

© 1992 ISIJ

## 解説

## ガス拡散電極

古屋 長一\*

## Gas Diffusion Electrode

Nagakazu FURUYA

## 1. はじめに

湿式精錬、電気めっきなどの湿式電解技術では目的反応の電析は陰極でおこる。しかし、電解を進行させるためには陽極反応を伴う。この場合、陽極では酸化反応が起こり、一般には酸素発生反応が進行する。しかし、この酸素発生反応は過電圧が高く、貴な電位で起こるため耐える電極材料は少なく、多くの材料が溶解してしまう。また、過電圧が高いことはエネルギー効率の点からも望ましいものではない。

そこで陽極上で酸素発生に代わり適当な酸化反応を起こさせることができれば、その反応を用いた陽極に置き換えることが可能である。その一つに電極をガス拡散電極に代え、酸素を発生させる代わりに水素を酸化させる方法がある。このガス拡散電極を用いた水素アノードは

- 1) 不溶性 (寸法安定性) である。
- 2) エネルギー効率が高い (水素酸化の過電圧は 0.1 V 以下)。
- 3) 塩化物浴 (塩素発生が無い) が利用できる等の利点がある。
- 4) 電解液中に気泡が発生しない。

このガス拡散電極<sup>1)</sup>をもちいた水素アノードでは気体水素の酸化反応を  $1 \text{ A/cm}^2$  以上の高電流密度で進行させることができる。このような高電流密度での水素酸化反応は従来の板状電極では不可能であった。

この水素酸化能力の差は電極の構造の違いからきている。従来の電極では水素供給は電解液に溶解した水素の拡散でなされている。水素の電解液への溶解度は小さく、かつ液中拡散は遅いので数  $\text{mA/cm}^2$  程度の水素しか電極に供給されない。ところが、ガス拡散電極は電極全体が細孔構造を持ち、裏面から供給した水素を電解液に接した反応層に直接供給できるので  $1 \text{ A/cm}^2$  以上の高電流密度で反応できる。

ここでは鉄鋼技術に関係すると思われるガス拡散電極

の用途について解説する。

## 2. ガス拡散電極の構造

ガス拡散電極は図1に示すように反応層とガス拡散層及び集電体から構成される。反応層とガス拡散層の厚さはそれぞれ 0.1 mm, 0.5 mm 程度で集電体は 0.2 mm の金属網である。

ここで述べるガス拡散電極の材料はカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) それに電極触媒 (白金) である。反応層の親水部は触媒を担持した親水性カーボンブラックと PTFE、疎水部は疎水性カーボンブラックと PTFE から構成される。ここで PTFE はカーボンブラックどうしを結着するためと疎水性の強化に用いられる。

反応層は電極反応が起こるところで電解液ネットワークを形成する親水部 (白金触媒が担持された親水性カーボンブラックと PTFE の集合体でカーボンブラックの構造からくる空隙に電解液が進入する) とガス供給ネットワークを形成する疎水部 (疎水性カーボンブラックと PTFE の混合物で空隙は疎水性のため電解液は進入できない) が微細に混在する。推測した微細構造を図2に示す。反応気体は疎水性細孔を通り、容易に電極触媒に供給される。更に電極反応が起こりうる電極表面積は見かけの表面積にくらべ数百倍となる。そのため反応気体の酸化または還元反応は極めて容易に進行できる。

ガス拡散層は反応層への反応ガスの供給と電解液の気

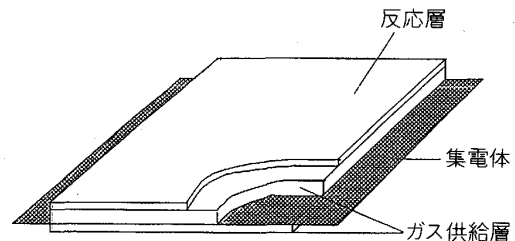


図1 ガス拡散電極の構造

平成3年8月6日受付 (Received Aug. 6, 1991) (依頼解説)

\* 山梨大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11 Takeda Kofu 400)

Key words : plating ; anode ; gas-diffusion electrode ; hydrogen ; carbon ; PTFE.

