

Title	Electrochemical studies for the development of Li-H2 thermally regenerative fuel cell( Abstract_要旨 )
Author(s)	Ito, Hiroshi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2004-03-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/147426">http://hdl.handle.net/2433/147426</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	伊藤 博
学位の種類	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 91 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	Electrochemical Studies for the Development of Li-H <sub>2</sub> Thermally Regenerative Fuel Cell (リチウム-水素熱再生型燃料電池開発のための電気化学的研究)
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、リチウム-水素熱再生型燃料電池におけるセル発電効率の向上を目指して、本電池の電解質となりうるアルカリ塩化系溶融塩の物性を測定し、その電解質中におけるイオン担体であるハイドライドイオンの電極挙動およびカソード反応である水素還元反応について電気化学的解析を行った結果について述べている。さらに、発電セルを試作し、そのセルの起電力測定を行うとともに、電解質の電気化学的特性の評価も行っており、全 8 章から成っている。

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。その中で、1950 年代に米国で始まったリチウム-水素熱再生型燃料電池の開発の経緯および問題点を論じるとともに、1980 年代後半に米国で提案された新しい構造のリチウム-水素熱再生型燃料電池の可能性について説明している。さらに、同発電システムの効率向上に向けた適切な電解質の探索および電極反応機構の解明の必要性について述べている。最後に、本論文の内容について総括的に説明している。

第 2 章では、標準的アルカリ塩化物系溶融塩である LiCl-KCl 共晶塩とこれよりも低融点で同様な性質を有すると予想されるアルカリ塩化物系溶融塩の中で、LiCl-CsCl および LiCl-KCl-CsCl 共晶塩について、673K 以下の比較的低温領域での密度を測定している。密度測定の結果から、LiCl-CsCl 共晶塩については 613K 以上で、LiCl-KCl-CsCl 共晶塩については 573K 以上で、密度と温度に線形関係が存在することを確認し、それらの温度以上で、リチウム-水素電池の電解質として使用可能であることを明らかにした。

第 3 章では、リチウム-水素電池の電解質中イオン担体であるハイドライドイオンの電極挙動について、上記 3 種類の溶融塩を電解質に用いて検討している。Fe、Ni および Cu を電極に用いた電位走査法によって得られたハイドライドイオンのボルタモグラムを詳細に比較、検討し、反応過程における電極への水素吸蔵の影響を定量化している。その結果、Cu 電極を用いることで、精度良く電解質中のハイドライドイオンの拡散係数が得られることを見出し、実際に Cu 電極を用いて拡散係数を正確に求めた。

第 4 章では、リチウム-水素電池のカソード反応である水素還元反応の反応機構に関する知見を得るために、その電極挙動を解析している。標準的アルカリ塩化物系溶融塩である LiCl-KCl 共晶塩を電解質に用い、電位走査法によって得られたボルタモグラムにおける、電極材料の違いによる水素還元波の違いについて考察し、電極材に吸蔵された水素が反応に及ぼす影響を定量的に明らかにした。

第 5 章では、前章でボルタモグラムの解析を行った LiCl-KCl 共晶塩中での水素還元反応について、より精細に反応を解析するため、交流インピーダンス法によってその電極挙動を検討している。前章と同様に電極材に吸蔵された水素の効果を考慮した反応機構を考え、これをもとに反応等の等価回路を提案し、その有効性を確認すると共に、インピーダンスおよびキャパシタンス挙動の解析から、電極中の吸蔵水素の濃度が精度良く求められることを見出した。また、これらの結果は、前章の結果と良く整合することを確認した。

第 6 章では、第 4 章、第 5 章で明らかになった水素還元反応が、より融点の低いアルカリ塩化物系溶融塩である LiCl-

CsCl, LiCl-KCl-CsCl両共晶塩中においても同様に進行することを確認するため、第4章、第5章と同様に、電位走査法および交流インピーダンス法を用いて、同反応の解析を行っている。LiCl-KCl共晶塩を含め、これら3種類の溶融塩中における水素還元反応の特性には違いが見られず、いずれもリチウム-水素電池の電解質として利用できることを明らかにした。

第7章では、LiCl-KCl, LiCl-CsClおよびLiCl-KCl-CsCl共晶塩の発電セル用電解質としての適性を調べるために、それらへの水酸化リチウムの飽和溶解度を測定している。また、リチウム-水素電池を作成し、その起電力に関する検討を行い、その結果から、これらの溶融塩が673K以下の比較的低温領域でも本電池の電解質として適用可能であることを確認した。

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、リチウム-水素熱再生型燃料電池の効率向上を目指し、その電解質や電極反応に関する電気化学的研究を行った結果をまとめたものであり、得られた成果は、以下のとおりである。

1. これまで測定例の無かったLiCl-CsClおよびLiCl-KCl-CsCl共晶塩の密度について、アルキメデス法を用いた精密測定を行い、673K以下の比較的低温領域における密度データを取得した。

2. リチウム-水素電池の電解質になりうるLiCl-KCl, LiCl-CsClおよびLiCl-KCl-CsClの3種類のアルカリ塩化物系溶融塩中でのハイドライドイオンのアノード反応を解析した結果、反応生成物である水素原子の電極基体による吸蔵が電極挙動に影響を及ぼすことを定量的に明らかにした。

3. サイクリックボルタモグラムのピーク電流値に及ぼす反応次数の影響を数値計算によって明らかにし、そのピーク電流値から溶融塩中のハイドライドイオンの拡散係数をより正確に求める方法を提示するとともに、LiCl-KCl, LiCl-CsClおよびLiCl-KCl-CsCl中での拡散係数を具体的な数値として算出した。

4. リチウム-水素電池のカソード反応である水素還元反応について、上記3種類のアルカリ塩化物系溶融塩系での電極挙動を電位走査法によって調べ、得られるボルタモグラムに電極基体に吸蔵された水素の影響が大きく表れることを、数値計算の結果などから定量的に明らかにした。また、FeおよびNiのカソード材としての有効性を確認した。

5. 交流インピーダンス法を用いて上記3種類のアルカリ塩化物系溶融塩系での水素還元反応を詳細に解析するとともに、電極基体への吸蔵水素の影響を考慮した等価回路を提案し、その有効性を確認した。

6. リチウム-水素電池を組み立てて起電力を測定し、上記3種類のアルカリ塩化物系溶融塩がいずれも本発電セルの電解質として有効であることを確認し、本発電セルを598~673Kの比較的低温領域で作動させることによって、エネルギー変換効率を高めることができる可能性を示した。

以上、要するに本論文は、リチウム-水素熱再生型燃料電池の高効率化を目指した系統的な電気化学的研究を行い、比較的低温領域で作動させることによってエネルギー変換効率を高めることができる可能性を示すとともに、開発に資する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2月19日実施した、論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。