溶融炭酸塩型燃料電池の基礎開発

Development of Molten Carbonate Fuel Cell

燃料の多様化と高効率発電を主な特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池が、次世代の発電技術として期待されており、現在、要素技術開発の段階にある。本報では、溶融炭酸塩型燃料電池の原理と特徴を述べるとともに、日立製作所の要素技術開発の現状と今後の課題について述べる。

研究開発の重点は、電池構成部材の選定及び電池性能の向上に置かれており、高性能二元系電極材料の開発、耐熱サイクル性セラミックス繊維電解質板の開発など、 幾つかの成果を基礎に電池性能の向上を推進している。

今後,更に電池の高性能化と長寿命化,電池積層化技術及び大形化技術の確立, 発電システムの最適化などの課題を解決することによって,石炭ガス化との結合に より複合サイクル発電プラントの実現が可能となるであろう。 竹内將人* Masato Takeuchi 田村弘毅* Kôki Tamura 中沢哲夫* Tetsuo Nakazawa 菱沼孝夫** Yukio Hishinuma

□ 緒 言

炭酸リチウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩を電解質とし、650℃前後の高温で運転する燃料電池が溶融炭酸塩型燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell)である。この燃料電池はLNG(液化天然ガス)改質ガスから石炭ガス化ガスに至るまで使用可能な燃料の幅が広いうえに、高い効率での発電が期待できることから、次の世代に実用化できる有望な発電装置として注目され、その早期開発が望まれている。リン酸型燃料電池を第一世代燃料電池と呼称するのに対して、溶融炭酸塩型燃料電池は第二世代燃料電池とも言われており、前者に比べてその開発フェーズは若いが、その研究開発は国内外を問わず盛んである。

アメリカでは、20セル積層 2kW電池の評価が完了しており、その開発は一歩先んじている。しかし我が国でも、通商産業省工業技術院が昭和56年度からムーンライト計画の一環として、「燃料電池発電技術」のなかでこの溶融炭酸塩型燃料電池の開発を取り上げ、昭和61年度までに数キロワット級の積層電池を運転することを目標として、その研究開発を推進している¹⁾。日立製作所もこの計画に参画して開発を進めている。

以下,この溶融炭酸塩型燃料電池について,電池の基本構成,発電の原理と特徴,要素開発の現状,今後の課題などについて述べる。

2 溶融炭酸塩型燃料電池の概要

図1に燃料電池発電システムの一般的な構成を示す。

燃料電池本体の前段には、LNGや石炭などの化石燃料を電池本体内で反応しやすい水素含有ガスに変換する燃料改質装置(前者の場合には水蒸気改質装置、後者の場合には石炭ガス化装置)が設けられる。また後段には、電池本体で発電された直流電力を交流に変換するインバータが設けられて、システムを構成する。このほかに、総合熱効率を上げるための廃熱回収装置(蒸気タービン、ガスタービンなどのボトミングサイクル、熱交換器など)、更にこれを有機的に結合させ、全系統を安全かつ効率よく作動させるための各種制御装置などが設置される。

溶融炭酸塩型燃料電池発電システムには,次に述べるような特長がある。

- (1) 運転電池電圧が高く,発電効率が高い。
- (2) 高温作動型電池であることから、その廃熱を利用してボトミングサイクル複合発電が可能であり、更に高い発電効率が期待できる。
- (3) 水素とともに一酸化炭素も燃料として有効であり、石炭ガス化ガスの電池本体への直接供給も可能で、LNGから石炭まで燃料の多様化が可能である。
- (4) 白金などの貴金属系電極材料を必要とせず、ニッケルなどの安価な材料を用いることができる。

現状では、電池本体の要素技術開発に重点が置かれている。 電池本体は多数の単位電池を積層して構成される。その基 本構成を図2に示す。電解質板を挟んでその両側に多孔質電 極(アノード及びカソード)が配設され、それらの外側にセパ レータが置かれて単位電池が構成される。電解質板は電解質 保持材に電解質を保持したセラミックスの薄板であり、電極は 導電性材料で作られた多孔質焼結体である。また、セパレー タはその両面に燃料及び酸化剤の流路を形成して、供給ガス の分散及び分離の役割を果たすとともに、導電性材料で作ら

