

第 23 回先端技術大賞応募論文

熔融炭酸塩形燃料電池の低コスト化に資する分割電極の検討

大阪府立工業高等専門学校 専攻科
総合工学システム専攻 機械工学コース 2年
曾我匡統

1. はじめに

1.1. 背景

18 世紀の産業革命以降, 科学技術は著しく進歩し, 我々の生活は豊かになった. またそれと同時に, 石油や天然ガスをはじめとする化石燃料の需要が急激に増加している. 今後はさらに, 中国やアジア諸国などの発展途上国の急成長に伴って需要の増加は加速すると予想される. 現在ではこれら化石燃料の枯渇が深刻視されており, 世界各地で省エネルギー化への取り組みが行われている.

低環境負荷, 高効率なエネルギー供給技術において, 発電の際に発生する排熱を利用する熱電併給(コージェネレーション)が有益である. この場合, 熱エネルギーは電力とは違って遠方に運ぶことが困難であるため, 発電システムはエネルギー需要家に隣接していることが望ましい. よって熱電併給システムを推進するにあたって, 今後は大型の火力発電所のような一点集中型電源から, 小・中規模の分散型電源システムに移行することが予想される. このシステムにおいて, 鍵となるのが燃料電池技術である.

燃料電池は, 水素と酸素を電気化学的に反応させて電気エネルギーを取り出す, 水の電気分解の逆反応を利用した発電装置である. 図 1 に燃料電池の構造を示す. 燃料電池は電解質膜をアノード電極とカソード電極で挟み, さらに外側からセパレータと呼ばれる流路を刻んだ金属板で挟んだ構造となっている. このアノード側の流路に燃料ガス(主に水素), カソード側に酸化剤ガス(主に酸素や大気)を供給することで燃料電池は発電する. 現在, 自家発電用電源から, 自動車・セニアカーなどの移動体用電源, パソコン等の小型デバイス用電源など, 様々な応用例が検討されている. 燃料電池は, ガスタービンやエンジンのような熱機関と比較して, 発電効率が高く, またシステムの大きさによる効率への影響, すなわちスケールメリットが小さいという特徴がある.

燃料電池はいくつかの種類が存在し, それらは主に電解質種によって分類される. その一覧を表 1 に示す.

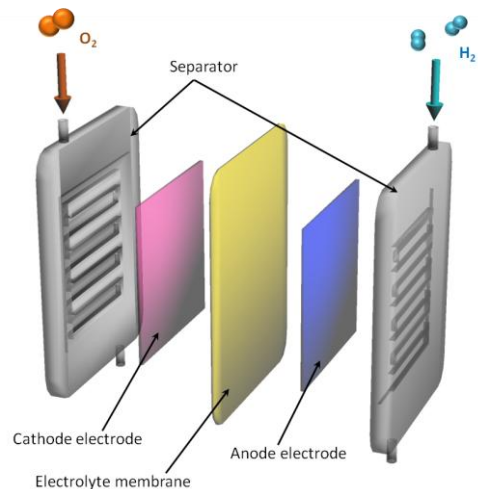


図 1. 燃料電池の構造

表 1. 燃料電池の種類

	固体高分子形 (PEFC)	リン酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	イオン交換膜	リン酸	炭酸混合塩	安定化ジルコニア
イオン電導種	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
作動温度	20~80°C	190~220°C	650°C	~1000°C
触媒	白金系	白金系	不要	不要
燃料(反応物質)	水素 (CO ₂ 含有可)	水素 (CO ₂ 含有可)	水素 一酸化炭素	水素 一酸化炭素
発電システムの熱効率	40~50%	40~45%	40~60%	50~65%

