電流ダブルパルス法によるLi-Na熔融炭酸塩中での酸素還元反応機構

非会員 小 倉 弘 幸 (鈴鹿高専)

非会員 伊 藤 八十四 (鈴鹿高専)

正 員 城 上 保 (鈴鹿高専)

Oxygen Reduction Mechanism in Molten Carbonates by Current Double Pulse Method

Hiroyuki Ogura, Nonmember, Yasoshi Ito, Nonmember and Tamotsu Shirogami, Member
(Suzuka National College of Technology)

Oxygen reduction mechanism on Au meniscus electrode in molten Li-Na carbonate at 650 °C has been studied by analyzing the electrode reaction resistance measured with current double pulse method. The meniscus electrode composed of Au gauze were adhered onto the molten carbonates electrolyte tyle and sprayed CO₂-O₂-N₂ mixed reactant gases at the flow rate of 100 cm³/min. Investigating the dependencies of the electrode reaction resistances on CO₂, O₂ partial pressure and the i-V relations for O₂ reduction, it was assumed to be atomic O formed by dissociation of O₂ molecules at the electrode interface as the electrochemical reduction species.

キーワード：熔融炭酸塩燃料電池，酸素還元反応，Li-Na系炭酸塩

1. 結 言

燃料電池のカソード反応は気体・液体・固体が共存する三相界面で起こるとされている。ここでは、反応ガスが反応サイトへ十分に供給される環境にある。このことから、燃料電池のカソード反応機構を明確にするには、この三相界面での反応を考察することが不可欠である。

筆者らはこれまで、熔融炭酸塩燃料電池で起こるカソード反応を明らかにするため、Li-K系炭酸塩を電解質に用いて三相界面を実現するメニスカス電極を構成し、この上での酸素還元反応機構を考察してきた^{(1)~(5)}。得られた知見を解析し、反応機構を推定したところ、電極の全てが融液中に浸漬された状態にある、云々ゆる完全浸漬電極系での機構^{(6)・(7)}とは異なることが判った。

最近、Li-Na系炭酸塩はLi-K系に比較して塩基性が高いので、カソードニッケルに対する耐食性が向上する⁽⁸⁾ことまた、イオン伝導性が高く、蒸気圧もLi-K系より低いため燃料電池の劣化率が低くなるなどの理由で、電解質にLi-K系に代え、Li-Na系炭酸塩を用いた燃料電池の開発が行われている⁽⁹⁾。しかし、Li-Na系炭酸塩中における三相界面での酸素還元反応の解明に関する研究は見当たらない。

本研究では、炭酸塩中で比較的安定とされるAuのメニスカス電極をLi-Na系炭酸塩を電解質用いて構成し、この上での酸素還元反応機構について、電流ダブルパルス法を用いて考察した。

2. 実験方法

〈2・1〉 反応セル 反応セルの概念図をFig. 1に示す。

作用電極であるメニスカス電極は100メッシュのAuを8mm径に切り出し、これにAuリードの取りつけたものを電解質タイル上に圧着してこの上からバランスガスにN₂を用いたCO₂-O₂-N₂系の混合反応ガスを1 atm (=1.01325×10⁵ Pa)で吹付ける構成とした。反応ガスの総流量は100cm³/minとし、これら流量比をもって各反応ガスの分圧比とした。

なお、CO₂およびO₂分圧を変化させた場合、それぞれO₂およびCO₂分圧を0.1 atmと一定にした。電解質タイルには、東芝製の4 cm角LiAlO₂グリーンシート4枚を重ね合わせ、この上にシートと同重量で等モル比のLi₂CO₃-Na₂CO₃を配し実験に供した。対極および参照電極には100メッシュのAuを用い、これら表面に100cm³/min流量でCO₂:O₂=0.67:0.33atmの混合ガスを通じた。参照電極とメニスカス電極

図1 Auメニスカス電極のセル構成.

Fig.1 Cell construction of Au meniscus electrode.

