

氏 名	仁 科 辰 夫
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 6 年 1 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 58 年 3 月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	溶融炭酸塩型燃料電池のガス電極反応の研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 板谷 謹悟 東北大学教授 奥脇 昭嗣

## 論 文 内 容 要 旨

本論文は、次世代高温型燃料電池としてその実用化が期待され、国家プロジェクトとして開発が本格化しつつある溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) 系の基礎研究として、その基本原理である溶融炭酸塩中でのガス電極反応、および金属材料腐食の基礎電気化学的な研究を行ったものであり、その目指すところは燃料電池発電工学の基盤確立にある。

近年、二酸化炭素ガスの放出による地球の温暖化や酸性雨といった環境問題やエネルギーの安定供給という観点から、高効率で環境汚染物質の排出が少なく、燃料に対するフレキシビリティの高い新しい発電システムの開発が切望されており、MCFCはその最有力候補になりつつある。このような新技術の開発には基礎データの充実が重要であるが、溶融炭酸塩系に関する電気化学的な基礎データは、研究を開始した時点でほとんど整備されていなかった。

本研究では、溶融炭酸塩中での水素及び酸素電極反応の反応速度論を詳細に検討し、反応機構の解明を行うと共に、ガス拡散型多孔電極の解析を行い、MCFC高性能化への開発指針について検討した。また、MCFCの長寿命化を目指した金属材料の腐食に関する基礎研究を行い、高耐食性材料の開発指針に関して研究を行った。論文は全編 7 章より構成されている。

### 1 章 序 論

本章では、本研究の背景と目的及び論文の構成について述べている。

### 2 章 溶融炭酸塩中でのガス電極反応に於ける従来の研究と実験技術

本章では、本研究に関する既往の研究について述べ、本論文の立場を明確化すると共に、本研究に用いた実験技術と解析手法について記述している。

### 3章 熔融炭酸塩中での水素電極反応の解析

本章では、(62+38)mole%(Li+K)CO<sub>3</sub> 熔融塩中、 $P_{H_2}=0.691$ ,  $P_{CO_2}=0.296$ ,  $P_{H_2O}=0.013$ atm での水素電極反応 ( $H_2+CO_3^{2-}\rightarrow H_2O+CO_2+2e$ ) の反応速度論と反応機構について、Au, Ag, Cu, Ir, Fe, Co, Ni, Pd, Ni-Cu 合金電極を用い、サイクリック・ボルタンメトリー (CV) 法、ポテンシャル・ステップ (PS) 法、クーロスタット (CS) 法、AC インピーダンス (AC) 法、クロノクーロメトリー (CC) 法により検討を行った。

本系のような高速な電極反応の交換電流密度  $i_0$  の測定には従来用いられてきた PS 法よりは AC 法、CS 法、CC 法が優れている。特に本研究で提案する CC 対数解析法と組み合わせた CC 法は、化学量数  $\nu$  や交換電流密度、通過係数  $\alpha$  の決定に優れた測定法であることが示された。その結果の一例を表 1 に示す。 $n/\nu$  と  $\alpha$  とから反応機構の詳細を説明することができた。 $i_0$  値は  $10\sim 100\text{mAcm}^{-2}$  のオーダーと可逆な反応であり、特に Ni の  $i_0$  値が大きく、その高活性さが立証された。

表 1 CC法より得られた水素酸化反応の速度論的パラメータ (650°C)

Metal	$n/\nu$	$i_0 / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\alpha$
Ni(25)-Cu(75)	1.28	69.2	0.52
Ni	1.07	140	0.41
Pt	1.27	84.7	0.57
Ir	1.23	26.5	0.16
Au	1.25	25.7	0.11
Ag	1.23	18.7	0.24

しかしながら、水溶液系に見られるような顕著な電極触媒作用は熔融炭酸塩系では見られない。

同様な手法により、H<sub>2</sub>S 不純物ガスによる被毒効果を Au, Pt, Ni, Cu について検討したが、50ppm の H<sub>2</sub>S 共存下で反応速度と反応機構は変化が見られなかった。これらの金属は大量の H<sub>2</sub> 雰囲気下での熔融炭酸塩中では硫化物を形成せず、その被毒効果はマイナーであると結論された。

