

## 塩化物溶融塩における酸素電極反応\*

沼田 博雄\*\* 門馬 昭彦\*\*\*  
浅子 喜一郎\*\*\*\* 春山 志郎\*\*

J. Japan Inst. Metals, Vol.52, No.3(1988)295-302

### Kinetics of Oxygen-Electrode Reaction in Molten Chloride

Hiroo Numata\*\*, Akihiko Momma\*\*\*, Ki-ichiro Asako\*\*\*\*  
and Shiro Haruyama\*\*

The kinetics of the  $O^{2-}/1/2O_2$  on Pt, Au and Pd electrodes in NaCl-KCl melt at 1023 K have been studied with the galvanostatic double pulse and a.c. impedance methods. The cathodic polarization curves on these electrodes under different partial pressures of oxygen exhibited a diffusion limited current and the cathodic reduction of oxygen proceeds via a two-step mechanism. The rate of the rapid charge transfer step measured with the galvanostatic double pulse method was of the order of  $10^4 A \cdot m^{-2}$ . Cole-Cole plot of the impedance of the oxygen electrode exhibited a semicircle at high frequencies and a Warburg behavior at low frequencies. The exchange current obtained from the diameter of the semicircle was two orders of magnitude less than that obtained from the galvanostatic double pulse method and probably corresponds to that of the slower reaction step.

(Received October 5, 1987)

**Keywords:** *electrochemical study, kinetics, oxygen electrode-reaction, galvanostatic double pulse method, alternate current impedance-method, chlorides melt, platinum, gold, palladium*

#### I. はじめに

溶融塩は高温における安定な融体であることから、反応の担体あるいは熱媒体として燃料電池システム、蓄熱システムおよび溶融塩原子炉への応用が考えられている<sup>(1)</sup>。溶融塩における酸素電極反応は燃料電池における正極反応であり、また、高温腐食および鉄鋼製錬反応を理解する上で重要な反応であるが不明な点が多い。

溶融塩における酸素電極反応の研究は、これまで主として可逆電位および電流-電位曲線の測定により行なわれてきた。LittlewoodとArgent<sup>(2)</sup>は、NaCl-KCl共晶溶融塩における可逆電位の測定を行い、電位は酸素分圧の変化に対してはNernstの式に従う挙動を示すが、酸化物イオン濃度に対しては、 $n=1$ で示される電位応答を示すと報告した。KanzakiとTakahashi<sup>(3)</sup>は、LiCl-KCl共晶溶融塩におけるPtおよびAu電極の電位は、酸素電極反応

に関するNernstの式に従うとし、同じ浴におけるInmanとWeaver<sup>(4)</sup>の可逆電位測定結果を批判した。一方、萬谷と日野<sup>(5)</sup>は、 $Na_2O-SiO_2$ 系スラグにおけるスラグ-メタル間反応に対し、交流インピーダンス法を適用し、各種速度論的パラメータを測定した。

溶融塩中における酸素電極反応機構については、InmanとWeaver<sup>(4)</sup>、ManningとMamantov<sup>(6)</sup>ならびにDeanhardtとStern<sup>(7)</sup>の報告があり、いずれの場合も吸着酸素あるいは $O_2^{2-}$ を中間体とする2段階以上の素反応よりなると考えられているが、その実験的裏付けに乏しい。

本研究では、NaCl-KCl共晶溶融塩における酸素電極反応の可逆電位および電流-電位曲線の測定を行った。さらに、交流インピーダンス法および定電流ダブルパルス法を適用し、酸素電極反応の各素反応の速度論的パラメータを分離測定すると共に反応機構に関する考察を行った。

\*\* 東京工業大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

\*\*\* 東京工業大学大学院生, 現在: SRI International (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: SRI International, Menlo Park, California, USA)

\*\*\*\* 東京工業大学大学院生, 現在: 信越半導体株式会社 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: Shin-etsu Handotai Co., Ltd., Annaka)

\* 1985年4月日本金属学会東京大会に発表

## II. 実験方法

### 1. 電解浴の調製

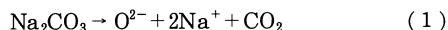
電解浴は、NaCl-KCl等モル組成(m.p. 931 K)の混合塩を溶融して用いた。NaClおよびKClは特級試薬を用い、約90 gの混合塩を高純度アルミナ製のタンマン管(純度99.5%, 日本化学陶業)に移し、これをシリカ製容器(円径 $53 \times 10^{-3}$  m)に納め、電気炉の中央部に設置し、473 Kに72 ks(20 h)以上保ち乾燥を行った。混合塩は乾燥Arガス雰囲気下で溶解し、さらに約3.6 ks(1 h)以上のArガスバブリングを行った。この前処理は浴中の残留水分の測定への影響を減少させるのに有効であった。

