溶融炭酸塩形燃料電池、および、起電部材のリサイクル化技術の開発

山榊義和**

Development of Molten Carbonate Fuel Cell and Recycling Technology of Cell Components

Yoshikazu Yamamasu

Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd (IHI) started R&D of MCFC since 1984 as a part of national project. In the project, 1,000kW demonstration plant was already completed successfully. Moreover, IHI has been developing 300kW class plants for practical use, and the commercial plants are now demonstrating. Also, more stable LiAlO_2 as electrolyte support material and new cathode, which coated with MgFe_2O_4 layer, were developed to improve reliability of MCFC for long-term operation. Recycling technology for MCFC was also studied to reduce cost and protect better environment in near future, and usefulness of the recycling technology for practical use of MCFC was made clear by Life Cycle Assessment technique.

1 緒言

溶融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) は高効率であり環境調和型の発電システムとして開発が進められている。IHI は MCFC の有用性に着目し 1983 年から MCFC の開発を進め 1984 年から国の開発プロジェクトに参画し 1999 年には 1000 kW の発電を行った¹⁾。本稿では、MCFC の国の開発プロジェクト第 3 期計画、起電部材の開発状況、及び、燃料電池の開発と並行して進めている発電後の機電部材のリサイクル化技術について報告する

図一 1 1000 kW プラント鳥瞰図

2 開発状況

2.1 発電実績

MCFC の開発は旧通産省工業技術院のムーンライト計画の一貫として 1981 年度からスタートし 1993 年度からはニューサンシャイン計画として実証試験を行い、1999 年には中部電力(株)殿川越火力発電所構内に設置した 1000 kW 級の電池の発電に成功した。図一 1 に 1000 kW 級 MCFC 発電プラントの鳥瞰図を示す。IHI はこのプラントにおいてシステムの全体設計と 250 kW 級スタック 2 基の製造を担当した。このスタックの累積運転時間は 4200 時間を超え、発電効率 45% 以上、劣化率は 0.5%/1000 h r 以下であった。

この成果をもとに、現在、国の開発プロジェクトは実用化技術の開発となる第 3 期計画を進めている。

図二に第 3 期の開発スケジュールを示す²⁾。MCFC の実用機サイズとなる高積層スタックに使用するスタックの性能・寿命確認を目的として、2001 年から 2002 年にかけて 1m^2 級の電池 10 セルを積層した 10kW 級加圧ショートスタック試験で 1 万時間の発電試験を行った結果を図三に示す運転条件は、圧力 0.5MPa、電流密度 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 、である。この試験は、IHI 製のスタックを用いて電力中央研究所横須賀研究所にて行われた。平均セル電圧の劣化率は 0.3%/1000 h r と安定しており³⁾、厚板構造のセパレータを用いた電池のみ電圧変化が大きいことより、この部分を薄構造のセパレー

* 平成 15 年 6 月 5 日 本会第 110 回例会において発表

* * 石川島播磨重工業株式会社

平成 15 年 3 月 19 日受理

タを用いれば目標である 0.25%/1000hr は達成可能と思われる。また、運転圧力 1.2MPa の 10kW 級高压シヨートスタックは現在発電端終了し解体検査中である。

さらに、300 kW級の発電システムは1 m²、250セルの高積層スタック1基と改質器のモジュールをターボチャージャー発電機などのBOPと組み合わせたもので現在試運転中である。また300kW商用機2基も試運転中である。

図一3 加圧ショートスタック発電試験結果

2.2 起電部材の開発

MCFCは電解質として炭酸塩の混合塩を用い電池

の作動温度が 650℃ の高温型の燃料電池である 4)。

電気化学反応は多孔質の電極に含浸された炭酸塩を介して行われるが、過剰の炭酸塩で電極の空孔が占有されると電極内のガス拡散が律速となり電極反応が低下する。電極、電解質板の炭酸塩の含有量はマイクロ構造に依存するため、電池内の炭酸塩含有量の制御は電極、電解質板のマイクロ構造の制御そのものである。また、寿命劣化の主要因が炭酸塩の流出であることから、電極、電解質板のマイクロ構造の制御、及び素材の安定化は重要な開発課題である。表—1 に現在発電中の 300kW に使用しているコンポーネントの仕様を示す。

