溶融炭酸塩燃料電池の進歩

内 田 勇* 外 島 忍**

1. は じ め に

アメリカにおいて開発途上の燃料電池発電プラントに関心がよせられている。わが国においても、1981年度から燃料電池発電技術に関する研究開発の予算が計上され、通産省工業技術院ムーンライト計画のなかで開発が進められる予定である。このような新エネルギー開発にからむ政府機関および関連企業の動きは高橋による“燃料電池の動向”にくわしくのべられている⁽¹⁾。

ここでは溶融炭酸塩燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) について最近の技術的進歩を概観したい。特に電池本体の研究開発の内容についてくわしく解説する予定である。しかし、溶融炭酸塩という余りポピュラーでない溶媒系の物理化学的性質や基本的な電気化学現象については、くわしくのべられないので、Selman らの著者⁽²⁾または拙著“溶融炭酸塩燃料電池系の電気化学”をご参照頂ければ幸いである⁽³⁾。その他の解説、総説類についても文献に記した^{(4)~(9)}。

2. 燃料電池発電プラントの特長と MCFC の位置づけ

燃料電池がカルノーサイクルに制限されない高効率のエネルギー変換装置であることはよく知られている。最近の燃料電池発電プラントの特長は、これに加えて (i) 1 次燃料に対する flexibility の大きいこと、(ii) 利用

図1 燃料電池発電プラントのシステム図⁽¹⁰⁾。

* 東北大学助教授；工学部応用化学科

** 東北大学教授；工学部応用化学科
Progress of Molten Carbonate Fuel Cells; Isamu Uchida,
Shinobu Toshima (Faculty of Eng., Tohoku Univ.,
Sendai)
1982年5月18日受理

可能な上質の熱を同時供給できる (Cogeneration) ことにある。このような特長は、燃料電池をフューエルプロセッサーと熱回収装置と組合さるべき1つのエネルギー変換系としてとらえるとよく理解できる^{(7)(9)~(11)}。図1にそのシステム図を示した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

図1をインプット (燃料供給) またはアウトプット (電力および熱) 側からではなく、間にはいる電池本体から眺めると、フューエルプロセッサーからの燃料ガスは (i) 高温で、(ii) 主成分である H_2 以外に多量の CO_2 および CO を含み、(iii) 電池本体も発電に際して発熱を伴う。これらの観点は電池設計上重要なポイントであり、最近の燃料電池発電の基本設計の中でどうとり込まれているであろうか。

一般に燃料電池は、(i) アルカリ電解質型と酸性電解質型、(ii) 373 K 以下の室温型とそれ以上の中・高温型とに分けられる。上述の耐 CO_2 許容性からは、電解質の変質をまねくアルカリ電解質よりも酸性電解質が望ましく、また耐 CO 許容性からは、より高温 (中高温系) が有利となる[†]。第1世代の燃料電池と呼ばれるりん酸電解質燃料電池 (PAFC) の設計上の要点はここにあり、白金触媒 (電極は微量の白金を担持している) の耐 CO 許容値を高めるために、実際にりん酸の使用限界に近い温度 (~ 470 K) での運転を行う (CO 許容値 1%, 463 K)⁽¹²⁾。また高温系にすることは、反応速度 (電極反応の交換電流密度) を増加させると共に、良質の熱の同時供給も可能にする。

システム効率と1次燃料に対する flexibility とを向上させるという基本設計からすると、より高温系 (~ 920 K) の MCFC はより合理的なシステムである。すなわち、(i) 一定の CO_2 分圧は電解質融体 (炭酸塩) の安定化とガス電極反応のために不可欠である。(ii) CO は融媒毒ではなく、それ自身1つの燃料ガスである (CO の燃料極反応、 $CO + CO_3^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$)。したがって、(iii) ガス化石炭も含めて多

† CO の吸着による電極の被毒は高温ほど緩和される。

様な燃料ガスが利用できる。(iv) 良質の熱供給が可能であり、効率も PAFC よりもすぐれている。(v) 白金のような高価な電気化学触媒を必要とせず、より安価なニッケルが電極材料となる、など多くの利点をあげることができる。これが現在アメリカにおいて開発中の MCFC、すなわち第 2 世代の燃料電池であり、PAFC と合せて年間 40.5×10^6 ドル(うち MCFC に 17×10^6 ドル、1979 年度、エネルギー省) 程度の開発費が投入されている⁽¹⁾⁽¹³⁾。すでに PAFC については実証プラントが建設中であるが、このような Cogeneration System を 1 つの “New Technology” だとみるむきも出ている。

