内部改質方式溶融炭酸塩形燃料電池スタックの開発

正員 田 中 俊 秀 (三菱電機)

非会員 松 村 光 家 (三菱電機)

非会員 言 上 佳 秀 (三菱電機)

非会員 岡 田 達 典 (三菱電機)

非会員 井 出 弘 (三菱電機)

非会員 宮 崎 政 行 (三菱電機)

Development of Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell Stacks

Toshihide Tanaka, Member, Mitsui Matsumura, Non-member, Yoshihide Gonjo, Non-member, Tatsunori Okada, Non-member, Hiromu Ide, Non-member, Masayuki Miyazaki, Non-member (Mitsubishi Electric Corporation)

In Mitsubishi Electric, two types of internal reforming molten carbonate fuel cell (IR-MCFC) are being developed in parallel, e. g. ..., Direct Internal Reforming (DIR) and Indirect Internal Reforming (IIR). Recently, a 3 kW DIR and a 10 kW IIR stacks have been built and tested. The main objectives of the stacks are to investigate the thermal balance in the stacks as well as full scale size cell and stack technologies.

The 3 kW DIR stack have attained a good performance as high as 0.799 V of average cell voltage at 150 mA/cm² of current density and more than 0.7 V even at 200 mA/cm². After the achievement of initial tests on various operating conditions, the stack has operated as long as 5,070 hours.

The 10 kW IIR stack has also showed a good performance. Especially, the degradation rate of cell voltage was as low as 5 mV/1,000 h.

キーワード：燃料電池，溶融炭酸塩，内部改質，スタック，改質触媒

1. ま え が き

溶融炭酸塩形燃料電池は、650°Cという高温動作によって45%以上の高い発電効率が得られること、電極反応が活発で白金触媒が不要なこと、天然ガスやメタノールなどの炭化水素に加えて石炭ガス化ガスも燃料として利用できることなど、多くの特長をもっている。なかでも、高温動作であることを有効に利用して、燃料の天然ガスを、電池内部で水素を主成分とするガスに変換する改質反応を行う内部改質方式の溶融炭酸塩形燃料電池は、50～60%の高い発電効率が期待できる⁽¹⁾ことや、プラントの簡素化が図れるなど、優れた特長をもっている。このような特長に着目し、三菱電機では内部改質方式溶融炭酸塩形燃料電池(以

下、内部改質電池と呼ぶ)の実用化を目指し、研究開発を進めている。

内部改質電池には、改質触媒を電池内部に直接設置する直接形と、触媒を容器に充てんして電池本体に組込んだ間接形がある。これらの積層電池(スタック)の開発で、常圧動作の3 kW級直接形と10 kW級間接形のスタックを試作し、運転評価を実施した。

2. 内部改質電池の形式と動作原理

図1に外部改質方式、直接内部改質方式、間接内部改質方式の構造および動作原理を示す。溶融炭酸塩形燃料電池の電解質層は、動作温度(650°C)において溶融状態にある炭酸塩(例えば、Li₂CO₃/K₂CO₃)で、優れたイオン導電性(CO₃²⁻)を有している。外部回路を

図 1 溶融炭酸塩形燃料電池の改質方式

Fig. 1. Types of reforming for molten carbonate fuel cell.

介してアノード(燃料極)およびカソード(空気極)を接続すると、アノードでは水素が酸化され、カソードでは酸素が還元されて、両電極を合すると水素の酸化反応が電気化学的に進行する。その際の化学エネルギー変化の一部は電気的な仕事として取出され、残りは熱エネルギーとなる。アノードにおいては水素を電気化学反応の燃料として利用するため、原燃料が天然ガスなどの炭化水素や、またはアルコール類である場合には、水蒸気改質反応によって水素を主成分とするガスに変換した後アノードに供給する。

