

第 3 章

実用化へのキーテクノロジー（実用レベルを支える基盤技術）

MCFCの実用化のためには、まずその性能を正確に評価しなければならない。当研究所が開発した性能表示式は電極反応の理論式から導き出したもので、電池性能を決める要因を詳細に分析でき、改善点を示すことが可能である。Li/Na系電解質は、この評価法による従来電池の解析結果をもとに、当研究所が見直し提案した新しい電解質で、電池電圧の向上と長寿命化に大きな効果がある。性能表示式とLi/Na系電解質は、国内外で利用・適用が進みつつある。さらに当研究所では、これらの成果をもとに、電池の大型化、積層化の改良を重ね、10kW級MCFCで1万時間の寿命を実証した。

第3章 実用化へのキーテクノロジー（実用レベルを支える基盤技術） 目次

横須賀研究所	エネルギー化学部	主任研究員	森田 寛
横須賀研究所	エネルギー化学部	主任研究員	吉葉 史彦
横須賀研究所	エネルギー化学部	主任研究員	吉川 将洋
横須賀研究所	エネルギー化学部	主任研究員	浅野 浩一
横須賀研究所	エネルギー化学部	上席研究員	伊崎 慶之

3 - 1	性能解析と評価技術	39
3 - 2	セルの高性能化と長寿命化	44
3 - 3	大出力化のためのスタック技術	50
コラム4：炭素析出とその抑制		56



森田 寛（1992年入所）
 これまで小型単セルを用いたMCFCの性能および寿命評価を中心に研究を進めてきた。今後は石炭、バイオマス等のガス化ガスに代表される多様な燃料を使用可能にするMCFC発電システムの実用化を念頭に置きながら、電池本体のみならず電池周辺技術に関しても検討を進めていく。
 （3-1執筆）

吉葉 史彦（8ページに掲載）
 （3-1-4執筆）



吉川 将洋（1992年入所）
 MCFCの研究に携わり、これまで主に長寿命化研究としてニッケル短絡抑制手法の開発、性能評価手法の開発、高圧運転技術の開発を行ってきた。この間、MCFC研究組合に出向しスタックでの高圧運転適合性評価や300kW級モジュールの運転研究にも従事。今後は更なる長寿命化のため腐食抑制技術の開発に取り組む。
 （3-2およびコラム4執筆）



浅野 浩一（1997年入所）
 これまでMCFCの研究に携わり、電池高性能化研究において、ミクロレベルからの電極反応メカニズムの解明について検討を行ってきた。また、MCFC長寿命化研究としてニッケル短絡抑制手法の開発にも従事している。今後は、MCFC発電の実用化に向けた研究以外に燃料電池の新たな可能性についても研究を行いたい。
 （3-2執筆）

伊崎 慶之（22ページに掲載）
 （3-3執筆）

3-1 性能解析と評価技術

MCFCに用いられる燃料には、天然ガスから石炭ガス化ガスまでの広範囲な燃料が想定されており、想定される燃料によって、その発電規模、機器構成は大きく異なる。このためMCFC発電プラントの設計、運用に際しては、広範囲な運転状況下におけるMCFC本体の電池性能を精度良く予測する必要がある。本節では、この電池性能を高精度に記述することが可能なMCFCの性能表示式について述べる。

3-1-1 電池の性能要因

MCFCによる発電反応は、以下に示すアノード（燃料極）とカソード（空気極）との電気化学反応より構成され、MCFCの出力特性（電流 - 電圧特性）は一般に、**図3-1-1**に示すような傾向を示す。燃料電池においては、電流は運転条件として予め決定されるため、所定の電流時における電池電圧が、性能を表す指標となる。

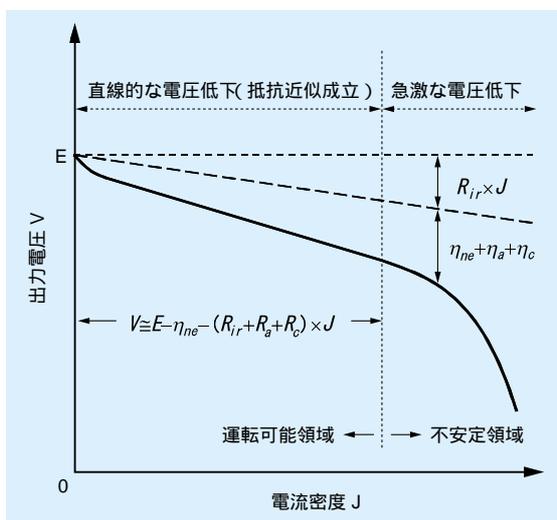
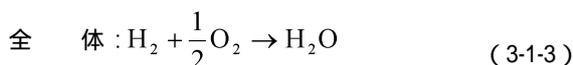
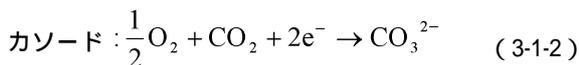
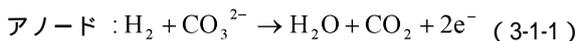


図3-1-1 MCFCの電流 - 電圧特性

MCFCの出力特性は直線の領域が大部分を占め、この直線領域が、発電用電源としての運用領域であると思われる。電池の出力電圧 V は一般に (3-1-4) 式で与えられるが、直線領域内での出力電圧は (3-1-5) 式で近似できる。

$$V = E - \eta_{ne} - \eta_{ir} - \eta_a - \eta_c \quad (3-1-4)$$

$$\cong E - \eta_{ne} - (R_{ir} + R_a + R_c) \times J \quad (3-1-5)$$

式中の各性能要因の概要は、以下の通りである。

1 開回路電圧 E

負荷電流 J を取り出していない場合の電池電圧であり、電池の最大起電力に相当する。MCFCの場合は、次式に示すネルンスト式の濃度補正項 E に、各極のガス分圧 $P_i(a/c)$ (i はガス種、 a はアノード、 c はカソードを表す) を代入した計算値で実測値をほぼ整理できる。

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \Delta E_a + \Delta E_c \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2\text{a}}} + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{O}_2}^{0.5} P_{\text{CO}_2\text{c}} \end{aligned} \quad (3-1-6)$$

ここで E^0 は標準電極電位と呼ばれる値であり、電池の運転温度を考慮した (3-1-3) 式のギブズ自由エネルギー変化から求めることが可能である。 E_a 、 E_c はアノード、カソードにおける濃度補正項、 F 、 R 、 T はファラデー定数、気体定数、温度である。

2 ネルンストロス η_{ne}

(3-1-1) 式、(3-1-2) 式によって負荷電流を取り出した場合、アノードでは H_2 が、カソードでは O_2 と CO_2 が、電池の入口から出口に向かって減少する。この減少による各極のガス濃度変化は、(3-1-6) 式における濃度補正項の値を変化させ、電池面内ではネルンスト式による起電力が **図3-1-2** に示すように低下する。この低下分はネルンストロスと呼ばれ、電池入口のガス組成、各ガスの利用率によって決定される。ガス利用率とは、電池に供

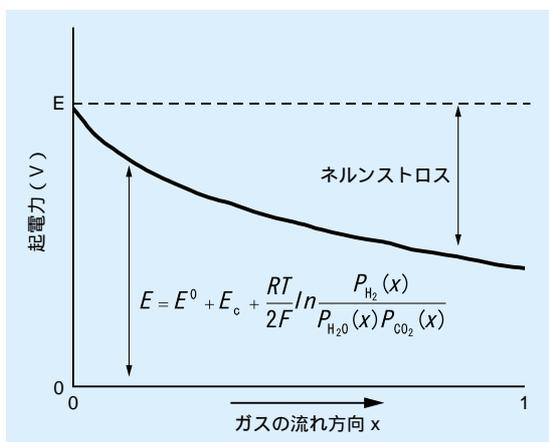


図3-1-2 起電力のセル内分布（アノード側）

給されたガス量に対する(3-1-1)式、(3-1-2)式による消費割合を表すものであり、アノードでは燃料ガス(H₂ + CO)、カソードではO₂とCO₂の2つが考えられる。MCFCにおけるネルンストロス分は一般に、アノード側の方が大きく、天然ガスの改質ガスを電池の燃料として用いた場合は、このネルンストロスがアノードにおける性能低下の大部分を占める。ネルンストロスは上述したように、電池の入口組成、ガス利用率といった電池外部との取り合い条件によって決定されるため、電池の電極性能とは、ほぼ無関係に決まってしまう性能低下要因である。

3 内部抵抗 R_{ir}

電池の構成部材に起因する抵抗であり、電圧低下 i_r に対応する。MCFCの場合には、「溶融炭酸塩電解質のイオン導電性に基づく抵抗」、「電極、集電板等の電子伝導性に基づく抵抗」、「電極、集電板、電流リード線間の接触抵抗」から成り、ほぼ温度のみに依存する性能低下要因である。10cm角程度の小型単セルでは主に、微小交流信号1kHz下での実抵抗として評価されることが多いが、高積層スタック用の1m²級セルでは、抵抗値自体がセル面積に反比例して小さくなる等の要因により、上記測定手法が必ずしも適用できるとは限らない。

4 アノード反応抵抗 R_a

(3-1-1)式によるH₂の酸化反応が生じる際、アノード側で起こる電気化学的な電圧ロス η_a を負荷電流 J で割り付け、抵抗換算した性能低下要因であり、圧力、温度、燃料ガス組成に依存する。多くの小型単セル試験の結果から判断すると、カソード側のロスよりも小さく、

特に高水素濃度燃料である天然ガスの改質ガス条件下では、電池の性能に与える影響は小さい。

5 カソード反応抵抗 R_c

(3-1-2)式によるO₂の還元反応が、カソード側で生じる際に起こる電圧ロス η_c を抵抗換算した値であり、MCFCの電極性能を決定する支配的要因となっている。この値もアノード側同様、圧力、温度、ガス組成に依存する。

なお電気化学反応に起因する電圧ロス η_a 、 η_c は反応過電圧とも呼ばれ、「電子移動反応における電荷移動速度」と「反応ガスが拡散等により電極表面にまで達する際の物質移動速度」の大小によって決定される。この移動速度のより遅い過程を律速過程と呼び、この律速過程の速度が、過電圧の大きさを決定する主要因となる。

3-1-2 性能表示式

電池性能の指針である出力電圧を記述、予想するモデルは主に、小型単セルを用いて検討がなされてきており、歴史的には幾つかのモデルが提案されている^{(1)~(3)}。しかしながらこれらのモデルでは、冒頭で上述したような広範囲な運転状況下における電池性能を、精度良く予測することは困難であった。この原因は、アノード、カソードで生じる電気化学的な電圧ロスを、精度良く見積もることができない点にある。特にカソード側の電圧ロスは、アノード側に比べて大きいため、このカソード側ロスを電気化学的な考察⁽⁴⁾⁽⁵⁾に基づいて精度良く記述することが、MCFCにおける性能予測の鍵となる。