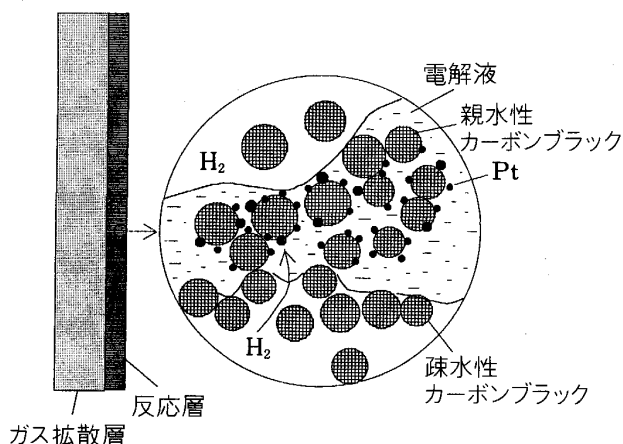
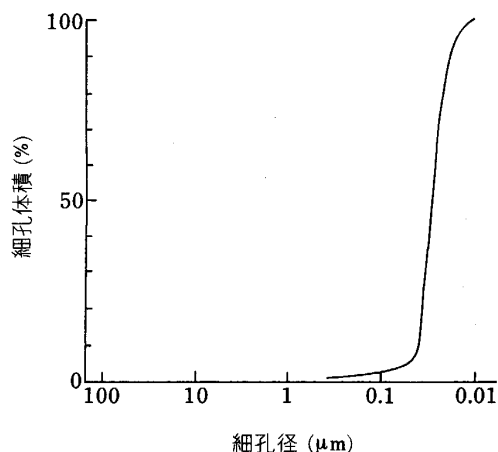


図2 ガス拡散電極の反応層の微細構造



アセチレンブラック : PTFE=7 : 3  
 ホットプレス : 380°C 600 kg/cm<sup>2</sup>  
 図4 ガス拡散層の細孔分布

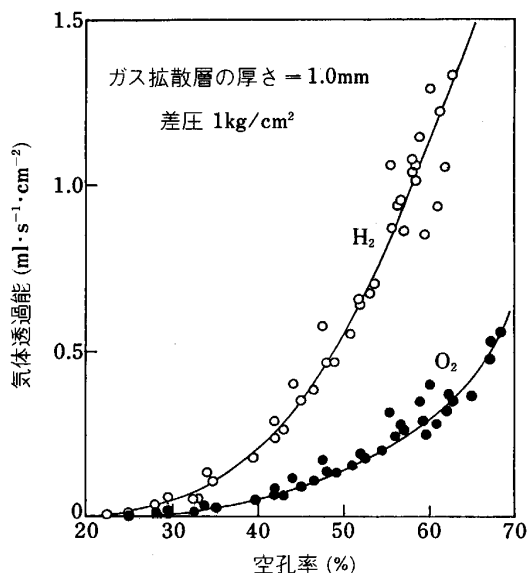
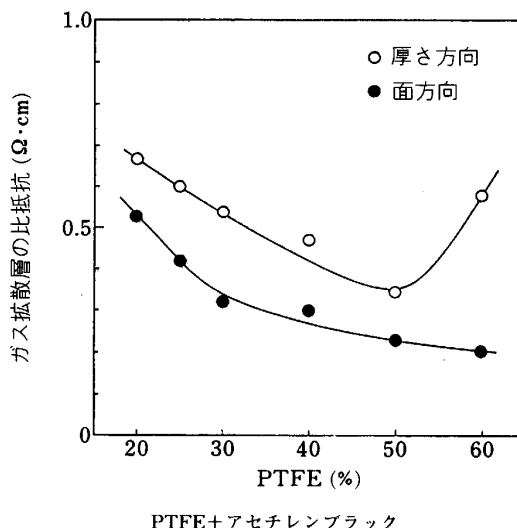


