

氏名	たきざわ こういち 瀧澤 孝一
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成15年3月14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63年3月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程前期課程修了
学位論文題目	熔融炭酸塩形燃料電池の劣化メカニズム解明と改良に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 横山千昭 東北大学教授 末永智一

論文内容要旨

熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC)が分散電源、あるいは集中型の電源として実用化されるためには、長寿命化、高性能化、低コスト化が不可欠である。内燃機関などの競合技術あるいは他の形式の燃料電池と比較して技術的にも経済的にもメリットがある電源になりうるのかどうか、MCFCの技術開発の方向性を見極める必要がある。

本論文では、MCFCが電源としての信頼性を確保するための電池本体の耐久性に注目し、電池構成材料と熔融炭酸塩の反応による劣化現象のメカニズムおよび代替材料に関する検討を実施した。

第1章 序論

エネルギー需給の現状や地球環境への意識の高まりを踏まえて、エネルギーが直面する問題を示した。電力を取り巻く国内外の情勢や将来のエネルギー供給を考慮すれば、今後環境負荷が少なく、多様な燃料に対応できる燃料電池の実用化が不可欠である。分散電源への指向や自動車用燃料電池を牽引力とした燃料電池開発の盛り上がりの中で、燃料電池が今後向かう方向を検討し、さらにその中でのMCFCの位置付けを示した。MCFCを実用化するための方策として耐久性の確保が最大の技術課題であると認識した上で、本研究の目的を明確にした。

第2章 電解質保持材料の相転移機構

MCFCの電解質保持板を構成する材料としては、各種の検討の結果 γ -アルミン酸リチウム(γ -LiAlO₂)が採用されている。電解質保持材料は腐食作用の強い熔融炭酸塩中で安定に存在し、かつ電解質を保持する多孔質体構造を維持する必要がある。熔融炭酸塩中における電解質保持板の劣化現象としては、粒子成長と相転移が知られている。

相転移メカニズムの基本はアルミン酸リチウムの熔融炭酸塩中での溶解-析出であるとして、最終的な結晶構造は熔融炭酸塩中への溶解のしやすさと析出が起こる結晶核の生成しやすさの相互作用で決まると考えた。

本章では、結晶構造による溶解度の違いと構成粒子の粒径を重要なパラメーターと位置づけ、熔融炭酸塩中での α -および γ -アルミン酸リチウムの相転移現象を検討し、そのメカニズムを提案した。

熔融炭酸塩中でのアルミン酸リチウムの相転移を考える場合、初期粉体の粒子径、結晶構造の割合、温度、二酸化炭素分圧といった処理条件を考慮する必要がある。相転移メカニズムに影響を与える因子として、熔融炭酸塩中では小粒径粒子が溶出して大粒径粒子表面に析出すること、粒径の影響がない場合は α 相の方が γ 相より熔融炭酸塩中に溶出しにくいこと、熔融炭酸塩中では γ 相の粒子成長速度は α 相に比較して早いことが重要であることがわかった。これらの点を考慮してアルミン酸リチウムの相転移を整理できた。その結果、単独の結晶構造の場合は相転移が起こりにくいことがわかった。粒子成長が起こりにくい点を考慮すると、 α -アルミン酸リチウムが最も耐久性に優れた保持材料であることがわかった。

なお、MFCの電解質保持板中には機械的な強度を保つために、一般的に α -アルミナの繊維や粗粒子が分散されている。アルミナは炭酸リチウムと反応して α -アルミン酸リチウムを生成することがわかっている。これが α -アルミン酸リチウムの成長核として働くことや、アルミナ表面に生成するアルミン酸リチウム自身の γ 相への相転移なども考えられる。補強材料の改良方法に関しては3章で詳細に検討した。

第3章 電解質保持板補強用繊維の劣化現象と抑制

本章では、電解質保持板の改良型補強材料として α -アルミン酸リチウム繊維を合成する方法を検討した。さらにこの繊維の熔融炭酸塩中での耐食性、結晶構造の安定性を評価し、 α -アルミン酸リチウム電解質保持板の可能性を検討した。

