100 kW 級溶融炭酸塩形燃料電池スタックの発電特性*

伊崎 慶之^{*1}, 渡辺 隆夫^{*2}, 阿部 俊夫^{*2}
遠井 正明^{*3}, 松山 俊哉^{*4}, 保坂 実^{*4}

Power Generation Performance of 100 kW-Class MCFC Stack

Yoshiyuki IZAKI, Takao WATANABE, Toshio ABE,
Masaaki Too, Toshiya MATSUYAMA and Minoru HOSAKA

A large-capacity [100 kW-class] molten Carbonate fuel cell (MCFC) stack was operated for over 5 000 hours by CRIEPI/IHI under the New Sunshine Program. The stack was manufactured by IHI/NEDO, and consisted of 102 cells which were 1 m² in size and had rectangular shape and Co-flow internal gas manifold. In the initial stage, the stack achieved over 100 kW electric power generation with small cell-to-cell variation and demonstrated high performance similarly to the [10 kW-class] stack operated under an collaborative research agreement with CRIEPI and IHI. On the other hand, slow voltage decrease and increase phenomena were observed, and thermal deformation occurred in the tall stack. Also, an increase of inside shorting current calculated by gas analysis was observed. This may be caused by cathode NiO dissolution and deposition.

Key Words: Energy Conversion, Fuel Cell, Molten Carbonate, Power Plant

1. 緒 言

高効率発電方式の一つとして開発が進められている溶融炭酸塩形燃料電池(以下 MCFC と略す)発電は、現在 1 000 kW 級パイロットプラントの開発が進められつつあり、プラントの中心機器となるスタック本体の開発は現在、国内外ともに 100 kW 級の単体試験が終了した段階にある。

電力中央研究所では国の開発計画のもと、平成 5 年から 6 年にかけて、従来からの開発を踏まえて大形化された 2 基の 100 kW 級スタック [複合大容量形=(株)日立製作所開発, 変形大容量形=石川島播磨重工業(株)開発] による運転研究を進めてきた⁽¹⁾。これらの研究では、100 kW を超える発電出力を実証するとともに、スタックの基本運転特性の測定により、大形化、長寿命化のための新たな課題を明らかにした。本報告では特に変形大容量形スタックを用いて明らかになった基本運動特性および高積層化・長寿命化への技術的

課題について述べる。

2. 試 験

2・1 試験スタック 変形大容量形スタック⁽²⁾を構成する単位セルは長方形をしており、その有効電極面積は約 1 m² である。各セルは燃料ガスおよび酸化剤ガスの内部マニホールドを配したセパレータ板を用いて、中間ガスホルダ(燃料および酸化剤ガスを内部マニホールドに供給、内部マニホールドから排出)の上下に 51 セルずつ積層され、総積層数 102 セルのスタックが形成されている。また、各セル面内のガスは燃料と酸化剤ガスが同一方向に流れる平行流方式である。さらに、スタックの上板と下板ならびに中間ガスホルダには起動時昇温用と運転時保温用の電気ヒータ式の熱板が設置されている。なお、中間ガスホルダ上下に積層された各セルは、スタック上下に設置された端板と締め付け圧力調整用の窒素ガスの円形ベローズ各 8 本により上下に締め付けられている。本スタック全体は直径約 3 m の圧力容器に収納され、試験装置に接続された。

スタックの主要諸元を表 1 に、容器内での収納状況を図 1 に示した。

2・2 試験設備 スタック試験に用いた設備は、

* 原稿受付 1995 年 4 月 19 日。

^{*1} (財)電力中央研究所 (〒240-01 横須賀市長坂 2-6-1)。

^{*2} 正員, (財)電力中央研究所。

^{*3} 正員, 石川島播磨重工業(株) (〒135 東京都江東区豊州 3-1-15)。

^{*4} 石川島播磨重工業(株)。

Table 1 Specification of the 100 kW stack

Manifold system	Internal
Gas flow type	Co-flow
Gas header	Intermediate gas header
Effective electrode area	1.0 m ²
Number of stacked cells	102
Maximum operating pressure	0.7 MPa
Anode electrode material	Ni-Cr
Cathode electrode material	NiO(in-situ)
Electrolyte plate material	Li/K carbonate + LiAlO ₂