3. MCFC の構想と展望

PAFC が天然ガスの有効利用 (TARGET 計画) の観点から開発が進められたのに対し、MCFC の構想(DOE (ERDA) 計画) は石炭ベースの大型発電プラント (675 MW) で、システム効率 (Coal-to-bus bar) 50%、電池本体の寿命 (Stack Life) 144 Ms (4 万時間)、1990 年での商業プラント化を目指している⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。またその開発戦

略は、図 1 における石炭ガス化装置、熱回収装置および DC-to-AC 変換器等は既存の技術またはその改良でカバーできるものとして、電池本体の技術開発を先行させている⁽⁶⁾。

それでは、このような新技術開発に踏み切らせた理由は何であろうか。最大の理由は政策としての脱石油、石炭の有効利用にあるが、同時に MCFC のもつ経済性と高効率の評価、技術達成度への見通しにも関係している。

表 1 には、石炭ガス化装置と組合せた MCFC と既存の発電プラントとの経済性の比較を示す⁽¹⁶⁾。原子力発電 (軽水炉) を除いて、MCFC が石炭または石油をベースとする火力発電に十分に対抗できることがわかる。さらに環境保全の観点から、MCFC には他の技術にまさる特長をもつ。SO₂ 放出と固型廃棄物の量は極めて低く、都市近郊または工場敷地内へのオンサイト設置も可能とされている。エネルギー問題を取材中のあるアメリカ人記者の言を借りれば、燃料電池開発に対する一般大衆の反応は、“friendly ではないにしても、決して enemy ではない” とのことである。巨額の開発投資と

表 1 発電プラントの経済性の比較⁽¹⁶⁾。

	石炭ベース ボイラー (超臨界スチーム) 発電	石炭ガス化 (Texaco) コムバインドサイクル	石炭ガス化 (Texaco) + 溶融炭酸 塩燃料電池	石油ベース ボイラー発電	原子力発電 (軽水炉)
建設費 (1978年度ドル/kW)	655-845	815	980	395-515	740-944
所要熱量 (BTU/kWH)	10600	9250	7130	9680	10700
システム効率, ϵ_s (%)	0.32	0.37	0.48	0.35	0.32
電力コスト (Mill/kWH)	46.1	41.7	43.4	63.1	37.7

図 2 石炭ベースのエネルギー変換先進技術間の効率比較⁽⁷⁾。

図3 発電コストの推定と比較(7)。

環境保全のバランスの上に立った発言であろう。

図2と3には、将来においてMCFCと競合することもあり得るいくつかの先進技術との比較を示した(7)(9)。多くの仮定にもとづいた相互比較であるが、効率についてはMCFCが最も高く、発電コストについては、MHD発電を除いてMCFCのそれは他と見おとりしないことがわかる。

技術達成度については、電池本体の開発状況を問題点と共に後の章でくわしくのべるが、すでに小型のシングルおよび少数スタックセルでは当初の目標をほぼ達成している。現在、セルの大型化(1m×1m)とスタック技術(500セルまでの積層化)の開発、他のコンポーネントとのシステム化に努力が払われ、1985年にMWサイズのパイロットプラントを動かす予定でいる。DOEプログラムによれば、1982年がこれまでの研究開発の分岐点、見直し時期とされている(14)。昨今の政権交代に伴うDOEの縮小廃止案、予算の削減などはこの計画にも影響を及ぼすかも知れない。今後の進展を見守りたい。

4. MCFCの原理、構造とその性能

MCFCは本質的には酸素-水素燃料電池である。以下に燃料極反応、酸素極反応と全電池反応を記す。

主たる燃料は H_2 であるが、先にのべたように CO も式(2)のように燃料極反応にあずかる。また、メタン等の炭化水素の燃料極反応は極めて遅く、有効な燃料となり得ない。これらは改良装置(H_2/CO に変換)を通してのみ利用可能である。

ここで注目すべきは、各反応に CO_2 の関与する点である。すなわちMCFCの電池反応は CO_2 の循環システムを備えて初めて完結する。かつてMCFCの起電力は

CO_2 の濃淡電池にもとづくと考えられたが、これは誤りで、 CO_2 の分圧依存性を考慮したセルの平衡起電力は次のように書かれる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \frac{(p_{\text{CO}_2})_c}{(p_{\text{H}_2\text{O}})(p_{\text{CO}_2})_a} \quad (5)$$