外部改質方式では、原燃料を電池の外部に設置した改質器を通して、水蒸気改質反応により改質した後、電池に供給する。一方、直接内部改質電池とは両電極と電解質層によって構成される通常の溶融炭酸塩形燃料電池に加えて、燃料ガス室に改質触媒を設置することにより同ガス室において水蒸気改質反応を起こす機能をもたせた電池である。直接内部改質電池は、電池内部で電池反応と改質反応を並行して進行させるため、

- (1) 電池反応による発熱を改質反応に有効に利用することにより、更に発電効率が高くなる。
- (2) 電池と改質器との一体化により、簡単なシステムでコンパクトな構成が実現できる。
- (3) 改質反応の進行に並行して、電極反応において水素を消費するため、比較的低温度でも十分な改質反応が行える。
- (4) 電池反応によって生成されるスチームは、再び改質反応に利用できるため、低スチーム・カーボン比で動作させることができる。

など、多くの特長をもっている。

しかし、電池内部に設置した改質触媒は電解質によって触媒の活性が通常より速く低下し、電池寿命に大きな影響を受ける。この対策として、新規改質触媒の

開発、電解質の付着しにくい触媒充てん構造の検討などを進めているが、その一手法に間接内部改質がある。

間接内部改質方式とは、間接内部改質器に触媒を充てんし、数枚の電池(セル)によって挟み込むことにより、電池反応によって発生する熱を有効に利用して改質反応を起こさせるものである。この方式では、直接内部改質電池の前記(3)および(4)の利点はなくなるものの、改質触媒が電解質雰囲気から隔離されるので触媒の被毒を回避でき、直接形に比べ長寿命化が期待できる。

3. 3kW 級直接内部改質電池スタック

直接内部改質電池の開発では、改質触媒の活性低下機構の解明、単電池およびスタックによる運転評価など幅広い研究開発を進めてきている⁽²⁾。特に、平成2年には、スタック内部における電池反応(発熱反応)と、改質反応(吸熱反応)との熱的なバランスを実証すると共に、電池の大容量化に対する課題を検討するため、有効電極面積が5,016 cm²のセル5枚による3kW 級スタック(コードネーム: DIR 50-1)を試作し、5,070 時間にわたる運転評価を実証した。本スタックの外観を図2に示す。

〈3・1〉 発電特性 DIR 50-1 の電圧-電流密度特性を図3に示す。燃料のメタンガス供給流量は、電流密度 200 mA/cm² において燃料利用率 80%一定としており、定格電流密度 150 mA/cm² においては燃料利用率 60%となっている。一方、酸化剤ガスには空気/CO₂=70/30 で、利用率はスタック冷却のため、カソードガスリサイクル動作状態での値で 20%一定である。図3に示すように、開路電圧はどのセルも 1.075 V 以上あり、理論計算値に等しく、供給したメタンガスが水素に十分改質されていることがわかる。また、定格負荷の 150 mA/cm² において平均セル電

図 2 3kW 級直接内部改質電池スタックの外観
Fig.2. Partial view of a 3 kW DIR-MCFC.

図 4 平均セル電圧の燃料利用率依存性
(DIR 50-1)

Fig.4. Fuel utilization dependence on average cell voltage (DIR 50-1).

圧 0.799 V を達成し、セル間のばらつきも 10 mV 程度と非常に良くそろっている。更に 195 mA/cm² (負荷装置の動作範囲の都合により、200 mA/cm² は計測できなかった) においても平均セル電圧が 0.7 V 以上と、高電流密度においても十分運転可能なことを示している。ちなみに、熔融炭酸塩形燃料電池では、運転可能なセル電圧の下限を現在のところ 0.6 V としている。

〈3・2〉 燃料利用率依存性 図 4 に DIR 50-1 の 150 mA/cm² における燃料利用率依存性を示す。このスタックでは、短時間的には燃料利用率を 90% まで上げて、平均セル電圧は 0.7 V 以上を保持し、十分運転が可能である。

文献 (3) による燃料利用率依存性の式 (4.20)

$$\Delta V_F (\text{mV}) = 173 \log \frac{[\bar{P}_{\text{H}_2} / \bar{P}_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}]_2}{[\bar{P}_{\text{H}_2} / \bar{P}_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}]_1}$$

図 3 セル電圧-電流密度特性 (DIR 50-1)
Fig.3. Stack performance of DIR 50-1.

