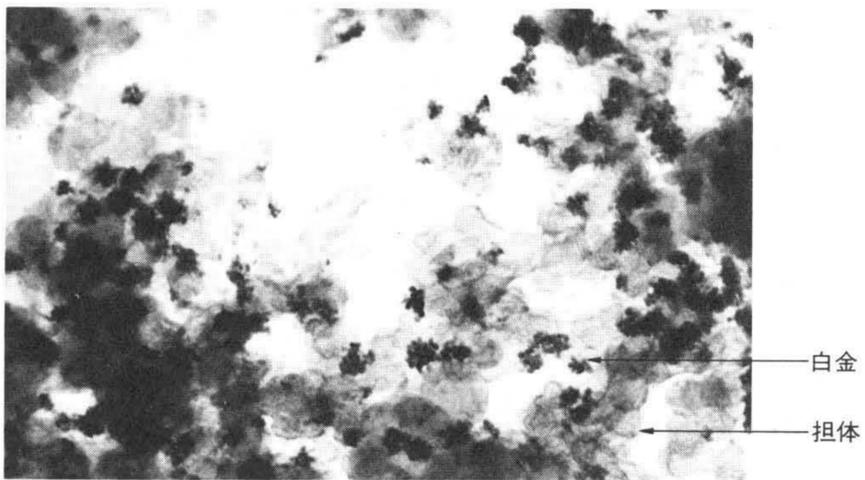


図1 リン酸型燃料電池の発電原理 燃料である水素と空気中の酸素が反応して、水を生成する過程で発電を行なう。

* 日立製作所国分工場 ** 日立製作所電力事業部 *** 日立製作所日立研究所 工学博士 **** 日立製作所日立研究所



(a) 従来法



(b) コロイド分散法

図3 触媒の透過形電子顕微鏡写真 従来法に比べ、コロイド分散法によって白金の微細分散化が可能である。

塩化白金酸水溶液中で、担体上に白金粒子を還元析出させる際に、コロイド剤を共存させ、白金粒子を保護コロイドで包んで均一分散させるコロイド分散技術を開発した。図3に触媒の顕微鏡写真を示す。濃い黒色の点状の部分が白金であり、コロイド剤を使用しない方法では白金が集積担持された状態であるが、コロイド分散法では白金が微細化分散している。触媒中の白金粒子は、特に空気極側の触媒で運転中に凝集が起り、活性が低下する傾向が確認されているが、この現象には、電極の電位、温度、カーボン担体の性質が影響する。

図4に電極に電位を与えて触媒中の白金粒子径の状態を観察した結果を示すが、電位が0.8Vを超えると粒子径の成長と凝集が起きやすくなるのが分かる。この現象を防ぐには、カーボン担体の耐食性を向上させるため、担体を加熱や酸化などによって前処理して改良する研究、白金に第二元素を添加する方式などの検討を進めている。

電池反応は、気体(燃料・空気)、固体(触媒)、液体(リン酸)の相接する三相界面で起こると考えられており、触媒の活性を有効に作用させるために、適度のはっ水剤と触媒を混合して、三相界面を形成させている。

2.2 電 極

電解質として使用しているリン酸の吸湿による体積変化により、電極へのリン酸移動や運転に伴うリン酸の電池外への飛散消失に対応するため、多孔質のリップ付電極基板の一部にリン酸を貯蔵する機能を付加し、リン酸の補給を行なわせている。リップ付電極基板では、電気抵抗が小さく熱伝導性が良好で、機械的強度・耐熱性・耐リン酸性が十分あること、電極基板の仕上り精度が良く、リン酸を多孔質の一部に貯蔵してもガス拡散性が適当であることなど、電池性能を左右する大きな因子を適切にバランスさせる必要がある。

