



技術解説

# 熔融炭酸塩型燃料電池

肥塚裕至\*

表1 燃料電池の分類

	リン酸型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体電解質型 (SOFC)	固体高分子型 (PEFC)
電解質	リン酸	炭酸塩	イットリア 安定化ジルコニア	高分子イオン 交換膜
電荷担体	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>
動作温度	200℃	600～700℃	900～1000℃	常温～100℃
電池材料	カーボン	Ni, ステンレス	セラミック等	カーボン等
主な燃料	天然ガス, LPG, メタノール, ナフサ, 灯油	天然ガス, LPG, メタノール, ナフサ, 灯油, 石炭ガス		天然ガス, LPG, 水素, メタノール
発電効率	～45%	45～60%	50～60%	～40%
特徴	実用化段階	高発電効率, 燃料多様化, 炭酸ガス濃縮, 内部改質	高発電効率, 燃料多様化, 内部改質	電気自動車搭載

## 1. はじめに

1990年代のエネルギー情勢において、二つの大変革が世界的規模で進行していると思われる。第一の変革は、規制緩和による独立系発電会社(Independent Power Producer:IPP)の台頭と、国際的な電力取引自由化の動きである。第二の変革は、昨年12月に開催された地球温暖化防止京都会議(COP3)で議論されたような、

地球環境問題への具体的な取組を要求され始めたことである。この変革に沿った発電方式として分散電源技術が議論され、高効率性、環境調和性、モジュール性等に特色のある燃料電池発電が注目されている。

ここでは、燃料電池全般を説明した上で、当所で技術開発中の熔融炭酸塩型燃料電池(Moltebn Carbonate Fuel Cell, MCFCと略記)について、動作原理、特徴、電池構成、電池性能などを概説する。

## 2. 燃料電池の概要

燃料電池は、水素の酸化/還元反応を、電解質マトリクスを挟んだ対向する多孔質ガス拡散電極で進行させる。この過程で、燃料が保有する化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換することができる。電池と呼称されているが、反応物質を内部に保有するのではなく、天然ガス等の燃料と酸化剤(O<sub>2</sub>)を外部から供給する

\*Hiroshi KOEZUKA  
1949年2月18日生  
1976年大阪大学大学院工学研究科  
博士課程修了 応用化学専攻  
現在、三菱電機株式会社、先端技術  
総合研究所、環境エネルギー技術  
部門、統轄、工学博士、応用化学  
TEL 06-497-7143  
FAX 06-497-7292  
E-Mail koezuka@ana.edl.  
melco.co.jp



限り、出力の低下(長期的な意味で電解質の消耗や電極のシンタリングなどによる劣化を除く)や充電の必要の無い、いわば発電機である。現在の主要な燃料電池は使用する電解質によって、表1に示すように分類される。

燃料としては、水素、天然ガス、石炭ガス、石油、アルコール類などが使用され、酸化剤としては空気が使用される。燃料のもつ自由エネルギーを直接電気エネルギーに変換するので、カルノーサイクル(Carnot Cycle)に支配されず、高い発電効率が期待できる。燃料電池は、小容量や部分負荷でも発電効率がよく、排熱の有効利用によって高い総合効率が得られる。図1に燃料電池発電と内燃機関発電の効率を比較する。また、燃料電池は、硫黄酸化物や窒素酸化物が発生しにくく、騒音・振動も少ないなど環境性に優れている。都市ガスを燃料に使用できるため市街地への設置が可能であることも大きな特長である。

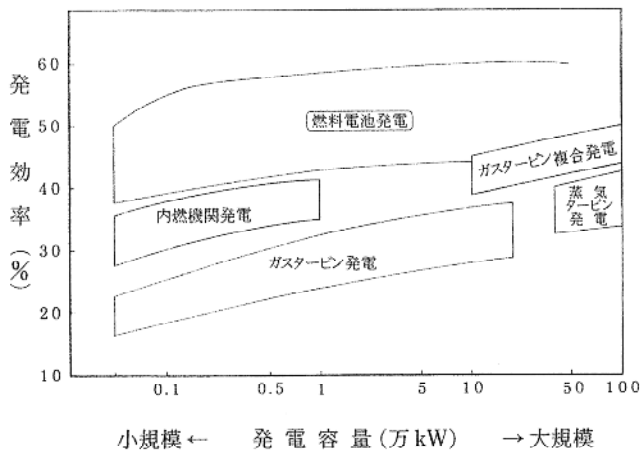
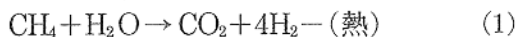


