使える 解析テクニック！ 具体例で説明する 電気化学測定法

分極曲線・サイクリックボルタンメトリー (15)

ガス拡散電極 空気電池用正極

湯浅 雅賀, 島ノ江憲剛

1 はじめに

ガス拡散型電極は気体中の反応物を電気化学的に直接反応させる電極であり、特に酸素を還元する反応では、電解液をKOHやNaOH水溶液などのアルカリ水溶液としたものはアルカリ形燃料電池や金属空気電池、イオン交換膜法食塩電解槽における酸素陰極として使用される。ガス拡散型電極における酸素還元反応の電極電位は、これらの電池や電解システムの特性を大きく左右するため、活性の高い電極触媒の開発や電極内部の微細構造に関する研究が数多く行われている。ガス拡散型電極上での酸素還元特性は、電極に担持した触媒上での酸素還元経路や触媒の酸素還元活性、電極の微細構造に大きく左右され、それらの情報は分極曲線上に表れるため、分極曲線の測定はガス拡散型電極の評価には欠かすことのできない測定である。ここでは、アルカリ水溶液中におけるガス拡散型電極の分極特性の評価方法と、電極構造が分極特性に及ぼす影響について紹介する。

2 ガス拡散型電極上での酸素還元反応

2.1 酸素還元反応の経路

アルカリ水溶液中における酸素還元の反応経路は一般的にFig. 1に示すように、中間体の過酸化水素イオンを経由する2電子還元反応と、酸素が直接OH⁻に還元される4電子還元反応とが存在することが、回転リングディスク電極測定¹⁾により明らかとなっている。電極材料としてよく用いられるカーボンブラック上では、2電子還元反応が主に進行する。このとき、カーボンブラック上で起こる2電子還元反応によって生成する過酸化水素イオンはカーボンを酸化し腐食を引き起こすことがよく知られている²⁾。したがって、2電子還元によって生成した過酸化水素イオンを速やかに水酸化物イオンに分解する過酸化水素分解能を有するか、あるいは4電子還元活性を持つ酸素還元触媒が検討され、これまで貴金属^{3,4)}、

4電子還元

2電子還元

Fig. 1 アルカリ水溶液中における酸素還元経路。

酸化物⁵⁾、窒化物⁶⁾、複合酸化物⁷⁻⁹⁾など多くの化合物が報告されている。

2.2 ガス拡散型電極の構造と酸素還元反応サイト

ガス拡散型電極は一般的に触媒層、ガス供給層、集電体から構成される。それぞれの層の順序は、電解液側から順に触媒層-ガス供給層-集電体 (Fig. 2) または、触媒層-集電体-ガス供給層の順である。触媒層は主として貴金属や酸化物などの酸素還元触媒を担持したカーボンブラックで構成された多孔構造体であり、その細孔内部でアルカリ水溶液と酸素ガスとが接する。そして、アルカリ水溶液 (液相)-酸素ガス (気相)-触媒層表面 (固相) の三相界面で酸素還元反応が進行する。そのため、触媒層内部にこれらの三相界面をいかに多く形成できるかがガス拡散型電極の酸素還元特性を大きく左右することとなる。一方、ガス供給層は触媒層へ酸素を十分に供給するために、ガス透過性に優れた構造が望ましく、また触媒層に入り込むアルカリ電解液の電極背面 (酸素供給側) への漏洩を防ぐ効果も求められ、そのためガス供給層は疎水性のカーボンブラックが用いられている。集電体としては、電子導電性、耐アルカリ性に優れたものが望ましく、一般的にはニッケル、銀、銀メッキされたニッケルのメッシュ体を用いられる。

Fig. 2 一般的なガス拡散型電極の構造。

3 ガス拡散型電極における分極曲線の測定

ガス拡散型電極の分極特性を測定する際には、作用極 (ガス拡散型電極)、対極、参照電極を用いた三極方式の測定系が必要である。Fig. 3にはガス拡散型電極の分極曲線を測定するセルの例を示す。ガス拡散型電極は、耐アルカリ性のテフロン製セルに電解液の漏れがないように固定し、Cuワイヤーなどでポテンシオガルバノスタットに接続する。対極としては主にPtプレートが用いられ、プレートの面積はガス

