LaNi₅ 多孔性水素極に及ぼす粒径効果

金 木 則 明・原 弘

室蘭工業大学 化学工学科[†]

水素-酸素燃料電池の水素極に累積百分率50%の平均粒径 3.4, 7.0, 18.0, 40.5 μ の LaNi₅ を用い、平均粒径 7.0~40.5 μ の範囲で過電圧の平方根と電流密度の勾配 $\sqrt{\eta}/I$ および限界電流密度の逆数 $1/I_L$ は平均粒径の平方根 $\sqrt{d_{av}}$ と相関関係を示した。また電極性能には 0.03~0.4 μ の微細な細孔と比較的大きい 0.5~1 μ と 4~5 μ の細孔が重要であることが判明した。

緒 言

アルカリ型水素-酸素燃料電池アノード極に LaNi₅ を用いた電極膜の作製法および水素処理法については、すでに報告^{2,3)}した。電極構造は作製工程のホットプレス温度、ホットプレス圧、テフロン割合によって変化し、電極特性に影響を及ぼすことを示した⁴⁾。

本報告では粒径分布の異なる LaNi₅ を用いた水素極を作製し、電極特性に及ぼす触媒の粒径および電極細孔分布について検討し、結果が得られたので報告する。

1. 実験方法

電極の作製および電極電位の測定は前報^{2,3)}と同じ方法で行ったが、本実験では触媒 LaNi₅ の粒径の違いによる電極特性への影響を検討するため、4種類の異なる粒径分布の LaNi₅ を電極触媒に用いた。粒径分布の測定は光透過式粒度分布測定器により求めた。累積粒径分布曲線および頻度粒径分布曲線を Fig. 1 に示した。図より、(a) は 37~44 μ の範囲で粒子が正規分布している。(b) は 0.1~44 μ までの粒子がほぼ均一に分布している。(c) は (b) に比べて 5 μ 以下の粒子が多く分布している。(d) は前報^{2,4)}と同様の LaNi₅ 粉の粒径分布で、(c) に比べて 25 μ 以下の粒子からなっていて特に 2 μ 以下の微細な粒子が多い粒径分布を示している。(e) は (a) の粒径分布の LaNi₅ 粉 20 wt% と (d) の粒径分布の LaNi₅ 粉 80 wt% を混合した粒径分布を示している。以下の記述に (a), (b), (c), (d), (e) の粒径分布の触媒を A, B, C, D, 20A-80D とした。また上述した方法で作製した電極膜の細孔分布は水銀ポロシメータで測定した。電位の測定値は電極10枚の測定結果を示した。

2. 実験結果

Fig. 2 はプレス温度 523°K, プレス圧 100 Kg/cm²,

[†] 〒050 室蘭市水元町 27-1

テフロン wt/LaNi₅ wt=0.1 の作製条件で触媒 A~D から作製した電極の細孔分布曲線を示している。図より、触媒 A の電極の細孔分布は大部分が 4~7 μ の比較的大きい細孔から成り立っている。触媒 B の電極は代表径 0.5~1 μ の細孔が中心に分析している。触媒 C の電極は 0.03~0.4 μ の微細な細孔と 4~5 μ の細孔が分布している。触媒 D の電極の細孔分布は既に報告⁴⁾しているように、0.03~0.4 μ の微細な細孔が多く存在している。Fig. 3 は触媒 A~D から作製した電極のそれぞれの代表的な過電圧の平方根 $\sqrt{\eta}$ と電流密度 I の関係を示している。図の過電圧の平方根はオーミック抵抗を除いた値である。図より、直線部分の傾きはそれぞれの触媒の粒径分布により異なり、微細な粒径分布を多くもつ触媒の電極ほど傾きは小さくなっているが、触媒 C と D の電極では C に比べて D は微細な粒径分布を多くもっているにもかかわらず、C に比べて D の電極の特性は逆になっている。また、触媒 20A-80D の電極は触媒 C の電極とはほぼ等しい特性を示している。