図 5 平均セル電圧の S/C 依存性
Fig.5. S/C dependence on average cell voltage.

によれば、燃料利用率を 40% から 80% に上昇させた場合、アノードゲインによる電圧の減少は約 76 mV である。しかし、図 4 における測定値では、燃料利用率 40% と 80% における電圧の差は約 60 mV と少し小さい。この原因は、燃料利用率が高くなるほど、燃料ガス流量低下に伴う冷却能力が低下し、スタック温度が上昇しているためである。すなわち、図 4 では、燃料利用率 40% のときに比べ 80% においてはスタック温度が約 10 度上昇しており、文献 (3) の温度依存性の式 (4.10)

$$\Delta V_T (\text{mV}) = 1.5 (T_2 - T_1) ^\circ \text{C} \quad (600 \sim 650 ^\circ \text{C})$$

によれば、この温度上昇によるセル電圧の上昇は、約 15 mV で、図 4 の測定値をよく説明できる。

〈3・3〉 スチーム・カーボン比 (S/C) 依存性

燃料ガスに対するスチームの量を変えた場合のセル電圧の変化を図 5 に示す。同図において S/C が低く

なるほど、平均セル電圧は高くなっている。これは、スチームの量が少なくなるにつれ、改質反応によって作られる水素の分圧が上昇するためである。通常、外部改質器では、カーボン析出を防止するため、S/Cを3~4に設定して運転しているが、内部改質電池においては、電池反応によってアノード側に発生する水蒸気を有効に利用できるため、低S/Cで運転することができる。この低S/C運転によるセル電圧の向上は、結果的にシステムの発電効率を高くすることができ、これが内部改質電池の大きな特長の一つである。実際、DIR 50-1では、S/C=1.5まで低下させても十分運転可能であることを示している。

〈3・4〉 温度分布、改質率分布、電流密度分布

スタックの上部端セル(#1セル)面内における燃料ガス流れ方向の温度分布、およびガス分析によって算出される改質率分布と電流密度分布の結果を図6に示す。同図が示すように、本スタックではメタンの改質反応は燃料ガスの入口部分で集中して進行し、流路の約1/8流れた時点でほとんど改質反応が終了している。一方、電池反応は比較的広範囲に平均して進行しており、従って発熱量も相対的に広範囲に平均して存在する。内部改質電池の場合は、特にこれらの電池反応による発熱と改質反応による吸熱の熱バランスを制御することが重要な課題である。

〈3・5〉 経時特性 図7に平均セル電圧および改質率の経時特性を示す。運転開始より2,000時間程度まで安定した特性を示している。2,250時間においてスタックをいったん常温まで降温し、燃料ガスの流れをクロスフローからリターンフローに変更した。その結果、面内温度分布の均一化やリターンマニホールド内での未改質ガスの混合効果による改質率の向上などにより、負荷時セル電圧が約10 mV改善された。一方、2,250時間以降、時間と共にセル電圧が低下している。これは、主に電解質板内へのニッケル析出によるセルの電氣的短絡現象の増加が原因である。特に、開路電圧が低下するのは、外部負荷をとらなくても電池内部で負荷をとった状態になるためであり、このことはアノードガス出口において、N₂分圧が時間的に変化せずCO₂の分圧のみが増加していることによっても確認されている。

メタン改質率は4,130時間においても95%以上を示し、触媒活性がまだ十分であることがわかる。しかし、4,770時間においてガス供給系のトラブルにより炭酸ガスが長時間にわたって停止し、電池特性に大きな影響を与えた。そこで、いったん常温状態に戻してスタックの修理や電解質の補給を実施して再立上げを

図6 温度、改質率、電流密度分布(#1セル)
Fig. 6. Temperature, methane conversion and current density profile (#1 cell).

