

熔融炭酸塩形燃料電池用電極材料の高性能化に関する基礎的検討

著者	工藤 貴司
号	2042
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/10097/10849

氏名	工藤 貴司 (くどう たかし)
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 14 年 12 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最終学歴	平成元年 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	溶融炭酸塩形燃料電池用電極材料の高性能化に関する基礎的検討
論文審査委員	主査 東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 末永 智一

論文内容要旨

第 1 章 序論

国内におけるエネルギー消費は、省エネ技術の発達にもかかわらず年々増え続けている。特に電力消費量は 30 年前に比べて 3 倍に増加した。また発展途上国の生活様式が将来、先進国並みになれば、世界のエネルギー消費量は加速度的に増加すると予想される。環境問題に目を向けると、気候変動枠組み第 3 回締結国際会議 (COP3, 京都, 1997) 議定書に、日本は 2002 年 6 月 4 日付けで批准し、「国内の二酸化炭素発生量を 1990 年比で 6%削減する」義務を負うこととなった。国内の CO₂ 排出量の 3 割は火力発電所由来であり、これを削減する必要がある。発電事業者は火力発電の効率を着実に改善してきたが、さらなるブレークスルーを可能とする技術が、「燃料電池」発電である。中でも溶融炭酸塩形燃料電池(MCFC)発電システムは、次世代型高効率火力発電システムとして期待されており、国内外で開発が進められている。

MCFC 発電システムの商用化には従来型火力発電システム並み (20 万円/kW) の建設コストと 4 万時間の寿命が要求されるが、現状これを満たすに至っていない。第 1 章では、国内のエネルギー情勢を考察し、高効率発電技術として MCFC の開発の重要性を示すと共に、MCFC の開発課題として、(1)出力密度向上のための高性能電極開発の必要性、(2)電池の長寿命化のための低溶解度カソード材料開発の必要性を説き、本研究の目的と方向性を示した。

第 2 章 モデル電極を用いた MCFC 用ガス拡散型多孔質電極に関する考察

MCFC の出力密度を向上し MCFC の建設コスト低減に資するため、MCFC のガス拡散型多孔質アノード電極の高性能化とモデル化を行った。従来、MCFC 用ガス拡散型多孔質電極には、ニッケル粉末を還元雰囲気中で焼結したものが使用されてきたが、本研究では、Double skeleton catalyst (DSK) electrode をガス電極に適用した。

DSK 電極とは、高い電子導電性を有し、孔径が大きく、機械的強度の高い骨格上に電極触媒を担持したものであり、骨格材の孔がガス供給層、担持された触媒が電極触媒として機能する。本研究では、発泡ニッケル骨格上にラネーニッケル触媒を分散メッキした多孔質電極を作製し、MCFC 用アノード

としての性能を Li/K 溶融炭酸塩を含浸した電解質ペースト上で評価した。多孔質電極の孔径分布曲線と電極内の電解質占有量との関係から、ラネーニッケル骨格の孔がガス拡散層、ラネーニッケル触媒からなるアグロメレートが反応層として機能することを示した。また、ラネーニッケルに内部改質触媒などの紛体を共析することにより、それらの機能を電極に付与できることを示した。

更に、多孔質電極の特性を定量的に取り扱うため、粒径のそろった金の小球を焼結した多孔質モデル電極を用いた MCFC 多孔質アノードのモデル化を試みた。本モデル電極を使用することにより、従来測定することが困難であった多孔質電極の孔の数・深さ・直径等、解析に必要な変数を精度良く見積もることが可能となる。多孔質電極モデルとして、電極内への電解質のしみ上がりを薄膜モデルで、電解質マトリクス/電極接触面を有限拡散インピーダンスで表現した等価回路により、ガス拡散型多孔質電極のインピーダンスを精度よくシミュレーションすることが出来た。

