

# 溶融炭酸塩型燃料電池の開発

## Development of Molten Carbonate Fuel Cell

上之蘭博\* Hiroshi Kaminosono・小林 喬\*\* Takashi Kobayashi・仲西恒雄\*\*\* Tsuneo Nakanishi

### I. まえがき

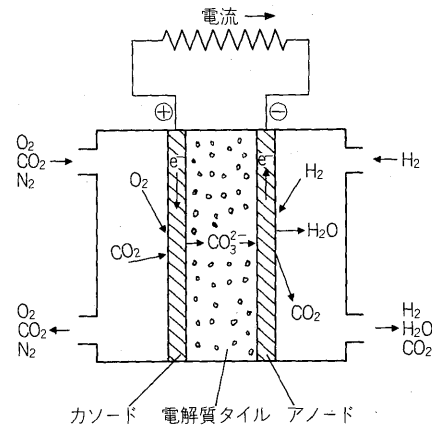
電解質に炭酸リチウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩を使い、それが溶融状態になる600～700°Cで運転する燃料電池を溶融炭酸塩型燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC)という。高温で運転するため、反応が活発で白金などの高価な触媒を必要とせず、リン酸型燃料電池に有害な一酸化炭素も触媒毒にならないので、使用可能な燃料の幅が広くなり、石炭ガスも効率的に使える。その上、排出熱エネルギーを蒸気又はガスタービンによって電気エネルギーとして回収できるので、石炭ガス化プロセスと組み合わせて45%以上の高発電効率が期待できる。したがって、次世代に実用化できる有望な発電装置として、リン酸型燃料電池の第一世代燃料電池に対比させて第二世代燃料電池とも呼ばれている。

この電池は高温で作動するため冷起動に時間がかかることや、集合電池(スタック)の容量をある程度の出力規模にまとめた方がよいことなどから、低温型の燃料電池でいわれているピーク負荷、分散型発電という使用形態よりはベースロード用、大規模集中発電に向いているともいえる。我が国のようにエネルギー資源の大部分を輸入に頼っている立場では、どうしてもエネルギーの多様化を図る必要があり、近年において原子力と並行して石炭の利用を拡大する必要性が高まっている。石炭のクリーン利用技術の一つとしてガス化技術があるが、溶融炭酸塩型燃料電池はこれと組み合わせる技術として極めて有望であり、石炭火力と組み合わせるシステムが開発できれば省エネルギーの点からも画期的な技術となるであろう。

### II. 電池の原理と構造

#### 1. 作動原理

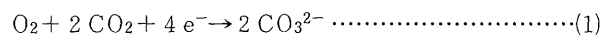
溶融炭酸塩型燃料電池を模式的に示したのが第1図である。アノード(⊖極)には燃料である水素あるいは水素含有ガスを供給し、カソード(⊕極)には空気と炭酸ガスを混合して供給する。カソードでは酸素と炭酸ガスが電子を受け取って炭酸イオンになり、電解質の中に入る。アノードでは水素と電解質中の炭酸イオンが反応して、炭酸ガス及び水を生成し電子を放出する。これを式



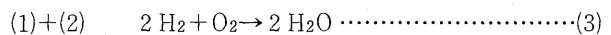
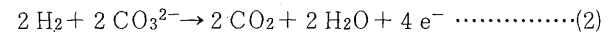
第1図 溶融炭酸塩型燃料電池の原理  
Fig. 1. Operating principle of molten carbonate fuel cell

で示すと次のようになる。

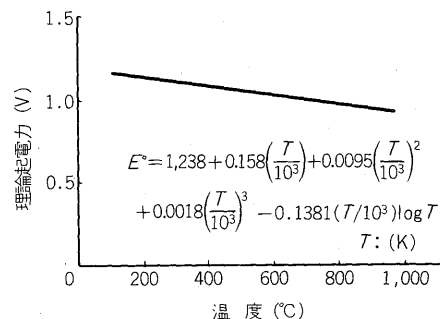
カソード(空気極, ⊕極)



アノード(燃料極, ⊖極)



