

氏名	なか じま ひろ のり 中 島 裕 典
学位の種類	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 85 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Hydrogen Electrode Reaction in a Molten LiCl-KCl-LiH System (熔融LiCl-KCl-LiH系における水素電極反応)

論文調査委員 (主査) 教授 伊藤靖彦 教授 尾形幸生 教授 片桐 晃

論文内容の要旨

本論文は、熔融LiCl-KCl-LiH系での水素電極反応について詳細に研究し、得られた基礎的知見をまとめたもので、全8章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。まずH⁻イオン(ハイドライドイオン)の特徴について説明し、熔融アルカリハイドライドにLiH等のアルカリ金属水素化物を添加した系において、このH⁻イオンの関与する水素電極反応が存在することを述べている。次にこの反応の新規な工学的応用例について述べ、さらに学術的な観点から本研究の重要性について述べている。

第2章では、熔融LiCl-KCl-LiH系において、H₂/H⁻の浸漬電位の水素分圧依存性、H⁻イオン濃度依存性を測定している。その結果、673KにおけるH₂/H⁻の標準式量酸化還元電位を0.258±0.002V(vs. Li⁺/Li)と求めている。また、同様の測定を種々の温度(643K-883K)で行い、標準式量酸化還元電位の温度依存性を調べている。さらに、標準式量酸化還元電位から求めた熱力学量ΔG_r⁰を、報告されている液体LiHの熱力学量を比較することにより、LiHの液体を標準状態としたときの673KでのH⁻イオンの活量係数が7.1となることを明らかにしている。

第3章では、熔融LiCl-KCl-LiH系において、第2章で得られたH₂/H⁻の平衡電位の温度依存性とLi⁺/Liの単極ペルチェ熱から、H₂/H⁻の電極ペルチェ熱を求めている。Li⁺/Liの単極ペルチェ熱はLi⁺/Liの熱起電力を測定することにより得ている。その結果、水素のH⁻イオンへの還元反応により、673K、水素分圧1atmでH⁻イオンのモル分率が0.01の場合、5.8kJ faraday⁻¹の発熱が起こることを明らかにしている。

第4章では、反応速度論的特性に関する検討の第一歩として、熔融LiCl-KCl-LiH系(673K)において、Zn電極を用いてH₂/H⁻の平衡電位からアノード分極した状態で交流インピーダンス測定を行い、反応速度論的パラメーターを得ている。電荷移動抵抗の対数を過電圧に対してプロットすると直線領域が観測され、H⁻イオン濃度3.0×10⁻⁴mol cm⁻³において、直線の傾きから対称因子が0.50と求められた。また、この直線を平衡電位に外挿することで、この濃度での交流電流密度の値として5.8×10⁻³Acm²を得た。さらに、同様の測定を種々のH⁻イオン濃度について行い、上記の反応速度論的パラメーターを得た。それらの結果からZn電極上での水素発生反応の律速過程を明らかにした。

第5章では、交流インピーダンス法を用いて、H⁻イオンと吸着水素原子の表面過剰量を求めている。ここでは、非平衡熱力学の理論を用い、熱力学第二法則に基づいて等価回路のパラメーターを決定し、解析を行っている。その結果、H⁻イオンの表面過剰量が過電圧に大きく依存することを見出すとともに、Zn電極上での水素発生反応の反応素過程を明らかにしている。

第6章ではH⁻イオンと熔融塩中の他のイオンとの相互作用を調べるために、自ら開発した装置を用い、熔融LiCl-KCl-LiH系(673K)について、赤外吸収分光測定を行っている。その結果から、1400-1500cm⁻¹の波数領域に吸収バンドが存在することを示した。この吸収バンドはLiH結晶およびLiH分子について報告されている吸収バンドとの比較から、Li⁺-H⁻

イオン間相互作用によるものであると結論づけられた。すなわち、 Li^+ - H^- イオン間の引力が K^+ - H^- イオン間のそれに比べて大きいことを明らかにした。