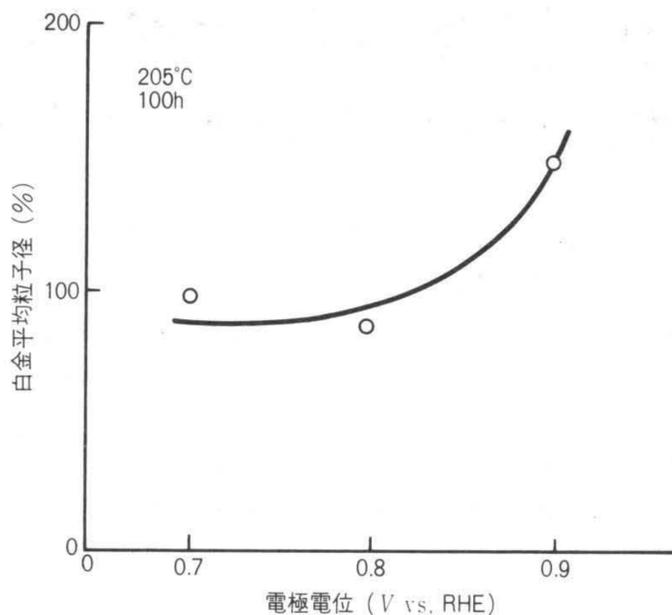


図4 電極電位と白金粒径の関係 電極電位が0.8Vより大きくなると、白金粒子径が成長して凝集が起きやすい。

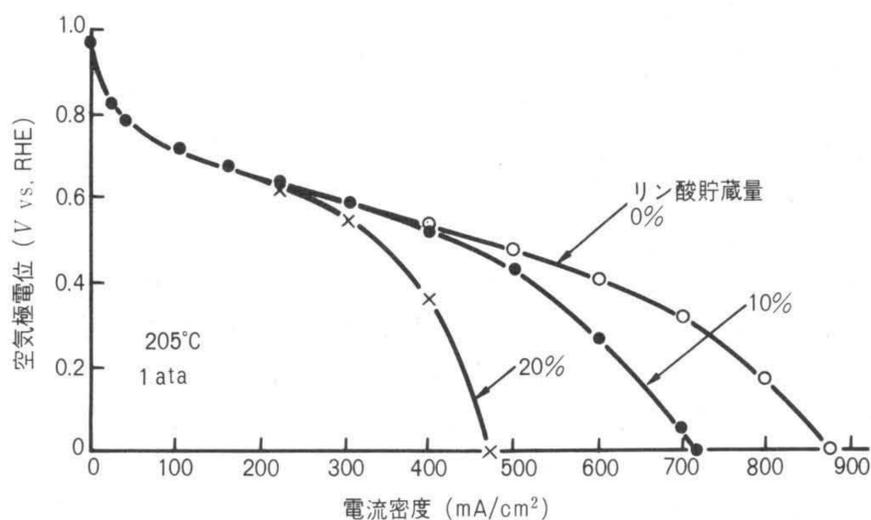


図5 リン酸貯蔵空気極の電位と電流密度の関係 リップ付電極の一部にリン酸貯蔵の機能を付加し、リン酸貯蔵量と電極性能の関係を調べた。

リップ付電極基板は、炭素繊維を抄造によって並べ、バインダを付加して焼成後、溝加工を行なっているが、この製造条件に重点をおき、炭素繊維の種類と混合比、バインダの種類と焼成条件、リン酸貯蔵条件などそれぞれの特性と電池性能の関係を把握した。

図5は、電極基板へのリン酸貯蔵量を変えて、空気極電位と電流密度の関係を測定した例を示すものである。リン酸貯蔵量は、電極基板の気孔容積の比率で表示してあるが、高電流密度域ではガス拡散性が阻害されて電位低下がみられる。これらの基礎データを基に、動作電流密度に対応してリン酸貯蔵量が定められるが、水素極基板には空気極基板以上のリン酸貯蔵が可能との結果が得られている。図6は、電極面積3,600cm²の大形リップ付電極基板とセパレータを示すものであるが、電極基板とセパレータ間の接触抵抗を低減するため、電極基板を特殊な方法で平滑化して基板厚みを均一化したものである。

2.3 マトリックス

電解質であるリン酸を保持し、水素と空気が混合するのを防ぐ機能をもつマトリックスは、高温のリン酸に対して耐食性が良く、絶縁物でリン酸保持性の良い多孔質の材料が必要である。マトリックスに含浸保持したリン酸は、締付による電極側への浸み出し、吸湿による容積変化、電気浸透などの現象によって、マトリックスから触媒層や電極側へ移動する

ことがある。また、運転中に電池反応に伴い未反応ガスや生成水とともに、リン酸が外部へ消失していくので、マトリックスのリン酸保持性には種々の工夫が施されている。

マトリックスは、シリコンカーバイドの微粉末をバインダで結着して薄い層を形成させる。バインダ材としてポリテトラフルオロエチレンを使用する方式もあるが、リン酸親和性のある金属リン酸塩を使用することで、リン酸保持性に優れ水素、空気の差圧耐力の大きい方式を開発しており、これを複合マトリックスと呼んでいる。

発電試験後に電池を分解し、電池各部へ移動しているリン酸量を滴定分析した結果を図7に示す。マトリックス中に残存するリン酸量は、複合マトリックスのほうが多く、それだけリン酸保持力が向上したと言える。高温になるとリン酸単独では脱水縮合して性状が変化するが、マトリックス内のリン酸は、高温運転しても脱水縮合の現象は顕著でないが、電池反応による生成水の存在によるものと考えられる。

