

氏 名	かわ せ まこと 河 瀬 誠
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 73 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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 High Performance Molten Carbonate Fuel Cells (高性能溶融炭酸塩形燃料電池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 八 尾 健 教 授 片 桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、溶融炭酸塩形燃料電池（MCFC）における「高性能電極の条件」および「不純物ガスの電池性能への影響」に関する研究の成果、ならびに MCFC プラントの周辺機器における耐熱・耐食材料の新規な形成法に関する研究の成果をまとめたもので、8章から成り立っている。

第1章は序論であり、MCFCの原理を説明し、MCFC発電システムおよびMCFC用の燃料に関して、従来の知見を整理して新たな可能性を明らかにすることにより、本研究の背景と目的を述べている。また本論文内容について総括的に説明している。

第2章では、MCFC性能を大きく左右する電極中での電解質分布について、電極と電解質との濡れ性の観点から電極中の電解質の面分布が試算できる電解質分配モデルを開発している。また、このモデルに必要なアノード（Ni）と電解質との接触角を様々な条件下で測定し、接触角データベースを確立している。さらに、これらの接触角データと上記のモデルを用い、様々な条件下における電解質分布を試算して、電極設計においては電極の濡れ性が極めて重要な因子であることを指摘している。

第3章では、新たに考案・開発した装置を用いて高温状態にあるカソードおよび電解質板を、ミクロレベルで直接観察し、CO₂濃度が高いほどカソードおよび電解質板は電解質に濡れ難くなることを明らかにしている。また、NiO粒子表面でのMCFCのカソード反応（ $\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO}_3^{2-}$ ）の直接観察により、電解質の生成過程を明らかにしている。さらに、NiO粒子上での $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{e}^- = \text{CO} + 2\text{O}^{2-}$ の反応に伴うガス発生の観測および画像解析より、電極反応の活性度は、膜厚が薄い場所で高くなることを明らかにしている。

第4章では、石炭ガス、バイオガスなどの燃料中に不純物として含まれているH₂Sの電池性能への影響について述べている。H₂Sによる電池電圧の低下は、H₂S添加直後に急激な電圧低下があり、添加後約900時間までは電圧低下率が大きいものの、以後は時間とともにその電圧低下率は減少することを明らかにしている。また、硫黄成分の挙動を検討し、電解質中の硫黄成分の飽和溶解量は小さく、添加したほとんどのH₂Sは排気されるが、一部のH₂Sはアノード（Ni）表面に吸着しNi触媒機能の低下を引き起こすことを明らかにしている。その触媒機能の低下のため、シフト反応が阻害されCOから変換されるH₂量が少なくなり、発電反応の主反応物質であるH₂が欠乏することも明らかにしている。さらに、アノード（Ni）はH₂Sにより電解質と濡れやすくなることを明らかにし、その濡れ性の変化によって電解質分布の変化、それに伴う電池電圧の変化、電解質ロスの増加が生じることを指摘している。

第5章では、燃料ガス中の不純物であるHFはフッ化物イオンとして電解質中に蓄積されるものの、電極反応にはほとんど影響を与えないことを明らかにしている。しかし、電解質中のフッ化物イオン濃度が高い場合、カソード集電板の腐食が激しく、このため長時間および高濃度HFでの運転では、腐食およびそれに伴う電解質ロスが電池寿命に対して問題となることを指摘している。

第6章では、燃料ガス中の不純物である NH_3 は電池電圧に影響を与えないことを明らかにし、酸化剤ガス中の不純物である NO_x においては添加初期に内部抵抗の増加により電池電圧低下が生じるが、その低下率は時間とともに減少するため電池性能への影響は小さいことを明らかにしている。また、電池内での窒素酸化物の挙動を検討し、 NO_x は炭酸イオンとの置換反応により NO_3^- または NO_2^- として電解質中に溶解し、その NO_3^- または NO_2^- は燃料ガス中の H_2 と反応し N_2 や微量の NH_3 に転化されて燃料排ガス中に放出されることを明らかにしている。その結果、電解質中にはほとんど NO_3^- または NO_2^- は蓄積されず、継続的かつ高い割合で NO_x が除去され、内部抵抗増加の原因となる物質が一定以上には生成せず、結果的に電池性能の低下はほとんど起こらないことを明らかにしている。

第7章では、耐熱・耐食材である Zr および炭素で被覆されたセラミック材料の形成法を新たに開発している。まず Zr 被膜の形成については、Zr イオンを含んだ LiCl-KCl の熔融塩中で、金属にセラミックを接触させた電極を用い、金属部に Zr を電解析出させ、同時にセラミック上に Zr 被膜を形成させることに成功している。また電極の金属部が Al の場合、Zr-Al 合金被膜が形成されることを見出している。さらに、炭素被膜の形成については、熔融炭酸塩中において、Zr 被膜形成の場合と同様の電極を用い、金属部に炭素を電解析出させ、同時にセラミック上に炭素被膜を形成させることに成功している。また、これらの被膜は、金属とセラミックの接触部分からセラミック上へ二次元的に成長することを明らかにし、核生成理論にもとづいてセラミック上での被膜形成のメカニズムについて考察している。

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、熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) における「高性能電極の条件」および「不純物ガスの電池性能への影響」に関する知見、ならびに MCFC 発電プラントの周辺機器における耐熱・耐食材料の新規な形成法に関する知見をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 電極と電解質との接触角を導入して、電極中の電解質の面分布が試算できる電解質分配モデルを提案し、電極設計においては電極の濡れ性が極めて重要な因子であることを指摘している。また、このモデルに必要なアノード (Ni) と電解質との接触角を様々な条件下で測定し、接触角のデータベースを確立している。
2. 高温状態にあるカソードおよび電解質板を、新たに考案・開発した装置を用いてマイクロレベルで直接観察し、 CO_2 濃度が高いほどカソードおよび電解質板は電解質に濡れ難くなることを明らかにしている。また、カソード材料である多孔体 NiO 上での電解質の挙動を明らかにし、特に、電極反応の活性度は、電解質膜厚が薄い場所で高くなることを明らかにしている。
3. 燃料ガス中の不純物 H_2S による電池電圧の低下現象を見出している。また、この電圧低下の原因が、 H_2S のアノード (Ni) 表面への吸着による Ni 触媒機能の低下、さらにはアノードの濡れ性の変化による電解質分布の変化とそれに伴う電解質ロスの増加であることを明らかにしている。
4. 燃料ガス中の不純物 HF およびフッ素化合物による電極反応への影響は小さいが、HF のほとんどはフッ化物イオンとして電解質に蓄積されるため、長時間・高濃度 HF での運転ではカソード集電板の腐食が問題となることを明らかにしている。
5. 燃料ガス中の不純物 NH_3 による電池電圧への影響はないこと、また酸化剤ガス中不純物 NO_x によって電池電圧は低下するが、時間とともにその低下率が減少するため、 NO_x の電池性能への影響は小さいことを明らかにしている。さらに、この NO_x による電圧低下の原因を電池内での窒素酸化物の挙動から解明している。
6. 熔融 LiCl-KCl または熔融炭酸塩中におけるセラミック上への Zr および炭素被膜の形成法を開発している。また、これらの被膜が、電極である金属とセラミックの接触部分からセラミック上へ二次元的に成長することを明らかにし、核生成理論にもとづいてセラミック上での被膜形成のメカニズムについて考察している。

以上要するに本論文は、より高性能な熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) の実現にむけて、自ら設計・試作した装置も用いて研究をすすめ、多くの有用な知見を得るとともに、新規な材料形成の手法をも開発したものであり、学術上、実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15年2月24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。