この電池も水素と酸素で水を生成することは、リン酸型、アルカリ型などの燃料電池と同じであるが、炭酸ガスをカソードで消費し、アノードで生成する特徴がある。したがって、アノードの排ガスをカソードに導入して炭酸ガスの有効利用を考慮したシステムが必要になる。また、リン酸型で触媒の被毒因子になる一酸化炭素も高温作動のため燃料として利用できる。更に、この電池の理論起電力(開回路電圧)は第2図に示すように高温作動



第2図 水素-酸素燃料電池理論起電力の温度特性  
Fig. 2. Temperature effect on ideal potential for H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> fuel cell

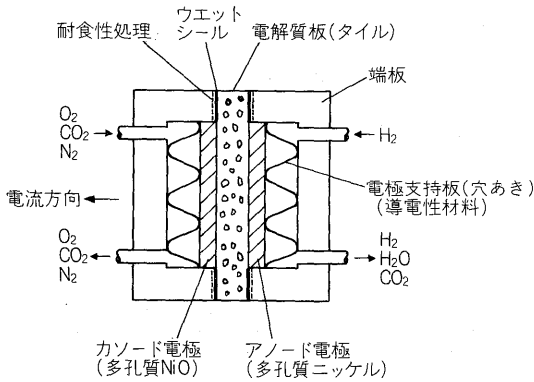
\* (財)電力中央研究所 電力技術研究所 \*\* (株)富士電機総合研究所 燃料電池開発部

\*\*\* (株)富士電機総合研究所 基礎研究所

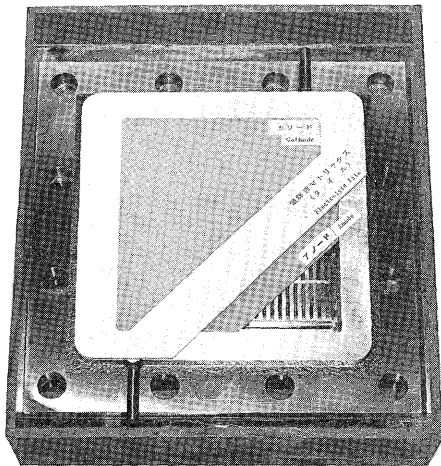
のために低いが、反応性が高いため、電流を流したときの電圧低下が他の型の電池よりも小さく、実際に使用する電流密度の範囲では、単位セル電圧は高くとれる利点がある。

2. 電池の構造

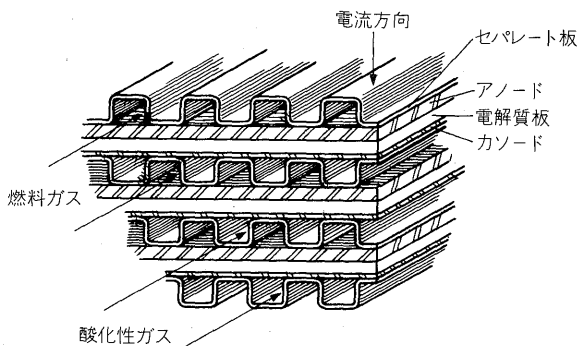
第3図は単電池の基本構造を示す。電解質を挟んでカソード及びアノード電極板があり、更にそれぞれの電極



第3図 熔融炭酸塩型燃料電池の単電池の構造  
Fig. 3. Configuration of molten carbonate fuel cell



第4図 単電池の構成部材  
Fig. 4. Components of single cell



第5図 単電池を重ねてスタックにする場合の一例  
Fig. 5. Example of schematic section of stack of molten carbonate fuel cell

を支える支持板がある。これらを端板によって両側から締め付ければ単電池になる。また、高温であるため一般のガスケットを使ってガスが電池外に漏れるのを防ぐことはできず、熔融炭酸塩を直接シールに使う“ウエットシール”構造としている。第4図は単電池の構造を示す写真である。白く見える板が電解質タイルで、室温では完全な固体である。それを上下から電極である多孔質のニッケル板で挟んでいる。端板には溝を何本も付け、ガスが均一に電極面にいきわたるようになっている。

