空気電池用活性炭電極の特性評価†

加納 源太郎* 堀田 紀好** 西野 浩己**

Evaluation for Characteristics of Active Carbon Electrodes Air Cell

by

Gentaro KANO*, Kiyoshi HORITA** and Hiromi NISHINO**

Teflon-bonded active carbon electrodes were prepared using Pittsburgh active carbon, acetylene black and manganese oxide consisting of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 , and their characteristics as an air electrode in alkaline solutions were discussed in connection with the resistance and activation polarization accompanying with the oxygen-reduction reaction, and the decomposition rate of HO_2^- ion. As the results, the active carbon electrode containing 20 wt % of acetylene black exhibited a good performance because of its low resistance polarization. By the addition of manganese oxide to the carbon electrode, the activation polarization was reduced, i. e., the magnitude of exchange current density for the electrode containing manganese oxide was about twice as much as that for the original carbon electrode. The voltage-recovery characteristics of the active carbon electrode was largely improved in the presence of manganese oxide. This seemed to be ascribable to the contribution of the catalyst effect of manganese oxide in the decomposition of HO_2^- ion.

Key words : Air electrode, Carbon material, Manganese oxide, Electrochemical Reduction of Oxygen, Decomposition of Hydrogen peroxide ion

1 緒 言

空気電池はエネルギー密度、放電容量がともに大きく、電圧平坦性に優れ、小型化が可能であるなどの特徴を有するため、ボタン型電池から据置用の大型湿電池に至るまでその用途が広く、今後とも発展が期待されている。そのため、電極材料となる炭素材の改質、安価で有効な触媒の開発、電極の長寿命化などによる電池性能の向上が求められている^{1,2)}。

本研究では炭素材として細孔構造の発達したピッツバーグ活性炭および電導性のよいアセチレンブラックを用い、触媒としてマンガン⁵⁾の低級酸化物を選び、数種のテフロン結着型の活性炭電極を作製した。これらの電極を用いて湿式あるいは乾式空気電池を構成して27 w/o KOH-4w/o ZnO または27 w/o KOH 単独水溶液中、酸素分圧 0.21 atm の条件下で分極および回復挙動を比較検討し、活性炭電極の空気極特性を電極の抵抗および活性化分極、ならびに過酸化水素イオン分解能にもとづいて評価した。

2 実験装置および方法

2・1 電極材料および活性炭電極の作製

活性炭はピッツバーグ活性炭（市販品）であり、これを300 mesh 以下にふるい分けて使用した。前報³⁾に準じて窒素ガス吸着法および水銀ポロシメータにより求めた細孔容積は、細孔径を d としたとき、ミクロ

孔 ($d \leq 30 \text{ \AA}$) ; 0.47 ml/g, 遷移孔 ($30 < d \leq 300 \text{ \AA}$) ; 0.04 ml/g, マクロ孔 ($300 < d < 10^5 \text{ \AA}$) ; 0.56 ml/g であり、比表面積は $1030 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。アセチレンブラック（電化ブラック）は比表面積 ; $80 \text{ m}^2/\text{g}$, 比抵抗 ; $0.2 \sim 0.4 \Omega\text{cm}$ であり、 $200 \text{ \AA}$ 程度の微細粒よりなるとされている⁴⁾。

今回用いたマンガン酸化物は当研究室の従来の結果を参照し、いくつかのマンガン低級酸化物について活性炭との粉体電極を構成し、予備放電テストの結果選んだもので Mn_2O_3 と Mn_3O_4 との混在試料である。この酸化物は森田らの方法を参照してマンガナイト ($\gamma\text{-MnOOH}$) を窒素中、 400°C 、2 時間処理したものであり、X 線回折図 (Fig. 2 参照) にみられるように Mn_2O_3 と Mn_3O_4 との混在試料と同定された。

Fig. 1. Model of PTFE-bonded electrode.

