

リン酸型燃料電池本体の長寿命化

Commercialization of Long-Life Phosphoric Acid Fuel Cell Stack

桑原 武
T. Kuwabara

関 敏昭
T. Seki

青木 努
T. Aoki

当社は、1978年にリン酸型燃料電池本体の開発に本格的に着手した。以来、基本要素、設計および製造プロセスの技術向上に努めるとともに、分散電源用として加圧で作動する1基670kWの電池を、またオンサイト用として常圧で作動する1基200kWと1基500kWの電池を開発した。これらの電池は多数のユーザのサイトで着々と実績を蓄積し、累積運転時間が20,000時間を超えるプラントが多数生まれ、商用化への安定した40,000時間の経時特性を見通すことができ、商用化の段階に到達した。

当社では、今後いっそう電池本体の長寿命化、信頼性向上、コスト低減などの課題に取り組んで成果を上げていく。

Toshiba has developed a 670 kW cell stack assembly (CSA) for electric utilities as well as 200 kW and 500 kW CSAs for on-site use, representing the fruit of 17 years of efforts for the development of fuel cell technology encompassing cell components, cell design, and the cell manufacturing process. Fuel cell power plants using these CSAs are now successfully operating at many sites. Many of these plants have exceeded 20,000 hours of operation, which supports the projected operation goal of 40,000 hours for commercialization.

This paper reports on our recent activities to achieve long cell life, higher reliability, and reduced costs, and the results achieved.

1 まえがき

当社は、1978年にリン酸型燃料電池の開発に本格的に着手した。以来、これまで分散電源用として加圧条件下で運転する1基670kWの電池を、またオンサイト用として常圧条件下で運転する1基200kWおよび1基500kWの電池を開発した。電池本体は燃料電池プラントの心臓部であることから、開発に際しては信頼性の向上およびコスト低減に特別に注目し、各種課題の解決へ向けた努力を重ねた。

ここでは、電池本体の長寿命化（電圧特性の経時的安定化）、信頼性向上（製造・設計技術にかかわる内容）、およびコスト低減の各課題を中心に当社の取組み状況と成果について紹介する。

2 当社の電池本体技術開発の歩み

電気化学反応や材料などの基礎技術を中心に研究した後、1981年には35kWの1号電池を製作した。その後、ムーンライト計画に参画して研究開発を重ね、1986年には加圧作動型1,000kWプラント用電池本体（1基250kW出力）を完成させ、中部電力（株）多第二火力発電所に設置して運転研究を行った。この研究では、電池本体はもとより燃料電池発電プラントとしての貴重な検証データを蓄積した。

当社は、1985年に燃料電池の世界的トップメーカーである

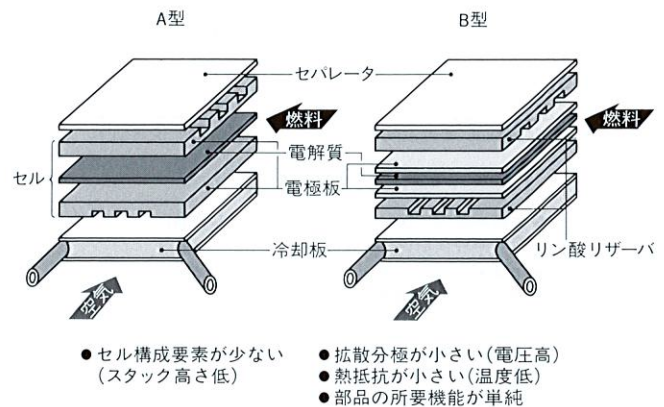


図1. セルの基本構成 燃料電池本体は、燃料極、電解質層、空気極から成るセルをセパレータおよび冷却板を介して多数積層して大電力化する。

Configuration of fuel cell

米国 UT 社との合弁で IFC 社を設立し、当社の電池技術との融合で設計・製造技術開発の加速化と高度化を果たした。

3 電池本体の基本構造

燃料電池発電システムには、電池本体の作動ガスをほぼ常圧で供給する方式（常圧型）と加圧して供給する方式（加圧型）がある。電池本体の構造および発電原理は常圧型、加

圧型とも大きな差はない。加圧型電池の積層部は压力容器に収納され、大気との圧力差が大きいことを考慮して、作動ガスとほぼ同圧力の不活性な封入ガスで压力容器を満たしている。一方、常圧型電池には压力容器は不要であり、積層部の周辺を直接保温している。

電池本体は、複数の単電池を積層して構成される。単電池は、発電にかかわる単位機能としての部品集合体であり、その一組を“セル”と呼ぶ。図1に示すように、セルの基本構成にはA型とB型の2種類がある。

