

円筒型固体電解質型燃料電池の開発

Development on Tublar Type Solid Oxide Fuel Cell

長崎造船所 橋本 彰^{*1} 久留長 生^{*2}
 永田 勝巳^{*2} 池田 浩二^{*2}
 技術本部 小阪 健一郎^{*3}

固体電解質型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC と略す) は 900℃ 以上の高温で作動し, ガスタービン, 蒸気タービンから成るボトミングサイクルと組合せることにより, 従来の火力発電方式に比べ, 相対値で 20 % 以上の高効率期待される。また, 燃料として天然ガスや石炭ガス化ガスが使用可能であり, 燃料多様性にも優れる。当社は SOFC のこのような特徴に着目し, 1984 年に開発に着手し, 円筒型及び一体積層型 SOFC の開発を進めている。ここでは, 円筒型 SOFC の開発状況について述べる。円筒型 SOFC は, 1990 年 3 月に 1 kW 級モジュールを試作し, 1993 年 6 月から 11 月にかけて, 熱サイクル 2 回を含む合計 3 000 h の発電試験を行った。これらの成果を基に, 1995 年には国産最大の 10 kW 級モジュールを製作し, 12 kW の発電に成功するとともに, 同年 6 月から 1996 年 1 月にかけて 5 066 h の連続運転を達成した。一方, SOFC の実用化において不可欠となる加圧化技術についても, 他に先駆けて開発を進めている。1996 年 3 月には世界で初めての加圧型 SOFC 1 kW 級モジュールによる発電試験を実施し, 常圧型モジュールに比べ発電効率が約 10 % 向上することを確認した。現在, 加圧型 10 kW 級モジュールの開発を計画中である。

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. (MHI) has been developing tubular type Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) since 1984. A 1 kW module of SOFC has been continuously operated for 3 000 hours with 2 scheduled thermal cycles at the Electric Power Development Co., Inc. (EPDC) Wakamatsu Power Station since 1993. We have obtained a 34% (HHV as H₂) module efficiency and deterioration rate of 2 % per 1 000 hours in this field test. In 1995 we developed a 10 kW module. The 10 kW module has been operated for 5 066 hours continuously. This module does not need heating support to maintain its operation temperature, and the module efficiency is 34% (HHV as H₂). On the other hand, we have started developing the technology of pressurized SOFC. In 1996, a pressurized 1 kW module has been tested at MHI Nagasaki Shipyard & Machinery Works. We are now planning the development of a pressurized 10 kW module.

1. ま え が き

21 世紀を目前に控えた今日, 人口の爆発的な増加, アジア諸国の目覚ましい経済成長等により, エネルギー問題は人類が抱える最も重要な課題の一つとなっている。中でも化石燃料を使用する火力発電は, 資源の枯渇, 更には CO₂ の発生による環境問題から, その高効率化に対するニーズはますます高まっている。

こうした社会的背景の中で, 従来の火力発電の効率を高める新技術として燃料電池の実用化が期待されている。燃料電池には固体高分子型, リン酸型, 熔融炭酸塩型等様々な型式のものがあるが, 中でも固体電解質型燃料電池 (SOFC) は,

- 作動温度が 900~1 000℃ と最も高く, ボトミングサイクルとの組合せにより高効率発電可能。
- 石炭ガス化ガスの利用も可能で燃料多様性に優れる。

ことから将来の事業用火力発電用として, 最も適していると考えられる。

このため, 当社では将来の高効率発電技術として SOFC を採上げ, 開発を進めている。

2. 作動原理及び特徴

SOFC の作動原理を図 1 に示す。SOFC はイットリア安定化ジルコニア (以下 YSZ と略す) のようなセラミックスで酸素イオンを通す電解質と, 多孔質で電子を通す空気極・燃料極で構成されている。従来の火力発電設備と比べると, 燃料電池は次のような特徴がある。