† 原稿受理 昭和62年7月9日 Received July, 9, 1987

* 正会員 福井大学工学部 福井市文京, Faculty of Engineering, Fukui University, Bunkyo, Fukui

** 福井大学工学部 福井市文京, Faculty of Engineering, Fukui University, Bunkyo, Fukui

活性炭電極は次のように作製した。ピッツバーグ炭にアセチレンブラックを単独またはマンガン酸化物と共に所定の割合に加え、十分混合したのち、イソプロピルアルコール 1 ml に分散させたポリテトラフルオロエチレン（三井フロロケミカル、7A-J；i 以下 PTFE と略記）の所定量を乾燥後 30 w/o になるように添加し、十分ねり合せる。これを成型器に移し、真空吸引しながら 1500 kg/cm^2 で 10 分間加圧したのち、窒素気流中、 400°C で 1 時間焼成して反応層（ $13 \text{ mm} \phi \times 2.3 \text{ mm}$ ）を作製した。以上の操作は炭素材の組成、マンガン酸化物の有無にかかわらずすべての電極について共通とした。Fig. 1 に電極の構成モデルを示す。つぎに、反応層の上部および周囲に防水層を形成するため、ピッツバーグ炭に PTFE を 70 % 混合したものをニッケル網集電体とともに反応層に重ね、 1500 kg/cm^2 で 10 分間圧着した。この操作もすべての電極に共通とした。ついで、電極全体を窒素気流中、 300°C または 400°C で 1 時間処理して活性炭電極とした。なお、ニッケル網集電体とともに銀粉を加えて作製した活性炭電極も用意した。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of manganese oxides.

2・2 活性炭電極の分極測定

分極測定用セルを Fig. 3 に示す。図において、a；空気極（活性炭電極）、b；Hg/HgO/27 w/o KOH 参照電極、c；27 w/o KOH-4 w/o ZnO 水溶液、150 ml、d；対極、亜鉛板、e；放電セル、h；電源、i；記録計、j；恒温槽であり、炭酸ガスを除いた清浄な乾燥空気を f から導入した。空気の流速は 20 ml/min 、静止電位が安定したのち、 $0.2 \sim 130 \text{ mA}$ の範囲で 20 分間放電、50 分間回復の定電流間欠放電を行い、分極曲線を測定した。また、作動中の電極抵抗をガルバノス

Fig. 3. Apparatus for polarization measurements of air diffusion type carbon electrode.

Fig. 4. Construction of air-zinc cell.

タット（北斗電工、HA-50 型）、ファンクションジェネレータ（同、HB-104 型）およびオシロスコープ（日立、VC-6015 型）を用い、カレントインターラプター法により測定した。

2・3 乾式セルによる電池回復特性の測定

Fig. 4 に示すセルを試作し、電池の電圧回復特性を評価した。この実験に用いた活性炭電極は、前述と同様の操作で反応層（ $19 \text{ mm} \phi \times 1 \text{ mm}$ ）を作製し、上部に防水シートを圧着したものである。この電極を Fig. 4 の中央部のシリコン樹脂にはめこみ、27 w/o KOH 水溶液 0.5 ml を含浸させたプロピレン製セパレータ、亜鉛板などを重ね合せ、PVC 板で両端を固定した。このセルを定温のデシケータ内部に置き、空気を満たしたのち、微量の空気を流通させながら、 $5 \sim 40 \text{ mA}$ の定電流パルス を 3 分間与え、分極および回復電圧の経時変化を測定した。温度は $15 \sim 30^\circ\text{C}$ とした。

3 実験結果および考察

3・1 活性炭電極の空気極特性

アセチレンブラック添加量を5~30 w/oに変えて反応層を作製し、電極全体を300°Cで処理した4種の活性炭電極についての分極曲線をFig.5に示す。ここに、電流密度(mA/cm^2)は負荷電流を反応層の幾何学的面積、 1.33 cm^2 で除して求めた。いずれの電極についても、低電流域での電位の鋭い低下、ついで直線的な電位低下が観察される。この直線部分の傾斜は電極のアセチレンブラック含有量が多いほどゆるやかである。しかし、その含有量が20 w/oから30 w/oに増えても直線部分の傾斜はほとんど変わらず、かつ30 w/o添加電極では $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ を超えると限界電流が観察される。アセチレンブラックのみからなる電極(図省略)では、他の電極にくらべて、約50 mV低い静止電位を示し、分極も大きかった。以上のことはアセチレンブラック量が増すと電極の抵抗分極は減少するが、ある量を超えると反応層の物理的構造が変り、反応場(空気/炭素材/電解液の三相界面)の減少あるいはそこへの酸素の供給が遅れることを示唆している。