熔融炭酸塩とアルミナの反応は、MFCの作動温度 650 °C近傍においても不可避である。粒子成長と相転移において粒子径や粒子状態の制御が重要であることを述べたが、補強材料とアルミナの反応を実際の電池で制御するのは容易ではない。本章では、 α -アルミン酸リチウムによる電解質保持板の実現のために、 α -アルミン酸リチウム繊維の合成手法を検討し、熔融炭酸塩中での安定性を評価した。

アルミナの腐食生成物であるアルミン酸リチウムが保持材料と同じ材料であり、粒子成長や相転移といった劣化現象を引き起こす可能性があることから、理想的には α -アルミン酸リチウムの使用が望まれる。そこで、繊維状の γ -アルミナを用いて、600~650 °C、二酸化炭素雰囲気中で炭酸リチウムと固相反応することにより、繊維形状を保った純度の高い α -アルミン酸リチウム繊維を実験室的に合成することに成功した。この繊維を α -アルミン酸リチウム粉末と混合したものは、熔融炭酸塩中においても繊維形状を維持し、さらに γ 相への相転移が起こらなかった。これにより、 α -アルミン酸リチウム繊維と α -アルミン酸リチウム粉末を用いた α -アルミン酸リチウム電解質保持板の可能性が示された。この電解質保持板を用いることにより熔融炭酸塩中における耐久性向上が期待できる。

第4章 熔融炭酸塩中における CoO-NiO 固溶体の挙動

Ni 短絡現象を抑制するためには、Li-NiO の溶出を抑えること、Ni 析出場所の制御あるいは析出反応の抑制などが考えられる。Li-NiO の溶出量低減対策の一つとして、熔融炭酸塩中で溶出しにくい Li-NiO 以外の新規な材料の探索が行われている。

本章では、NiO 中に分子レベルで CoO が分散している状態としてこれらの酸化物固溶体に注目した。熔融炭酸塩中でリチウム化が進行することにより、NiO は電気伝導が良好な Li-NiO になり、CoO は表面において熔融炭酸塩中で安定な LiCoO₂ 層を形成することを狙ったものである。

熔融炭酸塩中でこの固溶体粒子の表面に LiCoO₂ が析出することがわかった。LiCoO₂ 被覆によるニッケル溶出抑制効果を確認した。しかし被覆状況は良好ではなく、二酸化炭素分圧が低い条件下では短時間での LiCoO₂ の粒子成長、さらには母体固溶体からの分離、剥離を起こすこともわかった。また被膜の成長による電気伝導度の低下も示唆された。被覆層と母体粒子層の結晶構造、粒子形状が違ふことにより剥離が起こるといふ現象は、この種の被覆電極の本質的な事象であると考えられ、表面被覆に対する難しさを示唆している。

熔融炭酸塩中における LiCoO_2 の粒子成長は主として溶解-析出機構で進行するが、二酸化炭素分圧が低く、温度が高い条件下では粒子の合体・集合化が起こる。そのため、比較的大きな粒子が発生することが明らかになった。 LiCoO_2 をカソード代替材料として考えた場合、電池運転温度が高くないようにすること、カソードガス中の二酸化炭素分圧が一時的にせよ低くなることのないようにすること、凝集の進んでいない粉末を使用することに注意が必要である。

第5章 カソード代替材料としての Li-Co-Ni 系複合酸化物

本章では、4章で検討した被覆構造による安定化ではなく、複合酸化物自体を電極材料として用いてその特性を評価することを目的としている。 Li-Co-Ni 系複合酸化物は、熔融炭酸塩中で LiCoO_2 に準じた安定性と Li-NiO に準じた高い電気伝導性を合わせ持った特性が期待される。

Li-Co-Ni 系複合酸化物の物性および熔融炭酸塩中での挙動の検討を行った。複合酸化物は炭酸ガス分圧が高い条件では分解反応が進行し、 NiO の生成が優先的に進行する。溶解量の挙動も分解反応の影響により、 NiO および LiCoO_2 単体での溶解度に近づいていくことがわかった。さらに、電気伝導度は良好であるが、炭酸ガス分圧が高くなると分解反応の進行に伴ってその値が低下した。