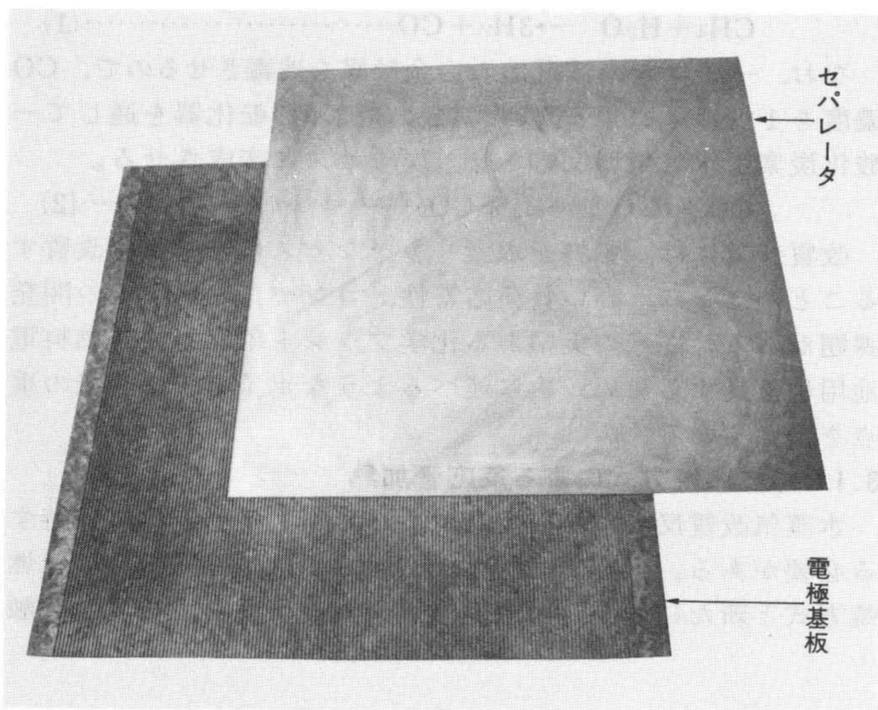


図6 大形リブ付電極基板 一対の大形セパレータと大形リブ付電極(電極面積3,600cm²)で、電極基板は、接触抵抗を低減するため平滑化してある。

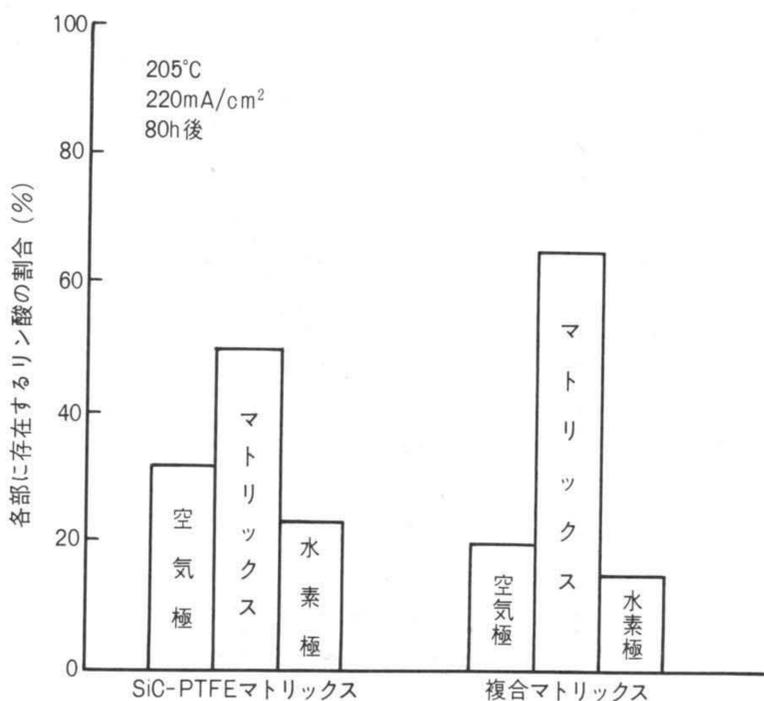


図7 リン酸保持力の比較 マトリックス中に存在するリン酸量は、複合マトリックスのほうが多く、リン酸保持力が向上している。

2.4 電池特性

前節までに述べた要素技術を基に、電極面積100cm²の小形セルと3,600cm²の大形セルで、各種特性試験を行なっているので、主な特性を以下に述べる。

(1) 電圧、電流密度特性

図8は、小形セルを大形セルの特性を比較して示したものであるが、セルが大形になると、ガス流、ガス濃度、温度、締付など不均一な部分があり、性能低下がみられる。製法と品質管理の改良によって、特性の差は改善されていくものと考えている。

(2) 圧力及び温度依存性

運転の圧力及び温度を高めると、電池反応が活発になり、電圧特性が向上する。図9は、運転圧力とセル電圧の増加量の関係を示したものである。なお、圧力を上げるとガス密度が高くなるため、濃度分極が小さくなり限界電流密度も増大する。

