

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Mechanism of Corrosion and Optimum Conditions for Operation and Fabrication of Phosphoric Acid Fuel Cell Electrodes                                                                                                                                                  |
| Author(s)    | 光田, 憲朗                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Citation     | 大阪大学, 1990, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/37556">https://hdl.handle.net/11094/37556</a>                                                                                                                                                                                  |
| rights       |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|         |                                                                                                                                                                |    |    |          |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|----------|
| 氏名・（本籍） | みつ                                                                                                                                                             | だ  | けん | ろう       |
|         | 光                                                                                                                                                              | 田  | 憲  | 朗        |
| 学位の種類   | 工                                                                                                                                                              | 学  | 博  | 士        |
| 学位記番号   | 第                                                                                                                                                              | 9  | 4  | 4        |
|         |                                                                                                                                                                | 6  |    | 号        |
| 学位授与の日付 | 平成                                                                                                                                                             | 2  | 年  | 12       |
|         |                                                                                                                                                                | 月  | 19 | 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  | Mechanism of Corrosion and Optimum Conditions<br>for Operation and Fabrication of Phosphoric Acid<br>Fuel Cell Electrodes<br>(リン酸型燃料電池電極の腐食機構と、運転・製作の最適条件について) |    |    |          |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授                                                                                                                                                     | 坪村 | 宏  |          |
|         | (副査)<br>教授                                                                                                                                                     | 中戸 | 義禮 | 教授 伊藤 龍象 |
|         |                                                                                                                                                                |    |    | 教授 今中 利信 |

## 論文内容の要旨

リン酸型燃料電池は、天然ガスやメタノールを改質して得られる水素を主成分とする燃料ガスと空気を200℃前後で電気化学的に反応させて、電力と熱を得ることのできる熱電併給型の発電システムであり、リン酸を電解質として用いている。現在200KW~1000KW級の実証試験が、ホテルや火力発電所などにおいて行われており、実用化に近い段階に至っている。

しかし、ここに至るまでにはリン酸型燃料電池には解決すべき大きな問題点がいくつかあった。その最も大きな問題は空気極のカーボンの腐食であり、原因や対策についてはよく分かっていなかった。リン酸型燃料電池は大部分がカーボンで構成されているので、カーボンの腐食は特性だけでなく安全性の面でも深刻な問題である。また、電極の熱処理による物性の変化およびセル特性との関連性についてもよく分かっていなかった。そこで、これら電極に関する問題を解決すべく研究を行った。

空気極の腐食については、腐食環境を模擬した試験を行い、腐食が起こるときの条件を明らかにした。また、単セルの周囲に複数個のRHE（可逆水素電極）を配置した評価装置を開発し、燃料の欠乏によってセル面内のPHが局部的に変化して空気極電位を押し上げて腐食が起こることを発見した。さらに、セル面内やセル間のガスフロー方式や運転条件を検討し、空気極の腐食を起こりにくくするための有効なフロー方式と運転条件を明らかにした。また、この新しい評価手法を用いて、CO被毒のメカニズムについて、従来考えられていたような燃料極の分極の増大だけではなく、電流密度分布の燃料入口側への集中による空気極の分極の増大による影響が大きいことを明らかにした。

一方、電極の製造条件について、電極触媒層に必須のテフロンと共に用いられている界面活性剤（TritonX-100）が、従来のように複雑な洗浄工程を経なくても熱処理により簡単に除去できることを明らか

にした。また、電極の焼成時に起こる材料物性の変化—例えば白金担持カーボンの消失やテフロン<sup>®</sup>の溶融とセル特性との関連性を明らかにし、電極製造工程の簡単化と最適化を図ることができた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は磷酸型燃料電池の腐食機構、その防止対策、その他運転および製作に関する研究をまとめたもので、6章よりなる。

磷酸型燃料電池は各種の燃料電池のなかで、もっとも工業化の完成度の高いものであって、将来の高効率・低公害性の発電機器として期待されているものである。しかし、運転条件によっては、その電極にはなほだしい腐食が起ることがあり、大きい問題となっている。すなわち、この種の電池はグラファイトと白金微粒子、及びテフロン系撥水剤よりなる電極が磷酸電解質を挟んだ構造となっているが、燃料である水素の利用率を高めた場合、これら電極、特に空気極の炭素が一部反応・消滅し、電池の寿命を低下させるだけでなく、その安全性を損う恐れもあった。しかるに、本研究以前にあっては、この腐食の機構も不明であり、したがって、その防止対策も十分確立されたとは言い難い状況にあった。

本論文においては、まず、腐食の起る条件を検討し、その原因を明らかにする為、単一のセルについてその電極の周囲に、多数の可逆水素電極よりなる参照電極を設置し、燃料欠乏時においてセル内部の水素イオン濃度が大きく変化することを見出した。これによって、電極電位が燃料ガスの出口付近で大きく正に移動し、そのため炭素材料が水と反応して消滅することが明らかとなった。腐食機構のこのような解明は著者において始めて行われたのであり、これによって磷酸型燃料電池の安定な運転のための道が開かれたといえることができる。

この結果を元に、さらに、燃料ガスのフロー方式に付いて詳しい検討を行い、燃料を有効に利用しつつ、腐食を起こさぬ安定な運転方式を確立した。この成果により200KW規模の長期試験にも成功している。さらに、電極製造時の焼成過程における界面活性剤、その他材料の物性についても明らかにし工程の簡易化にも成功した。

以上述べたように、本論文は磷酸型燃料電池の電極動作機構を明らかにし、その安定・高効率の運転を可能としたもので、技術的貢献は大なるものがある。よって、学位論文として価値あるものと認める。