Fig. 1 Outside view of the 100 kW stack

電力中央研究所横須賀研究所の 10 kW 級スタック試験設備⁽³⁾をもとに新たに設計し、溶融炭酸塩形燃料電池発電システム技術研究組合(MCFC 研究組合)の赤城総合試験所(電力中央研究所赤城試験センター内)に平成 4 年に設置したものである。

本設備の概略構成を図 2 に示す。原料である天然ガス(主成分メタン)は改質器で水素を主成分とする燃料ガスに改質され、水蒸気量を調整後スタック排出ガスからの熱を回収し、さらに電気式ヒータで所定の温度まで昇温後、スタックの燃料極側に供給される。一方、酸化剤ガスは圧縮空気と炭酸ガスを所定量混合・調整し、燃料側と同様に排出ガスとの熱交換後、電気式ヒータで温度調整して、スタック酸化剤極側に供給される。さらに、両系統には燃料ガスの等ガス流量配分および酸化剤ガスによるスタックの温度制御を容易にすることを目的に、それぞれにガスリサイクル装置が設けられている。さらに、容器ガス供給装置により電池容器内に窒素ガスを供給し、排出ガスラインでその圧力制御を行っているほか、電池から排出された燃料、酸化剤ガスは差圧制御装置に導入され、容器系/燃料極系/酸化剤極系の 3 系統相互の極間差圧を所定の

Table 2 Operating conditions of the 100 kW stack

		Standard conditions	Continuous conditions
		Reformed natural gas (37.5 % steam)	
Fuel gas conditions	Composition	Reformed natural gas (37.5 % steam)	
	Utilization	70 %	
	Inlet temperature	600 °C	
Oxidant gas conditions	Composition	Air/CO ₂ =70/30	Air/CO ₂ =80/20
	O ₂ utilization	30 %	30 %
	CO ₂ utilization	40 %	40 %
	Inlet temperature	590 °C	
Current density		1500 A/m ²	1250 A/m ²
Operating pressure		0.5 MPa	

Fig. 2 Schematic diagram of the test stand

許容範囲内に制御している。これにより、設備は常圧から 0.7 MPa{約 6 kg/(cm²・G)}までの加圧運転が可能となっている。

2・3 基準運転条件 スタックは石川島播磨重工業(株)の工場で組み立て、昇温し、低負荷大気圧での特性確認試験を実施後、降温・梱包し、赤城の試験設備への輸送・据えつけ・接続を行い、再昇温して、運転特性試験に入った。なお、運転特性試験の前に、電気絶縁試験、ガスリーク試験、開路電圧試験を実施し、スタックが基本的な機能を満足し、その後の各種試験を安全に実施できることを確認した。運転特性試験としては、燃料利用率試験、運転圧力試験、部分負荷試験、連続発電特性試験等を実施した。

基準運転条件としては、表 2 に示す条件を用いた。これらのうち燃料ガス組成はドライとした改質ガスに水蒸気を 37.5%加えたものを用いた。これはスタックに供給される燃料ガスが今回の試験条件範囲内で、炭素析出を起こさないための余裕をもたせた量であり、プラントを想定した場合、改質器での S/C が 3.7 の場合に相当している。また、酸化剤ガス組成に関しては、定格運転条件では、従来の特性試験との比較が可

能なように空気と CO_2 の混合比率を 7:3 とした。なお、カソード電極 (NiO) の溶出が酸化剤ガス中の CO_2 の分圧上昇により加速されることから、現時点での MCFC の寿命決定要因の一つである溶出 Ni の電解質板内での再析出による内部短絡現象を極力抑制するため、連続発電条件としては、酸化剤ガスの空気と CO_2 の混合比率を 8:2 とし、 CO_2 ガス分圧を定格運転条件よりも低く設定した。さらに、電池全体の温度管理を容易に行うため、連続運転中の電流密度は 1250 A/m^2 を設定し、電池内部の局所的な高温化を防止した。

