NaCl-KCl および Na₂CO₃-K₂CO₃ 共晶熔融塩中における金属の電位- pO^{2-} 線図

沼田 博雄*, 若崎 修*,**, 大野 涼*, 春山 志郎*,***

* 東京工業大学工学部

*** 現在: 株式会社アリシウム

**** 現在: 東京工業高等専門学校

E-pO²⁻ Diagrams of Metals in NaCl-KCl and Na₂CO₃-K₂CO₃ Eutectic Melts

Hiroo Numata*, Osamu Wakasaki*,**, Izumi Ohno* and Shiro Haruyama*,**

* Tokyo Institute of Technology, Faculty of Engn.

*** Present Address: Alithium, Ltd.

**** Present Address: Tokyo National College of Technology

The potential (*E*) pO^{2-} diagrams for Fe, Ni, Cr, Zr, Co, Ti, Cu and Mo in NaCl-KCl eutectic melt and Fe, Ni, Co and Cu in Na₂CO₃-K₂CO₃ eutectic melt at 1023 K have been made from thermodynamical data. The diagrams show that the materials of sintered Ni and NiO are well stable under the positive and negative electrodes condition of Molten Salt Fuel Cells. Further thermodynamic calculations offer the promising tool for selecting materials of fuel cell components.

Key words: MCFC, Thermodynamical data, *E-pO²⁻* diagram, NaCl-KCl melt, Na₂CO₃-K₂CO₃ melt, Porous Ni, Porous NiO

1. ま え が き

近年, 熔融塩を熱媒体および反応担体とする各種機器の開発が盛んとなっている¹⁾。熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は, Li₂CO₃-K₂CO₃ (62:38 mol 比), 923 K を電解質として開発が行われているが, そのセパレータ材料, 多孔性 NiO 電極の熔融塩腐食が問題となっている²⁾。著者らは, 熔融塩中におけるガス拡散電極の基礎的研究を行ってきた³⁾が, ここでは, 二つの実用的な熔融塩における電極材料の熱力学的安定性を *E-pO²⁻* 線図を作成して検討した。なお, 本報は先に本誌に掲載した解説「熔融塩中における腐食の電気化学」⁴⁾の補遺である。

2. 実験の概要

2.1 熔融塩中の金属の *E-pO²⁻* 線図

熔融塩腐食は, 水溶液と同様に, 次に示す二つの電気化学反応が電気的中性条件に拘束されて進行する並列反応と考えることができる。

ここで, Ox, Red は浴中に溶存している酸化体及び還元体を示す。そして, 熔融塩腐食では水溶液腐食において溶液の pH が重要な支配因子であると同様に, 酸化物イオンの活量 aO^{2-} が重要となる。そこで, 水溶液における Pourbaix 線図と同じく, 熔融塩中では, 縦軸を電位 (*E*), 横軸を pO^{2-} ($= -\log aO^{2-}$) にとり, 金属, 金属酸化物の安定領域及び腐食域を示した線図, *E-pO²⁻* 線図を用いて金属の腐食を考察することができる。

これまで熔融塩中の金属の *E-pO²⁻* 線図は単純塩または特殊な三元系に限られているが, 本研究では, Na⁺ と

* 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku Tokyo, 152, Japan)

** 〒510 三重県四日市市小古曽東 2-2-2 (2-2-2, Ogo-so Higashi, Yokkaichi, Mie, 510 Japan)

*** 〒193 東京都八王子市市瀬田町 1220-2 (1220-2, Kunugida-cho, Hachioji, Tokyo 193 Japan)

K^+ をカチオンとする二元系の塩化物浴および炭酸塩浴について作図を行った。単純塩における $E-pO^{2-}$ 線図の作成の要領は前報⁴⁾および Littlewood⁷⁾, 高橋⁸⁾の文献を参照されたい。

混合塩における $E-pO^{2-}$ 線図の作成については Ingram ら⁵⁾の論文に従った。

2.2 $E-pO^{2-}$ 線図作成の要領—NaCl-KCl 共晶塩

単元系のアルカリ塩化物あるいは特殊な三元系の熔融塩における $E-pO^{2-}$ 線図については既にいくつかの報告があり、解説⁴⁾にまとめている。ここでは、実用的な熔融塩として NaCl-KCl 共晶塩、組成 50:50 mol 比、温度 1023 K および $Na_2CO_3-K_2CO_3$ 、組成 56:44 mol 比、温度 1023 K を選んだ。

