

氏名	むぎ くら よし ひろ 麥 倉 良 啓
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成10年7月8日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和61年3月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻前期課程 修了
学位論文題目	熔融炭酸塩型燃料電池の性能および寿命の定量化モデルに関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 松本 繁 東北大学教授 板谷 謹悟

論文内容要旨

1. 研究の背景

電力需要は年を追う毎に増加しており、クリーンなエネルギーとして天然ガスの需要は増大しているが、天然ガスの埋蔵量は石炭に比較して少なく、燃料の安定供給の面から考えると、今後、石炭の比率が増加していくと予想される。しかし、石炭は燃焼した場合の炭酸ガス排出量が多く、高効率化によって排出量の削減を進めていくことが重要である。現状の石炭火力発電所の発電効率は40%弱であるが、熔融炭酸塩型燃料電池（MFC）発電では50%以上の効率が期待できる。MFC開発では、米国において電力会社やガス会社らが中心となって2MW級デモンストレーションプラントの運転を行い、また、日本においてもニューサンシャイン計画の中で1000kW級パイロットプラントの建設が現在進んでおり、実用化一歩手前まで開発は進展してきている。MFC発電が現状の火力発電技術と競合するためには発電効率の向上とコストの低減が不可欠である。そのためには、MFCの出力電圧を向上させることが重要である。これを達成するためには、現状の電池の性能分析を行う必要があるが、従来ほとんど検討されていなかった。また、コスト低減のための方策として、電池をより長く使用できるようにする長寿命化の技術開発が重要となってくる。コストや減価償却などを考慮して4万時間程度の寿命目標が考えられているが、現状では1万時間程度で出力電圧がかなり低下してしまう。このように出力電圧が時間と共に低下する主な原因としてニッケル短絡があるが、この現象について、これまで定量的に検討されてきていない。

2. 研究の目的

本研究では、MFCの高性能化に資するため、MFCの基本単位である単セルを用いて性能を分析する方法を検討するとともに、これを基にした性能の定量化モデル（性能相関式）を開発する。また、MFCの長寿命化に資するため単セルを用いてニッケル短絡現象を検討し、そのモデル化を行う。さらに、大型スタックにこれらの結果を適用し、これらの有効性を明らかにする。

3. 研究の結果

3. 1 熔融炭酸塩中における電極反応と接触角の評価 (第2章)

熔融炭酸塩中における水素酸化反応および酸素還元反応を、電極を半浸漬状態にして形成されるメニスカス電極を用いて測定した。サイクリックボルタモグラムの測定から、酸素還元反応においては主にメニスカス領域において反応が起こり、水素酸化反応は熔融塩に浸漬された電極部分においても反応が進行する。この違いは、酸素の熔融塩への溶解度が水素に比較して小さく、電解質中での物質移動の過電圧が大きいためである。カソードの電極設計においては、メニスカスのような薄い膜で覆われた面積を多く作ることが重要である。

メニスカス高さを用いた接触角の測定から、接触角のガス組成への依存性は小さく、電位に依存し、いずれのガス組成においても-0.2V 付近で最大となることを明らかにした。MFCの発電に伴って電極電位が変化するため、電極と電解質との接触角も変化し、アノード中の電解質がカソードに移動する電解質の再分配が起こることが示唆された。しかし、電極への電解質の充填率を適切な値に選定すればこの影響を小さくでき、接触角の電位依存性を考慮した電極設計および電極への電解質充填率の選定が重要であることが示された。

3. 2 熔融炭酸塩型燃料電池単セルの性能相関式の開発 (第3章)

熔融炭酸塩型燃料電池単セルの性能に及ぼす温度・圧力・燃料利用率等の影響を実験的に明らかにした。単セルの圧力特性を検討した結果、4.87atm 以上の圧力では加圧による出力電圧の向上は小さくなる傾向となった。このような運転条件の性能への影響を検討するため、性能を各要因に分解し、定量的に取り扱う方法として性能決定要因分析手法を開発した。加圧性能について分析した結果、加圧による出力電圧の向上は開路電圧の上昇および反応抵抗の減少に起因することが明らかになった。4.87atm 以上加圧した場合に出力電圧の向上傾向が小さくなる理由は、電池内部でメタンが生成し、水素が消費され反応抵抗が増大するためであった。メタン生成抑制策を検討した結果、4.87atm 以上加圧した場合にも、燃料ガス中に適切な量の水蒸気あるいは窒素を添加することによりメタン生成が抑制され、高性能化が達成されることを明らかにした。