カソードのO₂還元反応は、MCFCでは(3-1-2)式で与えられるが、この反応は溶融塩中に溶解した分子状酸素(O₂)の直接還元ではなく、酸素分子が溶融塩中に化学溶解し、生成したスーパーオキシドイオン(O₂^{·-})あるいはパーオキシドイオン(O₂^{2·-})が、反応の担い手となって進行するとされる。更に、電気化学的な上記反応の解析によれば、スーパーオキシドイオン(O₂^{·-})と溶存CO₂の同時拡散律速で、反応次数は上手く説明できるとされる。図3-1-3にその同時拡散の模式図を示す。

同時拡散が律速過程である場合、図の電子移動反応3、4における電荷移動速度は比較的速く、溶融塩中におけるO₂^{·-}、CO₂の物質移動速度が、電荷移動速度に比べて

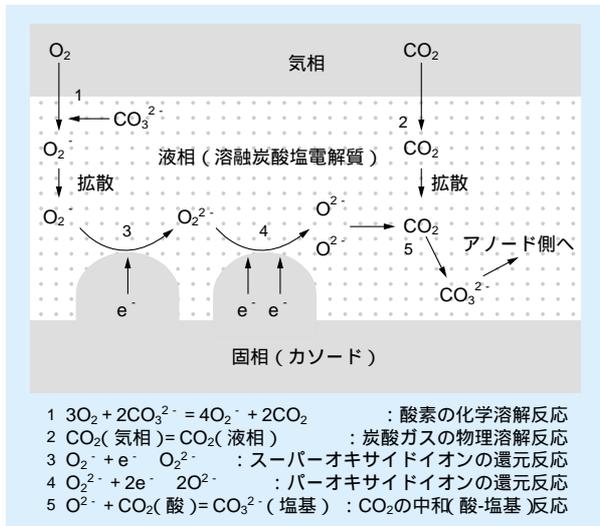


図3-1-3 カソードでの酸素還元反応

遅いことになる。上記のような反応メカニズムが、実際の MCFC にも成り立つ場合、カソードの反応過電圧を表すカソード反応抵抗式は、一定の圧力、温度下において、以下に示すガス分圧依存性をもつことが期待される。

$$R_c = c_1 P_{O_2}^{-0.75} P_{CO_2}^{0.5} + c_2 P_{CO_2}^{-1.0} \quad (3-1-7)$$

右辺第1項は酸素すなわちスーパーオキシドイオンの拡散項、第2項は溶存 CO_2 の拡散項であり、物質移動に関する係数 c_1 、 c_2 は主に、小型単セルの実験データより決定されるフィッティングパラメータである。図3-1-4には、(3-1-7)式を用いて予測した出力電圧のカソードガス組成依存性を実測値に対して示す⁽⁶⁾。経験的

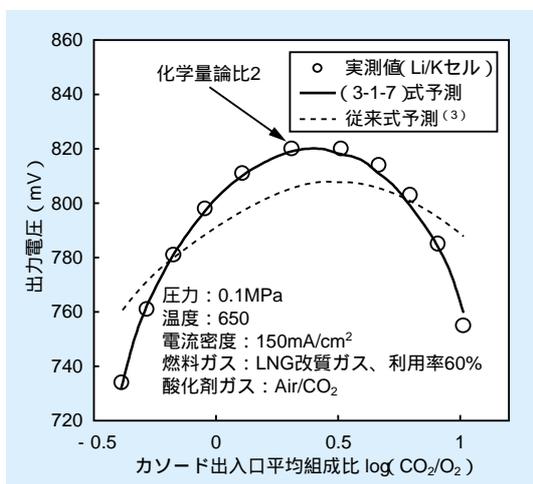


図3-1-4 電池性能のカソードガス組成依存性

な従来式⁽³⁾では、上手く表示でき得なかった出力特性を、(3-1-7)式は広範囲にわたり精度良く表示できている。

アノードの反応過電圧はカソードに比べて小さく、天然ガスの改質ガス条件では、アノード反応抵抗をガス組成に依存しない定数として扱っても、表示上の大きな誤差は生じない。しかし石炭ガス化ガス等の低水素濃度ガス下では、その過電圧は増加し、定数的扱いは困難となる。小型単セルの試験結果によれば、この過電圧は水素分圧の約 - 0.5 乗に比例して増加する⁽⁷⁾。

また温度の依存性に関しては、(3-1-5)式における各抵抗成分は、いずれもアレニウスプロット(抵抗の対数表示 vs. 温度の逆数)で整理できる。アノード、カソードの反応抵抗において、この温度依存性は、カソード側であれば(3-1-7)式中の係数 c_1 、 c_2 の依存性に帰することができる。これらの実験結果より、性能表示式における各抵抗成分の式として、次式を導出した。

$$R_{ir} = A_{ir} \exp\left(\frac{\Delta H_{ir}}{RT}\right) \quad (3-1-8)$$

$$R_a = A_a \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) P_{H_2}^{-0.5} \quad (3-1-9)$$

$$R_c = A_{c_1} \exp\left(\frac{\Delta H_{c_1}}{RT}\right) P_{O_2}^{-0.75} P_{CO_2}^{0.5} + A_{c_2} \exp\left(\frac{\Delta H_{c_2}}{RT}\right) M_{CO_2}^{-1.0} \quad (3-1-10)$$

ここで A 、 H は、各成分における頻度係数、活性化エネルギーに相当する。 A 、 H 値に関しては、同一仕様の発電部材(電極、電解質板)を用いたセルでは、ほぼ同程度の値をとる。図3-1-5には、上記の温度依存性より推算した予測値と実測値との比較を示す。推算した予測値は、実測値を精度良く表示できている。

反応抵抗の圧力依存性に関しては、各ガス種の分圧効果として表されるが、実際の MCFC 圧力特性では、(3-1-7)式の CO_2 に関する分圧効果はほとんど認められず、濃度のみの依存性を示す。このため(3-1-10)式では、 CO_2 の濃度項 M_{CO_2} として表示している。(3-1-5)式に(3-1-8)~(3-1-10)式を組み込んだ性能表示式の表示精度は、図3-1-1に示した直線領域内であれば、実測値の出力電圧に対して $\pm 5mV$ 以内の表示精度を有している

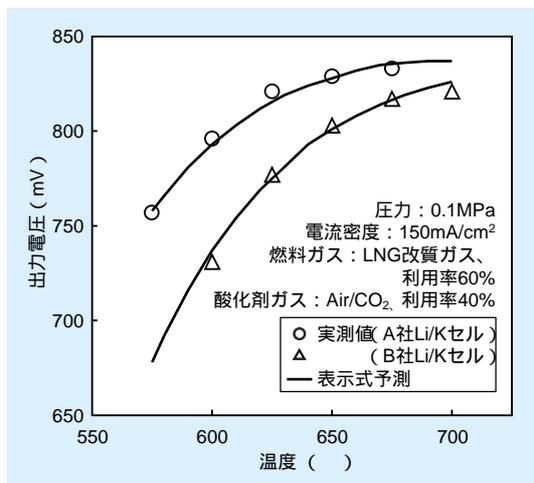


図3-1-5 電池性能の温度特性予測

ことが、多くの小型単セル試験により確認されている。

3-1-3 性能表示式による性能および寿命分析

性能表示式による性能予測は、各性能要因の定量を基に行われるため、同時に性能分析も可能となる。図3-1-6には、ある小型単セルの圧力特性分析を示す。運転圧力 P の増加とともに MCFC 性能は向上するが、この向上分は、「(3-1-6) 式の濃度補正項におけるガス分圧上

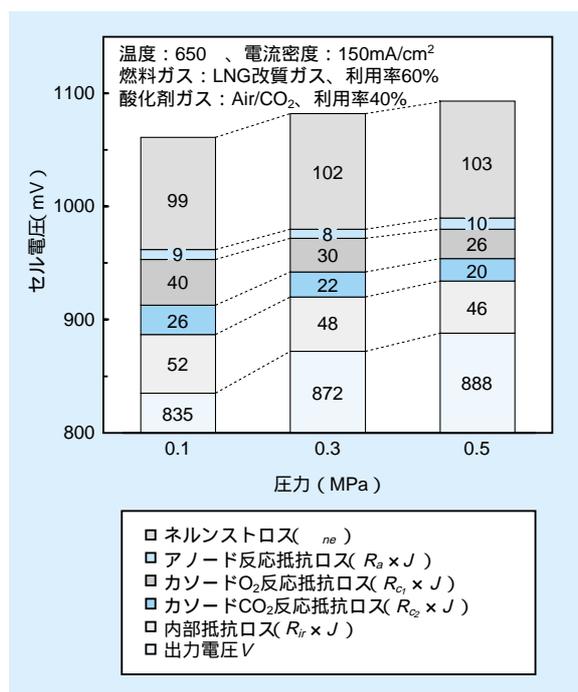


図3-1-6 電池の圧力特性分析 (Li/Kセル)

昇による開回路電圧の増加」(3-1-10)式における酸素すなわちスーパーオキシドイオンに関する圧力項 ($P^{-0.25}$) 減少によるカソード反応抵抗の低下」が主な要因である。圧力項の減少は、加圧により図3-1-3における酸素の化学溶解反応①が進み、熔融塩中のスーパーオキシドイオン濃度が上昇したことに対応する。図3-1-5に示した MCFC の温度低下による性能低下分は、いずれのセルにおいても主に、「 O_2 に関するカソード反応抵抗の増加」によって生じ、これは(3-1-10)式における活性化エネルギー値 H_{C1} が、他の H 値に比べて大きいことに起因する。このような表示式分析により現在では、MCFC 性能の支配的要因であるカソード側の反応挙動を、詳細かつ定量的に把握することが可能となっている。

MCFC の寿命に関しては、次節にて述べるニッケル短絡が電池内で生じない限り、MCFC 性能の経時劣化は、運転時間 t に対して緩やかな劣化挙動を示す。この劣化挙動は、(3-1-5)式における各抵抗成分の経時増加として記述できる。

$$V(t) = E - \eta_{nc} - \{R_{ir}(t) + R_a(t) + R_c(t)\} \times J \quad (3-1-11)$$

