

溶融炭酸塩型燃料電池用アルミン酸リチウムの開発

Development of Lithium Aluminate Powder for Molten Carbonate Fuel Cells

仲岡泰裕*，高橋一世，根岸克幸，山崎信幸

Yasuhiro NAKAOKA*, Hitose TAKAHASHI, Katsuyuki NEGISHI and Nobuyuki YAMAZAKI

We have been developing high quality lithium aluminate powder for molten carbonate fuel cells since 1992. We have obtained three types of gamma lithium aluminate powder and investigated their stability.

From comparisons of the powder stability in the molten carbonate between our product and the product on the market, we learned that the stability of our product was influenced by the concentration of carbon dioxide in the surrounding gas. However, the product on the market was unstable under all experimental conditions.

Our test results are as follows;

1. In the case of the surrounding gas containing 10 % concentration of carbon dioxide, lithium aluminate synthesized from alpha alumina was stable independent of the specific surface area of the powder.
2. In the case of the surrounding gas containing no carbon dioxide, lithium aluminate synthesized from alpha alumina was relatively stable when the surface area of the powder was 5 m²/g.

1 緒 言

溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は，エネルギー効率がよく環境負荷が小さいことから，次世代の発電システムとして期待されており，その開発が急ピッチで進められている¹⁾。MCFCの電解質保持板材料にはアルミン酸リチウムが用いられており，その性能として高温の溶融炭酸塩に長時間曝されても形状や結晶構造が変化しない安定性が求められている。

従来から電解質板用アルミン酸リチウムには，比表面積が10m²/g程度の市販のγアルミン酸リチウムが用いられてきた²⁾³⁾。当社では，当初市販品の代替品として，同等の比表面積を持つγアルミン酸リチウム（TYPE1）を開発したが，MCFCの開発が進むにつれて，市販品やTYPE1の安定性は不十分であることが分かってきた。そこで本研究では，より安定なγアルミン酸リチウムの開発を試みた。

2 実 験

2.1 アルミン酸リチウムの合成

γアルミン酸リチウムとして，次の3種類の粉末を合成した。TYPE1：微細なγアルミナと炭酸リチウムを等モルずつ混合し，900℃以上で焼成して得た。TYPE2：微細なαアルミナと炭酸リチウムを等モルずつ混合し，900℃以上で焼成して得た。TYPE3：微細なαアルミナと炭酸リチウムを等モルずつ混合し，1000℃以上で焼成して得た。

また，比較のため市販のγアルミン酸リチウム(Cyprus Foot Mineral社HSA - 10，比表面積：9.9m²/g)を用いた。

2.2 アルミン酸リチウムのキャラクタリゼーション

X線回折測定（Rigaku Rint2000）により，結晶構造の同定を行った。また，得られたX線回折パターンのRietveld解析により，格子定数を求めた。走査型電子顕微鏡（HITACHI S - 4500）により，粒子の外観を観察した。BET法（SHIMADZU FLOWSORB）により，粉体の比表面積を測定した。ESCA（SHIMADZU ESCA - 3400）

により、粒子の表面状態を観測した。

2.3 安定性評価試験

アルミン酸リチウムと、炭酸リチウムと炭酸ナトリウムをモル比で53：47に混合した炭酸塩を、重量比で1：3に混合したものを試料とした。試料を高純度アルミナるつぽに入れ、680 の電気炉中に保持し、所定時間毎にサンプリングした。通常、MCFCの運転温度は650 であるが、ここでは680 で促進試験を行った。電気炉中の雰囲気ガスは、MCFC運転時の組成とするため、空気と窒素と二酸化炭素を5：4：1に混合した気体を60 の温水で加湿したものをうい、500ml/minの流量で電気炉中に流しながら実験を行った。この時の雰囲気ガス中の二酸化炭素濃度は約10%であった。所定時間ごとにサンプリングした試料を乳鉢で粉碎し、酢酸と無水酢酸を1：1に混合した溶液で洗浄し、試験後のアルミン酸リチウム試料を得た。試験前後の比表面積の変化とSEM、XRDによりアルミン酸リチウム粉末の安定性を評価した。また、二酸化炭素濃度の低い雰囲気下での安定性を調べるため、雰囲気ガスの組成を変えて実験した。

