水溶媒を用いた熔融炭酸塩形燃料電池用電解質の開発

Development of Electrolyte Matrix for Molten Carbonate Fuel Cell Using Aqueous Solvent

吉川 将洋, 麦倉 良啓

Masahiro Yoshikawa, Yoshihiro Mugikura

Received 7 December 2010; Accepted 8 March 2011

For a molten carbonate fuel cell, the establishment of the manufacturing process technology of the α -LiAlO₂ electrolyte matrix with aqueous solvent has the advantages on the environmental impact and the cost reduction compared to conventional technology with organic solvent. In this study, the behaviors of the α -LiAlO₂ slurry were investigated when the aqueous solvent was used. As a result, it was clarified the best slurry condition was 60% or less of the water concentration in the binder solution when the 3% methyl cellulose solution was used as a binder. Moreover, the porosity and the mean pore size of the electrolyte matrix could be controlled 55~65% and 0.2~0.45 μ m respectively using this slurry. These are enough properties to apply to the electrolyte matrix. In addition, the operation tests and post test analysis of the MCFC single cell using this electrolyte matrix were studied. It was found that any remarkable difference was not seen between the electrolyte matrix that used an aqueous solvent and a conventional matrix that used an organic solvent.

Keywords: Molten carbonate fuel cell, Electrolyte matrix, Aqueous solvent, Cell performance

1. 緒 言

熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) は、炭酸リチウム (Li₂CO₃) と炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) もしくは炭酸カリウム (K₂CO₃) を溶融含浸させたリチウムアルミネート (LiAlO₂) の電解質保持板、多孔質ニッケルで形成されたアノード、多孔質酸化ニッケルで形成されたカソード、各電極に反応ガスを供給するアノードガス流路室とカソード流路室で構成され、約650℃の動作温度で電気エネルギーを発生する。

MCFC の電解質保持板は約650℃の温度域において炭酸リチウムと炭酸ナトリウム等の混合炭酸塩を含ま保持する目的で使用されるため、毛細管力を利用した高い炭酸塩保持能力や、耐アルカリ性、耐熱性などの特性が要求される。さらに、電解質保持板はアノードガス流路室とカソードガス流路室とのガスの拡散を防

ぎ、かつ溶融塩の良好なイオン導電性を阻害しないことが要求される。さらに、電解質保持板は通常、電池組み立て時にはその取扱いの容易さからグリーンシート状態で積層される。このため、初回の MCFC の昇温過程では、グリーンシートに含まれるバインダー等の脱脂を行い、その後に炭酸塩 (融点: 約500℃) が含浸される in-situ 工程を経る。したがって、使用するバインダーの熱分解温度も考慮する必要がある。

このような要求を満たす電解質保持材として、従来 γ -LiAlO₂ 粉が最適な原材料であるとされてきた。しかし、本粉末を適用した電解質保持板は、長時間の発電を行うと徐々に α -LiAlO₂ へと相転移することなどが明らかにされてきた^{1,2)}。また、これまで使用されてきた γ -LiAlO₂ 粉は、水に浸漬した場合に粒成長が著しい³⁾ことから、スラリー製造過程においては有機溶剤を使用していた。このため、スラリーの取り扱い時、または、グリーンシート作製時に引火性を伴い、時には爆発の危険性を有していた。

一方、近年、 α -LiAlO₂ についてその原料粉の製造法が改良され、溶融塩中で長時間高温にさらされても粒

(財) 電力中央研究所
(〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-6-1)
TEL 046-856-2121
Central Research Institute of Electric Power Industry
(2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan)

Table 1 Preparation of sample slurries

Sample No.	Concentration of binder solution (%)	Concentration			pH
		Powder (%)	Binder (%)	Water (%)	
S1	3	33.3	2.0	64.7	11.9
S2	5	33.3	3.3	63.3	11.3
S3	7	33.3	4.7	62.0	11.0
S4	3	28.6	2.1	69.3	11.6
S5	3	40.0	1.8	58.2	11.3
S6	3	44.4	1.7	53.9	11.6
S7	3	50.0	1.5	48.5	11.0

