室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

白金黒付Nafion膜電極の電極挙動(第1報) : 水素あるいは酸素極の挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 英彦, 三谷, 淳, 田中, 裕敏, 冨士川, 計吉 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3755

白金黒付 Nafion 膜電極の電極挙動

(第1報) 水素あるいは酸素極の挙動

石川英彦・三谷　淳
田中裕敏・冨士川計吉

Electrode Behaviors of Platinized-Nafion

Part 1. Hydrogen or Oxygen Electrodes

Hidehiko Ishikawa, Jun Mitani, Hirotoshi Tanaka
and Keikichi Fujikawa

Abstract

The half cell was constructed with a Pt-Nafion membrane electrode which was prepared by plating one side of Nafion 315 membrane with platinum and by which gaseous reactant was separated from electrolyte solution in counter electrode compartment. The electrode activity of half cell reactions, i. e., hydrogen oxidation and oxygen reduction, was measured as a function of a polarization of the electrode, partial pressures of the reactants and concentration of acid electrolyte. The linear relation on the polarization curves was observed commonly on the pressures and concentrations in the present study in both reactions. Further a limiting current under the relatively low pressures in hydrogen oxidation and exponential relation under the small polarization in the oxygen reduction appeared. From the results of pressure variations of reactants in each region of the polarization curves it was deduced that in hydrogen oxidation, the slowest stage existed in the mass transfer of proton through the membrane and hydrogen gas through the platinum layer outside the reacting zone if the ohmic and limiting current regions stood respectively, and that in oxygen reduction, the catalytic process in the reacting zone and the transport of water vapor through the platinum layer if the exponential and ohmic regions stood respectively. Results of measurements of electrical resistance of platinum layer indicated that the oxygen electrode had larger resistance than that of the hydrogen electrode and that the resistance was partly due to the poor contact between platinum particles under oxygen atmosphere.

I. 序 論

固体高分子電解質である Nafion は，そのプロトン解離能の大きいことから，イオン交換特性[1]あるいは酸触媒能[2]が研究されている。Nafion 膜の利用に関する種々の研究がある。すなわち，燃料電池[3]および水あるいは食塩電解[4]の隔膜兼用電極，あるいはドックス系[5]，光感応物[6]の保持基質等が報告されている。

Nafion 膜の優れた耐久性と安定した高活性触媒，例えば白金，との接合技術が開発され[7]，燃料電池電極への実用性が向上した。独立した電力供給装置の中でも，Nafion が常温でかなり大きな電導度を有しかつ，膜としての安定性が大きい等の特性[8]から，まず，常温作動の小型軽量（鉛蓄電池よりも高密度化）型電池系に適すると考えられる。

本研究は，酸性溶液内の白金—Nafion 膜電極，半電池系について水素極および酸素極特性を調べたものである。

II. 実 験 方 法

本実験に使用した Nafion 315 膜は，Nafion 117（1100 当量，0.102 mm 厚）および Nafion 152（1500 当量，0.308 mm 厚）で，補強材（Teflon 網，50%開網目構造）をサンドウイッチ状にはさんだものである[9]。

白金メッキは，竹中，鳥養らの方法に従った[7]。すなわち，膜を水とメタノールの溶液中で約 1 時間煮沸し，膨潤させる。次に，この膜の片面に塩化白金酸溶液，他の面に $NaBH_4$ と NaOH の水溶液を接触させることによって室温で膜の片面に白金黒を析出させたものである。メッキ面積は約 14 cm^2 で，メッキ量は約 0.04 g であった。白金 Nafion 膜電極の概略を図—

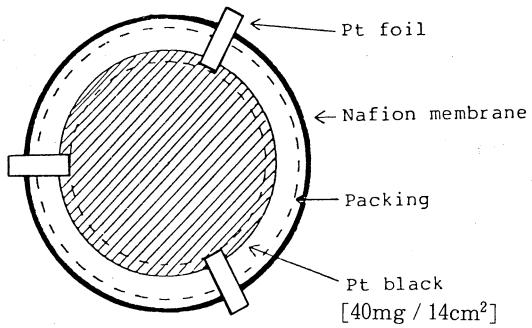


Fig. 1 Pt-Nafion membrane electrode.

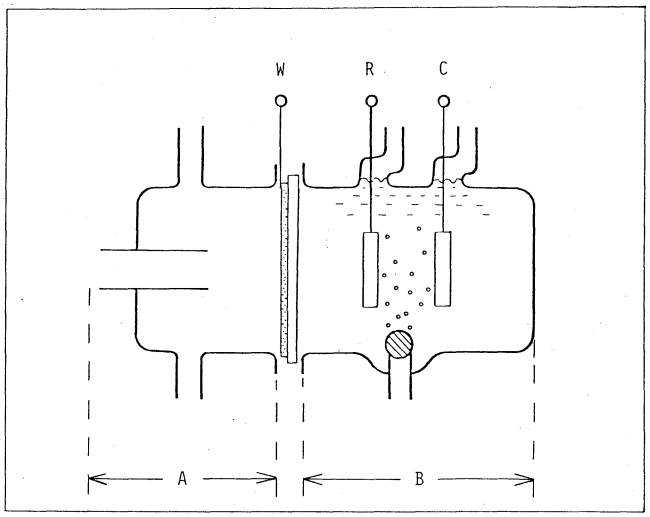


Fig. 2 Cell; W: membrane electrode (working electrctrode), R: reference electrode, C: counter electrode, A; gas compartment (H_2or O_2flow), B; solution compartment ($HClO_4$).

