

氏 名	堀 田 紀 好 ほり た き よし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1045 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ガス活性炭炭を原料とする酸素電極に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 渡辺信淳 教授 吉沢四郎 教授 功刀雅長

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はガス活性炭炭を電極基材とするガス拡散型多孔性酸素電極の電気化学的特性を向上させ、よりすぐれた安定した酸素電極を得るための基礎的条件を明らかにすることを目的として行われた内容である。すなわち、電極基材となる多孔性炭素の製造ならびにその細孔構造、表面性質などの諸特性、寿命に関連するぬれ特性の改善などを検討した内容で、緒論、本文6章および結論から成っている。

緒論では、活性炭炭の諸性質が炭素材質、活性化の条件により広範に変化する極めて複雑であることから、著者は従来までの酸素電極に関する研究の歴史的経過に基いて、もっとも重要な電気化学的活性度とぬれ問題を中心として研究を進めてきた本研究の目的について述べ、その目的を達成するために遂行した方法の概要を述べている。

第1章では、ポリ塩化ビニル炭を800~1000°Cの領域でアンモニアで活性化し、その反応過程を真空熱天秤により追跡し、又、窒素ガス吸着等温線の測定に基いて細孔構造を評価し、ミクロ孔や遷移孔の生成、発達を電子顕微鏡観察の結果とから考察し、活性化の内容を検討したものである。

第2章では、活性炭炭上への水蒸気の吸着実験結果から、細孔構造との関連について論じている。吸着等温線は木炭の場合と同様S字型で、吸着量は活性炭炭の表面酸化物の量に支配され、その吸着機構をクラスターモデルと水分子の凝集作用により説明している。水蒸気の吸着は細孔構造に依存し、とくに、直径30Å以下のミクロ孔の役割がもっとも大きいとしている。

第3章では、電極の寿命に大きく関連するぬれ防止について、最近、注目されている低表面化合物であるフッ化黒鉛に着目し、その生成反応と活性度の変化、結晶構造のX線回折による解析、吸着熱によるはっ水などについて述べている。活性炭炭はフッ素化反応によりミクロ孔容積は減少し、遷移孔容積は増加する。低フッ素化率のものは初期の水蒸気吸着量は活性炭炭のそれと同じであるが、吸着量が増すとかなり減少し、吸着熱も著しく減少する。さらに、高フッ素化率のものは極めてはっ水性が強く、化学的耐食性もすぐれているところから、ぬれ防止にフッ素化黒鉛を利用することが有望であると述べ

ている。

第4章では、実際に酸素電極をアンモニアで活性化した粉体木炭およびポリ塩化ビニル炭を電極基材とする無焼結型のものをつくり、これに防水剤としてフッ化黒鉛を種々の割合で添加し、アルカリ溶液中における酸素電極の特性について論じている。連続放電実験の結果ではフッ化黒鉛添加30%までは、電極の活性度を低下することなく、ぬれ防止に効果があり電極の寿命に大きく寄与すること、又、活性化された炭素には内部にマイクロ孔や遷移孔が多く、吸着能が大きく酸素のイオン化反応を促進することなどを見い出している。

第5章では、実用的見地から、木炭、のこ屑および黒鉛を種々の割合で混合した焼結型電極を試作し、配合比や焼結条件による物理的性質および水蒸気、二酸化炭素あるいはアンモニアを用いて活性化した場合の物理的、化学的特性の変化について、特性相互の関係、電極性能について検討している。のこ屑の添加は多孔性と活性化に寄与すること、3種のガスの活性化ではいずれの場合も800~900°Cで重量減少が著しく、表面積は著しく増加する、又、抵抗およびかさ比重は処理温度に比例して減少し、逆に真比重と気孔率は増加する、過酸化水素の分解速度、ジフェニルグアニジン吸着および安息香酸吸着実験から、炭素極の活性点などについて検討し、構造的因子との関連等を論じている。

第6章では、焼結型炭素電極の性能を防水処理効果と関連づけて述べた内容である。パラフィン、ポリスチレン、ポリエチレンおよびフッ素処理によるはっ水性を水の接触角から推定すると共に、電極反応で生じる過酸化水素による性能劣下を、過酸化水素溶液による処理と放電過程の酸素極の電位変化から、その安定性について比較している。ポリエチレンとフッ素処理がすぐれており、とくに、フッ素処理がもっとも期待できると結論している。

結論は以上の結果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

酸素電極は燃料電池の基本的な電極としてもっとも重要であり、ガス拡散型多孔性材料として炭素又は金属が用いられる。前者は後者に比較して安価で触媒能を有することから一般に使用されているが、原料や処理条件によってその性能が大きく異なり複雑な内容の説明が要望されている。

本論文はガス拡散型多孔性活性炭電極の電気化学的特性を向上させ、よりすぐれた安定した酸素電極を得るための基礎的条件を明らかにすることを目的として行われた内容で、得られた成果の主なものを列挙すると次の通りである。

1. ポリ塩化ビニル炭のアンモニア活性化反応は1次で、その活性化エネルギーは42Kcal/molである。活性化は細孔容積の増加によるもので、減量に伴うマイクロ孔と遷移孔の生成と発達に依存する。
2. 活性化炭の表面酸化物量が多くなるほど水蒸気吸着量が増加する。又、この吸着は細孔構造に依存し、特に、直径30Å以下のマイクロ孔が重要な役割を演じる。
3. 活性化炭とフッ素との反応はその活性度に依存し、常温で反応し、マイクロ孔容積は反応率と共に減少し、遷移孔容積は逆に増加する。フッ素化率の増加と共に水蒸気吸着量および吸着熱が著しく減少し、フッ素化率の高いものは、はっ水性が強く、ほとんど水蒸気の吸着は認められない。

4. 活性炭にフッ化黒鉛を添加した電極について、30%までの添加では分極特性に影響はなく、逆に、防水効果を与えるため電極寿命の改善に大きく寄与する。

5. 焼結型の活性炭電極を木炭、のこ屑と黒鉛で作製すると配合比により物理特性が変化する。のこ屑は多孔性と活性化に寄与する。二酸化炭素、アンモニアあるいは水蒸気のいずれのガスで活性化しても、800~900°C で急激な重量減少がみられ、表面積は著しく増加する。抵抗およびかさ比重は処理温度に比例して減少し、真比重と気孔率は逆に増加する。電極反応速度に重要な関連をもつ過酸化水素の分解速度は電極の活性点、酸一塩基吸着特性、細孔の大きさと分布などの構造的因子に主として支配される。

6. 焼結型活性炭電極をパラフィン、ポリエチレン、ポリスチレンおよびフッ化黒鉛により表面をコートすると防水効果を示すが、過酸化水素による分解反応でパラフィンは短時間で性能を失う。ポリエチレンとフッ化黒鉛のコートがもっとも秀れている。

以上要するに、この論文はガス活性炭を電極基材とするガス拡散型多孔性酸素電極の電気化学的特性を向上させ、すぐれた安定した電極を得るための基礎的条件を明らかにし、有用な多くの資料を得たものであり、学術上、實際上寄与する処が極めて大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。