923 Kでの標準起電力、 E^0 は1.019 Vであるから(2)(3)、実際のMCFCのユニットセルの開路電圧(外部電流ゼロ)は約1 Vを考慮してよい。各反応の速度論的および平衡論の詳細は文献を参照されたい(2)(3)。

図4にはユニットセルの極めて概念的な図を示す。電池本体は電解質タイルと呼ばれる炭酸塩融体の保持マトリックスと2枚の多孔性(ガス拡散型)電極とから成る。式(5)から明らかなように燃料ガスおよび酸素ガスの圧力が高いほど電池の出力電圧は高くなる。実際の運転では1 MPa(10気圧)程度 of ガスを送入する。電極の孔を炭酸塩融体との接触面まで侵入した H_2/CO ガスは式(1)および式(2)にもとづいて酸化される。酸化生成物($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$)は電極の外部へ出たのち、 O_2 の補給を受けてカソード室にまわり式(3)により O_2 の還元が起る。この時、アノード室で消費された CO_3^{2-} イオンは、カソード室で再び CO_3^{2-} となり融体の中へもどる(CO_2 の循環サイクルの完了)。廃ガスはセルの動作温度(923 K)にある

図4 熔融炭酸塩燃料電池の概念図。

H_2O/CO_2 で、その熱はガスタービン発電または直接利用 (Cogeneration) に供される。

一方、燃料極反応で放出された電子は集電体を通して集められ、外部負荷を介してカソード極にもどり O_2 の還元反応によって消費される。この時のセル電圧、 V_{cell} は、先にのべた平衡起電力 (E) より小さく、その値は負荷にとり出す電流 (I_{cell}) に依存する。MCFC に要求されている値は、ユニットセル当り $I_{cell}=1.6 \text{ kA/m}^2$ (160 mA/cm^2)、 $V_{cell}=0.85 \text{ V}$ であり⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾、この目標値は小型セルでは既に達成されている。

図 5 には、以上のようなユニットセルを 400~500 枚積層化 (Stack) した MCFC の概念設計図を示した⁽¹⁷⁾。このようなモジュール ($1.2 \text{ m} \times 1.2 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$, 1400 A , 400 V DC) を発電規模に合わせて多数個配置しようという構想である。

モジュール内のスタック様式は図 6 のように設計されている。集電体と、セル間の電気的結合 (直列) と、ガスのディストリビューターの三者を兼ねた波型のセパレーター板が各ユニットセル間に介在する。このバイポーラーセパレーターは厚さ 0.25 mm の 316 ステンレス鋼または Ni-clad 316 ステンレス鋼で、ピッチ 2.8 mm 、深さ約 1 mm である⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。また、アノードおよびカソードの

図 5 熔融炭酸塩燃料電池モジュールの概念図⁽¹⁷⁾。

図 6 熔融炭酸塩燃料電池のスタック様式⁽¹⁰⁾。

厚さは、それぞれ 0.8 mm , 0.3 mm 、電解質タイルの厚さが約 2 mm と想定されているから⁽¹⁷⁾、セパレーターも含めたユニットセルの厚さは $4\sim 5 \text{ mm}$ となる。燃料ガスと酸化剤 (O_2/CO_2) とは、図のようにセルをはさんで対向するチャンネル内に流入し、それぞれのセル内で先にのべた電池反応が進行する。

電極材料は、基本的にはミクロンオーダーの Ni 粉体の焼結体である^{†(10)(17)(19)}。ただしカソードについては、その酸化物 (Lithiated NiO, p 型半導体) となる⁽²⁾。タイルはサブミクロンオーダーの $LiAlO_2$ 粒子の焼結体または炭酸塩融体とのペースト体で、タイル中の融体組成は $62 \text{ mol}\% Li_2CO_3 + 38 \text{ mol}\% K_2CO_3$ が主流である⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾。電池本体の技術開発は、したがって材料および構造問題 (材料選択、製造法、加工法、スケールアップ化、スタック技術など) と電池性能の評価、相関に向けられてきた。その内容については後にのべる。

最後に MCFC の system energetics について簡単に触れておきたい。まず電池本体の効率 (ϵ_E) は次式による⁽¹¹⁾。

$$\epsilon_E = \frac{\Delta G / \Delta H}{(V_{cell} / E)} \left(\frac{I_{cell} / I_{max}}{1} \right) = \epsilon_{max} \epsilon_V \epsilon_I \approx (0.95) (0.85) (0.75) = \sim 0.6 \quad (6)$$