1 に示す。図中の白金片 3 枚は，中心角約 120° の方向に白金黒と接触し，かつ，気相（反応ガス）には露出しない様に固定させた。また，白金片のうち 2 枚をデジタルマルチメーターに結合し，白金端子間抵抗を測定した。

反応に用いた電解セルの略図を図—2 に示す。A の部分は反応ガスを流通する気相室および B の部分は電解液を満たした液相室である。膜電極のメッキ面を気相室に向けて，膜を A と B の間にはさんで固定した。電解液には過塩素酸 $HClO_4$ を使用した。対極および参照極は可逆水素電極である。

III. 結　　果

1. 膜活性の経時変化および酸—塩基処理効果

白金メッキをした Nafion 膜電極を調整後，水素酸化，酸素還元の両反応に使用したが，その間に膜電極の活性は徐々に変化していることがわかった。液相室に過塩素酸（濃度 1N），気相室は水素あるいは空気（全圧力 1 気圧）として，膜の使用期間中に随時分極曲線を求めた。その結果を，図—3 および図—4 に示した。また，これらの実験における各ガス雰囲気下の開回路電位は，水素雰囲気で −0.085 V から −0.0073 V，また，酸素雰囲気では，0.87 V から 0.995 V の間で変化した。そこで図—3，図—4 において分極電位 E_l は，開回路電位を基準として，これからの分極値とした。

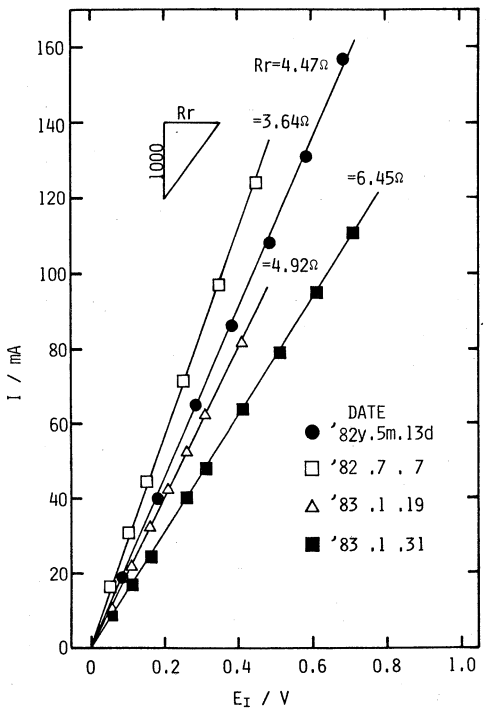


Fig. 3 Variations of polarization curves in hydrogen oxidation under a reference condition (1 N $HClO_4$, H_2 1 atm) along long period.

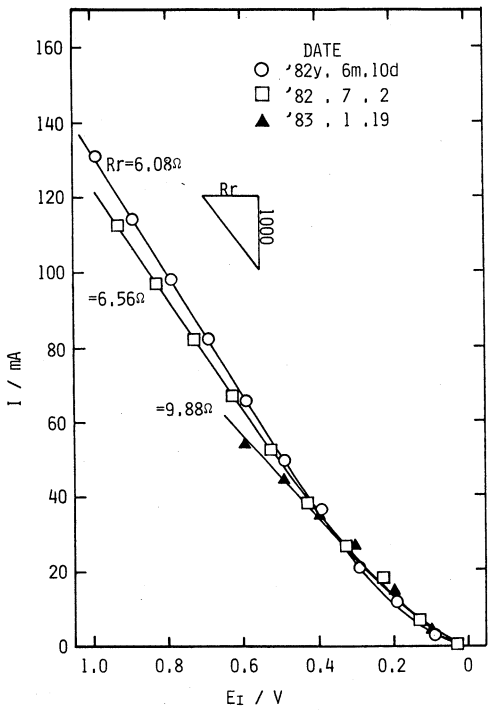


Fig. 4 Variations of polarization curves in oxygen under under a reference condition (1 N $HClO_4$, Air latm) along long period.

Table 1 Rr, Rw and open circuit potential (O, C, P) under a reference state of hydrogen atomosphere (latm, 1 N $HClO_4$).

DATE	Rr (Ω)	Rw (Ω)	O. C. P. (V)
'82y. 5m. 13d.	4.47	6.91	−0.0850
'82y. 7m. 7d.	3.64	20.46	−0.0510
'83y. 1m. 19d.	4.92	15.43	−0.0073
'83y. 1m. 31d.	6.45	81.92	−0.0100

Table 2 Rr, Rw and open circuit potential (O, C, P) under a reference state of air atomosphere (1 a tm, 1 N $HClO_4$).

DATE	Rr (Ω)	Rw (Ω)	O. C. P. (V)
'82y. 6m. 10d.	6.08	54.56	0.870
'82y. 7m. 2d.	6.56	30.17	0.942
'83y. 1m. 19d.	9.88	93.52	0.995

I と E_I の間にオーム則が成立する。また，水素酸化および酸素還元において活性は，劣化する傾向がある。劣化した膜を，まず 1N 硝酸に浸し，続いて 1N 水酸化ナトリウム，最後に再び 1N 硝酸に浸した後，水素および酸素の反応を試みた。水素酸化反応において活性化効果が認められる（図—3, ○印)。しかし，酸素還元反応においては，これがあまり顕著ではない（図—4, ○印)。図—3, および図—4, において直線関係があることから，オーム則を適用して反応抵抗，R_r, を計算した。