第3章 ニッケルの *in situ* 酸化反応過程

MCFC の寿命を制限する主要な要因は「ニッケル短絡現象」である。これは、MCFC のカソード材料である NiO が Ni^{2+} として電解質中に酸性溶解し、アノードで還元析出することにより発生する。ニッケル短絡の対策には、溶融炭酸塩中における NiO の基本的な物性を理解する必要がある。特に、Ni 焼結体を電池内 (*in situ*) で酸化して NiO を生成する反応は、MCFC の製造プロセス上重要な反応であることに加え、*in situ* 酸化の際に NiO にドーブされる Li^+ の量が、カソードの導電性や溶融炭酸塩に対する溶解度に影響を与えることが知られており、*in situ* 酸化挙動の理解は重要である。

第3章では、Li/K 並びに Li/Na 溶融炭酸塩中における Li 化 NiO の *in situ* 生成について詳細に検討した。*in situ* 酸化の際、Ni の開路電位とインピーダンスの変化を同時に測定した。また、*in situ* 酸化途上のサンプルを一定時間毎にサンプリングし、SEM, AFM による表面観察, XRD による中間生成物の同定と NiO の格子定数の測定を行った。

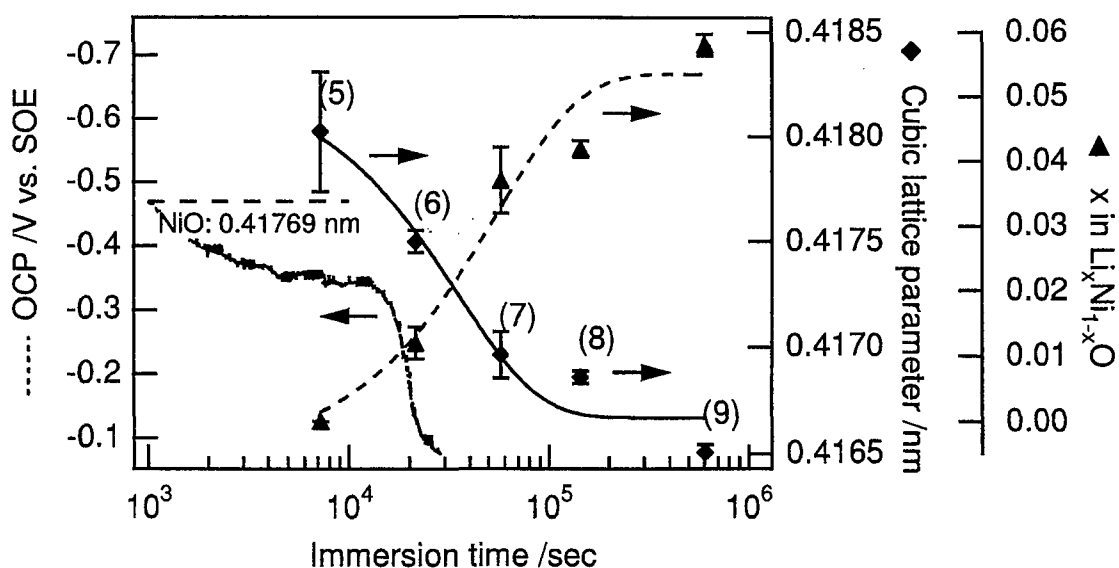


Fig. 1 Change in cubic lattice parameter and Li content of NiO with time.

図1は、Niの *in situ* 酸化の際の、標準酸素電極(SOE)に対する開路電位、格子定数、並びに格子定数から求めたリチウム量の経時変化である。*in situ* 酸化に伴う、NiO へのリチウムドーパ量の経時変化をX線回折の手法により計測したのは、本研究が初めてである。さらに、SEM等で観察したNiO表面の形態変化をXRDと併せて考察することにより、酸化物表面のラフネスの増加が、反応中間体と考えられるNiCO₃の分解に伴うNiOの結晶性の向上によるものであることを明らかにした。

第4章 MCFC用新規カソード材料の探索

第3章に引き続きニッケル短絡対策のため、Ni-Al合金酸化物、並びにNi-Fe-Co合金酸化物の、MCFCカソード代替材料としての分極特性、安定性、溶解度(Ni-Fe-Coのみ)を評価した。