とは電解質タイルの同一面に、対極はこれらと反対側の電解質タイル面に配した。作用電極と参照電極のAuリード線はそれぞれのガス導入管内を通して測定器と接続させた。

このような反応セルを組み上げ反応ガスを通じながら、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定温度の 650°C まで昇温させた。

作用電極ではメニスカス現象により、Auメッシュ上に溶融炭酸塩が這い上がり濡れが生じ、そこに反応ガスが吹き付けられ三相界面が形成される。電極電位が種々の反応ガス組成に対応する、 $1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e} = \text{CO}_3^{2-}$ の平衡系の平衡電位で安定した後、電流ダブルパルス法および電流-電圧特性の測定を行った。

〈2・2〉電流ダブルパルス法⁽¹⁰⁾ 緩和法による電気化学測定法では、電極界面の等価回路は電荷移動抵抗 R と界面電気二重層容量 C との並列結合に、液抵抗 r が直列結合する R, C, r の直並列結合をモデルとしてデータを解析する。この方法には電流単一パルス法^{(11), (12)}、クーロスタット法^{(13), (14)}、電流遮断法^{(15), (16)}などが考案されているが、いずれの方法も外乱により得られた応答信号を作曲し直し、これをさらに時間軸ゼロに外挿して各パラメータを求める。したがって、これらの方法で得たデータの解析結果の精度は外挿そのものに依存してしまう。

一方、電流ダブルパルス法では外挿法を用いず、応答信号を直読して R, C, r を求めることから、他の緩和法に比較し各パラメータをより精度良く得ることができる。

図2 電極系に電流ダブルパルスを加えたときの電位応答.

Fig.2 Electrode potential response by providing current double pulse.

本法では、電極界面に平衡電位の近傍で電流ダブルパルスを提供し、第一パルスで電気二重層の充電を行い、第二パルスで電極反応を起こさしめる。Fig. 2の上図に示すように、 $I_1 \times t_1$ および $I_2 \times t_2$ の第一、第二の電流パルスを上に述べた電極等価回路に加えると下図の電圧応答が得られる。第一電流パルスの電流量が過不足なく電極界面の C の充電に使われるならば、第二電流パルスによる応答電圧は図のように時間に対し V_c と一定になる。以下、このような場合についてのみ取り扱う。

電流ダブルパルスの供給による等価回路全体の電圧応答は次式で示される。

$$\eta(t) = [I_1 r + R I_1 \{1 - \exp(-t/CR)\}] + [I_2 R + I_2 r] \quad (1)$$

ただし、第一項は $0 < t \leq t_1$ 、第二項は $t_1 < t \leq t_2$ の場合である。図のように V_A, V_B を定める。 $\eta(0) = I_1 r = V_A$ だから、

$$r = V_A / I_1 \quad (2)$$

一方、第二項から $I_2 R + I_2 r = V_c$ と表わせるから、

$$R = (V_c - I_2 r) / I_2 \quad (3)$$

また、 $\eta(t_1) = V_B$ より $V_B = V_A + R I_1 \{1 - \exp(-t_1/CR)\}$ となるから、

$$C = -t_1 / R \cdot \ln \{1 - (V_B - V_A) / R I_1\} \quad (4)$$

電圧応答軌跡から(2)~(4)式を用いて R, C や r の数値が求められるが、ここでは得たこれらの値をさらに(1)式に代入して、実測データにフィッティングしながら R, C, r を見積った。

本研究では、電気化学平衡論に基づき解析を行うため、平衡が大きく乱されないよう、第二電流パルスによる応答電圧は 3mV 以下とした。なお、電流ダブルパルス法測定器およびポテンショスタットはすべて自作である。また、併せて電位規制下で、酸素還元反応の定常状態での電流-電圧特性も測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 3に反応ガス組成を変えてえられたAuメニスカス電

図3 Auメニスカス電極上での $\text{CO}_2, \text{O}_2/\text{CO}_3^{2-}$ 系の平衡電位と CO_2 および O_2 分圧との関係。

Fig.3 CO_2, O_2 partial pressure vs. equilibrium potential for $\text{CO}_2, \text{O}_2/\text{CO}_3^{2-}$ system on the Au meniscus electrode in molten Li-Na carbonates at 650 °C.

極上での開路電圧と各反応ガス分圧との関係を示す。これらは直線関係となり、それぞれの勾配は $\text{O}_2, \text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$ 平衡系のネルンスト式より算出される値に一致している。したがって、構成した電極セルの信頼性は充分であると判断される。

図4 O_2 分圧を変化させて得られたAuメニスカス電極上での酸素還元反応の*i*-*V*特性。

Fig.4 *i*-*V* curves of O_2 reduction on the Au meniscus electrode with variation of O_2 partial pressure at 650 °C.

