

# 用語解説(35)

## 『電 極 触 媒』

### 電極触媒 (Electrocatalyst)

水溶液などの電解質溶液中に2つの金属(又は半導体)が入れると、その2つの金属は電極と呼ばれるようになる。この電極間に電圧が掛けられると電気化学反応、すなわち電極反応が起こる。広い意味では電極反応を起こす電極を総て電極触媒と呼ぶ事が出来る。しかし、電極の種類を変えると反応の速度が大幅に変わったり、反応の選択性が向上したりすることが知られていて、このように電極の種類によって反応が変えられるとき、その電極を電極触媒と呼び、その反応を電極触媒反応 (electrocatalysis) と称したりする。したがって、電極の種類を変えても反応の速度に変化が見られないときにはその電極を電極触媒とは呼ばない傾向にある。代表的な電極触媒反応として水素電極反応のカソードで起こる水素発生反応を取り上げると、Pt や Pd では Nernst の式 (“電極電位” の項を参照) で与えられる平衡電位近傍から反応電流が観測されるが、Hg や Pb では 1V くらいも電位を掛けないと反応電流は観測されない。この Pt と Hg 電極による反応速度の違いは速度の比にして  $10^{11}$  倍にもなる。水電解で水素ガスを得ようとするときには Pt や Pd を使い、 $H_2$  発生を抑えたいときには Hg を用いることになる。現在乾電池に Hg が入れられているのはアノードで Zn が  $Zn^{2+}$  になるときに好ましくない  $H_2$  発生が起こるのを防止するためである。  
(北大触媒セ・荒又明子)

### 電気二重層 (Electrical Double Layer)

電極 (導体) と電解質溶液の界面に現れる静電電位の勾配のあるところを電気二重層と呼ぶ。1947年に Grahame が電気二重層に関する総報を表してその現象は整

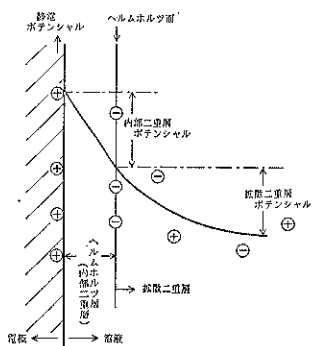


図 1 電気二重層モデルの概念図。

理された<sup>1)</sup>。この静電的電位、すなわち、電気二重層の電位は電極反応により決められる電極電位とは別のものである。したがって、電極反応が起こっているときにはこの電位の様子は観測することが出来ないで、電極反応の起こっていない理想分極状態を広い電位領域で実現しうる Hg 電極-水溶液系で電気二重層の構造が詳しく観測され議論された。更に、Hg が液体であるのでその上での表面張力が容易に観測され、電気二重層の電位も求められたので、その構造が明らかにされてきた。図に示されるように電気二重層の構造は Helmholtz 層と拡散二重層の2つに分けて考えられている。この2つの層の間の面を Helmholtz 面と言う。Helmholtz 層の厚さは溶媒和したイオンのサイズで、特異吸着をしない限りイオンはこれ以上電極に近づけない。この外側に拡散二重層があり、この領域に静電気に関する Poisson の式を適用し、イオン分布に対して Boltzmann 分布を仮定し、溶液側の電荷密度を導出する。この関係によって拡散二重層の構造が定量的に議論される。電子移動の反応が起こるところは Helmholtz 面であるので、反応に寄与する電位は拡散層の電位降下分だけ観測電位から差し引いた値になる。また、溶液濃度が低いと電気二重層電位効果が大きくなることも実験結果を考察するときには考慮しなければならない<sup>2)</sup>。

(北大触媒セ・荒又明子)

- 1) D. C. Grahame: Chem. Rev. 41, 441 (1947).
- 2) P. Delahay: "Double Layer and Electrode Kinetics" (John Wiley, New York, 1965).

### 電極電位 (Electrode Potential)

電気が流れるとき2つの端子の一方から他方に電子が流れるように、電極電位を測るときにも2つの電極間の電子の流れでもって測る。ここで一方の電極で酸化反応が起こると、他方で還元反応が起こっているのである。熱力学的には一方の電極で起こっている電極反応  $M = M^{n+} + ne^-$  の平衡電位  $E$  は Nernst の式  $E = E_0 + (RT/nF) \ln \{a(M^{n+})/a(M)\}$  で与えられるが、 $E$  を測るためにはもう1つの電極から電位を決めなければならない。この式で  $a(X)$  は  $X$  の活量を表す。そこで  $E$  を測るための基準として、ある標準状態にある電極の電位を標準電極電位と決めるとその電位に対して  $E$  を測ることが出来る。この  $E$  の値からいろいろな電極反応の間の反応の起こる方向 (還元または酸化) の目安を得ることが出来る。それは上の式の  $E_0$  を決めることである。そこで、 $H_2$  ガス 1気圧、 $25^\circ C$ 、水溶液中の  $H^+$  の活量が1の時の電極 (Pt や Pd) の上で起こっている反応は  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$  であるので、その時観測される電極電位を  $E_0 = 0V$  とし、その電位を標準水素電極電位 (NHE) と呼び、ハンドブックなどの標準電極電位の表は NHE 基準で表わされている。飽和カロメル電極電位 (SCE) は NHE 基準で  $0.242V$  となっている。

(北大触媒セ・荒又明子)

### ターフェル (Tafel) の式または関係

$$|\eta(\text{過電圧})| = a + b \log |I(\text{電流})|$$

ここで、 $\eta = E(\text{電極電位}) - E_0(\text{平衡電位})$ 、 $a$  と  $b$  は定数であり、 $|\eta| > 20 \text{ mV}$  の時、成り立つ。 $\eta \sim 0 \text{ mV}$ 、