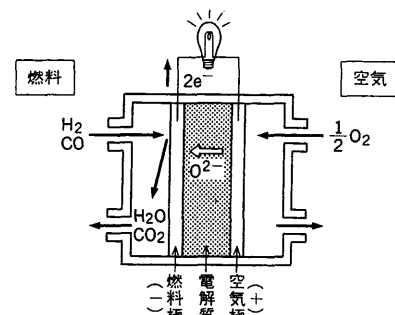


図 1 固体電解質型燃料電池の原理
 電解質は酸素イオンのみが流れ, 電子は外部回路を流れる。
 Principle of solid oxide fuel cell

- (1) 燃料の化学エネルギーを直接電気に変換できるため, 発電効率が低い。
- (2) 容量規模, 部分負荷に関係なく発電効率が低い。
- (3) 可動部がないため, 騒音, 振動の発生が少ない。また, NO_x の発生も極めて少ない。

SOFC は, さらに次のような特徴を有している。

- (1) 高温作動 (900~1 000℃) のため, ボトミングサイクルと組合せることにより, 60 % を超える高い発電効率を達成できる。
- (2) 電池本体の構成要素がすべて固体であるので, 他の燃料電池のように電解質が蒸発・流出することはない, 耐久性・メンテナンス性に優れる。

*1 火力プラント設計部新技術課長

*2 火力プラント設計部新技術課

*3 長崎研究所火力プラント研究推進室

(3) 作動温度が高いため耐硫黄性が高く、石炭ガス化ガスも燃料として使用できる。

(4) 作動温度が高いため、メタン等の内部改質が可能である。

3. 円筒型 SOFC の開発状況

当社では、1986 年から東京電力(株)との共同研究にて円筒型 SOFC 要素技術の開発に着手し、セル性能の向上を図ってきた。1989 年からは電源開発(株)を加えた 3 社によるモジュール化技術の開発を行い、1990 年には 1 kW 級モジュールを試作し、1.3 kW の発電を確認した。これに引き続き、電源開発(株)若松総合事業所にて 1 kW 級モジュールの運転研究を実施し、1992 年 10 月から 1 000 h の連続発電試験を行った。

1993 年には、電源開発(株)との 2 社共同研究にて、1 kW 級モジュールの 2 回の熱サイクルを含む 3 000 h 発電試験を行い、この成果を受けて国産最大の 10 kW 級モジュールの開発に着手した。10 kW 級モジュールは、1995 年 6 月に電源開発(株)若松総合事業所において発電試験を開始し、モジュール出力 12 kW、発電効率 34 % (HHV, H₂ ベース) を達成するとともに、同年 6 月から 1996 年 1 月にかけて 5 066 h 連続発電試験に成功した。

一方、将来の実用化において不可欠となる SOFC の加圧化技術についても開発を進めており、1996 年 3 月には世界で初めての加圧型 SOFC 1 kW 級モジュールの発電に成功した。

以下にこれらについて紹介する。

3.1 円筒型 SOFC の構造

円筒型 SOFC のセル構成及び仕様をそれぞれ図 2 及び表 1 に示す。多孔質のセラミックス基体管表面に発電素子を形成し、基体管の内側に燃料、外側に空気をそれぞれ流す。当社円筒型 SOFC の特徴として次のことが挙げられる。

- (1) 基体管上に発電素子を形成するため、電解質の薄膜化が可能である。
- (2) 基体管がガス通路を形成するので、ガス供給・シール部の構造がシンプルになる。
- (3) 溶射法による均質な成膜が容易である。

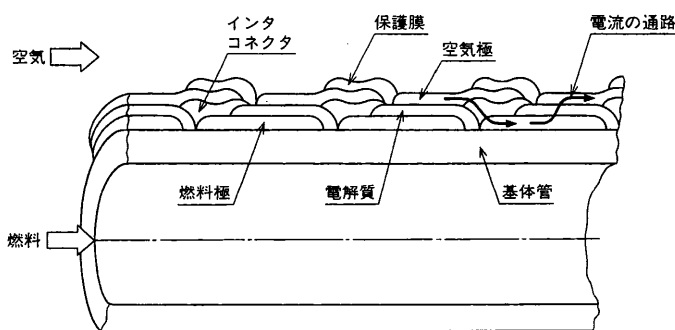


図2 円筒型 SOFC のセル構成 基体管上に燃料電池を構成し、インタコネクタにより直列に接続されている。
Tubular type SOFC configuration