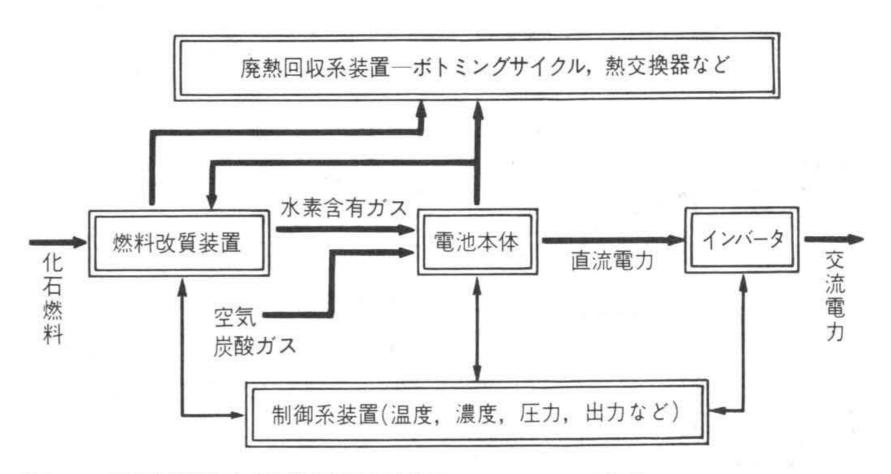


図 | 溶融炭酸塩型燃料電池発電システムの構成 燃料電池本体に燃料改質装置,インバータ,廃熱回収装置が付属してシステムが構成される。化石燃料として,LNG,石炭などが使用されるが,本システムの本命は石炭である。

^{*} 日立製作所日立研究所 ** 日立製作所日立研究所 工学博士

れて単位電池間を電気的に接続している。単位電池を多数積 層して電池電圧を高め、電極面積を大きくすることにより大 電流を取り出すことによって、大容量化が可能となる。

溶融炭酸塩型燃料電池の動作原理を図3に示す。

アノードには、燃料である水素又は水素含有ガスを供給し、 一方カソードには、空気と炭酸ガスを供給する。したがって、 アノードは水素極又は燃料極、カソードは空気極又は酸化剤 極とも呼ばれる。この電極細孔表面に、電解質である溶融炭 酸塩と燃料ガスあるいは酸化剤ガスが接して三相界面ができ、 この界面で電気化学的反応が進行する。

アノードでは水素ガスが電解質中の炭酸イオン(CO_3^{2-})と反応して、下記の(1)式に示すように、炭酸ガス、水及び電子になる。一方、カソードでは炭酸ガス及び空気中の酸素と、アノードから外部回路を経てカソードに到達した電子が(2)式に示すように反応して、炭酸イオンを生成する。炭酸イオンは、電解質中をカソードからアノードに移行してイオン伝導体としての役割を果たす。

$$\begin{array}{c}
\mathcal{T} \nearrow - & \vdash : 2H_2 + 2CO_3^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 4e^- \cdots (1) \\
\underline{\cancel{D}} \nearrow - & \vdash : O_2 + 2CO_2 + 4e^- \longrightarrow 2CO_3^{2-} \cdots (2) \\
\hline
2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \cdots (3)
\end{array}$$

結局,全反応としては水素と酸素が結合して水になる反応 であるが,これを電気化学的に進行させて外部に電気を取り 出す仕組みになっている。すなわち,燃料電池は「外部から