図5 CO_2 分圧を変化させて得られたAuメニスカス電極上での酸素還元反応の*i*-*V*特性。

Fig.5 *i*-*V* curves of O_2 reduction on the Au meniscus electrode with variation of CO_2 partial pressure at 650 °C.

Fig. 4, 5に定常状態でえられた電流-電圧特性を示す。Fig. 4は O_2 分圧を、Fig. 5は CO_2 分圧を変えながら測定したものである。これらは100~150mVの過電圧範囲でターフェル式が成立し、酸素還元反応速度は活性化支配であると判断される。これらのターフェル勾配は何れも190mV/dec.程度で電荷移動係数 α と電荷移動過程に関与する反応電子数 n との積、 αn はほぼ1となる。 α を0.5と仮定すると、酸素還元の電荷移動過程は2電子反応と推定される。

図6 Li-Na系炭酸塩中での酸素還元反応の CO_2 および O_2 の反応次数。

Fig.6 Reaction orders of CO_2, O_2 for O_2 reduction in molten Li-Na carbonates at 650 °C.

図7 電流ダブルパルスを加えたときの酸素還元反応の電圧応答。

Fig.7 Voltage response wave of O_2 reduction on the Au meniscus electrode by providing current double pulse 650 °C.

次に、電荷移動過程での反応活性種 O_2 、 CO_2 の反応次数を求める。Fig. 4, 5の電流－電圧特性において、その全てがターフェル式を満足するような範囲にある電位、例えば -0.175 V vs. ref. の電位での電流値と各ガス分圧との関係を示すとFig. 6のようになる。これらの直線勾配から、電荷移動過程において、反応活性種 O_2 は1/2次、 CO_2 は0次で酸素還元反応に寄与していることが予測される。

Fig. 7に定電流ダブルパルスを加えたときの酸素還元反応の応答電圧の一例を示す。第二電流パルスを加えたとき観測される応答電圧波形は時間に対し一定となり、且つ第一電流パルス印加時に急峻な電圧の立ち上がりは認められず、 r は R に比べ無視できる程小さいものと予測される。

このことはLi-K系炭酸塩中の酸素還元反応過程の測定結果においても認められた⁽¹⁷⁾。Li-Na系炭酸塩はLi-K系に比べイオン伝導度が1.6倍高い⁽⁹⁾とされていることから本実験条件ではさらに r は小さな値であると考えられる。

したがって、電極界面の等価回路はRCの並列結合と見なしてよいと考えられ、この場合、供給した第一電流パルスの電荷量が二重層容量を過不足なく充電する条件にあると考えられる。

CO_2 および O_2 の分圧を変えながら測定したデータを、上の界面等価モデルを用いて解析してえた R^{-1} 値(交換電流 i_0 に対応)と開路電圧との関係、ならびに R^{-1} と各ガス分圧との関係をFig. 8, 9に示す。いずれの場合も直線関係となった。いま、(5)式の全反応について(6)式の電荷移動過程が律速と考える。

$$p_1 O_1 + p_2 O_2 + \dots + ne = s_1 R_1 + s_2 R_2 + \dots \quad (5)$$

$$X + ne = Y \quad (6)$$

すなわち、ここでは X と反応種 O_j 、 Y と反応種 R_j とが平衡状態にあり、次式が成立つ。

図8 酸素還元の反応抵抗とAuメニスカス電極上の CO_2 、 O_2 / CO_3^{2-} 系平衡電位との関係。

Fig.8 Reaction resistance vs. the equilibrium potential for $CO_2, O_2/CO_3^{2-}$ system on the Au meniscus electrode in the molten carbonates at 650 °C.

図9 CO_2 および O_2 分圧と酸素還元反応抵抗との関係。

Fig.9 CO_2, O_2 partial pressures vs. reaction resistances of O_2 reduction on the meniscus electrode at 650 °C.

$$a_x = K_1 \Pi a(O_j)^{p_j'}, \quad a_y = K_2 \Pi a(R_j)^{s_j'} \quad (7)$$

ただし、 K_1, K_2 は平衡定数、 p_j', s_j' はそれぞれ放電過程での O_j, R_j の反応次数、 a は活量、 $j, k=1, 2, 3, \dots$