図1 燃料電池と内燃機関との発電効率比較

### 3. 内部改質 MCFC の動作

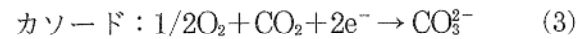
炭化水素を原料として水素を製造するプロセスを改質(Reforming)と呼称する。通常は800℃前後で動作させる場合が多い。メタン(CH<sub>4</sub>)は、通常、天然ガス或いはLNG(Liquefied Natural Gas)の主成分であるため、原料がメタンの場合の反応を次式に示す。



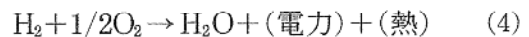
改質反応は強い吸熱反応である。改質反応を連

続して安定的に進行させるためには、反応熱を供給し続ける必要がある。

MCFCのアノードおよびカソードの反応を次式に示す。平均的な動作温度は650℃である。



(2)式と(3)式を加算すると、MCFCの総括的な反応として次式が導出される。



すなわち、MCFCで電力に変換されなかった自由エネルギーは熱となって放散され、電池反応は総括的には発熱反応である。したがって、MCFCを連続的に安定に発電させようとするれば、適当な冷却が必要となる。

ここで、改質反応と電池反応を組み合わせ、同一場所で進行させた場合を考える。図2に内部改質MCFCの模式構成を示す。まず巧みな熱利用が実現する。すなわち、熱を放散する(発熱)電池反応から熱を必要とする(吸熱)改質反応へ有効に熱が移動するため、電池の冷却負荷が大幅に軽減され、外部から新たな冷却手段を必要としない運転も可能である。次に、(1)式の改質反応における製品である水素(H<sub>2</sub>)は、(2)式のアノード反応における原料であるため、

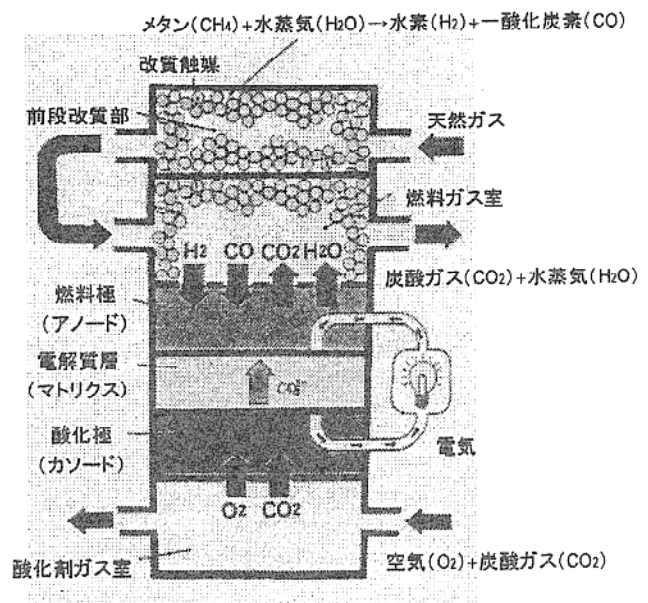


図2 内部改質 MCFC の模式構成

直ちに消費され、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)とスチーム(H<sub>2</sub>O)が生成する。好都合なことに、スチームは改質反応の原料であるために、原料の天然ガス(ここではCH<sub>4</sub>で代表)がどんどん水素に転換される方向に改質反応の化学平衡条件がシフトしていくことになる。したがって、内部改質では単一の改質反応だけでは達成できない、ほぼ100%の改質率(天然ガスから水素への転換率)を実現できる。このようにエネルギーの有効利用ができる内部改質MCFCを使用すると、発電システムを高効率かつコンパクトに設計できることになる。