3. 考 察

3・1 電極性能と平均粒径

本実験の多孔性アノード極の細孔内反応過程が電解液に飽和した水素の反応面への移動である場合、電流 I と過電圧 η の関係は膜モデル¹⁾に従って解くと

$$I = \sqrt{(2aj_a/\rho)[\eta + (1/\phi)\{\exp(-\phi\eta) - 1\}]} \quad (1)$$

になる。ここで、 a は比表面積、 j_a は局所限界電流密度、 $\phi = F/RT$ である。比表面積 a を触媒の平均粒径 d_{av} の逆数で表せば、 j_a は一定であり、本実験の範囲では Eq. (1) の右辺第2項は小さいので Eq. (2) は

$$\sqrt{\eta}/I = K_1 \sqrt{d_{av}} \quad (2)$$

となる。ここで、 $\sqrt{\eta}/I$ は電極性能の指標とみなすべき値である。そこで、電極性能に及ぼす粒径の影響を検討するために Eq. (2) の関係に基づいて Fig. 3 の実験

Fig. 1 Particle size distribution; (a) A cat.; (b) B cat.; (c) C cat.; (d) D cat.; (e) 20A-80D cat.

Fig. 2 Pore distribution

Fig. 3 Relation between $\sqrt{\eta}$ and I

結果を Fig. 4 に示した。図の平均粒径 d_{av} は粒径分布の累積百分率 50% に相当する直径である。図から、 $\sqrt{d_{av}}=2.7$ 以上では電極性能の指標 $\sqrt{\eta}/I$ は $\sqrt{d_{av}}$ の

Fig. 4 Relation between $\sqrt{\eta}/I$ and $\sqrt{d_{av}}$

減少と共に直線的に減少するが、 $\sqrt{d_{av}}=2.7$ 以下では逆に $\sqrt{\eta}/I$ は大きくなるため $\sqrt{d_{av}}=2.7$ の点で $\sqrt{\eta}/I$ は極小値になっている。累積百分率 50% の平均粒径と細孔分布関係は $\sqrt{d_{av}}=2.7$ 以上ではそれぞれ触媒 A, B, C の平均粒径 7.0, 18.0, 40.5 μ に対して細孔分布の代表径は 0.1, 1, 5 μ で平均粒径の減少は細孔分布の代表径の減少に対応している。したがって、細孔分布は電極特性に影響を及ぼしていると思われる。

3・2 限界電流と平均粒径

本実験のアノード極は水酸イオンの濃度勾配によって限界電流に達する場合、水酸イオンによる濃度過電圧 $\eta=nFD_{OH}\rho C_{OH}$ と Eq. (1) の関係より、電流密度 I_L は

$$I_L = F(2nn_c C_H D_H C_{OH} D_{OH} a / \delta)^{1/2} \quad (3)$$

で表される。ここで、比表面積 a を触媒平均粒径 d_{av} の逆数で表せば Eq. (3) は

$$1/I_L = K_2 \sqrt{d_{av}} \quad (4)$$

になる。そこで、限界電流密度と触媒粒径の関係を検討するために Eq. (4) に基づいて Fig. 3 の結果と累積百分率50%の平均粒径の関係を Fig. 5 に示した。図より、

Fig. 5 Relation between $1/I_L$ and $\sqrt{d_{av}}$

$\sqrt{d_{av}} = (2.7 \sim 6.4)$ の範囲で、限界電流密度の逆数 $1/I_L$ と平均粒径の平方根 $\sqrt{d_{av}}$ は相関関係にある。

3・3 電極特性と粒径分布

触媒Dは平均粒径が触媒Cより小さいにもかかわらず触媒Cの電極に比べて電極性能の指標 $\sqrt{\eta}/I$ および限界電流の逆数 $1/I_L$ は大きくなり、電極性能が低下している。そこで、電極性能に及ぼす粒径分布の影響について検討するために、平均粒径の一番小さい触媒Dに平均粒径の一番大きい触媒Aを混合した。その結果を Fig. 6 に示した。図で、0%は触媒Dを表し、100%は触媒Aを表している。図より、電極性能の指標 $\sqrt{\eta}/I$ は触媒Aの混合割合が20%までは混合割合の増加と共に減少するが、それ以上では逆に増加するため20%で $\sqrt{\eta}/I$ に極小値が得られた。しかし、50%以上になると電極性能は極端に低下する。また限界電流の逆数に対する触媒Aの混合効果も同様な傾向を示している。したがって、触媒Dに触媒Aを20%混合することによって電極特性は改良されることが見いだされた。この原因を検討するため、20%混合した電極の細孔分布曲線を Fig. 7 に示した。図より、触媒Dに触媒Aを20%混合した細孔分布は Fig. 2 の触媒Dに比べて新たに $0.5 \sim 1 \mu$ と $4 \sim 5 \mu$ 付近の細孔が形成され、触媒Cの電極に近い細孔分布を示した。以上の結果より、本実験の電極の細孔分布は $0.03 \sim 0.4 \mu$ の微細な細孔と比較的大きい $0.5 \sim 1 \mu$ または $4 \sim 5 \mu$ の細孔が共存することによって電極性能が向上したと思われる。ここで、 $0.03 \sim 0.4 \mu$ の微細な細孔は反応に有効な細孔で、比較的大きい $0.5 \sim 1 \mu$ と $4 \sim 5 \mu$ の細孔は反応物質の移動に有効な細孔と考えられる。