電池が運転状態にあるとき、触媒層内でガスとリン酸が三相界面を形成し、互いに常に接触を保持していることが不可欠である。水素側あるいは空気側のどちらかの圧力が高くな

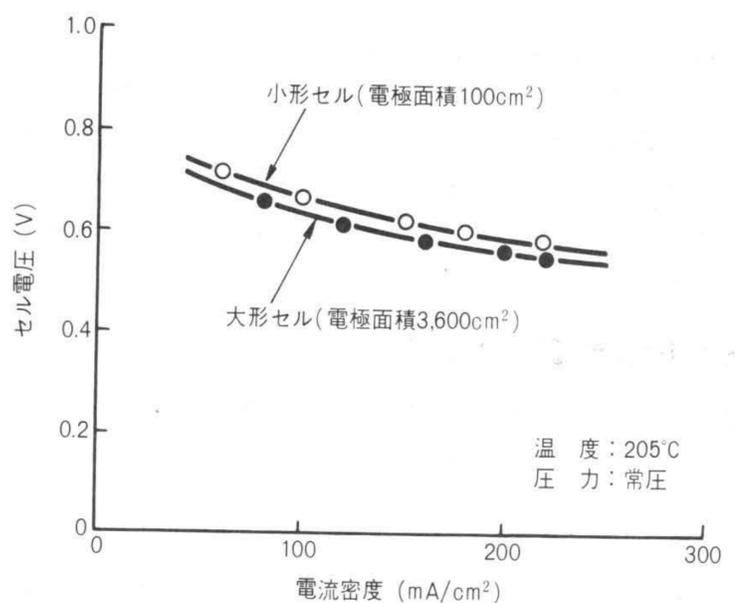


図8 小形セルと大形セルの特性比較 セルが大形になると、ガス流、ガス濃度、温度、締付など不均一な部分があり、性能低下がみられるが、製法、構造などの改良によって性能低下を改善中である。

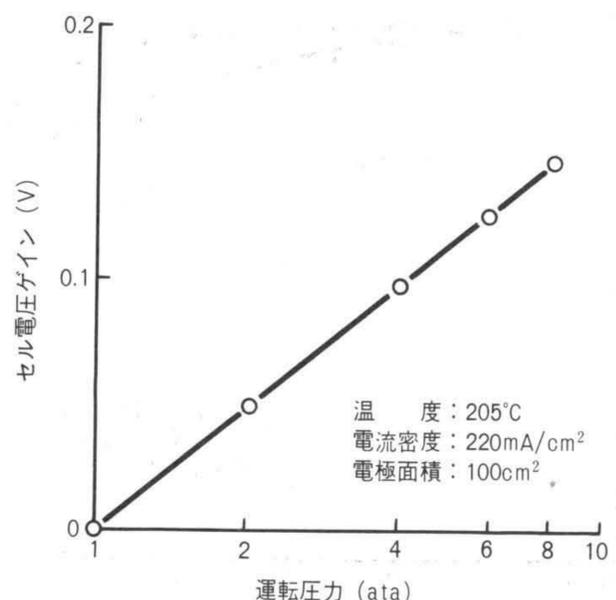


図9 圧力とセル電圧ゲインの関係 電池の運転圧力を高めると電池反応が活発になり、セル電圧特性が向上する。その大きさは、運転圧力の対数で表示できる関係にある。

ると、触媒層からリン酸がマトリックス側へ押出されたり、マトリックス側のリン酸が触媒層を通して電極へ漏出したりして、電池反応が不安定となる。したがって、燃料電池の運転では、圧力を上げると電圧特性が向上するが、一方では水素側と空気側の圧力を適切にバランスさせて、極端な差圧が外部から加わらぬような配慮が必要である。

温度を上げると、電池の理論起電力は小さくなるが、電池としての反応性が高くなるため、実際には電圧特性が向上する。

(3) ガス利用率依存性

電池の動作温度、圧力を一定にし、ガス利用率を変えた場合の電池特性を図10に示す。水素利用率は80%を超えると急激な特性低下となるが、酸素利用率は50%以上で特性低下が起こる。電極のガス拡散性の改善を進めているが、電池周りのガスフローに関する物質収支の検討では、供給空気量に十分注意する必要がある。

(4) 反応生成水

原理的には、空気側から生成水が排出されるはずであるが、電解質内のリン酸への水の濃度拡散によって、水素側へも生成水の一部が排出される。図11は電池系外へ放出された水分量に関するもので、計算値は生成水の排出機構をモデル化してシミュレーションを行なった結果を示すものである⁴⁾。

(5) 寿命

燃料電池の目標寿命は、4万時間を想定している。寿命因子としては、触媒の劣化、マトリックスから電極へのリン酸浸透による触媒のぬれによる反応性の低下、リン酸の消失飛散などが考えられる。現在、表1に示す方策によって、一連の寿命試験を進めており、電池の長期運転に対して十分に対処できる見通しを得つつある。

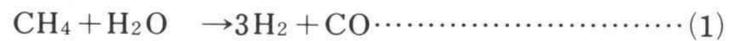
3 燃料改質装置の要素技術

発電プラントの構成機器として、電池本体に次いで開発の重点が置かれているのが燃料改質装置である。これは天然ガ

表1 寿命の主要因と改善法 寿命の主要因として、触媒の劣化、リン酸の移動と消失が考えられ、各々の改善を行なって一連の寿命試験を実施している。

No.	主要因	改善法
1	触媒の劣化	●カーボン担体の耐食性向上 ●第二元素添加による触媒改良
2	触媒のぬれ	●マトリックスのリン酸保持力向上 ●マトリックス、触媒、電極のはっ水性、親水性バランス
3	リン酸の飛散消失	●マトリックスのリン酸保持力向上 ●リン酸貯蔵方式の採用 (リブ付電極へ貯蔵)

スなどの燃料を水蒸気と反応させ、水素成分に富むガスに改質する装置で、ニッケル系触媒を充てんした反応管の内部で、約800°Cの温度で、次の吸熱反応によって天然ガスの主成分であるメタンを水素と一酸化炭素に分解する。