拡散型電極よりも大きな面積とし、ガス拡散型電極からの電流分布が空間的に偏らないように配置することが望ましい。アルカリ水溶液中でガス拡散型電極の特性を評価する場合、参照電極に用いることができるのはHg/HgO電極に限られる。このHg/HgO電極は、ガラス電極がうまく作動しない高濃度のアルカリ水溶液中での電位測定が可能である。Hg/HgO電極での電極反応は以下の式で表わされる¹⁰⁾。

したがって、Hg/HgOの電極電位 $E(\text{HgO}/\text{Hg})$ は次式のよう

$$\begin{aligned} E(\text{HgO}/\text{Hg}) &= E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HgO}}}{a_{\text{Hg}}a_{\text{OH}^-}^2} \\ &= E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \end{aligned} \quad (6)$$

この式に $E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg})$ 、温度 T 、 OH^- の活量 a_{OH^-} のパラメータを入れることでHg/HgO電極の電位が決まる。例えば、アルカリ水溶液に8 mol/L KOH溶液、温度を25℃とすると、 $E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}) = 0.098 \text{ V vs. SHE}$, $T = 298 \text{ K}$, $a_{\text{OH}^-} = m$ (KOHの重量モル濃度) $\times \gamma$ (OH^- の活量, 近似として8 mol/L KOHにおける平均活量係数を用いる) として、

$$\begin{aligned} E(\text{Hg}/\text{HgO}) &= 0.098 - \frac{8.314 \times 298}{96485} \ln(6.15 \times 2.5) = 0.028 \text{ V} \\ &(\text{vs. SHE}) \text{ at } 25^\circ\text{C } 8\text{M KOH} \end{aligned} \quad (7)$$

となる。

対極に用いたPt板上では、酸素発生反応が起こるため、水溶液内部には気泡が発生する。また、酸素還元反応が式(2)～(4)に示す2電子還元によって進行すれば、式(4)の反応に示すように、ガス拡散型電極からも酸素ガスが発生する。この気泡の発生は電流密度の増加に伴い増加する。したがって、気泡による測定電位の変動を抑えなければならない。そのため、ガス拡散型電極の電位を測定するためには、Hg/HgO参照電極と電解液とをつなぐ液絡として、先端を細くしたLuggin細管を用い、それをガス拡散型電極の表面に近づけて測定する必要がある。さらに、液抵抗の影響をできるだけ小さくするために、液抵抗補正機などを用いて液抵抗を測定しつつ、Luggin細管を移動させ、もっとも液抵抗の小さいところでLuggin細管の位置を固定し、測定する。このとき、Luggin細管先端の口径が大きいと、測定を続けていくうちに、溶液内部で発生する酸素ガスがLuggin細管内部に入り込み、電位を測定することができなくなるため、細管の口径はできるだけ小さくし、細管先端の断面は直角にする必要がある。また、Luggin細管は電極表面にできるだけ近づけることが望ましいが、細管を電極に接触させてしまうと電極を破損する可能性があるためLuggin細管を拡散型電極の表面に近づける際には注意を払う必要がある。

分極特性を評価する際には、一定電位を印加し電流を測定する定電位法、一定電流を印加し電位を測定する定電流法があり、また、電位を十分遅い走査速度で走査するリニアスイープボルタンメトリーも行われる。ガス拡散型電極の触媒層

Fig. 3 ガス拡散型電極の分極特性の測定に用いるセルの概略図。

は、テフロンなどの結着剤を混合することからほとんどの場合疎水性を示し、電流もしくは電位印加の前は水溶液が触媒層内部に十分に浸透しにくい。触媒層内部に電解液を浸透させ、酸素還元反応の三相界面を十分に構築させるためには十分に時間をおき水溶液の浸透を待つか、一定電流を印加し、酸素還元反応を強制的に進行させ、水溶液を浸透させることが必要である。したがって、ガス拡散型電極の分極特性評価には一定電流を印加し、電位を測定する定電流法が望ましいと考えられる。電流の印加に際しては、まず最初に測定したい電流密度範囲の電流密度の最大値もしくはそれよりもやや大きい電流密度にて定電流電解をしばらく行う。このとき、時間が経過するにつれて電解液の触媒層への浸透に伴い、電位は貴の方向に移動し、電位は安定する。その後、印加電流を下げながら電位を測定する。このとき、印加電流を変化させてから5分以上経過し、十分に電位が安定してから値を読み取ることが望ましい。

