

氏 名	芦 村 進 一
	あし むら しん いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 707 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 7 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	Redox 型燃料電池に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教授 吉沢四郎 教授 渡辺信淳 教授 功刀雅長

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は起電反応に redox 反応を利用し、放電後の redox 系を燃料又は酸素により再生する redox 型燃料電池について、放電時の分極特性、その後の再生反応について主として電気化学的に、さらに反応工学的な見地を加えて、基礎的に研究し、この型の電池の特徴を明らかにして実用化へ開発する資料を求めようとして行った研究をまとめたもので、緒論、6 章並びに総括からなっている。

緒論には上記のような本研究の目的を述べ、次いで第 1 章においては、redox 型燃料電池の正極用として酸性溶液中における $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系と Br_2/Br^- 系のカソード分極特性、負極用として酸性溶液中における $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 系と $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 系のアノード分極特性について、電気化学的に研究した結果をまとめている。すなわち、平滑白金板を電極とし、定常法により温度、イオン濃度、酸濃度などの諸因子の分極特性に及ぼす影響について検討するとともに、これらの redox 系の電極反応の律速過程を明らかにし、また各系の開路電位の酸の種類及び濃度による変化について得た結果をも示している。

第 2 章においては、第 1 章の結果に基づき電極の三次元化により単位容積当りの作動表面積を大きくするとともに、反応・生成両物質の拡散速度を増大させて分極を減少させることを目的とした研究結果を述べている。すなわち、液透過型多孔性炭素電極を用い、前記の正極液または負極液を透過させながら、定常法により研究し全般的に効果があることを認め、さらに上記各系について液流量、電極の平均細孔径及び細孔表面積、電極の厚さなどの分極に及ぼす影響を定量的に明らかにしている。

第 3 章は、この電池の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系正極液及び $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 系、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 系負極液の再生反応の研究について述べたものである。すなわち正極液の再生用酸化剤として酸素を用いる場合、白金黒触媒が有効であり、負極液の再生用燃料として水素を用いる場合、白金黒及びパラジウム黒が触媒として効果があることを認めている。そして再生反応速度に及ぼす温度、イオン濃度、酸濃度、酸素及び水素量、触媒量などの影響について詳細に検討している。また再生用燃料として改質ガスなどの使用の可否を検討するための資料を得る目的で、都市ガスを用いた実験を行いその可能性を確かめている。

第4章では第3章の基礎研究に基づいて、触媒の使用量を少なくし、接触表面積を増大し、再生反応を有効に推進させるため、水素又は酸素を吹きこみ活性炭を担体とした触媒粒子を浮遊流動させる方法を採用し、触媒の量及び調製法の反応速度に及ぼす影響、触媒能の経時変化を検討している。その結果を用い、電池測の出力にみあう再生反応装置の容量、変換率、気体流量の相互関係を、反応工学的な立場から求め、実用化の基礎資料としている。

第5章は酸化窒素触媒として Br_2/Br^- 系正極液の酸素による再生反応について研究結果をまとめている。すなわち、再生反応速度に影響を及ぼす触媒量、温度、イオン濃度、酸濃度及び酸素分圧などについて検討し、電池と組合わせた場合の連続操作の条件を求めている。

第6章においては上記第1章から第5章までの研究結果に基づいて鉄-チタン系、臭素-チタン系、鉄-スズ系及び臭素-スズ系の4種類の電池及び再生装置を試作し、これらの電池の放電特性について研究した結果を述べ、優劣を比較している。すなわち、放電、再生両特性からみて、負極液にはチタン系を用いたものがよく、正極液には鉄系よりも臭素系の方が出力が大きい利点があるが、正極側を密閉系で使用する必要があるとしている。鉄-チタン系、臭素-チタン系いずれも放電特性は硫酸水溶液の場合の方が塩酸水溶液の場合より優れているが、後者の方が再生反応が速く、総合的にみて後者の方が有利であることを認めている。結局、鉄-チタン系電池と臭素-チタン系電池が優れた性能が得られ、単電池の出力は後者をはるかに大きい、前者も電池を直列に接続することにより全体として出力を得ることが可能であると結論している。

最後に本研究をまとめて総括としている。

論文審査の結果の要旨

この論文は起電反応に redox 反応を利用し、放電後の redox 系を燃料又は酸素を用い、還元あるいは酸化により再生する redox 型燃料電池について、電極反応、再生反応を基礎的に研究し、反応工学的な検討を経て、種々の組合わせの電池を試作し、実用化に際し考慮すべき資料を得たものである。

まず、正極に用い得る、酸性溶液中における $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系と Br_2/Br^- 系のカソード分極、負極に利用できる酸性溶液中における $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 系と $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 系のアノード分極などそれぞれの電極反応の性格を基礎的に研究し、律速過程を明らかにした。その結果に基づき実用化へ結びつけようとして、電極の三次元化により単位容積当りの作動表面積を大きくし、反応・生成両物質の拡散速度を増大させ分極を減少させる必要があるとし、液透過型多孔性炭素電極を利用することを考案し、その効果を確認した。さらに液流量、電極の平均細孔径及び細孔表面積、電極の厚さなどの分極に及ぼす影響を定量的に明らかにしている。

次いで再生反応について検討している。まず、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 系、の正極液の酸素による再生、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 系負極液の水素による再生の反応条件について実験し、前者には白金黒、後者には白金黒及びパラジウム黒が触媒として効果があることを認めた。その効果をさらに強力に発揮させるため、水素または酸素を吹きこみ、活性炭を担体とした触媒粒子を浮遊流動させる方法を試み、触媒量を減少してしかも反応速度が増大できることを明らかにした。そしてその結果を用い、電池側の出力にみあう再生反応装置の容量、変換率、気体流量の相互関係を、反応工学的な立場から求め、実用化の基礎資料としている。

さらに Br_2/Br^- 系正極液の酸素による再生反応に関しては、酸化窒素が触媒として有効であり、回分法及び連続法による反応速度の測定結果より電池と組合わせた場合の操作条件を明らかにした。

最後に上記の研究結果に基づいて、鉄—チタン系、臭素—チタン系、鉄—スズ系及び臭素—スズ系の4種類の電池及び再生装置を試作し、これらの電池の放電、再生の特性について検討した。その結果、(i)負極側はスズ系よりチタン系が、放電、再生の両特性ともにすぐれていること、(ii)鉄—チタン系、臭素—チタン系両電池ともに硫酸水溶液中の方が放電特性はよいが、再生反応は塩酸水溶液中の方が速く、全体総合すると塩酸水溶液を電解液として用いる方が有利であること、(iii)鉄—チタン系、臭素—チタン系両電池の比較では単電池の出力は後者がはるかに大きい、前者も電池を直列に接続することにより、全体として大出力を得ることが可能となることなどの結論を得ている。

以上要するに本論文は、redox 型燃料電池について、各種電極の電極反応、各電極液の再生反応について研究し、それぞれの反応速度を増大するための種種の改良を行い、その結果を活用して試作した電池の特性を明らかにして、実用化の基礎資料を得たものである。学術上、工業上寄与することが少なくない。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。