なお、一酸化炭素は電池の白金触媒を被毒させるので、CO濃度を1%以下にするため、更に2種類の転化器を通して一酸化炭素を水蒸気と反応させ、炭酸ガスに変成させる。



改質装置には、燃料を水素リッチなガスに効率よく改質することのほかに、高い負荷応答性、コンパクト化などの開発課題がある。従来の実績ある化学プラント用改質器を燃料電池用に改良するため、次に述べるようなポイントに開発の重点を置いている。

3.1 触媒燃焼方式による反応管加熱

水蒸気改質反応は吸熱反応であり、反応管を高温に保持する必要がある。反応管を加熱する手段には、従来のバーナ燃焼方式と新たに開発した触媒燃焼方式とがある。後者は、触

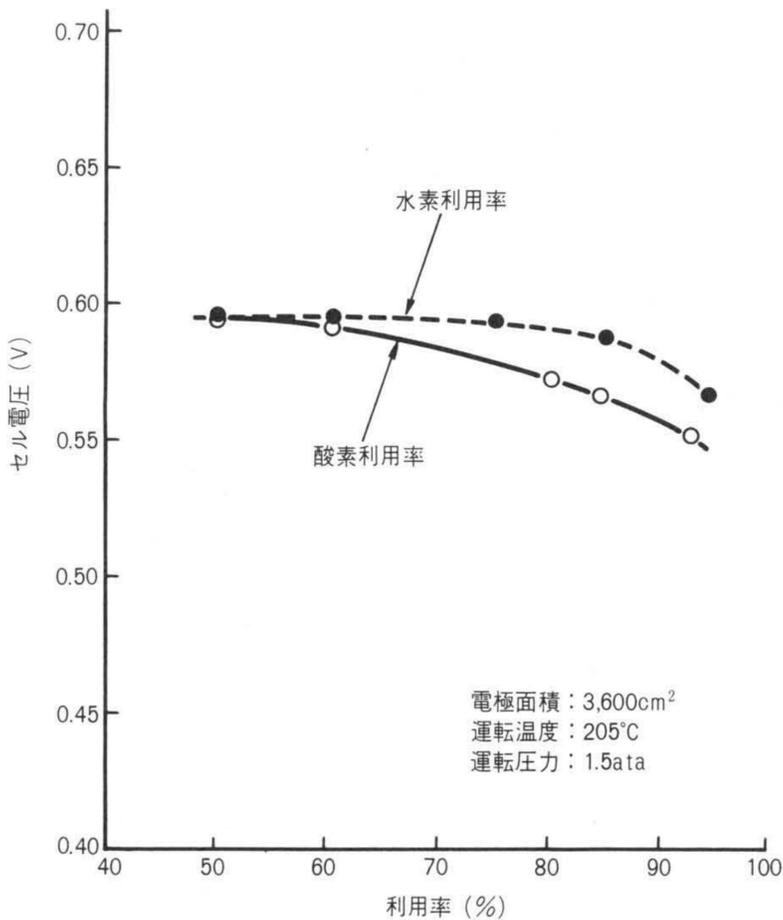


図10 ガス利用率依存性 セル電圧に対し、水素利用率よりも酸素利用率の影響が大きい。

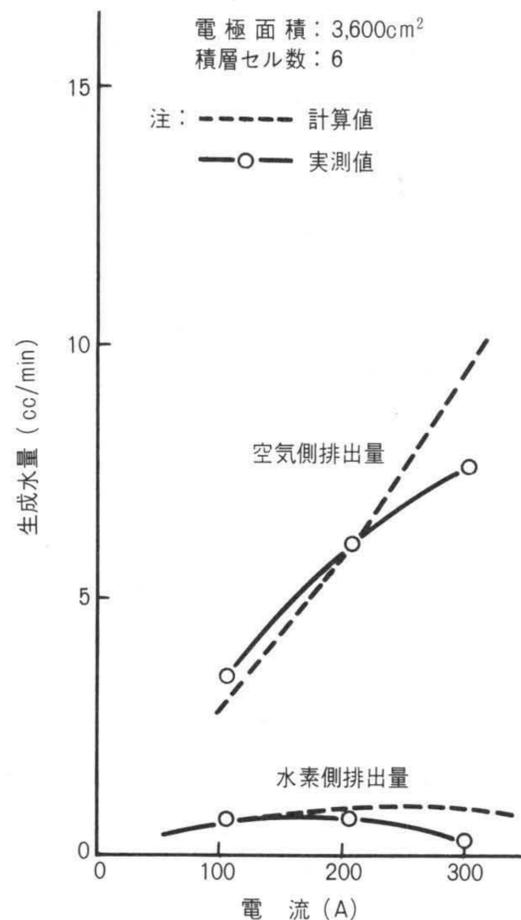


図11 反応生成水量 電池反応による生成水は、電解質内のリン酸への水の濃度拡散によって、水素側へも放出される場合がある。

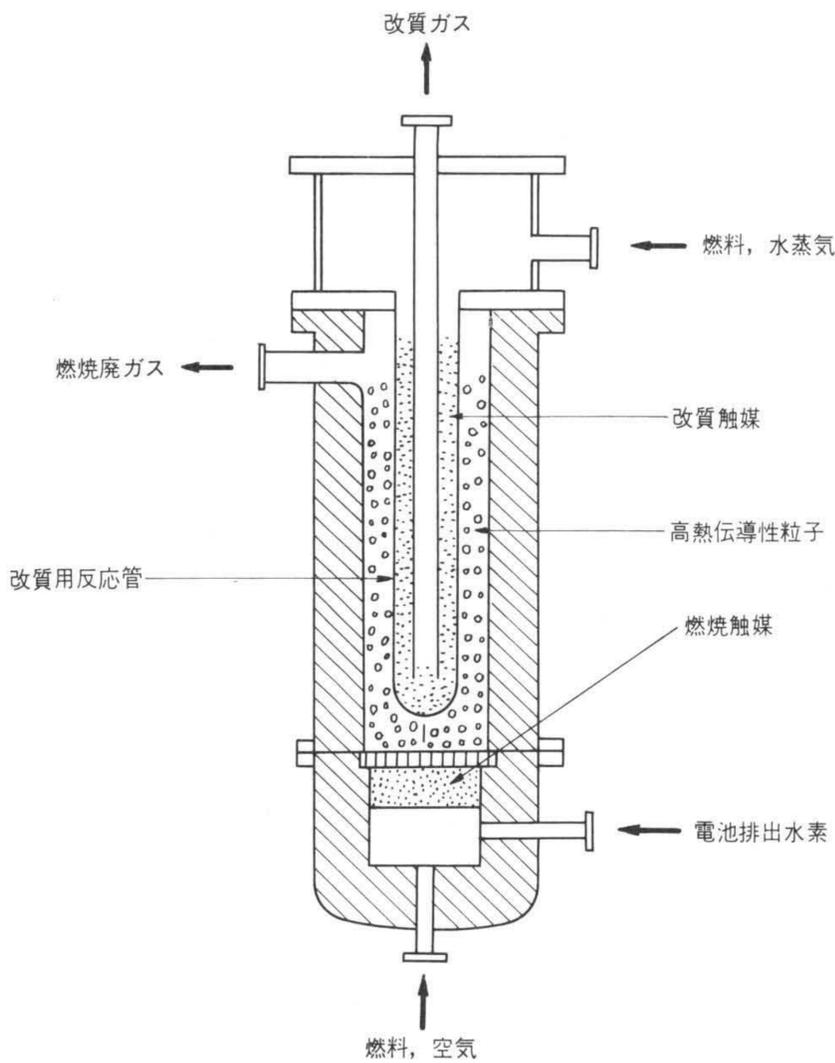


図12 改質装置の概念図 燃焼触媒を改質用反応管の下部に設置し、反応管の周囲には高熱伝導性粒子を充てんしたコンパクトな改質装置である。