試験期間中の運転制約条件としては入口ガス最低温度 843 K (570°C)、スタック内部最高温度 953 K (680°C) (通常は 943 K (670°C) 以下)、最大極間および対容器差圧 $\pm 1.96 \text{ kPa}$ (200 mmHg) (瞬間的には $\pm 4.9 \text{ kPa}$ (500 mmHg 水柱))、スタック出入り口反応ガスの最大圧損 7.84 kPa (800 mmHg 水柱) 以下、最低単セル電圧 0 V 以上を設定し、本制約条件の範囲内で運転を行うことを基本とした。最高温度に対しては、スタック内部温度が上限を超えないようにカソードカスリサイクルによる冷却・温度調整を行いその状態をつねに監視した。

以上のような運転条件のもとでスタックは平成 5 年 7 月に試験装置に据え付け、8 月より翌平成 6 年 6 月まで運転を行った。その間、ガス供給ユーティリティ系の法定点検などにより一度運転を中断、熱サイクルを実施したが、これによる性能の低下はほとんど認められなかった。最終的にはスタックの工場試験分も含めて、累積運転時間 (スタック温度が 600°C 以上であった時間) は 5118 h 、累積発電時間 (負荷を接続して発電を行っていた時間) は 3935 h 、累積発電電力量は 1.147 TJ (318500 kWh) となった。

3. 結果および考察

3.1 大形スタックの基本運転性能 運転初期に定格運転条件において最大出力 127 kW を示したときの全構成セルの電圧分布を図 3 に示す。スタックの平均セル電圧は 805 mV 、セル標準偏差は 12 mV となり、セル間でばらつきの少ない特性を示した。

燃料利用率特性は初期特性測定後、 0.5 MPa ($4 \text{ kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{G})$) の圧力のもとで、利用率 60, 70, 80% の特性を測定した。その結果を図 4 に示す。燃料利用率に対する平均セル電圧の変化は直線的であり、利用率 10% 当たりの電圧変化は初期の累積運転時間約 450 h 後で約 14 mV であった。この値は運転時間の経過によってもほとんど変化せず、従来測定したほぼ同一仕様の 10 kW 級スタック (10 セル積層)⁽⁴⁾ における値の約

$18 \text{ mV}/10\%$ とほぼ同様である。

運転圧力特性に関しては燃料利用率 70% の条件で、 $0.5, 0.7 \text{ MPa}$ ($4.6 \text{ kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{G})$) の特性測定を行った。 0.3 MPa ($2 \text{ kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{G})$) の測定はカソード側圧損が過大となり、カソードガスリサイクルによる冷却が制限されてスタック温度の上昇を招くため、低負荷で実施した。その結果を図 5 に示す。低負荷で測定した特性は従来の試験結果と同様に圧力の対数に比例しており、初期 0.5 MPa および 0.7 MPa ($4 \text{ kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{G})$) および $6 \text{ kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{G})$ での変化率は圧力の常用対数に対して $83 \text{ mV}/\text{decade}$ となった。これは 10 kW 級スタックによる測定値 $85 \text{ mV}/\text{decade}$ ⁽⁴⁾ とほぼ同一である。

運転初期におけるスタック内部セルの面内温度分布を図 6 に示す。対象としたセルはスタック下側ブロック (No. 1~51 セル) の中心に位置する No. 26 セルであり、図 6 はそのカソード側流路内での温度分布を表している。図 6 からわかるようにセル長辺方向に対しての温度分布はほぼ均一であり、セル面内でのガスの流量配分や反応が長辺方向に対して均一に行われてい

Fig. 3 Each cell voltage in the stack (Initial)

Fig. 4 Effect of fuel utilization

Fig. 5 Effect of operating pressure

Fig. 6 Temperature distribution in a cell

ることが推定できた。このような温度分布は圧力や燃料利用率を変えてもほぼ同様に認められた。さらに、この温度分布は、上下端板および中間ホルダまわりのセルを除いて、各セルともほぼ同様なものであった。

定格条件におけるスタック性能の経時変化を平均セル電圧と各セル電圧のばらつき(標準偏差)で図7に示す。スタック性能は特に運転初期において大きく変動し、一様な電圧降下は示さなかった。全試験期間にわたっての最初と最後の測定点での値を用いて電圧の劣化率を求めたところ、1000 h 当たり約 1.5% が得られた。これはこれまでの 10 kW 級スタックによる劣化率 1.4%/1000 h にほぼ一致している⁽⁴⁾。なお、標準偏差は電圧の変動とともに変動したが、最終的には約 20 mV 程度に落ちついた。