(3-1-11)式における各抵抗成分の経時増加は更に、(3-1-8) ~ (3-1-10)式における抵抗成分 R_i の A_i 、 H_i 値の経時変化と見なすことができる。

$$R_i(t) = A_i(t) \exp\left(\frac{\Delta H_i(t)}{RT}\right) \propto A_i(t) \quad (3-1-12)$$

5000 時間以上の小型単セル連続運転を通じて、各 A_i 、 H_i 値を解析した場合、いずれの抵抗成分においても、活性化エネルギー $H_i(t)$ の時間依存性は認められず、その依存性は頻度係数項 $A_i(t)$ の経時増加にある⁽⁸⁾。頻度係数項を「電池内の発電有効面積に対応する量的変数」、活性化エネルギーを「電池内の材料特性および反応メカニズムに対応する質的変数」と見なすならば、MCFC の緩やかな経時劣化現象は、「電解質損失に起因する電池内の発電有効面積の減少」と理解できる。更に、運転終了後のセル解体分析結果より判断すると、この電解質損失は主に、「カソード側の集電板と炭酸塩との腐食反応」により生じていると推定される。よって MCFC の長寿命化技術としては、ニッケル短絡防止と

ともにカソード側の集電板腐食の長期的抑制が今後の課題である。

3-1-4 大型スタックの性能解析・評価

上述した性能表示式は、小型単セルのデータを基に導出されたものであり、小型単セルの場合は、電池面内の温度は一定と見なし、解析することが可能である。しかしながら100kW級以上の大型、高積層MCFCスタックの場合、(3-1-3)式に示した発熱反応によりスタック内部は、電池入口から出口に向かって温度が上昇する温度分布をもつ。この温度分布は、電池性能を考慮したスタック内部での熱・物質収支を解くことにより推定可能である⁽⁹⁾。この場合に用いられる性能表示式の抵抗パラメータ値 (A 、 H) は、小型単セルとスタックが同一の発電部材であれば、小型単セルで得られた値を用いることができる。すなわち、スタック内部をいくつかの微小区間に分割し、単セル試験から導出された性能表示式をスタック内局所における電流 - 電圧特性に適用すれば、スタックの出力電圧およびスタック内部での発熱量を定量化し、温度分布を求めることができる。発電時における発熱量は、スタックからの出力電圧を求めることにより、消費された燃料の発熱量から算出できる^{(9)~(11)}。またスタック内部解析においては、積層方向におけるセル間の接触抵抗分を考慮する必要がある。この接触抵抗分は、小型単セルとスタックの初期性能比較により、(3-1-8)式での内部抵抗にある補正係数を掛けることで考慮される。現状では、1.2 ~ 1.3程度の補正係数値が用いられている。

このような数値解析を用いて、実用規模でのスタック発電特性を評価する場合、10kW程度の出力規模を有するスタック発電試験を実施し、実際の温度分布と数値解析結果とを比較し、開発した数値解析モデルの有効性および精度を検証することが有用である。ここでは、10kW級スタック試験で得られた発電特性に対して適用した内部状態解析モデルの有効性について示す。

図3-1-7に10kW級スタック(0.5m² × 14セル積層、図3-3-6と図3-3-7の「1998年10kWスタック」に対応)の発電性能として、各セルにおける出力電圧の燃料利用率依存性を示す⁽¹²⁾。セルNo. 14、即ち積層方向に対して最下部に位置するセルでは、燃料利用率の上昇に対してセル電圧の低下する割合が小さくなっている。このことは、本セルへの燃料供給量が、他のセルに対して多くなっていることに起因すると考えられる。No. 14以外のセルについての燃料利用率特性は、数値解析結果から得られた電圧の傾向と良く一致しており、単セルにおける電池の性能が大型スタックにおいても十分に発揮されていることが分かる。また、セル電圧に関する数値解析結果は十mV程度の精度で実測値と良く一致しており、上記数値解析手法がスタックの性能解析に有効であることを示している。

次に、同じ10kW級スタックの内部温度分布の実測値と数値解析結果との比較を示す。比較対象とした位置はスタックの中心部分であり、ガスの流れ方向について比較を行った。スタック入口ガス温度については、マニホール部(ガス供給部分)のガス温度測定結果を用いた。図3-1-8にスタック内部の温度分布測定結果を、解析結果と共に示す。また、同図には電流密度分布の解析結果

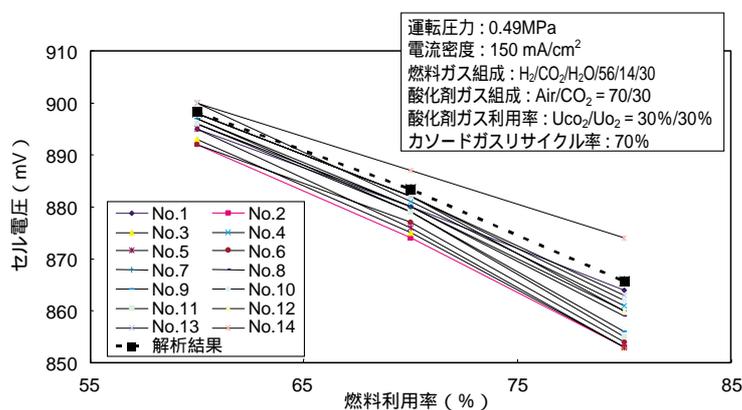


図3-1-7 10kW級スタックにおけるセル電圧の燃料利用率特性と数値解析結果の比較

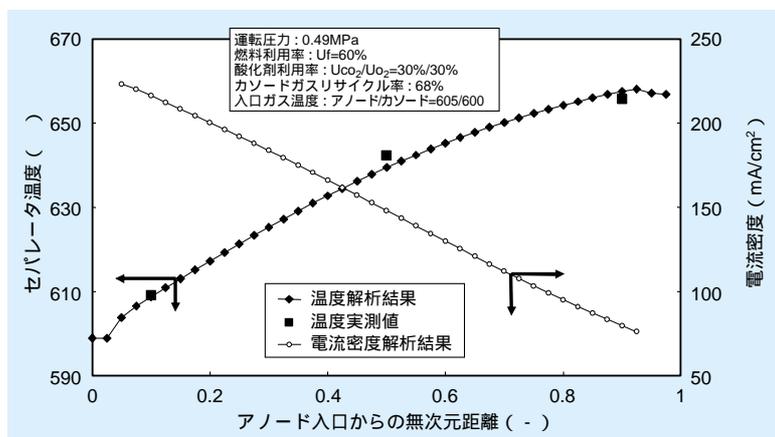


図3-1-8 10kW級スタックの温度分布実測値と温度分布及び電流密度分布の解析結果

も併せて示す。ガス入口側半分の温度上昇が大きくなっているが、これは電流密度がガス入口側で高くなっており、入口側における発熱量が大きくなったことを示している。スタックの温度測定値と数値解析結果は概ね一致しており、本解析手法がスタック内部の温度分布解析にも有効であることを示している。

10kW級スタックは、実用型の高積層スタックの発電性能や温度分布を評価するための必要最小限の単位であり、ここで述べたスタック発電性能や温度分布の推定手法は、実用段階におけるスタック性能評価手法として、有効な活用が期待できる。

3-2 セルの高性能化と長寿命化

MCFCを実用化するためには、スタックの高出力・長寿命化が不可欠であり、高い出力電圧を得るための電池内部抵抗の低減、寿命の改善に向けた電解質損失の抑制とニッケル短絡（電極材料であるニッケルの電解質中への溶解と再析出による内部短絡、3-2-4項で詳述）の抑制が必要である。出力電圧を改善するための有力な解決方法として当研究所では電解質組成に着目し、その組成の適用性について、実際のセル発電試験を中心とした検討を行ってきた。また、寿命を改善するため、ニッケル短絡に関しては当研究所では早い段階からその現象を把握し、運転条件や電池仕様と短絡発生時間との関連を明らかにしてきており、この現象を短時間で評価するための加速試験方法を確立している。そこで、以下ではこの電解質組成選定と実際のセルでの諸特性や種々のニッケル短絡抑制方法の寿命延伸効果について得られた成果を紹介する。

3-2-1 電解質組成の選定

MCFCの電解質は、1921年のBaurによって試作された Na_2CO_3 と K_2CO_3 の等モル混合塩が最初の適用例である。その後、MCFCの電解質組成は、Li、K、Naの3種の炭酸塩とその混合系において検討されてきた。1970年代になって主流となったLi/K系電解質（主として $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3=62/38$ モル比の共晶塩）は、当時の米国IGTの研究成果によるところが大きい。Li/K系電解質は、MCFCの運転温度範囲において、液体である組成範囲が広く、腐食などによる組成のずれに対しても取り扱いが容易であったことが選択の一因であったと推定される。我が国のMCFCは、1981年から通産省のムーンライト計画に組み込まれ、前記IGTの研究結果に強く影響を受け、炭酸塩組成はその詳細な検討が十分に行われないままに、一定レベル以上の性能を示すLi/K系電

解質によって開発が進んだ。しかし、近年では高性能化を目指した加圧運転試験（0.3～0.7MPa）が活発に行われ、Li/K系電解質におけるニッケル短絡現象が顕在化するようになり、その対策の必要性が高まってきた。

当研究所では、その対策の一環としてLi/Na系電解質（主としてLi₂CO₃/Na₂CO₃=53/47モル比の共晶塩）に注目し、その適用性について、セル発電試験を中心とした検討を1993年度から進めてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。表3-2-1に従来のLi/K系電解質と新たに選定したLi/Na系電解質の各種物性値の違いを比較して示す。一般に内部抵抗に関係する導電率と電極反応抵抗に関係するガス溶解度は、トレードオフの関係を持つ。従って、Li/Na系はLi/K系と比較して、融点、密度、粘度などはほぼ同じであるが、酸素溶解度、ニッケル溶解度、蒸気圧は小さく、導電率は高い。これらの物性値からLi/Na系は、カソード反応抵抗は大きくなる可能性はあるものの、内部抵抗が小さく運転圧力を上げれば酸素溶解度も増すため出力電圧を高くできる可能性があり、さらにニッケル短絡発生時間を遅延できる可能性がある炭酸塩であることが分かる。

3-2-2 電解質組成変更によるセル電圧の向上

Li/Na系電解質を用いたセルを試作し、その初期特性を測定した例を圧力特性として図3-2-1に示す⁽⁵⁾。図から明らかなようにLi/Na系セルでは、0.1～4.5MPaの圧力範囲にわたってLi/K系の場合よりも高いセル電圧を示した。なお、3.5MPa以上の運転圧力で出力電圧が低下した理由は燃料ガス中でメタン生成量が多くなるためである。また図3-2-1のうち圧力1.6MPaにおける電圧低