1.2. 熔融炭酸塩形燃料電池とは

熔融炭酸塩形燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell:MCFC)は高温動作型の燃料電池であり、高温で動作するため電極活性が高く、低温型の燃料電池のように白金触媒を必要としない。そのため燃料ガスによる触媒の被毒の問題が少なく、燃料の多様化が図れる。また燃料電池単体の発電で 50%程度の高い発電効率を有し、さらに発電の際の排熱を蒸気タービンや給湯に利用することでさらに高い発電効率を実現することができる。これらの理由から、熔融炭酸塩形燃料電池は小・中規模分散型電源の発電システムや、火力代替用の大型プラントへの適用を目的として研究が進められている。燃料電池の中でも歴史が古く、すでに実証・商用化段階に入っており、実用化の日も近い。

1.3. 分割電極 MCFC について

各発電システムの目標販売価格と送電端効率、発電コストの比較を表 2 に示す^[1]。MCFC を市場導入する場合、第一に分散型電源の発電システムとしての位置づけが見込まれている。したがって、商用化のためには対抗馬となるディーゼル発電やマイクロタービン発電とコスト面や発電効率で競合できるレベルでなければならない。しかし、現状では初期導入のコスト面で大きな問題を抱えており、製作コストの低減や電池寿命の延長が重要な課題となっている^[2]。そこで、MCFC 製作のコスト高の一因である電極製作において、低コスト化へのアプローチを検討する。

燃料電池の出力電流は電池の電極面積に比例する。商用 MCFC では、電極面積が 1m² と非常に大きく、また厚さが 0.8mm の薄い Ni の多孔質体である。そのため、ハンドリング性が悪く、電極の製作時や電池の組み立て時に割れやすい。割れた電極は使用せずに廃棄されるためコスト高になってしまう。

表 2. 各発電システムの比較

	PAFC	DE	GE	μ-GT	MCFC	
					中間目標	達成目標
販売価格	45万円/kW	15万円/kW	18万円/kW	10万円/kW	35万円/kW	25万円/kW
送電端効率	40.0%	36.5%	32.0%	26.0%	47.7%	47.7%
発電単価	22.1円/kWh	13.6円/kWh	18.6円/kWh	15.0円/kWh	18.8円/kWh	14.7円/kWh
排ガス中NOX濃度	NS	2000ppm	200ppm	10ppm	NS	NS
NOX低減コスト	0	5.2万円/kW 2000→200	3万円/kW 200→10ppm	0	0	0
発電単価 (NOX低減後)	22.1円/kWh	15.6円/kWh	19.7円/kWh	15.0円/kWh	18.8円/kWh	14.7円/kWh

そこで、これらの割れた電極や、電極の使用できる部分を切り出して複数個をタイル状に並べ、1枚の電極を構成することができれば電極製造の歩留まりを改善でき、また製造機器の小型化が図れ、コスト低減につながると考える。

しかし、電極を分割することにより、MCFCにおける問題の一つである電解質揮発現象や、電極を通じたガス漏れ(クロスオーバー)が促進される可能性がある。MCFCの電解質は一般的にLi/K系またはLi/Na系の共晶炭酸塩であるが、これは作動温度で液相となり、電極と電解質保持材に含浸・保持される。この電解質が揮発し、電池流路内の改質触媒を汚染、またシステム後段の熱交換器等の機器を腐食させる原因になる。

そこで、電極を分割することの電池性能に及ぼす影響と、電解質の揮発現象と電極分割の関係について、分割電極電池の運転試験と運転中の電池内部の可視化実験の両面から検討する。

2. 実験装置および方法

2.1. 分割電極電池の運転実験

実験用電池の電解質にはLi/Na系の共晶塩(52Li₂CO₃/48Na₂CO₃)を用いる。アノード電極にはAlを少量添加したNi、カソード電極にはin-situ酸化したLiドーピングNiOを使用し、電解質保持材にはLiAlO₂を使用する。電極サイズは4×4cmの16cm²とする。供給ガスはアノードにH₂(45.6)/CO₂(11.4)/H₂O(12)(流量:ml/min)、カソード側にAir(106)/CO₂(45.6)とし、燃料利用率は両極ともに40%とする。