子構造が変化せず、優れた耐アルカリ性、耐熱性ならびに高水準の保持性能を発揮する α -LiAlO₂粉体製造方法が開発されている⁴⁾。しかしながら、この α -LiAlO₂粉と水を溶媒とした製造方法に関する詳細検討を行った事例はない。

そこで本研究では、無公害の水を溶媒に使用したプロセスの確立を目的とし、原料粉末(α -LiAlO₂)と水のスラリー調製における結合剤量のスラリー粘度への影響、結合剤量と気孔率の関係、スラリー攪拌条件が気孔率に及ぼす影響等を検討した。そして得られた電解質保持板を適用したMCFCを試作、発電試験を行い、これまでの有機溶剤を使用した電解質保持板と比較することにより、本プロセスによる電解質保持板の有効性を検討した結果を報告する。

2. 電解質保持板の目標仕様

本研究における電解質板の作製目標(気孔率および平均気孔径)としては、粉砕47号別冊で記載されたIHIにおける主要コンポーネントの目標仕様とした。具体的には電解質板の気孔率は大きいほど炭酸塩を多く含浸できるが、機械的強度を保つ必要があるため50%~60%の範囲を目標値とし、平均気孔径は長時間運転においても炭酸塩を保持できるよう0.2~0.4 μ mの範囲を目標値とした。

3. 実 験

3. 1 サンプルスラリーの調製

α -LiAlO₂粉は日本化学工業製(比表面積:5m²/g)を使用した。また、結合剤には水に容易に溶解可能で、かつ、炭酸塩の融点(約500℃)以下の温度域で脱脂可能なものとして、示差熱天秤(マックサイエンス社: TG-DTA2000S)を用いた空気雰囲気における結合剤の重量変化測定等の予備実験を行った結果、480℃以下で熱分解可能であったメチルセルロースを

選定した。

水を溶媒としたスラリーの製造にあたり、 α -LiAlO₂粉と水との反応性は重要であり、その水分量との関係は重要なパラメータとなる。そこで、結合剤水溶液中の水分を48.5~64.7%の範囲で変化させたサンプルを作製した(Table 1)。なお、溶媒には純水を使用し、ボールミル(ϕ 10mmの99.9%アルミナボールを使用)にて所定の時間混合することでサンプルスラリーを得た。作製したスラリーの粘度は東機産業(株)製(TVB-10M)粘度計を使用し、結合剤濃度(または水溶媒濃度)とスラリー粘度の関係について調べた。また、スラリーの攪拌時間と作製した電解質板の気孔率の関係を調べるため、スラリー1000mlを用いてボールミルにて、攪拌3時間ごとに40mlのスラリーを取り出しシート成型し、24時間までのデータを取得した。

3. 2 グリーンシート作製と気孔率測定

サンプルスラリーを用いたグリーンシート作製では、幅150mm、長さ600mmのテープキャスティング法(ドクター:2段式)を用いた。また、大面積での製造確認試験では、幅600mm、長さ800mm(面積約0.5m²)のテープキャスティング装置を使用した。ドクターブレードには1段式の円柱型を使用し、乾燥は自然乾燥とし、グリーンシート上部への温風等の供給は行わなかった。

作製したグリーンシートは電気炉にて脱脂し、水銀ポロシメータ(島津製作所製オートポア9250)にて気孔径分布、平均気孔径、気孔率を測定した。

4. 結果および考察

4. 1 水分濃度とスラリー粘度

Fig. 1に、スラリー中の水分濃度とスラリー粘度(脱泡前)の関係を示す。サンプル番号S1~S3は結合剤水溶液濃度を3、5、および7%と変化させた場合であり、スラリー中の水分濃度の影響よりも結合剤

Fig. 1 Viscosity of the slurry vs. water concentration

量の増加に伴う粘度の上昇が大きいことが分かる。一方、S1, S4～S7は3%結合剤水溶液の添加量を変化させ、水分の添加量による粘度の変化を調べたものであるが、最も水分濃度の低いS7の条件においても粘度は約900 mPa・sであった。

ボールミル混合による原料粉分散のための最適なスラリー粘度はおおよそ50～500 mPa・sとされ、より高生産性が期待できるビーズミルによる混合法では50～1,000 mPa・s程度のスラリー粘度まで対応できるとされている⁵⁾。したがって、量産性を考慮した場合、本試験条件の中ではS1, S4～S7に示した3%濃度の結合剤水溶液を用いれば良いことが分かった。