表 1 円筒型 SOFC の仕様
Specifications of tubular type SOFC

項 目	構 成 材 料	膜 厚
燃 料 極	ニッケル (Ni)	80~110 μm
電 解 質	イットリア安定化ジルコニア (YSZ)	110~150 μm
空 気 極	ランタンコバルト酸化物 (LaCoO ₃)	150~200 μm
インタコネクタ	ニッケルアルミ/アルミナ (NiAl/Al ₂ O ₃)	200~250 μm
基 体 管	カルシア安定化ジルコニア (CSZ)	φ 21 mm

3.2 円筒型 SOFC の開発

3.2.1 発 電 性 能

セル製造には当社保有技術である溶射法を適用し、下記に示す改良を加えることにより、セル性能の向上を図っている。図 3 にセル性能の向上の経緯を示す。

- (1) セル構成の適正化
- (2) 低圧プラズマ溶射の採用による電解質のち密化
- (3) 電極及びインタコネクタの溶射条件の適正化
- (4) セル構成材料の適正化

現在ではセルチューブ(15 素子) 1 本当り最大出力 40 W、燃料利用率 90 %、発電効率 38 % (HHV, H₂ ベース) を達成している。

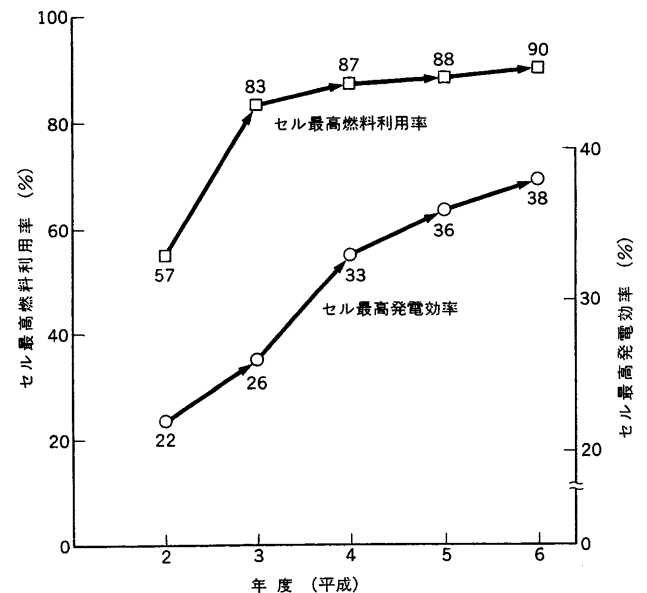


図3 セル性能向上の経緯 セル製造条件の改良により燃料利用率、発電効率共に向上している。
History of cell performance

3.2.2 耐 久 性

SOFC は構成材料がすべて固体であるため、りん酸型や熔融炭酸塩型に見られるような電解質の消失や電解液による腐食はないが、構成材料がセラミックスであるため一般に強度的には脆弱である。したがって、セルの耐久性を確保するためにはセルチューブ強度の経時的な安定性、起動・停止に伴う耐熱サイクル性及びモジュール化における信頼性について考慮する必要がある。

セルチューブの耐久性については、電源開発(株)との共同研究により熱サイクルを含む 5 000 h の耐久性試験を実施しており、現状のセルチューブにおいては、経時劣化率は 1 000 h 当り 1 % 以下、発停劣化率は 1 回当り 1 % 以下である。