図7 発電特性の経時変化
Fig. 7. Operating record of DIR 50-1.

行った結果、改質触媒の活性は十分でないものの、発電可能な状態まで復帰したため、引続き運転を行い当初目標の5,000時間運転を達成した後、5,070時間で試験を終了した。

4. 10 kW 級間接内部改質電池スタック

最初の間接内部改質電池スタック(コードネーム:

図 8 IIR 50-2 の構造
Fig. 8. Stack configuration of IIR 50-2.

図 9 10 kW 級間接内部改質電池の試験風景
Fig. 9. Whole view of IIR 50-2 testing.

IIR 50-1, 3.6 kW) は、間接内部改質の機能を検証するために平成元年に試作され、2,185 時間にわたって運転評価を実施された⁽³⁾。その試験結果を基に、スタックおよび間接改質器内部の温度分布の改善のための検討などを行い、更に複数の間接内部改質器とセルを高く積層したスタックの基本特性を確認するために、平成 2 年には $5,016 \text{ cm}^2$ -20 セルによる 10 kW 級スタック(コードネーム: IIR 50-2)を試作した。本スタックは間接内部改質器 3 個を 4 セル-6 セル-6 セル-4 セルの間隔で挟み込んだもので、その構造とガスの流れを図 8 に、試験風景を図 9 に示す。

〈4・1〉 発電特性 IIR 50-2 に燃料として標準ガス($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=72/18/10$ の混合ガス)を投入した場合(以下、RG モードと呼ぶ)、およびメタン(CH_4 , $S/C=3.0\sim 5.1$)を投入した場合(以下、IIR モードと呼ぶ)の平均セル電圧-電流密度特性を図 10 に示す。IIR モード(CH_4 , $S/C=4.0$)、電流密度 150 mA/cm^2 、燃料利用率(U_F)60%において、平均セル電圧は

図 10 平均セル電圧-電流密度特性
Fig. 10. Stack performance of IIR 50-2.

0.742 V となっている。DIR 50-1 の発電特性に比較して、IIR 50-2 の発電特性が低いのは単にスタックが大形化しただけではなく、次のような要因も考えられる。まず RG モードにおいては、燃料として同じ組成の標準ガスを供給しても、間接内部改質器においてメタネーション反応によりメタンを発生し、アノードに供給されるガスの水素分圧が低下するためである(この現象は間接内部改質器出口のガス分析によっても確認されている)。更に IIR モードが RG モードに比較して 27 mV 低くなっているのは、IIR モードにおいて改質反応による吸熱がスタック動作温度を低下させたためである。

なお間接内部改質の場合、改質率は電池の動作温度における平衡組成にまでしか到達しないため、電池内部における実質の燃料利用率(水素利用率: U_H)が高くなる。従って、高い改質率を得るためには直接内部改質よりは高い S/C で運転する必要がある。

〈4・2〉 温度分布 IIR 50-1 の運転評価において明かにされた開発課題の一つに間接内部改質器およびスタック内部の温度分布がある。一般的に溶融炭酸塩形燃料電池スタックの運転温度は、下限が電解質の溶融温度 520°C 、上限が電池構成部材の観点から 700°C に制限される。従って、現在スタック内温度分布はできるだけ $550\sim 680^{\circ}\text{C}$ に収まるように制御している。しかし、IIR 50-1 におけるセル内温度差は最大 126°C であった。しかも、セル内の最大温度は 698°C と少し高かった。この問題を解決するためにシミュレーションにより間接内部改質器の構造の最適化を検討し、その検討結果に基づき、IIR 50-2 では改質器の構造を改良して改質器内温度分布の改善を図った。その結果、セル内温度差は約 30°C 低下し 90°C にまで抑えること

図 11 発電特性の経時変化
Fig. 11. Operating record of IIR 50-2.

