

|             |                                                                                                                                     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | 谷 本 一 美                                                                                                                             |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (工 学)                                                                                                                           |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 3996 号                                                                                                                      |
| 学位授与の日付     | 平 成 20 年 3 月 24 日                                                                                                                   |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当                                                                                                             |
| 学 位 論 文 題 目 | Studies on Optimization of Carbonate Compositions for Long Life Molten Carbonate Fuel Cells<br>(熔融炭酸塩形燃料電池の長寿命化のための炭酸塩組成の最適化に関する研究) |
| 論文調査委員      | (主 査)<br>教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 徳 教 授 江 口 浩 一                                                                                        |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、さまざまな熔融炭酸塩の物理化学的特性、電気化学的特性を調べて、長寿命となる熔融炭酸塩形燃料電池の最適電解質組成を知ることを目的に研究した成果についてまとめたものであって、序論、4部7章、結論からなっている。

序論では、熔融炭酸塩形燃料電池の原理、特徴及び、熔融炭酸塩形燃料電池発電システムの構成を述べ、熔融炭酸塩形燃料電池の電極、電解質、電極集電体、ガス供給構造体などの電池構成材料の素材、性質を示している。さらに、熔融炭酸塩形燃料電池の発電過程で生じる材料劣化現象について論じ、電解質として使用される熔融炭酸塩の物性に起因する劣化因子を抑制する手法として電解質組成の最適化が効果的であることを示し、本研究の意義を述べている。

第1部(第1章)では、62mol%炭酸リチウム-38mol%炭酸カリウムの共晶塩組成を電解質として使用した小型電池を用いて40000時間の連続発電をして特性劣化を評価すると共に、発電終了後、電池構成材料を分析して劣化要因を検討している。その結果、15000時間経過後から開回路電圧の低下が認められ、その低下の開始以降、アノード排ガス中の水素、二酸化炭素の特徴的な濃度変化がおこることから、この電池でソフトショートが発生することを明らかにした。さらに、発電後の電解質中にニッケル金属が析出していることを確認し、その析出量が初期の正極材料に含まれるニッケル量の17%となることを示した。定電流密度で発電を続けると40000時間発電後には252mVの電位の低下が見られ、その低下の80%がソフトショートに起因することを明らかにし、ソフトショートが主要な劣化要因であることを明らかにした。

第2部(第2章、第3章)では、さまざまな熔融炭酸塩組成での酸化ニッケルの溶解度を評価し、その溶解挙動を熱化学的に考察している。

第2章では、リチウム、ナトリウム、カリウムの3成分系混合炭酸塩の4つの共晶組成熔融塩中への酸化ニッケルの溶解度を測定し、より原子番号の大きなアルカリ金属炭酸塩を多く含む混合炭酸塩中への酸化ニッケルの溶解度が大きいことを見出している。原子番号の小さなアルカリ金属炭酸塩を多く含む組成の熔融塩の導電率が高いことから、炭酸リチウム-炭酸ナトリウム系混合塩を電解質として用いることが劣化抑制に効果的であることを明らかにした。

第3章では、炭酸リチウム-炭酸ナトリウム系及び炭酸リチウム-炭酸カリウム系にアルカリ土類金属炭酸塩を含んだ混合熔融塩中への酸化ニッケルの溶解度を測定して、アルカリ土類金属炭酸塩含有量の増大に伴い、酸化ニッケルの溶解度が減少することを明らかにした。さらにLux-Floodの酸塩基の考え方に基づき、熔融炭酸塩中の酸・塩基を酸化物イオンの授受の反応として説明している。熔融炭酸塩中の酸化ニッケルの溶解度が二酸化炭素分圧に比例することから酸化ニッケルの溶解が酸性溶解であることを示し、溶媒である熔融炭酸塩の塩基度を上げると酸化ニッケルの溶解度を抑制できることを見出した。また、さまざまなアルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩と二酸化チタン、二酸化ケイ素との反応の自由エネルギー変化の比較から炭酸塩の塩基度を評価できることを見いだした。