TECHNICAL TERMS (35)

すなわち、平衡電位近傍では  $\eta$  はオームの法則  $\eta = IR$  で表される。ここで、 $R$  は反応抵抗と呼ばれる。ターフェルの関係は 20 世紀の始めに Tafel によって実験的に見つけれられたのでその名前が付けられている。その後、Tafel の式は理論的にも導かれている。ここで  $a$  は Tafel 定数、 $b$  は Tafel 勾配と呼ばれ、 $a$  は反応速度の大きさを表すパラメーターであり、 $b$  は反応メカニズムを議論する際の重要なパラメーターである。25°C で  $b \approx$  約 120 mV であったとき、反応の律速段階は 1 電子が関与した反応機構で一般的には説明されている。

(北大触媒セ・荒又明子)

アノード, カソード (Anode, Cathode)

アノードとは「登り道」を意味するギリシャ語に由来する。電子が外部回路へ引き出される方の電極、すなわち電極反応が酸化反応である電極をアノード、電子が外部回路より流れ込む側の電極をカソードと定義されており、この電極では還元反応が起こる。従って、電池の場合、放電時には  $\ominus$  極と記されている側がアノードとなり負極、 $\oplus$  極の側がカソードとなり正極と言う。ただし、充電時には電子 (あるいは電流) の流れる方向が逆になるので、 $\ominus$  極がカソード、 $\oplus$  極がアノードになるが、放電時の電極の呼称をそのまま用い、正極、負極と言うことも多い。例えば、硫酸-鉛蓄電池の正極材料は  $PbO_2$ 、負極材料は  $Pb$  である。また、電気分解ではアノードを陽極、カソードを陰極と呼ぶ場合があるが、アノード、カソードで統一的に呼ぶことが推奨されている。

(信州大繊維・高須芳雄)

- 1) 電気化学協会編：“新しい電気化学” (培風館, 1984)。

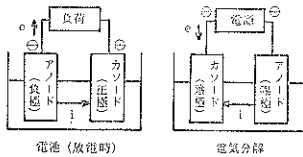


図 2 電池と電気分解。

DSA 電極 (Dimensionally Stable Anode)

寸法安定性電極とも言われる典型的な触媒電極である。電解工業の主要技術である食塩電解においては、カソードには鉄 (水銀法では水銀)、アノード (塩素極) には黒鉛が使われていたが、黒鉛電極自身も酸化により消耗するため、電極間距離を調節しなければならなかった。これに対し、イタリアの De Nora 社が開発した、チタン板を基板として酸化ルテニウム  $RuO_2$  (酸化イリジウムを含む場合もある) で薄く被覆した DSA 電極は、腐食されにくく、しかも酸素発生を極力抑えて良質な塩素ガスを得るのに適しているのが急速に普及した。過電圧も数十 mV しかない。すなわちこの電極は、電気伝導性、耐食性、反応選択性、触媒活性に優れた理想電極とも言えるべきものである。この技術は水の電気分解など広く電解工業に応用でき、触媒食金属の種類、被覆法などが検討されている。

(信州大繊維・高須芳雄)

サイクリック・ボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry)

電極反応の解析には電極電位と電流との関係を調べることが必要であり、反応が定常状態にあるとして測定する定常法と、非定常法とに大別される。CV 法は後者の代表的なもので、電極電位を時間の一次関数として所定の電位範囲を繰り返し走査させ、その過程の電流を記録する。一般的にはピーク電流、ピーク電位、酸化波と還元波のピーク電流比、ピーク電位の差などが興味の対象となる。図 3 に典型例を示す。

(信州大繊維・高須芳雄)

- 1) 藤島 昭, 相澤益男, 井上 徹：“電気化学測定法上・下” (技報堂出版, 1984)。

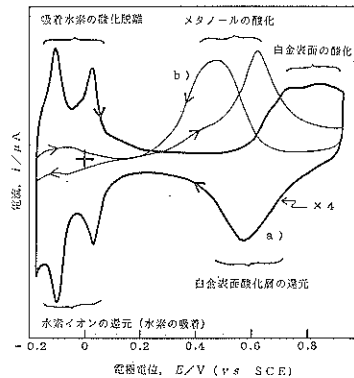


図 3 硫酸水溶液およびメタノールを含む硫酸水溶液中での白金電極の CV (定常波)。電解液: a) 1 M  $H_2SO_4$  [太線, 電流を b) の場合の 4 倍に描いてある], b) 1 M  $H_2SO_4 + 0.1$  M MeOH [細線], 25°C, 電位走査速度: 100 mV/s, SCE (飽和カロメル電極)

燃料電池 (Fuel Cell)

燃料電池は化学電池の一種であり、燃料をアノード (負極) に、酸化剤をカソード (正極) に連続的に供給して電気エネルギーを取り出す。表 1 に掲げた種々のタイプがある。例えばリン酸型水素・酸素燃料電池では、白金超微粒子が分散担持された多孔質炭素電極が両極に用いられており、反応ガスと電解液が白金触媒表面で有効に出会うようなガス拡散電極になっている。

(信州大繊維・高須芳雄)

表 1 主な燃料電池。

燃料とその電極触媒	電解質
水素 (リン酸型, Pt 等)	$H_3PO_4$
水素 (溶融炭酸塩型, Ni)	溶融炭酸塩
水素 (固体電解質型, Pt 等)	イオン交換樹脂 [低温]
水素 (固体電解質型, Pt 等)	$ZrO_2 (Ca)$ [高温]
メタノール (Pt 等)	酸, イオン交換樹脂