高表面積 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$) 触媒を用いた ガス拡散型炭素電極の酸素還元特性と機構

(1990 年 7 月 23 日 受理)

清水 陽一・上村 賢一・三浦 則雄・山添 昇*

電気化学的酸素還元用触媒として高表面積の $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2, 0.8$) 系の酸化物が非常に有効であることがわかった。特に, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ を 25 wt% 添加したガス拡散型炭素電極では, 酸素還元に対する電流密度は -125mV (vs. Hg/HgO ; 0.8V vs. RHE) において $3.0\text{A}/\text{cm}^2$ もの高い値が得られた。回転リング・ディスク電極 (RRDE) を用いた解析から, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 触媒は酸素の四電子還元に対する活性が高いだけでなく, 酸素の二電子還元における中間生成物である過酸化水素イオンの分解活性も高いことがわかった。さらに, 酸素還元に対する電極性能は, 低電流密度域では酸化物触媒の直接四電子還元活性により, また, 高電流密度域では過酸化水素分解活性により支配されていることが明らかとなった。

1 緒 言

アルカリ溶液中での電気化学的酸素還元反応は, 水素-酸素燃電池¹⁾, 金属-空気電池²⁾などのカソード反応として重要であり, の反応を順調に進行させるためには優れたガス拡散型電極が必要である。この酸素還元用電極の高性能化が達成できれば, 上記エネルギー変換装置の出力向上が可能となるばかりでなく, 高流密度での作動に必要な省エネルギータイプの新型食塩電解槽の適用も期待できる^{3,4)}。従来, 酸素還元用ガス拡散型電極としては, 種々の触媒を担持したテフロン結着型炭素電極が用いられているが, その電極触媒としては貴金属^{5,6)}を始め, 酸化物⁷⁾, 有金属錯体⁸⁻¹⁰⁾, 窒化物¹¹⁾などの多くの研究例がある。なかでも

アルカリ溶液中で安定なペロブスカイト型酸化物は, 高活性で, しかも比較的安価なため, 貴金属に替わる電極触媒として注目されている¹²⁻¹⁵⁾。

著者らは, これまでに La 系ペロブスカイト型酸化物触媒を用いた酸素還元用ガス拡散型電極について種々の検討を進めてきた。その結果, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4$; $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4$) などの酸化物がかなり高活性であること^{16,17)}, クエン酸錯体前駆体 (ACP) 法により調製したペロブスカイト型酸化物が通常の酢酸塩分解 (AD) 法によるものよりも高表面積で高活性であること^{18,19)}, さらに, 電極性能の向上を図るには, 酸化物触媒を電極抵抗を増加させることなくできるかぎり多く添加することが重要であることがわかった¹⁷⁾。

本研究では, 特に ACP 法で調製した高表面積 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$) を電極触媒として取り上げ, これらを用いたガス拡散電極の酸素還元特性について調べるとともに, 酸化物触媒上での酸素還元機構を明らかにすることを目的とした。

九州大学大学院 総合理工学研究科 材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園

- 1) 笛木和雄, 高橋正雄監修, “燃料電池設計技術”, サイエンスフォーラム (1987) p.82.
- 2) F. G. Will, “Power Sources for Electric Vehicles”, ed. by B. D. McNichol et. al., Elsevier (1984), p. 573.
- 3) E. Yeager, ソーダと塩素, 31, 147(1980).
- 4) E. J. Taylor, R. Waterhouse, A. Gelb, *Chemtech.*, 1987, 316.
- 5) S. Motoo, M. Watanabe, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, 160, 351(1984).
- 6) 三浦則雄, 後明和幸, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 1982, 732.
- 7) H. S. Horowitz, J. M. Longo, H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1851(1983).
- 8) O. Ikeda, K. Okabayashi, H. Tamura, *Chem. Lett.*, 1983, 1821.
- 9) S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.*, 19, 19(1989).
- 10) A. K. Shukla, C. Paliteiro, R. Manoharan, A. Hamenett, J. B. Goodenough, *J. Appl. Electrochem.*, 19, 105(1989).