3 結果と考察

3.1 アルミン酸リチウムのキャラクタリゼーション

合成した3種類のアルミン酸リチウム、および市販品の結晶相および比表面積をTable 1にまとめた。

Table 1 Crystal structures and specific surface area of the lithium aluminates.

sample	crystal phase	specific surface area/m ² g ⁻¹
TYPE1	γ	10.3
TYPE2	γ	9.0
TYPE3	γ	5.6
HSA - 10	γ	9.9

X線回折測定から、いずれの試料も結晶相はγ相単相であった。また、TYPE3の比表面積はTYPE1、TYPE2、HSA - 10に比べ約半分であった。

3.2 安定性評価試験（二酸化炭素濃度10%）

アルミン酸リチウム粒子の熔融炭酸塩中での安定性を調べた。雰囲気ガス中の二酸化炭素濃度が10 %の時の結果をFig. 1に示す。

TYPE1は試験開始直後から比表面積の低下を起こし、約500時間程度で4.0m²/gとなった。SEM観察から、試験前は0.1 - 0.2μm程度であった粒径が、1800時間後には1μm程度まで成長していることが確認された。(Fig. 2)X線回折測定からは、試験後の試料にα相は存在していないこと

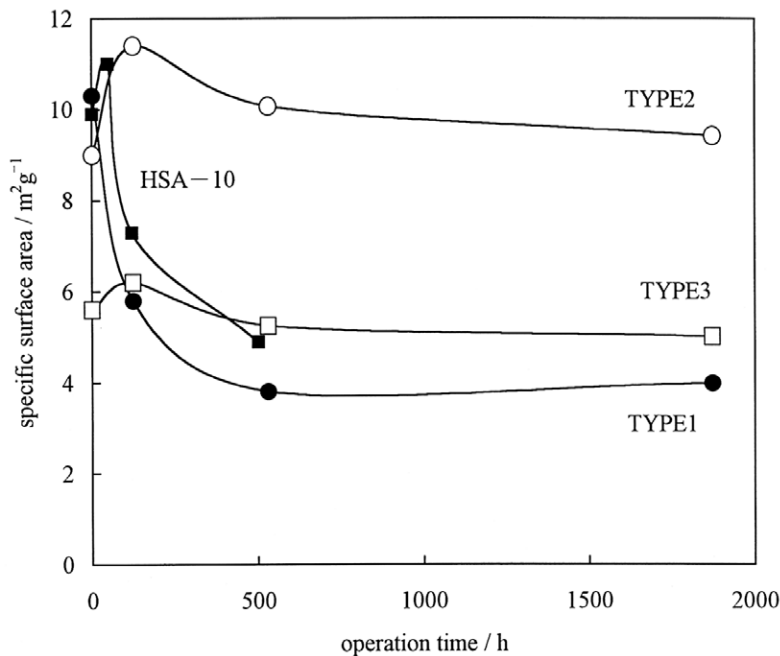


Fig. 1 Change in the specific surface area of γ lithium aluminates during stability test performed at 680 in the atmosphere composition of air : N₂ : CO₂ = 5 : 4 : 1. ■ : The test was performed at 700 .

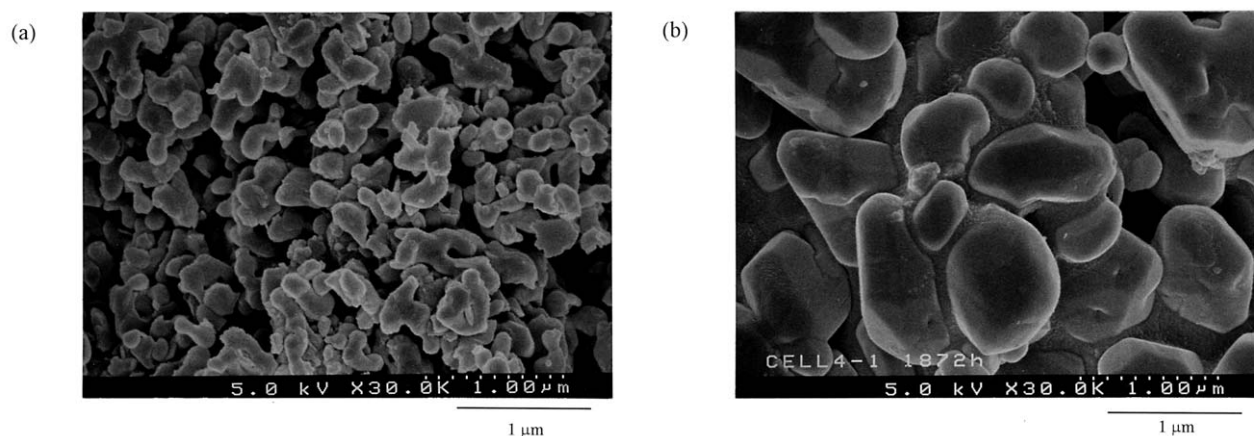


Fig. 2 Scanning electron micrographs for TYPE1 (a)before and (b)after the stability test.