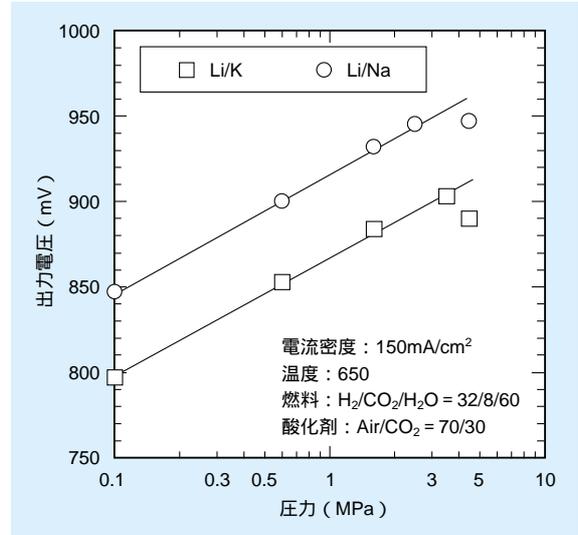


図3-2-1 Li/Na系電解質による単セル電圧と圧力の効果

下要因を3-1節の手法を用いて分析した結果を図3-2-2に示す。当初懸念していた低酸素溶解度に起因するカソードの反応抵抗の増大は認められず、逆に小さくなった。さらに高導電率に起因する内部抵抗（IR）ロスの減少が認められセルの高電圧化に大きく寄与している。

1 MPa以上の高圧領域では過電圧が減少するため全電圧降下分に占める内部抵抗による電圧降下分の割合が高くなる。このため内部抵抗の小さいLi/Na系は高電流密度で運転するほどLi/K系との差異が顕著となる。図3-2-3に圧力0.1MPa、1.6MPa、3.5MPaで電流密度を変化させた場合の出力電圧と出力密度の例を示す⁽⁵⁾。運転圧力1.6MPa、電流密度150mA/cm²において、Li/K系セルでは1.3kW/m²の出力密度であり、Li/Na系セルでは1.4kW/m²であったが、高電流密度400mA/cm²の条件ではLi/K系セルでは電圧低下が大きくデータを取得

表3-2-1 Li/K系とLi/Na系電解質の代表的な物性値

		(Li/K) ₂ CO ₃	(Li/Na) ₂ CO ₃
組成	mol%	62 : 38	53 : 47
融点		488	495.8
塩基度	PO ²⁻	6.9	6.62
ニッケル溶解度	mol fraction(× 10 ⁻⁶)	41.9	22
表面張力	(N/m)	0.22	0.24
密度	(g/cm ³)	1.93	1.97
粘度	(Ns/m ²)	8.3 × 10 ⁻³	8.1 × 10 ⁻³
蒸気圧	(g/cm ³)	-3.2 × 10 ⁻¹⁰	-3.5 × 10 ⁻¹⁰
導電率	(1/cm)	1.4~1.6	2.1~2.3
O ₂ 溶解度	mol/cm ³ atm	3.3 × 10 ^{-7*}	1.8 × 10 ⁻⁷

650 における物性値

*(Li/K)₂CO₃ = 50 : 50

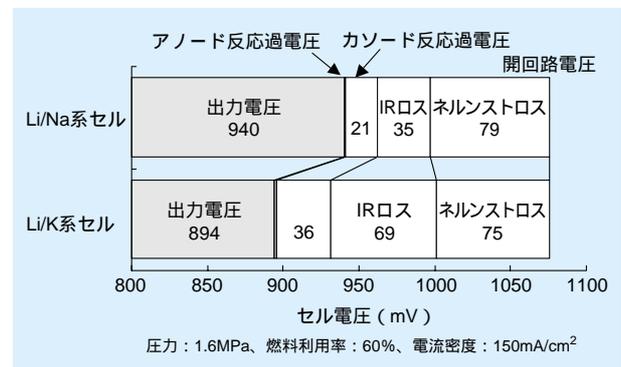


図3-2-2 圧力1.6MPaにおける電圧降下の内訳

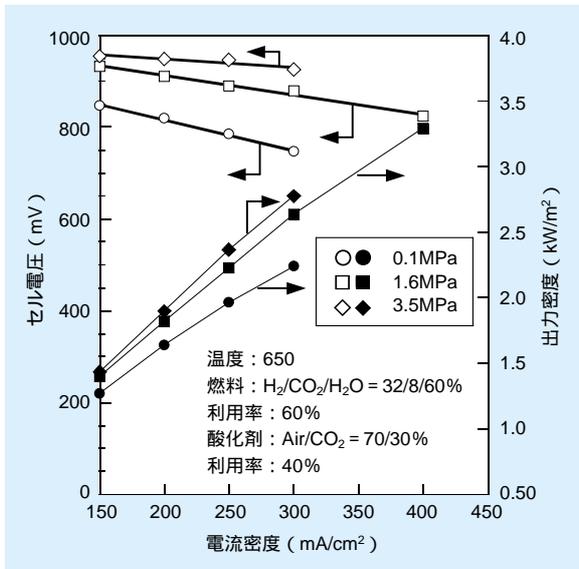


図3-2-3 Li/Na系セルの高電流密度特性

できなかったのに対し、Li/Na系セルでは、 3.3kW/m^2 の出力密度を達成することを確認し、Li/Na系の優位性を明らかにできた。

3-2-3 長時間運転

MCFCが実用化されるためには初期導入コストや減価償却などの経済性を考慮して4万時間程度の寿命が必要とされている。MCFCの電圧は、図3-2-4のように運転初期より緩慢な電圧低下を生じ、所内補機類動作範囲との兼ね合いにより、4万時間後の低下量を初期電圧の

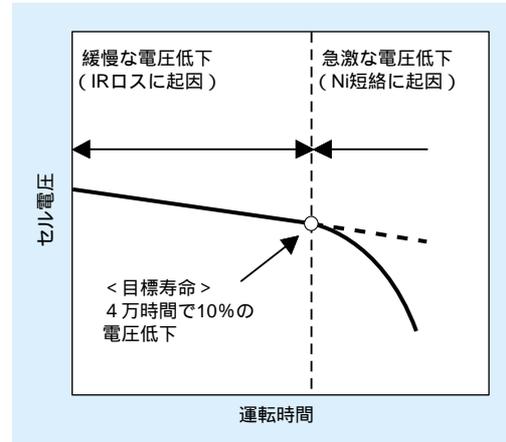


図3-2-4 MCFCにおけるセル電圧の経時変化

10%以内にするのが開発の目標値となっている。つまり、電圧低下率としての目標は0.25%/1,000時間となる。また、セル電圧はある時点を超えて急激な電圧降下を生じる。この急激な電圧降下の起点はニッケル短絡によるものであり、短絡発生を4万時間以降に遅延しなければ、短絡発生時点が寿命になると考えられる。

実際の単セルを用いた場合の長時間連続運転特性について、図3-2-5にLi/Na系電解質を用いたセルにおける625、17,500時間に及ぶ長時間電圧低下特性を、図3-2-6に約2,000時間毎の要因分析結果を示す⁶⁾。但し、本試験では5,000時間時点で一度、電解質補充を行っている。出力電圧低下要因は内部抵抗(IR)ロスの経時増加のみによって生じ、カソードやアノードの反応過電圧増加による電圧低下はほとんど生じていないことが分か

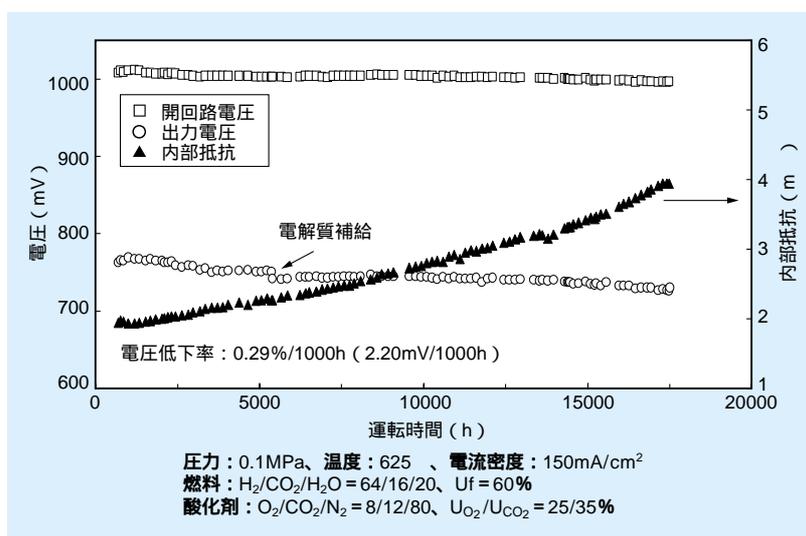


図3-2-5 Li/Na系 625 17,500時間連続運転特性

	出力電圧	IRロス	カソード 過電圧	アノード 過電圧	ネルンスト ロス	開路 電圧
208hr	767	33	115	8	93	
3160hr	757	33	122	12	93	
5032hr	755	35	125	9	93	
7144hr	749	38	128	10	93	
10168hr	750	43	121	12	93	
12880hr	746	48	121	10	92	
15764hr	739	55	124	8	92	
17488hr	732	60	124	11	92	

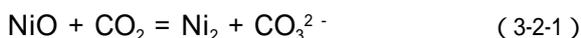
セル電圧 (mV)

図3-2-6 Li/Na系625 運転セルの性能経時分析

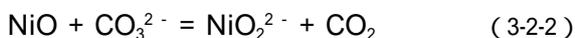
る。また、電圧低下率は、電流密度 150mA/cm²において 0.29%/1,000 時間であり、目標電圧低下率である 0.25%/1,000 時間をほぼ満足する結果が得られている。

3-2-4 ニッケル短絡現象への取り組み

現在一般的に使用されている MCFC のカソードは多孔質の Ni をセル内で in-situ 酸化したりチウム化 NiO である。この NiO の熔融炭酸塩に対する溶解は (3-2-1) 式に示す酸性溶解



と (3-2-2) 式に示す塩基性溶解



の二形態があり、MCFC の運転条件下では酸性溶解が支配的であると考えられている。つまりカソードガス中に供給する CO₂ 濃度が高いほど式の反応は右辺へ進む。いずれの機構にせよ飽和溶解度に達すれば NiO の溶解は停止する。しかし、(3-2-3) 式に示す溶解した Ni²⁺ イオンが燃料極側から拡散してくる H₂ によって還元されて金属 Ni になれば、電解質板内に Ni²⁺ イオンの濃度勾配が生じるため、電解質板中の NiO の溶解度は飽和に達することなく (3-2-1) 式の反応は持続することになる。