表—1，表—2 には，図—3 および図—4 の R_r と開回路状態における反応ガス雰囲気下の白金端子間抵抗，R_w, および開回路電位 (O. C. P) を示した。しかし，R_w あるいは O. C. P と反応活性の間には，特に，R_w の大きなバラツキ等のため，相関が明瞭には現われていない。膜活性の低下や抵抗値変化の要因として，次のことが考えられる。

要因1. 白金メッキ面と白金片の接触状態

a) セル組立時における接触位置の違い

b) 接点抵抗の経時変化

要因2. Nafion 膜の電導性の低下

a) イオン交換能力（容量，速度）の劣化

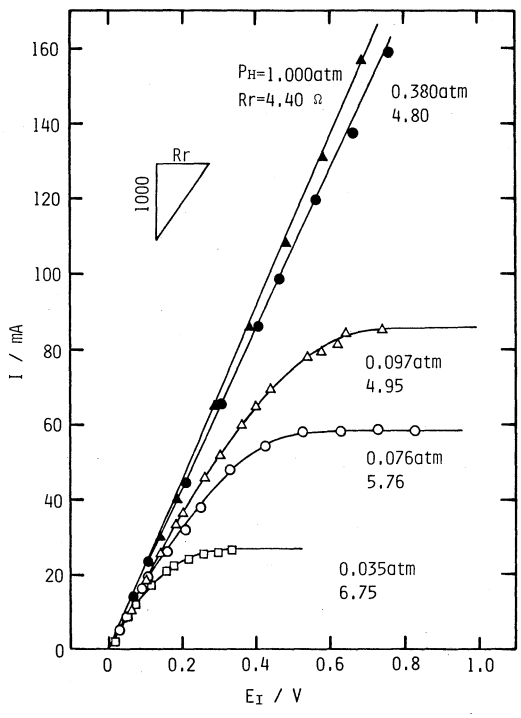


Fig. 5 Polarization curves in hydrogen oxidation under different pressures of hydrogen with IN $HClO_4$.

b) 含水量の変化

要因3. 白金の触媒活性劣化

a) 触媒毒の混入

b) 触媒構造の変化

本実験において，要因1を除外する目的で，セルの組替えは実験期間中行わないこととし，また，希ガス雰囲気下の白金片間抵抗を測定し，大きな変化のないことを確認した［約 37 Ω (P_t 端子—P_t 端子)］。要因2，および3に基づく膜電極の性質変化を調べるために，いわゆる標準条件（過塩素酸1N，水素あるいは空気の全圧力1気圧）の反応を，随時行った結果，酸—塩基処理によって，特に水素酸化の活性が改善されることは，要因2，および要因3の影響を示唆する（図—3，●印）。

2. 水素および酸素の分圧依存

液相室に1N過塩素酸を入れ，気相室には種々の分圧（アルゴン希釈）の水素を流通し，水素酸化反応の分極曲線を求めた（図—5）。分極曲線には，オーム則の成立する領域と限界電流領域が存在する。限界電流領域は分圧の低下にともない，より小さな分極値から現われ，従って，小さな電流となっている。また，一定分圧において，気体の全流速を変えたが，いずれの領域も電流に影響を与えない。

酸素還元反応の酸素分圧変化による分極曲線を求めたのが，図—6である。ここで P_0 は空気

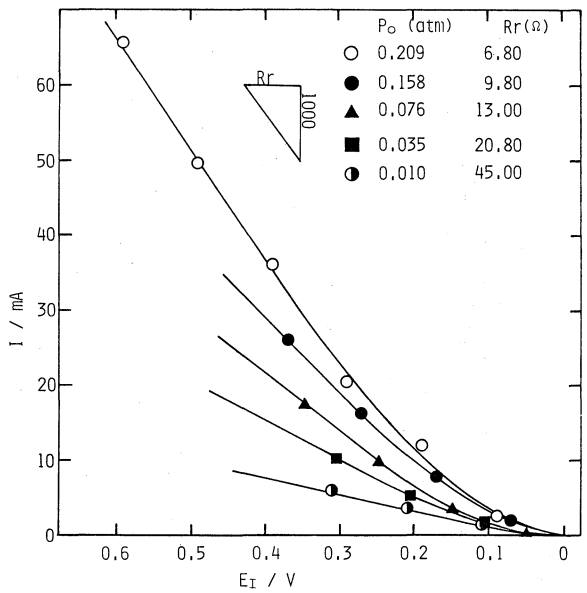


Fig. 6 Polarization curves in oxygen reduction under different pressures of air with 1 N $HClO_4$.

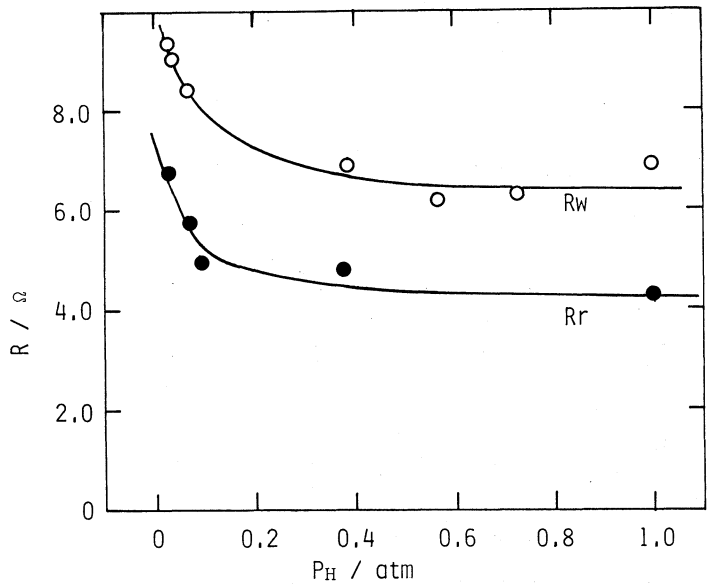


Fig. 7 Variations of resistaces between plutinum particles ,R_w, and from plarization curves ,R_r, with hydrogen pressure.