### 4章 熔融炭酸塩中での酸素電極反応の解析

(Na+K)CO<sub>3</sub>, (Li+K)CO<sub>3</sub>, (Li+Na+K)CO<sub>3</sub>, (Li+Na)CO<sub>3</sub> 熔融炭酸塩中での Au, NiO, SnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 電極上での酸素還元反応 ( $\frac{1}{2}O_2+CO_2+2e\rightarrow CO_3^{2-}$ ) について、温度 (600~800°C) とガス組成をパラメータとし、その速度論的パラメータ、溶存酸素種の溶解度と拡散係数を決定し、反応機構の解明を行った。

CV 法による結果では、酸素還元反応は分子状酸素の直接還元ではなく、観測される 2 つの CV 波は融体組成、ガス分圧、温度に依存して複雑に変化し、反応活性な酸素種であると考えられている O<sub>2</sub> と O<sub>3</sub><sup>2-</sup> が関与した複雑な反応機構が予想されたが、従来の研究と異なり、可逆な反応系であることが示された。

酸素還元反応の可逆性を立証するため、PS 法、AC 法、CS 法による Au 電極上での  $i_0$  の比較測定 (650°C の (Li+K)CO<sub>3</sub>) により検討した (表 2)。 $i_0$  は数  $10\text{mAcm}^{-2}$  のオーダーであり、水素酸化反応と同程度の速度論的可逆性が明らかとなった。NiO, SnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 電極でも Au 電極と同様の  $i_0$  が得られ、電極触媒作用は重要ではないことが確認された。この事実は、現行の MCFC のカソードの高性能化には電極触媒作用の観点からではなく、むしろ多孔質電極の構造自体の最適化に焦点を合わせるべきであることが示された。同様の速度論的検討を温度、融体組成、ガス分圧をパラメータとして系統的に研究し、 $i_0$  の高精度測定法として CS 積分解析法を提案した。

表2 (52+38)mole%(Li+K)CO<sub>3</sub>中, Au上での酸素還元反応の速度論的パラメータの比較 (650°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> : P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.9 : 0.1atm).

Method	Parameters <sup>a)</sup>				
	i <sub>0</sub> / mA·cm <sup>-2</sup>	R <sub>ct</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	C <sub>d</sub> / μF·cm <sup>-2</sup>	σ / Ω·cm <sup>2</sup> ·s <sup>0.5</sup>	α <sub>c</sub> <sup>b)</sup>
AC impedance	38.5	1.03	114	146	
Coulostatic relaxation	26.9	1.48	111		
Potential step	9.55				0.56

a) calculated with n=2. b) apparent cathodic transfer coefficient.  $\alpha_c = \frac{F}{RT} \frac{d \ln i_c}{d E}$

溶存酸素種の溶解度と拡散係数の決定は, O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の急冷ガス放出法による測定結果と, ACインピーダンス法より得られた Warburg 係数の反応次数解析の結果を組み合わせで行った。Warburg係数の反応次数解析の結果によれば(図1), 本研究で使用した全ての融体組成((Na+K)CO<sub>3</sub>はデータ不足のため除く), 温度における酸素還元反応は, O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の混合拡散が支配的であり, 反応次数解析により見かけのσをσ<sub>O<sub>2</sub></sub>とσ<sub>CO<sub>2</sub></sub>に各々分離した。これとO<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>の溶解度データから拡散係数を決定した。その結果, 酸素還元反応の複雑な挙動はCO<sub>2</sub>の混合拡散寄与によることが明らかとなった。

電荷移動過程における反応機構の解明はi<sub>0</sub>値の反応次数解析によって行った。その結果, 低温側ではO<sup>2-</sup>とCO<sub>2</sub>の再結合反応(O<sup>2-</sup>+CO<sub>2</sub>→CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)が, 750°C以上の高温側ではCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の1電子還元反応で生成したCO<sub>3</sub><sup>·-</sup>の分解反応(CO<sub>3</sub><sup>·-</sup>→CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+O<sup>-</sup>)が律速となっていることが示唆された。

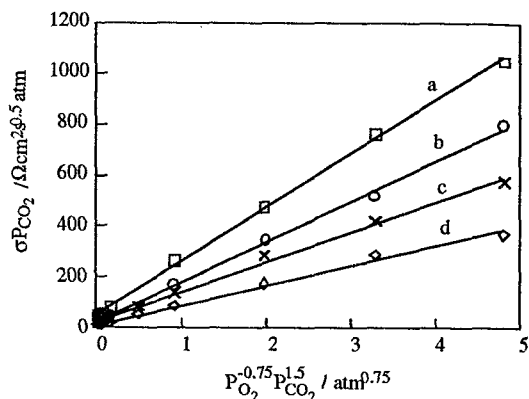


図1 O<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の混合拡散を仮定した反応次数プロット (650°C). a-d ; (52+38)mole%(Li+Na)CO<sub>3</sub>, (43.5+31.5+25.0)mole%(Li+Na+K)CO<sub>3</sub>, (62+38)mole%(Li+K)CO<sub>3</sub>, (35+65)mole%(Li+K)CO<sub>3</sub>.