- 11) 三浦則雄, 堀内 甫, 清水陽一, 山添 昇, 日化, 1987, 617.
- 12) D. B. Meadowcroft, *Nature*, 226, 847(1970).
- 13) T. Kudo, H. Obayashi, J. Gejo, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 159(1975).
- 14) Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 83, 167(1977).
- 15) R. Manoharan, A. K. Shukla, *Electrochimica Acta*, 30, 205(1985).
- 16) 三浦則雄, 清水陽一, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 1985, 644.
- 17) 三浦則雄, 清水陽一, 山添 昇, 日化, 1986, 751.
- 18) 清水陽一, 三浦則雄, 山添 昇, 日化, 1988, 1501.
- 19) Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1988, 1979.

Table 1 Various kinetic parameters and surface areas of carbon and oxides

Material	Surface area (m ² ·g ⁻¹)	n	k ₁ /k ₂	k ₃ +k ₄	$\frac{k_1}{(10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})}$	$\frac{k_w}{(\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})}$
Carbon	128	2.0	~0	~0	~0	~0
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ (ACP) ^{a)}	27	4.0	6.5 ^{c)}	~0	13.4 ^{c)}	3.9
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ (AD) ^{b)}	2.9	4.0	11 ^{c)}	~0	8.7 ^{c)}	0.5
La _{0.8} Ca _{0.4} CoO ₃ (ACP) ^{a)}	17	4.0	3.3	>0	56.7	16
La _{0.8} Ca _{0.4} CoO ₃ (AD) ^{b)}	1.9	4.0	1.5	>0	15.1	7.8

a) 50 wt% oxide+50 wt% carbon.

b) 80 wt% oxide+20 wt% carbon.

c) At -600 mV vs. Hg/HgO.

2 実験方法

2.1 電極触媒調製

電極触媒としての La_{1-x}Ca_xMO₃ (M=Co, Mn, x=0~0.8) 系ペロブスカイト型酸化物は、主にアモルファスクエン酸前駆法により調製した²⁰⁾²¹⁾。すなわち、所定モル比組成の金属硝酸塩とクエン酸の混合溶液を 60~70°C で脱水、乾燥してアモルファス前駆体を得た後、これを空气中、650°C で 2 時間焼成した。比較のために行った通常の酢酸塩分解法²²⁾では、所定モル比組成の金属酢酸塩の混合水溶液を蒸発、乾固、分解後、850°C で 10 時間焼成することにより調製した。得られた各試料は、X線回折分析 (理学電機製 4011 型使用) により、いずれもペロブスカイト型結晶構造を有する単一相であることを確かめた。また、酸化物の比表面積は窒素吸着による BET 法により求めた。表 1 には ACP 法および AD 法で調製した 2 種類の酸化物試料のそれぞれの比表面積を示すが、いずれの酸化物でも ACP 法試料の方が AD 法よりも約 9 倍大きい比表面積を有していることがわかった。

2.2 ガス拡散電極作製

ガス拡散電極はガス供給層と反応層からなる二層構造⁵⁾²³⁾²⁴⁾とした。ガス供給層としては電気化学工業製カーボンブラック (デソカブラック、比表面積: 74 m²/g) にポリ(テトラフルオロエチレン) (ダイキン工業製 D-1, 以下 PTFE) を 23 wt% 混合したものを、また反応層としては三菱化成製カーボンブラック (#3000 B, 830 m²/g) と酸化物触媒 (25 wt%) の混合粉末にさらに PTFE を 25 wt% 添加して混合したものをを用いた。これらをニッケル網集電体 (ニラコ製, 100 メッシュ) 上に順次積層した後、ホットプレス (370°C, 64 MPa, 10 秒) することにより電極を作製した。陰極特性は、25°C, 30 wt% KOH 中で電極裏面 (ガス供給層側) に純酸素ガスを流しながら (64 cm³/min), ポテンショスタット (北斗電工製 HA-305 型) により測定した。なお、対極には Pt 板、参照極には同液組成の Hg/HgO 電極を用いた¹⁷⁾。