つぎに、反応層の炭素材組成を一定(アセチレンブラック; 20 w/o)にし、電極全体を110, 300 および

400°Cでそれぞれ処理した電極1, 2および3を作製した。ここに、電極1は参考としてつけ加えたものである。同様に、炭素材組成は一定とし、銀粉を集電体とともに反応層に圧着させ、これを300°Cで処理した電極4、およびマンガン酸化物を20 w/o含有し、400°Cで処理した電極5をそれぞれ用意した。これら5種の活性炭電極の分極曲線をFig.6に示す。いずれの電極についても、 $15 \sim 70 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の領域において直線的な電位の低下がみられ、その傾斜は電極1, 2および3の順にゆるやかになる。すなわち、高温で処理した電極において電位低下が小さい。銀粉をつけた電極では更に小さい傾斜を示すが、 $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ を超えると限界電流が現れる。これはアセチレンブラック30 w/oの活性炭電極と同様、反応層/防水層境界の構造が銀粉の添加によって変化し、反応場への酸素の供給が遅れるためと考えられる。一方、電極5では低電流域での分極が最も小さく、かつ直線的な電位の低下も大きくなく、 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に至るまで比較的良好な分極特性を示している。

以上のような各電極の挙動を明確にするため、作動中の電極1~5について抵抗を測定した。その結果をTable Iに示す。電極1, 2および3の比較から、電極抵抗に及ぼす電極処理温度の寄与が大きく、また、銀粉の添加も抵抗減少の効果を示す。マンガン酸化物を20 w/o添加した電極は無添加のものと同程度の値を示した。これらの抵抗値を用いて、Fig.6に示した分極曲線にIR補正をほどこした結果をFig.7に示す。 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 付近までの低電流域では、電極5を除いて、4本の分極曲線は同一の曲線に収束し、電極の活

Table I. Electrode resistances measured by current interrupter method.

No.	Electrode	H. T. T. (°C)	Resistance (Ω)
1	Carbon	110	3.8
2	Carbon	300	1.8
3	Carbon	400	1.1
4	Carbon with Ag powder	300	0.8
5	Carbon with Mn oxides	400	1.1

Carbon: Pittsburgh active carbon + 20 wt % acetylene black

H. T. T.: Heat-treated temperature

Fig. 5. Polarization curves for carbon electrodes.

Temperature (°C): $\square$: 110, $\bullet$: 300, $\blacksquare$: 400, $\circ$: 300 (with Ag powder), $\circ$: 400 (with Mn oxides)

Fig. 6. Polarization curves for carbon electrodes heat-treated at different temperature.

Fig. 7. Polarization curves for carbon electrodes free of ohmic loss.

性化分極がほぼ等しくなることが分る。20~70 mA/cm²の中電流域でも、これら4本の分極曲線は相互に接近しており、Fig. 6の分極曲線との対比から、この領域では活性炭電極の抵抗分極が空気極特性を実質的に支配することを示している。一方、マンガン酸化物を添加した活性炭電極は、他の電極にくらべて活性化分極が小さく、全電流域において高い電位を与えている。なお、電極5の放電前後のX線回折図の比較から、マンガン酸化物の組成変化は認められなかった。

ところで、アルカリ水溶液中での酸素の還元反応は

と表され、低電流域では反応(1)の酸素の還元反応、高電流域においては反応場への酸素の供給あるいは反応(2)の過酸化水素イオンの分解反応がそれぞれ律速する⁷⁾⁻⁹⁾と考えられている。ここに、反応(1)に伴う活性化分極、 η は

$$\eta = (2.3RT/\alpha nF) \log \frac{I/A}{i_0} \quad (3)$$

で与えられる。ここに、 A ：電極の作用面積、 I/A ：電流密度、 i_0 ：交換電流密度、 α ：転移係数、 n ：電子数、 R ：ガス定数、 T ：絶対温度である。代表例として電極3と電極5についての η 対 $\log i$ のプロットをFig. 8に示す。図の直線部分の傾斜はいずれも61 mV/decadeであり、式(3)において $\alpha=0.5$ 、 $n=2$ 、 $T=298\text{ K}$ としたときの $2.3 \times RT/\alpha nF$ の値、59 mVに対応する。また、この直線部分を $\eta \rightarrow 0$ に外挿して求めたみかけの交換電流密度、 i_0 の値は電極3では $5.2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ となり、一方、電極5については $12.6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ となった。すなわち、マンガン酸化物(Mn_2O_3 と Mn_3O_4 の混在試料)は活性炭電極の抵抗分極を増大させることはなく、酸素の電気化学的還元反応を促進することを認めた。