運転試験では、分割電極を用いた電池を作成して数週間運転し、運転中の電池の出力電圧(I-V特性)、内部抵抗、アノード側排ガスのガス組成等により電池の評価を行う。上記より、アノードに供給していないAir中のN₂濃度を測定することで、クロスオーバーを評価できる。運転試験用の電極を9分割した電池の外観を図2に示す。電極分割はアノード又はカソードの片側のみとし、その他の構成材は通常と同じ仕様とした。

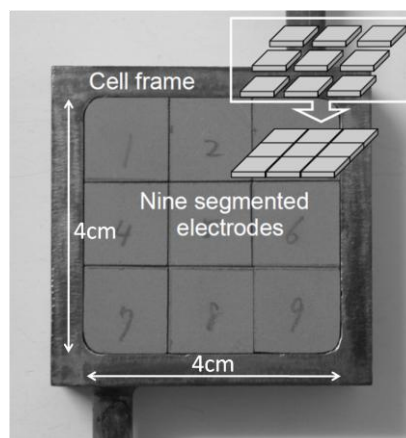
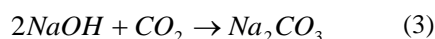
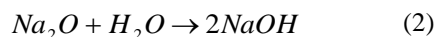
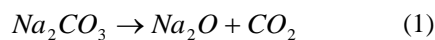


図2. 実験用分割電極電池

2.2. 分割電極電池内部の可視化実験

電解質揮発現象には、二つの経路が考えられる。一つは反応式(1)によるNa₂CO₃の分解と反応式(2)のガス中の水蒸気との反応によるアルカリ水酸化物の生成、もう一つはアノード側のガスの生成反応に伴う電解質の物理的な飛散によるものである^[3]。反応式(2)で生じたアルカリ水酸化物は電池反応で生成されたCO₂と反応(3)することで再び炭酸塩の形に戻り、固相の粒子状物質となり流路に飛散すると考える。

<Li/Na系電解質の反応機構>



可視化用電池の模式図を図 3 に示す。本電池枠には通常の電池枠内流路の厚さ方向を深くし、それに照明入光用と観察用の窓をそれぞれ直角に追加したものをを用いる。可視化画像は、運転中の電池の一方の窓から YAG-Laser(120mJ)を照射し、もう一方の窓からデジタルビデオカメラで電池内部を撮影することで得る。撮影した画像はキャプチャボードを介して直接パソコンに取り込まれる。得られた連続画像に積算処理や画像計測を行い、電池内部を飛散する電解質の挙動を把握する。分割電極を可視化実験により評価する実験では、電極の中心部で観察方向に割れ目をいれて電池に組み込む。また、通常電極と電池枠の間にカレントコレクタと呼ばれる金属のパンチング板を設置するが、可視化部分ではパンチング板の曲面でレーザー光が乱反射し、正常な観察ができないため、可視化側のレーザー光の経路はカレントコレクタを除いた。可視化側の電池枠、電極、カレントコレクタ以外の条件は運転試験と同様とした。この電池を作成し、評価台に設置した外観を図 4 に示す。