A型は古くから多用してきたものであるが、東芝/IFC社グループが常圧型の200kW(PC25_{TM}シリーズ)を開発する過程でB型を採用した。A型の特長は、セルの構成要素が少なく、電池積層高さが低くできることが挙げられる。一方、B型は部品数が多くなるが、部品の所要機能が単純化されている。

4 電池本体開発の留意点

4.1 信頼性向上への取組み

燃料電池の信頼性を論ずるにあたり、ここでは材料変化および経時特性に関する改善については“経時特性の向上”また、製造および構造設計に関連する信頼性向上策については“信頼性向上”として記述する。

4.1.1 経時特性向上への取組み 電池の主たる構成材料は各種の炭素材料であるため、リン酸中に含まれる水との電気化学的反応によってこれらの炭素材料が徐々にではあるが腐食し、長期間にわたる使用中に電池性能や機械的強度が低下する。この電食現象と運転条件との関係について把握し、その成果を要求機能の異なる各構成部の炭素材料の選定に適用している。現在使用している電池の各種炭素材料は40,000時間以上の使用に耐えられることを確認している。一例として炭素材料の質量変化を図2に示す。

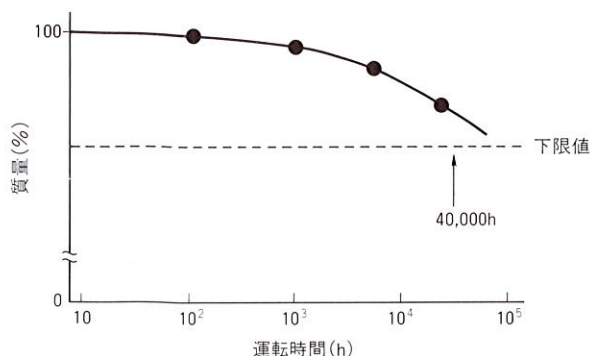


図2. 電極基板の腐食試験結果 加速条件下で炭素材料の腐食試験を行い40,000時間以上健全であることを評価する。

Typical results of carbon corrosion test

電池電圧は運転時間とともに徐々に低下していくが、そのメカニズムについて調査し、ミクロ的にみた主要因が触媒層中へのリン酸浸透に伴う反応ガス経路の閉塞(そく)によることを明らかにした。結果を図3に示す。

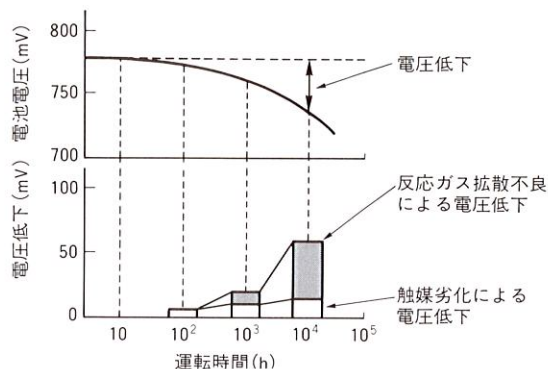


図3. 電圧の経時変化と要因分離による低下要因分析 長期運転時の電池電圧低下は反応ガス拡散不良による要因が支配的である。

Evaluation of voltage drop phenomenon

対策としては触媒層の製造プロセスを改善して、触媒層へのリン酸浸透の緩慢化を図り、その効果を確認するために小型セルで試験し、要求電圧を40,000時間以上維持できる見通しを得ている。この技術を大型セルに適用した実証試験も継続中である。

一方、電池内に保有されたリン酸は経時的に外部へ飛散消失し、所定の保有量以下になると電圧低下が著しくなり最終的には運転不能となる。そこで、リン酸消失速度に影響する運転時の反応ガス量、温度、圧力などのパラメータの依存性を明らかにし、多様な条件で運転される実プラントのリン酸消失速度を予測する手法を確立した。最新の設計にはこのリン酸消失予測手法を適用することにより、リン酸を補給することなく40,000時間以上の運転ができるように電池製造時のリン酸投入量の適性化が図られている。

リン酸消失の予測と実測例を図4に示す。実績値は予測線によく一致しており、予測手法が実用的であることがわかる。

運転の経過に伴う触媒(白金)粒子径の増大も電池経時特性に影響する要因の一つである。当社は、白金粒子径の対数と運転時間の対数との間にほぼ直線関係が成立することを明らかにし、長時間運転後の粒子径変化を予測する手法を確立した。