第7章では、熔融塩中への水素分子の溶解挙動や溶存水素とイオンとの相互作用について検討している。熔融 LiCl-KCl-LiH 系(673K)において、交流インピーダンス測定により得られた Warburg 係数の水素分圧依存性から、水素分子が化学溶解することを示した。また、熔融 LiCl-KCl 共晶組成塩(673K)への水素の溶解に伴う水素ガス圧の減少から、673Kにおける水素ガスの溶解度係数が $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \text{ atm}^{-1/2}$ であることを明らかにし、Warburg 係数と水素ガスの溶解度係数から、溶存水素の拡散係数の値として $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を得た。次に熔融 LiCl-KCl 共晶組成塩(673K)について、水素雰囲気中で赤外吸収分光測定を行い、 $1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に Li^+ イオン-溶存水素間の相互作用に起因すると考えられる吸収バンドが存在することを示した。このことから Li^+ イオン-溶存水素間の引力が、 K^+ イオン-溶存水素間および Cl^- イオン-溶存水素間のそれに比べて大きいことを明らかにした。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、熔融 LiCl-KCl-LiH 系における水素電極反応について詳細に研究し、得られた基礎的知見をまとめたもので、主な成果は次のとおりである。

1. H_2/H^- の種々の温度における浸漬電位の水素分圧依存性および H^- イオン濃度依存性を測定し、 H_2/H^- の標準式量酸化還元電位を求めた。また、得られた673Kにおける標準式量酸化還元電位 $0.258 \pm 0.002 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li)から熱量 ΔG_r° を算出して、報告されている液体 LiH の熱力学量と比較することにより、673Kでの H^- イオンの活量係数を7.1と求めた。

2. Li^+/Li の熱起電力から、 Li^+/Li の単極ペルチェ熱を求め、これと H_2/H^- の平衡電位の温度依存性から H_2/H^- の単極ペルチェ熱を求めた。その結果、水素の H^- イオンへの還元反応により、673K、水素分圧1 atmで H^- イオンのモル分率が0.01の場合、 $5.8 \text{ kJ faraday}^{-1}$ の発熱が起こることを明らかにした。

3. Zn電極を用い、 H_2/H^- の平衡電位からアノード分極した状態で交流インピーダンス測定を行って、 $\text{H}^- = 1/2\text{H}_2 + \text{e}^-$ の電荷移動抵抗と過電圧の関係から、交換電流密度および対称因子を求めた。同様の測定を種々の H^- イオン濃度について行い、それぞれの場合の反応速度論的パラメーターを求めて、Zn電極上での水素発生反応の律速過程を明らかにした。一方、非平衡熱力学の理論に基づいて交流インピーダンスの等価回路のパラメーターを求め、 H^- イオンと吸着水素原子の表面過剰量を算出して、 H^- イオンの表面過剰量が過電圧に大きく依存することを見出すとともに、Zn電極上での水素発生反応の反応素過程を明らかにした。

4. 自ら開発した装置を用いて赤外吸収分光測定を行い、 $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に観測された Li^+ - H^- イオン間相互作用による吸収バンドから、 Li^+ - H^- イオン間の引力が K^+ - H^- イオン間のそれに比べて大きいことを明らかにした。

5. 交流インピーダンス測定から得られた Warburg 係数の水素分圧依存性から、水素分子が化学溶解することを示した。溶解に伴う水素ガス圧の減少から、673Kにおける水素ガスの溶解度係数を求めた。また、Warburg 係数と水素ガスの溶解度係数から、溶存水素の拡散係数を求めた。さらに、水素雰囲気中で熔融 LiCl-KCl の赤外吸収分光測定を行い、 $1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に観測された Li^+ イオン-溶存水素間の相互作用に起因する吸収バンドから、 Li^+ イオン-溶存水素間の引力が、 K^+ イオン-溶存水素間および Cl^- イオン-溶存水素間のそれに比べて大きいことを明らかにした。

以上、要するに本論文は、熔融 LiCl-KCl-LiH 系における水素電極反応について、熱力学的、反応速度論的および分光学的研究手法を確立し、これらの手法に基づいて多くの有用な知見を集積したものであり、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(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年1月30日に実施した、論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。