4. 2 水分濃度の違いによるグリーンシート表面への影響観察

サンプル番号S1, S4～S7スラリーを用いて作製したグリーンシート表面状態を観察するため、各サンプルを切り出した後、金蒸着を行ない電子顕微鏡を用いて表面の形状を調べた。Fig. 2 (a)は、りん片状析出物なし、Fig. 2 (b)はりん片状析出物ありの代表的なSEM像である。この析出現象は、グリーンシート表面（乾燥上面）について発生する現象であり、シート下面ではいずれの条件においても見られなかった。し

Fig. 2 The SEM images (x1000) of the surface of green sheet
(a) Normal surface, (b) Squama shape deposition

Fig. 3 Dependence of the deposition on water concentration

たがって、原料粉中の物質が混合過程において水に溶解し、グリーンシートの乾燥過程において水の蒸発する上面において再析出する現象であると推察できる。また、これらの析出物はFig. 3に示すように、結合剤溶液中の水分濃度で整理でき、約60%以下にすることで、りん片状析出物は見られないことも分かった。

以上の結果から判断すると、本原料粉に対する結合剤水溶液濃度は3%とし、ボールミル混合では水分濃度約60%（サンプル番号：S5）、ビーズミル混合では水分濃度約60%以下（サンプル番号：S7）がスラリーとして適当であることが分かった。

4. 3 スラリーの攪拌時間と気孔率

Fig. 4 (a)に、スラリー（S5）を用いた場合のボールミル混合による攪拌時間と成形した気孔率の関係を示す。本試験では、0.5 m²級のグリーンシート成形が可能なように、全量1000 mlとし、混合用ボールにはφ10 mmとφ5 mmの99.9%アルミナボール重量比1：2で使用した。

成形した電解質板の気孔率は、攪拌時間が長くなるほど小さくなるが、18時間以上の攪拌ではほぼ一定の値56%を示し、目標気孔率（50～60%）を満たすことが分かった。

また、Fig. 4 (b)に示すように、気孔率と平均気孔径には良い直線関係が得られ、56%～60%の気孔率を持った電解質保持板を作製することで、平均気孔径を0.2～0.3 μmとすることができ、目標平均気孔率も満たすことが分かった。Fig. 4 (c)は気孔径分布の一例であるが、0.2 μmにシャープな単一ピークを持つ特性であることが分かる。

4. 4 成形した電解質保持板の評価

成形した電解質板の評価を行うため、空気雰囲気

Fig. 4 Properties of electrolyte matrix on sample slurry (S5)
(a) Dependence of the porosity on milling time, (b) Mean pore diameter vs. porosity, (c) Pore size distribution

Fig. 5 XRD analysis results for original powder and samples

リン酸+濃硫酸の混酸で加熱溶解させた後、Li は原子吸光法、Al については ICP 分析法を用いて定量を行ったが、定量分析結果からも有意な差は認められず、水を溶媒として用いることで特別な影響を及ぼさないことを確認できた。

4. 5 発電試験と電解質保持板の解体分析

開発した電解質保持板を適用した MCFC 単セルと、従来の製造法である有機溶媒を使用して作製した電解質保持板を適用した MCFC 単セルを用意し、実際の発電試験を実施した。なお、電極は共に同一のロットから切り出した同一仕様の部材を使用し、異なる部材は電解質板のみとした。一例として **Fig. 6** に、アノード（負極）、電解質保持板（開発品）、カソード（正極）の SEM 像を示す。MCFC は電解質として熔融炭酸塩を使用するため、融点である 500℃ 以上では液体となる。このため、液体となった炭酸塩は各部材の気孔径の違いによる毛細管力によってバランス^{6,7)}、各部位に保持される。このため、電解質保持板の空隙には 100% の炭酸塩が保持されていなければならないが、電解質保持板の割れによる損傷や構成する粒子の肥大化⁸⁾等により、炭酸塩保持力である毛細管力が低下すると、カソード側に供給している空気がアノード側に流れ込み、部分的な燃焼が発生するため、アノード出口ガス中に N_2 が検出されるようになる。したがって、発電試験中にアノード排ガス組成をガスクロマトグラフィーにより測定することで、ガスクロスリークの有