図3 ガス拡散層の空孔率と気体透過能



PTFE+アセチレンブラック  
 図5 ガス拡散層の組成と比抵抗の関係

体供給側への漏出防止及び電子移動の役割を持つ。図3にアセチレンブラック（デンカブラック）と PTFE との混合比率を変えてガス拡散層を作り、その気孔率とガス透過能との関係を求めたものである。気孔率が50%以上あれば水素透過能は電流密度換算で 5 A/cm<sup>2</sup> 以上となる。

アセチレンブラックと PTFE=7:3 の組成で作成したガス拡散層の細孔分布を水圧入法で測定した結果を図4に示す。非常にシャープな細孔分布を示し構成材料のアセチレンブラックの一次粒径とはほぼ同じ 0.05 μm に集中している。プレス圧に多少依存するが他のカーボンブラックと PTFE でガス拡散層を作成してもこのカーボンブラックの一次粒径と細孔径の関係は成り立つことが確認されている。

ガス拡散層の抵抗が組成と共にどう変わるかを図5に示す。ホットプレスで作成するために膜の厚さ方向と面方向では抵抗が異なる。通常の PTFE 30% の組成では

比抵抗が約 0.4 Ω cm とカーボンブラック単体に比べ著しく大きい。このように抵抗が大きいので電極とするためにはできるだけ反応層の近くに集電体を存在させる。ガス拡散電極の反応部から電極端子まで電子を集電体なしで移動させると抵抗損で発熱する。その分、槽電圧が大きくなってしまふ。

カーボンブラック以外にガス拡散電極に使用できる材料としては、反応層の親水部として触媒も兼ねて銀、ラネーニッケル等の金属微粒子、酸化ルテニウム等の金属酸化物微粒子が使用できる。しかし、ガス拡散層材料は疎水性で耐食性の高いカーボンブラックに代わるものは無いようである。

### 3. ガス拡散電極の機能

気体はガス拡散電極の疎水性細孔内を自由に移動できるが液体の水は進入できない。この性質は表面張力と接触角の関係から細孔径と進入圧力の関係が求められ

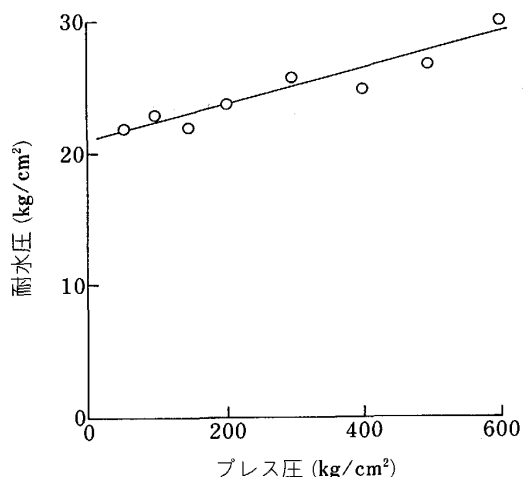


図6 ガス拡散層のプレス圧と耐水圧の関係

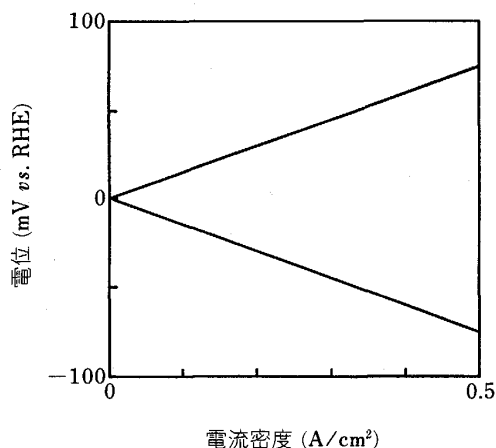
る<sup>8)</sup>。水の表面張力を  $72.75 \text{ dyne cm}^{-1}$ 、PTFE と水の接触角を  $111^\circ$  とすると細孔径  $D$  ( $\mu\text{m}$ ) と  $P$  (atm) の間には次式が成り立つ。