### 2. 電極の作製法

高温の電気化学的測定において、電極被覆のための材料、方法には注意を要する。NaCl-KCl浴中では、PtおよびPd(直径 $5.0 \times 10^{-4}$  m)線をパイレックス管に溶封し、これをさらにアルミナ管(外径 $6 \times 10^{-3}$  m)に挿入し、その隙間にアルミナおよびジルコニアセメントを詰め込んで焼成した。電極は、さらに断面を#1500エメリー紙研磨を行い、露出したパイレックス部分をセメントで被覆した。この処理法によると、電極と密着させるために用いたパイレックスガラスが、浴と殆んど接触せず、被覆材の溶出による電極の破壊および浴の汚染は最小にできた。

一方、比較的低融点のAu電極は、パイレックス管に溶封することが困難なため、Au鑄込み電極を作製した。Auの鑄込み法は、一端をアルミナ板で栓をした高純度アルミナ管(外径 $1 \times 10^{-3}$  m)中に、高温中でAu線を鑄造し、徐冷した。Au鑄込み電極は、Pt極と同様に一端を切断し、その断面#1500エメリー研磨を行った。これらの電極は、測定前にアセトンで超音波洗浄して用いた。

NaCl-KCl浴中の酸素イオン活量は、添加した $\text{Na}_2\text{CO}_3$ のモル分率を用いて表した。本研究では、乾燥した $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を所定量添加し、Arガスバブリングを行うことにより、次式に示す反応で解離生成した $\text{CO}_2$ ガスを追い出すことにより $\text{O}^{2-}$ 活量を制御した。



Combesら<sup>(8)</sup>および門馬と春山<sup>(9)</sup>は上記反応により、塩化物浴中に添加された $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の量が、酸素イオン活量に対応することを示した。

### 3. 電解セル

電解セルは、Fig.1に示すようにシリカ製一端閉管内に設置したアルミナルツボ(99.5%純度)で、その底に接触させた熱電対により温度の測定を行った。測定温度は $1023 \pm 3$  Kで行った。電極系は、電解セル中央に試料電極を置き、それに対向して試料極表面積に対し $10^3$ 倍の面積を有するPt対極を設置し、試料極近傍に参照電極(Ag/

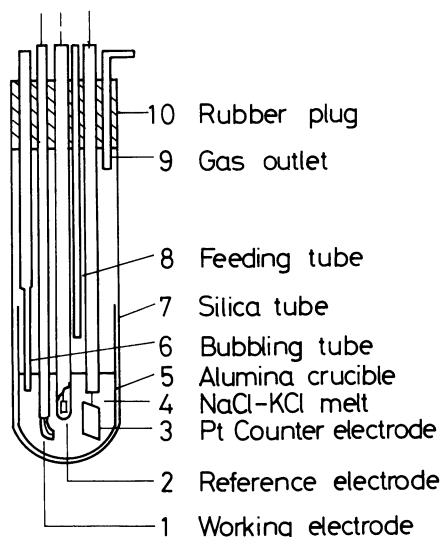


Fig.1 Electrolytic cell for electrochemical measurement.

$\text{Ag}^+$ (0.1/mol fractn))を設置した。電極系およびバブリング用のシリカ管はシリコンゴム栓により保持した。

酸素分圧は、Arガスと $\text{O}_2$ ガスの流量比で求め、Arおよび $\text{O}_2$ ガスは、各々シリカゲル、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 塔を通すことにより乾燥し、混合した。

### 4. 測定法

#### (1) 可逆電位の測定

NaCl-KCl浴における酸素電極の可逆電位は、参照極と試料極間の電圧をデジタルボルトメーターで読み取り、その出力をレコーダーに記録した。

#### (2) 分極曲線

可逆電位および電流-電位曲線の測定では、線状の試料電極(長さ約 $1.5 \times 10^{-2}$  m)を前述と同様に被覆して用いた。測定はポテンショスタット(HA-301:北斗電工製)、関数発生器(FG-101:興和電業)およびX-Yレコーダーを組み合わせて電位走査法で行った。次に分極測定は、電位走査速度 $1 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ でカソード側に分極し、浴の条件を変えて再びカソード分極を行った。

