多孔質黒鉛カソードを用いた Al-塩素燃料電池電極の特性

北村 寿宏^{*†}, 柴田 清, 榛原 照男, 坂下 雅雄

Characterization of Porous Graphite Type Cathode in Al-Cl₂ Fuel Cell

Toshihiro KITAMURA^{*†}, Kiyoshi SHIBATA, Teruo HAIBARA and Masao SAKASHITA

Received June 5, 1995 ; Accepted September 14, 1995

The potential of the electrodes of the Al-Cl₂ fuel cell was measured by using Ag/ (40mol%AgCl+60mol%NaCl) reference electrode during its power generation. The fuel cell was operated with pure aluminum for the anode and porous graphite type electrodes for the cathode, through which chlorine gas was injected into 25mol%MgCl₂ - 75mol%NaCl electrolyte, in a graphite crucible at 973, 1023 and 1073K. Potential change of the porous graphite cathode with the output current was much smaller than that of the slit type cathode which was proposed previously. The improved performance was attributed to the increased length of the 3-phase boundary of the electrode, electrolyte and gas, which was estimated to be 1.11mm/mm² for the porous graphite. The potential change increased with decreasing chlorine supplying rate and the operating temperature, because of the increase of mass transfer resistance around the cathode. The Al-Cl₂ fuel cell with the porous graphite cathode could generate electricity with high efficiency.

1 緒言

前報¹⁾において、アルミニウム-塩素燃料電池の黒鉛製スリット型塩素電極の電極電位を、ハイレックスガラスを隔膜としたAg/(AgCl+NaCl)電極を参照電極として調べ、電流電位変化のスリット長依存性は、電極/電解質/塩素ガスの3相界面長さで除した電流密度で整理できることを示した。すなわち、発電特性向上のためには塩素ガス/電解質/電極の3相界面領域の長さを増大できる電極が必要であることを報告した。同じように、石川²⁾は、黒鉛板に穴を開けた円板や格子状のスリットを切った円板を塩素電極とし、穴の大きさと数および格子の大きさを变化させて発電試験を行い、また、発電特性に及ぼす電解質/電極/塩素ガスの3相共存領域の重要性を明らかにしている。Lantelme³⁾も、黒鉛/塩素ガス電極系の非定常の電気化学的解析結果から、塩素電極での3

相共存領域が発電特性に大きく影響を及ぼすことを指摘している。

塩素ガス/電解質/電極の3相界面領域を増大させる方法としては、通気性を持つ多孔質の黒鉛電極が有効であると考えられる。本論文では、多孔質黒鉛製の塩素電極を用いた燃料電池を作り、高効率発電が可能であること、および、Ag/(AgCl+NaCl)参照電極を用いた発電時の電極電位の測定による塩素電極の電位におよぼす塩素ガス流量と電池の作動温度の影響を明らかにする。

2 実験方法

燃料電池の基本構造および実験方法は、前報¹⁾で示した。本報で用いた多孔質黒鉛製の塩素電極の概略をFig. 1に示す。外径40mm、内径30mmで気孔率20%の黒鉛製ホルダーに、塩素/電極/電解質とが接触する部分として、通気性のある平均孔径45μmで気孔率43%の多孔質黒鉛製の円板を挿入する構造とした。多孔質黒鉛電極の形状は、電解質に直接に接する部分が(a)直径40mm、高さ10mmの円筒、および、(b)直径30mmの円板、とした。塩素ガスは、黒鉛ホルダーに外径8mm、内径3mmの黒鉛パイプを接続し、多孔質黒鉛の気孔を通して電解質中に吹き込むことにより供給した。この通気パイプは電流取り出し用のリード線とした。さらに、これとは別に、電圧測定用として外径6mmの黒鉛棒をホルダーに接続してある。

新日本製鐵株先端技術研究所 (〒211 川崎市中原区井田 1618) Nippon Steel Corp. Advanced Materials & Technology Res. Lab. (1618 Ida Nakahara-Ku, Kawasaki, 211, Japan)

^{*}現在)新日本製鐵株八幡技術研究所 (〒804 北九州市戸畑区飛幡町1-1) Nippon Steel Corp. Yawata Res. Lab. (1-1 Tobihatacho, Tobata-Ku, Kitakyushu, 804, Japan)

Key Words : Al-Cl₂ fuel cell, Cl₂ electrode, porous graphite type electrode, reference electrode

前報¹⁾に同じくアルミニウム極には、純度99.9%の溶融アルミニウムを用い、参照電極には一端を閉じた外径6mm厚さ1mmのバイレックスガラス管に60mol%NaCl-40mol%AgCl電解質と直径1mmのAg線を挿入したAg/AgCl電極を用いた。また、電解質はモル比で75:25の割合で混合したNaCl-MgCl₂溶融塩である。

Fig. 1 Porous graphite type electrode.