(7)式を(6)式に適用して、(6)式の交換電流 i_0 の速度式と(5)式のネルンスト式とから次の4つの式が導かれる⁽¹⁸⁾。

$$(\partial \ln i_0 / \partial E_0)_{a(O_k \neq j), a(R_j)} = nf(p_j' / p_j - \alpha) \quad (8)$$

$$(\partial \ln i_0 / \partial E_0)_{a(O_j), a(R_k \neq j)} = nf(1 - \alpha - s_j' / s_j) \quad (9)$$

$$(\partial \ln i_0 / \partial \ln a(O_j))_{a(O_k \neq j), a(R_j)} = p_j' - \alpha p_j \quad (10)$$

$$(\partial \ln i_0 / \partial \ln a(R_j))_{a(O_j), a(R_k \neq j)} = s_j' - (1 - \alpha) s_j \quad (11)$$

ただし、 $f = F/RT$ 、 R は気体定数。

いま反応活性種 O_2 を $j=1$ で表現すると、全反応(5)式の O_1 は反応系側の O_2 、 R_1 は生成系側の O_2 を表す。 p_1, s_1 はそれ

図10 Auメニスカス電極上でおこる酸素還元反応の活性化エネルギー。

Fig.10 Arrhenius plot of the reaction resistance for O₂ reduction on the Au meniscus electrode.

ぞれ全反応の反応系および生成系でのO₂の反応次数を表現する。また、 p_1', s_1' はそれぞれ、電荷移動過程(6)式における反応系および生成系でのO₂の反応次数を表わす。また同様に反応種CO₂についてj=2として扱っても同様となる。

Fig. 8およびFig. 9の直線勾配から、(8)~(11)式の左辺の数値が決定される。

Fig. 8, 9の直線勾配の実測値を用いると、CO₂については(8)~(10)式の左辺は全てゼロとなり、酸素還元反応の電荷移動過程ではCO₂は反応活性種として関与していないと推定される。この推定はFig. 6で表現されるCO₂の反応次数がゼロとなった結果からも支持される。

次に、酸素還元反応のO₂の寄与について考える。Fig. 8, 9の直線勾配値を(8)~(10)式に適用し、(8)式と(10)式、(9)式と(11)式との組み合わせから次の関係を得る。

$$p_1 = 0.24n, s_1 = -0.24n \quad (12)$$

Fig. 4, 5で行ったターフェル式を適用した考察から酸素還元反応の電荷移動過程は2電子反応(n=2)であると推定された。これを上の(12)式に代入すると $p_1 \approx 0.5, s_1 \approx -0.5$ と概算される。また、これらの数値と0.5と仮定した α 値とを(8)~(11)式に代入すると $p_1' \approx 0.5, s_1' \approx 0$ が算出される。得られた $p_1' \approx 0.5$ の数値は、Fig. 6の直線勾配より求めたO₂の反応次数(=1/2)とも良く一致している。

これらの結果から、CO₂が電極界面に大過剰に存在すると仮定し、Li-Na系炭酸塩中におけるAuメニスカス電極上での酸素還元反応機構を次のように推定した。

すなわち、気相中のO₂がOに解離し、これが直接、反応活性種として2電子の電荷移動過程に関与し(14)式に示すようにO²⁻を生成する。生成したO²⁻はCO₂で中和されCO₃²⁻と(15)式の平衡が成立すると推測される。

したがって、全反応は次式で表わされ、得られた p_1, s_1 の数値およびFig. 3の結果を満足する。

Li-Na系炭酸塩中でのメニスカス電極上の酸素還元反応は、O₂, CO₂, CO₃²⁻と平衡して電解質中に存在するとされるO₂⁻やO₂²⁻が反応活性種として電極界面に拡散し、これが電極反応にあずかるとする、完全浸漬電極系での反応機構⁽⁶⁾⁽⁷⁾とは異なり、電極界面に直接供給されたO₂の解離より生成したOが反応活性種として電荷移動過程に関与するものと考えられる。

Fig. 10に示したR⁻¹のArrheniusプロットから酸素還元反応の活性化エネルギーを求めると、11 kcal/mol程度となり、条件にもよるが、この値は例えばLi-K炭酸塩中での酸素還元反応の活性化エネルギーのほぼ1/2から1/5の大きさで⁽¹⁷⁾、Li-Na系では酸素還元反応速度の速いことが示唆される。これは電荷移動過程に先行した過程で、反応活性種の電極界面への拡散過程等の寄与がないため、酸素還元反応速度が速くなるものと推定される。