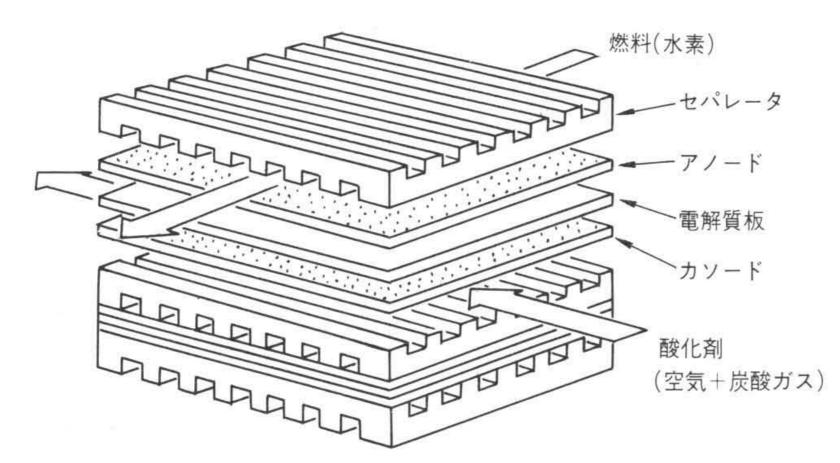


図 2 燃料電池本体の基本構成 2枚の多孔質電極(アノード,カソード)と電解質板,セパレータで単位電池が構成される。本図は単位電池を2個積層した図である。

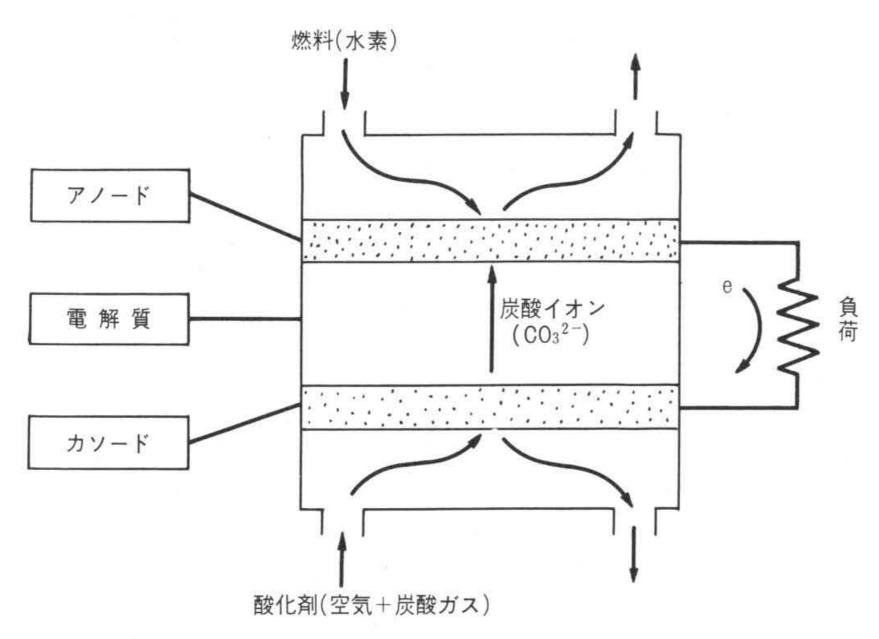


図3 溶融炭酸塩型燃料電池の原理 電解質である炭酸塩が溶融して炭酸イオン(CO3²⁻)がイオン伝導体となる。本電池は、カソードに炭酸ガスを供給しないと発電しない。

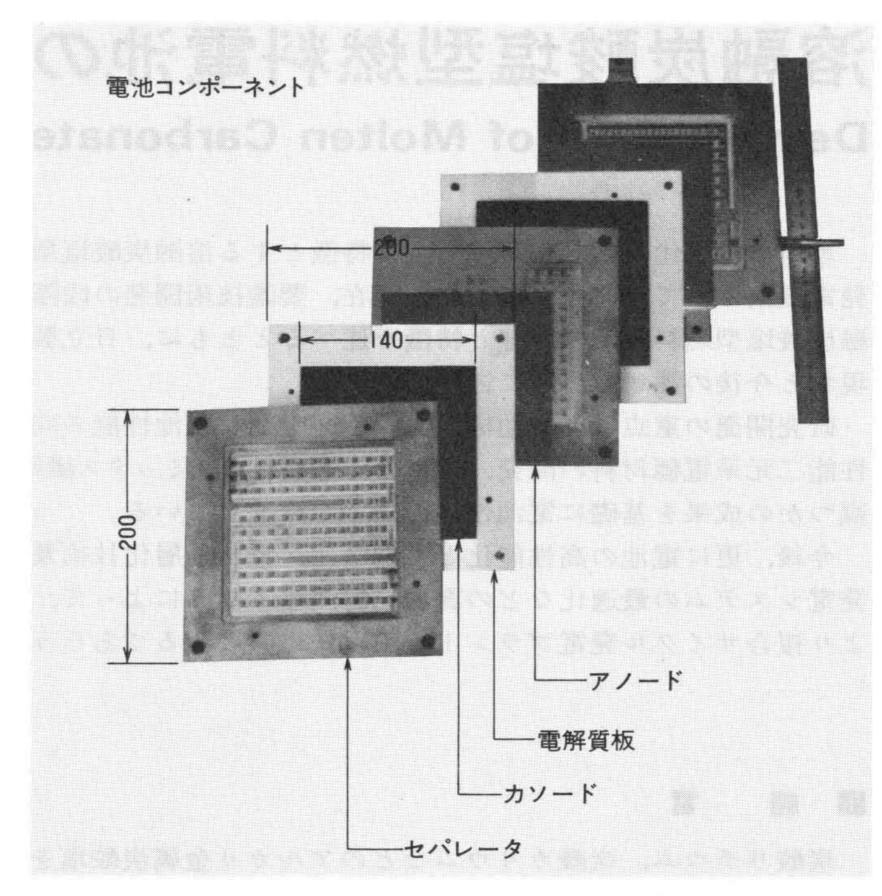


図 4 電池コンポーネント 電極であるアノード及びカソードは、セパレータ面中央部に設置され、電解質板はセパレータと周辺部が直接接触する構造となり、ウェットシール部を形成する。