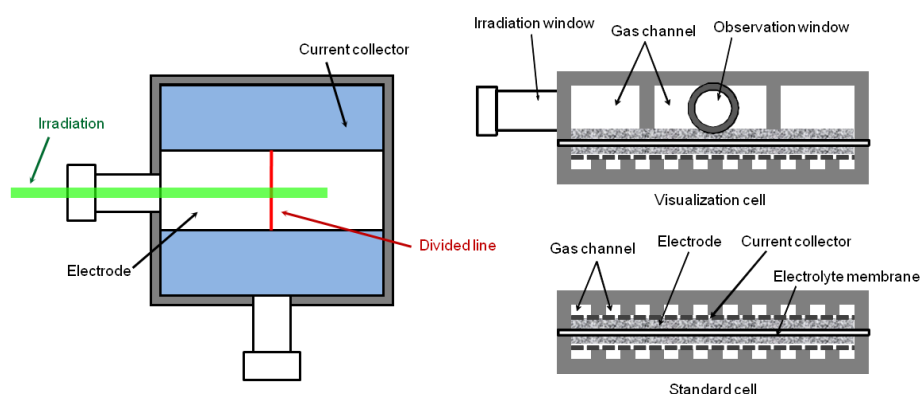


図 3. 可視化実験用電池枠の模式図

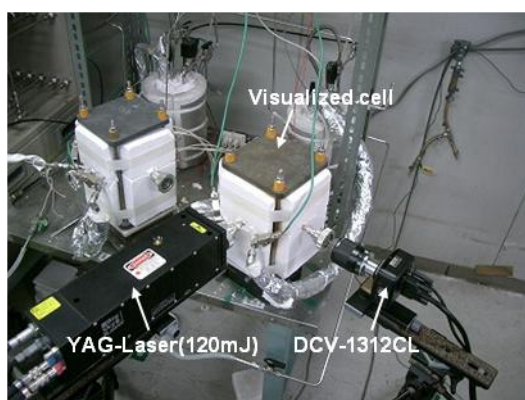


図 4. 可視化実験装置の外観

3. 結果と考察

3.1. 分割電極電池の運転実験

電流・電圧(I-V)特性を図 5 に示す。各分割電極電池は通常の電池と比較して同程度の出力特性を示した。また、可視化用電池の I-V 特性は運転試験用の電池と比較して大きく劣る。これは可視化のためにカレントコレクタを除いたことや、電池枠と電極の接触面積が減少したことが影響してい

ると考える。

次に、これらの運転試験用の電池を約 30 日間運転したときの各電池の出力電圧と、電池内部抵抗、アノード排ガス中の N_2 濃度の推移を図 6 に示す。アノード分割電池は 30 日程度経過してもなお通常の電池と同等の出力特性を示した。アノード電極分割は電池性能に大きな影響を及ぼさず、アノード分割電極は有用であると考ええる。一方、カソード分割電池は運転開始 13 日目の測定からアノード排ガスの N_2 濃度の増加とともに出力電圧の低下が現れ、その後 20 日目で運転停止した。これは、電池内部で電極が変形し、クロスオーバーが大きくなった可能性が考えられる。