## 5章 ガス拡散型多孔質電極の解析

MCFC用ガス拡散型多孔質アノードの設計法の一つとして複合電着被覆法を適用し, 二重骨格(DSK)型のガス拡散型多孔質電極を試作・評価した。マクロポアーを持つ発泡Ni骨格上にミクロポアー構造の発達したRaney-Ni粉体を複合電着することにより, Raney-Ni粉体の集合体(アグロメレート)がメディアムポアーを構成する, 3つの孔径分布を有する多孔質電極を製作できることがわかった。このDSK型Raney-Ni電極は, その多孔質構造の制御性に優れ, ガス拡散型多孔質電極の設計法として有効であった。また, ガス拡散型多孔質電極の定常分極特性と電極内への電解質のしみ込み量の関係を孔径分布曲線から説明することができた。即ち, ガスチャンネル, 反応活性部, 電解質チャンネルを各々マクロポアー, メディアムポアー, ミクロポアーに割り振るこ

とにより、高性能化の為の電極構造の設計が容易になり、高性能多孔質電極の開発を資する有効な指針となる。

MCFC用カソードの高性能化に関してはAu玉焼結モデル電極により検討したが、Au単体では炭酸塩融体の濡れが悪く、濡れ性が良いNiOのAu表面への被覆により反応活性な電解質薄膜部が電極全体に構成され、大きな性能向上が見られた。

このAu/NiOカソードの定常分極特性とACインピーダンス特性を、薄膜モデルを用いてシミュレーション解析を行い、4章でのフラッグ電極を用いたデータとの比較を行った。本モデルでは、Au/NiOカソードの孔を同じ大きさの等価な円筒状の孔の並列接続で近似して既知とし、反応種の拡散は孔の半径方向のみを考慮した。計算は i). 一連のパラメータを仮定, ii). 定常分極特性から過電圧と濃度分布を計算, iii). それをもとにACインピーダンス特性を計算して実測値との誤差を評価, iv). 以上の操作をベストフィットが得られるまでパラメータを変化させる, という手順で行った。その結果の一例を図2に示す。良いフィッティング精度となっている。この計算は4章で述べたSOPを反応機構として仮定しており、各過電圧のデータを1セットのパラメータで計算した。得られた速度論的パラメータは4章の結果と一致した値が得られ、本手法の妥当性が証明された。

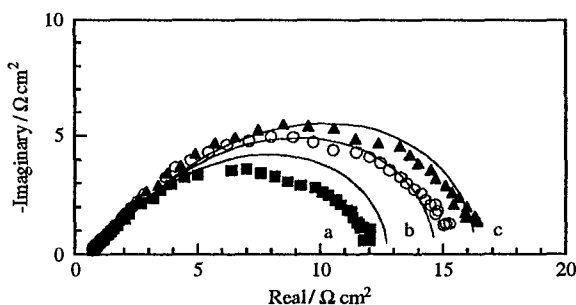


図2 ガス拡散型多孔質電極のシミュレーション結果と実測値との比較 (650°C). a;  $\eta = 0V$ , b;  $\eta = -0.05V$ , c;  $\eta = -0.10V$ .

## 6章 熔融炭酸塩中での金属材料に関する問題

Ni, Fe, Cr, Al, Ti, Ta, Nb, Cu, Co, Ag の (He+CO<sub>2</sub>) 雰囲気下、650°Cの (62+38)mole%(Li+K)CO<sub>3</sub>融体中での金属腐食の平衡論を、JANAFの熱力学データよりE-pO<sup>2-</sup>図を作成して検討し、腐食試験後の腐食生成物(上記金属の酸化物)のXRDによる同定を行った。XRDによる解析結果はE-pO<sup>2-</sup>図から予想される腐食生成物とほぼ一致し、E-pO<sup>2-</sup>図の平衡論的な有効性が確認された。また、各種金属の腐食挙動を定常分極により検討し、E<sub>corr</sub>とi<sub>corr</sub>の相関として結果を整理したところ、E<sub>corr</sub>が貴な電位にある金属ほどi<sub>corr</sub>が小さく、耐食性に優れていることがわかった。特にCr, Ni, Alの耐食性が優れ、その腐食生成物である酸化物の炭酸塩融体中での安定性が示唆された。実用的なMCFC構成材料としてはコストや資源の観点からFe基材の合金が望ましく、FeへのCr, Ni, Alの添加による耐食性向上が有望である。