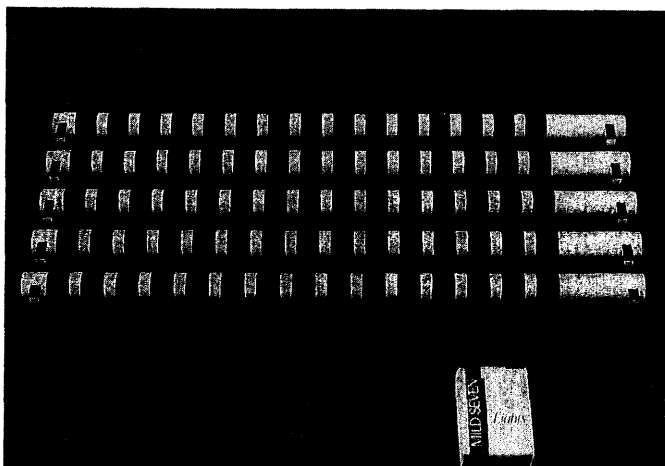
4. 10 kW 級モジュールの開発状況

4.1 10 kW 級モジュール仕様及び構造

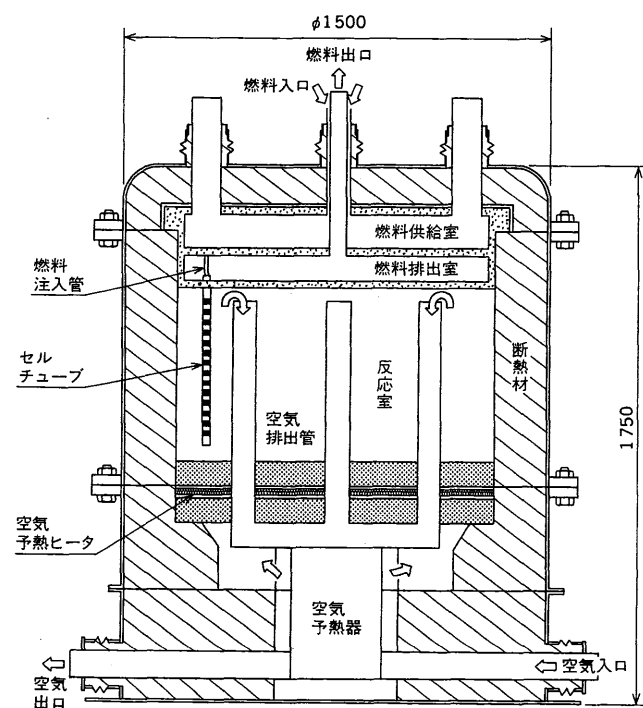
円筒型 SOFC のモジュール化技術開発のため、10 kW 級モジュールの製作及び発電試験を実施した。

セルチューブの外観を図 4 (a) に示す。また、10 kW 級モジュールの仕様を表 2 に、構造を図 4 (b) に示す。

モジュールは燃料の供給・排出室、反応室、空気予熱器から構成される。セルチューブは燃料排出室の下部管板からの吊り下げ構造とすることにより、熱伸びに対する拘束をなくし、信頼性を向上させると同時にメンテナンスを容易とした。



(a) セルチューブ外観



(b) 10kW モジュール構造

図4 セルチューブ外観及び10kW級モジュールの構造 セルチューブは、1本の基管上に15個のセルを直列に構成。モジュール構造は、熱伸び差による拘束をなくすためセルチューブを管板吊り下げ構造とし、空気予熱器を内蔵しヒートロスを最小に抑えている。
Appearance of module type cell tubes and construction of 10 kW module

燃料はモジュール上部の燃料管から燃料供給室へ導入され、次に各セルチューブ内に挿入した燃料注入管によりセルチューブの下端部へ導かれる。燃料はセル内を下方から上方へ向かって流れる過程で発電反応に供される。未利用の燃料は燃料排出室へ集められた後、モジュール外へ排出される。

一方、空気はモジュール下部に設けた空気予熱器で約700℃まで昇温され、さらにふく射熱により所定温度まで加熱されながら反応室内に供給される。反応室内を上昇する過程で発電反応に供され、未利用の空気は空気排出管を通り空気予熱器で熱回収された後にモジュール外へ排出される。

集電は雰囲気温度が900℃と高温であるため、金属集電体の酸化を防ぐため、燃料供給室と燃料排出室内の還元雰囲気を利用して行う。また、ガスのシールは燃料排出室の下部管板とセルチューブとの間でシール部品を用いて行っている。