$$D (\mu\text{m}) = 1.063/P$$

口径  $0.05 \mu\text{m}$  の PTFE で構成される膜の表側の水に  $20 \text{ atm}$  以上の圧力を加えないと細孔内に水が入らず、したがって膜の裏側に水が透過しないことがわかる。実際にガス拡散電極に水を圧入して裏面から水が滲みってくるまでの圧力を測ったがほぼ理論値と一致した。図4に示したガス拡散層の細孔分布の測定結果からガス拡散層は  $0.03$  から  $0.06 \mu\text{m}$  程度の細孔からできていることがわかる。図6にガス拡散層の耐水圧とホットプレス時のプレス圧の関係を測定した結果を示す。プレス圧が大きいほど耐水圧はおおきくなることからカーボンブラックと PTFE の混合物であるガス拡散層はプレス圧を高くするとカーボンブラックの粒間にできる細孔が小さくなることを示している。

硫酸、カ性ソーダ等の水溶液からなる電解液の表面張力と接触角は水のそれとあまり違わない。すなわち、 $0.05 \mu\text{m}$  と径の小さな疎水性細孔を有するガス拡散電極の表裏で気体と電解液が分離される。ガス拡散層の貫通して移動できる気体量は細孔径の減少とともに低下するが気孔率は  $60\sim 70\%$  と大きいので、反応気体の反応層への供給、反応層で発生した気体の排出は容易である。

反応層中の反応場は一般に三相帯概念で理解されている。実際は固相の電極支持体に担持された触媒が電解液で覆われ(親水部)、近傍に存在する疎水部により反応ガスが供給される構造となっている。この構造が反応層の面方向のみならず厚さ方向にも形成されている。それゆえ見かけ表面積当たりの活性表面積が著しく大きく、かつ反応ガスの供給がその活性点に速やかにおこなわれる。そのため、電流密度を著しく大きくすることが可能である。また、反応層の構成材料であるカーボンブラックに粒径の小さな触媒を担持すれば少量の触媒で大きな



白金担持量  $0.56 \text{ mg/cm}^2$  水素圧  $1 \text{ atm}$

図7 4モル塩酸中でのガス拡散電極の水素酸化及び水素発生に分極特性

表面積にすることができ、触媒を有効に使用できる。

ガス拡散電極は気体の消費を伴う電極反応に有効であるが、ガス拡散電極の構造によっては逆反応の気体発生反応を行わせることができる。

図7に4モル塩酸中での水素の消費(酸化)反応と水素発生(水素イオンの還元)反応の電流-電位曲線を示す。水素酸化は  $0.5 \text{ A/cm}^2$  で分極値  $70 \text{ mV}$  である。水素発生は  $0.5 \text{ A/cm}^2$  で分極値  $-70 \text{ mV}$  で、発生水素は電解液側に気泡として生成しない。すなわち、ガス拡散電極は気体の消費及び発生を伴う電極反応を高電流密度で行わせることが可能である。