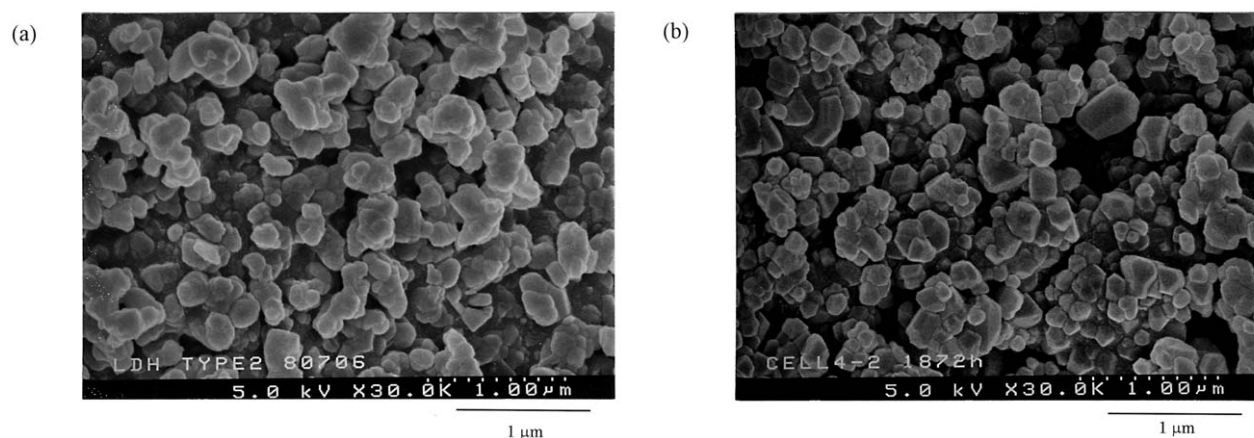


Fig. 3 Scanning electron micrographs for TYPE2 (a)before and (b)after the stability test.

が分かった。

TYPE2は1800時間後においても初期の比表面積を保っており、粒子径および結晶構造に変化はなかった。(Fig. 3)

TYPE3は1800時間後には若干の粒子径の成長が確認されたが、比表面積の変化はわずかであった。また、X線回折パターン上からはα相の存在は確認できなかった。

HSA - 10は、試験開始後400時間程度で5m²/g程度まで比表面積が低下し、粒成長が起こった。結晶相の変化は確認されなかった。

これらのことから、TYPE1、HSA - 10に比べTYPE2、TYPE3は熔融炭酸塩中でより長時間安定であることが分かった。

比較的不安定であったTYPE1の安定性試験結果を見ると、試験開始直後の比較的早い時間に大幅な比表面積の低下が起こり、およそ3 - 4m²/gでその低下が止まっているように見える。この理由は次のように考えられる。

熔融炭酸塩中でのアルミン酸リチウム粒子の成長は、溶解・再析出機構で起こっていることが報告されている⁴⁾。この場合、液相中の溶質の拡散が律速になっているとすると、固相粒子の粒成長速度は次に示す3乗則で現される⁵⁾。

$$r_t^3 - r_0^3 = \left(\frac{8\gamma_{SL}\Omega^2 D_{SL} C_0}{9RT} \right) t$$

ここで、 r_t は時間 t における粒子の粒径、 r_0 は初期の粒径、 γ_{SL} は固液界面エネルギー、 Ω 、 D_{SL} 、 C_0 はそれぞれ液相中の溶質のモル体積、拡散係数、濃度である。ここで、簡単のため、括弧内の各項を定数と考え、それらをまとめて C とおき、粒径を球換算で比表面積に変換し、時間に対する比表面積変化の関係を導くと、次の式となる。

$$S_t = \frac{3}{d} \left(Ct + \left(\frac{3}{S_0 d} \right)^3 \right)^{-\frac{1}{3}}$$