表2 10 kW 級モジュールの仕様
Specifications of 10 kW module

項目	仕様
モジュール出力	10 kW (DC) 定格運転時
運転電圧	216 V
運転電流	52.5 A (200 mA/cm ² 相当)
セルチューブ型式	円筒横溝(しま)型
セルチューブ本数	504 本
運転温度	900℃
運転圧力	大気圧
燃料	メタノール改質水素

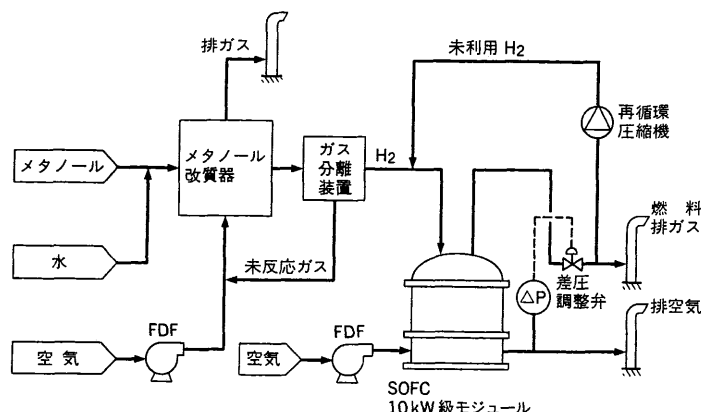


図5 10 kW 級モジュールシステムの構成図 燃料にはメタノール改質水素を使用し、未利用燃料のリサイクルによりシステムの燃料利用率を向上させることが可能である。
System flow diagram of 10 kW module

表3 10 kW 級モジュールの初期性能
Initial data of 10 kW module

項目	試験結果
モジュール出力	12 kW (DC)
運転電圧	229 V
運転電流	52.5 A (200 mA/cm ² 相当)
燃料利用率	60 %
最高発電効率	34 % (燃料利用率 80 %)

4.2 10 kW 級モジュール発電試験

1995年6月から電源開発(株)若松総合事業所にて10 kW 級モジュールの発電試験を行った。燃料はメタノールを改質して製造した水素を使用し、空気は空気ブロワにより供給した。また、運転は運転制御室から遠隔操作により行い、全自動運転可能とした。システム系統図を図5に、初期性能を表3に示す。

本モジュールでは、燃料排ガスが排空気と分離された状態で外部へ排出される。したがって、燃料排ガス中の未利用分の燃料をリサイクルすることにより、システムとしての燃料利用率を向上させることができる。燃料のリサイクルを行わない場合と比較すると、リサイクル時の燃料利用率は約30%程度向上し、最高発電効率34% (HHV, H₂ベース)を確認した。

同10 kW 級モジュールは一連の初期性能確認試験終了後、7月31日から8月1日にかけて、電気事業法により規定されている負荷遮断試験を含む通常の発電設備と同様の使用前検査を受検し、正式な発電設備としての認可を受けている。

連続発電試験における10 kW 級モジュールの出力変化を図6に示す。発電開始から1000 hまではセル性能の初期安定化に伴う性能変化により出力低下がやや大きい。その後は補機トラブルによる数回の負荷遮断があったものの、モジュール性能は安定して

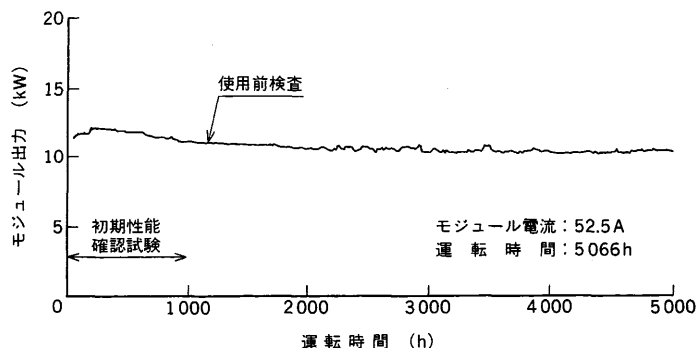


図6 10 kW 級モジュール発電試験における出力変化 モジュール出力は経時的に安定化し、最終的な経時劣化率は1%/1000 hである。
Operation results of 10 kW module