第 1 項は理論効率、第 2 項は電圧効率 ($V_{cell}=0.85 \text{ V}$, $E \approx 1 \text{ V}$)、第 3 項は電池の電流効率で、燃料ガスの利用率に相当する。これは燃料体の流量密度 ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$) に依存するが、通常 0.75 位に設定する。

このように電池本体の効率は 60% 前後を維持するが、燃料ガスプロセッサからきたガスは 100% 電池反応に利用されるとは限らない。例えばメタンは電池反応にあずからない。したがって燃料ガスの全熱量のうち電池反応に利用できる割合 (ϵ_H) を補正した全燃料電池効率 (ϵ_{FC} , Net Fuel Cell Efficiency) は⁽¹¹⁾、

$$\epsilon_{FC} = \epsilon_E \epsilon_H \approx 0.5 \sim 0.57 \quad (7)$$

さらにシステム効率 ($\epsilon_s = \text{ac power} / \text{BTU raw fuel}$) はヒューエルプロセッサの効率 (ϵ_{FP}) と dc-ac 変換器の効率 (ϵ_{PC}) を ϵ_{FC} に補正して得られる⁽¹¹⁾。

$$\epsilon_s = \epsilon_{FC} \epsilon_{FP} \epsilon_{PC} \approx \epsilon_{FC} (0.85) (0.96) = 0.4 \sim 0.47$$

式 (7) にあるように ϵ_{FC} はヒューエルプロセッサの仕様によって大きく変わるが、電池反応で利用できなかった

表 2 異なるシステム間の効率の比較⁽¹⁶⁾。

システム	交 流 出 力 (石炭の総熱量に対する割合)			
	燃料電池	ガスタービン	スチームタービン	総システム効率 (%)
水蒸気再飽和系	0.299	0.119	0.113	46.7
メタン改良系	0.482	0.040	0.043	50.9

† 多孔度 65~80%, 孔径 $4\sim 12 \mu\text{m}$ 。

図7 水蒸気再飽和システム⁽¹³⁾。 図8 メタン・リフォーミングシステム⁽¹⁶⁾。

た燃料体のエネルギーは後段のガスまたはスチームタービンで回収されるから、プラント全体としての効率 ϵ_H によって大きく影響されない。その一例を表2に示した⁽¹⁶⁾。メタン改質系では、電池を素通りした CH_4 を改質装置を通して再度電池に戻すことにより ϵ_{FC} を増加させ得るが、タービン関係での回収は微々たるものである。これに対しスチーム再飽和系では、 ϵ_{FC} の値が低い代りにタービン発電の寄与が大きくなっている。両システムのフロー図を図7、8に示した⁽¹⁶⁾。大体のところはこれまでの説明でおわかり頂けるものと思うが、さらに詳しい内容は文献を参照されたい。

ϵ_s が47%前後というのはCogenerationなしの場合である。もし比較的小型の発電プラントがオンサイトに、あるいは分散(地区)して設置されれば、種々の形態での

表3 燃料電池発電プラントのシステム効率⁽¹¹⁾。

システム	発電規模 (MW)	使用燃料	システム効率 (ϵ_s , %)	
			Cogenerationなし	熱回収あり
オンサイトPAFC	0.025~0.20	NG	35~40	~100
分散型PAFC	10~20	ナフサ	37~39	75~80
分散型MCFC	10~20	石油, 液化石炭	45~47	75~80
中央発電所 (MCFC または PAFC)	150~600	石炭	45~47	—

熱回収・廃熱利用が可能となろう。このユーザーオプションともいべき Cogeneration を考慮すると、その全効率は飛躍的に増加する。発電規模を想定して、これを表 3 にまとめた⁽¹¹⁾。分散型 MCFC では、1 次燃料を石炭から石油(重質油)その他に変える必要がある。

5. MCFC の技術的進歩

以下に電池本体に関する技術的進歩について紙面の許すかぎり詳しくのべてみたい。

(1) 電解質タイル

MCFC の研究の歴史は決して古くはない。すでに 1960 年代に 1 つのピークに達している⁽⁴⁾、当時の融体保持マトリックスは MgO であって性能も満足すべきものでなかった。最近の MCFC 開発の特徴は MgO に代って LiAlO₂ を用いる点にあり、このセラミック体の採用がこの電池の工学的実現性に大きく寄与していることは否めない。

