

氏 名	た なべ ひろ よし 田 邊 博 義
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	炭素電極上の酸素還元反応
指 導 教 官	東北大学教授 外島 忍
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 外島 忍 東北大学教授 油井 敬夫 東北大学教授 玉井 康勝

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

酸素還元反応は、燃料電池や生化学反応を応用した電池系への適用に極めて重要なカソード反応で、これまで様々な電極物質について検討がなされてきた。

なかでも炭素材料は、その持つ物理的及び化学的性質に加え、その経済性からも興味ある物質であるにもかかわらず、これまではその化学的安定性と経済性の面のみから電極物質の単なる担体あるいは集電体として扱われることがほとんどであった。しかし、炭素材料は種々の処理を施すことにより、その酸素極としての特性は大きく変化し、その表面状態が酸素カソード反応に大きな役割りを演じていることが示唆されている。したがって、電気化学的活性な表面状態を把握し、その作用を知ることは、従来「表面の触媒作用」という言葉で整理されている炭素表面の効果を積極的に反応機構の検討に役立たせることができると同時に、より効果的な電極設計の示唆となるものと思われる。

以上の観点から、本研究では、処理方法の異なる炭素電極の表面状態を解析し、電気化学的活性サイトの挙動を把握すると同時に、その上での酸素カソード反応を研究して、この両者の関係を考察することを目的とし、第 2 章では種々の条件下で処理された電極系の酸素カソード特性について、第 3 章では電極表面状態の同定とその挙動について、第 4 章ではカソード反応機構について、第 5 章では電気化学的活性サイトと反応機構の関係について論ずるものである。

第2章 各種処理による酸素還元特性の変化

酸素カソード特性に大きな影響を与える電極の表面状態の形成に関し、電気化学系を電極側及び溶液側に分離し、それぞれの側から変化を試みた。なお、電解液は6N KOH溶液を主体にした。

電極側の処理効果については、炭素材料の持つ物理的及び化学的性質を考慮し、以下の二つの方法に大別し、その中で考えられる方法について検討を行なった。

(i) 炭素表面だけを各種処理によって変化させる方法

- 高温ガス (H_2 , CO_2 , NH_3 , O_2) による処理
- リン酸中での電解及び化学酸化処理
- 各種金属粒子の炭素表面への担持
- 炭素表面基と有機金属錯体の共有結合による表面の活性化

(ii) 炭素バルクの持つ規則的な構造を考慮に入れ、その構造を変化させることによってその表面の電子状態を変化させる方法。

- 金属塩化物 (金属: Fe, Mo) との反応及びそれに続く還元処理による炭素層間への金属の挿入
- 混酸 (濃硝酸 15 vol% + 濃硫酸 85 vol%, $70^\circ C$) 処理による膨張黒鉛の作成

酸素カソード特性は、白金担持電極 > 金属塩化物処理 > アンモニアガス処理の順である。炭素電極上の基本となる活性サイトは、第3章を含めた検討からより明確になるが、 $C=O$ 基で、これをとりまく不均質体的特性がその挙動を支配していることが理解される。又、特に(ii)の方法については、鉄という安価な物質を使い、白金担持電極にせまる活性を有しており興味深い。鉄粒子を担持したり、鉄イオンを添加したりしてもこのような活性は得られず、鉄の炭素層間への挿入により、その表面状態が変化したことに帰因するものである。一方、膨張黒鉛では活性が低下しているが、これは結晶子が寸断され、黒鉛本来が持つ π 電子系が満たされなくなるため酸素還元過電圧が増大するものと推定される。

次に、溶液側については、(ii)を考慮して、微量の各種金属イオンの添加を試みた。添加金属イオンのうち、銅(II)イオンのみが還元特性を大きく変化させることを確認した。

第3章 炭素表面種とその電気化学的挙動

「表面の触媒的な作用」という言葉で整理されることが多い炭素表面特性について、その内容を明らかにすべく、電気化学的活性種の同定とその挙動を検討し、さらにXPS測定を併用して電気化学的活性種の状態分析を試みた。