アノードについては Ni 粉に AlCr の金属間化合物を添加した耐クリープ性の高いものを開発している。

高い空隙率が要求されるカソードは開発当初は Ni 粉を 750~800℃の低温で焼成した多孔体を電池内で酸化及び Li 化処理したものを用いていたが、このカソードは低温焼結のためクリープ強度は低くかつ NiO は炭酸ガスと反応して溶解するためマイクロ構造の長期安定性に問題があった。NiO の溶解を抑制する一般的な方法としては炭酸塩に Mg, Ca 等のアルカリ土類金属を添加して塩の塩基度をあげる方法が用いられている。先の 1000 k W 級発電プラントのスタックには、電極製造時にアルカリ土類金属である $MgCO_3$ を Ni 粉と混合して 1000℃の高温で焼成したカソードを用いた。これは $MgCO_3$ を添加することにより Mg の溶解で電極近傍の

表—1 コンポーネントの仕様

アノード	材料	N-Al ₂ O ₃
	平均孔径	3~6 μ m
	空隙率	50~60%
カソード	材料	NO-MgO
	平均孔径	6~10 μ m
	空隙率	65~75%
電解質板	基材	LiAlO ₂
	電解質	(Li,Na)CO ₃
	平均孔径	0.2~0.4 μ m
	空隙率	50~60%
セパレータ	材料	アノード側 N カソード側 SUS316S ウエトシール部 アルミナ処理

浴の塩基度が上昇すること、高温で焼成しても高い空隙率で骨格が堅固な電極を得ることを目的したものである。しかし、MgCO₃ 添加カソードは1万時間の発電試験後の分析で Mg はアノード側に移動し長時間の安定性には問題があることがわかり、1.2MPa と高圧で運転する高性能モジュール用として MgFe₂O₄ を Ni 粉表面にメカニカルアロイ法で被覆した粉を用いたカソードを開発した⁵⁾。図—4 に 1.2MPa におけるカソードの溶解度の測定結果を示す。被覆することによって MgFe₂O₄ 被覆カソードの溶解度は NiO の 1/4 に低減した。これは、Mg 添加の効果と焼成時に Ni に固溶した Fe が電池内で難溶性の LiFe₂O₄ として Ni を被覆するためである。

図—4 カソード浸漬試験結果

電解質支持材としては γ -LiAlO₂を用いるが電池内で炭酸塩に溶解、析出して粒成長する⁶⁾。この LiAlO₂の変質は電解質板の粗孔化を招き電解質の保持力を低下させ、電解質板の抵抗増大、ガスのクロスリークによる性能低下、電極の反応抵抗の増加、等により電池性能を低下させる。この対策として、焼成原料である Al₂O₃の形状、混合方法、焼成条件を選択することで粒径をそろえ平滑で安定な微粒の安定な α 及び γ -LiAlO₂の開発を行った。 γ -LiAlO₂の安定性の試験結果を図—5に示す。市販品 (HAS-10) に比べ開発した Type-2, 3 は浸漬試験後もそれぞれ初期の比表面積を維持している。

3 リサイクル化技術の研究

発電後の熔融炭酸塩燃料電池 (MCFC) 本体は表—1に示すように有価物質の集合体であり、これらの物質を分離回収、および、部材を再利用するシステムの確立は環境負荷、スタックのコストダウンに有用である。本研究では、発電後の電池本体についてセパレータ、電極、電解質板、等を洗浄分離回収するリサイクルシステムについて検討するとともに LCA 解析を行いこのシステムの有用性についての評価を行った⁷⁾。

3. 1 実験方法

発電後の 0.1m² 級小型スタックを用いて洗浄分離を目的とする熱水洗浄装置を開発した。本装置は 500mm 角相当のセパレータ 10 枚を積層したスタックについてサイドから加温した (max.90℃) 洗浄水を高圧噴射 (max.6MPa) して電解質板を溶解除去することでセパレータを分離することが可能である。洗浄後の残渣、洗浄液についてはそれぞれ pH 調整法による成分分離試験、機械的分離試験に供した。また、電極、電解質板のリサイクルシステムについて CO₂ 排出量を対象とした環境負荷計算を行った。