ここで、 S_t は時間 t における比表面積、 d は粒子の密度、 S_0 は初期比表面積である。このことから、比表面積は時間に対して $-1/3$ 乗で変化することが分かる。

ここでは、 γ_{SL} 、 Ω 、 D_{SL} 、 C_0 の値が不明なため、実際の比表面積の時間変化を求めることはできない。そこで、定数 C を適当に変化させ、比表面積の時間変化のカーブをシミュレートした。結果をFig. 4に示す。

初期比表面積を $10.8\text{m}^2/\text{g}$ とし、TYPE1の比表面積変化のカーブを重ね合わせると、 C が 5×10^{-23} の時、約500時間程度まで一致することが分かった。従って、アルミニウムリチウムの熔融炭酸塩中での比表面積の低下は、その初期段階は溶解析出機構で説明できるものと思われる。そしてこの場合、継続的に溶解・再析出が起きているとしても、 $3 - 4\text{m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積の低下は見かけ上非常に遅くなり、あたかも比表面積の低下が止まったように見えることになる。そして、この比表面積低下が遅く見える領域にあるアルミニウムリチウム粒子を作成すること

で、熔融炭酸塩中で安定な粒子を得ることが可能になると思われた。

そこで、 $C = 5 \times 10^{-23}$ に固定し、いくつかの初期比表面積について、比表面積の時間変化を描くとFig. 5のようになった。

このことから、一定の溶解・再析出が起きている場合には、初期比表面積の小さい粒子ほど比表面積の変化率は小さくなることが分かった。従って、比表面積の小さな粒子を用いて電解質板を作成することで、そのミクロ構造の著しい変化を防止することができると思われる。

3.3 TYPE1とTYPE2の差異の検討

TYPE1とTYPE2は結晶構造は同じで比表面積も同等であるが熔融炭酸塩中での安定性に大きな違いがあった。この原因を探るべく、ESCA測定およびX線回折パターンのRietveld解析を行い、両者の表面状態および格子定数を比較した。結果をTable 2に示す。

表面状態に関しては、アルミニウム、リチウム、酸素各原子の電子の結合エネルギーに差は見られなかった。また、アルミニウム原子数に対する酸素原子数の比も違いがなかった。これらのことから、両者の表面状態に差異はないことが分かった。一方、格子定数に関しては、

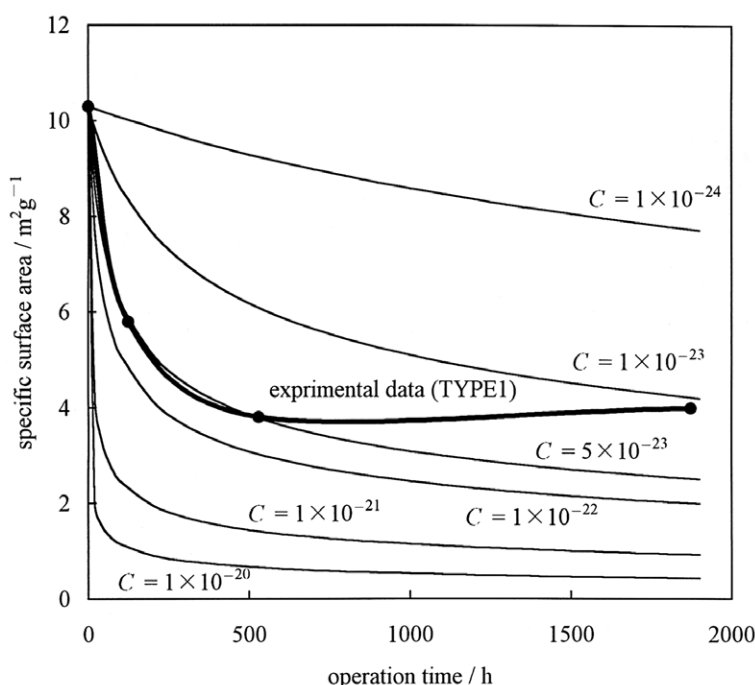


Fig. 4 Simulation curves of time dependence of specific surface area for particles which follow the dissolve-redeposit system in liquid phase.

