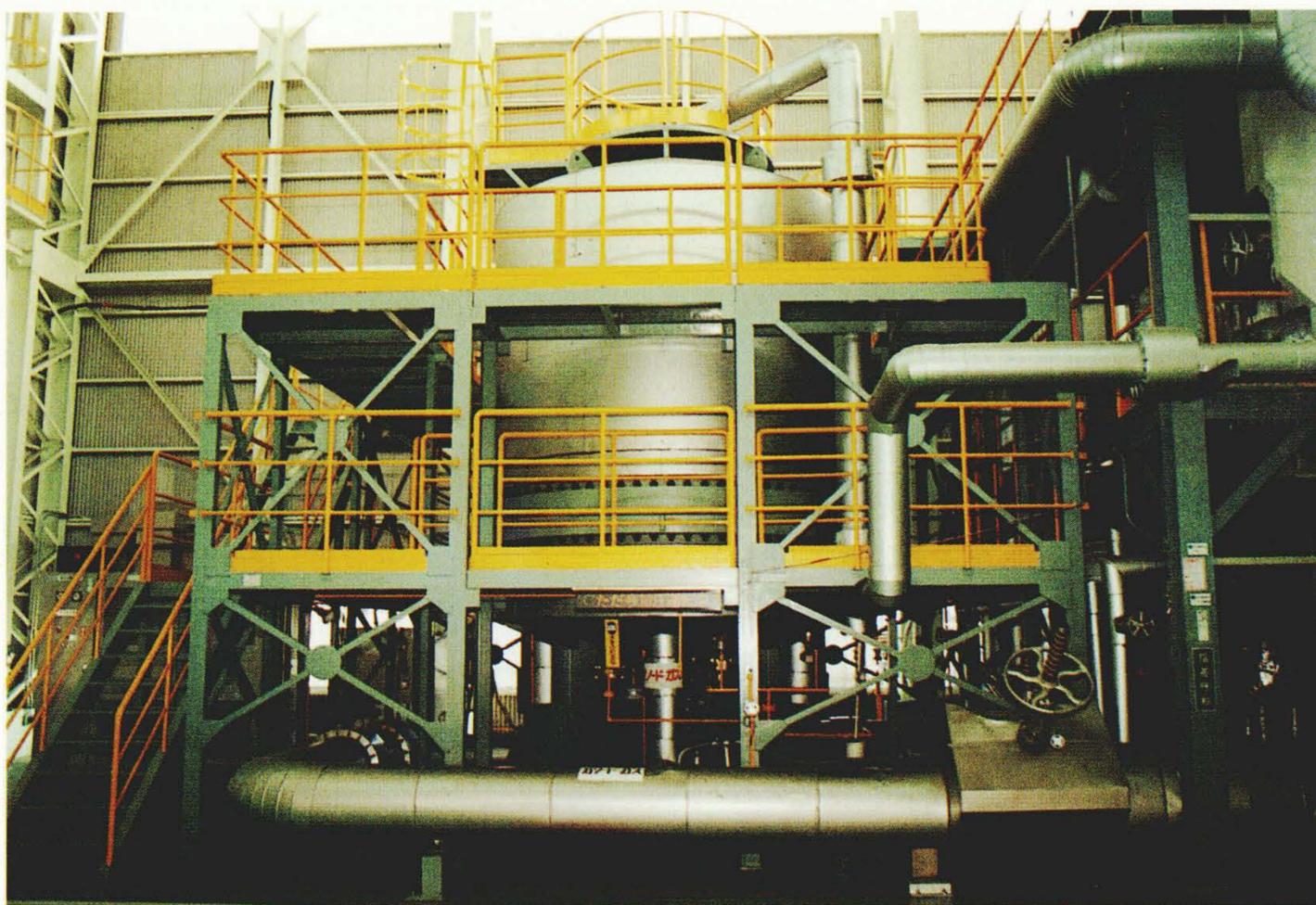


エネルギー効率の高い燃料電池の開発

Development of High Efficiency Fuel Cell Technology

堀場達雄* *Tatsuo Horiba*
大塚馨象** *Keizō Ôtsuka*
藤村秀和*** *Hidekazu Fujimura*
松尾宣雄**** *Nobuo Matsuo*



100 kW級MCFC(溶融炭酸塩型燃料電池)発電装置 中央の容器は加圧状態で電池運転をするための圧力容器である。この中に100 kW級積層電池が収納されている(図4参照)。MCFCは高効率発電システムとして注目され、実用化への期待が高まっている。

燃料電池はエネルギー効率が高いため、単位エネルギーあたりの炭酸ガス発生量が少なく、また窒素酸化物、硫黄酸化物などの排出量も少ない対環境性の優れた発電方式である。日立製作所は早くからその将来性に注目し、30年以上にわたって低温型から高温型までの幅広い技術を蓄積してきた。現在は、主として電力用のMCFC(溶融炭酸塩型燃料電池)とPEFC(固体高分子型燃料電池)を中心に、NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)からの委託研究によって開発を進めている。