アルカリ塩化物中における $E-pO^{2-}$ 線図の作成に当たり、まず、参照電位として塩素ガス/塩素イオン電極をとり、その標準電極電位を 0 とした。また、参照極として $Ag/Ag^+(0.1 \text{ mol 比})$ を用いた場合の電位も示した。

アルカリ混合塩においては酸化物の生成自由エネルギーが、カチオンの種類により変化することから、混合塩におけるそれらの値を各成分単純塩における値の間に加成性が成り立つとして算出した⁷⁾。

$$\Delta G_{MO}^0 (\text{混合塩}) = \sum_i X_i \Delta G_{MO}^0 (i \text{ 種塩}) \quad (4)$$

Fig. 1 (a) は上記の要領で求められた $E-pO^{2-}$ 線図の模式図を示す。ここで、①②③の境界線で囲まれた領域が腐食、不働態、不感態となる。

3. 結果および考察

3.1 NaCl-KCl 共晶塩中における $E-pO^{2-}$ 線図

Fig. 1 (b)~(i) は NaCl-KCl 共晶塩、1023 K における Fe, Ni, Cr, Zr, Co, Ti, Cu, Mo の $E-pO^{2-}$ 線図を示す。熱力学データは主に JANAF⁸⁾ を用いたが、一部 U.S. Bureau of Mines⁹⁾ を使用した。図から分かるように、塩化物浴では、相対的に Ni, Mo 金属は不感態域が広く、逆に Cr, Ti, Zr は不働態域が広い。しかし、塩化物中において、これら不働態が良好な耐食性を示すか否かは酸化物の溶解度あるいはアノード溶解特性によって決まる。奥山ら¹⁰⁾は塩化物浴中で Ni の酸化物の破壊が Cr, Fe の場合に比べてより貴な電位で起こることを示し、その良好な耐食性を説明した。著者らは³⁾、塩化物中におけるガス拡散電極として多孔性 NiO 電極を検討した。この電極では、気相/液相/固相の三相界面において式 (5) で示す酸素の還元反応が起こる。

Fig. 1 (c) において、A 点は $[O^{2-}]$: $130 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 酸素電極の浸漬電位の測定値である。図から分かるように、多孔性 NiO 電極は安定な酸化物領域にある。このこと

から、この材料が安定であることが分かる。すなわち、電極が浸漬状態にある限り、その腐食は化学溶解反応による。また、Fig. 1 (c) から分かることは、浴の pO^{2-} が 10 倍になれば Ni の腐食域に移る。それ故、NaCl-KCl 浴は所定濃度の酸化物イオン濃度 ($130 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) に保持して使用する必要がある。実際には、ガス拡散電極では、耐食性のほかに、電導性、耐クリープ特性などが要求される。

また、Fig. 1 (c) 中の B 点は、水素電極の浸漬電位の計算値を示す。このように、上に述べた酸素の還元反応にたいし水素ガスの酸化反応を考えると、Ni は、不感態域にある。従って、Ni およびその酸化物は、酸素極と同様水素電極としても耐食性の観点から良好な電極材料、構造材料とすることができる。

3.2 $Na_2CO_3-K_2CO_3$ 熔融塩中における $E-pO^{2-}$ 線図

Fig. 2 (a)~(d) は 1023 K, $Na_2CO_3-K_2CO_3$ 熔融塩中における Fe, Ni, Co, Cu の $E-pO^{2-}$ 線図を示す。計算に使用した熱力学データは JANAF⁸⁾ および Kubaschewski¹¹⁾ から求めたが、信頼性のあるデータは他の熔融塩系に比べて少ない。ここでは、MCFC の要素材料として重要な金属である Fe, Ni, Co そして、負極材料の代替材料である Cu の $E-pO^{2-}$ 線図を示す。また、電位は $CO_2, 1/2O_2/CO^{2-}$ 基準で求められるが、ここでは、著者らの用いている $Ag/Ag^+(0.1)$ ムライト隔膜電極電位基準に変換した。Fig. 2 (b) は 923 と 1023 K における Ni の $E-pO^{2-}$ 線図を示すが、浴の温度が 100 K 下がることにより NiO の安定域が広がる事が分かる。同じ温度で他のアニオン種の熔融塩と比較すると炭酸塩浴では酸化物の安定域は狭い傾向がみられる。Fig. 2 (d) は負極の条件下で Cu が広い安定域を有することを示す。現在、負極材料としては焼結 Ni, Ni-Co, Ni-Cr などが用いられているが、高価な Ni の代替材料として Cu および Cu 合金が有望であることが分かる。

現在開発が行われている熔融炭酸塩型燃料電池の浴は $K_2CO_3-Li_2CO_3$, 923 K であるが筆者らが正極特性を研究した浴 $Na_2CO_3-K_2CO_3$, 1023 K においても電極特性、腐食挙動を十分模擬できると考えられる。そこで、正極

Fig. 1 (a) $E-pO^{2-}$ diagram for M/KCl.