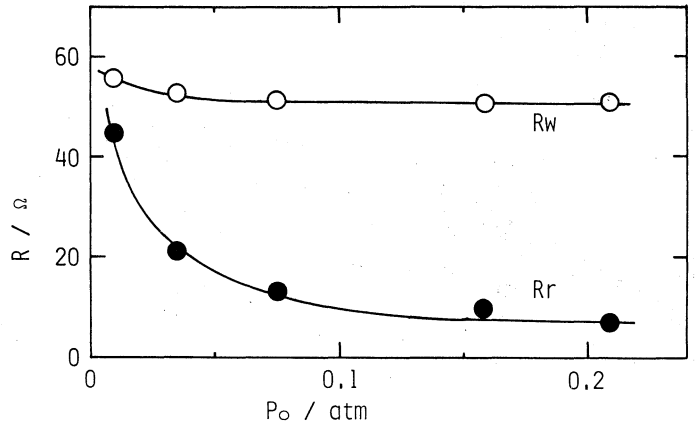


Fig. 8 Variations of resistances between plutinum particles ,R_w, and from polarization curves ,R_r, with air pressure.

中の（酸素／窒素）比を0.209として求めた酸素の分圧である。曲線は，初期に指数関数的に立上るが，分極が大きくなるにつれて直線的に増大（オーム則領域）する。水素の場合と同様に，一定酸素分圧における全気体流速の変化に対して電流値の変化は起らなかった。

水素酸化反応あるいは酸素還元反応ともに，オーム則領域の直線の傾き，R_r, は，水素あるいは酸素の分圧に依存している。図—7 および図—8 の●印は，R_r を気体分圧に対してプロットしたものである。一方，各分圧におけるそれぞれのガス雰囲気下での R_w も分圧とともに変化していた（図—7, 図—8 の○印）。酸素雰囲気における両抵抗値（図—8）を，水素雰囲気の

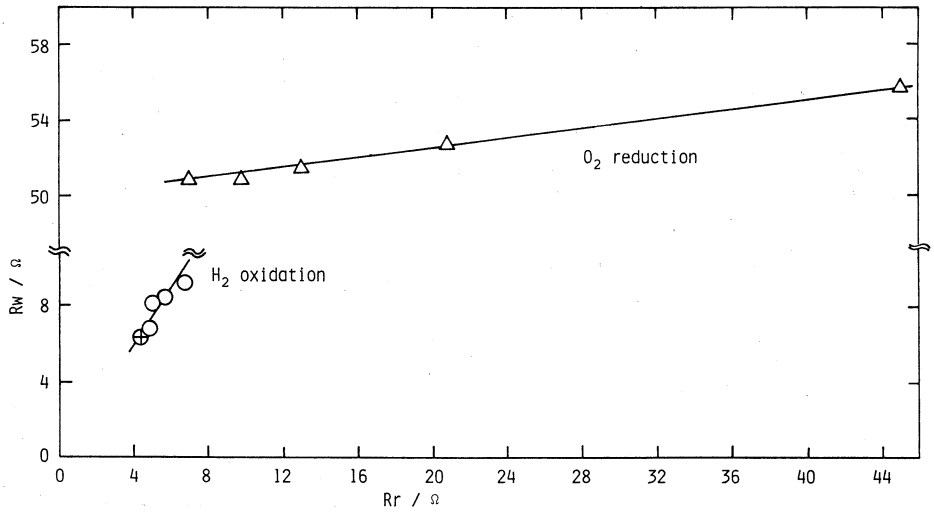


Fig. 9 A comparison of R_w with R_r.

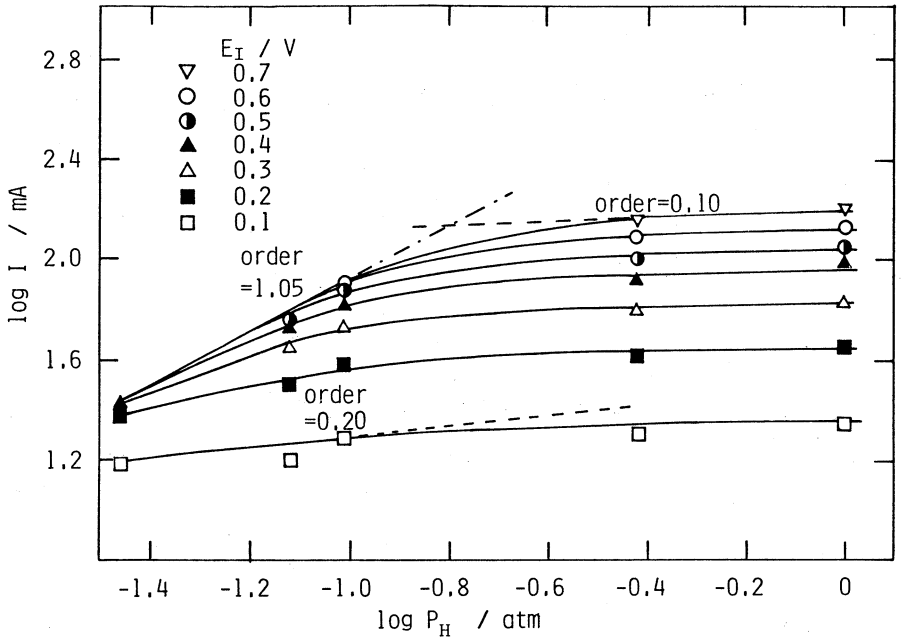


Fig. 10 Pressure dependences of hydrogen oxidation at various polarizations.

