



# Physical and Chemical Properties of Molten Carbonates

Kojima, Toshikatsu

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2009-03-25

(Date of Publication)

2013-08-30

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4596

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004596>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名 小島 敏勝  
博士の専攻分野の名称 博士（工学）  
学 位 記 番 号 博い第 4596 号  
学位授与の要件 学位規則第 5 条第 1 項該当  
学位授与の日付 平成 21 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

Physical and Chemical Properties of Molten Carbonates（熔融炭酸塩の物理化学的性質に関する研究）

審 査 委 員

主 査 教 授 境 哲男  
教 授 小黒 啓介  
教 授 出来 成人  
教 授 西山 覚

本研究は、効率が高く実用化の近い発電技術である熔融炭酸塩形燃料電池の電解質として用いられ、核燃料処理など種々の反応媒体として検討されている熔融炭酸塩について、より望ましい組成の探索に必要な、種々の組成(アルカリ炭酸塩にアルカリ土類金属炭酸塩をはじめ種々の添加物を添加した多くの組成)での物性(密度、モル体積、表面張力、導電率等)を調べ、広く熔融塩の物性を予測する方法を見出した。また、これらの研究を通じて種々機能材料として用いられているランタンペロブスカイト型化合物を低温で簡便に合成できる新規な生成反応を見出した。熔融炭酸塩中でのそれら有用な化合物の生成条件を調べ、反応機構を提案した。

第1章「序論」では、熔融炭酸塩を用いた技術、主に実用化されつつある熔融炭酸塩形燃料電池について概説し、これら熔融炭酸塩利用技術において、熔融炭酸塩の物性がどのように関わっているかを述べた。熔融炭酸塩の導電率は、電解質の電気抵抗として熔融炭酸塩形燃料電池の出力に影響を及ぼし、熔融炭酸塩の密度から求められる電解質の体積は、熔融炭酸塩形燃料電池の最適な電解質量を求めるために必要である。また、熔融炭酸塩の表面張力は、多孔質の熔融炭酸塩形燃料電池材料にあって、毛管力となって電解質の分布を決定し、かつまた燃料電池の空気と水素を遮る力となっていることを述べた。

また、熔融炭酸塩により起きる腐食や化学反応、望ましい熔融炭酸塩組成の探索、防食方法について述べ、ランタン化合物の添加が有効性について述べた。

本研究で扱う熔融炭酸塩は、アルカリ炭酸塩 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , 及び  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) やこれに添加するアルカリ土類金属炭酸塩 ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , 及び  $\text{BaCO}_3$ ) をはじめ、種々の添加物 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 及び  $\text{I}^-$ ) からなる多くの組成について述べ、実用上注目すべき組成について示した。

第2章「熔融炭酸塩混合物の密度」では、密度の種々の測定方法の概説と、表面張力との同時測定となる最大泡圧法による密度測定方法について、具体的方法と改良した点、誤差要因について示した。温度を変化させて測定を行い、温度の1次の関数として測定値を整理することが出来た。

一連の密度測定結果から得られる熔融炭酸塩混合物のモル体積について、測定を行ったほとんどの系において構成成分のモル体積から予測できる(加成性が成り立つ)ことを見出し、構成成分のイオン半径を用いて含まれるイオン個別の体積を見積もることで、混合物のモル体積を見積もることができる方法について示した。

第3章「熔融炭酸塩混合物の表面張力」では、表面張力の測定方法を概説し、最大泡圧法を用いた表面張力の測定方法の具体的方法、改良点、誤差要因について示した。温度を変化させて測定を行い、温度の1次の関数として測定値を整理することが出来た。一連の表面張力測定結果から、アルカリ2成分系混合物ではGuggenheimの正則溶液の式を用いて予測できることを見出した。アルカリ金属炭酸塩にアルカリ土類金属炭酸塩を添加した場合の表面張力は、添加量に比例して直線的に増加し、これによりアルカリ-アルカリ土類金属炭酸塩の2成分及び3成分系の表面張力が予測可能であることを示した。

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ の3成分系アルカリ炭酸塩系では、等表面張力曲線がほぼ直線であることが見出され、これにより、2成分系のデータから3成分系のデータを推算することが可能であることがわかった。さらにこの方法を他の熔融塩系にも適用し、適用可能であることを確かめた。

第4章「熔融炭酸塩混合物の導電率」では、導電率の測定方法を概説し、電導度セルを用いた交流2端子法による熔融炭酸塩混合物導電率測定の具体的方法について述べた。得られた結果は、アレニウス式および2次の実験式により整理した。2次の実験式は全測定温度範囲において実測値をよく再現していたが、アレニウス式は、700℃より低い温度では実測値との差が顕著となった。アルカリ土類金属炭酸塩を添加したアルカリ金属炭酸塩において、表面張力同様、直線的な変化が添加量に伴って見出されており、このことを利用して、アルカリ-アルカリ土類金属炭酸塩の2成分及び3成分系の導電率を予測する方法を示した。