#### 4. 内部改質MCFCの構成

図3に内部改質MCFC単電池の構成を例示する。MCFCの主要部は、対向する一対の電極、すなわちアノード(燃料極)およびカソード(酸化極)と、それらに挟み込まれたマトリクス(電解質層)で形成される。これらを、アクティブ・コンポーネント、或いは、起電部と総称する場合がある。アクティブ・コンポーネントに対しガス状態の燃料或いは酸化剤を供給するため、ガス流路を形成するコルゲート板が設置される。また、燃料および酸化剤(O<sub>2</sub>)を分離する隔壁としての機能と、電気的なコネクタの機能を併せ持つセパレータ板がコルゲート板に隣接する。尚、コルゲート板(流路板)と電極との接触面の面圧と接触面積を調節するために集電板(穴あき薄板)を挿入するのが一般的である。

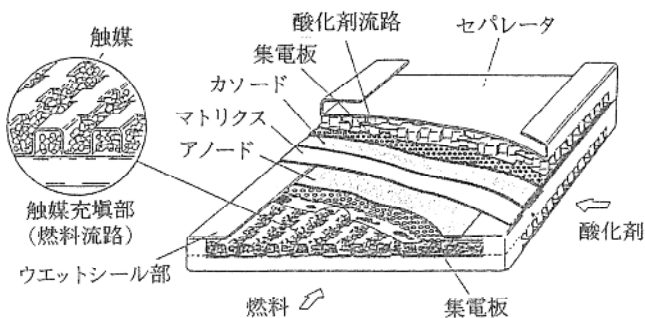


図3 内部改質MCFCの単電池構成

アノードおよびカソードは、ニッケル(Ni)中心の材料で多孔質体に焼成され、いわゆるガス拡散電極を構成する。マトリクスは、リチウムアルミネート(LiAlO<sub>2</sub>、セラミック系材料)

の多孔質体で、動作状態では液体の電解質が含まれている。電解質は、リチウム(Li)とカリウム(K)の炭酸塩(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)が一般的であるが、最近では加圧仕様での長寿命化のためにリチウム(Li)とナトリウム(Na)の炭酸塩を使用する場合もある。コルゲート板(流路板)、セパレータ板などは主としてステンレス系材料が使用される。セパレータ板の周縁部(レール部、或いは、シール部と呼称)は電解質を含んだマトリクスと直接接触し、ガスが周囲に漏れ出したり、内部で混合しないように、いわゆるウエットシール部を形成する。ウエットシールは、マトリクスの微細孔内部に存在する電解質(液体)が、それ自身の表面張力で、電池内外の圧力差を支えているものである。このようにセパレータ板のウエットシール部は、電解質に直接接触するため、耐食処理が重要である。

内部改質MCFCでは、いままで概説した一般的なMCFCの構成に加えて、天然ガス系の燃料から、水素を製造する改質触媒を電池内部に配置する。改質触媒は、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの多孔質担体上にニッケルなどの金属触媒が分散され、通常、数mmのペレット(円柱)形状である。図2は、現在、技術開発を精力的に進めている改良内部改質(Advanced Internal Reforming: AIRと略称)を示し、スタック内部の改質部が、燃料流れ方向に二段階化されている。前段改質部は、スタック(積層電池)に挟み込まれ、改質触媒が充填された平板状容器であり熱利用(冷却)に特化した部分である。後段改質部は燃料極流路の改質触媒充填層であり化学平衡条件を天然ガス分解側へシフトさせることを意図する部分である。前段改質部だけの構成を間接内部改質(Indirect Internal Reforming: IIRと略称)、後段改質部だけの構成を直接内部改質(Direct Internal Reforming: DIRと略称)と呼称する場合がある。

図2で例示した改良内部改質(AIR)を適用した現実のスタック構成を図4に示す。改良内部改質はスタック積層方向の数セル毎(現状6セル)に平板状の前段改質部を挟み込んでいる。前段改質部(平板状改質器)は、触媒活性低下の主因である電解質蒸気と隔離された安定な動作