それらに比較すると，概して大きな値を示す。特に，酸素の R_w（図8, ○印）は，実測した分圧全範囲で高い値を保つ。

図—9は，R_w を R_r に対してプロットしたものである。いずれの気体雰囲気においても，それぞれ直線的な関係を示す。水素雰囲気の場合，R_r と R_w は比例関係を示す直線上にある。ただし，図—5からわかる通り，実測値は，R_w=4 Ω，および R_r=6 Ω の点（図—9, ⊕印）に

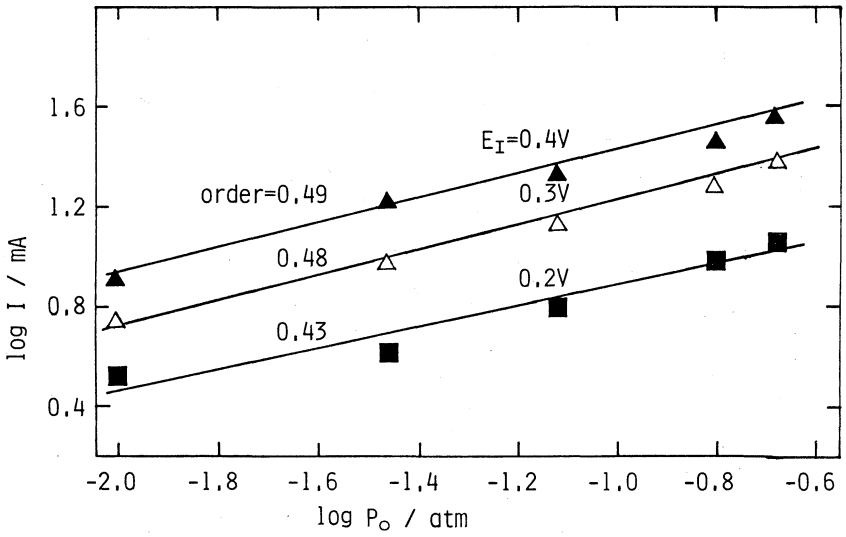


Fig. 11 Pressure dependences of oxygen reduction at various polarizations.

収束する。

水素酸化および酸素還元の分圧依存を調べるために，電流と分圧の両対数プロットをし，反応次数を求めたのが，図—10，図—11である。図—10より，水素酸化はオーム則領域において，各電位の結果ともほとんど0次となる。一方，図—10の1点鎖線で示した限界電流領域において，ほぼ1次となる。また，酸素還元（図—11）の反応次数はオーム則領域において，0.43から0.49の間で，実測した分圧範囲においてほぼ一定次数である。従って，分圧依存に関する結果を次のようにまとめることができる。

(1). 限界電流領域　　$I=K_L \cdot P_H{}^1+K$

(2). オーム則領域　　i) 水素酸化　$I=K_H \cdot P_H{}^0$

ii) 酸素還元　$I=K_O \cdot P_O{}^{0,5}$

3. 酸濃度依存

図—12は，1気圧水素を気相室に流通し，液相室の酸濃度を種々変えて測定した分極曲線である。分極曲線は，酸濃度の増大とともに傾き，R_r, が小さくなる。この時の R_w もまた，酸濃度に依存していた。そこで，R_r と R_w を酸濃度に対しプロットした（図—13)。低濃度において急激に抵抗が増大することは，水素分圧依存（図—7)の結果に類似している。

一定電位における電流値を酸濃度に対しプロットすると，実測の濃度範囲で直線関係を示す(図—14)。直線の式，

$I=a \cdot \log [HClO_4]+b$

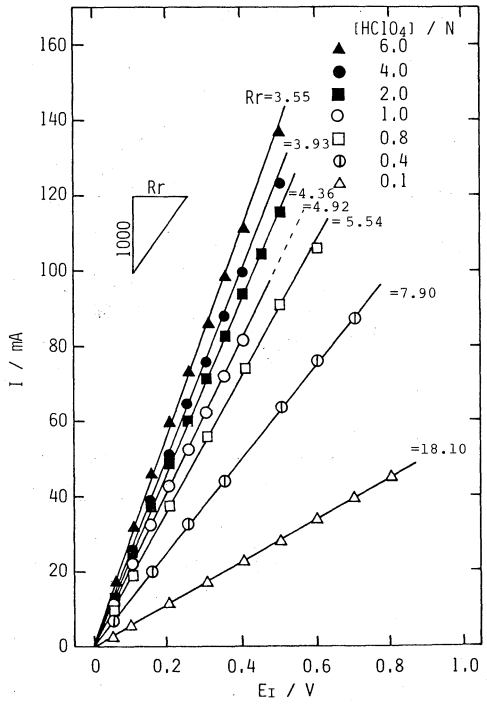


Fig. 12 Polarization curves in hydrogen oxidation under various acid-concentration in counter electrode compartment.

