

ガス流量制御型 $H_2 | H^+$ 電解質 | Pt セルの開発と

Pt 電極上の酸素の動的性質の研究

松 田 州 央*

Dynamic Properties of Oxygen on Platinum

by using a Developed Gas Controllable

$H_2 | H^+$ electrolyte | Pt Cell

by Kunio MATSUDA

〈序説〉

近年、化石燃料に変わるエネルギーとして、気体燃料の持つ化学エネルギーを高効率に直接電気エネルギーに変換することができる燃料電池や金属水素電池に関心が持たれている。これらの電池の開発や研究には、変換の舞台となる金属界面における気体燃料の動的過程（吸着、表面拡散、表面反応、脱離）の詳細を解明することが重要となる。界面ポテンシャル、相互作用エネルギー、吸着サイトは、その解明に重要な役割をもつ。これらの基礎事項を研究する上で燃料電池の基本形である $Pt | H_2 | H^+$ electrolyte $| O_2 | Pt$ セルにおける Pt 電極界面の酸素や水素の挙動を考えるのが適しており、燃料電池の電極開発やガスセンサの開発に対して有望であると考え

る。金属界面における水素や酸素の吸着には分子状での吸着と金属界面で解離し原子状で吸着する2つのタイプがある。近年、Pt 上における原子状酸素と分子状酸素のエネルギー状態が吸着サイト別に結合距離の関数としてクラスターモデルによって計算されている。実験的には、分子線分光を用いて、白金表面上の酸素分子の並進エネルギーを測定した例や Pt 表面上の水素と酸素の関係を観測した例がある。また、電極表面上のダイナミックな性質を得るため

に多くの電気化学的方法がある。例えば、サイクリックボルタンメトリー、クロノポテンシオメトリー、などである。これらの方法を使った例としては、ボロンハイドライド型燃料電池の触媒陽極 Pt, Au 上の BH_4^- の電気化学的酸化が研究されている。これら従来の電気化学的方法では、外部の電源により継続的に電圧や電流を印加することによって電極表面状態を制御している。我々は外部電源なしで金属-水素系を研究する EMF 法を提案した。我々の方法は外部電源なしの孤立系であるから金属上の水素の動的性質を物理的に評価するのに適している。これまで、 $H_2 | H^+$ electrolyte $| Pt$ セルを用いた EMF 測定により、水素の吸着、脱離過程が議論されてきた。しかし、これらの測定は大気中で行われ、EMF 値に約 4 mV のゆらぎが認められた。我々は初期の予備実験から、この EMF のゆらぎが溶存空気に非常にセンシティブであるという手がかりを得た。そこで、本論文では、新たにガス流量制御型電気化学セルを設計・製作し、溶存空気と EMF の関係、Pt 電極上の酸素の動的脱離過程を解明することを目的とした。

〈実験方法〉

新たに開発したガス流量制御型セルの構成は、Pt-

*新潟大学大学院自然科学研究科

〔新潟大学博士（工学）平成17年9月20日授与〕

BK | H₂ | H⁺ electrolyte | Gas | Pt (Sample)であり、Pt (Sample) 上の Gas を Ar バブリングで除去したり、酸素吸着処理によって Pt 電極に酸素のみを吸着させたりできる構造とした。なお、Pt-BK | H₂ | の構成は標準水素電極 (NHE) を意味する。図1にこのセルの模式図を示す。標準水素電極はφ 0.5mm の白金黒 (Pt-BK)、サンプル Pt 電極と対極にはφ 0.5mm Pt ワイヤを還元炎で熱処理をして使用した。電解質の溶存酸素は流量 10⁻³ m³/min の Ar ガスバブリング 8 時間により除去された。セルへの空気のリークは継続的な Ar パージにより防がれた。電極への水素の溶解を極力防ぐために NHE はエンクロージャーでカバーされた。そして、φ 1 mm の小さい穴を通して電解質と通じさせた。セルからの排出ガスの背圧は大気圧に保持された。電解質の量は、濃度 500mol / m³ の H₂SO₄ で 10⁻³ m³ である。EMF 測定は 10⁶ M Ω の入力インピーダンスをもつデジタルエレクトロメータで行った。

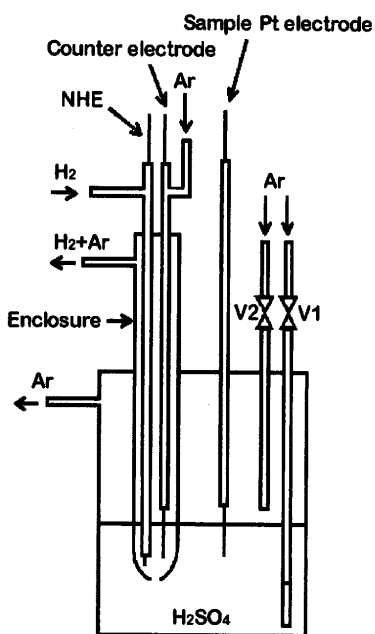


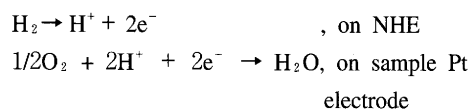
図 1. ガス制御型 H₂ | H⁺ electrolyte | Pt セル

サンプル Pt 電極への酸素吸着処理は電気分解法により行なった。具体的には、(-) Pt (Dummy) | H⁺ electrolyte | Pt (Sample) (+) セルで供給電圧 3.1V4.5 秒である。この方法により、余計な酸素が電解質に溶け込むことなくサンプル電極だけに酸素を再現性良く発生させることができる。酸素吸着処