Fig. 6 SEM image of active component on an MCFC

において 650℃ まで昇温し脱脂後、粉末 X 線回折 (XRD) により試料の同定を行なった。**Fig. 5** に、同一仕様で作製日の異なる 2 種の電解質保持板と未処理の原料粉の XRD 測定による回折パターンを示したが、 α - $LiAlO_2$ と Li_2CO_3 が同定されたのみでサンプル間での明確な違いは確認できなかった。さらに、脱脂した試料を濃

Fig. 7 Analysis result of the MCFC performance

無判断が可能である。

燃料電池の性能評価には、当所で開発した次式に示す性能表示式⁹⁻¹¹⁾を適用した。本性能評価手法を用いれば、燃料電池の出力電圧 (V) を、電流密度 (J) を用いて性能決定要因である開路電圧 (E)、アノード反応抵抗 (R_a)、カソード反応抵抗 (R_c)、電解質のイオン抵抗および接触抵抗 (R_{ir})、およびガス入出口濃度差に起因するネルンストロス (η_{NE}) に分離評価することが可能である。

$$V = E - \eta_{NE} - J \times (R_a + R_c + R_{ir}) \quad (1)$$

また、 R_a および R_c はそれぞれ電極反応過程¹²⁻¹⁴⁾ に基づいた以下の式で示される。

$$R_a = A \times P(\text{H}_2)^{-0.5} \quad (2)$$

$$R_c = C_1 \times P(\text{O}_2)^{-0.75} \times P(\text{CO}_2)^{0.5} + C_2 \times P(\text{CO}_2)^{-1.0} \quad (3)$$

ここで、 $P(i)$ は i 種ガスのモル分圧、 A 、 C_1 および C_2 は係数であり、物性値や電極構造に依存する。 R_a は天然ガスの改質ガスを燃料とする場合には、 R_c に比較して小さくなるため、定数と見なすことができる。

Fig. 7 は、性能表示式を適用し解析した発電状態におけるセル性能の性能要因分析結果である。

電解質保持板の違いは、電解質保持板の構造に依存する抵抗分と電解質保持板と電極との間の接触抵抗分の和として測定される「内部抵抗値」に影響を与えると考えられるため、本試験では内部抵抗による電圧低下分に着目した。なお、本試験で示す内部抵抗値とは MCFC に 1 kHz の交流信号を印加したときのインピー

Fig. 8 SEM images of the electrolyte matrix
(a) original powder, (b) before test,
(c) after 700hrs, (d) after 1200hrs,
(e) after 2000hrs, (f) after 2,300hrs using
organic solvent

ダンスのうち、実効抵抗分である。

従来の製法である有機溶媒を使用したセルと、今回開発した水溶媒を使用したセルの内部抵抗による電圧低下分を比較すると、それぞれ 54 mV、45 mV となり、後者の方がより良く見えるが、実際には電解質板厚みが異なるため、単純比較はできない。そこで、抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$) として比較した場合には、それぞれ 3.05 $\Omega \text{ cm}$ 、3.06 $\Omega \text{ cm}$ となり、ほぼ同値となる。したがって、接触抵抗、電解質抵抗共に両者の差異はないと言える。また、両セル共に開路電圧も理論値とほぼ同じ 1061 mV を示していること、アノード出口ガス中の N_2 濃度も 0.5% 程度と、ガスクロスリーク量もごくわずかであることから、初期の性能としては特に問題となる点を見出すことはできなかった。

Fig. 8 は、(a) 原料粉、(b) 発電試験前、(c) 700 時間発電後、(d) 1,200 時間発電後、(e) 2,000 時間発電後、(f) 有機溶媒で作製の電解質板 2,300 時間発電後の断面 SEM 像である。試験前後における $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 粒子形状には有意な差異は見られず、また、原料粉や有機溶媒を用いて作製の電解質保持板との比較においても有意な差異は見られず、水を溶媒として作製の電解質保持板を使用しても 2,000 時間程度の発電において粒子が肥大化もしくは微細化するような傾向は無いことも明らかになった。