連続的に供給される燃料と酸化剤を電気化学的に反応させることによって、直接電気エネルギーに変換する発電装置」である。ただし、溶融炭酸塩型燃料電池では、(2)式に示すように、カソードへの炭酸ガスの供給が必要不可欠であることが、他の方式の燃料電池と原理的に異なる点である。

3 電池要素技術

溶融炭酸塩型燃料電池の開発フェーズは若く,要素技術開発の段階にあるが,日立製作所では,電池構成部材の選定と成形法及び電池性能の向上に重点を置き研究開発を進めている。

図4に試作した電池の主要構成部材の写真を示す。形状は電極が14cm角、電解質板及びセパレータが20cm角である。電池性能評価試験装置のフローを図5に示すが、基礎検討の段階では、通常3cm径の電極(電解質板:4cm径)を用いて実験を進めた。

以下,要素技術に関する現在までの開発結果を述べる。

3.1 電解質板

電解質として炭酸リチウム、炭酸カリウムの混合炭酸塩 (62:38, モル比)を、電解質保持材としてはLiAlO₂(リチウムアルミネート)を用い、これを厚さ 2 mm前後の薄板に成形して使用する。電解質板の具備すべき条件として、電池の起動、停止に伴う温度の変動に対してき裂、割れなどを生じないこと、すなわち耐熱サイクル性に優れており、また運転温度である650℃ 前後で溶融している炭酸塩が電解質板から流出しないこと、換言すれば電解質保持力が高いことなどが挙げられる。

電解質板の製造法には、(1)炭酸塩粉末とセラミックス粉末 を混合し、加圧成形してタイル状の薄板にする方法、(2)セラ ミックス粉末をシート状に成形し、焼結して多孔質の薄板に し、これに炭酸塩を含浸する方法などがある。

ここではセラミックス繊維に着目し、これを電解質保持材とすることによって、電解質板の耐熱サイクル性を改善した。

図6は、電解質保持材として用いるアルミナ繊維の電子顕微 鏡写真を示すものである。アルミナ繊維は最終的にリチウム アルミネートに変換して電解質保持材としての機能を果たし, 電解質である溶融炭酸塩はその空隙に保持されて電解質板と なる。このアルミナ繊維を基材とする電解質板の耐熱サイク ル性は、図7に示すように良好なものであり、7回の昇降温 実験に耐えて、電池性能を維持できることを20cm角の電解質 板で確認した。また、電解質保持力を改善するために、繊維 と微粉末の混合体を電解質保持材とする複合マトリックス形 電解質板を開発している。

3.2 電

電極の備えるべき条件として、高温かつ腐食性の強い環境 下(ガス雰囲気も含めて)で耐腐食性があり、かつ電子伝導性 をもつ材料で、電気化学的反応の活性が優れているものでな くてはならない。