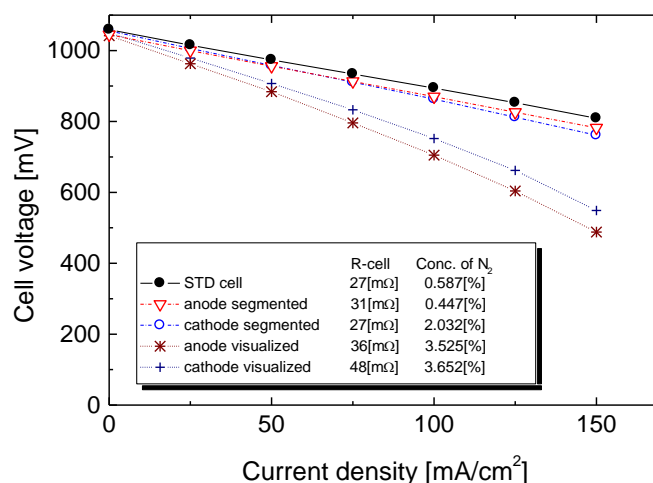


図 5. 各実験電池の初期電流-電圧(I-V)特性

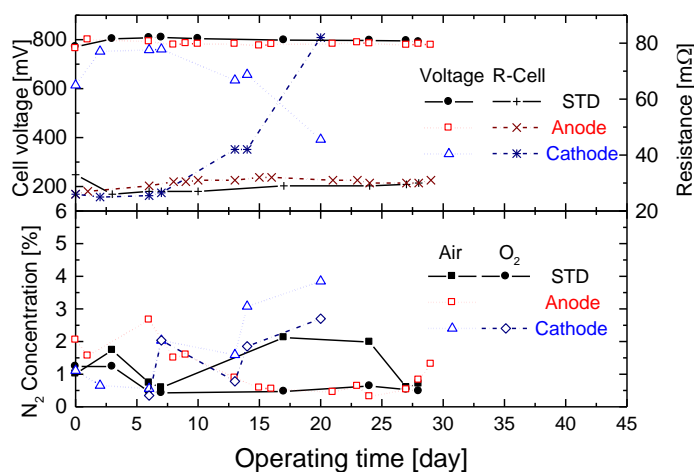


図 6. 各分割電極電池の電池特性の推移

3.2. 分割電極電池内部の可視化実験

3.2.2. アノード分割部可視化実験

アノード電極中心部を分割して電池を作成、電池を作成して運転開始 7 日後の可視化画像を図 7 に示す。なお、可視化画像は飛散している電解質を見やすくするために白黒反転させている。両図下側に見えるのが電極、その中心部の縦に伸びる白い影が電極の分割部である。両図より、

流路中を流れる電解質が確認できる。分割部から電解質が噴き出している様子は見られない。また、電極自体にも目立った変形は見られず、組み込んだ時点の電極形状を維持している。

運転実験よりアノード分割電池は良好な特性が得られた。アノード電極は分割した状態で電池を運転しても、安定した形状・状態で存在し、電池性能に大きな影響は与えないと考える。

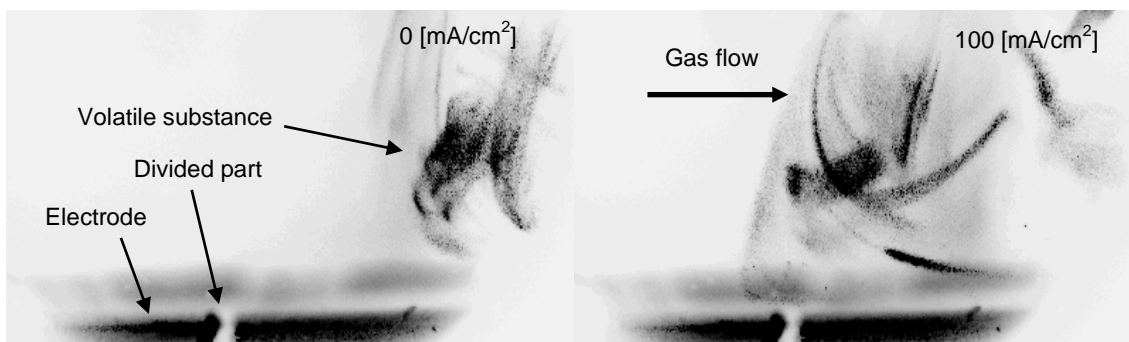


図 7. アノード電極分割部の可視化画像

次に電流密度を $1.6 \rightarrow 0 \rightarrow 1.6$ [mA/cm²] と変化させたときのアノード分割部可視化画像の平均輝度値の変化を図 8 に示す。可視化画像中、飛散している電解質は白く写っているため、飛散量が増加すると画像全体の輝度が上がる、すなわち画像の平均輝度値の変化を電解質飛散量の変化として捉えることができる。電流密度 1.6 [mA/cm²] から 0 [mA/cm²] の状態にすると、画像の平均輝度値が減少し、再び 1.6 [mA/cm²] に戻すと輝度値が回復している傾向が確認できる。グラフ上に付した可視化画像からも、開回路状態では飛散物が減少している様子が確認できる。