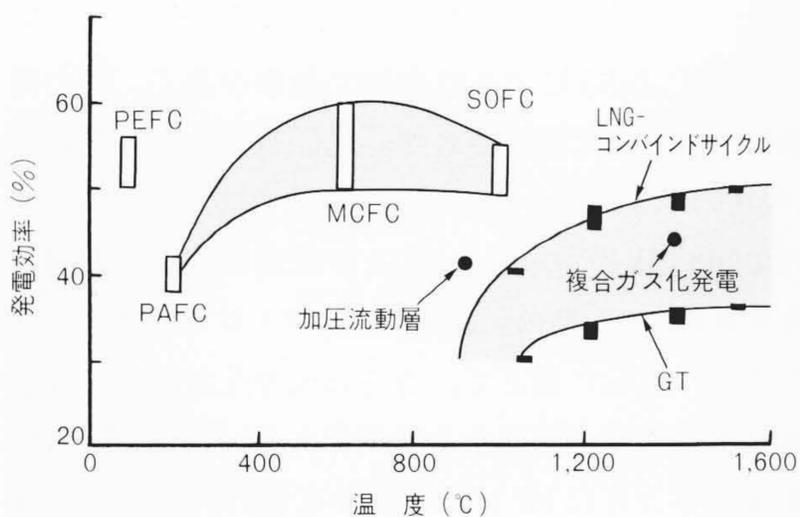
MCFCは650℃の高温作動で効率高く、電力用燃料電池として期待されている。ムーンライト計画(現在のニューサンシャイン計画)では、平成5年9月に100 kW級電池と1,000 kW級周辺装置の開発状況を評価し、次期の1,000 kW級パイロットプラントの試作、運転に備えて、さらに大型化技術とシステム技術の開発を推進する計画である。日立製作所は、平成5年3月に100 kW級積層電池の社内発電に成功し、1,000 kW級へ向けて開発を進めている。

* 日立製作所 日立研究所 ** 日立製作所 日立工場 工学博士 *** 日立製作所 機械研究所 **** バブコック日立株式会社 呉工場

1 はじめに

燃料電池は1839年に英国のGroveによって発表された化学発電方式であり、電池というよりは直流発電システムと呼ぶべき技術であった。その原理は、水の電気分解の逆反応であり、電解液によって隔てられた一对の電極にそれぞれ水素(燃料)と酸素(酸化剤)を供給して、電気化学反応によって発電するものである。燃料、酸化剤および電解質の組み合わせにより、多様な燃料電池系が可能となる。燃料電池はCarnotの定理による熱機関の理論効率の制約を受けないので、高い発電効率を得られやすく、また反応生成物が水などであり、SO_x(硫黄酸化物)、NO_x(窒素酸化物)などが発生しにくい。そのため、高効率でクリーンな発電方式として近年注目されるようになった。しかし、この技術は1960年代に米国で宇宙船用に開発されるまでは実用的な開発が停滞していた。1967年に米国でPAFC(Phosphoric Acid Fuel Cells:リン酸型燃料電池)によるオンサイト発電を目指すTARGET計画が発表されて、民需用開発が本格化した。わが国でも第一次石油危機後の1970年代末から開発が活発化し、1981年通商産業省工業技術院のムーンライト計画のテーマの一つとして取り上げられ、さらに加速されて、日立製作所もこの計画に参画してきた。

日立製作所は、早くから燃料電池技術の将来性に注目し、これまでにアルカリ型水素-酸素燃料電池、ヒドラジン-空気燃料電池、直接型メタノール燃料電池、PAFC、



注：略語説明 PEFC (固体高分子型燃料電池)
PAFC (リン酸型燃料電池)
MCFC (溶融炭酸塩型燃料電池)
SOFC (固体電解質型燃料電池)
LNG (液化天然ガス)
GT (ガスタービン)

図1 各種発電方式の効率比較 主要な燃料電池と高効率火力発電方式との効率比較を示す。

MCFC(Molten Carbonate Fuel Cells:溶融炭酸塩型燃料電池)など、幅広い開発を経験してきた。主要な燃料電池と各種火力発電方式の発電効率を図1に示す。各種火力発電に比べて低温型燃料電池ではPEFC(Polymer Electrolyte Fuel Cells:固体高分子型燃料電池)が、高温型燃料電池ではMCFCと、SOFC(Solid Oxide Fuel Cells:固体電解質型燃料電池)がそれぞれ高効率となる可能性がある。PEFCが高い効率を示すのは、電解質部分をきわめて薄くできるため抵抗の低減が図れることと、電解液の浸透による有効反応面積の低減がないことによる。燃料電池の効率を下げている主要な要因は空気極の反応速度が遅いことであり、これを解決するために作動温度を高くすることが可能である。しかし、温度を高くし過ぎると効率の上限となる理論効率が低下する傾向がある。そのため、効率を優先して選択すれば、大型化に適した高温型燃料電池の中ではMCFCが最も優れた発電方式と評価される。