Fig. 1 (b) E - pO^{2-} diagram for Fe/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 1 (f) E - pO^{2-} diagram for Co/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 1 (c) E - pO^{2-} diagram for Ni/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 1 (g) E - pO^{2-} diagram for Ti/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 1 (d) E - pO^{2-} diagram for Cr/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 1 (h) E - pO^{2-} diagram for Cu/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 1 (e) E - pO^{2-} diagram for Zr/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 1 (i) E - pO^{2-} diagram for Mo/NaCl-KCl at 1023 K.

Fig. 2 (a) E - pO_2 - diagram for Fe and Ni/ Na_2CO_3 - K_2CO_3 at 1023 K.

Fig. 2 (b) E - pO_2 - diagram for Ni/ Na_2CO_3 - K_2CO_3 at 923 and 1023 K.

Fig. 2 (c) E - pO_2 - diagram for Co/ Na_2CO_3 - K_2CO_3 at 1023 K.

Fig. 2 (d) E - pO_2 - diagram for Cu/ Na_2CO_3 - K_2CO_3 at 1023 K.

Fig. 3 Schematic diagram of single stack cell and three phase boundary.

の多孔質 NiO 電極上の O_2 (0.1~0.9 atm), $CO_2=0.1$ の浸漬電位および負極の Ni 電極上の H_2/H_2O の平衡電位をプロットすると Fig. 2 (b) に示す A, B 点となる。Fig. 2 (b) から NiO は 10^{-7} の $[Ni^{2+}]$ と溶解平衡にありほぼ良い耐食性を示す。しかし、図中矢印で示したように燃料電池の高圧操業が行われると NiO の電極材料にとって過酷な条件となる。また、Fig. 2 (a) に示したように Fe と Ni の E - pO_2 -線図を比較するとわずかながら FeO の安定域は NiO より広くなる。

これらの結果、より多くの金属について、より正確な熱力学的定数を求め E - pO_2 -線図を作成し検討することが必要であることがわかる。今後、電極材料、構成材料の耐食性を評価する上で酸化物に限らず複合酸化物、窒化物、炭化物などの熱力学的物性値の収集が重要となる。

(Received July 24, 1990)

文 献

- 1) 溶融塩・熱技術研究会編集：溶融塩・熱技術の基礎，(1979)。
- 2) 児玉皓雄：第 15 回境界領域における電気化学セミナー，高温型燃料電池の新しい展開，電気化学協会編，p. 39, (1986)。島田 透：第 2 回溶融炭酸塩型燃料電池シンポジウム，電気化学協会溶融塩委編集，p. 81。春山志郎，西方 篤，沼田博雄：ibid. p. 17 (1988)。
- 3) 高木晴之，沼田博雄，大野 涼，春山志郎：第 55 回電気化学大会要旨集，p. 12 および 13, (1988)。Proc. 20th Molten Salt Chem. and 2nd Japan-China Bilateral Symp. on Molten Salts Chem. & Tech., Electrochem. Soc. of Japan, p. 107,

- Yokohama, (1988).
- 4) 沼田博雄, 西方 篤, 春山志郎: 防食技術, **33**, 103 (1984).
 - 5) M. D. Ingram & G. J. Janz: *Electrochim. Acta*, **10**, 783 (1965).
 - 6) 高橋正雄: 熔融塩, **16**, 305 (1973).
 - 7) R. Littlewood: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 525 (1962).
 - 8) JANAF Thermodynamical Tables Third Ed.,:J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14 Suppl. 1, (1985).
 - 9) C. E. Wicks & F. E. Block: Bull. U.S. Bur. Mines, 605 (1963).
 - 10) 奥山 優: 昭和 60 年度科研費報告書一般研究 C, p. 39 (1967).
 - 11) I. Barin, O. Knacke & O. Kubaschewski: Thermo-chemical Properties of Inorg. Substances.