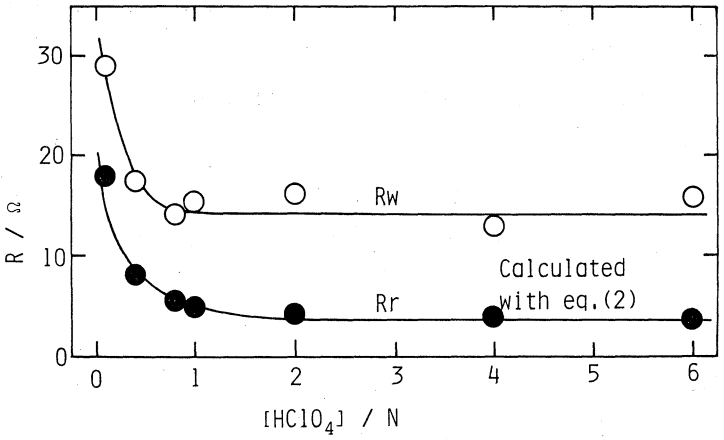


Fig. 13 Variations of R_r and R_w under hydrogen atomosphere with asid concentration.

において，傾き a および切片 b は電位に比例する（図—15，図—16）。

従って，これらの結果は1気圧の水素雰囲気において，

$$I=130\cdot10^{-3}\{\log\,[HClO_4]+1.44\}\cdot E_I \qquad (1)$$

また，これらの測定条件は全て，オーム則領域にあることから，$E_I=R_r\cdot1$ により，抵抗の逆数，すなわち反応電度性，R_r^{-1}，は次式で与えられる。

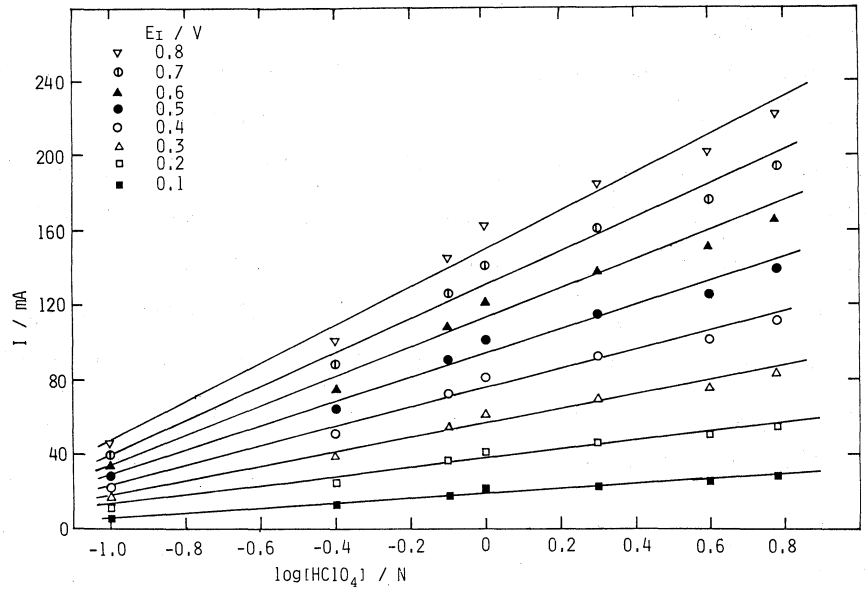


Fig. 14 Linear relations between oxidation current of hydrogen and logarithm of acid concentration.

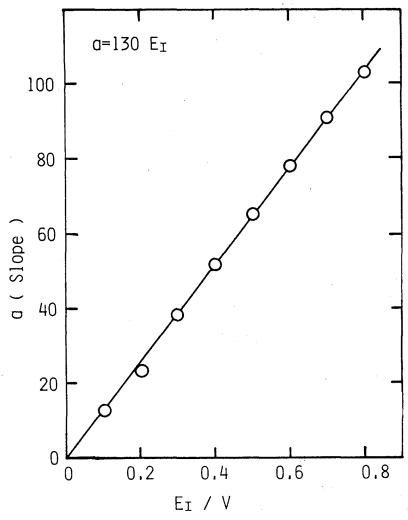


Fig. 15 Values of slope of the linear relation in Fig. 14.

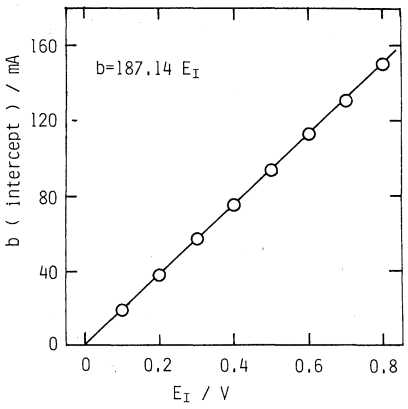


Fig. 16 Values of intercept of the linear relation in Fig. 14.

$$R_r^{-1}=130\cdot10^{-3}\{\log[HClO_4]+1.44\} \quad (2)$$

図—13 における R_r の実線は，(2) 式に従って描いた。一方，図—13 の R_w は定数の値が異るが (2) と同様の酸濃度の対数に直線的である。

$$R_w^{-1}=a'\cdot\log[HClO_4]+b'$$

以下，R_w の解析を試みた。

4. 抵抗値の解析

R_w は，膜電極の水平方向の抵抗成分である。R_w の値は，メッキのない膜で求めた値に比べて桁違いに小さい。よって，白金触媒層内部および白金片と触媒間の電気的接触の良否を判断するのに役立つ。従って，既に述べた要因1，あるいは要因3に関する情報を与えることになる。前節に述べたごとく，抵抗値の逆数，すなわち伝導性，R^{-1}, が分圧および酸濃度の対数に直線関係にある。図—17，図—18 および図—19 にこれらの結果を示す。