ここでは、現在日立製作所が、電力用燃料電池として最も注力しているMCFCの開発の現状、および低温型で最も有望と思われるPEFCについて述べる。

2 MCFC(溶融炭酸塩型燃料電池)

2.1 原理と特長

MCFCは、電解質に溶融炭酸塩(炭酸リチウムと炭酸カリウムの共融混合物)を用い、電池の標準作動温度の650℃では、溶融状態のCO₃²⁻(炭酸イオン)が電荷の担体となる。燃料は水素を主成分とするガスが、酸化剤には空気に炭酸ガスを混合したガスがそれぞれ用いられる。図2に示すように、カソード(正極)で酸素が炭酸ガスとともに炭酸イオンを生成し、それが溶融炭酸塩電解質中を移動し、アノード(負極)で水素を酸化して電子を外部回路に放出する反応によって発電反応が組み立てられている。アノード、カソードおよび電解質板から単電池が構成され、これがセパレータと呼ばれる電子伝導材で接続されて積層電池が構成される²⁾。電池の起電力は約1.1Vであり、発電時にはそれ以下の値になる。出力密度は0.1~0.2 W/cm²であり、電極面積あるいは積層電池数の増大により、大電流化あるいは高電圧化できる。

MCFCには、(1)高温作動で発電効率が高く、排熱もさらに発電に利用が可能で高い総合発電効率が期待でき、(2)天然ガスの改質ガス、石炭ガス化ガスなど幅広い燃料の使用が可能であり、(3)小容量の分散発電から大容量の集中発電まで適用できる、などといった特長がある。

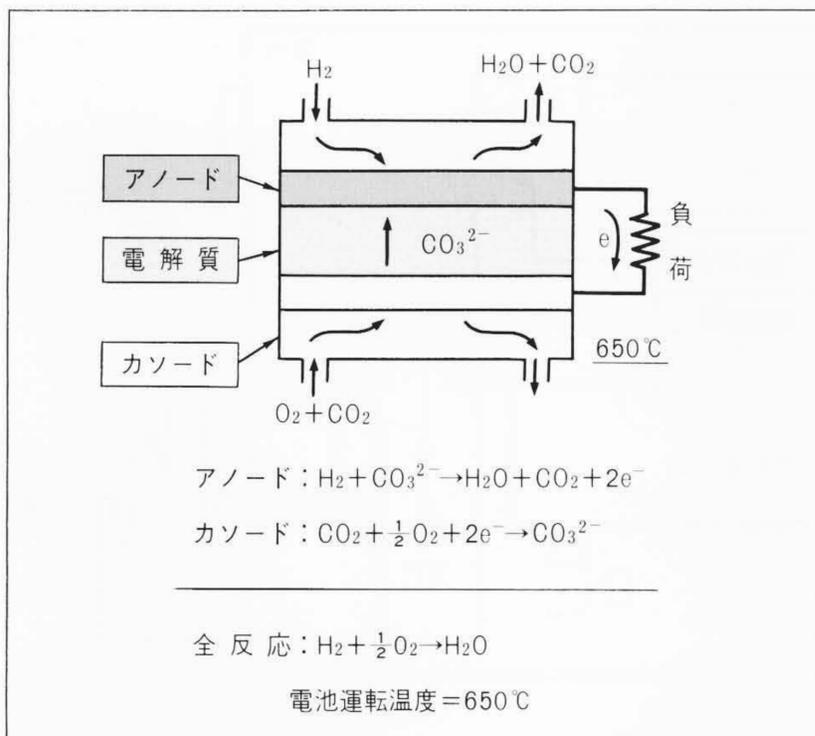


図2 MCFCの原理 アノード(負極)とカソード(正極)の間の電解質(炭酸リチウムと炭酸カリウム)中を炭酸イオンが動き、外部回路を電子が移動することによって発電できる。