電気化学的測定において、実験に供した試料電極は、表面種に基づき酸化還元電位及びその電流値の大きさは異なるが、その分極パターンは類似である。0.1N硫酸水溶液中ではキノン種が、Britton-Robinson buffer (pH 7.1, $24^\circ C$) 中ではキノン種及び酸素分子が、そして6N KOH溶液中では酸素分子のみが見い出された。これらの反応種は、処理時間の効果をも考慮すると、その近傍の不均質体的特性の影響を大きく受けていることが推定される。

XPS測定は、炭素1s、酸素1s及び価電子帯近傍のスペクトル測定を中心に行ない、各処理

炭素に共通の表面種として、キノン種及び炭素表面と三種の相互作用形態を持つ酸素分子の存在を確認した。この酸素分子は処理方法により異なった化学シフトを示し、炭素表面との相互作用の程度が変化することが理解される。又、白金担持試料については、その $4f_{5/2, 7/2}$ スペクトルの挙動から、白金粒子と炭素表面は相互作用を持ち、このとき白金から炭素上への電子の流入が確認された。さらに、高温アンモニアガス処理試料上には、窒素 $1s$ スペクトルから、 $-NH_2$ 基が $>C=O$ 基の数と同程度表面に導入されており、この基の持つ電子的作用を考慮すると、この基は $>C=O$ サイトに対し白金粒子と同様な効果を持っていることが考えられる。

金属塩化物処理の試料については、メスバウワースペクトルの結果を参考にすると、炭素層間の鉄と炭素層が表面に形成する電子状態は、前記二者と同様、活性サイトである $>C=O$ 基の電子密度を増加させる状態にあると考えられる。

以上、両測定法の検討から、各種処理は、キノン種の個数も増加させるが、むしろ、キノンサイトの電子密度を高め、このサイトから酸素分子への電子の供与をより容易にし、過電圧を減少させていることがわかる。

第4章 回転リングーディスク電極法による酸素カソード反応機構の検討及び中間生成物の挙動

電極表面状態の効果を酸素カソード特性に反映するため、反応機構について検討を行なった。実験に際しては、反応物質の拡散過程をまったく分離且つ独立に取り扱え、さらに反応中間体を検知し、その挙動について定量的議論が可能である回転リングーディスク電極 (RRDE) 法を用いた。

試験極であるディスク電極には、鏡面仕上げが可能な glassy-carbon を用いた。試験極の前処理は、電極表面状態の反応機構への寄与の程度を再現性よく認識するためにも極めて重要である。図4-1に示すように、過去の表面履歴を一定にするかあるいはアルゴン雰囲気下でスパッ

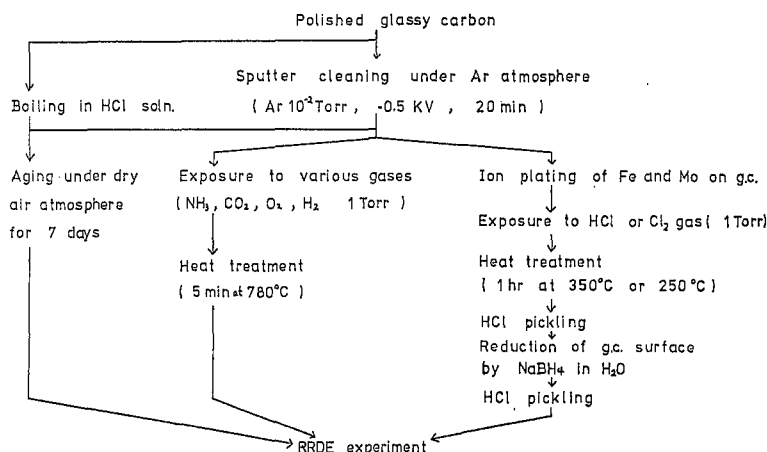
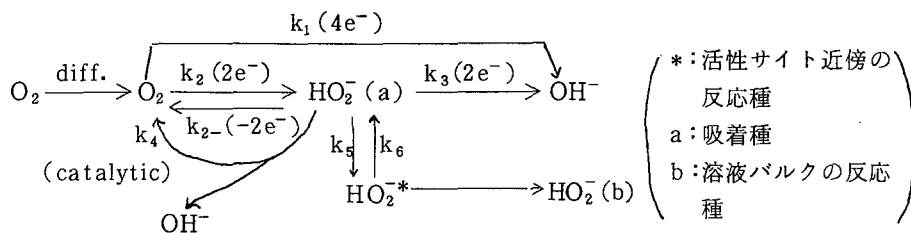


Fig. 4-1 Procedure of surface treatments of glassy carbon.