環境のもと、改質率80%程度の予備改質を進行させる。これにより、アノード入口での十分な水素濃度確保と冷却板としての機能を分担させる。後段改質部であるアノード流路の触媒層は、改質率100%までのいわば仕上げ改質を進行させる。後段改質部は電解質蒸気が存在する動作環境であるが、改質負荷がもともと小さいことと、動作温度が650℃よりやや低い領域を活用することで、目標である40000時間以上の寿命を見通せる。改良内部改質の特長を実現するために、図4に示した1m<sup>2</sup>級スタックでは対向流構成(アノードガスとカソードガスが向き合って流れる)を採用した。図4に示す四隅の開口部は内部マニホールド(各セルへのガス分配空間)を示し、中央部の変形六角形は電極を示す。この対向流構成によって、セル面内温度分布を一次元化することができる。やや低温度な領域をアノード出口付近に設定することでアノード流路に充填した改質触媒の長寿命化がはかれる。併せて、カソード出口を最高温度にすることで、スタック温度制御を容易にするとともに、スタックからの熱回収効率を向上することができる。

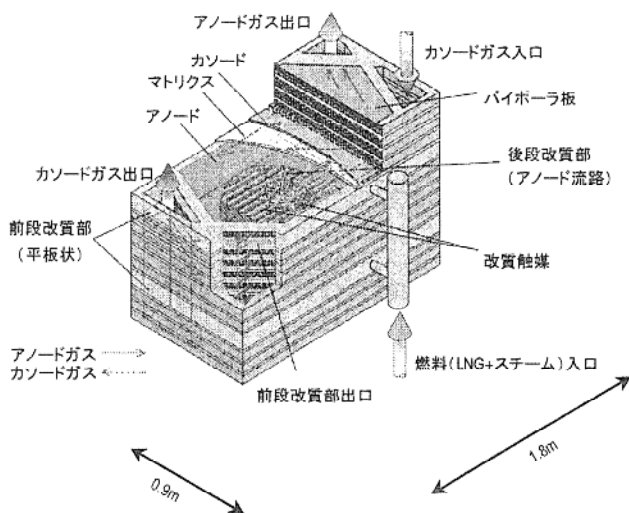


図4 対向流改良内部改質 MCFC スタック構成

## 5. 技術開発状況

MCFCの技術開発は1981年度から工業技術院のムーンライト計画(現在はニューサンシャイン計画)で実施されている。MCFC本体の当面の課題は、実用単位スタックを目標とした大

容量化技術の検証と、4万時間を見通す長寿命化技術の開発である。

大容量化技術検証では、200kW級スタックを開発中で、関西電力尼崎燃料電池発電試験所にて1999年度に5,000時間の運転試験を実施する予定である。同時期に中部電力川越火力発電所構内にて1000kW級外部改質型MCFCプラント(IHI製250kW級スタック2基と日立製250kW級スタック2基の構成)の運転研究も実施される。

長寿命化技術開発は、単セルおよび10kW級のショートスタックを検証手段として、1999年度末に40000時間の寿命見通しを明確にする予定である。長寿命化技術検証用のショートスタックには、イオン導電性の向上とニッケル溶解の抑制を意図してリチウム/ナトリウム(Li/Na)系の電解質を適用する。また、電解質消失量を低減するために、集電板とコルゲート板(流路板)を一体化し、腐食表面積を小さくする計画である。

### 5.1 200kW級スタック

200kW級スタックの開発目標を表2に示す。

表2 200kW級内部改質MCFCスタックの開発目標

項目	目標
出力	200kW
圧力	常圧
燃料	天然ガス
運転時間	5000時間以上
目標セル平均性能	初期性能: 0.8V/150mA/cm <sup>2</sup> (加圧換算) 電圧低下: 1%以下/1000時間 条件: 燃料利用率=80%

このスタックでは以下に示す運転研究を実施する予定である。運転研究の目的を以下に示す。

#### ① 内部改質スタック大容量化技術の検証

運転試験の主目的であり、スタックの初期性能、電圧劣化率等の特性について開発目標に対する達成度を評価する。さらに、200kW級の規模が実用時の積層基本単位と想定されるため、放熱量評価、ガス分配性能評価など非線形性の強い情報を収集/解析する。ショートスタックに対し、200kW級スタックをフルハイトスタックと呼称すれば、フルハイトスタックによる大容量化技術の非線形性を踏まえたデータの確認