また、アルカリ2成分系の当量導電率(導電率とモル体積の積)について、構成成分の当量導電率と組成から予測する式を見出した。この式は、一般的な熔融塩二成分系の等量導電率にも適用可能であることがわかった。さらに、この式を3成分系に拡張して適用することができ、熔融 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ 系の等量導電率を精度よく予測できることを示した。

第5章「熔融炭酸塩中でのランタンとの反応」では、熔融炭酸塩中での化学反応について概説し、腐食による種々の材料劣化の問題に言及し、ランタン添加による熔融炭酸塩形燃料電池導電率の性能・耐食性向上の試みがなされていることを述べた。このランタンが熔融炭酸塩の種々の組成を溶媒として、種々の酸化物、金属と反応して $\text{LaMO}_3$  (M: Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ga, 及びIn) が、これまで知られている合成温度(1000℃~1500℃)よりも低い温度(900℃~450℃)で生成することを見出した。熔融炭酸塩形燃料電池導電率の材料(Al, Cr, Fe, Ni, 及びCo)とも反応してペロブスカイト型化合物を生成することを示すとともに、反応メカニズムを高温XRDにより調べた結果、ペロブスカイト型 $\text{LaMO}_3$ の生成には、溶存するランタン種と炭酸イオンから放出される酸化物イオンがこれまでより容易にペロブスカイト型化合物を生成する反応を引き起こしているとする考察を述べた。

第6章「総括」では、熔融炭酸塩の物性を調べた本研究により、多成分系の物性を予測するいくつかの方法を見出した。また、これら物性の予測にイオン半径の適用が有効であることがわかった。さらに、これらの手法が熔融炭酸塩にとどまらず広く熔融塩に適用可能な方法であることを示した。また、熔融炭酸塩中でのランタン化合物の生成の反応が、熔融炭酸塩形燃料電池の長寿命化に寄与する材料に展開する可能性を示した。本研究で得られた成果が、より広い選択肢から熔融炭酸塩電解質を探索する指針となるだけでなく、熔融炭酸塩形燃料電池の寿命と性能の向上に寄与するのみならず、熔融塩利用技術の進展に有用であることを述べた。

氏名	小島敏勝		
論文 題目	Physical and Chemical Properties of Molten Carbonates (熔融炭酸塩の物理化学的性質に関する研究)		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	境 哲男
	副査	教授	出来 成人
	副査	教授	小黒 啓介
	副査	教授	西山 覚
	副査		
要 旨			
<p>本研究は、効率の高い発電技術である熔融炭酸塩形燃料電池の電解質として用いられ、核燃料処理など種々の反応媒体として検討されている熔融炭酸塩について、より望ましい組成の探索に必要な、種々の組成（アルカリ炭酸塩にアルカリ土類金属炭酸塩をはじめ種々の添加物を添加した多くの組成）での物性（密度、モル体積、表面張力、導電率等）を調べ、広く熔融塩の物性を予測する方法を見出した。また、これらの研究を通じて種々機能材料として用いられているランタンペロブスカイト型化合物を低温で簡便に合成できる新規な生成反応を見出した。熔融炭酸塩中でのそれら有用な化合物の生成条件を調べ、反応機構を提案した。</p> <p>第1章「序論」では、熔融炭酸塩を用いた技術、主に実用化されつつある熔融炭酸塩形燃料電池について概説し、これら熔融炭酸塩利用技術において、熔融炭酸塩の物性がどのように関わっているかを述べた。熔融炭酸塩の導電率は、電解質の電気抵抗として熔融炭酸塩形燃料電池の出力に影響を及ぼし、熔融炭酸塩の密度から求められる電解質の体積は、熔融炭酸塩形燃料電池の最適な電解質量を求めめるために必要である。また、熔融炭酸塩の表面張力は、多孔質の熔融炭酸塩形燃料電池材料にあって、毛管力となって電解質の分布を決定し、かつまた燃料電池の空気と水素を運ぶ力となっていることを述べた。</p> <p>また、熔融炭酸塩により起きる腐食や化学反応、望ましい熔融炭酸塩組成の探索、防食方法について述べ、ランタン化合物の添加が有効性について述べた。</p> <p>本研究で扱う熔融炭酸塩は、アルカリ炭酸塩 (<math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math>, <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>, <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math>, <math>\text{Rb}_2\text{CO}_3</math>, 及び <math>\text{Cs}_2\text{CO}_3</math>) やこれに添加するアルカリ土類金属炭酸塩 (<math>\text{CaCO}_3</math>, <math>\text{SrCO}_3</math>, 及び <math>\text{BaCO}_3</math>) をはじめ、種々の添加物 (<math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{CrO}_4^{2-}</math>, <math>\text{MoO}_4^{2-}</math>, <math>\text{WO}_4^{2-}</math>, <math>\text{NO}_3^-</math>, <math>\text{F}^-</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math>, 及び <math>\text{I}^-</math>) からなる多くの組成について述べ、実用上注目すべき組成について示した。</p> <p>第2章「熔融炭酸塩混合物の密度」では、密度の種々の測定方法の概説と、表面張力との同時測定となる最大泡圧法による密度測定方法について、具体的方法と改良した点、誤差要因について示した。温度を変化させて測定を行い、温度の1次の関数として測定値を整理することが出来た。</p> <p>一連の密度測定結果から得られる熔融炭酸塩混合物のモル体積について、測定を行ったほとんどの系において構成成分のモル体積から予測できる（加成性が成り立つ）ことを見出し、構成成分のイオン半径を用いて含まれるイオン個別の体積を見積もることで、混合物のモル体積を見積もることが出来る方法について示した。</p> <p>第3章「熔融炭酸塩混合物の表面張力」では、表面張力の測定方法を概説し、最大泡圧法を用いた表面張力の測定方法の具体的方法、改良点、誤差要因について示した。温度を変化させて測定を行い、温度の1次の関数として測定値を整理することが出来た。一連の表面張力測定結果から、アルカリ2成分系混合物では Guggenheim の正則溶液の式を用いて予測できることを見出した。アルカリ金属炭酸塩にアルカリ土類金属炭酸塩を添加した場合の表面張力は、添加量に比例して直線的に増加し、これによりアルカリ・アルカリ土類金属炭酸塩の2成分及び3成分系の表面張力が予測可能であることを示した。</p>			