2.3 酸素還元機構の評価

ペロブスカイト型酸化物触媒上における酸素の電気化学的還元機構の解析には、図 1 に示すような回転リング・ディスク電極 (RRDE) を用いた方法¹⁶⁾²⁵⁾により行った。リング電極には内径 6 mm, 外径 9 mm の金電極を用い、ディスク電極には外径 5 mm の銀電極を用いた。ディスク電極上のキャビティの深さは 0.25 mm とし、ここに、炭素、酸化物触媒、流動パラフィン (Merck 製, 分光分析用 Art. 7161) を用いて調製したペーストを塗り込んだ。ペースト用炭素としては元素分析用カーボン (キンダ化学製, 比表面積 128 m²/g) を用いた。ただし、炭素と酸化物との混合比は体積比ではほぼ 1:1 がペースト作製上最適であったため¹⁸⁾, AD 法による酸化物の混合割合は 80 wt%、高表面積のためかさ高い ACP 法酸化物では 50 wt% とした。一方、ペロブスカイト型酸化物の過酸化水素分解能測定は、図 2 に示すような装置²⁶⁾を用いてガス置換法により行った。すなわち、反応容器に 9 mol/dm³ の NaOH を 40 cm³ と約 10 mg の酸化物粉末を入れて 80°C に保ち、これをマグネチックスターラーで一定速度でかきまぜながら、5 cm³ の 2 wt% 過酸化水素水 (和光純薬製, 原子吸光分析用試薬) をすばやく滴下し、そのときの酸素発生速度を測定することにより求めた¹⁶⁾²⁷⁾。

Fig. 1 Structure of ring-disk electrode

- 20) M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2757(1982).
 21) H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1987**, 665.
 22) Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, **1984**, 893.
 23) M. Watanabe, M. Tomikawa, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81(1985).
 24) 渡辺政廣, 本尾 哲, 日化, **1988**, 1308.

- 25) M. Appel, A. J. Appleby, *Electrochimica Acta*, **23**, 1243(1978).
 26) A. Matsunuma, T. Kikuchi, K. Yoshida, M. Watanabe, *New Materials & New Processes*, **2**, 85(1983).
 27) H. M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Catal.*, **121**, 432(1990).

Fig. 2 Measuring apparatus for the rate of H_2O_2 decomposition

3 結果と考察

3.1 ガス拡散電極の分極特性

図 3, 4 に ACP 法で調製した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.8$) 系酸化物, および $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0\sim 0.6$) 系酸化物を触媒として用いた電極の純酸素流通下における分極曲線をそれぞれ示した。これらの図に同時に示した触媒無添加の炭素単独電極の特性とくらべ, 触媒を担持したものは La-Ca-Mn-O 系および La-Ca-Co-O 系のいずれも電流密度が大幅に増大しており, 大きな触媒添加効果がみられた。図 3 の $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系では, 高電流密度領域における電極性能は x で表すと $0.2\approx 0.8\gg 0.4>0>0.6$ の序列となり, 特に $x=0.2, 0.8$ の触媒を用いた場合には $-125\text{ mV vs. Hg/HgO}$ において 2.4 A/cm^2 もの高電流密度が得られた。 $x=0.2$ の場合には, AD 法による酸化物を用いた電極の分極曲線も図 3 に合わせて示した。ACP 法触媒を用いた電極は, この AD 法触媒の場合と比較して, 例えば -100 mV において約 15 倍も電流密度が向上している。また, 図 3 に示すように低電流密度領域におけるそれぞれの分極曲線の勾配は, 触媒無添加電極の場合を除き, いずれも $36\sim 38\text{ mV/decade}$ とほぼ等しい値を示した。このことは, これら La-Ca-Mn 系酸化物上では調製法によらず同様な酸素還元反応が進行しているものと考えられる。一方, 図 4 に示した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 系酸化物を用いた場合には, 高電流密度域における電極性能は, ($x=$) $0.4\gg 0.6>0.2>0$ の序列となった。特に, $x=0.4$ の時の電極性能は非常に高く, $-125\text{ mV vs. Hg/HgO}$ (0.8 vs. RHE) において 3.0 A/cm^2 もの高電流密度を得ることができた。これはこれまでに報告された Pt 系電極⁶⁾, また以前著者が報告した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ を用いた電極¹⁷⁾ の約 2 倍の電流密度である。また, この La-Ca-Co-O 系触媒の場合でも, ACP 法触媒の方が AD 法触媒の活性よりもかなり高く, 例えば図 4 に示すように, $x=0.4$ の場合で比較すると, -100 mV において約 4 倍の電流密度が得られている。このように ACP 法で調製した高表面積酸化物を用いることによる電極性能の向上は, 触媒の活性サイト数の増加による電極単位面積あたりの触媒利用率向上によるものと考えられる。さらに, 図 4 からわかるように, La-Co 系電極の低電流密度域における分極曲線の勾配は, La-Mn 系とは異なり触媒無添加電極を含めてい