図5に白金粒子変化の測定結果と予測線の関係を示す。白金粒子径の問題は安定した経時特性を持続するうえで律速要因にはならないことを示唆している。

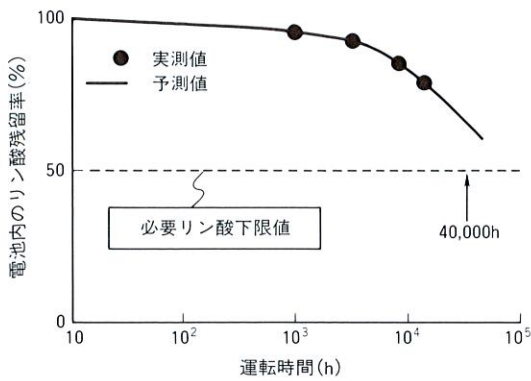


図4. 運転時間とリン酸残留量の関係 リン酸の補給なしに40,000時間以上の運転が可能になることがわかる。

Acid life

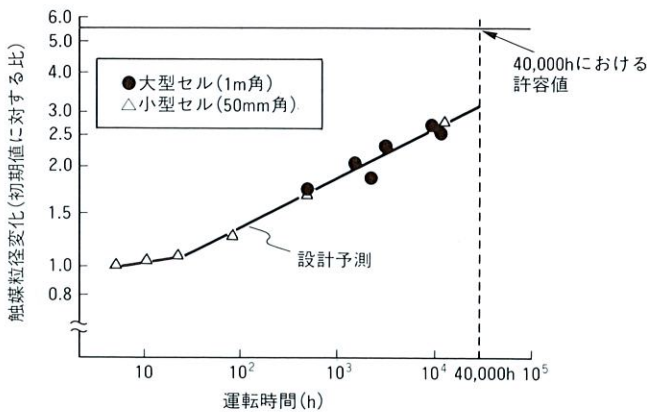


図5. 触媒粒子の経時的変化 触媒粒子の変化は予測どおりで、40,000時間の運転に耐える。

Catalyst sintering phenomenon

4.1.2 信頼性向上への取組み 信頼性向上には、シミュレーションによる解析技術が役立つ。運転状態にある実機サイズのセルでは、電流密度分布および温度分布が生ずるが、過大な温度分布の発生は電池の信頼性を低下させる。そのため多様な運転パラメータの下で電流密度、温度分布を解析するシミュレーション技術の確立に注力してきた。このシミュレーション技術を電池最高温度の低減および温度分布の平準化の検討に活用している。

新たに開発されたセルに対しては、各種のシミュレーションによって設計上の確認を行ったのち、要素モデル、小型セルによる検証試験を経て、実寸セルによる総合検証試験を実施している。これによって、多様な実運転条件下での材料および部材の耐久性、運転特性変動に対する許容度、プラント運転上の安定性などが評価できる。検証の最終ステップは分解調査である。これは、長時間運転した供試セルを意図的に分解し、触媒粒子径やリン酸残量などを調査

して予測データとの対比を行うとともに、各種部材の健全性を確認するものである。

図6に電池本体の信頼性向上にかかわる検証ステップを示す。

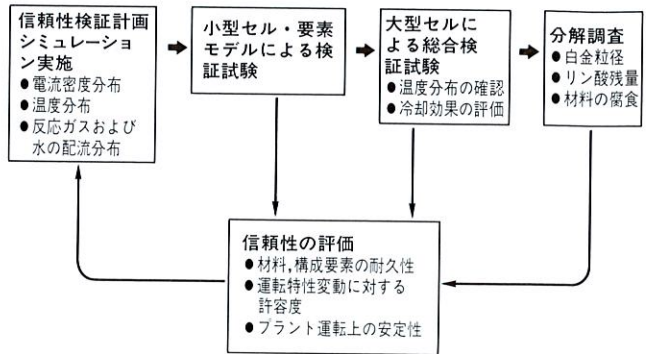


図6. 電池本体の信頼性向上に関連する検証ステップ 信頼性計画、小型セル・要素モデルによる検証試験、大型セルによる総合検証試験、分解調査、信頼性評価などが繰り返される。

Steps for evaluation of reliability

また、運転技術も信頼性に影響するので、その改良にも取り組んでいる。電池の運転時間の経過につれて電圧が徐々に低下する現象はやむを得ないことであるが、起動、停止、緊急停止などの非定常な状態で電圧がステップ状に低下する場合がある。特に、発電停止時の電圧のステップ状の低下は電池内部の反応ガスのパージ(排出)手順に大きく依存することがわかり、パージ条件の改善に努めた。その結果、最近では非定常な状態における電圧低下を大幅に低減できるようになっている。