カソード極材料であるin situリチウム化NiOの酸素雰囲気下の(62+38)mole%(Li+K)CO<sub>3</sub>融体中での生成機構に関して、Auフォイル上にNiの薄膜をスパッター法によって形成した試料を作成し、そのin situ酸化過程を開路電位とACインピーダンスの同時測定により検討した。熔融炭酸塩中でのNiのin situ酸化は、表面での酸化被膜の形成、リチウム化の過程を経て、最終的

には十分な導電性を有するリチウム化NiOが生成する。リチウム化のメカニズムとして、NiO/融体界面において、融体中の酸素活性種 $O_2^-$ の作用によりNiO格子内でNi(II)からNi(III)への酸化反応が進行し、その際、 $Ni^{2+}$ の空格子点へ、電気的中性条件を満足すべく融体中の $Li^+$ のドーピングが起こることが電気化学的にも確認された。この時、放物線則が成立し、 $Li^+$ の空格子点への拡散がリチウム化のプロセスを律速していることが推論された。ESCAによる表面分析の結果もこれらの考察を支持している。Heや $CO_2$ といった酸素の存在しない雰囲気下においてもNiの酸化反応は進行するが、これらの場合にはリチウム化は起こらない。

## 7章 総括

本研究での成果を要約し、総括的な結論を述べた。

## 審査結果の要旨

溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) の開発においては、溶融炭酸塩系に関する電気化学的な基礎データが重要であるが、これまでほとんど整備されていなかった。本論文は、溶融炭酸塩型燃料電池の基本反応である溶融炭酸塩 ((62+38)mole%(Li+K)CO<sub>3</sub>) 中での水素および酸素電極反応の反応速度論と反応機構、ガス拡散型多孔質電極の解析と金属材料の腐食に関して研究を行ったものであり、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では本研究に関する既往の研究について述べ、本論文の立場を明確化すると共に、本研究に用いた実験技術と解析手法について記述している。

第3章では溶融炭酸塩中での水素ガス電極反応速度の精密測定と反応機構の解明を、種々の金属を電極材料として、ACインピーダンス法や新たに開発したクロノクロメトリー対数解析法を駆使して行い、数多くの新しい知見を与えている。即ち、交換電流密度による電極活性の序列、CEC機構に基づく反応機構の確定、反応素過程の提示、ニッケル電極における水素の固体内拡散の効果、H<sub>2</sub>Sによる電極被毒効果の検討等は、有用な成果である。

第4章では溶融炭酸塩中での酸素ガス電極反応について、金及び二、三の酸化物電極を用いて、各種電気化学的手法や新たに開発したクーロスタット積分解析法とACインピーダンス法を駆使して、温度・ガス組成・電解質組成をパラメータとした系統的な速度論的データの蓄積を行っている。特筆すべき成果として、交換電流密度は本質的に電極材料に依存せず、数10mA/cm<sup>2</sup>オーダーの可逆な反応であること、反応機構はスーパーオキシド(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)経由で進行すること、ガス組成に依存してO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>との混合拡散支配になること等を明らかにし、拡散インピーダンスのガス分圧依存性からそれぞれの拡散係数及び溶解度を見積もっている。電解質組成依存性については、O<sub>2</sub><sup>-</sup>及びO<sub>2</sub><sup>2-</sup>の安定性を評価する電位-pO<sup>2-</sup>図を構成し、その依存性を統一的に説明している。これらはMCFCの開発を支援する重要な基礎データである。

第5章では電池要素材料であるガス拡散型多孔質電極のモデル化と高性能について検討し、定常分極特性と電極内への電解質のしみ込み量の関係を孔径分布曲線から説明し、薄膜モデルによるシミュレーション解析を行って、カソードの定常分極特性とACインピーダンス特性を定量的に把握できることを示している。これらはMCFCの性能評価モデルの構築上有用な知見である。

第6章では溶融炭酸塩中での金属材料の腐食反応等に関して系統的な検討を加え、電位-pO<sup>2-</sup>図から予想される腐食生成物とXRDによる腐食試験後の解析結果が一致することや、Li化NiOカソードのin situ酸化機構を明らかにしている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、溶融炭酸塩中での水素及び酸素電極反応の研究を行ったものであり、応用電気化学及び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。