水素酸化反応の分圧変化（図—17）では，R_r^{-1} および R_w^{-1} はともに分圧の対数に対して平行して増加してゆく。一方，酸素分圧の対数に対して，R_w^{-1} は低く，ほぼ一定値を保ち，R_r^{-1} のみが増加してゆく。図—17 と図—18 に記した式より，酸素1気圧における R_r^{-1} 値 0.152 mho は，水素1気圧のその値 0.231 mho に比較して小さい。よって，この膜電極を使用して

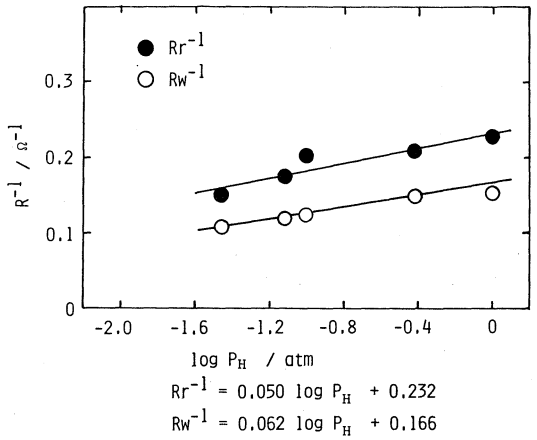


Fig. 17 Linear relations between reciprocal resistances and logarithm of hydrogen pressure.

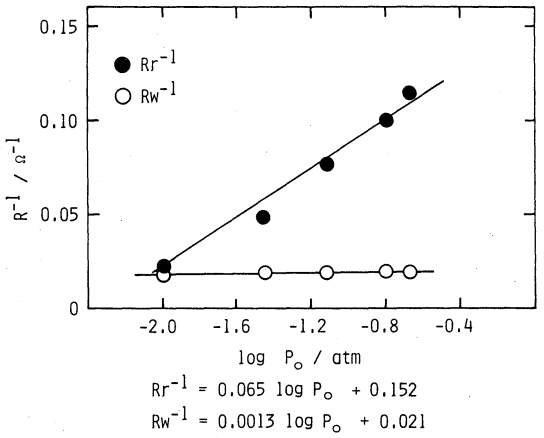
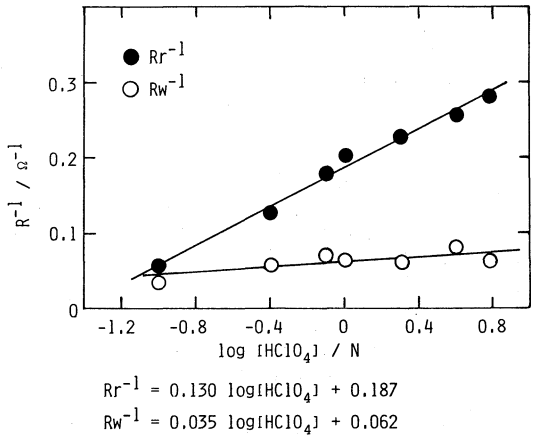


Fig. 18 Linear relations between reciprocal resistances and logarithm of air pressure.



Rr^{-1} = 0.130 log[$HClO_4$] + 0.187
Rw^{-1} = 0.035 log[$HClO_4$] + 0.062

Fig. 19 Linear relations between reciprocal resistances and logarithm of acid concentration.

水素一酸素電池系を構成した場合，酸素極に大きな内部抵抗の存在することを示す。前に記述した様に，膜電極の酸一塩基処理において，水素の電流増加に比較して酸素のそれがほとんどなかったこと，および酸素雰囲気の測定が終了してから再び水素雰囲気の測定を行うと水素の反応性の低下はほとんど起らなかった等の観察事実から，酸素極の抵抗に関して，要因2および要因3は支配的因子とはなっていないと考えられる。更に，酸素雰囲気の R_w^{-1} が水素雰囲気のそれよりも小さいことは，白金黒の粒子が酸素雰囲気において膜に水平方向で接触不良となりやすい（要因1）ことを示唆する。

IV. 考　　察

Nafion の構造に関する Yeager ら[10]のモデルは，主要な特徴を表現していて興味深い。イオン交換サイトを含む含水相がイオン移動の径路を与える。白金メッキは Nafion 膜の片面で生成し，その状態は白金黒，すなわち微小粒子の集合体であろう。還元剤 ($NaBH_4$) はメッキ面と反対の面から拡散してくるのであるから，白金粒子はメッキ面の中でも含水相の開口部分を中心にして成長する。隣り合う白金粒子の間は，互いに接触して，あるいは水相で結合されて電導性が与えられる。従って，触媒電極膜の概念図は図—20のように表すことができる。気相の反応物は，白金黒の層内に通じている微細孔を拡散して白金/Nafion 界面にある反応ゾーンに到達する。反応ゾーンで水素 H_2 は吸着水素 H(a) を生成し，水素イオン H^+ に変る。また，酸素 O_2 は吸着酸素と吸着水素の反応で水を生成する。従って，Nafion 膜内部のイオン移動の径路には，H^+ の液相方向への，あるいは液相方向からの拡散が起っていることになる。また，酸素還元においては，生成した水が，主に，白金黒層を気相側へ拡散する。

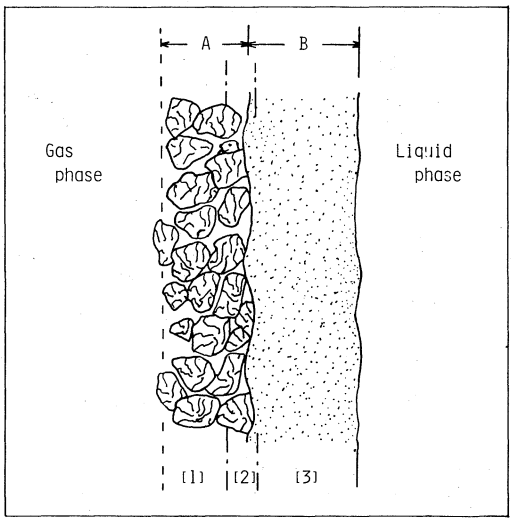


Fig. 20 Schematic representation of the working membrane electrode; A; layer of particle principles, B: layer of Nafion membrane, [1]; zone through mass transfer (1), [2]; reaction zone, [3]; zone through mass transfer (2).