これらの結果からアノード側における電解質の飛散量は電流密度と相関があり、電池反応に関係しているといえる。

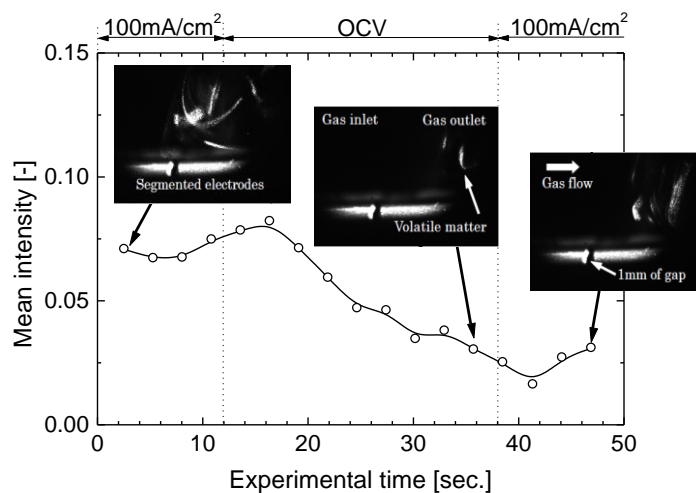


図 8. 電流密度変化におけるアノード分割部可視化画像の平均輝度の変化

3.2.3. カソード分割部可視化実験

アノード可視化実験同様、カソード電極を分割した電池内部の可視化画像を図 9 に示す。本図左側より電解質が飛散している様子が確認できる。ここで、カソードの可視化実験ではアノードに比べて電解質の飛散量が少ないため、この現象を明確に表現するためにこれらの連続写真を 10

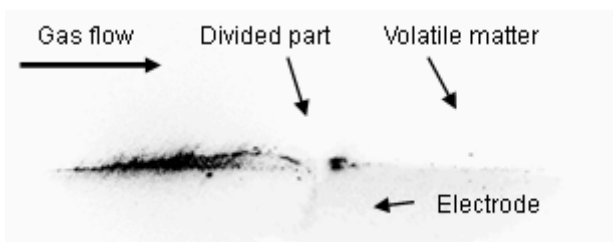


図 9. カソード電極分割部の可視化画像

枚積算させた画像を図 10 に示す。撮影のフレームレートは 10fps とした。低電流密度の可視化画像において、電極表面上を流れる粒状の電解質が確認できる。電流密度が高くなると、この電解質が見られなくなることから、電流密度の増加に伴って飛散している電解質の量が減少していることがわかる。これら電流密度と可視化画像全体の平均輝度値の関係を図 11 に示す。平均輝度値の値は連続画像 100 枚の平均値をとるものとした。本図からも、電流密度の増加に伴い平均輝度値が減少している傾向が確認できる。

MCFC のカソード電極反応は、 O_2 と CO_2 の消費系であるため、原理的にガスは流路から電極に吸引される状態にある。そのため、電解質がガスの流れに伴って電極に吸引され、電流密度の増加によって輝度値が減少する結果となったと考える。またこの様な状態であることから、カソード側では電解質が噴き出す様子は得られないため、カソード側の可視化では電極分割とクロスオーバーの関係を評価することは難しいと考える。