高アノード過電圧では、電極金属のアノード溶解あるいは酸化物形成が予想されるため、本研究ではアノード分極測定は行なわなかった。

#### (3) 交流インピーダンス測定

交流インピーダンスの測定は、周波数応答解析装置FRA, (NF-5720B: NF回路製)を用いて行った。測定は試料極と参照極間にポテンショスタットを介して $\pm 5$  mVの正弦波交流電圧を印加し、その電流応答をFRAで処理し、電極のインピーダンスを求めた。測定周波数は0.01~100 kHzの範囲で行い、測定時間はひとつの実験につき1.8 ks(30 min)程であった。電極インピーダンスの周波数応答は複素面(いわゆるCole-Coleプロット)で表示した。

本研究では、電極インピーダンスの複素表示はやや変形した半円を示したが、CR 並列等価回路を仮定して、電荷移動速度  $i_0$  および電気二重層容量  $C_{dl}$  を半円の直径  $r_t$  および頂点の角周波数  $\omega_m$  から次式により求めた。

$$r_t = RT/zFi_0, \omega_m = 1/r_t C_{dl} \quad (2)$$

ただし、 $z$  は電子数を示す。

(4) 定電流ダブルパルス法

定電流ダブルパルス法<sup>(10)</sup>は、連続する2つの電流パルスを電極に印加して、その過電圧  $\eta$  の応答から速い電極反応の速度を測定する方法である。すなわち第1パルス(パルス幅  $\tau_1$ 、電流  $i_1$ )は主として二重層の充電に用いられ、 $t = \tau_1$  で  $d\eta/dt = 0$  となるように  $i_1$  または第2パルスの電流  $i_2$  を調節すれば、その時得られた過電圧  $\eta_0$  は  $i_2$  に対する純粋な電荷移動に対応する過電圧となる。しかし、電荷移動反応が極めて速い系では第1パルスにおいてすでに電荷移動反応が起こるので、本実験では Matsuda ら<sup>(11)</sup> の提唱した次式に従い、 $\eta_0 \sim \sqrt{\tau_1}$  図より  $\tau_1$  を 0 に外挿することにより拡散や表面反応の影響を除いた真の電荷移動の過電圧  $\eta_0^*$  したがって真の交換電流  $i_0$  を求めた。

$$\eta_0 = (RTi_2/zF) [1/i_0 + (4N/3\sqrt{\pi})\sqrt{\tau_1}] \quad (3)$$

$$N = (1/zF) (1/C_0\sqrt{D_0} + 1/C_R\sqrt{D_R}) \quad (4)$$

$$i_0 = RTi_2/zF\eta_0^* \quad (5)$$

真の電気二重層容量  $C_{dl}$  は同様に式(6)による補正を行うことにより求めることができる。

$$i_2/i_1\tau_1 = (zFi_0/RTC_{dl}) [1 + (4Ni_0/3\sqrt{\pi})\sqrt{\tau_1}]^{-1} \quad (6)$$

放電反応が単純な1段階反応であると仮定すると  $i_0$  は次式で表わされる。

$$i_0 = i_0^a C_R^a C_0^{(1-a)} \quad (7)$$

ここで、 $i_0^a$  はモル交換電流密度、 $a$  は移動係数を示す。 $a$  は式(7)で示されるように、 $i_0$  と  $C_R$  の対数プロットの傾きとして求められる。定電流ダブルパルス法の測定法に関する詳細は前報<sup>(12)</sup>と同様である。

III. 結果および考察

1. 酸素電極の可逆電位

NaCl-KCl 浴における  $O^{2-}$  および溶存  $O_2$  分子間の酸素電極反応およびその可逆電位は次式で示される。



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{pO_2^{1/2}}{[O^{2-}]} \quad (9)$$

ここで、 $pO_2$ ; 酸素分圧、 $[O^{2-}]$  は酸化物イオンの活量で、ここでは  $mol \cdot m^{-3}$  であらわす。

Fig.2 は酸化物イオン濃度一定 ( $130 mol \cdot m^{-3}$ ) で  $pO_2$  を  $(0.012 \sim 1.0) \times 10^5 Pa$  で変化した時の Pt 電極の浸せき電位の時間変化を示す。電位は約 300 s から 1.8 ks の間に安定し、電位が安定してから測定を行った。

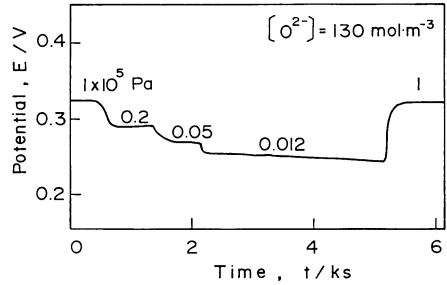


Fig.2 Change in potential(vs Ag/Ag<sup>+</sup>(0.1)) with time by changing the partial pressures of oxygen,  $[O^{2-}] = 130 mol \cdot m^{-3}$ . Numbers in the figure indicate the partial pressures of oxygen.