これが NiO カソードの溶解・析出として問題となっており、電池の運転時間が長時間になれば、電解質板中に金属 Ni が析出し、アノードとカソード間でニッケルによる内部短絡を引き起こすことになる (図 3-2-7)。また、一旦ニッケル短絡現象が生じると、電圧はそれまでの緩慢な低下と比較し、図 3-2-4 のように急激に低下してしまう。

このように、MCFC の高性能化および長寿命化のためには、ニッケル短絡の抑制が大きなカギとなる。当研究所では一般的にニッケル短絡が寿命を大きく左右する問題として認識される以前から、先行して小型単セルを用いた実験でニッケル短絡現象を確認し、電池寿命に対する炭酸ガス分圧および電解質板 (マトリクス) 厚さの依存性などニッケル短絡現象に関する知見を報告してきた。電池寿命に対する炭酸ガスとマトリクス厚さの関係は、次の (3-2-4) 式によって表される。

$$t_{sc} = A \times P_{\text{CO}_2}^\alpha \times L^\beta \quad (3-2-4)$$

ここで、 t_{sc} : ニッケル短絡開始時間 (h) P_{CO_2} : 炭酸ガス分圧 (atm) L : マトリクス厚さ (cm) である。また、乗数 α および β は、これまでの知見では、 $\alpha = -1$ および $\beta = 1.6 \sim 2.1$ である。

しかしながら、ニッケル短絡は数千時間以上のオーダーで発現する現象であり、その抑制方法を確立するため

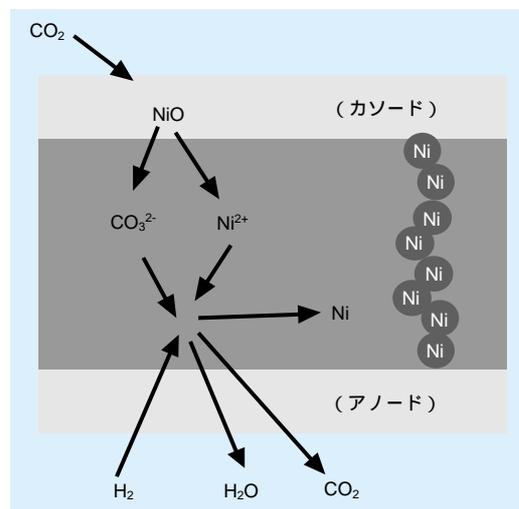


図3-2-7 MCFCにおけるニッケル短絡現象の模式図

には従来のセル試験手法による検討では非常に多くの時間と労力が必要となる。例えば、図3-2-5や図3-2-6で示したセルでは開回路電圧は経時的に変化しておらず、この運転条件においては17,500時間の運転時間においてもニッケル短絡現象は発生していない。そこで、当研究所では、これまでの数気圧までのセル試験結果をもとに、ニッケル短絡現象がカソード側に供給する炭酸ガス分圧に反比例して発現することに着目し、図3-2-8に示すような2MPa（写真手前の装置）や5MPa（写真奥の装置）までの試験が可能な装置を設置し、加速試験法の確立を図ることにした。その結果、電解質へのニッケル析出量が明らかにその加速効果を示唆する結果を得た⁵⁾。そこで本試験装置を使用してニッケル短絡抑制方法の確立を目指し様々な対策を施したセルの加速試験を実施している。

我が国の電気事業が要求する高効率 MCFC-GT 複合発電システムでは、高圧（1.2MPa 程度以上）下で寿命目標である4万時間作動させることを目指しており、(3-2-4)式からもわかるように、高圧条件下ではニッケル短絡現象が短時間で発生し易くなり、MCFCの寿命に大きな影響を及ぼすことが懸念される。ニッケル短絡現象を抑制するための手法としては、1 溶出元のカソード材を変更する（カソード改良）、2 NiOカソードが溶出しにくい炭酸塩組成とする、3 短絡パスを形成しにくい電解質板構造とする（電解質板変更）等のアプローチがある。当研究所においては表3-2-2に示す種々の短絡抑制方法を立案し試行錯誤を繰り返しながらそれら単独や組み合わせでの寿命延伸効果を延べ約70セルを使用して実験的に検証してきている。次節以降では当研究所にお

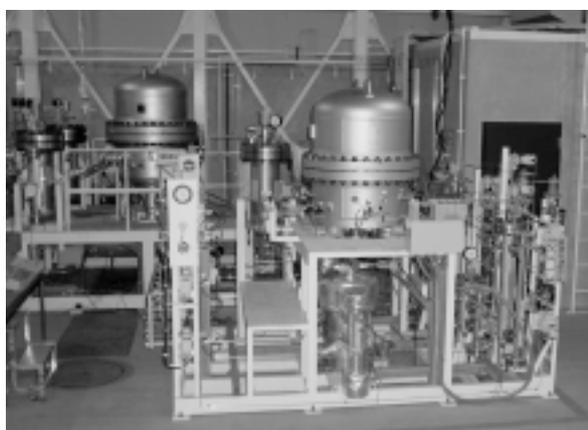
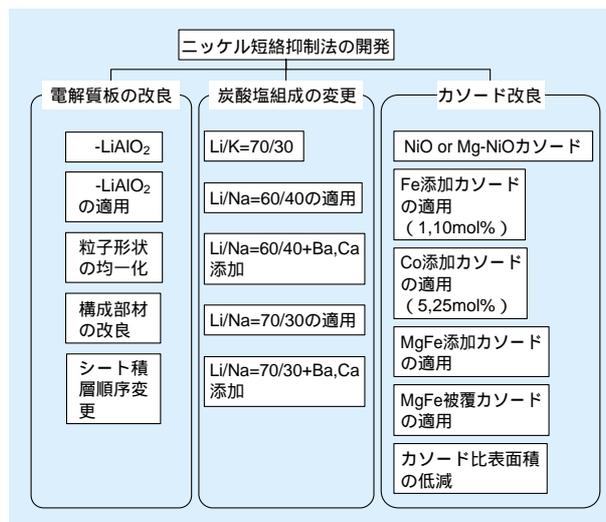


図3-2-8 ニッケル短絡加速試験装置

表3-2-2 立案した短絡抑制方法



いて、これまでに得られたニッケル短絡抑制手法に関する知見を紹介する。

3-2-5 ニッケル短絡抑制法による MCFC の寿命延伸⁽⁷⁾

ニッケル短絡現象を抑制するための手法として前項の1に示したNiOに代わる代替カソード材料を開発することも1つの解決手段であり、Fe系、Co系酸化物等の材料研究が行われているが、過電圧や電気抵抗が大きいなどの問題があり、NiOに匹敵する電池性能は得られておらず、現段階においてはNiO電極の改良等によって高い性能を維持しつつ、寿命を延伸させることが現実的な方策である。

当研究所では、Li/K系電解質においてNiOカソードにFe、Coをそれぞれ添加した改良カソード材を適用した単セルの寿命延伸効果について実験的に検討した結果、図3-2-9に示すようにFeを10mol%添加したセルにおいて、従来のセルと比較し約2倍の寿命延伸効果が得られることを明らかにした。また、前項2に示したようにLi/K系電解質からLi/Na系へ電解質組成を変更することで、導電率の向上による性能向上とともに、ニッケルの溶解度は約半分減少しており（表3-2-1）、物性値を反映してニッケル短絡現象が発現するのであれば、Li/K系セルの約2倍の寿命が期待できる。このため、当研究所では、Li/K系電解質とLi/Na系電解質を適用した単セルの寿命延伸効果について実験的に検討した。

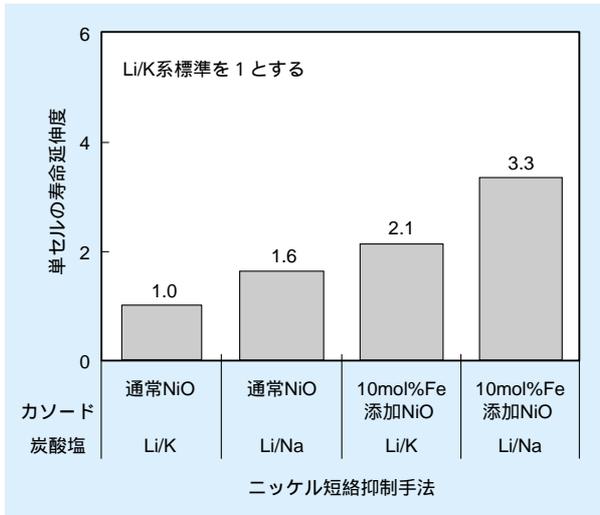


図3-2-9 抑制対策を施した単セルの寿命延伸度

その結果、図3-2-9に示すように、Li/K系と比較してLi/Na系では約1.6倍の寿命延伸効果が得られた。Li/Na系電解質は3-2-2項に示したように性能面でも大幅な向上が期待でき、寿命面と共にその優位性が明らかとなった。この結果をもとに3-3節で示すスタック開発を経て我が国においては、Li/Na系電解質が一般的に適用されるようになり、当研究所の成果がMCFCの性能向上、長寿命化へ反映されることになった。

さらに前述した寿命延伸効果の高いFe10mol%添加カソードと、Li/Na系電解質を組み合わせ、短絡加速試験を実施した結果、図3-2-9に示すように従来のLi/K系セルと比較し約3.3倍の寿命延伸効果が得られ、0.13cm

厚みの電解質板を適用した場合、カソード炭酸ガス分圧が0.08MPaにおいて、約27,000時間にわたってニッケル短絡が発生せずに運転可能と推定される結果を得た。

3-2-6 実用化に向けたニッケル短絡抑制対策の開発⁽⁸⁾

当研究所で得られたニッケル短絡抑制手法による知見をベースとして、現行の国のプロジェクトにおいて、実用化に向けたニッケル短絡抑制手法を開発している。

ニッケル短絡抑制評価手法としては、(3-2-4)式を用いて、ニッケル短絡発生時間から係数Aを求め、それらと比較し、寿命延伸効果を評価した。(3-2-4)式における乗数およびは、これまでの知見から = - 1 および =2を暫定的に用いた。

現在のところ、Feの添加量を低減するため添加法を改良し、Feを被覆した改良カソードを適用し寿命延伸効果を検討したところ、約1.4倍の寿命延伸効果が得られることを明らかにした。