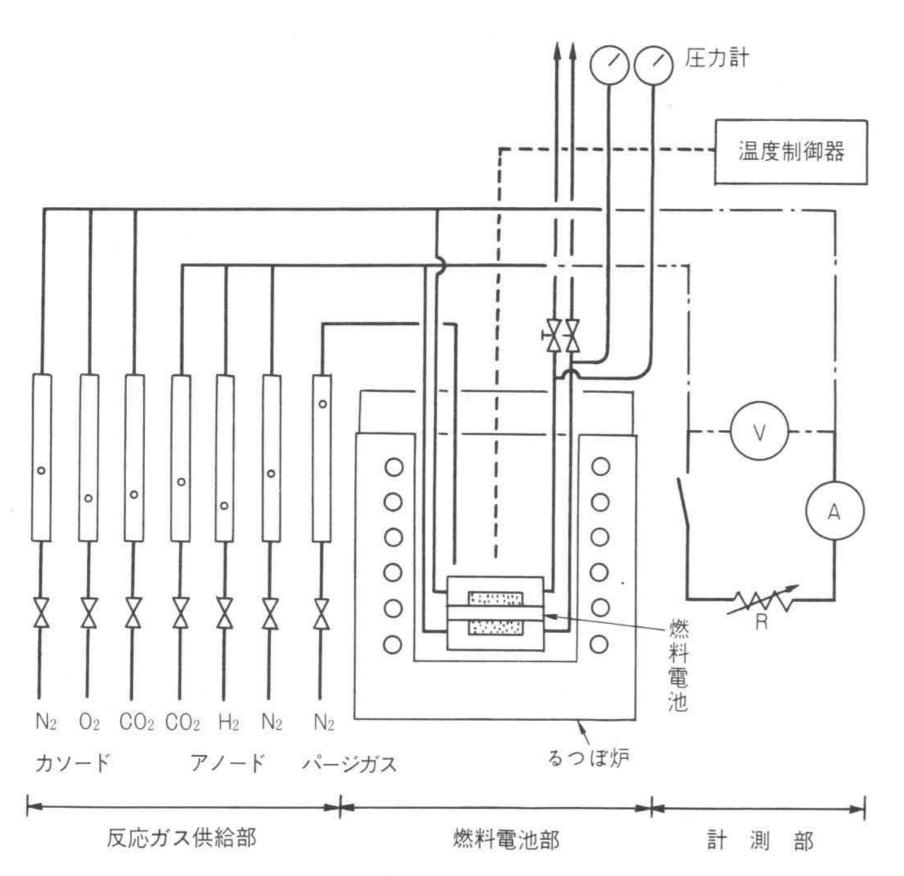


図 5 溶融炭酸塩型燃料電池性能測定装置 反応ガス供給部. 燃料 電池部, 計測部で構成され, 小形電池(電極: 3 cm径)の性能を評価する。運転 温度は650℃前後である。

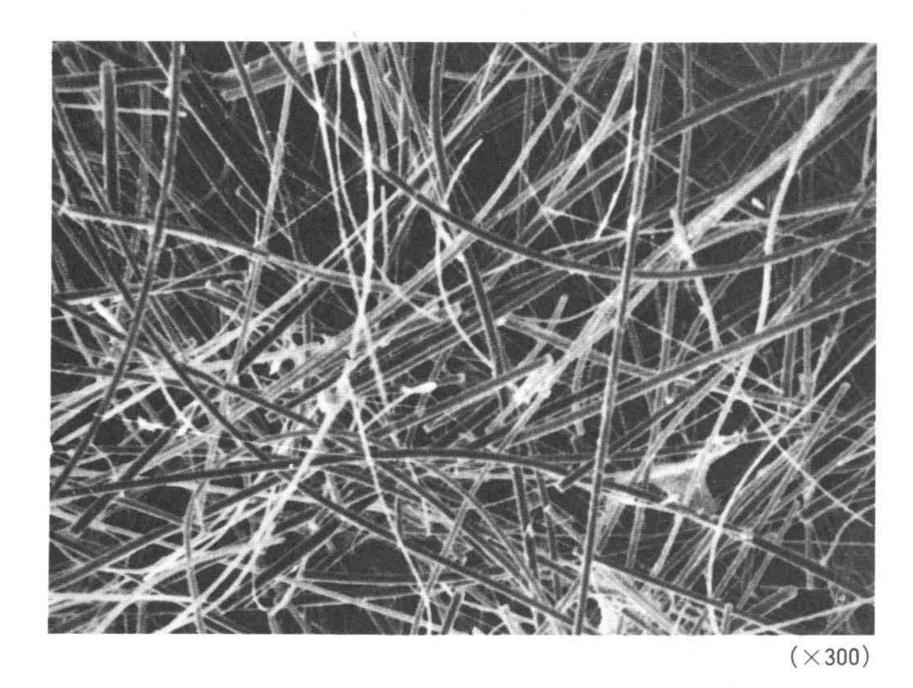


図6 電解質保持材として用いるアルミナ繊維の電子顕微鏡写真 このアルミナ繊維は、リチウム塩との反応によって、リチウムアルミネートに 変換されて電解質保持材となる。

(1) アノード

アノードとしては、ニッケル微粉末をニッケル金網に添着 して,水素雰囲気中で還元焼結した多孔質電極が通常用いら れている。

この電極の電子顕微鏡写真を図8に示す。アノードは電池 運転中にシンタリングを起こし, 比表面積が減少して電極の 性能が低下することが知られており、その対策が必要とされ ている。.

