B 2 1 4

MCFC の電解質揮発現象の可視化

— 電解質量の影響 —

山内 慎[○], 杉浦 公彦, 淀 忠勝 (大阪府立高専), 谷本 一美 (産総研)

Visualization of Electrolyte Volatile Phenomenon in MCFC

·Effect of Electrolyte Filled·

Makoto YAMAUCHI, Kimihiko SUGIURA, Tadakatsu YODO
and Kazumi TANIMOTO

ABSTRACT

Volatilizing of molten carbonate as electrolyte in Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) is one of degradation factors. The Volatilization of the molten carbonate brings the cross-leak and the corrosion of the metallic materials. Moreover, the piping blockage caused by solidification of the volatile chemical species in piping will be happened at lowering temperature. Especially, since the reforming catalysts filled to the anode channel in Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cells (DIR-MCFC) are polluted by volatile species from the molten carbonate, volatilizing of the molten carbonate is an important issue. However, the behavior of molten carbonate volatile issue has been not elucidated, since the volatilization volume is too small amount to analyze them. Last symposium, we informed that at anode side, amount of volatilized particle was increasing with increasing current density. Although volatilization phenomenon was observed at cathode side, there was no relationship between amount of volatilized particle and current density. The volatile chemical species from anode and cathode were potassium rich composition.

Keywords : MCFC, Electrolyte volatile phenomenon, In-situ observation

1. はじめに

地球環境問題にかかる温室効果ガスの削減への対応および国際情勢の不安定さが増す中で、エネルギーセキュリティ確保の観点から、石油、石炭、天然ガスなどの多様な化石燃料源を利用でき、高効率なエネルギー変換技術である熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) は、その実用化が強く望まれ、その開発が鋭意取り組まれてきた。MCFC 発電技術は、平成 16 年度までの技術開発で 1000kW 級システムの実証を行い、700kW 級の分散型発電システムの実用化開発研究を行った。この実用化開発研究の中では、MCFC 発電システムとして求められる 4 万時間の長期信頼性を見通すために、その主要な劣化要因であるニッケル短絡に関する技術開発を行い、4 万時間の信頼性の道筋をつけた。一方、MCFC では発電温度で液体となる熔融炭酸塩を電解質として用いており、長期に亘る発電中にこれが電解質板内で損耗あるいは損失し、電池抵抗の増加、電極での電気化学反応性の低下につながり、その結果として電池性能低下を引き起こすことが示されている。この点から揮発現象にかかる項目も今後寿命に関わる仮題とし

て重要になると考えられる。

そこで本研究では、その中でもこれまでの熱力学データからその影響が大きいと考えられていた熔融炭酸塩電解質の揮発現象に関して、電極面積 16cm² の単セル電池を用いて発電電池内部を直接観察してその挙動についての検討を進めてきた^{1,2)}。ここでの実験条件としては揮発現象が可視化できるように電解質の充填率を通常の電池運転条件よりも多くしてきた。今回は、充填率を減らして通常の運転条件とした場合のアノード、カソードの両極で起こる揮発現象についてそれぞれ検討した。

2. 実験装置および条件

実験装置の配置を Fig.1 に、可視化用の発電電池の構造を Fig.2 にそれぞれ示す。可視化用の単電池は、可視化対象とする極での内部可視化のために、光源入射路と観察窓を取り付けたホルダーを用いた。光源入射路と観察窓が取り付けられたパイプの内径は 7.6mm であるため、観察対象のガス流路深さを 10mm とした。通常のガス流路深さは 3~4mm である。電極表面近傍まで観察するために、集電板は取り外している。ニッケル系多孔質電極の厚さは 0.4, 0.6, 0.8(mm) の 3 種類とした。通常電極厚みは

0.8(mm)である。電解質充填量はほぼ同量とし、電極の厚みの変化によって電解質充填率を変化させた。電解質として(62+38)mol%(Li+K)/CO₃ 混合塩を用いた。電解質充填率が高いほど、電極・電解質・ガスの三相界面は、ほぼ電極表面に移行するため揮発が起こりやすい。これらの電池構成材料は産業技術総合研究所関西センター内のドライルームで作成した。電池運転温度は 650℃とし、PID 制御されたヒーター板によって一定温度を維持した。セル電圧はデータロガーを用いて常時記録した。供給ガス条件として、アノード極では 70.4H₂/17.6CO₂/12H₂O、カソード極では 70air/30CO₂ とし、ガス利用率は両極ともに 40%である。

Fig.1 Photograph of experimental apparatus.

Fig.2 Schematic diagram of MCFC for visualization.

Fig.3 Initial V-I performances of the visualization cells.

発電状態で、Fig.2 の右側の窓から YAG-Laser (120mJ) によるパルスシート光を入射し、電池内部を照らし、正面の窓から CCD デジタルビデオカメラ(DVC-1312CL, 1300×1030pixels, 11fps)により画像を記録した。

標準条件における初期の電池性能 (V-I 特性) を Fig.3 に示す。本図より、アノード電極を通常の厚み (0.8mm) とすることによって、V-I 特性は従来の電池性能とほぼ一致しており、電極厚みが薄くなるにつれて性能が悪くなることがわかる。また、カソード電極を可視化するためにはアノード極の場合と比べて電池性能が悪い。通常、電極部材は集電板を用いることによって部材そのものの熱変形を抑制する効果をもたしているが、可視化電池ではこれを用いていないため、アノード電極に比べてやわらかいカソード電極は、電極そのものが熱変形し、集電部からのズレが生じたことによる。とくに、電極厚みが薄い場合にその傾向が顕著である。