タクリーニングを行ない、処理前の表面状態を同一にし、各処理を各経路で行なった。

このようにして作製された電極の処理効果の解析を行なうにあたり、次のような反応スキーム



に対する I_d/I_r vs. $w^{-1/2}$ の関係を求め、酸素極の特性を低下させる過酸化水素に着目して検討を加えた。ここで、 I_d はディスク電流、 I_r はリング電流及び w は回転数 (rad. S^{-1}) である。結果の解析から、 HO_2^- は活性サイト上に特異吸着しておらず、溶液バルクと吸着平衡にあることが判明した。この結果に基づき、条件を定め、各過程の速度定数を求めると、どの処理も、酸素から HO_2^- への還元速度と HO_2^- の OH^- への全文解速度と同程度寄与しており、その速度定数の大きさは、酸素カソード特性の順序と対応するものである。

HO_2^- の全分解速度に $\text{O}_2 \xrightarrow{2e^-} \text{HO}_2^-$ の反応速度が対応している点に着目すると、 $\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-$ の支配過程を知ることは電極の活性化という観点からも重要である。

各種ガス処理及び白金担持電極は、律速段階には電荷移動過程は関与していないのに対し、金属塩化物による処理電極では、電荷移動過程が支配的であることが判明したため、これに基づき、各電極を二つの群に分けた。

ガス処理及び白金担持電極の場合(A) … I_d^{-1} vs. $w^{-1/2}$ の直線関係が示す切片及び傾きのもつ物理的意味を考慮して、二つの異なる温度における I_d^{-1} vs. $w^{-1/2}$ の関係を比較検討した結果、化学反応ではなく、表面反応過程が支配過程であることがわかった。なお、反応次数については他方求めた。次に、多段継続反応の電流-電位関係を用い、化学量論数 $\nu = 1$ を求め、さらにその関係を変形して得られる関係式及び各反応経路の速度式の検討から、実験結果と矛盾のない以下のような機構を提出した。

- (1) 電極活性サイト近傍の酸素分子への電荷移動 ($\text{O}_2 \xrightleftharpoons{e^-} \text{O}_2^-$) によるスーパーオキシドイオン O_2^- の生成過程
- (2) このスーパーオキシドイオンの migration 過程
- (3) 他の活性サイト近傍に存在する O_2^- との不均化反応 ($2\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$) 過程

このような過程で反応は進行し、(2) が律速段階であることが判明した。

これに対し、金属塩化物処理の場合(B) … 電荷移動が支配過程であることを考慮し、ガス処理電極等の場合と同様な解析を行ない、次の反応機構を提出した。

- (1) 電極活性サイト近傍の酸素分子への電荷移動による O_2^- の生成過程 ($\text{O}_2 \xrightleftharpoons{e^-} \text{O}_2^-$)
- (2) O_2^- と電極表面との相互作用は(A)の場合よりも強く、 O_2^- の migration は起こり難く、 $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ なる電荷移動過程が進行する。

この場合の律速過程は(2)の過程である。

以上のように、(A)、(B)どちらの電極系の場合も、 O_2 と電極表面との相互作用の程度が反応機構を決定する上で重要な因子となっていることがわかる。

そこで O_2 を安定化させ、 O_2 の電極表面からの脱離速度つまり活性サイトとの相互作用の強さをRRDE法により検討した。 O_2 は、(A)のガス処理電極等の場合に比べ、金属塩化物電極の場合には、より強く相互作用しており、そのほとんどが同一サイトで HO_2 まで還元される挙動を示しており、先述の反応機構の妥当性がこの結果からもうかがわれる。