マトリックス材として LiAlO₂ を利用しようという考えは、1960 年代の後半にすでにあったと考えられる⁽²⁰⁾。しかし、ごく最近まで、関連する報告はほとんどなかったが、1976~1978 年にかけて Mason⁽²¹⁾、Marianowski⁽²²⁾、らによる特許が公表されて以後、LiAlO₂ タイルに関する技術開発が進展している。

(i) LiAlO₂ の合成

Broers らによる最初の方法は、アルミナと熔融炭酸塩とを直接反応させる炭酸塩混合法であった⁽²⁰⁾。この方法を発展させた Mason⁽²¹⁾、Marianowski ら⁽²²⁾の特許では、表面積 $5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以上(最適値、 $(10 \sim 15) \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)、結晶体の長さ(比)と粒径の比(L/D)が 3 以上(最適値、 $3 \sim 10$)の β -LiAlO₂ がタイル素材として望ましく、タイルの補強材として Kanthal のメッシュまたはファイバーを混入させるとしている。彼らの合成法では、高収率(約 90%)で β 体を得ることができる。

これに対して、Kinoshita ら⁽²³⁾は表面積 $20 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以上の γ -LiAlO₂ (LiAlO₂ には、 α -, β -, γ - の 3 つの同素体が存在する)が融体保持とタイル強度の観点から最適としている。彼らはまた炭酸塩混合法よりも、より低温で合成可能なスラリー法を採用し、表面積の大きい粒子を収率よく得ている⁽²⁴⁾。

同じ合成法を採っても、出発原料であるアルミナの種類(α -, γ - 体および Al(OH)₃、AlOOH など)、反応時間、温度、雰囲気などによって同素体比率、表面積、形状、粒子径等の異なるものが得られる。これらの諸条件については詳しい検討がなされつつあるが⁽²⁵⁾、特に問題とすべきは、安価なアルミナ(α 体または Al(OH)₃)からの合成法である。これは未だ確立していないようである。

上記の 2 つの合成法以外に、Curran らは新しい方法として熔融塩化物法を提案している⁽²⁶⁾。主生成物は β 体が 75% で平均粒径 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 、表面積 $\sim 7 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ のものが得られている。

タイル素材として LiAlO₂ 以外のものも検討されているが⁽²⁷⁾、これに代る素材は未だ報告されていない。熱化学的にみて、 γ -LiAlO₂ はアルミナと炭酸塩融体との最終反応生成物であり、融体に対して極めて安定(不溶性)である。高温、塩基性の融体に対する新材料の開発が望まれる⁽²⁸⁾。

(ii) タイルの構造と製造

タイルの構造体には 2 種類ある。1 つは多孔性焼結体の中に融体を含浸させたものでセラミックディスク型とも呼ばれる。他はペースト電解質ともいわれ、セラミック粉体と電解質塩とをホットプレスにより加圧成型(タイル化)したもので、動作温度においてタイルはペースト状構造をとり、融体は高表面積をもつ微粉体の void space 間に保持される。後者を一般にタイルと呼んでいる。

このタイルの機械的強度、安定性(寿命)、融体保持力、電気抵抗(iR 損失)等はセルの特性に直接影響する。したがって、粒子の形状、粒径分布、表面積、熱化学的安定性をセル性能の評価と関連させて最適化しなければならない。前節の合成法はこれらの点を考慮している。

タイル製造の一般的方法はホットプレスで⁽²⁰⁾、その条件の 1 例はモル比 62/38 の Li/KCO₃ を所要量含む混合粉体を炭酸塩の融点より $5 \sim 15 \text{ K}$ 低い温度で 60 MPa まで加圧し、 $0.9 \sim 7.2 \text{ ks}$ ($15 \sim 120 \text{ min}$) 保持する⁽²⁶⁾。この操作により理論密度の 99% に達するタイルが得られる。現在、 0.15 m^2 ($39 \text{ cm} \times 39 \text{ cm}$, パイロットサイズ)までスケールアップされている⁽²⁹⁾。

ホットプレス法は作業性が悪く、大面積タイルの製造に向かないので、コールドプレス法も試みられている。LiAlO₂ は自己粘着性を有しないので、バインダーを入れて $14 \sim 35 \text{ MPa}$ で加圧し、マトリックス体のみ(Matrix blank)を作成した後に融体を含浸させる⁽³⁰⁾。