媒表面で燃料と空気との反応を促進し、炎を出さずに燃焼させるもので、通常のバーナの可燃限界以下の低発熱量のガスを自在に燃焼することが可能であり、起動が容易で安定操作域を広くとることができる。

3.2 高効率熱伝達方式

図12に触媒燃焼方式の改質装置概念図を示す。触媒燃焼部を反応管の下部に設置し、改質用反応管周りには高熱伝導性粒子を充てんして、熱伝達を向上させて反応管の効率よい加熱を行ない、改質装置全体をコンパクト化する構造を開発中である。

4 発電プラントの概要

リン酸型燃料電池発電システムは、燃料を水素リッチなガスに改質する燃料改質系、水素と空気中の酸素との反応で発電する電池系、発生した直流を交流に変換する直交変換装置系、空気を電池に供給する空気供給系及びシステム全体の制御、保護系で構成されており、発電効率は40%以上が期待できる。

4.1 空気供給方式の検討

燃料電池発電システムは、電池の酸素消費と改質器燃焼用として大量の空気を必要とし、その所要動力は発電出力の約20~30%に相当することから、空気供給動力の軽減が発電効率に大きく影響する。したがって、発電システム内の排出エネルギーを回収して、空気供給系に使用する方式が採用される。具体的には、燃料改質器から排出される燃焼廃ガスをエキスパンダに送り、廃ガスエネルギーの動力回収によってエ