さらに、小型単セルを用いて得られた実測データから、実電池性能を精度良く表現可能な性能相関式を、性能決定要因分析手法を基に開発した。仕様の異なる電池の性能差を分析した結果、性能差は主に内部抵抗およびカソード反応抵抗の差に起因することを明らかにした。また、電池運転温度を、650℃から600℃へと低下させると、特にカソード反応抵抗が増加するため、MFC性能はかなり低下する。さらに、異なる仕様の電池の性能相関式の比較から、相関式中のパラメータは性能が向上するにつれ、ある一定値に近づくことが予想される。

3. 3 熔融炭酸塩型燃料電池単セル中のニッケル短絡現象のモデル化と寿命予測 (第4章)

加圧運転においては、NiO カソードの電解質への溶出・析出による電池内での短絡現象が、寿命を制約する最も大きな要因の1つである。そこで、短絡現象への電解質板厚みおよびカソード炭酸ガス分圧の影響を、単セルを用いて検討した。

カソード炭酸ガス分圧を高く設定する加速試験法により、1000~3000 時間の短時間で NiO 溶出による電池寿命を評価でき、ニッケル短絡発生の検知にはアノード出口炭酸ガス濃度の増加の監視が有

効な方法であることを明らかにした。また、短絡発生時間を実験式として求め、短絡発生時間はカソード炭酸ガス分圧にほぼ比例して短くなり、また、電解質板厚みのほぼ2乗に比例して長くなった。これは、ニッケル析出量と短絡電流密度との関係から説明できることがわかった。短絡発生後の短絡電流密度増加速度も実験式として求め、この増加速度はカソード炭酸ガス分圧のほぼ1乗に比例して増加し、電解質板厚みのほぼ3乗に比例して減少した。本研究結果と他の研究機関から報告されているニッケル短絡発生に関する実験式を比較した結果、ニッケル析出速度とニッケル短絡発生時点でのニッケル析出量が重要な要因であることがわかった。ニッケル析出速度は電池仕様によってかなり違いがあるが、ニッケル短絡発生時点でのニッケル析出量は電解質板厚みが同一であれば電池仕様によらず、ほぼ一定であった。また、実用的な運転条件において多くの実験式から予測されるニッケル短絡発生時間はほぼ一致した。

ニッケル析出量と短絡電流密度との関係を説明できるモデルを開発した。ニッケル短絡回路で、カソードに近い層は酸化され、ニッケルに比較して抵抗の大きいリチウム酸化ニッケルとして存在するため、ニッケル短絡回路の全抵抗と見なすことができる。さらに、酸素分圧はこの層の厚みに影響し、短絡電流密度増加速度は酸素分圧の-0.83乗に比例することが予想された。

ニッケル短絡および内部抵抗の増加を考慮した経時に伴う性能変化モデルを開発し、実験結果を精度良く再現できることを示した。このモデルを用いて寿命予測を行った結果、加圧による性能向上を維持しつつ、長寿命を達成するためには、今後、NiO カソード溶出の一層の低減が不可欠であることを明らかにした。

3.4 熔融炭酸塩型燃料電池大型スタックの性能および寿命予測 (第5章)

10kW級スタックと同仕様の単セルの性能相関式を導出し、スタック性能の予測を行い、実測値との比較を行った。単セル実験から導出した性能相関式で、スタックの最高セル電圧を高い精度で予測できることがわかった。性能相関式を用いてスタックのアノードガスリサイクル特性を分析した結果、アノードガスリサイクル率の上昇に伴い最高セル電圧が低下するのは、アノードガスリサイクルによりアノード入口ガス中の水素濃度が低下するため、開路電圧が低下することに起因する。また、実プラント条件に近い炭酸ガス濃度が12%以下の場合には性能相関式と実測値との差が大きく、これは低い炭酸ガス濃度領域では、カソード反応抵抗が予測より増加するためであり、今後、低炭酸ガス濃度領域での性能相関式の精度を改善する必要がある。

プラント効率計算に使用されているIGT式と当性能相関式の予測精度を比較した結果、IGT式ではスタック性能をうまく再現できないことがわかった。従って、高い精度を得るためにはプラント効率計算においても当性能相関式を使用する必要がある。

スタックにおけるニッケル短絡現象を考察するとともに、単セル実験から導出した実験式をスタックに適用し、有効性を検証した。100kW級および10kW級スタックにおいてもニッケル短絡現象が確認された。スタックで実測されたニッケル短絡の発生時間は、単セルから導出した実験式による予測値にほぼ一致し、式の導出に使用したセルと仕様の異なるスタックにおいても有効であることを明らかにした。仕様が異なるスタックにおいてもニッケル短絡の発生時間を予測できた理由は、スタックにおけるニッケル析出速度とニッケル短絡発生時点の析出量が3.3節で実験した単セルとほぼ同一であったためであった。しかし、スタックで実測されたニッケル短絡電流増加速度は予測値よりも小