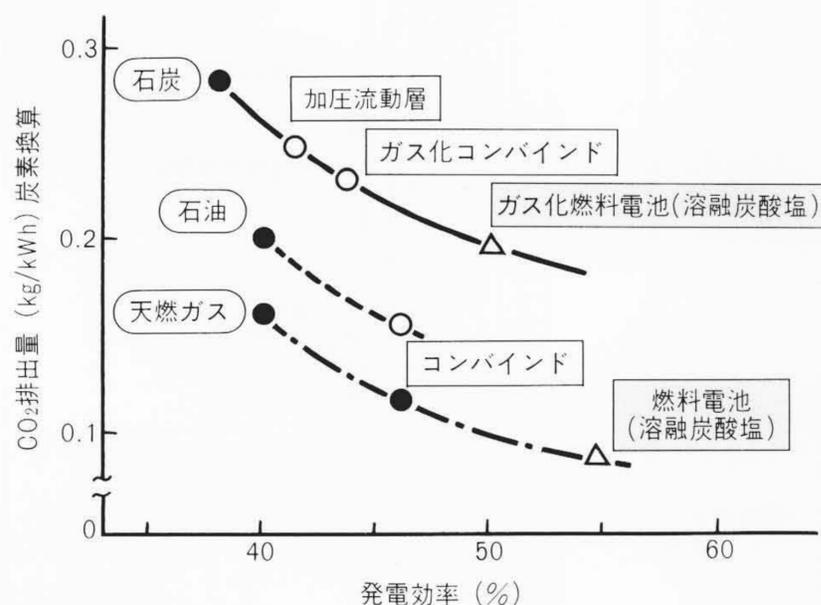
MCFCおよび競合する他の発電方式の炭酸ガス発生量の比較を図3に示す。MCFCは他の技術と比べて高い発電効率、つまり炭酸ガス発生量が低いことが、将来の電力用燃料電池として期待される大きな理由である。

2.2 要素技術開発

日立製作所で、これまで開発してきたMCFCの要素技術について以下に述べる。

(1) アノードおよびカソード

MCFCの電極は、反応ガスと液体状電解質が対向して釣り合っているガス拡散電極である。高性能と長寿命を得るためには両者の平衡の維持が必要である。日立製作



注：● 実用化済み技術

図3 発電プラントの高効率化によるCO₂の低減 化石燃料発電ではMCFCなど高効率発電システムの導入により、単位発電量当たりの炭酸ガス発生量が低減する。

所は、電極のぬれを制御できる最適な細孔特性の電極、および電解質板の製造技術を開発した³⁾。また、電池運転条件でのアノードの焼結あるいは圧縮による気孔率の減少を抑制するために、ニッケルにアルミニウムを添加したNi-Al合金などを開発した^{4),5)}。

(2) 電解質板

Al₂O₃(アルミナ)繊維を添加したγ-LiAlO₂(γ-アルミン酸リチウム)と結着剤から成るスラリーをドクターブレード法によって成形し、電解質マトリックスシートを調整している。これを炭酸リチウムと炭酸カリウムの共融混合物とともに電極間に組み込み、内部焼成して電解質板としている。

(3) セパレータ

セパレータは単電池間の電子移動機能の他に、還元および酸化の雰囲気能耐、電極へ反応ガスを供給、排出する構造を備える必要があり、燃料電池を長寿命化する上では重要な役割を担っている。セパレータ材料としては一般にステンレス鋼が提案されているが、日立製作所は当初選定したSUS310S鋼を上回る高耐食性材料として25Cr-30Ni-Al-Y鋼を開発している⁶⁾。

2.3 大型化と積層化

(1) 大型電池の構造

温度分布の均一化を図るため、ガス流れを改良した温度分布シミュレーション計算により、複合大容量型セル構造を開発した。1枚のセパレータ上に4枚の電極を「田」の字形に並べた構造であり、製作が容易で大型電池で高い出力を得るのに適している。外寸法1,450 mm×1,450 mmの複合大容量型セルを構成単位として大型電

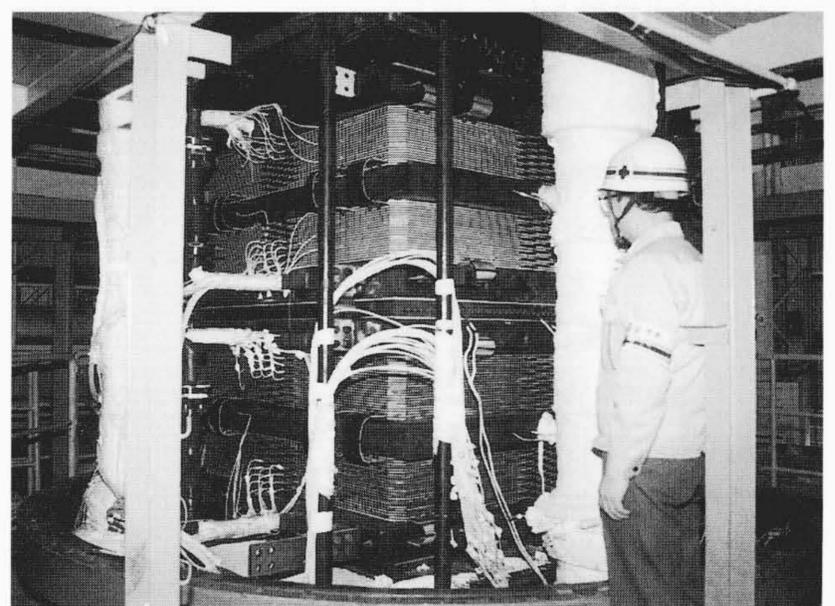


図4 100 kW級MCFCの電池本体外観 22セルを直列に積層したブロック2個から50 kWモジュールが構成される。同モジュールを2個直列に積層すると100 kW電池となる。