表4 加圧型1 kW 級モジュールの仕様
Specifications of pressurized 1 kW module

項目	仕様
モジュール出力	1 kW (DC) 定格運転時
運転電圧	34.5 V
運転電流	52.5 A (350 mA/cm ² 相当)
セルチューブ型式	円筒横溝(しま)型
セルチューブ本数	48 本
運転温度	900℃
運転圧力	5 atm
燃料	ボンベ水素

いる。経時劣化率も時間とともに低下し、最終的な経時劣化率は1%/1000 h 以下となった。

5. 加圧化技術の開発状況

当社では SOFC の加圧化技術開発を 1995 年から開始した。

SOFC を加圧条件で運転することは、次の二つの点で有利である。

- (1) 加圧化によるセル発電特性の向上
 - (2) ガスタービンとのコンバインド化によるシステム効率の向上
- 現在までに作動圧力 8.5 atm において、セルの作動電圧（発電効率）は約 10 % 向上することを確認した。また、最大出力もセルチューブ 1 本当たり 40 W から 45 W に増加した。

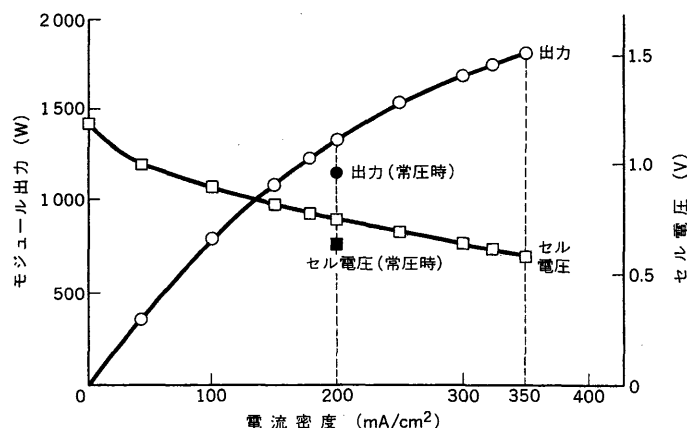
また、1996 年 3 月に加圧型 1 kW 級モジュールを試作し、加圧運転試験を行った。加圧型 1 kW 級モジュールの仕様を表 4 に示す。加圧型モジュールの構造は、基本的には 10 kW 級モジュールと同様である。SOFC の加圧化技術における開発要素の一つは、燃料及び空気の圧力制御システムである。燃料及び空気圧力制御はモジュール出口に設けた 2 個の圧力調節弁により行った。図 7 に加圧型 1 kW 級モジュールの外観及び性能を示す。加圧化によりモジュール特性は約 10 % 程度向上していることが分かる。運転圧力は使用ユーティリティの制約から 5 atm としているが、運転の結果、燃料と空気の差圧は良好に制御されており、起動・停止時、さらにはインタロック作動時の負荷遮断においても十分な制御性を有することを確認した。

6. む す び

以上、当社における円筒型 SOFC の開発状況について述べてき



(a) モジュールの外観



(b) モジュール性能

図7 加圧型1 kW 級モジュールの外観及び性能 加圧化によりモジュール性能は向上し、最大出力は1.8 kW であった。
Appearance and performance curve of pressurized 1 kW module

たが、これまでの SOFC の要素技術、モジュール化技術の開発において、火力発電の効率向上に十分に寄与できる技術であることが確認された。今後は下記を十分に念頭において開発を進めていく必要がある。

- (1) 発電設備として実用に耐える高信頼性・耐久性の実現
- (2) ガスタービンの容量に見合う大型化・集合化技術の開発
- (3) 発電設備としての経済性の確保

先進国、発展途上国を問わず CO₂ 排出量の抑制は人類共通の課題であり、火力発電の効率向上は日本に与えられた使命である。当社としては SOFC を一刻も早く実用化することで、このニーズにこたえていく所存である。SOFC 開発に対するユーザを初め関係各方面の御理解並びに御指導・御鞭撻を心からお願いする。

終りに、本開発の推進に当り御協力頂いた電源開発(株)、東京電力(株)ほかの関係各位に対し、心から謝意を表する次第である。