さく、3.3節のモデルから予想された通り、これはカソード酸素分圧の影響であり、実験式に酸素分圧の影響(-0.8乗)を追加することにより、ニッケル短絡電流増加速度に関する実験式の精度を改善できた。

3.5 結論と今後の展望(第6章)

以上から、MFCの性能および寿命の定量化モデルを開発することができた。性能の定量化モデルである性能相関式は、従来の性能予測式であったIGT方式に比較して、実際の電池性能を高い精度で表すことが可能である。このため、多くのメーカー等がMFC発電プラントの効率計算やスタック内部状態解析に性能相関式を使用している。また、ニッケル短絡現象の検討から、ニッケル短絡による寿命を、炭酸ガス分圧を高く、電解質板厚みを薄く設定することによって、加速的に評価できることを初めて明らかとした。現在は、この加速試験法によってMFCの4万時間の寿命目標へ向けた研究がなされている。また、本研究ではニッケル短絡による出力電圧の経時変化を予測する手法を開発したが、これはMFCの出力電圧の経時変化を予測した最初の研究であり、これを基本形として、1万時間程度の試験から4万時間の寿命目標を達成できることを示す予測ツールの開発が、国の計画の中で進められている。

本研究では、MFCの基本的な性能および寿命について各要因まで踏み込んだ定量化モデルを開発したが、今後は、分析された要因の低減や安定化を進めるため、これら要因と電池材料や部材設計との関連性を明らかとし、より高性能で長寿命な電池を開発していく必要がある。

審査結果の要旨

熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC）発電は、埋蔵量が豊富な石炭を燃料とした場合、現状の石炭火力発電所の発電効率40%弱を大幅に上回る50%以上の発電効率が期待できるため、積極的な開発が進められている。MCFC開発は、1000kW級パイロットプラントの建設段階にあるが、現状の火力発電技術と競合するためには発電効率の向上と寿命の延伸が重要な課題である。本研究は、MCFC発電の効率向上と評価に不可欠な性能分析手法や、これを基にした出力電圧の定量化モデル（性能相関式）を開発し、さらには出力電圧が時間と共に低下する主な原因であるニッケル短絡現象のモデル化と寿命予測について検討・開発を行ったもので、全編6章より成る。

第1章は序論であり、将来のエネルギー供給面からMCFC発電技術の位置づけと展望を要約し、本研究の目的を述べている。

第2章では、MCFCの水素酸化反応および酸素還元反応について、電極を半浸漬状態にして形成されるメニスカス電極を用いて電極と電解質媒体との接触角を評価・検討し、高効率のガス電極設計の指針を与えている。

第3章では、MCFCの単セルを用いて出力電圧に及ぼす温度・圧力・ガス組成・燃料利用率等の影響を実験的に詳細に測定し、性能を各要因に分解して定量的に取り扱う方法を開発し、さらに、運転条件から出力電圧を直接予測できる性能相関式を開発している。これらは、出力電圧向上への改善点を明らかにできる有用な手法であり、現在最も精度良く性能予測の可能な式として広く用いられている。

第4章では、加圧下での運転により加速されるニッケル短絡現象を検討している。通常、出力電圧を向上させるために加圧下運転が行われるが、電極材料である酸化ニッケルの溶出を不可避免的に促進させてしまい、内部短絡を起こすなど大きな問題となっている。この課題に対し、加圧下での加速試験法を提案するとともに、ニッケル溶出から内部短絡へと至る現象をモデル化し、実験式を汎用化して寿命予測技術を開発した。第3章で得られた性能相関式とニッケル短絡の実験式を用いて、ニッケル短絡による出力電圧の経時変化を予測できるようになった。これらは、短絡防止手段開発への有用な指針を示すと共に、4万時間の運転寿命を見通す上での重要な根拠を与えている。

第5章では、プラント効率計算に従来使用されてきたIGT式と本論文第3章で提案した当性能相関式を用いて大型のスタック電池性能を予測・比較し、本性能相関式の精度がより高いことを明らかにしている。また、大型スタックのニッケル短絡現象に、第4章で得られた実験式を適用し、本式が大型スタックにおいても成立することを立証している。本論文中で開発された性能相関式やニッケル短絡による寿命予測式は、プラントの効率計算や寿命予測の精度をこれまでより大幅に向上させるものであり、その工学的意義は大きい。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、高効率発電を実現するMCFC発電システムの中核となるMCFC電池本体の性能および寿命を実測・評価し、性能分析手法やニッケル短絡の加速試験法を確立し、さらに性能および寿命の定量化モデルを開発したもので、MCFC発電システムの実用化と応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。