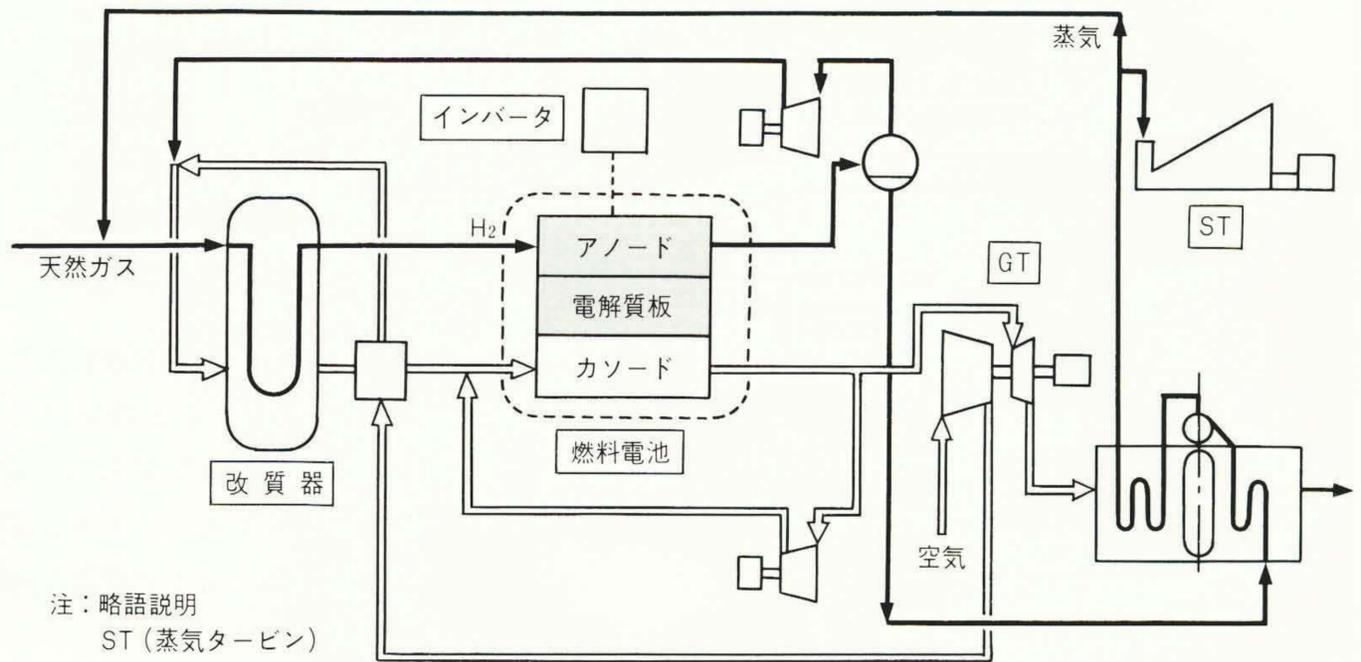


図5 MCFC複合発電システム 天然ガスを燃料としたMCFC発電システムは、燃料改質器、燃料電池本体、GT、STなどから成る。

注：略語説明
ST (蒸気タービン)

池を設計した⁷⁾。

(2) 100 kW級積層電池の試作

試作した100 kW級積層電池の外観を図4に示す。上記の複合大容量型電池を44個積層して50 kWモジュールを構成し、さらにそれらを2個直列に積み上げ100 kW級積層電池としている。各モジュールの上下と中間にはガスヘッドを設け、各セルに反応ガスを供給、排出する内部マニホールを集積した。この電池で所期出力の100 kWを超える110 kWが得られ、引き続き長時間運転を目指している。

(3) システム化

MCFC発電システム構成の一例を図5に示す。燃料電池本体のほかに燃料改質器、排熱回収装置などで構成している。それらのうち、燃料改質器は燃料電池本体の出力を支配する重要な要素である。日立製作所は、MCFC研究組合(溶融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合)の分担研究として、図6に示すような二段触媒燃焼方式の開発に取り組んでいる。燃焼触媒を塔内に二段に配置し、温度分布の均一化と熱の有効利用を図ることが特長であり、すでに100 kW級モデルで性能を確認した。現在、MCFC研究組合赤城総合試験所で、1 MW級改質器の評価試験を実施中である。

2.4 今後の計画と展望

現在は、100 kW級発電装置の実証段階であり、MCFC研究組合の平成9年度の1,000 kW級パイロットプラントの試作運転計画に備えて、さらに大容量化技術開発を進める。実用化のためには、20~50 MW級を目指した大容量化技術と、単電池レベルでのいっそうの高性能化、長寿命化の追求が不可欠である。発電システムとしては、電池本体だけでなく燃料改質器、排熱回収装置およびそ