単電池を積層してスタックにする場合には、第5図に示すように、単電池間に波形のセパレート板を挿入して接続するとともに、セパレート板の波形の<sup>(1)</sup>ところを交互に燃料と酸化ガスを供給する方法が報告されている。

3. 構成部材

1) 電解質タイル

電解質板は、炭酸塩だけでは熔融すると保持できないので、多孔質のセラミックス板をマトリックスにし、それに炭酸塩を保持させる構造や、セラミックスと炭酸塩を混合し固めたペースト構造とする。セラミックスは炭酸塩となじみが良く、高温で安定なものとして、最近では主にリチウムアルミネート(LiAlO<sub>2</sub>)が使われている。炭酸塩としては融点の低いLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の三元系が使われたことがあったが、導電性及び腐食性を考慮してか現在はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の二元系が使われている。<sup>(2)</sup> 作り方は炭酸塩粉末とリチウムアルミネート粉末を混合して、ホットプレスで加圧成形するほかに、テープキャストや電気泳動法などによる方法がある。<sup>(1)</sup>

2) アノード

以前はニッケルが使われていたが、使用中の安定性を高めるためニッケルとコバルトやクロム合金の多孔質焼結板が使われる。<sup>(3),(4)</sup> 金属粉末を型に充てんしたり、担板にスプレー塗布して板状にしたのち、高温環元性雰囲気中で焼結して作る。

3) カソード

アノードと同様ニッケル粉末を焼結して作る。ただし使用中には酸化されNiOになり、更に電解質中のリチウムがドーブされた状態になる。使用中のこのような変化は寸法が安定しないので、あらかじめNiOにリチウムをドーブしたものを使うことも検討されている。<sup>(5)</sup>

4) その他の部材

端板及び電極支持板などはステンレス鋼(316)が使われ、特にウエットシール部には耐食性の優れた表面処理が必要である。

第1表に電池構成部品の材料と仕様の一例をまとめて示す。電解質タイル及び電極の厚さは設計や製法によって変わる。カソードはNiOになるので内部抵抗を減らすため、アノードより薄くするのが普通である。

第 1 表 単電池構成材料  
Table 1. Materials of cell components

構成部品	材 料	気孔率(%)	気孔径(μm)	厚さ(mm)
電 解 質	40wt% LiAlO <sub>2</sub> 28wt% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 32wt% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	(10~15)	1.5 ~3.0
アノード	焼結ニッケル (Co, Cr 入り)	60~80	3~10	0.5 ~0.8
カソード	焼結ニッケル (NiO 化)	60~80 (Ni のとき)	5~15	0.25~0.5
電極支持板	ステンレス鋼316 穴あき板又は鋼	—	—	0.5 ~1.5
端 板	ステンレス鋼316	—	—	—

III. 発電システムの構成

熔融炭酸塩型燃料電池は作動温度が600~700°C と高いので、高価な触媒が不要で高い変換効率を得られ、リン酸型燃料電池では有害な一酸化炭素も燃料として活用でき、更に利用できる排熱の質が高いなどの特徴をもっている。これは安価で、かつ省エネルギー型で、その上石炭が利用でき、エネルギーの多様化が図れる画期的技術になり得る可能性が大きいことを意味している。したがって、実際発電用としての開発目標は、石炭ガス化プロセスと結びつけた100MW 以上の発電プラントである。<sup>(6)</sup> 発電システムの構成については種々提案、検討されているが、基本的には第6図<sup>(3)</sup>に例示するように石炭ガス化装置、ガス精製(浄化)装置、燃料電池及び排熱から電力を回収するボトミングサイクルから構成される。更に図には示していないが、燃料電池で発電した直流電力を商用電力に変える直流・交流変換装置が加えられる。