により、以降のショートスタック試験精度を画期的に向上することができる。

②システムを想定した技術の検証

今回の運転試験に対しては、可能な限りシステム条件を想定した試験装置構成を採用している。例えば、アノード排ガスを処理してカソードへCO<sub>2</sub>を供給するCO<sub>2</sub>循環のための触媒燃焼器、スタック排熱利用のための再生熱交換器の採用などである。実用段階に想定される燃料利用率(利用率とは燃料電池の諸反応を円滑に進行させるために要求される燃料或いは酸化剤の余裕程度を表す指標で、利用率が高くなるほど厳しい条件となる)80%、電流密度150mA/cm<sup>2</sup>設定を標準とした連続発電試験に、アノード排ガスを触媒燃焼器で酸化しカソードへ供給するCO<sub>2</sub>循環特性評価、再生熱交換器による燃料および酸化剤の予熱特性評価などを加味することで、システムを想定した内部改質の技術検証を実施する。前述した放熱量評価などを補正根拠としながら、システムの発電効率推定も実施する予定である。

③運転技術の検証

起動・停止時、種々ガス条件での発電運転時

における流量制御、温度制御などを踏まえ、内部改質MCFC特有の応答を含む運転技術を検証するため、運転研究は関西電力が分担する。尚、後述するが200kW級スタックの設置場所は関西電力尼崎燃料電池発電試験所である。