3・2 活性炭電極の電圧回復特性

電極3および5と同じ組成の活性炭電極を作製し、

Fig. 8. Tafel plots for carbon electrodes with or without manganese oxides.

乾式セルを用いてパルス特性を測定し、電池電圧の回復挙動を HO_2^- イオンの分解反応と関連させて考察した。この実験では、電池電圧に及ぼす対極亜鉛の寄与はいずれの電極を用いても変わらないものとし、電池の電圧変化はそれぞれの活性炭電極の特性にもとづくものとみなした。

代表例として、負荷電流 10 mA、15 および 30°C における電池電圧の変化をFig. 9に示す。通電時の電圧降下すなわち分極は温度を問わず電極3において顕著であり、これは負荷電流を変えても変わらず、前節の結果と符合する。一方、両者の開路後の電圧回復挙動にはかなりの差異が認められる。すなわち、電極3では例えば、1.35 Vに達するのに30°Cで数分、15°Cでは10分程度を要し、電圧の回復が緩慢である。一方、電極5では30°Cでは開路後2秒で1.35 Vに達し、15°Cでもほとんど変わらない。Fig. 10は15°Cで負荷電流を5 mA から 40 mA の範囲に変えたときの回復曲線をまとめたものである。図にはそれぞれ8本の曲線が画かれており、いずれの電極についても最上部の曲線(5 mA 負荷)から最下部の曲線(40 mA 負荷)の順となっている。ここにもマンガン酸化物による回復特性の改善がはっきりと認められる。このようなマ

Fig. 9. Polarization and recovery behavior of air-zinc cell.

Fig. 10. Recovery behavior of air-zinc cell.

ンガン酸化物の添加効果は A. Ohta¹⁰⁾, 森田⁶⁾らの指摘と密接に関連するものである。

Fig. 9 における開路直後の電圧の直線の上昇は抵抗および活性分極の消失に伴うものであり, それにつぐ電圧の緩慢な回復は, 反応場への酸素の供給, OH⁻イオンのバルク溶液への逸散, および生成 HO₂⁻イオンの分解にもとづくものと考えられる. このうち前二者の電圧回復への寄与がマンガン酸化物の存在によって大きく変るとは考え難いことから, 両電極における回復挙動の差異は OH₂⁻の分解速度の遅速に由来するものと推定できる.

いま, この HO₂⁻の分解を一次反応と仮定すると, 速度定数, k は $k = 1/t \ln C_0/C$ で与えられる. ここに, C_0 および C は HO₂⁻の初濃度および t 秒後の濃度である. 一方, 反応(1)に関する Nernst 式において, H₂O および OH⁻の活量を一定とすると, C/C_0 が 1/2 になると電極電位は 15°C では 8.6 mV, また 30°C では 9.0 mV だけ上昇することになる. そこで, 15°C, 20 mA 負荷時の電極 3 および 5 について, 回復曲線の始点 (電圧の直線的な立上りから緩慢な上昇に移り始める時点) から C/C_0 が 1/2, 1/4, … になる時間をそれぞれ読みとり, 上式から k 値を試算した. その結果を Table II に示す. 電極 3 では 1 分 24 秒以降, ある範囲で k 値がほぼ一定となり, そこでは HO₂⁻の分解が一次反応として進行するとみられる. 一方, 電極 5 では k 値が時間とともに減少する. すなわち, マンガン酸化物の存在によって電極 5 では初期に HO₂⁻の急激な分解が起り, 電圧の急速な回復が進むものと考えられる. したがって, 電極 5 には最初の仮定が適合しないといえる. これらの点については今後の課題とすることとし, ここでは電圧回復への寄与が大きい $C/C_0 = 1/2$ の初期段階に限って両電極の k 値を求め, 比較することにした. その結果, 負荷電流を 10, 20 および 30 mA とした場合, 電極 3 については 15°C で $k = 0.04 \text{ sec}^{-1}$, 30°C では $k = 0.06 \text{ sec}^{-1}$ となり, k 値は負荷電流には依存しないが, 温度上昇に