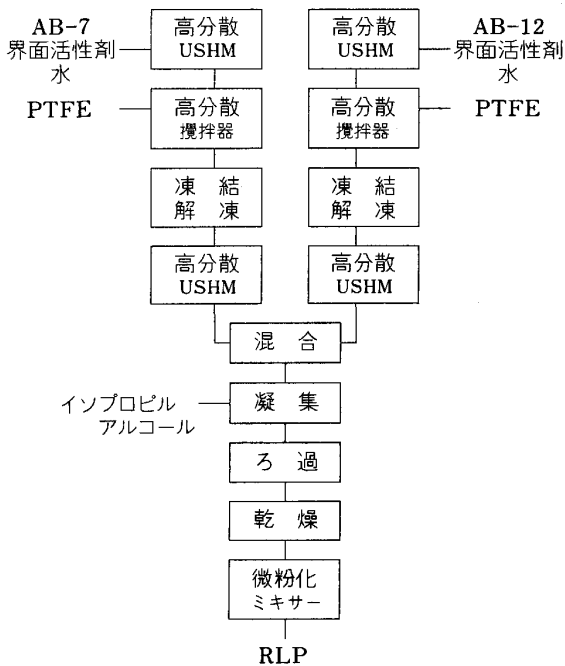
しかし、ガス拡散電極は疎水性を阻害する電解液中で使用できない。たとえば、界面活性剤を含む電解液、有機系の電解液等である。ガスの透過する疎水性細孔にこれらの電解液が進入すると細孔が塞がれ気体透過機能が奪われるので、板状電極と同様になってしまうためである。

#### 4. ガス拡散電極の製法

ガス拡散電極の製法で重要なことはカーボンブラックの分散方法と分散したカーボンブラックと PTFE をどのように混合するかである。筆者の経験ではカーボンブラックの分散は水溶液中に界面活性剤を加え超音波で分散する方法、カーボンブラックと PTFE の混合は液相で混合する方法が優れている。

図8に反応層原料粉末(RLP)の作成工程を示した。反応層の親水部と疎水部は別々に分散する。親水性カーボンブラックと PTFE ポリエチレングリコールモノ-P-イソオクチルフェニルエーテルを含む水で分散混合する。疎水性カーボンブラックも同様に分散する。これらを凍結して、分散しているカーボンブラックと PTFE を凝集させ粗大化する。二つの凝集液を混合して反応層の親水部と疎水部を形成する。混合液をろ過し、

RLP 調整行程



USHM: 超音波分散機 AB-7: 疎水性カーボンブラック  
AB-12: 親水性カーボンブラック

図 8 反応層原料粉末 (RLP) の製造フローチャート

ロール法による電極の作成

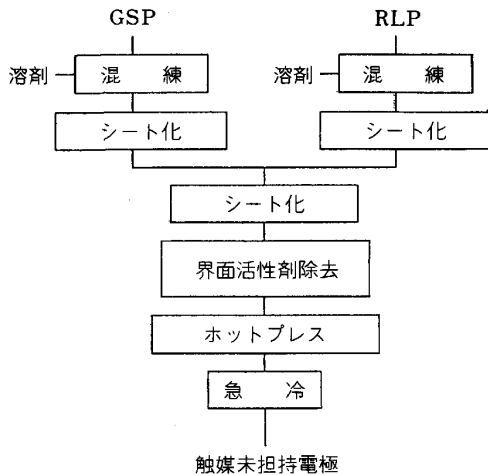


図 9 ロール法によるガス拡散電極の製造フローチャート

乾燥させるとケーキ状の反応層素材が得られる。この時点で反応層の親水部と疎水部の構造がほぼ決定されるので作成されるガス拡散電極の性能は直接左右される。

ガス拡散層原料粉末 (GSP) はポリエチレングリコールモノ-P-イソオクチルフェニルエーテル含有水に疎水性カーボンブラックと PTFE を分散させ、ろ過、乾燥

すると得られる。

図 9 にロール法での薄膜化工程のフローチャートを示す。RLP と GSP にそれぞれ溶剤ナフサを加えて餅状にしてロール機で別々に薄板状にする。板状にロールした反応層とガス拡散層を合わせて再びロールして所定の膜厚にする。このシートから溶剤ナフサを除き、界面活性剤の除去のため 280°C で 3 h 熱処理する。