大面積タイルの機械的強度は十分でなく、動作条件下ではアノード室とカソード室間の圧力差に弱く、かつ熱サイクル(室温までの温度下降)によりクラックを生じ易い。この点、セラミックディスク型は rigid な構造をとるから、機械的性質の改良に向いている。Kinoshita らは γ -LiAlO₂ を約 700 kPa でコールドプレスした後、 $1273 \sim 1473 \text{ K}$ で焼結させ、多孔度 64%、平均孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のディスクを得た⁽³¹⁾。6.9 kPa の圧力差でもガスの cross-leakage を生じないと報告している。

(iii) タイルの熱的・機械的性質

LiAlO₂ の 3 つの結晶体のうち、 α 体は最も密度が高

く、かつ低温 (873 K) で γ 体に転移する⁽³²⁾。従って、MCFC の動作温度 (923 K) では γ 体が最も安定で、 β 体 ($\beta \rightarrow \gamma$ 転化, 945 K) がこれに続き、タイル素材として γ または γ/β の混合体がよいとされる⁽²⁵⁾。しかし、これらの微結晶は、融体への溶出→再析出の機構によって粒子径の増加→粉体表面積の減少をもたらす⁽³²⁾。長期的には、これらはタイルの強度と融体保持力に影響して必ずセル性能の低下をまねく⁽²⁵⁾。長寿命 (~144 Ms (4 万時間)) 化のために、今後検討されねばならぬ問題の 1 つである。

タイルを昇温してゆくと、炭酸塩の融点までは膨張し ($\beta = (1.5 \sim 3.5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)⁽²²⁾、次に電解質の融解と共に収縮し、その後はクリープ現象を示して塑性変形する。表面積の大きい ($> 17 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$) 粒子から成るタイルでは、炭酸塩の量が 62.5 質量% までのもので 1% 以下の変形に止まるが、これを 65% にすると 25% もの変形を示す⁽²⁵⁾。標準的な炭酸塩混合率は 55~60 質量% とされている。

電池の保守点検時にタイルには熱サイクルが課せられる。タイルの温度を下げると電解質が固化し、タイルは内部および外部からの応力によってクラックを生じ易い⁽³³⁾。これらのクラックが大規模に伝ばして昇温時に回復しない場合には、両電極室間のガスのクロスオーバー、シール部のガスもれなどにより効率が低下する。クラック防止に補強材を混入することは極めて有効とされており⁽²²⁾⁽³³⁾、大型のテストセルは必ずこれを採用している。タイル素材および製造法の観点からの技術的改良が数多くなされている⁽²⁵⁾⁽³¹⁾⁽³⁴⁾。

(2) 電極および構造材料

電解質タイルに接触する電極の基本的材料および構造は既にのべた (図 6)^{(17)~(19)}。技術的課題は多孔性 Ni 電極の焼結化 (運転時) による表面積の低下⁽³⁵⁾、電極の腐食および不純物による失活、ガスシールの問題、cost-effective なセル構造と材料の選択などである。特に、石炭ガス中の硫黄成分はアノード室で H_2S となり、吸着により Ni を被毒または硫化物を作って失活させる⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。S 成分は 2 段階の脱硫過程 ($6000 \text{ ppm} \rightarrow 200 \text{ ppm}/\text{FeO}_x \rightarrow 1 \text{ ppm}/\text{ZnO}$) を経て減少させるとしているが⁽³⁸⁾、アノードには耐 S 特性が要求される。Ni より Co⁽³⁶⁾、Ni-Co 合金⁽¹⁹⁾⁽³⁷⁾、Ni-Cr 合金が⁽³⁹⁾ 提案されている。50 ppm 以下なら、これらでよいようであるが⁽⁴⁰⁾、1000 ppm 位の高 H_2S 下では $\text{Mg}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{CrO}_3$ および TiC が安定だと報告されている⁽⁴⁰⁾。同様の理由からアノード室の構造材料にも耐 S 特性が要求され、これには SUS 316 よりも SUS 410, SUS 446, SUS 310⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾ が安定でよい。

NiO カソードは S 成分により被毒されないが、 O_2 還

元はアノード反応よりも遅く、速度論的にカソードの分極がセル全体の分極を支配している⁽²⁾。また、*in-situ* で NiO 生成は含浸融体の損失をまねく。従って、カソードに対する触媒的、構造的改良が示唆され⁽¹⁸⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾、製法上の改良も進んでいる⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。