れらの効率的な運転制御システムの開発も必要である。

平成2年6月の通商産業省総合エネルギー調査会と電気事業審議会報告の長期エネルギー需給見通しによれば、燃料電池の実用化は2000年ごろから始まり、MCFCの本格的な導入は2010年ごろとされている⁸⁾。それまでに解決すべき課題が多いものの、高効率でクリーン、かつ多様な化石燃料が利用できる発電方式であるMCFCは、エネルギー源の多様化時代に適している。単にプラントのイニシャルコストだけでなく、環境に対する影響まで評価した場合には、燃料電池発電方式は各種発電方

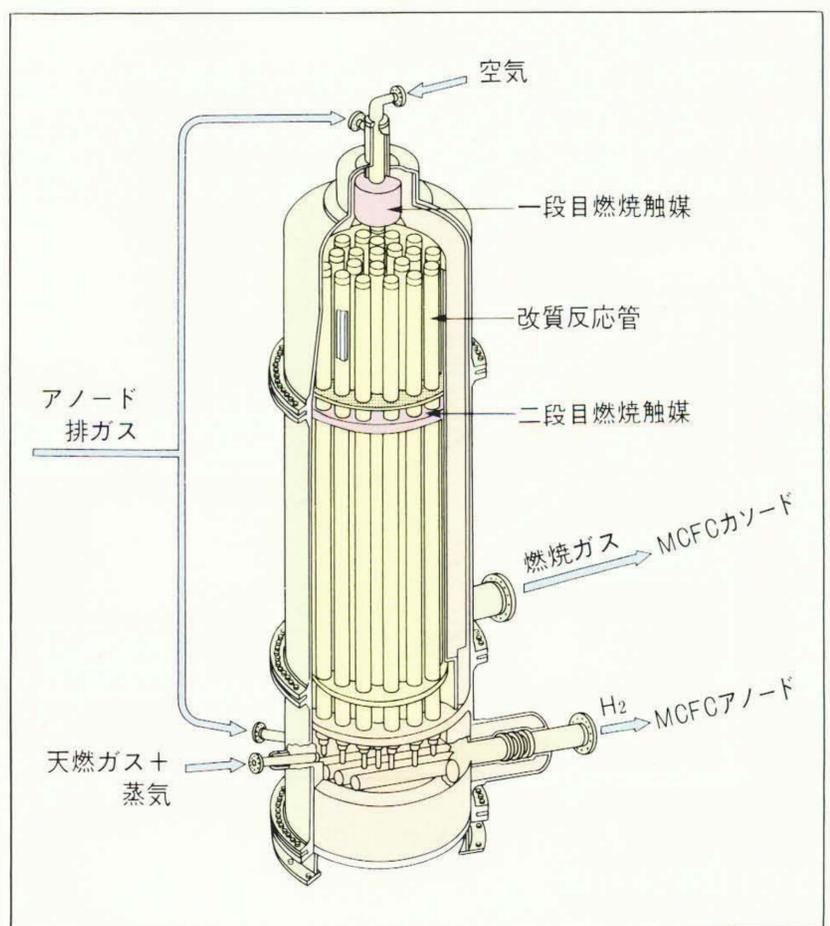


図6 二段触媒燃焼型天然ガス改質器 低カロリーのアノード排ガスを有効に利用できる二段触媒燃焼方式を採用している。

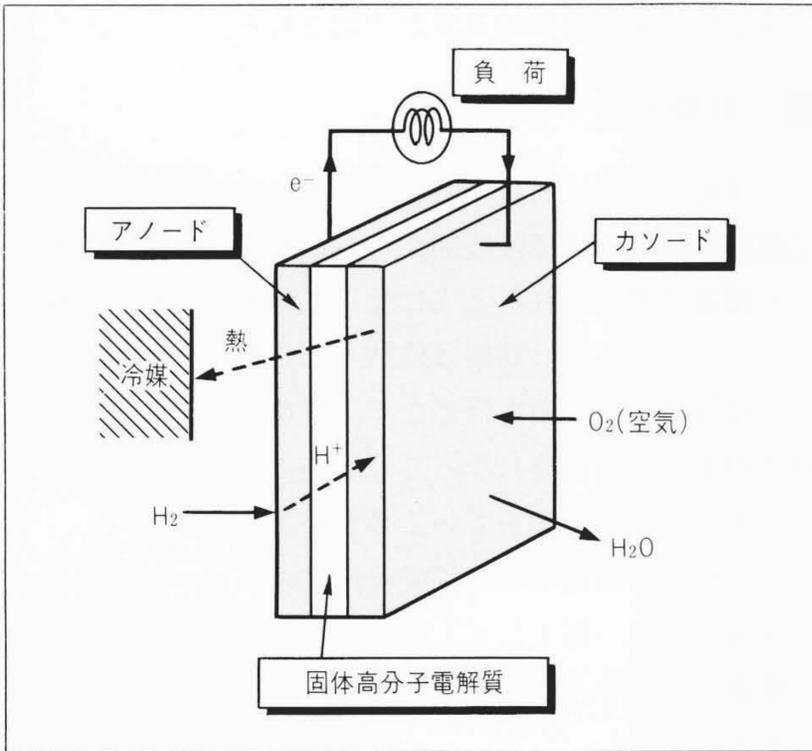


図7 PEFCの原理 固体高分子電解質中をプロトン(水素イオン)が移動することが特徴である。この電池は縦型で使用される。

式の中でも優れた技術の一つであり、この重要性は、今後ますます高まるものと思われる。

3 PEFC(固体高分子型燃料電池)

3.1 原理と特長

PEFCは、電解質にフッ素系スルホン酸樹脂の固体高分子電解質膜(陽イオン交換膜)を用いた水素-酸素型燃料電池である。その原理を図7に示す。燃料には水素またはメタノール改質ガスなどの水素を主成分とするガス