(2) カソード

アノードに用いるニッケル多孔質電極をカソードに適用した 場合には、電池運転中にニッケルが酸素及び電解質と接触し、 導電性をもつリチウムドープトニッケル酸化物に変化するが, 電極がもろくなり、粉化したり、崩壊することもある2),3)。

酸化ニッケル電極をカソードに用いた場合には、電極が粉 化, 崩壊する現象は抑制できるが, 電池性能の面で不十分で ある。そこで、二元系酸化ニッケル電極について検討した。

図9は二元系酸化ニッケル電極の電池性能を示したもので あり、酸化ニッケルに酸化コバルト、銀などを添加すること によって、電流密度-電圧特性が向上した。

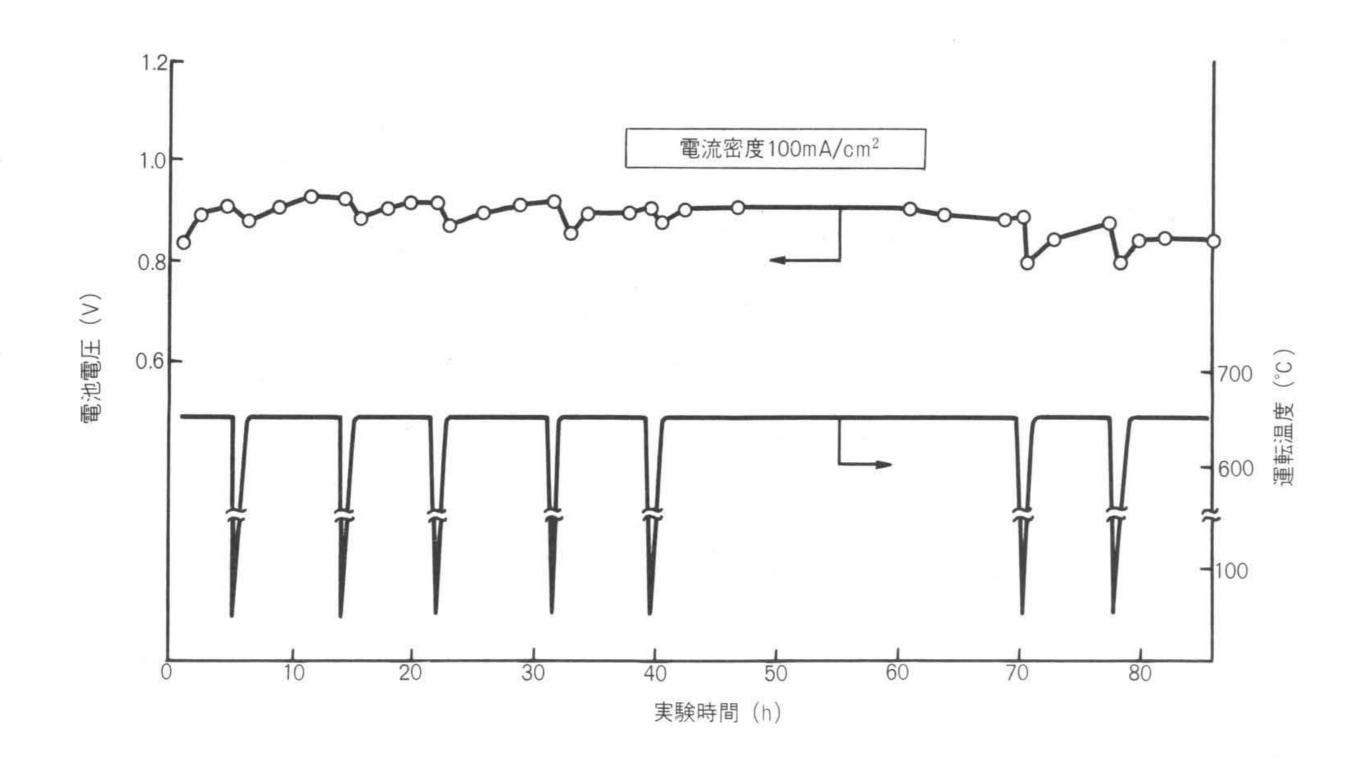


図7 熱サイクル試験 アルミ ナ繊維電解質板を用いた電池の昇降温 サイクルによる性能の経時変化を示す。 昇降温サイクルで電解質板が破損する と,電池電圧は著しく低下する。実験 終了後,電池を解体して,電解質板が 破損していないことを確認した。

酸化ニッケルに銀を添加した電極をカソードに用いた電池 の発電時での電圧の経時変化を図10に示す。電池運転初期で 電池性能が向上する傾向が認められるが、その後電池電圧が 定常となり、運転時間200時間まで電池性能の低下は認めら れず、良好なカソード用電極材料である見通しを得た。