ができた。

〈4・3〉 経時特性 IIR 50-2 は、2,052 時間にわたって安定に運転された。そのスタック特性の経時変化を図 11 に示す。運転終了後のセル電圧の低下率は $5 \text{ mV}/1,000 \text{ h}$ で、通商産業省工業技術院ムーンライト計画第 II 期計画の中間評価において目標としている $1\%/1,000 \text{ h}$ ($8 \text{ mV}/1,000 \text{ h}$) を満足している。また、1,200 時間では室温まで降温し、再び昇温した。この一度のサーマルサイクルでは、スタック特性はほとんど影響を受けていない。

5. ま と め

以上、3 kW 級直接形および 10 kW 級間接形の内部改質電池スタックの試験結果についてまとめた。現在までのところ、得られたデータは、ほとんど内部改質電池発電システムの実現に対し希望のもてるもので、特に達成不可能な課題は見あたらない。今後、更に高積層技術の検討やフルサイズスタック (数十～100 kW 級) の開発を経て、発電システムの実現を目指している。

一方、発電システムの実現に対しては、電池本体のみならず、システムを構成する要素技術の開発も重要であり、スタックの運転評価技術の開発も含めて、鋭意研究開発を進めている。

なお本研究において、直接内部改質電池の開発は通商産業省工業技術院ムーンライト計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受けて、実施したものであり、間接内部改質電池の開発は、関西電力との共同研究として実施したものである。

(平成 3 年 11 月 8 日受付)

- (1) T. Tanaka, M. Murahashi, E. Nishiyama & I. Hirata : "Molten Carbonate Fuel Cell Development and System Analysis", Proc. of 21st IECEC, p. 1100 (1986)
- (2) T. Tanaka, M. Matsumura, Y. Gonjo, C. Hirai, T. Okada & M. Miyazaki : "Development of Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell Technology", Proc. of 25th IECEC, Vol. 3, p. 201 (1990)
- (3) T. G. Benjamin, E. H. Camara & L. G. Marianowski : "Handbook of Fuel Cell Performance", US DOE Report, Project 61012 (1980)
- (4) T. Okada, H. Ide, M. Miyazaki & T. Tanaka : "Study of Temperature Control in Indirect Internal Reforming MCFC Stack", Proc. of 25th IECEC, Vol. 3, p. 207 (1990)

田 中 俊 秀 (正員)

昭和 20 年 7 月 29 日生。44 年 3 月京都大学工学部電気工学科卒業。45 年 4 月三菱電機(株)入社。中央研究所にて高電圧技術、エネルギー機器に関する研究に従事、59 年より燃料電池技術の研究開発を担当。工学博士。静電気学会、プラズマ・核融合学会会員。

松 村 光 家 (非会員)

昭和 29 年 12 月 26 日生。55 年東京大学大学院工学系研究科卒業。同年 4 月三菱電機(株)入社。中央研究所にて燃料電池技術の研究開発に従事。日本化学工学協会会員。

言 上 佳 秀 (非会員)

昭和 34 年 1 月 2 日生。59 年 3 月京都大学大学院工学研究科物理工学科卒業。同年 4 月三菱電機(株)入社。中央研究所にて燃料電池技術の研究開発に従事。日本機械学会会員。

岡 田 達 典 (非会員)

昭和 34 年 4 月 28 日生。58 年 3 月東北大学工学部精密工学科卒業。同年 4 月三菱電機(株)入社。以来、中央研究所にて燃料電池技術の研究開発に従事。日本機械学会会員。

井 出 弘 (非会員)

昭和30年9月28日生。56年東京工業大学大学院化学工学科卒業。同年4月三菱電機(株)入社。中央研究所にて燃料電池技術の研究開発に従事。日本化学工

学協会会員。

宮 崎 政 行 (非会員)

昭和24年8月1日生。43年3月大阪府立今宮工業高校機械科卒業。同年4月三菱電機(株)入社。中央研究所にて、機器の高温強度に関する研究開発に従事

し、62年より燃料電池の研究開発を担当。日本機械学会会員。