以上のように今回の 100 kW 級スタックの基本運転特性は、初期の電圧変動を除き、従来試験してきた 10 kW 級スタックの特性に比較して大きな違いはなく、また内部温度分布もばらつきが少なく、高積層化による基本運転特性への影響はほとんどなかったものと判

Fig. 7 History of average cell voltage

断できる。

3・2 高積層化に伴う特異現象 3・1 節図 7 に示した経時変化においては、まず累積約 400 h で一時的な上昇が認められた。その後電圧は低下傾向を示したが、特に約 400~1600 h においては運転状態に大きな変化がなかったにもかかわらず、ゆっくりと低下した後に再び上昇に転じる傾向を示した。

この間の電圧の変化についてより詳細に示したものが図 8 である。表示データは図 7 の場合と異なり、連続運転条件での値を用いた。これは、定格条件でのデータに比較してその差はほぼ一定で、定性的には同様の変動をしているものと見ることができ、測定点数が多い分だけ、より詳細な検討が可能であったためである。図 8 では構成 102 セル(最下部セル番号が 1、最上部セル番号は 102)をほぼ 10 セルごとのブロックに積層順に区切って各ブロックごとの平均電圧の変化として示している。

各ブロックごとの平均セル電圧の変化を調べると各ブロックすべてが類似の変化を示しているが、各ブロックの平均電圧が極小となる時間には差があることがわかる。すなわち、図 8 (a) に示したスタックの中間ホルダより上の 5 ブロック(ブロック 6~10)に関しては中間ホルダに最も近いブロック 6 での平均電圧がまず極小を示し上昇に転じ、次に上端板に最も近いブロック 10 が上昇に転じている。さらに最初に上昇したブロックの直上のブロック 7 が上昇に転じ、最後に残ったブロック 8, 9 がほぼ同時に上昇に転じている。

このように、各ブロックの平均セル電圧は経過時間に対して異なる変化を示し、上下の、厚板で構成される中間ホルダと端板に近いブロックが、まず性能上昇に転じ、続いてその内側のブロックが連動して性能上昇に転じ、最後に中心ブロックの性能が上昇する傾向が見られた。この傾向は、図 8 (b) に示した中間ホル

(a) Top 5 blocks

(b) Bottom 5 blocks

Fig. 8 Average cell voltage change of each cells block in initial

ダより下の5ブロック(ブロック1~5)においても、同様に認められるものであった。

一方、今回のスタックでは、同一セルにおいても、セパレータの2箇所(ガス入口側と出口側)に設置していた電圧測定端子(通常端子および予備端子)での測定電圧が異なる現象が観察された。その一例として、図9は、各セルにおけるセパレータ2箇所でのセル電圧の測定値の差[(ガス入口側での測定結果)-(ガス出口側での測定結果)]を示している。トータルのスタック電圧としては、ほとんど差は認められなかった。また、隣接するセル間で比較すると、その電圧の差は、値がほぼ同じで、符号のみが異なる傾向を示している。このことは、言い換えると、隣接する数セルの合計電圧値は、測定場所によらず一定値であり、各セル電圧のみが測定場所の影響を受けていることとなる。この原因としては、隣接して積層されているセパレータ間の接触の不均一性が考えられ、その結果として、セパレータ面内方向に電流が流れ、セル面内に電位差が生じたものと推察できる⁽⁵⁾。また、この現象は、スタック上

Fig. 9 Voltage difference between gas inlet and outlet

下およびスタック中心部に近いセル間で顕著に現れている。なお、このような面内での電圧の差異は、従来の同形大面積セルでは、ほとんど認められなかったものである。

以上の結果から、スタック構成セル内には面内での面圧が不均一な場合があり、10セルごとのブロック平均電圧変化の時間的なずれは、構造変化による各セル接触抵抗変化の時間的なずれに起因している可能性が考えられる。すなわち何らかの理由によって運転初期に厚板で構成される上下端板や中間ガスホルダに接触するエンドセパレータにクリープ等による構造変化が生じ、その変化が薄板で構成され、端板と中間ホルダに挟まれ積層されている多数のセルに徐々に伝達されていった可能性がある。また、このようなブロック平均電圧の変化は、累積運転時間1600h以降には観察されず、スタック内部の熱変形が長時間の加熱によって安定した状態になったことも示唆している可能性がある。なお、約400hでの一時的な電圧上昇については、その直前に構内停電による試験設備のトリップ(発電状態から急激に発電停止、パージガス置換に移行)があり、この電圧上昇が、急激なガス置換などによる電極内部での電解質分布の一時的な変化によるものである可能性もある。