しかしながら、さらに寿命を延伸させるためには、炭酸塩組成を変化させNiOの溶解量を低減する方策を導入する必要がある。このため炭酸塩組成を変更することによりNiOの溶解量低減を図ったLi/Na=70/30mol%、およびBa、Caを添加した炭酸塩(4元系Li/Na/Ba/Ca)組成をそれぞれ適用し、その組み合わせ実験を行った結果、これら全てを組み合わせセルにおいて、図3-2-10に

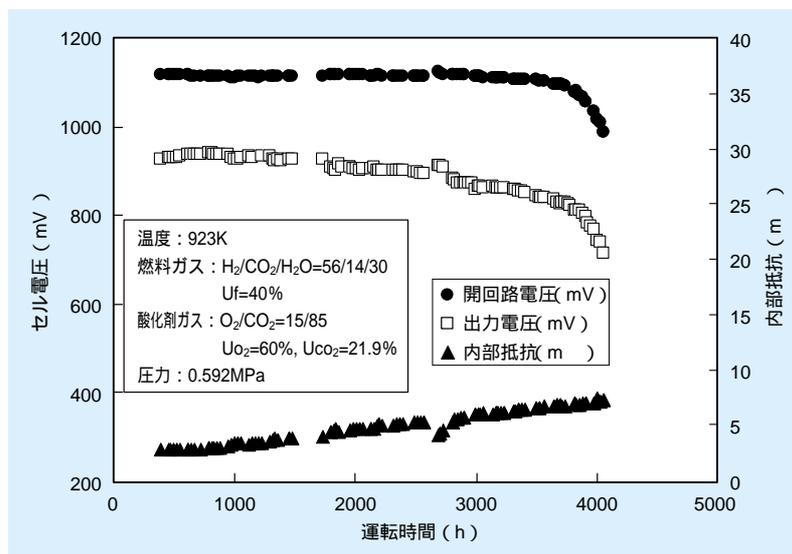


図3-2-10 ニッケル短絡複合抑制手法を施した単セルにおける加速試験結果

示すニッケル短絡加速実験の結果を得た。ニッケル短絡開始時間は、運転開始後約3,700時間であり、(3-2-4)式をもとに、0.13cm厚みの電解質板を用いて、カソード炭酸ガス分圧が0.08MPa(高压運転プラント条件に対応、2-4-3高性能モジュール、5-3-1(3)1天然ガス利用分散型外部改質プラント参照)の場合、約37,000時間までニッケル短絡が発生せずに運転可能と推定される結果を得ている。

このように、ニッケル短絡抑制手法によって、現在のところ、MCFCのセル寿命は、目標寿命である4万時

間をほぼ達成できる見込みを得つつあるが、一方で、ニッケル短絡現象については未だ不明な点も多く存在している。例えば温度が低い条件下では析出が多く、短絡時間も短くなるといわれているが、詳細は明らかにはなっていない(4-4-2項のシステム解析では考慮した)。今後はニッケルが析出するマトリクスの微細構造、運転温度、電流密度等のニッケル短絡現象に影響する諸因子を詳細に検討し、ニッケル短絡現象を解明する必要がある。さらに短絡抑制手法を適用したセルの実用化に向け、性能向上の最適化研究を行うことも必要である。

3-3 大出力化のためのスタック技術

MCFC発電プラントの実現には、スタックの大出力化(大型化)と、その運転技術の確立ならびに運転特性の把握が不可欠である。

スタックの大出力化については、セルの大型化が基本であり、製造方法改良によるセル部材の大型成形技術に加え、積層化に不可欠なセパレータ板の大型化が必要である。

また、スタックの運転技術の確立と運転特性の把握については、それら大型セルを構成するセパレータ板の性能を含めて評価しなければならない。すなわち、プラント内でのスタックの運転パラメータとしては、燃料利用率、運転圧力、酸化剤利用率のみが外部から設定・制御可能であるが、これらはスタック全体に対する運転条件であり、スタックを構成する個別のセルに対しては設定できない。従って、大型セルを積層したスタックにおいては、セル部材の性能に加え、ガスマニホールド(積層したセルそれぞれにガスを分配供給する流路)構造やセパレータ構造などスタック設計に重要な要因によって、スタック内に必然的に生じる温度分布やガス流配を含めた、より現実に近い状態での総合的な運転特性の把握が重要になる。そのためには、実際に大型セルを積層したスタックを運転試験し、その結果から、課題の抽出、改良点の評価を行い、スタック技術の確立を図って行く必要がある。

本節では、まず、大型セルを積層したスタックの運転研究において必要となる試験設備ならびに試験方法

について述べる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。次に、10kW級スタックを用いた運転研究における、大型セパレータ板の改良・開発を中心とするスタック化技術について、性能ならびに信頼性の観点からの技術の変遷と今後の課題について述べる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

3-3-1 大面積スタック化技術への挑戦

(1) スタック運転評価試験装置と基本運転試験法

積層用大面積セル(積層化を前提に設計・製作した大面積セル)技術や、それらのスタック化技術の開発ならびに運転特性の検討に際しては、運転に必要な大型試験設備の開発と基本運転試験方法の確立が不可欠である。当研究所では、それまでの小型単セルや小型スタックでの運転経験を基に、10kW級までの大型セル積層スタックを試験できる設備を1988年に設置し、基本運転試験方法の確立ならびにスタック技術の開発に着手した⁽⁶⁾。

試験に供した積層スタックは、メーカーサイトの工場を組み立てられた後に、低振動車により試験サイトへ搬入された。試験サイト設置後は、スタックの昇温過程で必要な前処理を行い、発電可能なスタックとし、その後、常圧での反応ガスの供給、ガスリークチェック等の機能確認を行い、運転試験に入った。

運転試験においては、通常、低電流密度(50~100mA/cm²程度)での性能安定化のためのならし運転を行い、定格電流密度(150mA/cm²)での発電試験に

移行した。初期の発電試験においては、まず、セパレータ板を含めた運転特性の把握・評価を行うため、燃料利用率試験（スタックに供給する燃料流量に対するセル毎の出力電圧の変化を測定し、スタック内部の燃料ガスの配分状態を評価）、加圧試験（スタックの運転圧力に対するセル毎の電圧変化を測定し、積層セル毎の電極性能を評価）等の基本運転特性試験を、カソードガスによりスタック内部の温度制御を随時行いながら実施した。その後、各スタックの性能等を考慮し、基準運転条件を設定し、スタック信頼性確認等のための長期連続運転試験に移行した。なお、長期連続運転試験においては、定期的に別途定めた標準条件での発電性能測定を実施した。

(2) 積層用大面積セル構造の確立と検証

セルの大型化については、セル部材の大型化と同時に、スタックでの評価が可能な大型セパレータ技術の開発が必要である。ここでは、アノードガスとカソードガスがセル内で並行して流れる並行流内部マニホールドスタック（図3-3-1）を対象とした、セパレータ板の大型化に関して、0.3m²級から1m²級までのセルを用いたスタックでの運転試験による検討結果とその開発過程での基本構造の改良について述べる。

表3-3-1に、大面積化・積層化技術の検討に使用した10kW級スタックの基本仕様を示す。0.3m²級の中面積スタックは、内部マニホールド並行流スタックの基本コンセプトの検証を目的に石川島播磨重工業(株)と当研究

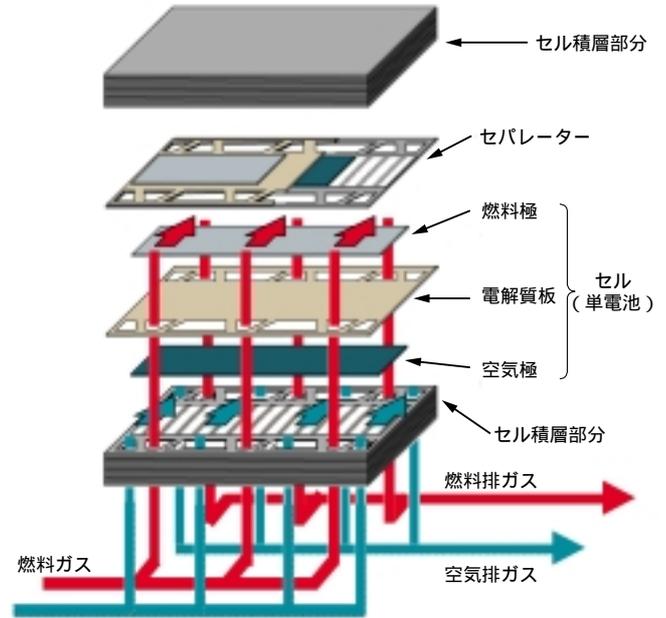


図3-3-1 MCFCスタックの構造(並行流、内部マニホールド方式)

所との共同研究において試作したスタックで、初期の運転特性試験を中心に実施し、スタック運転試験法の基礎を確立した。大面積スタックⅠは、その運転評価技術をもとに、国のムーンライト計画において石川島播磨重工業(株)がスタック大型化のために開発した1m²級大型セパレータを用いたスタックの一号機である。

セパレータは、スタック性能を左右する重要な部品である。図3-3-2にその端部断面を示す。初期のセパレータはセンター板で燃料ガスと酸化剤ガスを仕切り、その上下にガス流路を確保するための流路板（コルゲート板、

表3-3-1 多層構造セパレータを適用したスタックの基本仕様

	中面積スタック	大面積スタックⅠ	大面積スタックⅡ
電極有効面積	約0.3m ² (0.52m×0.6m)	約1.0m ² (0.56m×1.8m)	
積層セル数	18セル	10セル	10セル
セパレータ構造	薄板多層構造	薄板多層構造	改良薄板多層構造
	スペーサー型端部	ダイヤフラム型端部	プレス成型型端部
ガス流方式	並行流方式		
電池冷却方式	酸化剤ガス流量制御		
アノード電極	Ni + Cr合金		
電解質保持材	ドクターブレード法によるシート構造		
			繊維補強型
電解質組成	Li/K = 62/38		Li/K = 70/30
カソード電極	In situ酸化によるリチウム化酸化ニッケル		
			MgCO ₃ 添加