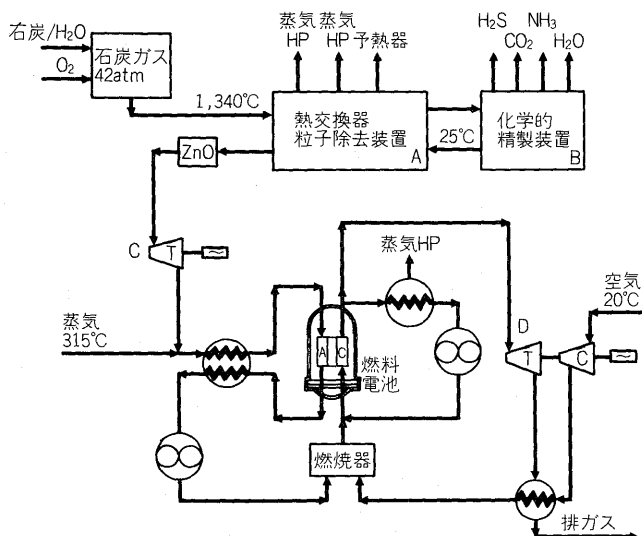
石炭ガス化装置で生成したガスは硫化水素やタール、灰分のダストなどが多量に含まれるので精製系に送られ

る。精製系は図の A, B からなり、A で冷却するとともにダスト等の粒子を除去し、更に B で湿式洗浄などにより化学的に有害成分を除去する。硫化水素は 1ppm 以下に、しかも固体硫黄として除去できるので亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)として大気汚染を起こさないようにできる。この湿式で有害成分を除去する低温精製技術は、石油化学で開発された既存技術である。この方式は冷却過程を伴うために幾らかの熱損失を伴うが、システム全体として熱回収を図ることによりシステム全体の効率は後述するように50%以上が期待でき、コストもシステムコストを<sup>(7)</sup> 圧迫する因子にはならないとみられている。一方、生成ガスを高温のまま固体の薬剤や触媒と接触させて有害成分を除去する高温精製技術は、確立できればシステム全体の効率が1~2%高くなるので開発が続けられている。しかし硫化水素を経済的に200ppm 以下に下げることが難しいなどの解決すべき課題があり、今後の開発に待つところが大きい技術段階である。石炭ガス化プロセスと組み合わせる発電技術の中で、ガスタービン・蒸気タービンの複合発電方式は効率を高めるために高温精製が必要であるのに対し、熔融炭酸塩型燃料電池方式は低温精製でも実用可能であり、石炭利用の道を広げるものとして大いに期待される場所である。

精製されたガスは A で再加熱され、膨張タービン C で圧力を下げ、電池のアノード側に供給される。この場合電池内での炭素析出が起こるのを防ぐために水蒸気を添加する。アノードの排ガスはアノード反応で生成するCO<sub>2</sub>のほかに未反応のH<sub>2</sub>なども含むので、これに空気を混入、燃焼させH<sub>2</sub>を水(H<sub>2</sub>O)に変え、CO<sub>2</sub>と空気成分からなるガスとしてカソードに導入する。

カソードの排ガスは熱回収(電池本体にとっては冷却)を図るため、本例ではリサイクルし蒸気発生器で蒸気を発生させ蒸気タービンを回すと同時に一部をガスタービンを通して放出し、それぞれで電気エネルギーとして回収するようにボトミングサイクルを構成する。ボトミングサイクルには A で放出される熱なども付加、回収できるようにする。

燃料電池出入口のガス組成は第2表に例示するとおりで、アノードではH<sub>2</sub>とCOが消費され、CO<sub>2</sub>が増し、



第 6 図 熔融炭酸塩型燃料電池発電プラントの系統図の例  
Fig. 6. Typical carbonate fuel cell power plant cycle

第 2 表 代表的なガス組成  
Table 2. Typical gas conditions of carbonate fuel cell

アノード入口ガス	36% H <sub>2</sub> , 12% CO, 22% CO <sub>2</sub> , 30% H <sub>2</sub> O, 540°C
カソード入口ガス	56% N <sub>2</sub> , 14% CO <sub>2</sub> , 21% H <sub>2</sub> O, 9% O <sub>2</sub> , 600°C
アノード出口ガス	3% H <sub>2</sub> , 2% CO, 51% CO <sub>2</sub> , 44% H <sub>2</sub> O, 621°C
カソード出口ガス	59% N <sub>2</sub> , 11% CO <sub>2</sub> , 22% H <sub>2</sub> O, 8% O <sub>2</sub> , 700°C