氏名	小島敏勝		
論文 題目	Physical and Chemical Properties of Molten Carbonates (熔融炭酸塩の物理化学的性質に関する研究)		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	境 哲男
	副査	教授	出来 成人
	副査	教授	小黒 啓介
	副査	教授	西山 覚
	副査		
要 旨			
<p>第4章「熔融炭酸塩混合物の導電率」では、導電率の測定方法を概説し、電導度セルを用いた交流2端子法による熔融炭酸塩混合物導電率測定の方法について述べた。得られた結果は、アレニウス式および2次の実験式により整理した。2次の実験式は全測定温度範囲において実測値をよく再現していたが、アレニウス式は、700℃より低い温度では実測値との差が顕著となった。アルカリ土類金属炭酸塩を添加したアルカリ金属炭酸塩において、表面張力同様、直線的な変化が添加量に伴って見出されており、このことを利用して、アルカリ・アルカリ土類金属炭酸塩の2成分及び3成分系の導電率を予測する方法を示した。</p> <p>また、アルカリ2成分系の当量導電率（導電率とモル体積の積）について、構成成分の当量導電率と組成から予測する式を見出した。この式は、一般的な熔融塩2成分系の等量導電率にも適用可能であることがわかった。さらに、この式を3成分系に拡張して適用することができ、熔融 <math>\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3</math> 系の等量導電率を精度よく予測できることを示した。</p> <p>第5章「熔融炭酸塩中でのランタンとの反応」では、熔融炭酸塩中での化学反応について概説し、腐食による種々の材料劣化の問題に言及し、ランタン添加による熔融炭酸塩形燃料電池導電率の性能・耐食性向上の試みがなされていることを述べた。このランタンが熔融炭酸塩の種々の組成を溶媒として、種々の酸化物、金属と反応して <math>\text{LaMO}_3</math> (M:Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ga, 及び In) が、これまで知られている合成温度よりも低い温度で生成することを見出した。熔融炭酸塩形燃料電池導電率の材料 (Al, Cr, Fe, Ni, 及び Co) とも反応してペロブスカイト型化合物を生成することを示すと同時に、反応メカニズムを高温 XRD により調べた結果、ペロブスカイト型 <math>\text{LaMO}_3</math> の生成には、溶存するランタン種と炭酸イオンから放出される酸化物イオンがこれまでより容易にペロブスカイト型化合物を生成する反応を引き起こしているとする考察を述べた。</p> <p>第6章「総括」では、熔融炭酸塩の物性を調べた本研究により、多成分系の物性を予測するいくつかの方法を見出した。また、これら物性の予測にイオン半径の適用が有効であることがわかった。さらに、これらの手法が熔融炭酸塩にとどまらず広く熔融塩に適用可能な方法であることを示した。また、熔融炭酸塩中でのランタン化合物の生成の反応が、熔融炭酸塩形燃料電池の長寿命化に寄与する材料に展開する可能性を示した。本研究で得られた成果が、より広い選択肢から熔融炭酸塩電解質を探索する指針となるだけでなく、熔融炭酸塩形燃料電池の寿命と性能の向上に寄与するのみならず、熔融塩利用技術の進展に有用であることを述べた。</p> <p>本研究の成果は、熔融炭酸塩の物性と反応性についてのものであり、熔融炭酸塩を用いた技術、とりわけ熔融炭酸塩形燃料電池の開発や熔融塩を利用する技術に大きな貢献することが期待される重要な知見を得たものとして、価値ある集積であると認める。</p> <p>よって、学位申請者の小島敏勝は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。</p>			