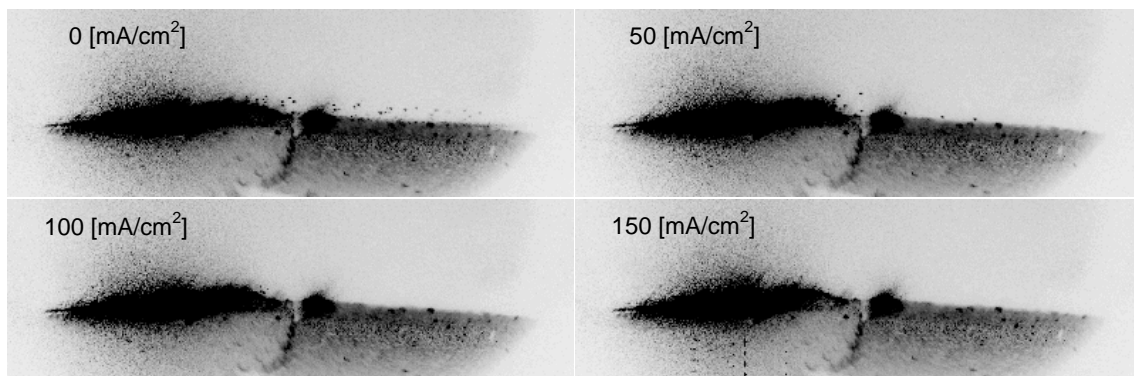


図 10. 各電流密度におけるカソード分割部の積算画像

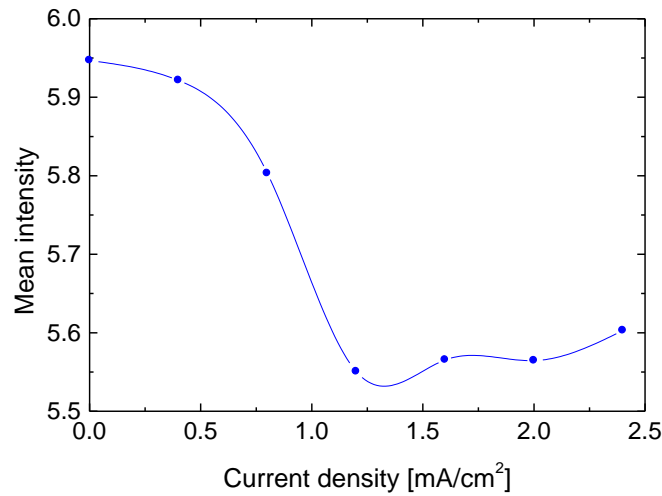


図 11. カソード分割部可視化画像の平均輝度と電流密度の関係

3.2.3. アノード側ウェットシール部可視化実験

アノード、カソード分割部の可視化実験から、分割部からの電解質の噴出しは見られなかったが、流路内を飛散している電解質を確認した。これらの電解質の発生源を検討するため、ウェットシール部の可視化実験を行った。

電極と電池枠の接合部であるウェットシール部の可視化実験により得られた画像を図 12 に示す。右の電池枠と下の電池枠の接合部分から、電解質が飛散している様子が確認できる。前述のカソード側の画像処理と同様に、これらの可視化画像を 8 枚積算することで現象を明確にした画像を図 13 に示す。電流密度の増加に伴って噴出した電解質の拡がりの度合いが大きくなっているのがわかる。これは、アノード側の電極反応はガスの生成系であるため、電流密度の増加によりガスの生成量が増加したためであると考えられる。

画像全体の平均輝度値を各電流密度において測定した結果を図 14 に示す。値はカソード分割部可視化実験と同様、100 枚の画像の平均輝度値を測定し、その平均をとるものとした。平均輝度値は電流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ において最大となった。これは、低電流密度では吹き出した電解質の拡散が小さく計測範囲内に長く留まっているが、電流密度の増加に伴って拡散が大きくなり電解質がフレームアウトし易くなったためであると考えられる。また図より、高電流密度では噴出している電解質の粒が大きくなっているため、全体の噴出し量は増加している可能性がある。低電流密度の範囲では電流密度の増加に伴って輝度が増加する傾向が確認できたが、この測定方法では電流密度の増加による電解質の噴出し量の変化を定量的に評価できないため、今後評価方法の検討が必要であると考えられる。