3 実験結果及び考察

3.1 発電時の電極電位と出力電流の関係

円筒状多孔質黒鉛の塩素電極(Fig. 1-a)を用いた燃料電池の出力電流と塩素電極およびアルミニウム電極の電位の関係をFig. 2に示す。また、比較のために、スリット長さ15mmでスリット数5枚のスリット型塩素電極を用いた燃料電池の電極電位を併せてプロットした。

塩素電極の電位は、スリット型電極では出力電流の増加に伴い急激に低下するが、多孔質黒鉛型電極の場合には、出力電流の増加に伴う電極電位の低下は非常に少ない。前報¹⁾では、塩素電極での塩素ガスの還元反応は塩素ガス/電極/電解質の3相界面領域で進行しており、塩素電極の電位は出力電流を3相界面領域の長さで除した単位長さ当たりの電流密度で整理できることを明らかにした。この関係から、スリット型電極の3相界面領域の幾何学的な長さを基準に、単位長さ当たりの出力電流密度と塩素電極電位の関係が等しくなるように多孔質黒鉛塩素電極の3相界面領域の長さを推定した。Fig. 2に示した塩素電極の外径は共に40mmであるが、その3相界面領域の長さを比較すると、スリット型電極では283mmであり¹⁾、多孔質黒鉛塩素電極では約2800mmとなる。従って、通気性のある多孔質黒鉛は、単位断面積当たりの3相界面領域を大きくし反応領域を増大させるため、実質の出力電流密度を低下させ、発電中の出力電流の増加に

伴う塩素電極の電位の低下を低減することができると考えられる。

Fig. 1(a), (b)に示す多孔質黒鉛型塩素電極を用い、反応ガスを吹き抜けさせた場合の塩素電極電位と出力電流を多孔質黒鉛と電解質が接触する幾何学的面積で除した単位表面積当たりの電流密度の関係をFig. 3に示す。出力電流密度に対する塩素電極電位の変化は、表面積の大きさにかかわらず同一の挙動を示している。このことから、本研究で用いた塩素電極では、多孔質黒鉛と電解質とが接触する面の3相界面領域で反応が進行していると考えられる。この多孔質黒鉛電極の幾何学的な単位表面積当たりの3相界面領域の長さは、1.11mm/mm²である。

Fig. 2 The electrode potentials of Al-Cl₂ fuel cell as a function of output current.
(T=1023K, Cl₂ flow rate : 300cm³/min)

Fig. 3 Relationship between current density and cathode potential. (T=1023K, Cl₂ flow rate : 300 cm³/min)

3. 2 塩素ガス流量の影響

Faradayの法則から、反応に使用される塩素ガスの流量は、出力電流1A当り $6.9\text{cm}^3/\text{min}$ である。本条件では、供給した塩素ガスの一部は反応に利用されず、セル外に放出される。したがって、未反応ガスが多いほど電解質浴の攪拌が大きくなり、電解質内の物質移動の促進が期待される。しかし、多孔質黒鉛電極では、塩素還元反応の効率が高まる結果、スリット型電極に比較して塩素供給流量の影響を強く受ける。

タイプ(a)の電極を用いて塩素流量を $30\sim 300\text{cm}^3/\text{min}$ で変化させた場合のカソード電流密度と塩素電極電位およびアノード電流密度とアルミニウム電極電位の関係を、Fig. 4, 5にそれぞれ示す。塩素電極では、Fig. 4に示すように、塩素流量が小さくなるに従い、電流密度の増加に伴う電極電位の低下が大きくなる傾向がある。特に、塩素流量が $30\text{cm}^3/\text{min}$ の場合には、出力電流密度の増加に従い塩素電極電位は急激に低下する。たとえば、電流密度 $1380\text{A}/\text{m}^2$ は、出力電流は 3.46A に相当し、供給された塩素ガス $30\text{cm}^3/\text{min}$ のうち80%が反応によって消費される。塩素供給速度が $30\text{cm}^3/\text{min}$ の場合には、未反応で電解質中に吹き込まれる塩素ガスの量が出力電流の増加に伴い急激に低下することにより、未反応ガスによる電解質の攪拌が低下し多孔質内の物質移動の抵抗が急激に増大することに起因すると考えられる。一方、Fig. 5に示すように、アルミニウムの電極電位は出力電流密度の増加に従い増大する。この電位の変化は、塩素流量、すなわち、電解質の攪拌の影響を受けないことがわかる。電位変化の主な原因は、電解質の抵抗が他の抵抗に比較して十分小さいことから¹⁾、電極界面での反応抵抗によるものと考えられる。

Fig. 4 Effect of Cl_2 flow rate on the electrode potential of cathode at 1023K. (Cl_2 electrode : type a)

Fig. 5 Effect of Cl_2 flow rate on the electrode potential of anode at 1023K. (Cl_2 electrode : type a)