5. 結 論

1) 水を溶媒とした $\alpha\text{-LiAlO}_2$ スラリーを用いて電解質保持板シートを成形するためには、スラリー調製時の水分添加量が重要なパラメータであり、濃度 3 % のメチルセルロース結合剤溶液を使用する場合には、水分濃度を 60% 以下に調製することでグリーンシート表面上の析出物発生を抑制可能であることを

明らかにした。

- 2) スラリーの混合時間と電解質板気孔率の関係を明らかにした。本プロセス技術を用いれば気孔率55%~65%, 平均気孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}\sim 0.45\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で電解質保持板製造が可能となった。
- 3) 成形後のテープ評価や発電試験後の電解質保持板粒子形状評価から, 原料粉との有意な差異は認められず, 良好な電解質保持板を作製できた。
- 4) 有機溶媒を用いたプロセスにて作製した電解質保

持板と, 開発した水を溶媒として作製した電解質保持板を用いて発電試験を行った結果, 有機溶媒で作製した電解質板セルと同等の良好な性能を有することを実験的に示すことができた。また, 解体分析結果からも両者に相違は見られず, 良好な電解質保持板であると判断された。したがって, 水を溶媒に用いた環境負荷のより少ない低コスト化が可能な電解質保持板製造プロセス技術を提案することができた。

References

- 1) Nakagawa, K., H. Ohzu, Y. Akasaka and N. Tomimatsu : "Allotropic Phase Transformation of Lithium Aluminate in MCFC Electrolyte Plates", *Denki Kagaku*, **65**, 231-235 (1997)
- 2) Ohzu, H., Y. Akasaka, N. Tomimatsu, T. Ogawa and M. Hori : "Development of MCFC Cell Technology at Toshiba(2)", The 4th FCDIC Fuel Cell Symposium Proceedings, pp. 273-280, B2-6 (1997)
- 3) Development of fuel cell power generation technology/Elemental study and development of molten carbonate fuel cell technology/High-performance/High-pressure stack development (FY2003-FY2004), NEDO Final Report (2004)
- 4) Nakaya, Y., N. Yamazaki and T. Watanabe : " α -LiAlO₂ oyobi sono seizouhouhou, youyuutannsanenngata nennryoudennti dennkaisituhojizai", Japanese patent, 2000-195531 (2000)
- 5) Moriyama, N. : "Bunsan • Gyoushu no Kagaku", p. 151, Sangyo Tosho (2005)
- 6) Mugikura, Y. and J. R. Selman : "Meniscus Behavior of Metals and Oxides in Molten Carbonate under Oxidant and Reducing Atmospheres", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2442-2447 (1996)
- 7) Kawase, M., Y. Mugikura and T. Watanabe : "An Electrolyte Distribution Model in Consideration of the Electrode Wetting in the Molten Carbonate Fuel Cell", *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 854-860 (2000)
- 8) Murai, M., K. Takizawa, K. Soejima and H. Sotouchi : "Crystal Growth of γ -Lithium Aluminate in Molten Li/K Carbonates", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2776-2783 (1996)
- 9) Morita, H., Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe and T. Abe : "Model of Cathode Reaction Resistance in Molten Carbonate Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1511-1517 (1998)
- 10) Yoshikawa, M., Y. Mugikura, T. Watanabe, T. Ota and A. Suzuki : "The Behavior of MCFCs Using Li/K and Li/Na Carbonates as the Electrolyte at High Pressure", *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2834-2840 (1999)
- 11) Morita, H., M. Komoda, Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe, Y. Masuda and T. Matsuyama : "Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte", *J. Power Sources*, **112**, 509-518 (2002)
- 12) Selman, J. R. and S. Maru : "Physical Chemistry and Electrochemistry of Alkaline Carbonate Melts", in *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 4, Mamantov, G. and J. Braunstein, Editors, Plenum Press, New York (1981)
- 13) Nishina, T., I. Uchida and J. R. Selman : "Gas Electrode Reactions in Molten Carbonate Media Part V. Electrochemical Analysis of the Oxygen Reduction Mechanism at a Fully Immersed Gold Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1191-1198 (1994)
- 14) Nishina, T., M. Takahashi and I. Uchida : "Gas Electrode Reactions in Molten Carbonate Media IV. Electrode Kinetics and Mechanism of Hydrogen Oxidation in (Li+K)CO₃ Eutectic", *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1112-1121 (1990)