プレス治具にシートと集電体を入れて、温度 380°C、圧力 600 kg/cm<sup>2</sup> で 3 s ホットプレスする。ホットプレスした成形品の反応層に塩化白金酸水溶液を 0.56 mg/cm<sup>2</sup> 程度塗布して、200°C の水素炉で還元すると白金担持ガス拡散電極が完成する。

### 5. 水素アノード

#### 5.1 硫酸系電解液<sup>2)</sup>

水素の酸化反応は酸素発生に比べ過電圧が小さいので復極効果大きい。水素電位で析出しない金属イオンである亜鉛、鉄等のめっき及び金属薄膜の製造のアノードとして使用できる。

電解槽への取付けは図 10 に示すように電解液と反応層、気室側にガス拡散層が来るように取付け気体の供給、排出口を設ける。電極端子も必要である。

亜鉛の電析に利用した場合の利点を述べる。亜鉛イオンを含む電解液での水素極の過電圧を図 11 に示す。亜鉛イオンの含有の有無で性能は変わらず 1.0 A/cm<sup>2</sup> でも過電圧は 0.05 V 程度である。従来の鉛電極では酸素発生過電圧が大きいので、電流密度 0.05 A/cm<sup>2</sup> で槽電圧 3.6 V である。(平衡電位: 2.00 V, カソード過電圧: 0.15 V, アノード過電圧: 0.60 V, 液抵抗分: 0.50 V, その他の抵抗分: 0.25 V) ガス拡散電極を用いた水素アノードを用いた場合の電流密度と槽電圧の関係を図 12 に示す。鉛アノードを用いた場合より 10 倍の電流密度 0.5 A/cm<sup>2</sup> で運転しても槽電圧は 1/2 以下の 1.5 V