3. アノード極側の電解質揮発現象

Fig.4 に電流密度を変化させたときのアノード電極近傍の画像を示す。ここで、アノード電極厚みは 0.4mm で、電極は画像の下部にあり、図の左側よりガスが流入し、右側より排気されている。本図より、揮発物は OCV (無負荷) の条件では確認できない。電流密度が増加するにしたがって、揮発物はガス入口側から出口側に向かってベルト状になって流れ、その量は増加している。MCFC 発電温度では熔融炭酸塩は液体であるから、その飛沫の飛散現象であると考えられるが、画像から固体状に観察されることから以下のように考えた。

アノード側では、負極反応で水と炭酸ガスが生成される環境にある。炭酸リチウム/カリウムの混合炭酸塩が、発電条件で分解あるいは揮発して水酸化物を生成し気相に達する。この際、我々の研究で水酸化物の揮発量は、カリウム、ナトリウム、リチウムの順に小さくなり、水酸化カリウムは他のものより 1 桁揮発量が多いことがわかっている。そのため、気相では水酸化カリウムが多量にあり、これが反応生成した炭酸ガスと反応して炭酸カリウムが微粒子状で観察されていると考えた。この仮説を確認するために、PTFE 製メンブランフィルター(気孔径:3μm)をガス排気側に設置して 3 日間発電を行い、3 日経過後、フィルターを取り出しこれを 1mol/cm³ の塩酸で洗い出して、イオンクロマトグラフにより同定し、組成面でカリウム成分が多い結果(Li/K=15/85 mol%)が得られた。これより、電池反応によって電解質の主成分である水酸化カリウムが揮発していることが確認された。

Fig.5 に示すように、電解質充填率を減らすと、電極厚み 0.6mm の場合にはガス入口側にわずかな揮発物が確認できるが、通常厚みの 0.8mm ではほとんど確認できない。つまり、電解質の充填率が少ない分、電極細孔内で揮発し

た電解質は電極内で捕獲されるため、画像計測で観測できる揮発物がガス流路まで上がってくることはほとんどないことを意味している。しかし、わずかな揮発でも長期に亘る運転によって積算量は大きくなり、電池性能低下を引き起こすことになる。

Fig.4 Measurement image in the anode channel when the current density is changed.

Fig.5 Measurement image in the anode channel when the amount of the electrolyte filled increases.

4. カソード極側の電解質揮発現象

MCFC のカソード極側は反応ガスの消費系であるため、生成物とともに電解質が揮発することはない。また、供給ガスも 70Air/30CO₂ であることから H₂O による電解質の水酸化物も生じず、電解質の揮発現象は生じていないとされている。しかし、カソード出口に設置されている熱交換器において電解質成分による流路閉塞現象が生じている。そこで、アノード極同様の方法により、カソード電極近傍を可視化した。カソード側の撮影画像を Fig.6 に示す。図の中央に白く太く見えるものが電極である。本図より、白色飛散物が電極表面上方 0.4mm の位置にガスの流れに沿って分布していることがわかる。この飛散物は電流密度を変えても変化が見られず、OCV 条件においても見られる。これより、この揮発物が電池反応に伴う現象ではないと判断できる。そこで、アノード極同様に揮発物を採取して分

Fig.6 Measurement image in the cathode channel when the current density is changed.

析したところ、組成面で電解質に近い組成(Li/K=28/72 mol%)が得られ、電極に過剰に充填した電解質の飛沫が飛散していることがわかった。電極の厚みを 0.6mm, 0.8mm として、電解質充填率を低くすると揮発物は確認できなかった。

一方、先述のとおり、カソード電極材はやわらかいので、電池運転に伴って電極そのものが湾曲しはじめ、時間とともに湾曲の程度が大きくなり、最終的に Fig.7 に示すように電極表面に割れが生じ、割れ部よりガスの噴出による電解質の噴霧が見られた。いわゆる両極が通じるクロスリーク現象である。上述の飛散物は電解質が過剰に充填された電極が湾曲することで電解質自身が浮き出て、ガスの流れによって運ばれた可能性がある。そこで、電解質が過剰に充填された電極厚みが 0.4mm のものに、通常の電池のように集電板を取り付けて電極の湾曲を抑えて可視化した。その結果、Fig.8 に示すように飛散物は本可視化手法では観察されなかった。これより、本実験で可視化できた飛散物は電極の湾曲により可視化できたものであるといえる。しかし、長時間運転を目指して電解質を過剰に充填すると、電極内に充填されなかった電解質がミストとなって飛散し、その結果、後段の熱交換器を閉塞させる問題を引き起こす可能性があることが示された。本可視化手法では観察

Fig.7 Measurement image of the electrolyte jet from the crack of electrode to the gas channel.

できない程度の電解質自身の揮発も生じている可能性がある。これが、長期に亘る運転によって蓄積されるものと考ええる。

Fig.8 A current collector is installed to prevent the electrode from cracking.

5. まとめ

MCFC 発電システムの耐久性向上の課題として、従来注目されてなかった熔融炭酸塩電解質の揮発状態を実電池内での可視化により、この現象の解明を行った。

- (1) アノード側では電流密度の増加に伴って電解質の主成分である水酸化カリウムが揮発することを確認した。
- (2) カソード側では電解質が電極表面上に存在することによって電解質そのものが飛散することを確認した。

参 考 文 献

- 1) 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 Vol.145, (2005.8), pp.199-205.
- 2) 淀忠勝, 大川英晃, 山内慎, 杉浦公彦, 谷本一美, 熔融炭酸塩形燃料電池における電解質揮発現象の画像計測, 第33回可視化情報シンポジウム講演論文集 Vol.25 Suppl. No.1 (2005.7), pp.35-38.