4 ガス拡散型電極の分極曲線の評価

Fig. 4は、上述の方法で測定した、触媒層に27 wt% Pt担持カーボンを用いたガス拡散型電極の分極曲線である。以下に述べるように、分極曲線から電極の浸漬電位や、平衡電位からの過電圧の違いを比較することができる。空気極の平衡電位は主に電極に供給する酸素分圧と電極表面での酸素還元経路に依存する。ガス拡散型電極の4電子酸素還元と2電子酸素還元の平衡電位をそれぞれ E_{4e} , E_{2e} とおくと、 E_{4e} , E_{2e} はそれぞれネルンストの式により

$$E_{4e} = E_{4e}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{O}_2}} \quad (8)$$

$$E_{2e} = E_{2e}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{O}_2}} \quad (9)$$

と記述することができる。ここで、 E_{4e}° , E_{2e}° は4電子および2電子酸素還元反応の標準電極電位であり、 OH^- の活量 a_{OH^-} は先程と同様に m (KOHの重量モル濃度) $\times \gamma$ (OH^- の活量)、酸素の活量 a_{O_2} は酸素分圧で近似される。このとき、電解液の濃度を常に一定とすると、空気極の浸漬電位は、酸素分圧と酸素還元経路(2電子あるいは4電子還元、さらにはそれらの酸化還元反応に基づく混成反応(混成電位を生じる)に関係する)および測定温度 T に依存することとなる。

酸素分圧が浸漬電位に与える影響については、Fig. 4の分

Fig. 4 ガス拡散型電極（触媒層：Pt27 wt%担持カーボン）の分極曲線。

極曲線の $i = 0$ の電位（浸漬電位）を純酸素供給時と純空気供給時と比較すると、純酸素供給時のほうが貴な電位にあり、式 (8) で示す傾向に一致している。Fig. 5 には、2電子反応で酸素還元反応が起こるカーボンブラック（Ketjen Black EC 600JD、比表面積 $1280 \text{ m}^2/\text{g}$ ）に対して、4電子反応で酸素還元反応が進行する LaMnO_3 を添加した際の空気極の浸漬電位の LaMnO_3 添加量依存性を示している。この図から、4電子還元能を有する LaMnO_3 の添加量を増加するとともに浸漬電位が上昇していることから、酸素還元経路の違いがガス拡散型電極の浸漬電位に影響していることがわかる。

Fig. 5 ガス拡散型電極の酸素還元反応の浸漬電位と4電子還元能を有する触媒添加量の関係。

分極曲線は、電荷移動律速（電極活性に起因）となる領域と物質移動律速となる領域の二つに大別されるが、触媒層に担持した触媒の酸素還元活性を評価する場合は、電荷移動律速の電流密度領域における過電圧を評価しなければならない。電荷移動律速となる電流密度では、Butler-Volmer 式

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (10)$$

が成立し、さらに還元電流の領域で過電圧が卑な電位方向に十分大きい場合 ($\eta < -50 \text{ mV}$) では

$$\exp \left[\frac{-\alpha nF}{RT} \eta \right] \gg \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta \right] \quad (11)$$

となるため、式 (10)、式 (11) より、電荷移動律速領域における過電圧 η には、ターフェル式

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log |i_0| - \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log |i| \quad (12)$$

が成立する。したがって、電流密度の対数を横軸、電位を縦軸にとってプロット（ターフェルプロット）した際に、直線関係にある領域が電荷移動律速領域を表し、それに対して電流密度が大きいときの、直線から外れる領域は物質移動律速領域にあるといえる。Fig. 6 において、空気供給時と純酸素供給時とを比較すると、空気供給時の方が電荷移動律速となる電流密度領域が狭いことから、ガス拡散型電極における物質移動律速は主に酸素の供給によるものであることがわかる。また、電荷移動律速となる電流密度の領域は、ガス供給層の厚さによっても変化する。Fig. 7 には触媒層の組成およびその膜厚を一定してガス供給層の厚さのみを変えて測定した分極曲線のターフェルプロットを示す。ガス供給層が厚いほど、ガス供給層での酸素透過速度が減少し、触媒層への酸素供給速度が減少する。そのため、酸素の供給が律速とならない、電荷移動律速となる電流密度領域は低電流密度に限られ、また高電流密度では酸素の供給律速によりガス供給層が厚いほど電位は卑な電位方向に変化している。そのため、高電流密度領域まで高い酸素還元電位を維持したい場合にはガス供給層の厚さはなるべく薄くすることが望ましいが、薄くする場合にはガス拡散型電極の機械的な強度や電解液の漏洩などに注意する必要がある。