さらに、ガスシール⁽⁴⁶⁾とスタック技術⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽⁴⁷⁾の開発があるが紙面の都合で割愛したい。

最後に電解質ロスについてつけ加える。長時間運転に際して融体の蒸発ロスが避けられず、確実にセル特性の低下をまねく。最初の 10 Ms (数千時間) までは単セル当り $2.8 \sim 5.5 \text{ nV/s}$ ($10 \sim 20 \mu\text{V/h}$ ・単セル) の出力低下が、その後急激な増加を示すが、少量の融体添加がそのしきい値時間を 46.8 Ms (13000 h) までのばすという⁽⁴⁸⁾。損失量は 36 Ms ($1 \times 10^4 \text{ h}$) 当り 3.7 g ($62\text{Li}/38\text{KCO}_3$)/ 94 cm^2 セルであり、また融体組成に依存して、 $62\text{Li}/38\text{K} > 43.5\text{Li}/31.5\text{Na}/24\text{K} > 52\text{Li}/48\text{Na}$ の順に減少することがわかった⁽⁴⁹⁾。標準組成 ($62\text{Li}/38\text{K}$) の代りに $53\text{Li}/47\text{Na}$ 組成 (融点 769 K) を用いることも試みられている⁽⁵⁰⁾。

6. おわりに

前半に MCFC のシステムとしての重点項目を解説し、後半に電池本体ともいべきタイルと電極についてやや詳しくのべた。タイル部に、この電池の最も特長的な面があると考えたからである。ざっと眺め回してみても、技術的に不可能な要素はなさそうである。この電池の実現を信じる者の 1 人として、今後の技術的發展に期待したい。

文 献

- (1) 高橋武彦: 燃料協会誌, **57** (1978), 625; **58** (1979), 654; **59** (1980), 657; **60** (1981), 687.
- (2) J.R.Selman and H.C.Maru: *Physical Chemistry and Electrochemistry of Alkali Carbonate Melts*, Adv. in Molten Salt Chemistry, Vol.4, Ed. by G.Mamantov and J.Braunstein, Plenum Press, New York, (1981), 159.
- (3) 内田 勇, 外島 忍: 溶融塩, **25** (1982), 23.
- (4) F.Jones: *Fuel Cells with Molten Carbonate Electrolytes, An Introduction to Fuel Cells*, Ed. by K.P.Williams, Elsevier, New York, (1966), 156.
I.Trachtenberg: *Electrode Processes in Molten Carbonate Fuel Cells*, Adv. Chem. Series, **47** (1965), 232.
H.A.Liebman and E.J.Cairns: *Fuel Cells and Fuel Batteries*, John Wiley, New York, (1968), 524.
- (5) 石丸公生: 燃料協会誌, **57** (1978), 346.
小沢丈夫: 化学と工業, **32** (1979), 85.
小橋 喬: 富士時報, **53** (1980), 440.
- (6) J.P.Ackerman: *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, ECS Proceeding Volume 77-6, The Electrochemical Society, (1977), 634.
- (7) K.F.Blurton: Symp. Adv. Coal Util. Technol, (1979), 679.
- (8) K.F.Blurton, L.G.Marianowski and E.H.Camara: *Power Sources*, **7** (1979), 405.
- (9) K.F.Blurton and J.R.Peterson: *Energy Technol*, **6** (1979), 811.