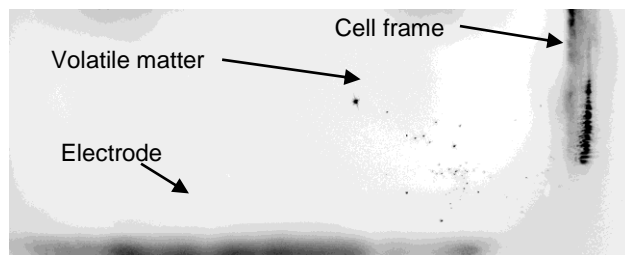


図 12. アノードウェットシール部の可視化画像

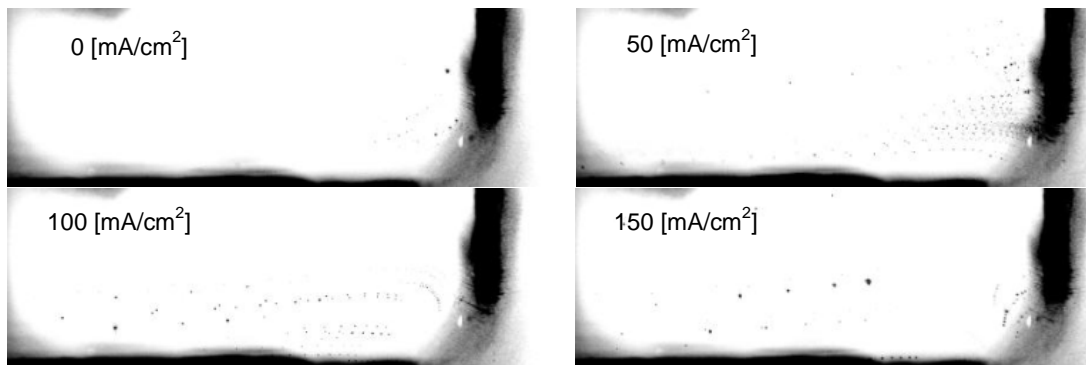


図 13. 各電流密度におけるウェットシール部の積算画像

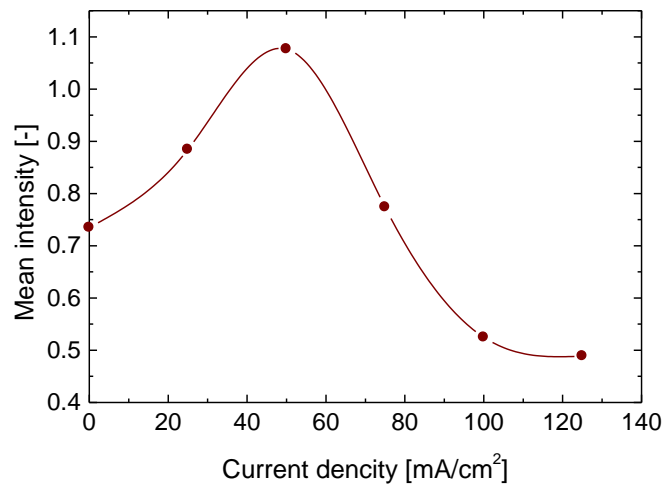


図 14. ウェットシール部の平均輝度値と電流密度の関係

4. まとめ

- (1) 運転試験より, アノード分割電池は通常電池と同等の特性を示した
- (2) アノード側可視化実験より, 分割部からの電解質の漏れは見られなかった
- (3) カソード側可視化実験より, 分割部からの電解質の漏れは見られなかったが, カソードはガスの消費系であるためクロスリーク等が起きていても可視化結果には現れないと考える
- (4) 両極の可視化実験において, 流路内を飛散している電解質を確認でき, またその飛散量は電流密度と関係していることがわかった
- (5) ウェットシール部可視化実験より, アノード側の電極中心部で飛散している電解質は, 主としてウェットシール部から漏れだしたものであると考える
- (6) 運転・可視化の両実験より, アノード電極分割の有用性が示唆されたと考える

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導を頂いた指導教員の杉浦公彦准教授および山内慎講師、そして実験施設を提供して下さり、ご指導頂いた産業技術総合研究所関西センターの谷本一美氏に心より感謝いたします。さらに、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いたことに感謝致します。

参 考 文 献

- [1] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 「熔融炭酸塩形燃料電池発電技術開発」中間評価報告書, p6(2002)
- [2] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 熔融炭酸塩形燃料電池発電技術の実用化に関する調査報告書, p182(2005)
- [3] K.Sugiura, M.Yamauchi, K.Tanimoto, Y.Yoshitani, Evaluation of volatile behavior and the volatilization volume of molten salt in DIR-MCFC by using the image measurement technique, *Journal of Power Sources*, 145, pp.199-205, 2005.