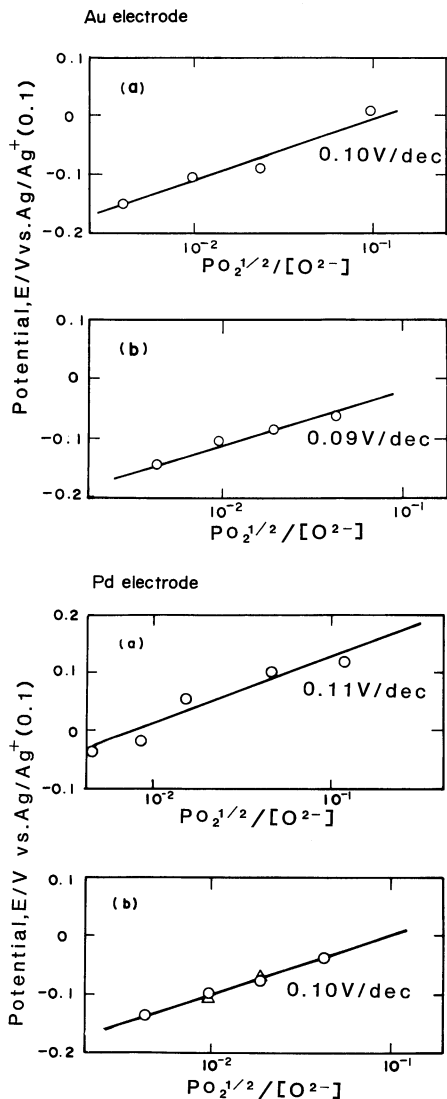


Fig.3 Nernst plots of potential(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>(0.1)) for  $O^{2-}/1/2O_2$  electrodes in NaCl-KCl melt at 1023 K. Au electrode (a)  $pO_2 = 0.05 \times 10^5 Pa$ , (b)  $[O^{2-}] = 25 mol \cdot m^{-3}$ , Pd electrode (a)  $pO_2 = 0.012 \times 10^5 Pa$ , (b)  $[O^{2-}] = 25 mol \cdot m^{-3}$ .

Fig.3は、 $pO_2$ ,  $[O^{2-}]$ をそれぞれ変えた時のPdおよびAu電極の電位のNernstプロットを示す。△印と○印は、それぞれ雰囲気酸素分圧の上昇と降下時に対応するが、両者とも良い一致を示した。Pt電極は、 $pO_2$ ,  $O^{2-}$ の変化に対しPd, Auと同様な応答を示した。図中横軸は酸素分圧の1/2乗( $10^5$  Pa) $^{1/2}$ と酸化物イオン濃度( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )との比の対数で示す。各電極の電位は式(8)で示されるように、酸化物イオンおよび酸素分圧で決まる溶解酸素濃度の対数に対し比例関係を示し、その勾配は $pO_2$ 一定および $[O^{2-}]$ 一定条件で、それぞれ(Pt)0.10, 0.09, (Au)0.10, 0.09, (Pd)0.11, 0.10 V/decadeであった。これらの値は式(9)から計算される理論勾配0.101 V/decadeにほぼ一致した。また、各金属電極の $E^\circ$ は比較的良好一致を示した。従って、NaCl-KCl浴においてはこれらの金属は酸素の可逆電位を示すことが確認された。

LittlewoodとArgent<sup>(2)</sup>は、NaCl-KCl(973 K)におけるPt電極の酸素電極反応の可逆電位を検討し、酸素分圧の変化に対しては、式(9)に従う電位応答を示したが、酸化物イオン濃度の変化に対しては式(9)の勾配の2倍の値を示したと報告している。本実験の結果は酸化物イオン濃度の変化に対しても、式(9)に従う電位を示したが、この差異は、彼らの実験においては $Li_2O$ を添加しているので、高濃度側において $Li_2O$ の一部が $Li_2O_2$ に変化し、 $O_2^{2-}$ が安定化したものと考えられる。本実験で用いた $Na_2CO_3$ は<sup>(8)(9)</sup>,  $ZrO_2$ 電極を用いた浴中の $O^{2-}$ センサーにより、添加した $Na_2CO_3$ 濃度に対応して $[O^{2-}]$ が変化することが確認されている。