Fig. 3 Polarization curves of gas-diffusion electrodes loaded with 25 wt% $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (ACP) in 7 M KOH at 25°C

(a) : $x=0$, (b) : $x=0.2$, (c) : $x=0.4$, (d) : $x=0.6$,
(e) : $x=0.8$, (f) : $x=0.2$ (AD), (g) : 100% carbon

Fig. 4 Polarization curves of gas-diffusion electrodes loaded with 25 wt% $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (ACP) in 7 M KOH at 25°C

(a) : $x=0$, (b) : $x=0.2$, (c) : $x=0.4$, (d) : $x=0.6$,
(e) : $x=0.4$ (AD), (f) : 100% carbon

れの場合も 25~28 mV/decade となることがわかった。したがって、La-Mn 系酸化物上と La-Co 系酸化物上とは明らかに異なった機構により酸素還元反応が進行しているものと推測される。

3.2 酸素還元機構の解析

アルカリ溶液中における酸素の電気化学的還元経路は、一般に図5のように考えられている²⁸⁾。すなわち、(A)のような四電子還元により直接 OH^- を生ずる経路と、(B)のように二電子還元により HO_2^- を生じ、それが電気化学的還元 (a) あるいは接触分解 (b) により OH^- まで分解される経路である。 $k_1 \sim k_4$ は (1)~(4) の各反応に対する速度定数であるが、これらの評価には回転リング・ディスク電極 (RRDE) 法が有効である。そこで、以下では各酸化物触媒上における酸素還元機構を RRDE 法を用いて調べた。まず、図6に ACP 法で調製した $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ と $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用いた各場合、および触媒無添加 (炭素単独) の場合の回転数 900 rpm におけるリングおよびディスク電流それぞれに対する分極曲線を示す。炭素単独ではディスク電流は -0.1 V 付近から流れはじめ、それにともないディスク電極で生成する HO_2^- のアノード酸化を示すリング電流も同様に増加している。一方、炭素に酸化物触媒を添加した場合にはディスク電流の立ち上がり電位がより貴になり、電流値も大幅に増加している。リング電流については炭素単独の場合とくらべて減少し、 HO_2^- の生成量が減少していることがわかる。また、電位が貴な領域 (0~-0.1 V vs. Hg/HgO) では、リング電流がほとんど観測されていないにもかかわらず、ディスク電流が得られていることから、この領域では酸素の直接四電子還元反応が起こっていると考えられる。また、この領域でのディスク電流値は $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用いた場合の方が $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ の場合よりも大きく、より直接四電子還元が起こりやすいことを示している。

次に、種々の酸化物について既報と同様の解析方法¹⁶⁾²⁹⁾により求めた反応電子数 (n)、反応定数に関する値 ($k_1, k_1/k_2, k_3+k_4$)、および過酸化水素分解能 (k_w) を表1に示した。炭素単独の場合

Fig. 5 Pathways of oxygen reduction in an alkaline solution

Fig. 6 Rotating ring-disk currents (I_R, I_D) for O_2 reduction at 900 rpm in 1 M NaOH at 25°C