アルミニウムは、MCFCではウェットシール部の耐食材料やアノードの焼結防止剤として使用されてきたが、酸化物の伝導率が低いためにカソード材料に使用されることなかった。本研究では、NiとAlの合金酸化物について、適切な含有量のNiが導電性を維持しながらAl酸化物の耐食性を継承することを期待して、Ni-Al合金酸化物をMCFC用カソード材料として初めて評価した。また、 γ -LiAlO₂がLiNiO₂と同一の結晶構造をとり、固溶体を形成することから、*in situ* 酸化反応にAlが何らかの形で関与することが予想され、物性面からも興味深い。

Ni-Al合金については、Ni 95 at.% + Al 5 at.% (Ni+5Al)と、Ni 85 at.% + Al 15 at.% (Ni+15Al)の2種類について、Li/K、並びにLi/Na溶融炭酸塩中における*in situ* 酸化挙動、酸化生成物のSEM、AFMによる表面観察、XRDによる同定、カソード特性と安定性の電気化学的評価を実施した。またNi-Al合金は、目的とする組成と同一のターゲットを使用した高周波スパッタリング法により、Auフラッグ基板に薄膜電極として作製した。Ni-Al合金の*in situ* 酸化挙動は、いずれの組成もpure Niと同様に3段階の開路電位変化を見せた。

Li/K電解質中における最終的な生成物は、Ni+5AlではNiOにAlが固溶した酸化物だった。Ni+15Alの場合、Alは固溶限界を超え、空間群 $R\bar{3}m$ に属する不純物相としてXRDにより検出された。二重層容量の変化から経時的安定性を比較したところ、Ni+5Al、NiO、Ni+15Alの順に安定だった。Ni+15Alは不純物相を含むため、安定性が低下したと考えられる。一方、Li/Na炭酸塩中での*in situ* 酸化では、Ni+5Al、Ni+15Al共に単一相の固溶体を得られた。経時的安定性をLSVのピーク電流密度から求めたフラクタル次元の経時変化から評価したところ、Ni+15Al、Ni+5Al、NiOの順に安定であることが解った。Li/K中では最も不安定だったNi+15Alは、Li/Na中では最も安定であったが、これはNi+15Al酸化物がLi/Naでは単一相だったためと考えられる。固相反応法で合成したバルクのNi-Al合金酸化物の電子伝導性は、NiOに比べて低かった。

さらに第4章では、NiにFeとCoを添加した合金について、MCFC用カソード材料としての可能性をLi/Na系電解質中で評価した。これまでに研究されてきたMCFC用代替カソード材料の中で、LiCoO₂はNiOに代替可能であることが示されている数少ない候補の1つであるが、Coは戦略物資であり高価な材料である。LiFeO₂は、電子伝導性が低いものの、溶融炭酸塩に対する溶解度が低い材料であり、かつ非常に安価である。NiにFeとCoを組み合わせたNi-Fe-Co三元合金は高導電性を有し、かつ溶融炭酸塩中において安定な材料であることが期待できるが、Ni-Fe-Co三元合金系MCFC用カソード材料に関する系統的な研究は少ない。

そこで、本研究では合金メッキ法により作製したNi-Fe-Co合金薄膜電極を*in situ* 酸化して得られた

三元系複合酸化物に関し Li/Na 溶融炭酸塩中において、(1) *in situ* 酸化生成物の XRD による同定、(2) 三元系複合酸化物電極上の、加圧条件下における電気化学的安定性の評価、(3) 三元系複合酸化物電極の溶解度測定を実施した。電極は、Ni-Al 合金同様に薄膜電極を使用した。電極作製には、合金メッキ法を採用した。*in situ* 酸化生成物を XRD により同定したところ、Co がおよそ 20 at.%以下の領域で空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する単一相の酸化物が得られた。酸化物の抵抗を 1 kHz における界面インピーダンスから評価したところ、抵抗は Fe の含有量と共に増加した。Linear sweep voltammetry のピーク電流値と交流法によって得られた二重層容量の経時変化から、電気化学的安定性を評価したところ、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する単一相酸化物が良好な安定性を示した。また、Ni の溶解度は Fe の含有量が多いほど低下することが解った (図 2)。総合的に判断すると、Co の含有率が 20 at.%以下の単一相領域で、Fe が 20~35 at.%以下の導電率が比較的高い領域を選択すべきであることが判った。