が、酸化剤には酸素または空気がそれぞれ用いられる。アノード、カソードの電極層はともに炭素粉末に担持した白金系触媒などで構成される。PEFCは、電解質が固体の高分子薄膜であるため、(1)短絡、反応ガス相互の混入なしに電解質を50~200 μm程度に薄くでき、(2)電解質の浸透ぬれによる触媒層の反応面積の減少が少ないため1 W/cm²以上の高出力密度が期待され⁹⁾、また、(3)作動温度が100℃前後と低くできる。しかし、(4)電解質の乾燥による内部抵抗の上昇を抑制するために、水分と熱の管理が必要である。

PEFCの用途としては、電気自動車などの移動電源あるいはオンサイト発電が適している。すでに米国では、1990年に電気自動車用の開発を目的として国家プロジェクト(LEAPS Program)が発足しており¹⁰⁾、わが国でも平成4年度からPEFCの実用化技術の開発を目指した通商産業省工業技術院-NEDOの国家プロジェクトが開始され、日立製作所もこれに参画している。

3.2 システム構成と開発課題

PEFCを電気自動車に適用した場合のシステム構成を図8に示す。電池本体のほかに、燃料改質器などの燃料供給装置、電解質膜の乾燥防止のための加湿装置、反応熱を除去する冷却装置などから成る。電池本体では、電解質膜の開発が重要な課題であり、近年その改良が進み、PEFC技術が見直されたとさえ言われている。化学的安定性とイオン伝導性の高いこと、さらに水の透過性、機械的強度などの要素が膜の評価基準となる。電池の高性