次に第2章で見い出された銅(II)イオンの効果をより定量的に検討した。

I_d/I_r vs. $w^{-1/2}$ の関係は、どの電極系とも異なり、 $1/N$ (N : 捕捉率)を通過する直線が得られ、 HO_2 の全分解速度のみがその電極特性を決定している。しかし、その傾きは電場とともに大きく変化していることから、電極表面が関与した電気化学的な分解が反応速度を支配していることがわかった。

第5章 炭素表面種と酸素還元挙動の関係

炭素表面活性種としてのキノン種の酸素カソード反応に対する有効性を、キノンを構造単位に持ち共役系で構成された有機高分子であるポリナフトキノンを用いて確認し、さらにキノンサイトと酸素分子の相互作用形態について理論的考察を加えた。

次にポリナフトキノン上での酸素カソード特性の結果及び第2章～第4章の結果に基づき、各種活性サイトの状態と反応機構の関連性を求めた。各活性サイトの持つ共通点は、キノン種の電子密度は各処理により、その程度は異なるが、増加させられており、その結果、このサイトに印加されている外部電場の電圧降下が少なくなり、そのサイトの不均質体的特性が減少していることである。

さらにこの状態は、migration過程あるいは電荷移動過程を促進し、その後の過酸化水素の分解反応にも寄与することが前章までの検討からうかがわれる。

各処理により形成された活性サイトの活性化度なるものを考えた場合、水素ガス処理を基準とすると、第4章の I_d^{-1} vs. $w^{-1/2}$ から得られる $I_d^{-1}(w \rightarrow \infty)$ の値により、各電極の活性化度について定量化を行なえた。

第6章 総括

第1章から第5章までの内容を総括して述べた。

審査結果の要旨

表面に各種の処理を施した炭素電極上での酸素還元反応は、燃料電池あるいは空気電池のカソードに利用され極めて重要な要素であるにもかかわらず、炭素表面が複雑であり、しかも反応が単純に進行しないために未だ十分な説明がなされていない。本論文は処理方法の異なる炭素電極の表面状態を解析し、その上での酸素のカソード反応機構を明らかにして炭素の役割を解明したもので、全文6章より成る。

第1章は序論である。

第2章はカーボンブラックにりん酸酸化、真空加熱、金属担持、天然黒鉛にほう張黒鉛化、塩化鉄(Ⅲ)などの各処理を行ったものについて各種水溶液中で電位電流曲線を求めて反応活性を比較したもので、各種処理のちがいで活性が大きく変化することを認めた。

第3章は表面活性種の研究結果である。炭素電極の活性には表面のキノン種が大きな影響を及ぼしていると推論し電位走査法により表面のモデルを提案した。ついでESCAを用い炭素1s、酸素1sおよび吸着酸素の存在を考慮して価電子帯近傍の各スペクトルを測定しキノン種のモデルを実証するとともに、各処理方法による電子の局在化の程度のちがいが活性に関与するものとして酸素のカソード反応活性サイトを推論した。

本反応は O_2 の物質移動過程と活性サイトにおける電荷移動過程、それに HO_2^- が関与する後続反応とから構成される。第4章は物質移動過程が分離されしかも中間体の捕そくが可能な回転リングディスク電極法を用いて反応機構を解明したものである。ディスク電流およびそれとリング電流との比の回転数との関係から酸素分子についての反応次数、各素過程の速度定数の値を求め、 HO_2^- は電極表面には特異吸着しないこと、Pt担持および各種ガス処理炭素電極上の律速段階は O_2 の泳動過程にあるが金属塩化物処理電極上では炭素骨格と O_2 の相互作用が強いため HO_2^- 生成が律速段階であることなどを見出した。なお O_2^- の挙動、 H_2O_2 の蓄積された系および溶液内不純物イオンの効果についても論及している。これらは新知見である。

第5章では炭素表面種と酸素還元反応機構とを関連づけ3種類の反応モデルを提案している。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は酸素還元反応における炭素電極の表面状態と反応機構との関係を解明したもので電池および電気化学工業に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。