3.3 セパレータ

セパレータには高い電子伝導性と耐食性が要求される。 現在,ステンレス鋼を用いているが,十分とはいえず,耐 食性材料の開発や加工技術の確立が望まれている。

セパレータと電解質板間は、ウェットシール構造にしてガス漏れを防いでいるが、特にアノード側での腐食が激しいことを確認しており、防食対策としてセパレータの表面処理技術を開発中である。

4 今後の課題と展望

電池構成部材の選定をはじめとする要素技術開発の現状について述べたが、今後、更に、電池の高性能化と長寿命化、 電池積層化技術、電池大形化技術の確立、燃料電池発電システムの最適化など重要課題を解決していかなければならない。

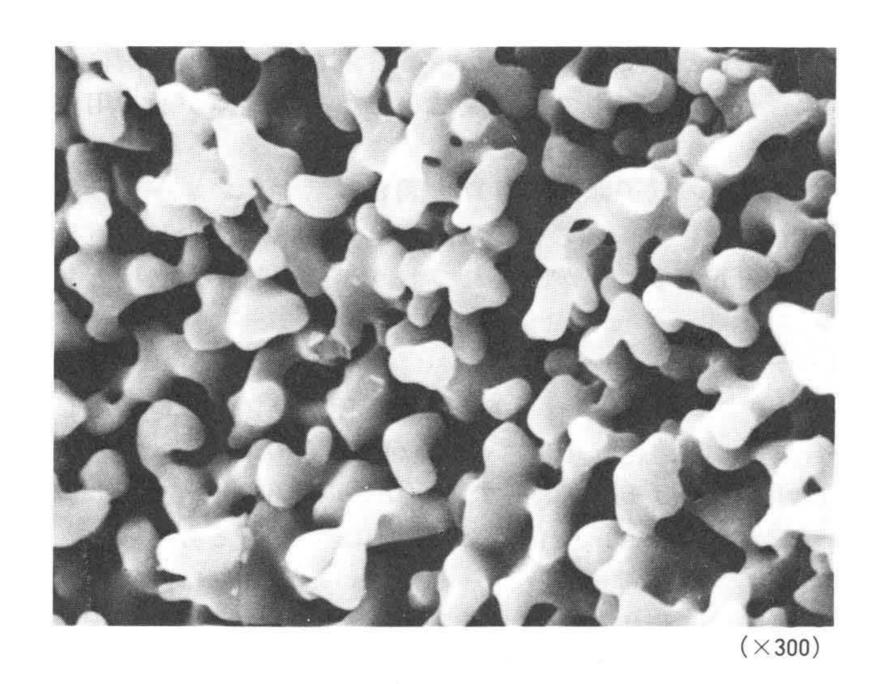


図 8 アノードの電子顕微鏡写真 ニッケル微粉末が焼結している様子が分かる。燃料ガスはこの微細孔内へ拡散し、電解質及び電極と接して三相界面を形成し、反応が進行する。

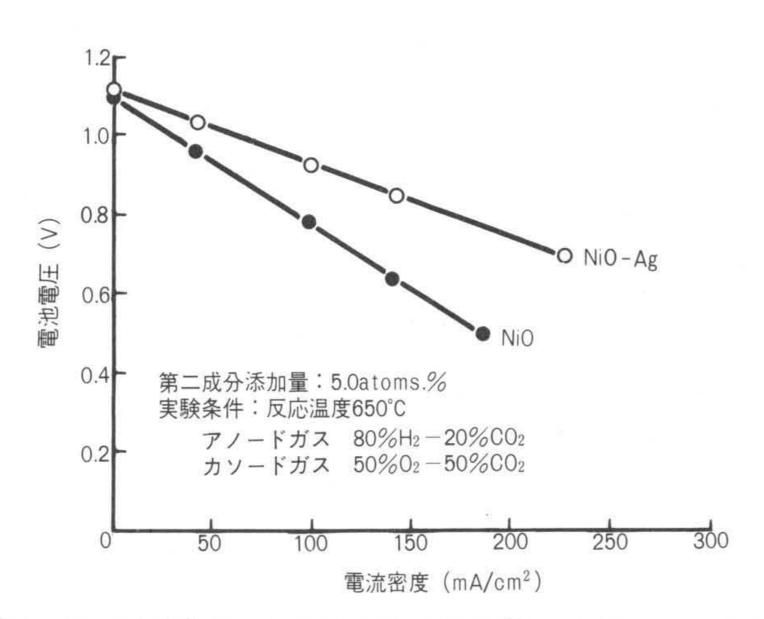


図 9 二元系酸化ニッケル電極の電池性能 酸化ニッケルに銀を添加した電極は、高電流密度でも電池電圧の低下が少なく、電池特性が優れていることが分かる。酸化コバルトを添加した電極も銀添加電極と同等の性能を示す。