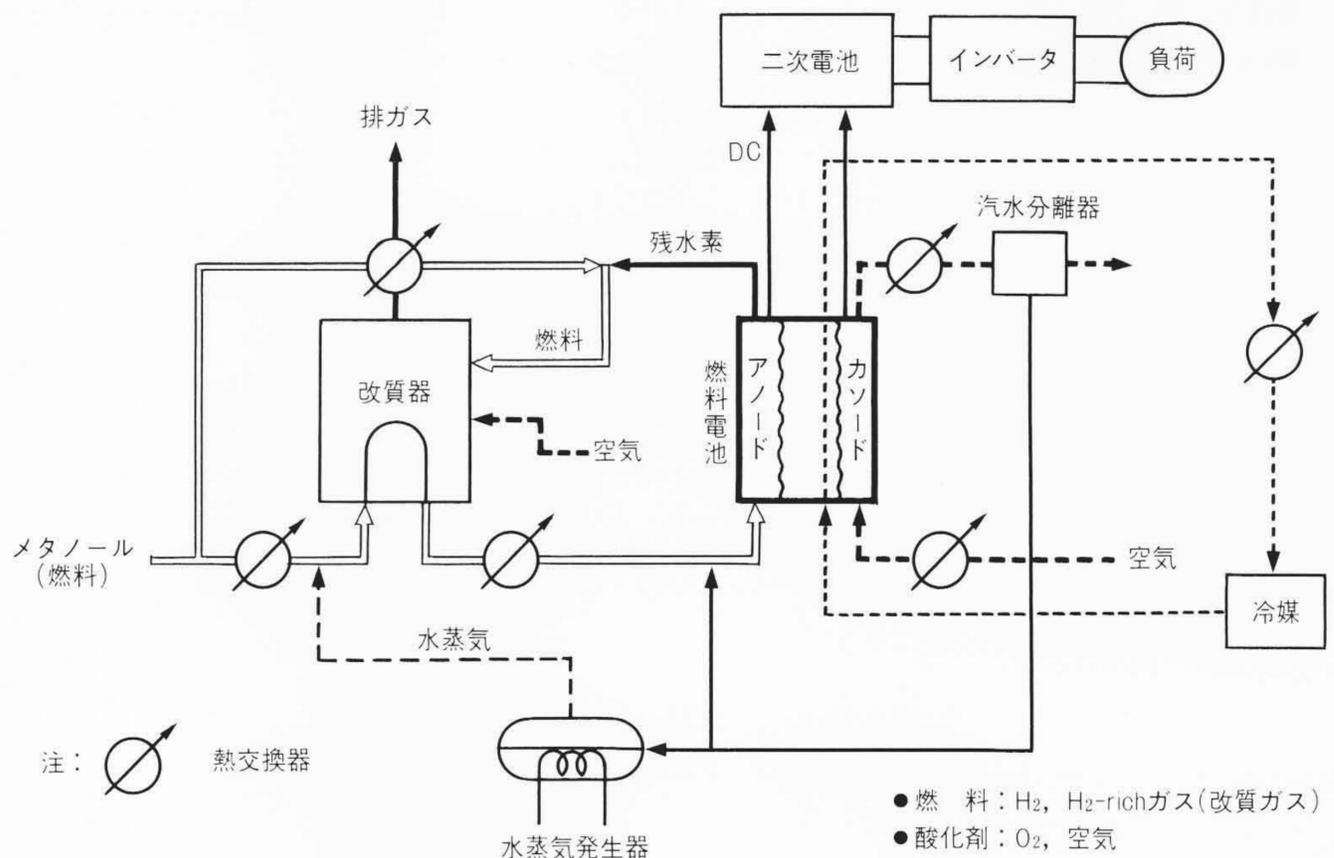


図8 PEFC電源システム
メタノールを燃料とするメタノール改質式PEFCと二次電池とで構成するハイブリッド電源システムを示す。

能化のためには、高活性ガス拡散電極とその電極と電解質膜との一体化技術、さらに加湿、冷却を含めた適切な電池構造の開発が必要である。電池本体以外にもそれぞれの用途に応じた最適なシステムの開発が重要である。

3.3 現状と展望

PEFCは米国での宇宙船用電源の開発で始まり、その後も軍用などに限られた開発が進められてきた。そのため、わが国ではほとんど顧みられなかった。しかし、近年のイオン交換膜技術とPAFCなどの技術的成果を利用して、大幅な進歩を遂げた。低温作動と、他の燃料電池にない高出力密度を合わせ持つ特色のある電源が期待できる。日立製作所でも、電極触媒層を電解質膜上に化学めっき法で一体化析出させる電極要素技術などを中心に、小型セルによる検討を進めている。今後、実用化を

目指した急速な技術的進歩が予想される。

4 おわりに

19世紀の前半に萌(ほう)芽した燃料電池技術も、長い揺籃(らん)期を経て隆盛期にさしかかり、本格的な実用化も間近に感じられるようになってきた。しかし、解決しなければならない問題は依然として数多く残されている。今後は要素技術だけでなく、発電システムとしての視点がますます重要になってくるので、関連技術のよりいっそうの結集を図っていく必要がある。

この研究は通商産業省工業技術院のニューサンシャイン開発計画の一部として、NEDOからの委託研究によって推進しており、関係各位のご指導に対し感謝する次第である。

参考文献

- 1) たとえば、吉沢編：燃料電池と電力貯蔵システム、講談社サイエンティフィック(1985)
- 2) 加原，外：高効率発電を目指す溶融炭酸塩型燃料電池発電システム，日立評論，**74**，11，833～838(平4-11)
- 3) 光島，外：溶融炭酸塩型燃料電池用電極の細孔構造の制御，電気化学および工業物理化学，**60**，906(1992)
- 4) 竹内，外：溶融炭酸塩型燃料電池用アノードのシンタリングおよびクリープ変形の抑制，日本化学会誌，**1989**，No.7，1067(1989)
- 5) 岡田，外：溶融炭酸塩型燃料電池用NiアノードのAl拡散浸透によるクリープ変形の抑制，電気化学および工業物理化学，**60**，785(1992)
- 6) 檜山，外：溶融炭酸塩に対するオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性，Boshoku Gijutu，**39**，409(1990)
- 7) 大塚：複合大容量型燃料電池，OHM，**78**，No.11，308(1991)
- 8) 堀内，外：溶融炭酸塩型燃料電池の技術開発動向，エネルギー・資源，**13**，No.3，29(1992)
- 9) D. Watkins, et al.: Canadian Solid Polymer Fuel Cell Development, Program and Abstracts 1988 Fuel Cell Seminar, 350(1988)
- 10) H. R. Creveling and R. D. Sutton: Research and Development of A Proton-Exchange-Membrane (PEM) Fuel Cell System for Transportation Application, Program and Abstracts 1990 Fuel Cell Seminar, 57(1990)