4. まとめ

本研究ではLi-Na炭酸塩におけるAuメニスカス電極上での酸素還元反応機構について、電流ダブルパルス法による応答電圧波形や定常状態での電流-電圧特性を測定して得たデータを吟味、解析して検討した。

電流ダブルパルス法で求めた反応抵抗値RのO₂, CO₂分圧依存性や平衡電位依存性、および電流-電圧特性より求めた反応電子数やO₂, CO₂についての反応次数から酸素還元反応機構を推定した。その結果、還元反応の反応活性種は、これまで言われてきたように化学溶解で電解質中に存在するとされるO₂⁻やO₂²⁻ではなく、電極界面に直接供給されたO₂の解離より生じたOと考えられ、電荷移動過程はOの2電子放電であることが推定された。

(平成10年4月27日受付、同10年9月24日再受付)

文 献

- (1) 小倉弘幸, 伊藤八十四, 村田謙二, 城上 保, 電気化学, 54, 520 (1986)
- (2) 伊藤八十四, 小倉弘幸, 村田謙二, 城上 保, 電気化学, 54, 944 (1986)
- (3) 小倉弘幸, 小川 斗, 伊藤八十四, 田中右治, 村田謙二, 城上 保, 電気化学, 62, 82 (1994)
- (4) H. Ogura, T. Shirogami, Proceedings of the 185th Meeting; The Electrochem. Soc. Inc., (1994)
- (5) 小倉弘幸, 伊藤八十四, 村田謙二, 城上 保, 電気化学, 62, 187 (1994)
- (6) A. J. Appleby, S. B. Nicholson, J. Electroanal. Chem., 53, 105 (1974), 83, 309 (1977), 112, 71 (1980)
- (7) I. Uchida, T. Nishina, Y. Mugikura, K. Itaya, ibid., 209, 125 (1986)

- (8) 西村隆, 藤田洋司, 漆畑広明, 佐々木明, 第4回燃料電池シンポジウム講演予原集, B2-8 (1997)
- (9) 藤田洋司, 西村隆, 岡田達典, 佐々木明, 第5回燃料電池シンポジウム講演予原集, B2-5 (1998)
- (10) M. Kogoma, N. Nakayama, S. Aoyagui, *J. Electroanal Chem.*, **34**, 123 (1972)
- (11) T. Berzins, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6448 (1955)
- (12) H. Gerischer, M. Kraus, *Z. Physik. Chem.*, **10**, 264 (1957)
- (13) P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2204 (1962)
- (14) P. Delahay, A. Aramata, *ibid.*, **66**, 2208 (1962)
- (15) J. O' M. Bockris, E. C. Potter, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 169 (1952)
- (16) E. Yeager, J. Kuta, "Physical chemistry" (H. Eyring et al. Ed.) Vol. 1A, p1348 (1970) Academic Press (NY)
- (17) 村田謙二, 小倉弘幸, 小川 斗, 伊藤八十四, 城上 保, 電気化学, **65**, 379 (1997)
- (18) P. Delahay "Double Layer and Electrode Kinetics" Chap. 8, p178, John Wiley & Sons Inc., N. Y. (1965)

小 倉 弘 幸 (非会員) 1943年生, 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了後, 1973年現(株)東芝入社, 総合研究所勤務を経て鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科教授として現在に至る。工学博士。専門分野は電気化学及び工業物理化学。燃料電池および二次電池開発の基礎研究に従事。電気化学会, 腐食防食協会, 米国電気化学会会員。

伊 藤 八 十 四 (非会員) 1947年生, 愛知工業大学電気工学科卒。現在, 鈴鹿工業高等専門学校・電子情報工学科助教授。専門分野は化学情報処理。燃料電池開発の基礎研究に従事。電子情報通信学会, 電気化学会会員。

城 上 保 (正員) 1937年生。1960年東京工業大学卒業。同年現(株)東芝入社, マツダ研究所勤務。同中央研究所, 総合研究所, 宇宙開発事業部勤務を経て1990年鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科教授に就任, 現在に至る。工学博士。電池, 燃料電池及びエネルギー材料の開発研究に従事。専門分野は物理化学及び電気化学。日本化学会, 電気化学会, 米国電気化学会会員。