理後、EMF 測定は直ちに始められ、H₂ | H⁺ electrolyte | サンプル Pt 電極セルの EMF 値が時間の関数として測定された。

〈実験結果〉

電解質中の溶存空気の影響を調べるために継続的な Ar バブリングが行った結果、バブリング前に大気中で 0.8V あった EMF 値は、Ar バブリング開始後、経過時間とともに 0.05V まで減少した。この値をセルに空気が入らないように保った。我々は 0.05V をベース値と呼ぶことにする。ベース値が維持された状態で空気のどの成分が影響するかを調べるために O₂, CO₂, N₂ ガスを別々に電解質に供給した。O₂ ガスだけが劇的にセルの EMF を上昇させた。ゆえにこのセルの反応は以下に考えられる。



このことは EMF の初期値 (0.8V) は大気下での電解質中の酸素が関与しており、EMF のベース値は Ar バブリングに溶存酸素が取り除かれて実現したことを裏付けている。

サンプル Pt 電極の酸素の動的脱離過程を研究するために、Ar バブリング後の H₂ | H⁺ electrolyte | Pt (+ 酸素吸着処理) セルを用いて EMF 値を測定した。図 2 は EMF 値の経過時間変化を示したものである。

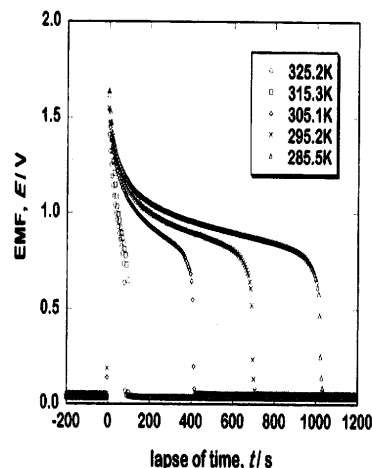


図 2. 酸素吸着後のセルの EMF 値の振舞い

この図の 285.5K の典型的な結果を用いて説明すると、 $t < 0$ s, $0 < t < 741$, $741 \leq t < 1026$ の 3 つステージに分類される。 $t < 0$ の範囲は継続的な Ar パージングによりセルの空間が Ar 雰囲気維持されており、ベース値 0.05V を保っている。この状態で、酸素吸着処理はなされ、 $t = 0$ のときにその処理は止められた。次の $0 < t < 741$ のステージでは、EMF 値は瞬間的に 1.64V となった。そして、経過時間とともに急激に ($0 < t < 100$) その後、徐々に ($100 \leq t < 741$) 減少した。最後のステージ $741 \leq t < 1026$ の EMF は急激に落ち込み、そして、 $t \leq 1026$ でベース値に戻った。ここで $t = 741$ は変曲点を意味する。EMF の温度依存性も図 2 に示す。経過時間の関数としてのそれぞれのふるまいは 285.5k の結果と類似していた。

〈解析結果のまとめ〉

実験結果の通り、3つのステージに分類された。ベースステージは Ar パージングにより安定である。1st ステージは酸素吸着処理後から変曲点である。そして 2nd ステージは変曲点からステージの終わりまでである。ベースステージにおいて、EMF 値は、サンプル Pt 電極上での O_2 濃度によって電気化学的理論により議論した。酸素吸着処理後の 1st ステージでは、セルの EMF 値の振舞いをサンプル Pt 電極上で再結合し電極近傍に存在する O_2 の拡散モデルをベースとした電気化学的理論を用いて説明した。

これは、再結合した分子状 O_2 がサンプル Pt 電極近傍で飽和状態となり、電極界面から O が再結合し分子状 O_2 となって電解液に溶解することを律速していると考えたからである。この過程の詳細な解析により、 $D_{O_2} = D_0 \exp(-\varepsilon_{DO_2} / k_B T)$ の活性化エネルギー ε_{DO_2} がアレニウスプロットから 0.4eV と見積もられた。なお、 $D_0 = 1.4 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$ であり、高温になった場合の拡散係数を示している。変曲点以降の 2nd ステージでは、このセルの EMF の経過時間依存性をサンプル Pt 電極上に吸着した原子状 O のランダム脱離モデルによって説明した。これは、1st ステージの拡散により電極界面近傍の O_2 濃度は十分低くなり、電極界面上の原子状 O が熱励起により分子状 O_2 となり、この O_2 分子が電解質に溶け込みやすい状況であると考えたからである。このステージの解析 $\tau = \tau_0 \exp(-\Delta \varepsilon_{ad} / k_B T)$ から $\Delta \varepsilon_{ad} = -0.53 \text{ eV}$, $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$ となった。この $\Delta \varepsilon_{ad}$ は Pt 電極界面上で化学吸着している原子状 O が熱励起により吸着サイトから脱離し分子状 O_2 になるエネルギーに相当すると考えた。

また、EMF の振舞いにおける変曲点の意味として、平均滞在時間 $\tau = t_f - t_0$, $\Delta \varepsilon_{released} \sim E_{t_f} - E_{t_0}$, 吸着エネルギー $\varepsilon \sim -E_{t_0}$ であることが提案できた。このように、ガス制御型 $H_2 | H^+ \text{ electrolyte} | Pt$ セルを用いて、Pt 電極上の酸素分子の吸着エネルギーが求められた。この方法は、燃料電池の電極の研究やガスセンサの研究に役立つであろう。