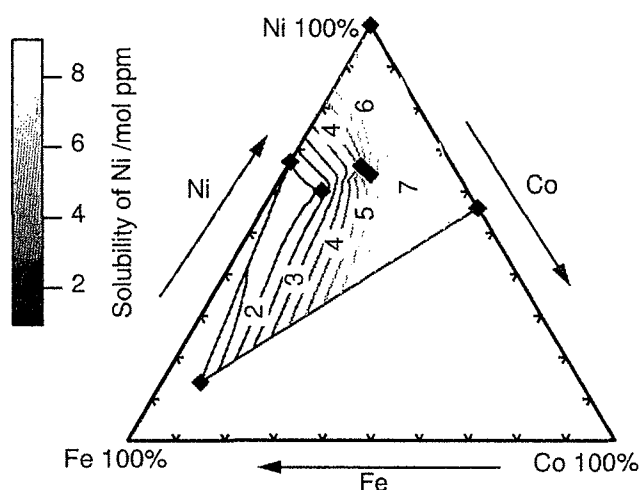


Fig. 2 Contour and 3D diagram of the Ni solubility dissolved from Ni-Fe-Co alloy oxides in $(Li_{0.53}Na_{0.47})_2CO_3$ at 923K under $P_{O_2} : P_{CO_2} = 0.2 : 0.8$ atm.

第5章 総括

以上、MCFC の高性能化と長寿命化に資するため、複合電着被覆法による MCFC 用多孔質アノードの作製、Au モデル電極による多孔質アノードのモデル化、*in situ* NiO の生成機構の解明、より安定性の高い代替カソード材料の開発を実施した。

現状の材料を使用する限り、MCFC に要求される 40,000 時間の寿命を達成するためには、電解質の厚みを増してニッケル短絡に至るまでの時間を稼ぐという手段を採らざるを得ない。燃料電池の中でも、熱力学的観点から、元来 MCFC は電圧が高いシステムであり、寿命伸長のためとはいえ出力電圧を下げるようなアプローチは避けたいところである。そのためにも、今後も継続的に NiO の溶解度を低減できる電解質の開発、低溶解度のカソード材料の開発、効率向上のための電極構造の最適化などを実施する必要がある。本研究の成果は、MCFC の効率向上と長寿命化に貢献するものと信じている。

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	くどう たかし 工藤 貴司
論文題目	熔融炭酸塩形燃料電池用電極材料の高性能化に関する基礎的検討
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 内田 勇 教授 奥脇 昭嗣 教授 末永 智一
論文審査結果の要旨	
<p>燃料電池は、CO₂問題を背景に注目を集めている電気化学的発電システムである。特に、熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）は、電気事業における当面の一次エネルギー源である天然ガスや石炭を利用可能な高効率（50%以上）発電システムとして期待されているが、その建設費は高く、寿命も不十分である。建設費の低減にはMCFCの高出力密度化が必要である。また、MCFCの主な劣化要因はニッケル短絡であり、これを早急に克服する必要がある。</p> <p>本研究は、これらの課題解決のため、多孔質電極の改良、並びに酸化ニッケル（NiO）の基礎物性評価と新規カソード材料開発を行ったもので、全編5章から成る。</p> <p>第1章は緒論であり、国内の電力事情を紹介し、高効率発電技術としてMCFCの重要性を示した。更にMCFCの開発課題を踏まえ、本研究の目的と方向性を示した。</p> <p>第2章では、多孔質アノード電極の改良を目的として、分散メッキ法で作製した多孔質電極内の電解質量が、水素酸化の分極特性に及ぼす影響を解明した。また、金の小球から成る多孔質電極上の水素酸化反応を等価回路でモデル化し、多孔質電極内の物質移動が、液膜を介した有限拡散であることを示した。</p> <p>第3章では、現行のカソード材料であるリチウム化NiOの、熔融炭酸塩中での<i>in situ</i>生成に関し、電気化学測定とXRD等で検討した。特に<i>in situ</i>酸化に伴うNiO中のリチウムドーパ量の変化を、XRDで測定することに初めて成功した。また、<i>in situ</i>酸化に伴う酸化物被膜の生成、リチウム化等を、界面インピーダンスの変化として評価している。</p> <p>第4章では、ニッケル短絡抑制のために、新規カソード材料としてNi-Al合金酸化物とNi-Fe-Co合金酸化物の開発を行った。Ni-Al合金酸化物に関し、Al添加は熔融炭酸塩中におけるNiOの安定性向上に有効であることが解った。また、Ni-Fe-Co合金の組成が<i>in situ</i>酸化生成物の結晶相、熔融炭酸塩中における導電性、電気化学的安定性、溶解度に及ぼす影響を解明した。その結果、最適組成はCo<20 at.%, かつ20<Fe<35 at.%の範囲にあることを明らかにしている。</p> <p>第5章は結論であり、上記各章を総括している。</p> <p>以上、要するに本論文は、MCFC発電プラントの中核であるMCFCスタックの高出力密度化と長寿命化を目的として、多孔質アノードの開発・評価、並びに熔融炭酸塩中における酸化ニッケルの物性評価・新規カソード材料開発を行ったもので、電気化学分野と燃料電池発電工学の発展に寄与するところが少なくない。</p> <p>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。</p>	
学力確認結果の要旨	
<p>平成14年10月15日、審査委員並びに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、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。</p> <p>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。</p>	