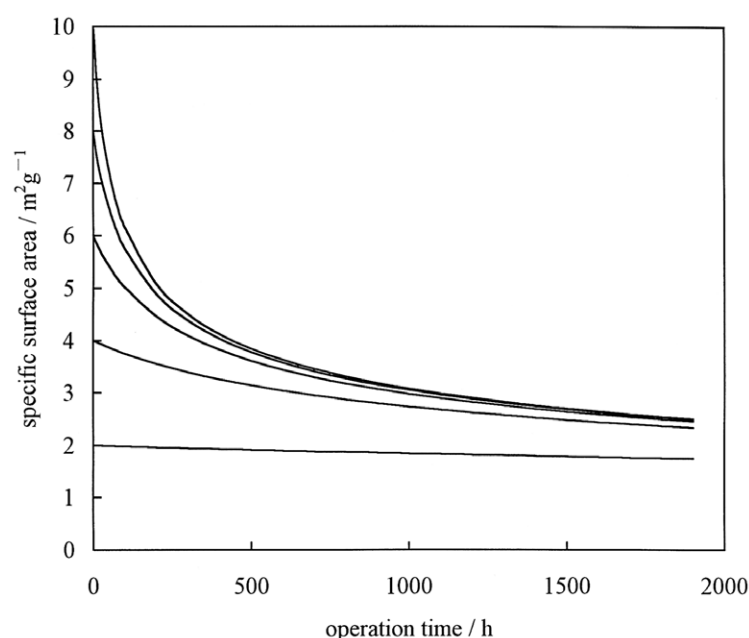


Fig. 5 Simulation curves of time dependence of specific surface area for particles having different initial specific surface area.

Table 2 Summary of the results of ESCA measurements and Rietveld analyses for TYPE1 and TYPE2.

		TYPE1	TYPE2
binding energy / eV	Al 2p	73.80	73.83
	O 1s	530.80	530.83
	Li 1s	55.13	55.07
atom number ratio	O/Al	2.27	2.22
lattice constant /	a axis	5.1698	5.1680
	c axis	6.2711	6.2755

TYPE2はTYPE1に比べてa軸長が短くc軸長が長い数値が得られた。これらのことから、アルミン酸リチウム粒子の表面状態というよりはむしろ格子定数などの粒子の構造的な違いが安定性に影響を与えていることが示唆された。

また、合成方法においては、TYPE1は原料のアルミナとして低温安定相である γ アルミナを用いたのに対し、TYPE2では高温安定相である α アルミナを用いたことが主な違いである。したがって、原料に用いたアルミナの構造的な安定性が、それをリチウム化して得られるアルミン酸リチウムの安定性に関与していることも示唆された。

3.4 低二酸化炭素濃度領域の安定性試験

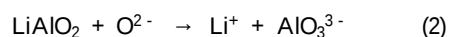
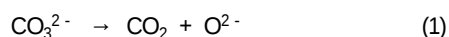
MCFCの運転に際して、通常の運転条件とは異なる雰囲気中に材料が曝される場合がある。すなわち、運転立ち上げ時や緊急停止時などに、二酸化炭素が全く含まれていない不活性ガスで系内をパージするような場合である。したがって、アルミン酸リチウム粒子には雰囲気中の二酸化炭素濃度が極端に低い状態での安定性も求められる。そこでここでは雰囲気ガス中の二酸化炭素濃度が10%の時に安定であったTYPE2およびTYPE3に対して、二酸化炭素濃度が極端に低い空気100%の雰囲気下での安定性を調べた。結果をFig. 6に示す。

TYPE2は100時間経過後から急激に比表面積の低下を起こし、500時間あまりで $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下になった。粒径は 10μ

m以上にまで成長しており、結晶構造は γ 相であった。

TYPE3は粒径の増大が多少認められたものの、500時間後においても比表面積の低下は小さい範囲にとどまり、結晶相変化も起こっていなかった。

ところで、熔融炭酸塩中でのアルミン酸リチウムの溶解は次の式で現される^{6),7)}。



二酸化炭素濃度の低い条件下では(1)式の平衡が右に傾き酸化物イオン濃度が増加するために(2)式の溶解反応が進行しやすくなるものと考えられる。このようなアルミン酸リチウムの溶解度が高い条件下では、粒子の初期比表面積の差に基づく安定性の差が顕著に現れ、雰囲気中の二酸化炭素濃度が10%の条件下で安定であったTYPE2においても比表面積の低下が大きくなったものと考えられる。