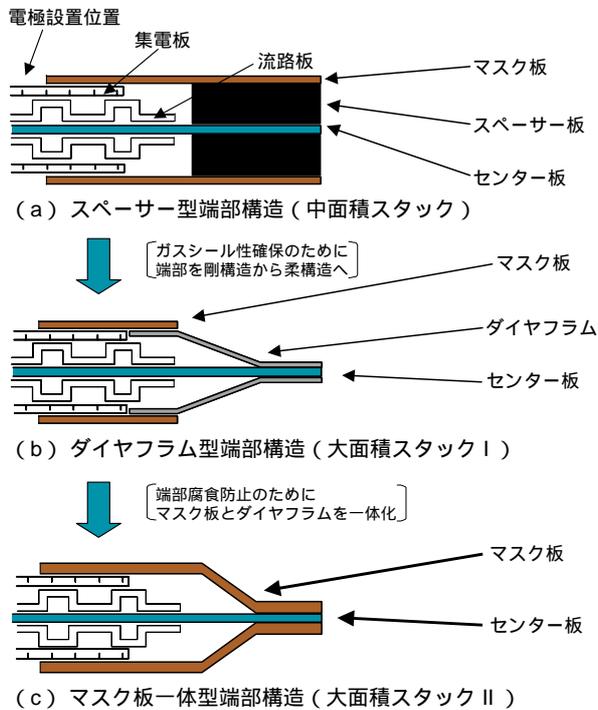


図3-3-2 多種構造セパレータにおける端部構造の改良

波板)と集電板(パンチングメタル、穴あき板)を配置した基本構成となっており、さらにその上下外周部にガスシール部を確保するためのマスク板を取り付けた多重構造セパレータであった。図3-3-2(a)に示すように、中面積スタック(0.3m²級)のセパレータは製作の容易さから端部にスペーサを設けた剛構造となっており、ガスシール部をシール性を確保するには、高い製作精度が必要であった。これに対して、大面積スタックI(1m²級)では大型化の開発過程において、シール性を確保する目的から、図3-3-2(b)に示すように、セパレータ端部構造に柔軟性を持たせるためのダイヤフラム構造を採用した。

大面積スタックIを運転試験(運転圧力0.3MPa、電流密度150mA/cm²、燃料利用率60%)した結果、スタック出力・平均セル電圧は、運転時間400時間をピークに、緩やかに低下し始め、1,000時間以降においてその低下は大きくなり、1,400時間以降に急激に低下した(図3-3-6と図3-3-7の「1990年10kWスタック」参照)。運転終了後の外観観察では、各セルともに、ダイヤフラムを適用したセパレータ端部の変形腐食が認められ、特に電圧低下が大きかったセル近傍での腐食が激しく、セパレータ端部は、腐食生成物に覆われていた。さらにダイヤフラム周辺の溶接部では図3-3-3に示すように変形

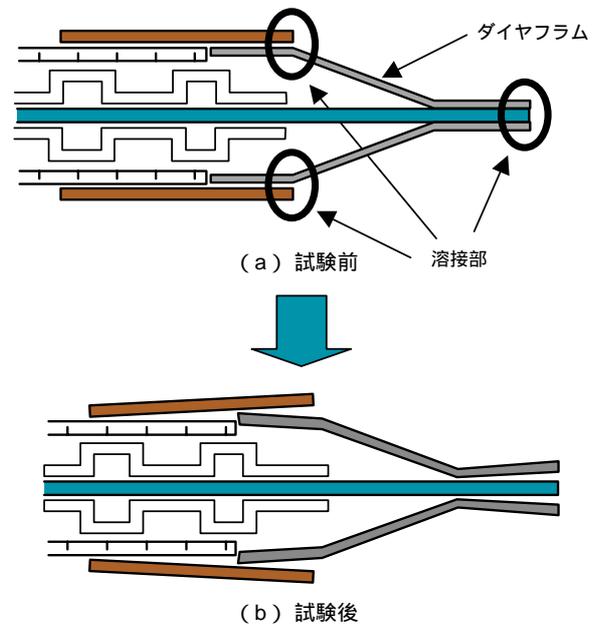


図3-3-3 セパレータ端部の異常(スタックI)

が確認され、セパレータ内部と容器間のガスリークが発生していたことが容易に推測できた。これらの結果から、大面積スタックIにおける短時間でのスタック電圧低下の主要因は、セパレータ板端部の溶接部を中心とする腐食による形状変形がガスリークの発生を招いたことであると推察され、大型化に伴うセパレータ端部の構造ならば耐食性に問題があることが明らかとなった。

大面積スタックIで明らかになった課題を解決するため、石川島播磨重工業(株)と当研究所は共同で、セパレータの信頼性向上対策として、図3-3-2(c)に示すように、マスク板端部をプレス成形してダイヤフラムと一体化した構造を、大面積スタックIIに適用した。これにより、セパレータ端部の溶接箇所が減ると共に耐食処理も容易となり、セパレータ製作の最終段階で、溶接部を中心にアルミの部分溶射処理を施して耐食性向上を図ることができるようになった。大型面積スタックIIでは、4,000時間を超える運転試験(運転圧力0.5MPa、電流密度150mA/m²、燃料利用率80%)においてもセパレータ板端部構造の健全性が確保されていることが確認された。なお、本スタックは約2,500時間以降に反応抵抗増大による電圧低下が大きくなった。(図3-3-6と図3-3-7の「1991年10kWスタック」参照。2,500時間以降は負荷電流を下げて運転したため図中でのデータは約2,500時間までが示されている。)

大面積スタックIIで開発したスタック化技術は、同セ

ルを102セル積層した上下51セルブロックからなる100kW級スタックにおいて検証後、第2章で述べた1,000kW級発電プラント用スタックとして採用された(図3-3-6と図3-3-7の「1993年100kWスタック」参照、プラントの運転成果については2-2節参照)。

3-3-2 長寿命・低コストスタック技術への挑戦

1,000kW級発電プラントの開発により、大容量スタックの技術的な実現性は確認されたが、実用化に向けては、スタックのさらなる長寿命化と低コスト化が課題となった。そのため、セパレータ構造の簡素化ならびに新型電解質スタックの開発に着手した。

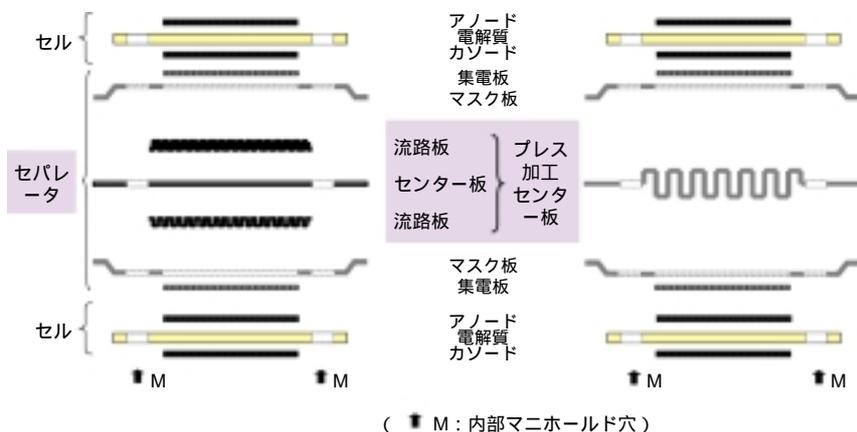
(1) セパレータ構造の簡素化

3-3-1項で述べた多層構成セパレータの中央部(電極対応部)は、センター板(1枚)、上下流路板(2枚)、上下集電板(2枚)の計5層構造となっている。セパレータのコスト低減ならびに内部接触抵抗の低減による性能の向上を考えた場合、このような多層構造から、部品点数をいかに少なくするかが課題となる。さらに、MCFCの性能劣化要因の一つとして3-2節にも示した様に、セパレータ構成部材表面での腐食等による電解質の損失が挙げられることから、大型スタックにおいては、セパレータ内での電解質の濡れ面積の低減が、長寿命化への一方策と考えられる⁽⁷⁾。この点からも積層部品点数の削減は有効となる。

セパレータの層数を低減する方法としては、1集電板とガス流路板とを一体化する方法、または2ガス流路板とセンター板を一体化する方法が考えられる。いずれも構造面では、セパレータ中央部を5層構造から3層構造にすることが可能である。後者の方法(2)は、製造面からは大型のプレス機等が必要となり難度が高くなるが、構成金属部材間の接触抵抗や電極との接触面積確保の観点からは、より効果的で有利であると期待できる。

これらのことから、実用化に向けたセパレータ構造として、流路板とセンター板を一体化したセンター板プレス加工セパレータ(プレスセパレータ)の検討を石川島播磨重工業(株)と共同で実施した。図3-3-4に、試作したセパレータ板の断面構造の概要を示す。本構造ではガス流路部の電解質の濡れ面積を約50~60%低減できた。本構造ではさらに、プレス成形による、量産化も容易となり、コストダウンも期待できる。

センター板プレス加工セパレータの採用による長寿命化の可能性を検討するため、0.5m²級のセパレータによる14セルの10kW級スタックを試作し、5,000時間を超える発電試験を行い、長時間運転特性の解明ならびに試験終了後の分析を行った。その結果、運転初期に部材の安定化によると思われる電圧上昇があり、その後は、発電試験終了まで安定した電圧を維持した(図3-3-6と図3-3-7の「1995年10kWスタック」参照)。その間の電圧低下量は、約0.4%/1,000時間(約4mV/1,000時間)と極めて小さく、解体後の分析によれば、セル内部での電解質損失量が3-3-1項で述べた従来型のスタックに比較して約1/2に低減していることがわかった。



(a) 多層構造(従来型)セパレータ構造 (b) センター板プレス加工セパレータ構造

図3-3-4 セパレータ断面構造の比較

以上の検討から、構成部材数を低減したセンター板プレス加工セパレータが、実用化スタックの開発に対して有効な手段であることが明らかとなった。

(2) 新型電解質スタックへの挑戦

高い電圧を得るための加圧運転によってニッケル短絡現象が顕在化するまで、MCFCの電解質には、Li/K系が一般的に使用されていた。しかし、3-2節で述べたように、Li/Na系が、高性能化・長寿化に有益であるとの単セル研究結果をもとに、スタックへの適用が検討された。当研究所では、まず(株)日立製作所との共同研究において、スタックにLi/Na系電解質を適用し、その優位性を確認した。さらに、(1)で述べたプレスセパレータ技術と組合せたLi/Na系電解質による新型スタックを中部電力(株)ならびに石川島播磨重工業(株)との共同研究において開発し、0.5m²のセルを14セル積層したスタックにおいて、10,000時間を超える連続運転を実証した(図3-3-6と図3-3-7の「1998年10kWスタック」参照)。また、最大出力密度として、2.5kW/m²(従来の約1.5倍)を達成し、低コスト化に向けての対応が可能であることも明らかにした。

この技術をベースに、プレスセパレータ面積を実用規模の1m²に拡大した1m²のセルを10セル積層による

10kW級スタックにより、連続発電時間10,000時間を達成した(MCFC研究組合からの受託分担研究)。その結果、電圧低下率はこれまで試験したスタックの中で最も小さい約0.3%/1,000時間となった(図3-3-6と図3-3-7の「2001年10kWスタック」参照)。以上により、スタックの大面积化を信頼性も含め実証した。