結 言

水素-酸素燃料電池の水素極に累積百分率50%の平均粒径 3.4, 7.0, 18.0, 40.5 μ の LaNi_5 粉を用い、平均粒径 $7.0 \sim 40.5 \mu$ の範囲で過電圧の平方根と電流密度の勾配

Fig. 6 Effect of A cat.-content in mixtures of A-D cat.

Fig. 7 Pore distribution

$\sqrt{\eta}/I$ および限界電流密度の逆数 $1/I_L$ は平均粒径の平方根 $\sqrt{d_{av}}$ と相関関係を示した。また電極性能には $0.03 \sim 0.4 \mu$ の微細な細孔と比較的大きい $0.5 \sim 1 \mu$ と $4 \sim 5 \mu$ の細孔が重要であることが判明した。

Nomenclature

a	= specific surface area	$[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$
C_H	= saturation concentration of H_2	$[\text{mol}/\text{cm}^3]$
C_{OH}	= saturation concentration of KOH	$[\text{mol}/\text{cm}^3]$
D_H	= diffusion coefficient of H_2 in KOH solution	$[\text{cm}^2/\text{s}]$
D_{OH}	= effective diffusion coefficient of OH^- ion	$[\text{cm}^2/\text{s}]$
d_{av}	= mean particle diameter	$[\mu]$
F	= Faraday's constant	$[\text{coul}/\text{equivalent}]$
I	= current density	$[\text{A}/\text{cm}^2]$
I_L	= limiting current density	$[\text{A}/\text{cm}^2]$
j_a	= local limiting current density	$[\text{A}/\text{cm}^2]$
K_1	= constant defined by Eq. (2)	$[\text{V}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{A}^{-1}]$
K_2	= constant defined by Eq. (4)	$[\text{cm}^{3/2} \cdot \text{A}^{-1}]$
n	= number of electrons taking part in reaction	$[-]$
R	= gas constant	$[\text{J}/\text{deg} \cdot \text{mol}]$
T	= absolute temperature	$[\text{°K}]$
η	= overvoltage	$[\text{V}]$
ρ	= effective specific resistivity in solution	$[\Omega \cdot \text{cm}]$
ϕ	= potential	$[\text{V}]$

Literature cited

- 1) Fritz, G. Will: *J. Electrochemical Soc.*, **110**, 152 (1963)
- 2) Kaneki, N., H. Hara, K. Shimada and Y. Jomoto:
Kagaku Kogaku Ronbunshu, **6**, 172 (1980)
- 3) Kaneki, N., H. Hara, K. Tokuhashi and Y. Jomoto:
Nippon Kagaku Kaishi, **4**, 613 (1981)
- 4) Kaneki, N., H. Hara, K. Shimada and Y. Jomoto:
Kagaku Kogaku Ronbunshu, **7**, 40 (1981)
- 5) Kaneki, N., H. Hara, K. Tokuhashi, Y. Jomoto and K.
Endoh: *ibid.*, **7**, 429 (1981)
(1981年8月5日受理)

Effect of Particle Size on LaNi_5 Catalyzed Porous Anode

Noriaki Kaneki and Hiroshi Hara

Dept. of Chem. Eng., Muroran Inst. of Tech., Muroran 050

LaNi_5 powder having four mean particle diameters as cumulative particle size percentage 50%—3.4, 7.0, 18.0 and 40.5 μ —was used for the anode of H_2 - O_2 fuel cell. In the range of mean particle diameter 7 to 40.5 μ the slope of the square root of overvoltage and current density, $\sqrt{\eta}/I$, and the reciprocal of limiting current density, $1/I_L$, were correlated with the mean particle diameter. Fine pores in the range 0.03~0.4 μ and relatively large pores in the ranges 0.5~1 μ and 4~5 μ were found to have an important effect upon the electrode characteristics.