第3表 米国の熔融炭酸塩型燃料電池目標発電効率  
Table 3. Carbonate fuel cell plant efficiency

燃 料	ボトミングサイクル	発電効率(%)
石 炭	なし	37
天 然 ガ ス	なし	45
石 炭	あり	47
天 然 ガ ス	あり	60

〔出典：R.W. Barta 私信〕

カソードでは O<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が消費されている。

このようなシステム全般に対し、ガス化方式、圧力、冷却概念などのパラメータを基に効率、コストなどについて具体的な解析研究が米国で行われている。GE社 (General Electric Co.) は675MWの中央発電所について検討し、酸素吹付け型のTexaco社製石炭ガス化器及び部分的にカスケードにつながっている蒸気タービンとガスタービンのボトミングサイクルで、効率は51.2% (目標：50%)、建設費は846ドル/kW (目標：800ドル/kW) という結果を示している。更にこのプラントの特性とコストへの影響を解析し、①0.768V-162mA/cm<sup>2</sup>で最適の燃料電池設計ができる、②プラントの経済性は石炭の硫黄含量が増加してもあまり影響を受けないこと、などを報告している。また、UTC社 (United Technologies Corp.) は200t/hの石炭から635MWの電力を得るプラントについて検討し、50%以上の効率が期待できる<sup>(8)</sup>としている。

DOE (Department of Energy) の目標効率を第3表に示す。石炭の方が天然ガスより低い値であるのは、石炭のガス化効率が78%と天然ガスからの改良効率(約85%)より低いためである。我が国のムーンライト計画における目標値は45%である。ちなみに天然ガスを使用するリン酸型燃料電池発電プラントの目標発電効率は40%である。

#### IV. 開発計画

熔融炭酸塩型燃料電池の研究は1910年代に始められたが、活発に研究されるようになったのは1950年代後半からである。しかし、高温作動に伴う問題点のために1960年代後半からは米国の一部の機関で研究が続けられている状態になっていた。1970年代の中ごろになって原油価格の高騰で再度注目されるようになり、また、4in×4inの単位電池で長寿命の見込みが得られてから米国で加速的に開発が進められるようになった<sup>(10), (11)</sup>。現在、米国ではDOEがGE社及びUTC社と主契約を結び、精力的に開発を進めている。DOEの計画は1980年代前半に1/10スケールのセルを中心とした基礎技術の開発を終え、後半に数MWのデモンストレーションプラントを開発するというものである。1990年代後半には石炭ガス化装置と組

み合わせた商業用プラントを建設する計画である。その開発項目は次のとおりである。

- (1) 電池本体の寿命：40,000時間
- (2) 電池本体だけのコスト：100ドル/kW
- (3) 電池性能：電圧0.85Vにおける電流密度150mV/cm, 燃料利用率85%

現在、4in×4inの単位電池による特性評価が徹底的に行われており、10,000時間の寿命試験に耐えるものもできている。UTC社では929cm<sup>2</sup> (1ft<sup>2</sup>)の電解質タイルを用い単位電池20個を積層したスタックを製作し、優れた特性を得ており、GE社では1.2m×1.2mの大形電解質タイルをホットプレス法で試作に成功している<sup>(3)</sup>。

我が国は通商産業省工業技術院のムーンライト計画の下で1981年に燃料電池研究開発基本計画に基づく熔融炭酸塩型燃料電池開発計画がスタートし、6か年計画で基礎技術を確認することになっている。これと並行して、ムーンライト計画を支援する形で、(財)電力中央研究所は要素技術の研究及び評価技術を確立しながら、プラントの概念設計を含めた利用技術のフィジビリティスタディを行う研究計画を昭和56年度から開始し、富士電機と共同研究を行っている。