以上のスタック技術開発の変遷を、その後の現在までの展開を含めて図3-3-5に示した。

3-3-3 実用スタック化技術の確立に向けて

これまでのMCFCスタック技術の変遷を平均セル電圧の経時変化として図3-3-6にまとめて示した。大出力化のためのスタック技術の基本となる大型積層セルの開発では、本節に示したセパレータの改良はもとより、電極や電解質板の着実な改良、高度化も図られており、1m²級の大きさで安定性も含め10,000時間程度の連続発電に耐え得る技術が確立されつつある。これらのスタックの電圧低下率についても図3-3-7に示したように、実用化のための目標とされる4万時間で10%の電圧低下に対応する0.25%/1,000時間をほぼ達成できるレベルに到達した。

現在、大出力スタック実現のための最後のハードルで

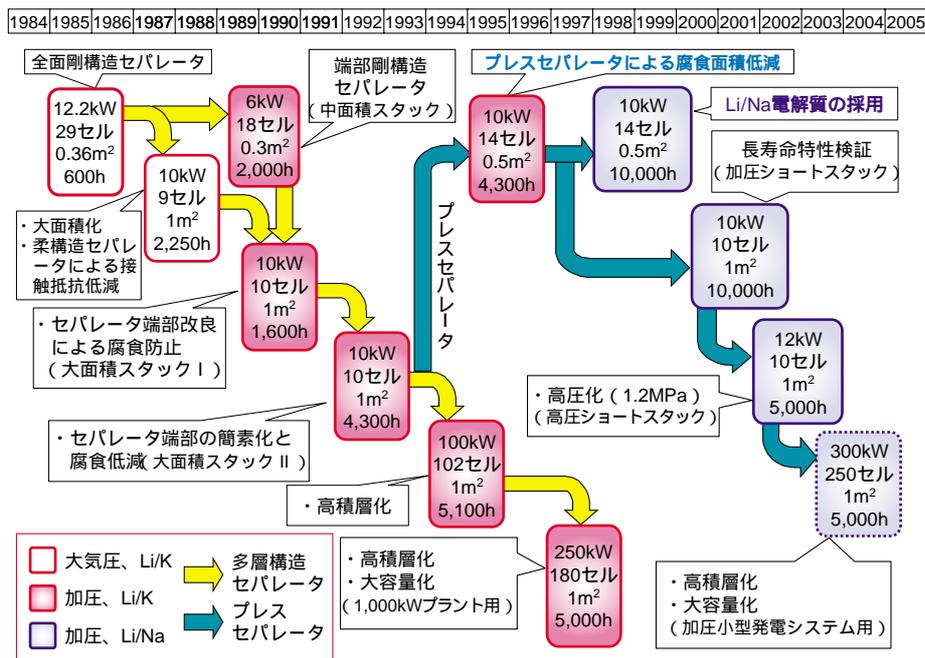


図3-3-5 MCFCスタック技術の変遷

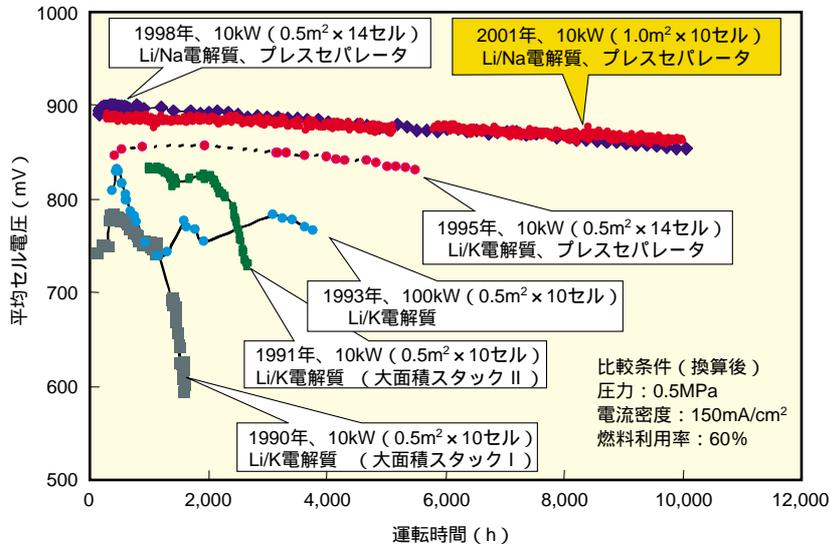


図3-3-6 スタック寿命特性改善の履歴

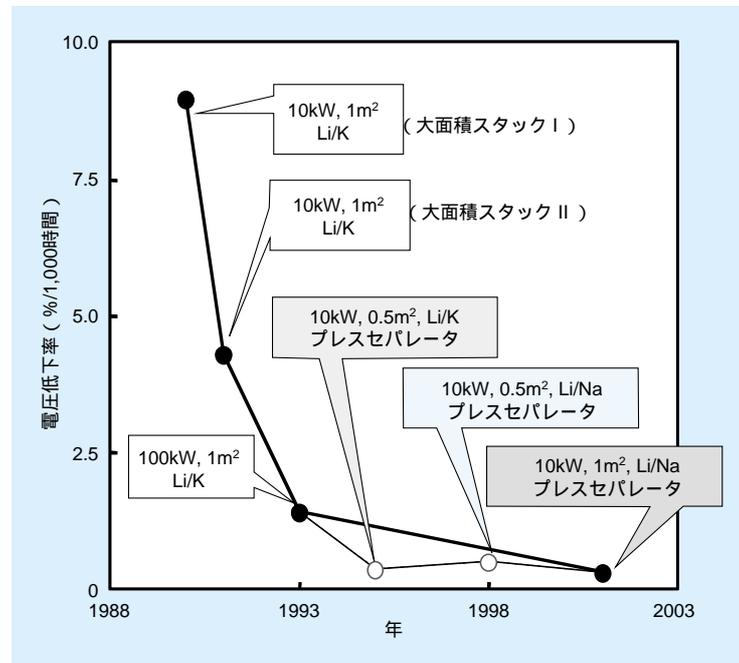


図3-3-7 スタック電圧低下率の改善

ある高積層化技術を確立するため、300kW級スタックの開発が国、メーカー、ユーザーが一体となり進められている。このハードルを一日も早く乗り越え、さらによ

り大出力のスタックを実現するため、当研究所においても、新たなブレークスルーを求め、高積層スタック化技術の開発に注力して行く予定である。

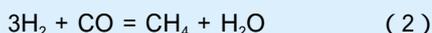
コラム4：炭素析出とその抑制

MFCFの運転において最も留意すべき点の一つに炭素析出がある。炭素析出は、発電システム内のガス精製触媒や改質触媒、熱交換器、電池のアノード表面などに、固体の炭素が析出する現象であり、数100以上で加湿量の少ない燃料ガスを用いた際に特に発生し易いことが知られている。炭素析出はガスの配管や熱交換器などの比較的流路断面面積の小さい箇所を閉塞させ、システム運転停止や有効燃料の浪費による発電効率の低下を引き起こすため、抑制・回避しなければならない。この炭素析出発生条件は燃料ガス組成や圧力、温度条件によって変化する。特に高圧運転条件下では熱力学的に析出し易い条件となることも知られている。

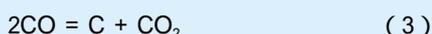
MFCFの燃料ガスとして、天然ガスを想定した場合、 H_2 、 H_2O 、 CO_2 、 CO および CH_4 が供給される。このためアノード流路内では以下のシフト反応が起こる。



また、 H_2 と CO からメタネーション生成反応が起こる。



炭素析出はBoudouard反応



によって進行すると考えられている。

これらの反応と実際の炭素析出条件との関係を明らかにするため、0.5MPaの条件下において電極の主要材料であるニッケルを用いてその粉末によ

る炭素析出試験を行った。数種類のガス組成による析出結果と熱力学平衡計算による析出の境界線を、ガス中のC、H、Oの元素比に基づいて三元図に表した。図中では二平衡((1)式と(3)式が平衡に達している場合)または三平衡((1)~(3)式がすべて平衡に達している場合)を仮定した場合の析出境界を示している。

これまでの各種試験によればシフト反応に対してはほぼ平衡組成になっていたが、メタネーション反応に対しては平衡に達しておらず、図からも二平衡条件で炭素析出の有無が決まることが明らかになった。

この三元図を基に炭素析出を防止するための条件を考慮すると、水蒸気の添加によって図中 H_2O に近づけるか、またはアノードガスのリサイクルによって CO_3^{2-} へと近づけ、燃料ガス組成を炭素非析出領域へと変更・移動させる方法が考えられる。天然ガスを燃料とする場合には、 H_2 濃度が高いため、組成は概ね三元図中の“H”側に位置することになる。したがって炭素析出防止には水蒸気添加量を制御する方が簡便となる。例えば、300kW級小型発電システムの運転条件では水蒸気濃度として28%以上(スチームカーボン比(S/C)=3)、1.2MPaで動作する高性能モジュールシステムの運転条件では水蒸気添加量として42%以上(S/C=4.4)が必要であると計算できる。同様に改質器についても必要水蒸気量の計算が可能となる。

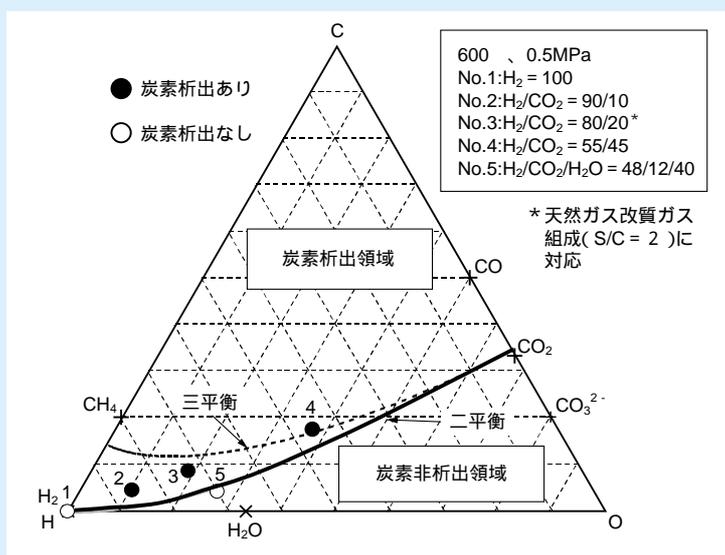


図 炭素析出条件範囲