以上の反応モデルは次の様に表式できる。

(1) 水素酸化; $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ (A)

$H_2(g) \rightsquigarrow H_2(r)$	(白金黒層・拡散)	(A−1)
$H_2(r) \rightsquigarrow 2H(a)$	(反応ゾーン・吸着)	(A−2)
$H(a) \longrightarrow H^+(r) + e^-$	(反応ゾーン・解離)	(A−3)
$H^+(r) \rightsquigarrow H^+(s)$	(Nafion 層・拡散)	(A−4)

(2) 酸素還元; $1/2O_2 + 2H^+ 2e^- \longrightarrow H_2O$ (B)

$O_2(g) \rightsquigarrow O_2(r)$	(白金黒層・拡散)	(B−1)
$H^+(s) \rightsquigarrow H^+(r)$	(Nafion 層・拡散)	(B−2)
$O_2(r) \longrightarrow 2O(a)$	(反応ゾーン・吸着)	(B−3)
$H^+(r) + e^- \longrightarrow H(a)$	(反応ゾーン・放電)	(B−4)
$O(a) + 2H(a) \longrightarrow H_2O(r)$	(反応ゾーン・反応)	(B−5)
$H_2O(r) \rightsquigarrow H_2O(g)$	(白金黒層・拡散)	(B−6)

実験結果は白金電極を用いて得られている諸結果[11, 12]に比較して，明らかに触媒表面の反応[(A−2)(A−3) および (B−3)(B−4)(B−5)] が律速とはし難い。ただし，酸素還元の分極曲線に現われた電流の指数関数的な増大については反応律速の可能性を残しているが，電流値が小さい範囲にあるのでこれを対象としない。反応 (A) において気体流速の影響がなかったことから外部表面の拡散は無視できる。限界電流域（図—5）で，水素圧に 1 次（図—10）となること

は，(A−1) ステップを律速であり，一方，オーム則領域で0次に近いことは，(A−4) ステップを律速とすることにより説明される。反応 (B) のオーム則領域（図—6）において酸素圧にほぼ0,5次（図—11）にとなるのは，(B−6) ステップを律速とすることにより説明される。白金メッキの量をかなり増した膜電極上で反応 (A) の限界電流が出現しやすくなったこと，および反応 (B) においては電流値が小さくなることが確認[13]されており，上記の推論を支持している。

V. ま と め

本報の主な結論は，次のようにまとめることができる。

（1） 水素の酸化において，白金メッキ層は反応物の拡散が律速にならない程度の理想的なメッキ量があり，かつ，Nafion 層の移動速度が最大の抵抗となる。

（2） 酸素の還元において，電池として電流を取り出す場合の最も抵抗の大きい部分となりやすいこと，従って，これを解決するための改善を要する点は，

i) 酸素雰囲気において，白金粒子間の接触を保持する。

ii) 白金層内の水蒸気の拡散抵抗を小さくする。

iii) 触媒活性を向上させる必要がある。

等のことがわかった。

（昭和58年5月20日　受理）

参 考 文 献

1) H. L. Yeager, Z. Twardowski, and L. M. Clarke, J. Electrochem. Soc., **129** (2), 324 (1982); Z. Twardowski, H. L. Yeager, and B. O'Dell, J. Electrochem. Soc., **129** (2), 328 (1982).

2) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and J. Sommer, Science, **206**, 13 (1979).

3) A. Katayawa-Aramata, H. Nakajiwa, K. Fujikawa, and H. Kita, Electrochim. Acta in press.

4) M. Seko, H. Miyauchi, J. Ohmura, and K. Kimoto, Denki Kagaku, **50** (6), 470 (1982); 境　哲男，竹中啓恭，川見洋二，鳥養栄一，第50回電化大会（1983），A 108; 竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二，境　哲男，第50回電化大会（1983），A 109; 竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二，境　哲男，第50回電化大会（1983），A 110.

5) 小久見善八，吉田直樹，溝江利之，吉沢四郎，第49回電化大会（1982），A 208.

6) 魚崎浩平，中島弘司，第49回電化大会（1982），B 111.

7) 竹中啓恭，鳥養栄一，特許公報（A），昭55—38934.

8) 富家和男，林　勇治，湯浅時報43号（1976）.

9) F. G. Will, J. Electrochem. Soc., **126,** 36 (1979).
10) H. L. Yeager and A. Steck, J. Electrochen. Soc., **128,** 1880 (1981).
11) 喜多英明, 日化誌, **92,** 99 (1971); H. Kita, "Electrochemistry": The Past Thirty and The The Next Thirty Years" edited by H. Bloom and F. Gutmann, Plenum publ ishing Co rporation, 227 West 17 Street, New York, New York 10011.
12) 例えば, Electrochim. Acta, **26,** 781 (1981); Encyclopedia of electrochemistry, **2,** 191 (1974).
13) H. Ishikawa and K. Fujikawa, to be pablished.