4 結 論

3種類の γ アルミン酸リチウム (TYPE1, TYPE2, TYPE3) を開発し、熔融炭酸塩中での安定性を市販品 (HSA - 10) と比較した。その結果以下のことが明らかとなった。

(1)二酸化炭素濃度が10%の場合、約10m²/gのTYPE1, HSA - 10は比表面積の大きな低下を起こしたのに対し、前者と同等のTYPE2、および5m²/g程度のTYPE3は安定であった。

(2)空気100%の雰囲気下の場合、二酸化炭素濃度が10 %の場合に安定であった約10m²/gのTYPE2でも比表面積の大きな低下を起こしたが、比表面積の比較的小さいTYPE3は安定であった。このことから二酸化炭素濃度の低い領域では初期のアルミン酸リチウムの比表面積が小さいものが安定であることが示唆された。

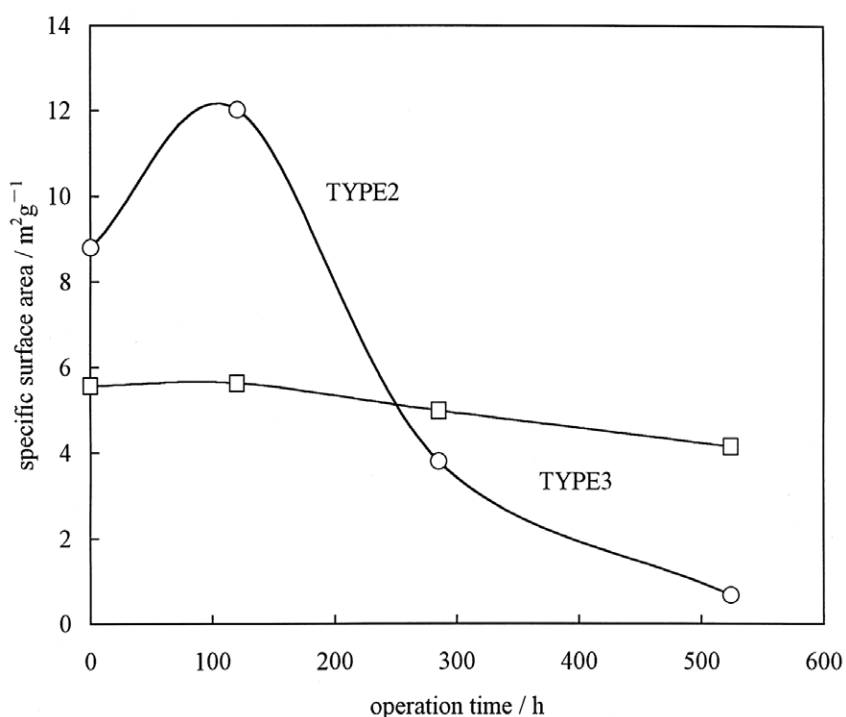


Fig. 6 Change in the specific surface area of lithium aluminates during stability test performed at 680 °C in air.

文 献

- 1) 三奈木正幸, 荒井義光, 和泉守雄, 櫻木昭文, 田所義朗, 上田一三, 第 6 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 1999, p.177.
- 2) 永島郁男, 島田透, 幹淳, 第 3 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 1996, p.184.
- 3) 谷本一美, 柳田昌宏, 小島敏勝, 民谷由紀子, 浅井孝, 宮崎義憲, 第 3 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 1996, p.139.
- 4) 桧垣憲仁, 永島郁男, 寺田誠二, 第 4 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 1997, p.318.
- 5) 松原秀彰, セラミックス, 30, 385 (1995) .
- 6) H. Sotouchi, Y. Watanabe, T. Kobayashi, M. Murai, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1127 (1992) .
- 7) 桧垣憲二, 岡田俊治, 永島郁男, 寺田誠二, 第 5 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 1998, p.312.



著 者
氏名 仲岡 泰裕*
Yasuhiro NAKAOKA*
所属 研究開発本部
電材開発部
電池材料グループ



著 者
氏名 高橋 一世
Hitose TAKAHASHI
所属 研究開発本部
電材開発部
電子セラミック材料
グループ



著 者
氏名 根岸 克幸
Katsuyuki NEGISHI
所属 研究開発本部
電材開発部
電池材料グループ



著 者
氏名 山崎 信幸
Nobuyuki YAMAZAKI
所属 研究開発本部
電材開発部
電池材料グループ