ガス拡散型電極の分極曲線の形状は、ガス供給層の厚さだけでなく、触媒層の厚さによっても大きく影響を受ける。Fig. 8 (a) ~ (c) には、触媒層の厚さまたは触媒層の構造が異なる電極の分極曲線を示している。(a) と (b) は、触媒層の材料は同じであるが、触媒層の厚さは (b) の方が (a)

Fig. 6 ターフェルプロット (Fig. 4 の分極曲線)。

Fig. 7 ガス供給層の厚さが異なるガス拡散型電極の分極曲線のターフェルプロット。ガス供給層の厚さ：(a) 150 μm , (b) 220 μm , (c) 300 μm (触媒層：30 wt% LaMnO_3 担持カーボン)。

に比べて2倍である。(a)と(b)を比較すると、 -300 mA/cm^2 よりも低い電流密度では触媒層の厚い(b)の曲線が貴な電位を示すが、それ以上の高電流密度になるとその傾向は逆転している。これは、酸素の供給律速とならない低電流密度領域では、触媒層が厚いほど酸素還元反応サイトである三相界面がより多い、触媒層の厚い(b)の方が高い活性を示すと考えられる。一方、高電流密度になると、触媒層の厚い電極では、電解液に近い領域にまで酸素が到達することができず、また、電解液もガス供給層近く目で侵入できない。そのため、薄い電極に比べて電位が低下する。著者らは、厚い電極においても触媒層に酸素および電解液が十分に到達するように、触媒層材料(LaMnO_3 担持Ketjen Black)とガス供給層の間に、従来の触媒層よりもポーラスな触媒層材料(LaMnO_3 担持Vulcan XC 72)を挿入することで、触媒層を厚くしたままでも高い酸素還元活性を引き出すことに成功している (Fig. 8 (c))¹¹⁾。

Fig. 8 触媒層の厚さ、構造の異なるガス拡散型電極の分極曲線。(a) LaMnO_3 担持Ketjen Black (240 μm). (b) LaMnO_3 担持Ketjen Black (540 μm). (c) LaMnO_3 担持Ketjen Black (270 μm) + LaMnO_3 担持Vulcan XC 72 (270 μm)。

5 おわりに

金属空気電池や省電力型食塩電解槽における酸素極としてよく用いられるガス拡散型電極について、測定方法や分極曲線の評価方法、電極の構造と分極曲線との関連性について紹介した。ガス拡散型電極における酸素還元電位は、酸素還元の反応経路に依存する平衡電位、浸漬電位と酸素還元反応の進行に伴う過電圧の大きさによって決まり、より貴な浸漬電位を有し、かつ過電圧を低減することのできる活性の高い触媒を用いて電極の微細構造を最適化することができれば、非常に幅広い電流密度の範囲において良好な酸素還元特性を有するガス拡散型電極を作製できると考えられる。

文 献

- 1) H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, and G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 195 (1974).
- 2) G. V. Kornienko, T. A. Kenova, Y. V. Saltykov, N. V. Chaenko, and V. L. Kornienko, *Russ. J. Electrochem.*, **34**, 561 (1998).
- 3) S. Motoo, M. Watanabe, and N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 351 (1984).
- 4) M. Watanabe, M. Tomikawa, and S. Motoo, *Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
- 5) M. H. Miles and Y. H. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1931 (1978).
- 6) A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **53**, 5442 (2008).
- 7) D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**, 847 (1970).
- 8) M. Hayashi, H. Uemura, K. Shimanoe, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A158 (2004).
- 9) M. Yuasa, G. Sakai, K. Shimanoe, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1690 (2004).
- 10) J. Balej, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 365 (1985).
- 11) M. Yuasa, A. Koga, T. Kida, N. Yamazoe, and K. Shimanoe, *J. Appl. Electrochem.* (in press).

キーワード：ガス拡散型電極、酸素還元反応、分極曲線、浸漬電位、ターフェルプロット、物質拡散律速

●著者プロフィール

氏 名：湯浅 雅賀 Masayoshi YUASA
所 属：九州大学大学院総合理工学研究院
連絡先：092-583-7539
yuasa@mm.kyushu-u.ac.jp

氏 名：島ノ江憲剛 Kengo SHIMANOE
所 属：九州大学大学院総合理工学研究院
連絡先：092-583-7876
shimanoe.kengo.695@m.kyushu-u.ac.jp