以上のような現象は今回のスタックで初めて認められたものであり、高積層化に起因した現象と考えることができる。なお、本報告に用いた電圧データはセパレータ前部の測定端子によるデータをもとにしたものである。

3・3 内部短絡現象 本スタックの運転では5000h程度の長時間運転を目標にしていたため、すでに述べたようにカソードNiOの溶解に起因する内部短絡に特に配慮し、常に短絡電流値を監視してきた。

Fig. 10 Calculated short circuit current with gas analysis

図 10 に、ガス分析値から推算される反応量に基づく理論電流値と実測電流値との差から求めた短絡電流値の計算値⁽⁶⁾の経時変化を示す。

図 10 からわかるように短絡電流はある運転時間からその存在が認められ、その値は徐々に増大する結果となった。本図では、運転後期において短絡電流値の増大によって定格条件での測定が困難になったため、定格電流値での測定データは 3800 h 程度までとなっている。その後は負荷電流値やガス組成の異なる条件で測定したデータも含んでおり、図 10 中に見られる短絡電流値の増減はそのような条件の変化に起因している可能性がある。

短絡電流発生の原因としては、懸念してきたカソード NiO の溶解によるもののほか、スタック外周部での接触回路の形成が考えられる。しかし、運転終了後の外観観察では、このような接触の存在は観察されなかった。

以上の結果から今回の 100 kW 級スタックにおいて観測された短絡電流はカソード NiO の溶解、析出に起因している可能性が高い。

4. 結 言

MCFC 100 kW 級スタックの運転試験を行い、その性能から、以下の点を明らかとした。

(1) 100 kW 級スタックの初期特性は、従来試験してきた 10 kW 級スタック特性に比較して大きく異

なるものではなく大容量化による基本特性への影響はほとんど認められなかった。

(2) スタックは初期において 100 kW 発電を達成し、最大出力 127 kW (定格運転条件)を示した場合の平均セル電圧は 805 mV、標準偏差は 12 mV となり、ばらつきの少ない特性が得られた。

(3) 定格運転条件でのスタック電圧の劣化率は 1000h 当たり約 1.5% となり、従来の 10 kW 級スタック性能による劣化率 1.4% とほぼ同等の値を得た。今後さらに寿命を延ばしていくことが必要である。

(4) 運転初期にスタック電圧がゆっくりと低下・上昇する現象が認められ、構成セルのクリープ等による構造変化に起因する可能性が示唆された。今後変化を起こさない適切な構造設計が必要である。

(5) 運転後期にカソード NiO の溶解に起因すると思われる短絡電流の増加が認められた。今後早急に対策を講じていく必要がある。

今回の試験結果から見られるように大形化スタックの基本特性が初めて明らかになったものの、その内部での挙動はいまだ不明確な点も多い。今後試験データを蓄積するとともにスタックのモデル化、シミュレーション等を通じて、内部状態を明らかとし、より適切なスタック設計に反映していく必要がある。

本報告で述べた 100 kW 級スタックの運転試験研究は国のニュー・サンシャイン計画のもとに新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、溶融炭酸塩形燃料電池発電システム技術研究組合からの受託・分担研究として実施したものである。関係各位に謝意を表す。また、実際の試験遂行に当たって尽力いただいた石川島播磨重工業(株)ならびに(財)電力中央研究所の関係各位にも謝意を表す。

文 献

- (1) 阿部・MCFC 研究組合第 24 回溶融炭酸塩型燃料電池セミナー予稿集, (1994), 191.
- (2) 遠井・ほか 1 名, 火原協, 43-12(1992), 1604.
- (3) 渡辺・ほか 9 名, 電中研報告書, W88030(1989).
- (4) 伊崎・ほか 8 名, 電中研報告書, W91042(1992).
- (5) 松山・ほか 3 名, 燃料電池開発情報センター第 1 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, (1994), 224.
- (6) 麦倉・ほか 4 名, 電気化学, 62-7(1994), 624.