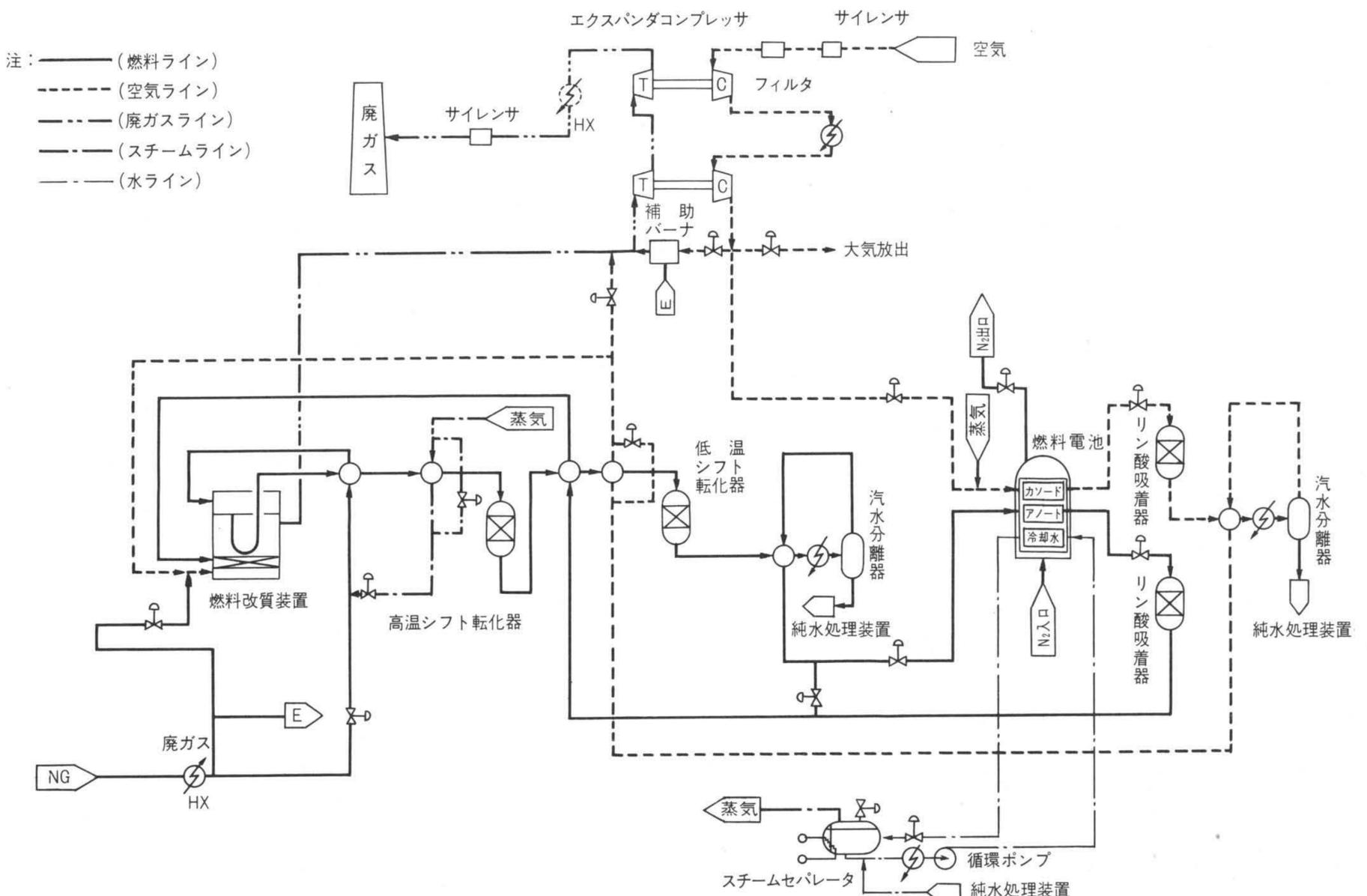
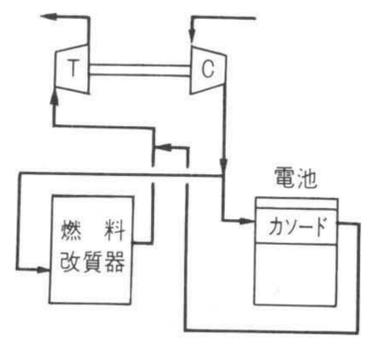
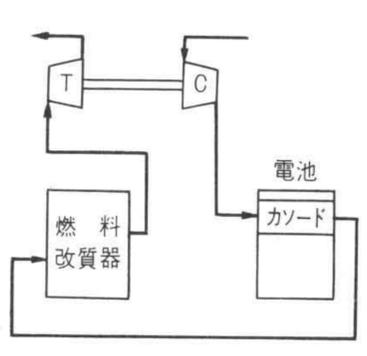
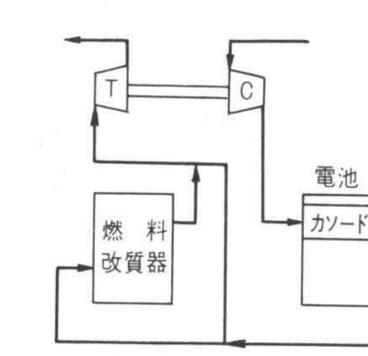


図13 リン酸型燃料電池システムフロー 電力事業用を対象とした高圧運転のシステムであり、燃料改質装置の燃焼廃ガスを利用して、エキスパンダコンプレッサによって空気供給を行なう例である。

表2 空気供給方式の比較 発電効率からみれば直列供給方式が有利であるが、最終的にはプラントの運転性なども考慮して、総合的に選定しなければならない。

項目		並列供給方式	直列供給方式	
空気系フロー				
加燃料用改質器	供給方式	コンプレッサ供給空気	電池排出空気	電池排出空気
	酸素濃度 (%)	20(一定)	7~13(変動)	7~13(変動)
エキスパンダコンプレッサの動力		燃料改質器排出ガス, 電池排出空気及び補助燃焼ガス	燃料改質器排出ガス	燃料改質器排出ガス及び電池排出空気
プラント発電効率(相対順位)		III	II	I