第3部(第4、5章)では、熔融炭酸塩の組成が金属材料の腐食性に対する影響についてオーステナイト系ステンレス鋼の腐食挙動を調べることによって評価している。

第4章では、第2章で適用した3成分アルカリ金属炭酸塩の共晶組成熔融塩中にステンレス鋼（SUS310S）を全浸漬試験して腐食性を評価した。ステンレスの主成分の鉄、ニッケルが炭酸塩中に酸性溶解し、同時に表面に形成されるリチウムクロム酸化合物が保護皮膜となるモデルを用いて腐食挙動を論じ、アルカリ金属混合熔融炭酸塩の酸性度と腐食性の関係を明らかにした。

第5章では、第3章で得られたアルカリ土類炭酸塩を含んだ混合熔融炭酸塩中でのステンレス鋼の腐食を模擬カソードを用いて評価し、腐食皮膜のクロム酸化合物層の物質輸送が律速過程であり、対象としたアルカリ土類炭酸塩組成の範囲内では、炭酸塩組成が腐食性に大きな影響を与えないことを明らかにした。

第4部（第6，7章）では、電極－電解質－反応ガスで構成される三相界面における電気化学的反応が効果的に進む構造となるように熔融炭酸塩電解質の充填量を調製した小型電池を作製し、各種混合熔融炭酸塩組成の電池特性に対する影響を明らかにしている。

第6章では、第2章で適用した3成分アルカリ金属炭酸塩の4つの共晶組成を電解質に使用した小型電池を作製して電池特性を測定し、これら4つの共晶組成が同等の電池特性を示すことを見出している。

第7章では、第3章で示したアルカリ土類炭酸塩を含む炭酸塩の組成と電池特性の関係を調べ、アルカリ土類炭酸塩の含有量が多くなると電池特性が低下するが、電池性能を大幅に損なわない含有量の範囲が各アルカリ土類炭酸塩にあることを示した。さらに、炭酸カルシウムあるいは炭酸バリウムを含む混合熔融塩の温度依存性が小さいことを明らかにした。

結論では以上の成果を要約し、アルカリ金属炭酸塩系へ炭酸カルシウムまたは炭酸バリウムを加えた混合熔融塩系が酸化ニッケルの溶解度が低く、高い電池特性を維持し、長寿命化に有効であるとしている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、さまざまな熔融炭酸塩の物理化学的特性、電気化学的特性を調べて、長寿命となる熔融炭酸塩形燃料電池の電解質組成の最適化を目的に研究した成果についてまとめたものであり、得られた成果は次のとおりである。

1. 熔融炭酸塩形燃料電池の小型単セルの40000時間連続発電試験を実施し、正極材料の酸化ニッケルの溶解・再析出によって進行するソフトショートがこの燃料電池の主要な劣化要因であることを明らかにした。
2. さまざまな熔融炭酸塩組成で酸化ニッケルの溶解度を測定した結果、酸化ニッケルの溶解が酸性溶解過程で進行することを明確にし、溶媒である熔融炭酸塩の塩基度を上げることによって酸化ニッケル溶解度を抑制できることを見出した。このことから、塩基度の高いアルカリ土類炭酸塩をアルカリ金属混合炭酸塩系に添加すると酸化ニッケル溶解度の低減に効果があることを明らかにした。
3. 酸性の高い混合熔融炭酸塩の組成ではオーステナイト系ステンレス鋼に対する腐食性が大きくなることを見だし、塩基度が高くなる組成に変更することによってステンレス鋼の腐食を抑制できることを明らかにした。
4. 熔融炭酸塩形燃料電池の電解質に含まれるアルカリ土類炭酸塩の添加量が増加すると電池特性が低下することを明らかにし、アルカリ土類炭酸塩ごとに電池特性を損なわない添加量の範囲があることを明らかにした。

以上本論文は、熔融塩形燃料電池の耐久性とそれに及ぼす熔融塩組成を中心とする材料の影響について明らかにしており、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、また、平成20年2月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。