審査結果の要旨

燃料電池は、CO₂問題を背景に注目を集めている電気化学的発電システムである。特に、熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）は、電気事業における当面の一次エネルギー源である天然ガスや石炭を利用可能な高効率（50%以上）発電システムとして期待されているが、その建設費は高く、寿命も不十分である。建設費の低減には MCFC の高出力密度化が必要である。また、MCFC の主な劣化要因はニッケル短絡であり、これを早急に克服する必要がある。

本研究は、これらの課題解決のため、多孔質電極の改良、並びに酸化ニッケル（NiO）の基礎物性評価と新規カソード材料開発を行ったもので、全編5章から成る。

第1章は緒論であり、国内の電力事情を紹介し、高効率発電技術として MCFC の重要性を示した。更に MCFC の開発課題を踏まえ、本研究の目的と方向性を示した。

第2章では、多孔質アノード電極の改良を目的として、分散メッキ法で作製した多孔質電極内の電解質量が、水素酸化の分極特性に及ぼす影響を解明した。また、金の小球から成る多孔質電極上の水素酸化反応を等価回路でモデル化し、多孔質電極内の物質移動が、液膜を介した有限拡散であることを示した。

第3章では、現行のカソード材料であるリチウム化 NiO の、熔融炭酸塩中での *in situ* 生成に関し、電気化学測定と XRD 等で検討した。特に *in situ* 酸化に伴う NiO 中のリチウムドーパ量の変化を、XRD で測定することに初めて成功した。また、*in situ* 酸化に伴う酸化物被膜の生成、リチウム化等を、界面インピーダンスの変化として評価できた。

第4章では、ニッケル短絡抑制のために、新規カソード材料として Ni-Al 合金酸化物と Ni-Fe-Co 合金酸化物の開発を行った。Ni-Al 合金酸化物に関し、Al 添加は熔融炭酸塩中における NiO の安定性向上に有効であることが解った。また、Ni-Fe-Co 合金の組成が *in situ* 酸化生成物の結晶相、熔融炭酸塩中における導電性、電気化学的安定性、溶解度に及ぼす影響を解明した。その結果、最適組成は Co<20 at.%、かつ 20<Fe<35 at.%の範囲にあることが解った。

第5章は結論であり、上記各章を総括している。

以上、要するに本論文は、MCFC 発電プラントの中核である MCFC スタックの高出力密度化と長寿命化を目的として、多孔質アノードの開発・評価、並びに熔融炭酸塩中における酸化ニッケルの物性評価・新規カソード材料開発を行ったもので、電気化学分野と燃料電池発電工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。