伴って増加することを認めた. この傾向は Fig. 9 にもみられる. 一方, 同じ条件下の電極 5 については 15°C で $k = 0.12 \text{ sec}^{-1}$, 30°C では $k = 0.14 \text{ sec}^{-1}$ となり, k 値は負荷電流および温度にによってほとんど変らなかった. すなわち, マンガン酸化物 (Mn₂O₃ と Mn₃O₄ の混在試料) の存在によって, 活性炭電極の HO₂⁻分解速度は 2.3~3 倍大きくなり, これが電圧回復特性の向上をもたらしたのと考えられる. なお, 炭素材およびマンガン酸化物の単位重量あたりの k 値はそれぞれ $0.15 \text{ sec}^{-1} \text{ g}^{-1}$ および $2.59 \text{ sec}^{-1} \text{ g}^{-1}$ となり, 後者は前者に比し約 17 倍大きい過酸化水素イオン分解能をもつと推定される.

4 結 言

ピッツバーグ活性炭, アセチレンブラック, ならびにマンガン低級酸化物 (Mn₂O₃ と Mn₃O₄ の混在試料) からなるテフロン結着型の活性炭電極について, アルカリ水溶液中の空気極特性を主としてマンガン酸化物の触媒能と関連させて検討した. その結果を要約すると次のようである.

(1) 20 w/o のアセチレンブラックを含有し, 400°C で処理した活性炭電極は, より低温で処理した同じ組成の電極にくらべて, 抵抗分極が小さく良好な空気極特性を示した.

(2) この電極にマンガン酸化物を 20 w/o 添加した活性炭電極は, 無添加の電極にくらべて, 酸素還元に伴う交換電流密度が約 2 倍大きくなった. すなわち, マンガン酸化物は酸素の電気化学的還元反応を促進することにより, 空気極特性の向上に寄与した.

(3) 空気電池の電圧回復挙動を電極界面に生成した HO₂⁻イオンの分解速度と関連させて検討し, マンガン酸化物は開路直後において HO₂⁻イオンの急速な分解をもたらすことにより活性炭電極の電圧回復特性を大幅に改善することを考察した.

(昭和61年10月2日 電気化学協会北陸支部講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 吉沢四郎, “電池ハンドブック”, 2-138 (1980) 電気書院.
- 2) 佐藤祐一, 高村 勉, “電池技術”, p. 68 (1981) 電池技術委員会.
- 3) 加納源太郎, 堀田紀好, 押谷政彦, 水上邦夫, 日化, **1974**, 2052 (1974).
- 4) 田中 満, “燃料電池セミナー”, p. 13 (1982).
- 5) 加納源太郎, 堀田紀好, 馬淵勝司, 高倉敏彦, “第24回電池討論会要旨集”, p. 21 (1983).
- 6) 森田是宜, 小西 始, National Tech. Rept., **32**, 62 (1986).
- 7) W. G. Berl, Trans. Farad. Soc., **39**, 253 (1943).

Table II. Rate constant for HO₂⁻ decomposition estimated from voltage recovery curves.

C/C ₀	Electrode No. 3		Electrode No. 5	
	t(sec)	k(sec ⁻¹)	t(sec)	k(sec ⁻¹)
1/2	16	0.04	5	0.14
1/4	40	0.03	18	0.08
1/8	84	0.02	38	0.05
1/16	144	0.02	67	0.04
1/32	210	0.02	142	0.02
1/64	276	0.02	354	0.01

C : initial concentration of HO₂⁻.

C₀ : concentration of HO₂⁻ after time t has elapsed.

- 8) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 伊藤靖彦, 電化, **35**, 27 (1967).
- 9) J. ÓM. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol II, p. 1369 (1976) Plenum Press, New York.
- 10) A. Ohta, Y. Morita, N. Koshiba and K. Momose, "The 2nd Battery Material Symposium", Vol 2, p. 143 (1985) Gra 2.