5.2 200kW級スタックおよび試験装置構成

図5に200kW級スタックおよび試験装置の鳥瞰図を示す。図5に示す全体装置の右側約1/4の容積を占めるのが200kW級スタックであ

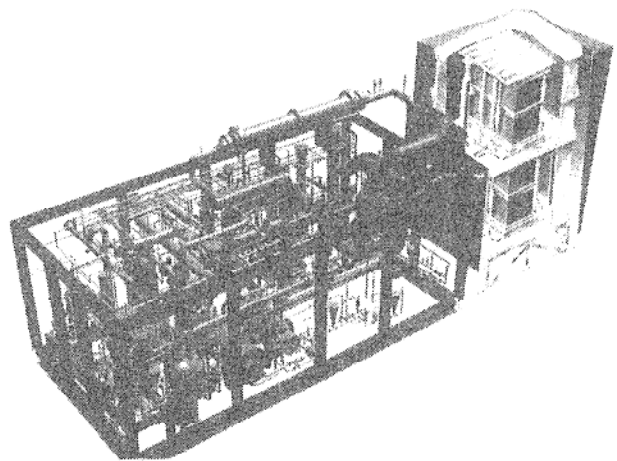


図5 200kW級内部改質MCFCスタック及び試験装置の構成

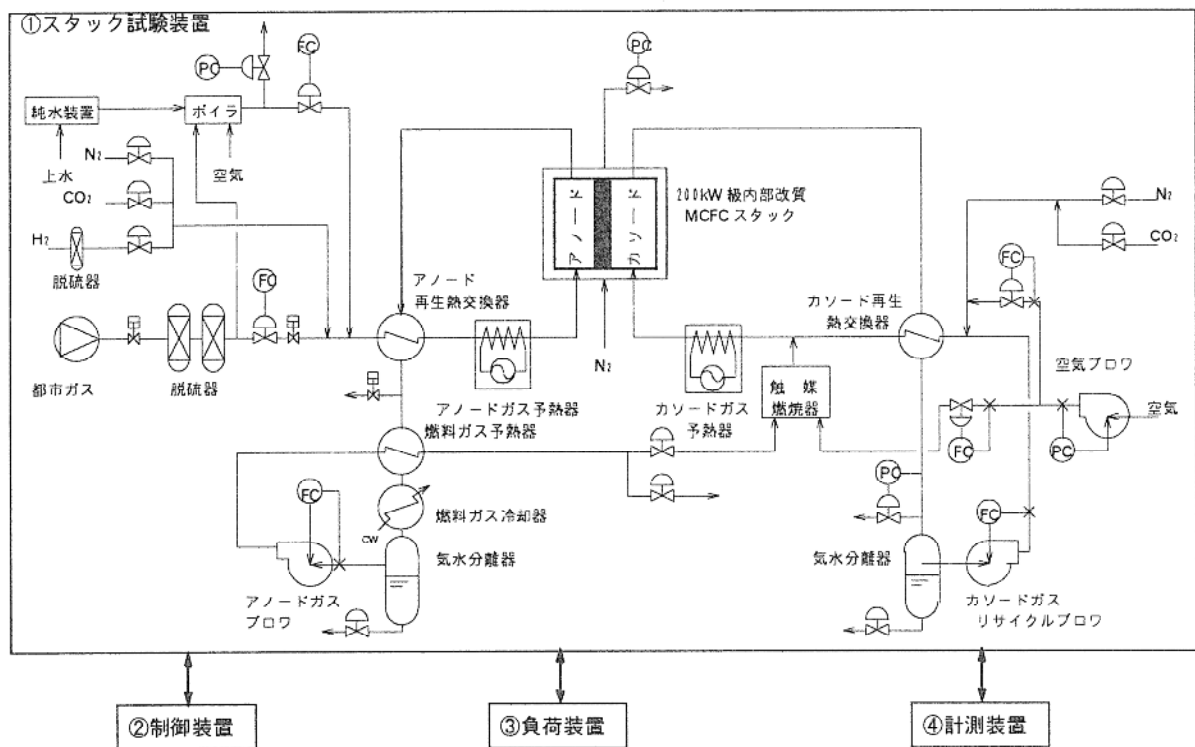


図6 200kW級内部改質MCFCスタック試験装置のフロー構成

る。本スタックは、電極面積が約 $1\text{m}^2$ のセルを220枚で構成され、積層方向に面圧印加単位として100kWサブスタック(110セル)に2分割されている。各サブスタックは、さらに2基の50kWブロック(55セル)で構成される。本スタックは常圧動作であるが、気密性の容器に収納し、容器内を窒素ガスでパージしながら運転する。図6に200kW級試験装置のフロー構成を示す。前述したように触媒燃焼器、再生熱交換器など可能な限りシステム運転に対応した構成であるが、スタック試験に対する温制御性を向上するため、電気ヒータによる予熱器も併設している。また、スタックでの発生電力は専用の負荷装置で消費させ、電力系統への併入は実施しない。

## 6. 内部改質 MCFC の性能

### 6.1 発電特性

大容量化技術検証を目的とした200kW級スタックの先行機である30kW級スタックを図7に示す。このスタックは前述した $1\text{m}^2$ 級電池を26枚積層するするとともに、前段改質部4基を、4枚目と5枚目の間、10枚目と11枚目の間、16枚目と17枚目の間、22枚目と23枚目の間にそれぞれ挟み込んでいる。燃料利用率80%、酸化剤利用率30%の条件で、電流密度 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ におけるセル平均電圧が、当社データとして過去最高値である795mVを示した。また図8に初期特性を示す。本スタックは運転時間7,544時間にわたり、電圧低下が1,000時間当たり4.3mVであった。初期特性、電圧低下ともに200kW級スタックで要求される特性を達成できる見込みである。

### 6.2 寿命特性

図9に内部改質MCFCの経時特性を示す。リチウム/カリウム系の電解質では、過去3基のスタックで10000時間以上の運転実績を保有し、最長の運転時間は13400時間である。平均的な電圧低下率は、1000時間あたり4~5mVである。MCFCの寿命目標は40000時間といわれており、MCFCのライフ全体での電圧低下を初期の10%程度に抑える必要がある。電圧低下を、1000時間あたり2mV程度に低減す