3. 3 温度の影響

Fig. 6は、973Kの温度で発電した場合の出力電流密度と塩素ガス電極電位の関係に及ぼす塩素ガス流量の影響を示したものである。ここで、図示しないが、出力電流とアルミニウム電極の電位との関係は、塩素流量の影響をほとんど受けなかった。Fig. 4と比較すると、出力電流の増加に伴う電極電位の低下への塩素ガス流量の影響が大きくなっていることがわかる。これは、温度の低下による電解質の粘性などの増大により、物質移動の抵抗が大きくなり、未反応ガスの電解質攪拌による物質移動の抵抗の低減効果が低下したものと考えられる。ちなみに

Fig. 6 Effect of Cl_2 flow rate on the electrode potential of cathode at 973K. (Cl_2 electrode : type a)

に、電解質の粘度は、973, 1023, 1073Kにおいてそれぞれ 1.9, 1.6, $1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり⁵⁾、温度が低下すると急激に上昇する。

Fig. 7, 8には、塩素ガス供給速度 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、温度 973, 1023, 1073K の条件での、カソードの出力電流密度と塩素電極電位の関係、および、アノード電流密度とアルミニウム電極電位の関係を示した。Fig. 7に示すように、無負荷時の塩素電極電位は、温度の上昇とともに低下する傾向が観察される。これは、(2)式で示される反応(1)の自由エネルギー変化⁴⁾から、 $\text{Ag}/(\text{AgCl}+\text{NaCl})$ 参照電極に対する塩素電極の電位が、温度の上昇により低下すると推定され、この電位の変化に相当するものと考えられる。一方、Fig. 8に示すように、無負荷時におけるアルミニウム電極電位は、温度によらず -1.01 V とほぼ一定である。これは、 $\text{Ag}/(\text{AgCl}+\text{NaCl})$ 参照電極に対するアルミニウム電極の電位が、(3)式に示す反応の自由エネルギー変化⁴⁾から温度依存性が小さいと予測されることと一致している。従って、本燃料電池も他の多くの燃料電池と同様に、塩素電極とアルミニウム電極の電位の差で示される発電セルの開回路電圧は温度の上昇とともに低下する。

$$\Delta G^0 = -205850 + 44.77 \cdot T \quad (\text{J/mol}) \quad \cdots (2)$$

$$\Delta G^0 = -96585 - 0.735 \cdot T \quad (\text{J/mol}) \quad \cdots (4)$$

Fig. 7, 8に示すように、出力電流密度の増加により、塩素電極電位は低下し、アルミニウム電極電位は上昇する傾向がある。出力電流密度に対する電位の変化は、973Kの温度で塩素電極において顕著であるが、1023Kと

Fig. 7 Effect of the temperature on the electrode potential of cathode.
(Cl_2 flow rate : $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, Cl_2 electrode : type a)

1073Kでは電位の絶対値は異なるものの大きな差は認められない。973Kでの出力電流の増加に伴う塩素電極電位の急激な低下は、Fig. 6に示すように塩素流量の依存性が大きく、 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ の塩素供給速度であっても電解質の粘度が高く攪拌が不十分であり、多孔質内の物質移動の抵抗が大きいためであると考えられる。アルミニウム電極の電位変化は、塩素流量の影響をほとんど受けず反応抵抗の寄与が大きいとされるが、反応抵抗の温度依存性については今後詳細な検討が必要であると考えられる。

作動温度923Kは、出力電流の増加に従い出力電圧が急激に低下するため、燃料電池として実用に供するには、不十分な温度であるといえる。また、発電セルの開回路電圧が温度とともに低下することや、電池構成材料の腐食や劣化などの条件を考えると電池の作動温度は低い方が望ましく、1023Kと1073Kで発電特性に大きな差がないことから、本燃料電池の作動温度としては1023K程度が適切であると考えられる。

Fig. 8 Effect of the temperature on the electrode potential of anode.
(Cl_2 flow rate : $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, Cl_2 electrode : type a)

4 結論

多孔質黒鉛を塩素電極に使用し、電解質に $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ を用いたアルミニウム-塩素燃料電池における発電中の電極電位を $\text{Ag}/(\text{AgCl}+\text{NaCl})$ 参照電極を用いて測定して結果、①スリット型塩素電極に比較して出力電流の増加に伴う塩素電極電位の低下は非常に小さい、②出力電流の増加に伴い塩素電極電位が低下し、その割合は塩素流量が低いほど増大する、③実用的な作動温度としては、1023K程度が適当である、ことが明らかになった。

文 献

- 1) 北村寿宏, 柴田清, 榛原照男, 坂下雅雄, 電気化学, **63**, 412(1995).
- 2) T. Ishikawa, T. Sasaki and S. Konda, 北海道大学工学部研究報告, 第162号, 255(1992).
- 3) F. Lantelme, H. Alexopoulos, D. Devilliers and M. Chemla, *J. Electrochem Soc.*, **138**, 1665(1989).
- 4) O. KNacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, Thermochemical properties of Inorganic Substances II Second Edition, Verlag Stahleisen m.b.H. Dusseldorf, (1991).
- 5) G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, C. B. Allen, J. R. Downey Jr., G. L. Gardner, U. Krbs and S. K. Singer, *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, **4**, 1116(1975).