Ring potential: 0.3 V vs. Hg/HgO, P_{O_2} : 1 atm, E_D : Disk potential

(a), (a)': Carbon paste only, (b), (b)': 50 wt % $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ + carbon paste, (c), (c)': 50 wt % $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ + carbon paste

は $n=2, k_3+k_4=0$ であり、二電子還元だけが進行し、生成した HO_2^- はそれ以上分解されないことがわかる。 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ あるいは $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ を用いた場合にはいずれも $n=4.0$ を示すが、 k_1/k_2 の値は前者の方が大きく、直接四電子還元反応がより優先的に進行するものと思われる。この点は、図6において貴電位領域でのディスク電流値が大きいこととも対応している。ただし、 k_1 自体の値については、La-Mn 系よりも La-Co 系、さらに ACP 法で調製したものが特に大きく、四電子還元活性が高い。一方、 k_3+k_4 については La-Mn 系では 0 に近く、La-Co 系では正の値をとるので、炭素上で主に生成した HO_2^- は前者の触媒表面ではそれ以上分解しないが、後者ではさらに OH^- まで分解されることがわかる。同様な結果は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}$) 系においても得られることを報告した¹⁶⁾。このような酸素還元機構の違いは前節で示したガス拡散電極の分極曲線における勾配の違いにも反映されていると考えられる。さらに、表1からは ACP 法酸化物の方が AD 法酸化物よりも k_1 および k_w の値が数倍大きく、触媒活性がより高いことがわかるが、これは、触媒の高表面積化によって単位重量あたりの反応活性サイト数を増加させることができたためであると思われる。

3.3 電極性能におよぼす触媒の役割

前節では直接四電子還元活性 (k_1) と過酸化水素分解活性 (k_w) の両者とも高い ACP 法で調製した $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 酸化物が電極触媒として有効であることがわかった。また、これまでの著者らの検討においても、すぐれた電極触媒では両活性 (k_1 および k_w) が高いことを示した¹⁷⁾。ただし、ガス拡散電極の性能にはどちらの活性がより影響を与えているのかなどの点についてはまだ明確になっていない。そこでここでは、 k_1 と k_w の値に注目し、それらとガス拡散電極の特性との関係について検討を加えた。まず、ACP 法による種々の酸化物触媒について、低電流密度域における電流密度と k_1, k_w との相関について調べた。-40 mV (vs. Hg/HgO) における電流密度 (以下 I_{-40} と略記) の k_1 依存性を

28) H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 195(1976).

29) 松本健三, 森 重哉, 鎌田 仁, 電化, **51**, 691(1983),

Fig. 7 Electrode performance at -40 mV (I_{-40}) compared with k_1 (a) and k_w (b)

A : 100% carbon, B : LaCoO_3 , C : $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$, D : $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$,
E : $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_3$, F : LaMnO_3 , G : $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$

Fig. 8 Electrode performance at -125 mV (I_{-125}) compared with k_1 (a) and k_w (b)

A~G : The same as in Fig. 7

図 7 (a) に, I_{-40} の k_w 依存性を図 7 (b) に示した。これらから, I_{-40} は k_w よりも k_1 の値と比較的良好な相関が見られることがわかった。次に, 高電流密度域においても, -125 mV での電流密度 (I_{-125}) と k_1 , k_w との相関について同様な検討を行った。図 8 (a) に示すように, I_{-125} と k_1 の間には低電流密度域でみられたような相関は見られないが, 逆に図 8 (b) に示すように I_{-125} と k_w には比例関係が見られた。したがって, 低電流密度域では酸素の直接四電子還元活性が, 逆に高電流密度域では過酸化水素分解活性が電極性能を支配する主な因子であることが示唆された。

このことは次のように説明することができる。すなわち, 酸素還元反応 (1), (2) に対する標準電極電位を以下に示すが, 反応 (2) にくらべて反応 (1) の標準電極電位は約 0.5 V 貴であるために, まず過電圧の低い低電流密度域では主に (1) の四電