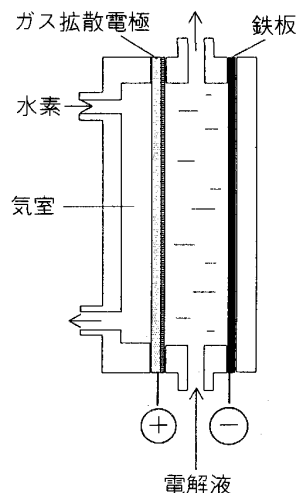


図 10 ガス拡散電極を用いる電解槽の構成例

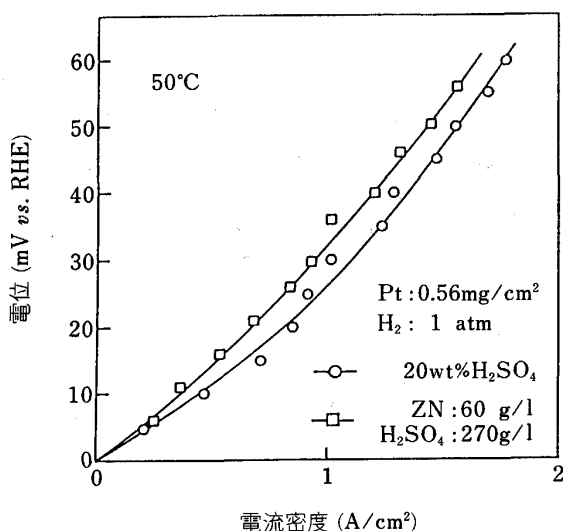


図 11 ガス拡散電極の亜鉛イオンを含む電解液中での水素酸化特性

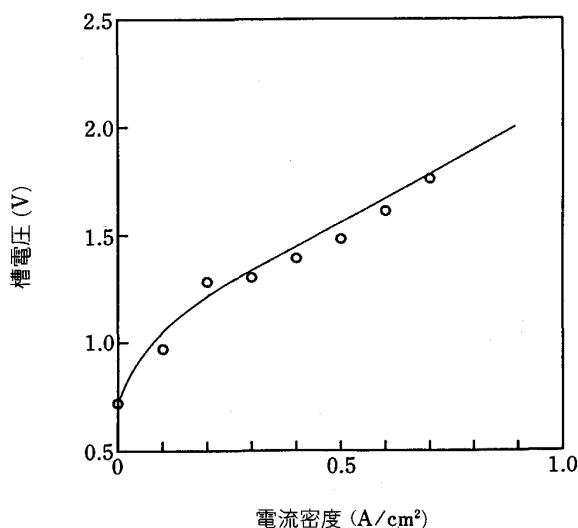


図 12 水素アノードを用いた亜鉛の電解採取における分極曲線

となる。(平衡電位:0.76 V, カソード過電圧:0.15 V, アノード過電圧:0.05 V, 液抵抗分:0.5 V, その他の抵抗分:0.04 V)

### 5.2 塩素系電解液<sup>3)</sup>

塩素系の電解液を使用したいが塩素は発生させたくない場合には水素アノードが最適である。図7に示したように塩酸系の電解液中での水素酸化過電圧は0.1 V以下であるから塩素発生電位まで上昇しないためである。ここでは Zn-Fe 合金電気めっきを水素アノードで行った結果を述べる。

めっきされるカソード素材は Fe 板 (JIS. G. 3141, 日本テストパネル工業) とし, 電極面積は 40 cm<sup>2</sup> で, 極間は 5 mm である。ガス拡散電極は, 親水性カーボン

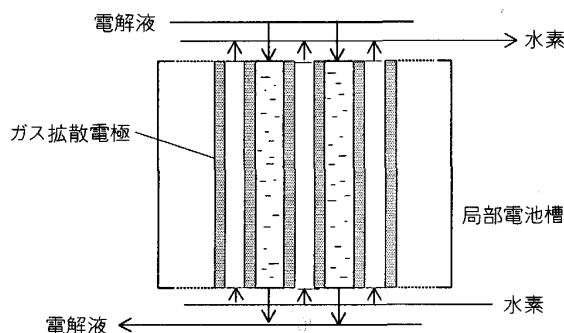


図 13 局部電池法を用いた電解液中の Fe<sup>3+</sup> を Fe<sup>2+</sup> に還元する装置

ラック (電気化学工業(株)製 AB-12), 疎水性カーボンブラック (電気化学工業(株)製 AB-7), およびポリテトラフルオロエチレンディスパージョン (ダイキン工業(株)製 D-1) からなる。

めっき浴の組成及び pH は 50 g/l FeCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, 245 g/l ZnCl<sub>2</sub>, 1.5 g/l NaPH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH=3.0 とした。電流密度 50 A·dm<sup>-2</sup> でめっきした場合で, 焼けの無い反光沢の表面状態が得られた。このときアノードでの塩素発生はなく, 浴電圧は 2.4 V と低く水素酸化が低過電圧で起こっていることを示した。電流密度 100 A·dm<sup>-2</sup> で浴電圧は 3.2 V であった。電流密度 150 A·dm<sup>-2</sup> でも塩素発生は観測されなかった。実際のめっき槽では被めっき材と電解液の相対速度は大きいので 200 A·dm<sup>-2</sup> 以上の高電流密度でも良好なめっきが得られると期待できる。

さらに水素ガス拡散電極を陽極に用いる電解法の大きな利点は Fe<sup>2+</sup> が陽極酸化され Fe<sup>3+</sup> にならないことである。たとえ Fe<sup>3+</sup> が混入してもアノードで Fe<sup>2+</sup> に還元される。これはアノード電位が 0.1 V (RHE) より貴な電位であるのでガス拡散電極上で水素と Fe<sup>3+</sup> が局部電池反応を起こして Fe<sup>2+</sup> に還元されるためである。

この局部電池反応を利用して電解液中の Fe<sup>3+</sup> を Fe<sup>2+</sup> に還元する装置が考えられる。

図 13 にその利用した装置の概略図を示す。ガス拡散電極の反応層側に Fe<sup>3+</sup> を含むめっき液を流し, ガス拡散層側に水素を供給する。すると局部電池反応でめっき液中の Fe<sup>3+</sup> は水素で還元されて Fe<sup>2+</sup> になる。