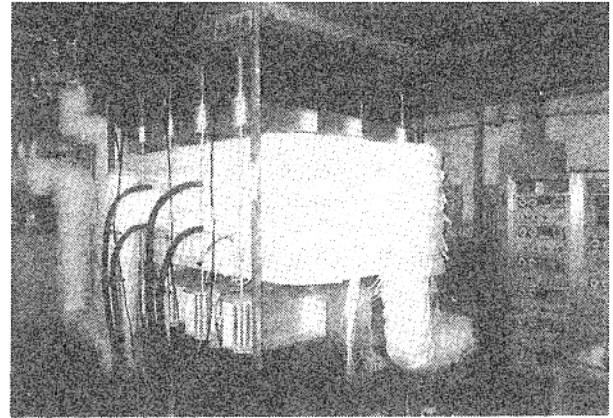


図7 30kW級内部改質MCFCスタック試験状況

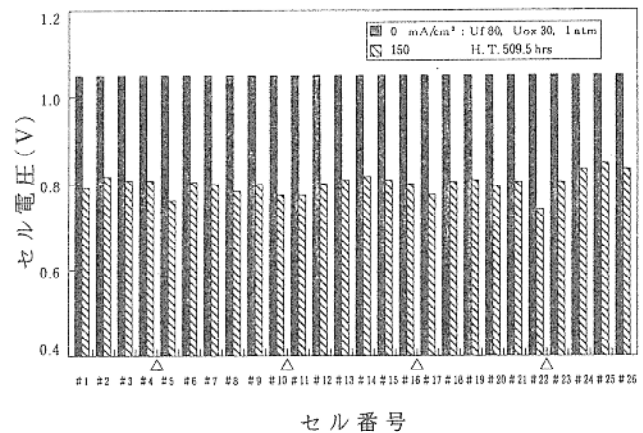


図8 30kW級スタックの初期特性

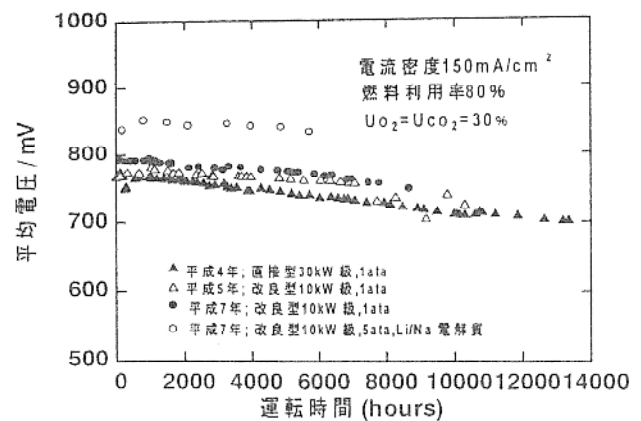


図9 内部改質MCFCスタックの経時特性

るため、電解質組成の改良、電解質消失量の低減を図るスタック部材構成の改良などに注力している。併せて、ニッケルのマトリクス中への溶解/析出対策、マトリクス粒子径の経時的な成長に伴う構造変化対策なども必要である。

ニッケル溶出対策として、とくに加圧仕様の

電池に対して、ニッケル溶解度の低いリチウム/ナトリウム系の電解質の適用を検討している。リチウム/ナトリウム系電解質はリチウム/カリウム系電解質に比較して内部抵抗値が低いため、電圧低下も抑制できる。平成8年度に試験したリチウム/ナトリウム系電池初号機のデータ(図9の○)では、運転時間が6000時間ではあるが、電圧低下が1000時間あたり3mV程度に改善されている。

## 7. ま と め

内部改質 MCFC 技術は、発電効率を飛躍的に高めることのできる技術であり、動作原理の実証はほぼ完了したといえる。現在、実用化を目指した機能実証の最中であり、1999年度を目処に大容量化技術と長寿命化技術の評価を受ける予定である。今後、実用化に向けて、さらに性能向上、信頼性向上をはかるとともに、競合技術に対抗できるコストを目指した技術開発

を実施する必要がある。

本研究は、通商産業省工業技術院殿ニューサンシャイン計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構殿の受託研究に基づき熔融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合殿の分担研究として実施したものである。関係各位のご指導に謝意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) 佐々木明：「内部改質熔融炭酸塩型燃料電池」, 燃料及燃焼, 第65巻, 第2号, (1998), p3-10
- 2) 松村光家他, 「内部改質 MCFC の開発」, 第4回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 燃料電池開発情報センター, (1997), p281-287
- 3) 佐々木明, 「内部改質熔融炭酸塩型燃料電池の開発」, 電気評論, 電気評論社, (1997), No.6, p76-80