#### V. 開発における問題点

電池の実際の運転温度は600~700°Cと高温になるため、まず材料が開発の要点になる。

##### 1. 電解質板

多孔質なLiAlO<sub>2</sub>板に炭酸塩を含浸させた構造であるため、ぜい弱で運転中にクラックが入ったり、昇温、降温の温度サイクルを受けると炭酸塩は固体-液体の相変化を起こし、大きな体積変化を伴って特性が劣化する。また炭酸塩が運転中損失し寿命を縮めることもある。前者については信頼性の高い電解質板の製法の開発及び運転モードの検討が必要である。後者は損失機構がまだ十分に解明されてなく、電解質の構造、ガス組成、流量及び温度などの影響を明らかにしていくことが重要である。大形化、量産化に対する製法の開発やLiAlO<sub>2</sub>より低コストの電解質タイルの開発も不可欠なろう。

##### 2. 電 極

電池の特性、とりわけ効率向上を目ざして性能を改善していかなばならない。それには電極の基礎研究が重要である。カソードではぜい弱なNiOの信頼性、アノードの圧縮クリープ強度なども考慮しなければならない。

##### 3. 腐 食

熔融炭酸塩はほとんどの金属と反応し腐食する。特にウエットシール部は直接金属と接触するので腐食は急速に進む。現在はアルミナイジングなどの表面処理が行われているが、長寿命に耐えられるかどうかは確認できて

いない。溶融塩の漏えい (creepage) 対策も必要であるが、耐食性を考慮した表面処理は接触抵抗を高めることが多い。また燃料や酸化性ガスと金属の酸化・浸炭反応についても十分な把握が必要である。

#### 4. スタック構造

ウエットシールの信頼性について、単電池では問題が少なくても、多層になると組立方法、加工精度及び締付方法などがシール性能に影響を与える。ガスを供給するマニホールドも外部及び内部型があり、それぞれ克服しなければならぬ技術的問題がある。

#### 5. システム研究

国情に合ったシステム研究が重要である。すなわち、燃料源、省エネルギー、立地条件など電池と利用系とが最適に機能した経済的なシステムを見極め、それをハードウェアに反映させることが必要である。

### VI. まとめ

- (1) 溶融炭酸塩型燃料電池は、高温作動のため高価な触媒は不要で、リン酸型燃料電池には有害な一酸化炭素も燃料として活用でき、高効率発電ができるので、石炭のクリーン利用である石炭ガス化プロセスと組み合わせ高効率で環境保全性に優れた大規模発電プラントをつくることができる。したがって脱石油を解決し、石炭を活用する発電手段の一つとして極めて有望である。
- (2) 現在は基礎開発段階であり、反応の研究、材料の開発及び構造の開発など技術的に克服すべき課題は多い

が、解決の見通しは得られつつある。

- (3) 将来のエネルギー問題を解決するために、先をあせらず、基盤技術をしっかりと確立し、石炭ガス化技術と歩調を合わせ、この画期的技術を完成させていかねばならない。

#### 参考文献

- (1) M. Krumpelt & J. Ackerman : Proc. of 16th IECEC, 699 (1981)
- (2) T. G. Benjamin et al. ; Hand book of Fuel Cell Performance, DOE, May, 53 (1980)
- (3) M. H. Dawes & J. R. Peterson : Proc. of 16th IECEC, 703 (1981)
- (4) H. C. Maru et al. : Abstract of National Fuel Cell Seminar 133 (1981)
- (5) J. L. Smith et al. : ibid 130
- (6) T. G. Benjamin et al. : Handbook of Fuel Cell Performance, DOE, May, 98 (1980)
- (7) S. S. Borys & J. P. Ackerman : Proc. of 14th IECEC, 563 (1979)
- (8) 電力中央研究所研究報告 Z-02, 石炭利用技術の電力への適用とその評価, (1981)
- (9) Fuel Cell Power Plant Integrated Systems Evaluation, EPRI, EM-1670, Project 1085-1, Final Report (1981)
- (10) 上之蘭博・小林喬 : 昭和55年電気学会全国大会講演要旨集, S-11, (昭55) S 11-33
- (11) 上之蘭博 : 燃料電池, 火力原子力発電, **32**, 10, pp. 101 ~ 107 (1981)



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。