4.2 コスト低減への取組み

燃料電池の技術的信頼性が商用化に必要なレベルに達した現在、普及加速のための次の課題はコスト低減である。当社ではこの課題に鋭意取り組んでいる。

代表的な取組みは、「セルの大面积化によるセル数削減」、「出力密度向上によるセル数削減」、「量産性に優れた製造技術の採用」などである。また、電池のリプレース周期を延ばせば燃料電池プラントのランニングコストが低減できることから電池本体の寿命を60,000時間に延長する研究にも取り組んでいる。

5 電池本体の製作・運転実績

当社および東芝とIFC社の合弁であるONSI社の共同開発によるオンサイト用200kWプラント(PC25_{TM}シリーズ)は、全世界に81台出荷した。そのうち46台はフィールドでの累積運転時間が10,000時間を超え、うち22台は

表1. 各種電池の仕様比較

Specifications of cell stack assemblies

対象プラント	東京電力株 加圧型 11 MW プラント用 (1990)	200 kW オンサイト プラント用 (TFC-200型) (1992)	200 kW オンサイト プラント用 (PC25 _{TM} C) (1995)	PAFC 組合 1,000 kW オンサイト プラント用 (1994)	東京電力株 4.5 MW プラント用 (1980)	ムーンライト 1,000 kW プラント用 (1987)
諸元						
電池単基出力(kW)	670	224	225	574	240	260
プラント内の電池の本数	18	1	1	2	20	4
運転圧力(MPa)	0.85	0.0	0.0	0.0	0.36	0.71
冷却方式	水 冷	水 冷	水 冷	水 冷	水 冷	水 冷
セル寸法(cm)	100×100	80×80	80×80	100×100	60×60	65×70

() : 設置年 PAFC 組合 : リン酸型燃料電池発電技術研究組合

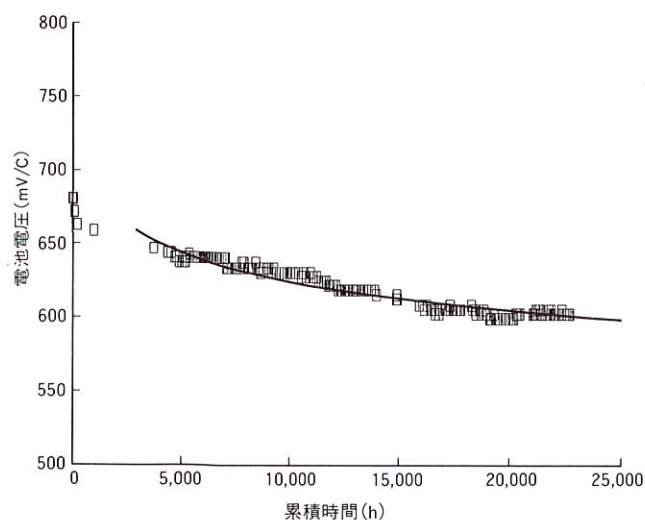


図7. オンサイト型の電圧特性の経時変化 経時的電圧低下は予想曲線に乗っているのがわかる。

Typical performance decay curve at on-site plant

20,000 時間以上になって運転時間の記録を日々更新中である。その代表的寿命特性を図7に、表1には各種電池の仕様を示す。

6 あとがき

以上のとおり、東芝・IFC社・ONSI社グループの技術によるリン酸型燃料電池は、フィールドでの運転で20,000時間を超えるものがあいついでいる。この実績に加え、要

素研究および各種電池の試験検証の裏付けに支えられて、燃料電池技術は商用化の段階を迎えたと言える。特に、昨年末から出荷を開始したオンサイト用のPC25_{TM}C (200 kW)の電池本体は最新の技術で設計し、製造コストの低減にも注力したものである。

折に触れて話題になる電流密度の増大や、いっそうの大型セルの開発については、コンパクト化およびコスト低減の一手段として取り組んでおり、単基1 MW級の電池の開発もショートスタックによる検証段階にある。

燃料電池プラントの心臓部である電池本体技術はつねに関心の的になっているが、基本開発にかかわる課題が着実に解決され、今後は改良開発の段階に入る。当社では、今後とも開発の努力を継続していく所存である。



桑原 武 Takeshi Kuwabara, D.Eng.

燃料電池事業推進部電池技術担当主幹、工博。
水処理技術、理化学応用技術の開発研究に従事。日本化学会、電気化学協会会員。
Fuel Cell Systems Div.



関 敏昭 Toshiaki Seki

燃料電池事業推進部電池技術担当参事。
水処理技術、理化学応用技術、燃料電池本体の開発研究に従事。日本化学会、電気化学協会、炭素材料学会会員。
Fuel Cell Systems Div.



青木 努 Tsutomu Aoki

重電技術研究所主査。
燃料電池の開発研究に従事。日本化学会会員。
Heavy Apparatus Engineering Lab.