子還元が進行するが, 過電圧を大きくし電位を卑とすると, 特に炭素上での二電子還元により HO_2^- が生成しやすくなるため, こ

の電位域では HO_2^- の分解活性が電極性能に顕著な影響を与えると考えられる。したがって, 炭素を基材としたガス拡散型酸素電極においては, 過酸化水素分解活性が特に高い触媒を高分散状態で存在させることが高電流密度化にとって非常に重要であるといえよう。

上記の結果は, 25 wt% の触媒を添加した電極についての結果である。以前に, 過酸化水素分解活性はあまり高くないが, 直接四電子還元活性が高い Mn_4N などの触媒を 60 wt% と多量に添加した電極でも相当に高い電極性能が得られることを報告した¹¹⁾。触媒の導電性が良好であれば, 炭素を基材に用いず四電子還元活性がすぐれた触媒だけを用いて高電流密度用の酸素電極を設計することも可能と思われる。したがって, ガス拡散型電極の高性能化を進めるには, 触媒にあった電極基材の選択, 触媒, 基材, バインダーの混合比などの総合的な検討が重要となる。

つぎに種々のペロブスカイト型酸化物について, それぞれの k_1 と k_w との相関を図 9 に示した。これから, 両者にはほとんど相関がみられないことがわかる。したがって, 酸素の直接四電子還元と HO_2^- の分解に対する活性サイトは異なると考えられる。また, この図から, La-Mn 系酸化物は図中の線の主に上方に, La-Co 系は下方に位置しており, このことから La-Mn 系酸化物では直接四電子酸素還元が, La-Co 系酸化物では過酸化水素分

Fig. 9 Comparison of k_i and k_w for various electrode materials

A~G: The same as in Fig. 7

解反応が主に進みやすいことがわかる。

4 結 論

アルカリ溶液中での酸素還元を用いるガス拡散型炭素電極用触媒として、クエン酸錯体前駆法で調製した高表面積 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ が非常に有効であることがわかった。本触媒を 25 wt% 添加した電極では、25°C, KOH 中、純酸素気流中において、-125 mV (vs. Hg/HgO) の電位で 3.0 A/cm^2 もの高電流密度が得られた。また、La-Ca-Mn 系および La-Ca-Co 系酸化物触媒を用いたガス拡散型炭素電極の特性は、低電流密度域では触媒上での酸素の直接四電子還元活性により、高電流密度域では過酸化水素分解活性により支配されていることが示唆された。したがって、炭素を基材とした酸素還元用電極の高電流密度化のためには、過酸化水素分解活性に優れた触媒を炭素基材中に高分散状態で存在させることが重要であると考えられる。

(1988年9月, 日本化学会第57秋季年会(一部), および 1988年10月, 第29回電池討論会(一部)発表)

Activity and Mechanism of Oxygen Reduction on Gas Diffusion-type Carbon Electrode Loaded with Large Surface Area

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ (M=Co, Mn)

Youichi SHIMIZU, Kenichi UEMURA, Norio MIURA and Noboru YAMAZOE*

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University; Kasuga-shi 816 Japan

Oxygen reduction activities of gas-diffusion type carbon electrodes loaded with perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ (M=Co, Mn, $x=0\sim 0.8$) were examined in 30 wt% KOH at 25°C. Among the electrodes tested, the highest electrode performance, i.e. 3.0 A/cm^2 at -125 mV vs. Hg/HgO, was marked with large surface area $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ($17 \text{ m}^2/\text{g}$) prepared by an amorphous precursor method (Fig. 4).

Kinetic analysis based on Rotating Ring Disk Electrode methods showed that Co-containing systems were highly active for both the 4-electron O_2 reduction and the HO_2^- decomposition, while Mn-containing systems were highly active only for the former (Table 1). The electrochemical and catalytic activities increased greatly with increasing the specific surface area of the oxides (Table 1, Figs. 3 and 4). It was deduced that the electrode performance at low overvoltage (low current density) was determined mainly by the 4-electron O_2 reduction activity of the electrode catalysts while that at high overvoltage (high current density) was by the HO_2^- decomposition activity (Figs. 7 and 8).