3. 2 結果及び考察

1) 洗浄試験

洗浄液に温水を用いた場合、電極間に存在する炭酸塩の溶解時間が長く実用的でないため、洗浄液として酢酸、塩酸について検討した。酢酸は洗浄処理時のセパレータへのダメージが少なくセパレータの再利用を考慮すると洗浄液としては望ましいが廃液処理工程が難しい。高濃度の塩酸は電解質板の溶解を促進させスタックの洗浄分離が容易であるが Ni, NiO も溶解するため、洗浄液としては pH5 の希塩酸を選定し洗浄時のセパレータ部材の損傷を防いだ。また、洗浄試験において効率よく洗浄を行うためには高圧の洗浄水で破砕された電解質板の除去をスムーズに行う必要がある。このためにはセパレータの形状、サイズに合わせた洗浄液の噴射条件 (噴射圧力、ノズル形状、等) 及び、被

洗浄物の取付け角度設定が重要であることが分った。

2) 分離回収試験

噴射洗浄試験後の洗浄液に塩酸を加えて浮遊物を溶解後 pH 調整にて溶液の成分分離した結果を図一6に示す。pH 調整により個々の成分を分離回収することが可能である。また、沈殿物を粉碎、及び篩い分けによる機械的分離回収試験も実施し電解質成分とカソード成分に分離することが可能であることを確認し、機械的分離後、Li、Ni を溶解回収も試みた。

3) LCA 解析

洗浄試験、分離回収試験結果をもとに求めた起電部材のリサイクル化システムのプロセスフローと LCA 解析を行った参照工程を図一7に示す。なお、セパレータは補修再利用するものとした。リサイクルプロセスから、 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ パンチ板/SUS パンチ板/セパレータが産出されるので、その量と参照工程で得られた原単位の積からヴァージン原料の場合を計算した。ヴァージン原料からリサイクルプロセスで産出される物質を等量生産するには 18,494kg-C が排出されるが、リサイクルプロセスの総排出量は 2501kg-C でありリサイクルプロセスの優位性が明らかとなった。

4 まとめ

- 1) MCFC は国の開発プロジェクトのもと 1999 年に 1000 kW の実証試験を行い、現在、2000 年度から商用機の 300 kW 級の発電システムを開発中である。
- 2) ミクロ構造の安定な電極、電解質板を開発した。
- 3) 発電後の電池の解体分離技術、有価物質のリサイクルシステムを確立した。
- 4) リサイクルシステムについて LCA 解析を行いシステムの有用性を明らかにした。

謝辞

被覆型カソード及びリサイクル化技術は日本ファインセラミックスセンター (JFCC) と共同研究の成果である。 LiAlO_2 は日本化学工業 (株) と共同開発した。また、LCA 解析は産総研環境調和技術研究部門 遠藤茂寿博士、大矢仁史博士の指導のもとに行った。ホソカワミクロン粉体技術研究所福井武久博士には本稿をまとめるにあたり有益なコメントを頂いた。記して感謝の意を表します。

本研究は、経済産業省の下、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (略称: NEDO) 殿の委託研究に基づき溶融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合 (略称: MCFC 研究組合) 殿からの分担研究として実施したも

のである。関係各位に感謝いたします

参考文献

- 1) 例えば、
小澤：平成 14 年電気学会全国大会予稿集 7-S9-5
遠井、在間、他：石川島播磨技報、42 (2002) 289
- 2) 幹：第 8 回燃料電池シンポジウム予稿集 p 2 (2001)
- 3) 伊崎、吉葉、他：第 4 3 回電池討論会予稿集 p 398 ~ 399 (2002)
- 4) 山根：金属 70(2000)367~373
- 5) 福井、大川、山根、他 第 9 回燃料電池シンポジウム講演予稿集、299~303 (2002)
- 6) 谷本、小島、他：第 9 回燃料電池シンポジウム講演予稿集、p 309 (2002)
- 7) 山根、他：第 4 3 回電池討論会予稿集 p 402~403 (2002)

図一5 LiAlO_2 浸漬試験結果

図一6 洗浄液のpH調整試験結果

図一7 LCA解析に用いたリサイクル化プロセスと参照工程