## 6. 水素アノード以外の利用方法

水素アノード以外にガス拡散電極をアノードとして利用する方法を考えてみよう。電極上で何らかの酸化反応が起こればよいので反応物を選べば良い。水素のほかに亜硫酸ガス<sup>4)</sup>, ヒドラジン, メタノール<sup>5)</sup>, ギ酸, CO 等を酸化させることができる。また, 従来の電極のようにガス拡散電極で塩素<sup>6)</sup>, 酸素<sup>7)</sup>を発生させることも可

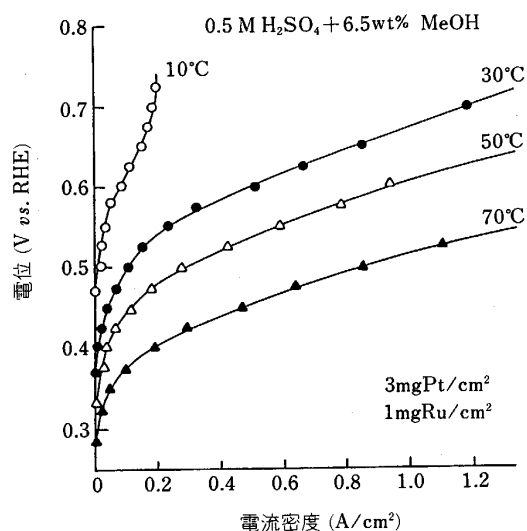


図 14 ガス拡散電極を用いたメタノール酸化特性

能である。

この中でメタノールアノードは有望と考えられる。メタノールはめっき液中にある程度含有しても悪影響は少ない。電解液に溶けたメタノールは酸化して反応気体のCO<sub>2</sub>を電極背面から放出するので電解液中に気体は発生しない。図 14 に硫酸中に溶解させたメタノールの電流-電位曲線を示す。温度依存性が大きいが 1.0 A/cm<sup>2</sup>まで電流密度を上げることができる。酸素発生に比べ 1 V 以上の槽電圧の低減が可能である。亜鉛イオンを含む硫酸電解液中でのメタノール酸化電位の経時変化を測

定したが一か月以上の期間にわたって電位は一定値を示し、寿命的にも有望である。

### 7. おわりに

ガス拡散電極は従来の電極と比べ構造が複雑で繊細で扱いにくい燃料電池以外にも多くの可能性を有した電極である。ガス拡散電極を電解用アノードとして用いる試みは始まったばかりで耐久性、コスト等の研究課題がある。今後、ガス拡散電極を用いたアノードの実用化に向けて使用目的に沿った電極の構造、作成方法及び運転方法を研究する必要がある。

### 文 献

- 1) S. MOTOO, M. WATANABE and N. FURUYA: *J. Electroanal. Chem.*, **160** (1984), p. 351
- 2) N. FURUYA and S. MOTOO: *J. Electroanal. Chem.*, **179** (1984), p. 297  
古屋長一, 峰尾徳一, 本尾 哲: *電気化学*, **55** (1987), p. 845
- 3) N. FURUYA and N. MINEO: *J. Applied Electrochem.*, **20** (1990), p. 475
- 4) 峰尾徳一, 古屋長一: *表面技術*, **40** (1989), p. 1037
- 5) 古屋長一, 峰尾徳一: *電気化学*, **56** (1988), p. 660
- 6) N. FURUYA and S. MOTOO: *J. Electroanal. Chem.*, **179** (1984), p. 303
- 7) 古屋長一, 鈴木祐治, 白井隆行: *電気化学*, **57** (1989), p. 332
- 8) 古屋長一, 金沢旬宣, 本尾 哲: *電気化学*, **55** (1987), p. 944
- 9) ムーア新物理化学 (下) (1970), p. 771 [東京化学同人]