クスパンダと直結したコンプレッサを駆動して空気の供給を行なう。

空気供給の方式として、コンプレッサからの供給空気を電池と改質器燃焼部へ直接分岐し、各々の排出空気をエキスパンダで回収する並列供給方式と、供給空気全量を電池に投入し、電池排出空気を改質器燃焼部とエキスパンダに供給する直列供給方式とが考えられるが、その比較結果を表2に示す。発電効率では直列供給方式がやや有利であるが、最終的にはプラントの運転性など運用面も考えた方式を選定しなければならない。

4.2 発電プラントのシステムフロー

空気直列供給方式で構成したシステムフローの一例を図13に示す。このシステムでは、供給された燃焼ガスは水蒸気と混合して改質装置反応部へ送られ、改質反応で高濃度水素ガスに改質された後、更に高温及び低温シフト転化器によって一酸化炭素は炭酸ガスに変成されて、水素と炭酸ガスが電池に供給される。電池では、改質ガス中の水素と空気中の酸素

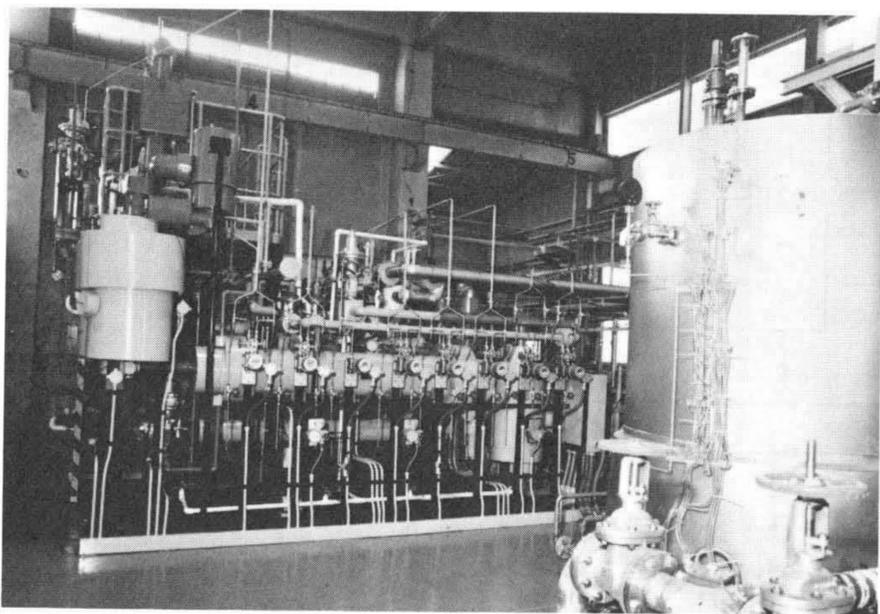


図14 50kW級リン酸型燃料電池モデルプラント 燃料電池本体、燃料改質装置の要素技術の適用評価と、システムの動作特性の検討に使用中である。

が消費されるが、未反応のガスが改質反応の加熱源として改質装置燃焼部へ送られる。この燃焼部で燃焼した廃ガスは、電池排出空気の一部と合流してエキスパンダへ送られ、動力回収によってコンプレッサを駆動して電池反応に必要な空気を電池へ供給する。電池冷却水はスチームセパレータによって、一部が水蒸気になり、改質用水蒸気として使用される。

図14は、現状試作中の50kW級リン酸型燃料電池モデルプラントを示すもので、燃料電池や燃料改質装置の要素技術の評価、システムの動作特性の把握などを主目的に、今後の実用規模プラント製作のために有効なデータを取りつつあるが、これらの成果の紹介は別の機会に譲る。

5 結 言

リン酸型燃料電池の実用化には、着実な基礎技術の蓄積が近道であるとの考えで各種の実験データを集積してきた。これらのデータを基に、実用規模の発電プラントの設計を行なうと、40%を超える発電効率を実現できる見通しを得た。しかし、実用機として使用されるためには、信頼性向上、高性能化、長寿命化、低コスト化などの開発課題があり、今後もなおいっそう実用機開発を目指して、強力に研究開発を推進する考えである。

終わりに、リン酸型燃料電池の開発に対し、種々御指導、御支援をいただいた通商産業省工業技術院、及び新エネルギー総合開発機構の関係各位に対し、謝意を表わす次第である。

参考文献

- 1) 堤, 外: リン酸型燃料電池の技術課題, 昭和56年電気学会新・省エネルギー研究会, ESC-80-37
- 2) 秋丸: 燃料電池発電システムの最近の技術, 昭和58年, 電気四学会連合大会(No. 1~5)
- 3) 堤, 外: リン酸型燃料電池のセル性能に及ぼす圧力, 温度およびガス流量の影響, 昭和57年電気学会新・省エネルギー研究会, ESC-82-25
- 4) 堤, 外: 実用規模のセルサイズを有するリン酸型燃料電池, 昭和56年電気学会新・省エネルギー研究会, ESC-81-25