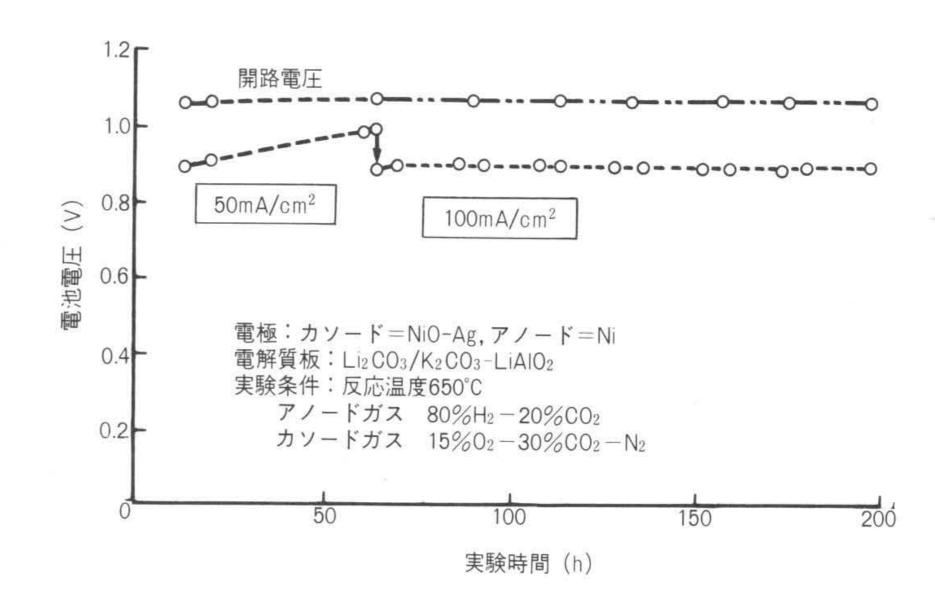


図10 電池電圧の経時変化 電池電圧が運転初期に上昇し、その後200時間までほぼ一定値を示している。電池性能の低下がないことが分かる。

電池の高性能化と長寿命化を達成するためには、材料の長期的な安定性を含めて最適な材料の選定を行ない、また、電池構成部材の構造を含めた最適化を図る必要がある。更に、反応メカニズムの解明、三相界面の安定化などについても検討しなければならない。

電池の積層化及び大形化技術に関しては、シール技術、ガス分散性、冷却方式などを含めて積層構造の最適化を図るとともに、積層方法などについても検討する必要がある。また、電池スタックの形状、規模などについても考慮しなければならない。

溶融炭酸塩型燃料電池は発電効率が高く、将来は石炭ガス 化装置との結合による大規模な複合サイクル発電プラントの 出現が期待されている。したがって、多くの開発課題が残さ れているものの、発電システムの最適化を含めてそれらの課 題を着実に解決していくことによって、1990年代後半には実 用化の域に達すると予想される。

5 結 言

以上、溶融炭酸塩型燃料電池の開発の現状と今後の課題を中心に述べた。耐熱サイクル性に優れた電解質板の開発、及び高性能な電極材料を開発することによって、短時間特性ではあるが、ほぼ満足すべき電池性能を得ることができた。溶融炭酸塩型燃料電池は、将来の省エネルギー形発電システムとしての期待も大きく、今後、通商産業省工業技術院から委託を受けている溶融炭酸塩型燃料電池の研究開発計画に従い、信頼性のある発電プラントを目指して、更に強力にその開発を進めていく考えである。

終わりに、本研究の遂行に当たり、御指導をいただいた通 商産業省工業技術院ムーンライト計画推進室の関係各位に対 して深謝の意を表わす次第である。

参考文献

- 1) 燃料電池の動向,燃料協会誌,62,676,p.673(1983)
- 2) 戸波,外:カソード用多孔質ニッケル電極の耐食化,第23回 電池討論会要旨集,B02(1982)
- M. Tonami, et al.: Development and Testing of Molten Carbonate Fuel Cell Materials, National Fuel Cell Seminar Abstracts, p.99(1982)