これらの結果を受けて発電試験を実施したところ、小型セルでは難しい電解質無補給による 10,033 時間の運転を達成した。長期発電試験の結果、複合酸化物は分解反応により LiCoO_2 、 Li-NiO に近い組成で分離していることが明らかとなった。これは、電池の運転条件においても複合酸化物の分解反応が進行することを示しており、長時間での耐久性が課題であることがわかった。複合酸化物をカソードとして適用するために、使用可能な条件の把握、分解抑制方法の検討などが必要である。

今回の検討により、カソード代替材料として Li-Co-Ni 系複合酸化物を用いるときの課題および重要な知見を得ることができた。

第6章 総括

以上のように、MFC の構成材料として電解質保持材料と補強材料、さらにカソード電極材料に関する劣化メカニズムと代替材料の検討を行った。本研究のいくつかの反応はメカニズムの解明を目的としていることから、現象が捉えやすい $700\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ という高い温度で検討を実施している。MFC の運転温度である $600\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ においても、反応速度が遅いものの本質的な劣化メカニズムは変わらないと考えられ、これらの現象に関する改良策の方向性は異なるものではない。また本研究では、炭酸塩として炭酸リチウムと炭酸カリウムの共晶塩を用いている。現在では、炭酸リチウムと炭酸ナトリウムの共晶塩を用いるケースが多くなってきており、今後は温度や炭酸塩組成をはじめとする各種パラメータと反応速度に関する定量的な評価も必要である。

熔融炭酸塩を電解質として用いることで成立するシステムである MFC においては、腐食性の強い炭酸塩を化学的に制御して使用する必要がある。既に技術的には実用化されているりん酸形燃料電池でも見られるように、液体電解質の取扱いは技術的にも工業的にも難しい。また熔融炭酸塩は二酸化炭素分圧が各種の腐食反応に影響を与えているため、その管理には十分な注意が必要である。また、劣化現象の中にはその抑制対策が反対に作用するケースが見られるため、電池全体のパフォーマンスを考えた材料研究、要素研究が重要である。MFC の実用化のためには、構成材料の劣化現象のメカニズムを明らかにして電池材料および電池スタックの設計に反映させることにより、高効率で耐久性を有した電池開発が必要である。

本研究の成果は MFC の耐久性向上を目指した技術開発の方向性を明確にしたと結論づけられる。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	瀧澤 孝一
論文題目	熔融炭酸塩形燃料電池の劣化メカニズム解明と改良に関する研究
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 内田 勇 教授 横山 千昭 教授 末永 智一

論文審査結果の要旨

熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) が実用化されるためには、長寿命化、高性能化、低コスト化が不可欠である。内燃機関などの競合技術あるいは他の形式の燃料電池と比較して技術的にも経済的にもメリットがある電源になりうるのかどうか、MCFC の技術開発の方向性を見極める必要がある。

本論文では、MCFC が電源としての信頼性を確保するための電池本体の耐久性に注目し、電池構成材料と熔融炭酸塩の反応メカニズムおよび代替材料に関する検討を実施した。今後長期の運転においてその現象が現れる電解質保持板に関する劣化現象と MCFC 固有の現象であるニッケル短絡に関して検討を行った。

第 1 章では、燃料電池の特徴と魅力について述べ、その中での MCFC の位置付けを示した。MCFC を実用化するための方策として耐久性の確保が最大の技術課題であるとの認識に立ち、本研究における目的を明確にした。

第 2 章では、電解質保持材料の相転移現象を粒子径と溶解-析出反応によって整理できることを示し、そのメカニズムを解明した。これまで報告されている相転移に関する検討結果を体系的に説明できる形でまとめることができた意義は大きい。この結果、単独の結晶相を持つ保持材料の採用により相転移を抑制できることがわかった。粒子成長を起こしにくい α 相の使用により長期耐久性が期待できることを示した。

第 3 章では、電解質保持板補強用アルミン酸リチウム繊維の合成手法を検討した。 α 相単独結晶相からなる電解質保持板の実現に向けて、 α -アルミン酸リチウム繊維の合成方法を確立し、熔融炭酸塩中での安定性を確認した。第 2 章、第 3 章の結果より、 α -アルミン酸リチウムからなる電解質保持板の採用により長期耐久性が確立できることを示したことの意義は大きい。