- (10) R.D.Pierce : *Fuel Cells for Energy Production*, Paper presented at the South east/South west Regional Meeting of the Am. Chem. Soc., New Orleans, October (1980).
- (11) T.G.Benjamin, E.H.Camara and J.R.Selman: Proc. 14th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Abst. Boston, Am. Chem. Soc., (1979), 576.
- (12) A.P.Fickett : ref. (6), p.546.
- (13) G.E.Voelker : DOE Fuel Cell Program Overview, in *National Fuel Cell Seminar Abstracts-1979*, (1979), 1.
- (14) J.E.Herceg and J.P.Ackerman : Molten Carbonate Fuel Cell Overview, in *National Fuel Cell Seminar Abstract-1980*, (1980), 143.
- (15) T.L.Bond, M.H.Dawes and A.W.Schnacke : ref. (11), p.576.
- (16) M.Krumpelt and J.Ackerman : *Status of Molten Carbonate Fuel Cell Program*, Paper presented at the IECEC Meeting, Atlanta, GA08/10-12/81.
- (17) J.Ackerman : *Molten Carbonate Fuel Cell Programs in The United States*, Paper presented at the 1st National Seminar on Electrochemical Systems : Batteries and Fuel Cells, Fortaleza, Brazil, 2/23-3/7/80.
- (18) E.H.Camara and T.D.Claar : ref (14), p.153.
- (19) M.J.Dharia, J.Yasi, D.Kinnibrugh and B.S.Baker : *National Fuel Cell Seminar Abstracts-1978*, (1978), 105.
- (20) G.H.Broers and H.J.J.Van Ballegoy : *The 3rd International Symposium on Fuel Cells*, (1969), 77.
H.E.Huynink : *Energy Conversion*, **12** (1972), 139.
- (21) D.M.Mason and C.J.Van Drunen : U.S.Patent, 3998939 (1976).
- (22) L.G.Marianowski, E.H.Camara and H.C.Maru : U.S.Patent, 4079171 (1978).
- (23) K.Kinoshita, J.W.Sim and G.H.Kucera : *Mat. Res. Bull.* **14** (1979), 1357.
- (24) K.Kinoshita, J.W.Sim and J.P.Ackerman : *Mat. Res. Bull.*, **13** (1978), 445.
- (25) P.A.Finn, K.Kinoshita, G.H.Kucera, R.D.Pierce and J.W.Sim : *Advanced Fuel Cell Development Progress Report*, ANL-78-95 (1979).
P.A.Finn, K.Kinoshita, G.H.Kucera and J.W.Sim : ref (19), p.110.
R.D.Pierce, P.A.Finn, K.Kinoshita, G.H.Kucera and J.W.Sim : ref (13), p.133.
- (26) R.H.Arendt and M.J.Curran : *J.Electrochem. Soc.*, **127** (1980), 1660.
- (27) P.A.Lessing and J.J.Rasmussen : ref (14), p.161.
- (28) 内田 勇 : セラミックス, **16** (1981), 627.
- (29) D.J.Dharia, C.Herscovici, H.C.Maru and P.Patel : ref (13), p.121.
- (30) R.H.Arendt and M.J.Curran : *J.Electrochem. Soc.*, **127** (1980), 1663.
- (31) J.W.Sim, R.N.Singh and K.Kinoshita : *ibid.*, **127** (1980), 1766.
- (32) P.A.Finn : *ibid.*, **127** (1980), 236.
- (33) T.D.Claar, E.Ong and L.G.Marianowski : ref (13), p.126.
- (34) R.D.Pierce, G.H.Kucera, J.W.Sim, J.L.Smith and R.B.Poeppel : ref (14), p.176.
- (35) D.L.Johnson : ref (19), p.113.
K.Kinoshita : ref (6), p.644.
- (36) K.F.Blurton, L.G.Maranowski and T.D.Claar : ref (19), p.123.
- (37) D.J.Dharia, H.C.Maru and P.S.Patel, ref (14), p.148.
- (38) V.Jalan and D.Wu : ref (14), p.157.
V.Jalan : *National Fuel Cell Seminar Abstract-1981*, (1981), 87.
- (39) M.H.Dawes and K.W.Browall : ref (13), p.140.
- (40) A.F.Sammels, S.B.Nicholson and P.G.P. Ang : *J.Electrochem. Soc.*, **127** (1980), 350.
- (41) K.Browall : *National Fuel Cell Seminar Abstract-1981*, (1981), 137.
- (42) H.R.Kunz : ref (19), p.96.
- (43) G.Wilemski and J.Mitteldorf : ref (41), p.110.
- (44) H.Maru, A.Pigeaud and L.Paetsh : ref (41), p.133.
- (45) J.Smith, R.M.Arons, J.T.Dusek, A.V.Fraiol, G.H.Kucera, J.W.Sim and R.D.Pierce : ref (41), p.130.
- (46) R.B.Swaroop, J.W.Sim and K.Kinoshita : *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978), 1799.
- (47) C.A.Reiser and C.R.Schroll : ref (14), p.173.
C.A.Reiser and C.R.Schroll : ref (41), p.144.
- (48) W.M.Vogel, L.J.Bregoli and S.W.Smith : ref (14), p.181.
- (49) E.T.Ong, T.Claar and L.G.Marianowski : ref (41), p.77.
- (50) T.Claar and L.G.Marianowski : ref (41), p.140.