4 章、5 章では、ニッケル短絡を抑制するための代替材料に関する検討を実施した。

第 4 章では、CoO-NiO 固溶体を用いて熔融炭酸塩中での反応により LiCoO₂ 被覆 NiO の生成によるニッケル溶出の抑制を目的とした。ニッケル溶出量低減効果は見られたものの、LiCoO₂ の粒子成長による被覆層の不安定さを指摘した。

第 5 章では、Li-Co-Ni 系複合酸化物を電極として用いて小型セルによる 10,000 時間を超える発電試験に成功した。長時間の運転後、複合酸化物は NiO と LiCoO₂ に分離していることが明らかとなった。これらの代替材料の課題が明らかになったが、実電池への適用に関しては電解質組成やガス条件など適用可能な条件の検討が必要であることを提言した。

以上本論文は、MCFC 構成材料における劣化反応のメカニズムの解明および改良策の検討により、耐久性向上に関する技術開発を明確にし、電気化学と燃料電池発電工学に発展を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。

学力確認結果の要旨

平成 14 年 12 月 17 日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための諮問を行った結果、本人は応用化学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを認識した。

なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であると認めた。

熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) が実用化されるためには、長寿命化、高性能化、低コスト化が不可欠である。内燃機関などの競合技術あるいは他の形式の燃料電池と比較して技術的にも経済的にもメリットがある電源になりうるのかどうか、MCFC の技術開発の方向性を見極める必要がある。

本論文では、MCFC が電源としての信頼性を確保するための電池本体の耐久性に注目し、電池構成材料と熔融炭酸塩の反応メカニズムおよび代替材料に関する検討を実施した。今後長期の運転においてその現象が現れる電解質保持板に関する劣化現象と MCFC 固有の現象であるニッケル短絡に関して検討を行った。

第 1 章では、燃料電池の特徴と魅力について述べ、その中での MCFC の位置付けを示した。MCFC を実用化するための方策として耐久性の確保が最大の技術課題であるとの認識に立ち、本研究における目的を明確にした。

第 2 章では、電解質保持材料の相転移現象を粒子径と溶解-析出反応によって整理できることを示し、そのメカニズムを解明した。これまで報告されている相転移に関する検討結果を体系的に説明できる形でまとめることができた意義は大きい。この結果、単独の結晶相を持つ保持材料の採用により相転移を抑制できることがわかった。粒子成長を起こしにくい α 相の使用により長期耐久性が期待できることを示した。

第 3 章では、電解質保持板補強用アルミン酸リチウム繊維の合成手法を検討した。 α 相単独結晶相からなる電解質保持板の実現に向けて、 α -アルミン酸リチウム繊維の合成方法を確立し、熔融炭酸塩中での安定性を確認した。第 2 章、第 3 章の結果より、 α -アルミン酸リチウムからなる電解質保持板の採用により長期耐久性が確立できることを示したことの意義は大きい。

4 章、5 章では、ニッケル短絡を抑制するための代替材料に関する検討を実施した。

第 4 章では、CoO-NiO 固溶体を用いて熔融炭酸塩中での反応により LiCoO₂ 被覆 NiO の生成によるニッケル溶出の抑制を目的とした。ニッケル溶出量低減効果は見られたものの、LiCoO₂ の粒子成長による被覆層の不安定さを指摘した。

第 5 章では、Li-Co-Ni 系複合酸化物を電極として用いて小型セルによる 10,000 時間を超える発電試験に成功した。長時間の運転後、複合酸化物は NiO と LiCoO₂ に分離していることが明らかとなった。これらの代替材料の課題が明らかになったが、実電池への適用に関しては電解質組成やガス条件など適用可能な条件の検討が必要であることを提言した。

以上本論文は、MCFC 構成材料における劣化反応のメカニズムの解明および改良策の検討により、耐久性向上に関する技術開発を明確にし、電気化学と燃料電池発電工学に発展を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。