KanzakiとTakahashi<sup>(3)</sup>は、LiCl-KCl熔融塩(723 K)におけるPt, Au上の酸素電極電位を測定し、式(9)のNernst式に従うことを確認した。

一方、酸素原子がアニオンの構成要素であるオキシアニオン系熔融塩では、一般に酸化物イオンの外に、過酸化イオン( $O_2^{2-}$ )および超酸化イオン( $O_2^-$ )などが安定に存在することが報告されている<sup>(14)</sup>。しかし、本実験結果では、NaCl-KCl熔融塩において式(9)の可逆電位式が成立し、過酸化イオン等の影響は見られなかった。

## 2. 熔融 NaCl-KCl における $O^{2-}/1/2 O_2$ (Pt, Au, Pd) 電極のカソード分極曲線

Pt, Au および Pd 電極について、 $pO_2$ ,  $O^{2-}$  濃度で決まる安定な浸せき電位を確認後、カソード分極を行った。Fig.4は $pO_2$ :  $(0.01 \sim 1.0) \times 10^5$  Pa,  $[O^{2-}]$ :  $130 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  におけるPtのカソード分極曲線を示す。図中、各曲線はカソード分極開始とともに、急激な電流上昇を示し、さらに分極を増加すると、明確な限界電流を示す。Fig.5および6はAu, Pd電極のカソード分極曲線であるが、Pt電極と同様な挙動を示す。Pdのカソード分極曲線は限界電流の観測される電位域において電流変動を示している。

Fig.7は-1.0 VにおけるPtのカソード還元電流の

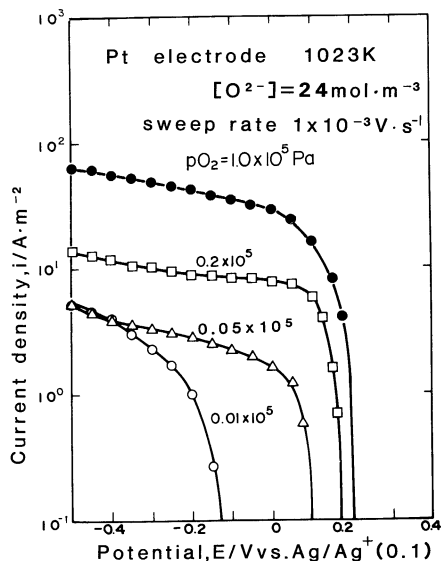


Fig.4 Cathodic polarization curves of  $O^{2-}/1/2O_2$  (Pt) electrode in NaCl-KCl melt at 1023 K.

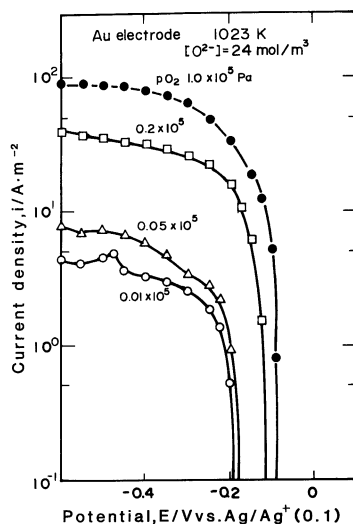


Fig.5 Cathodic polarization curves of  $O^{2-}/1/2O_2$  (Au) electrode in NaCl-KCl melt at 1023 K.

$pO_2$  依存性を示すが、良好な比例関係が得られ、Ptにおけるカソード還元反応が溶存酸素の拡散に律速されていることを示す。

分極曲線の結果からわかるように、酸素電極反応は拡散に強く阻害され、電荷移動過程の速度論的パラメーターを求めることは、通常分極測定では困難である。そこで、定電流ダブルパルス法、交流インピーダンス法を用い拡散の影響を除いた測定が必要となる。

## 3. 定電流ダブルパルス法による $O^{2-}/1/2 O_2$ 電極の電荷移動過程の測定

定電流ダブルパルス法による測定は、Pt, Au, Pd電極

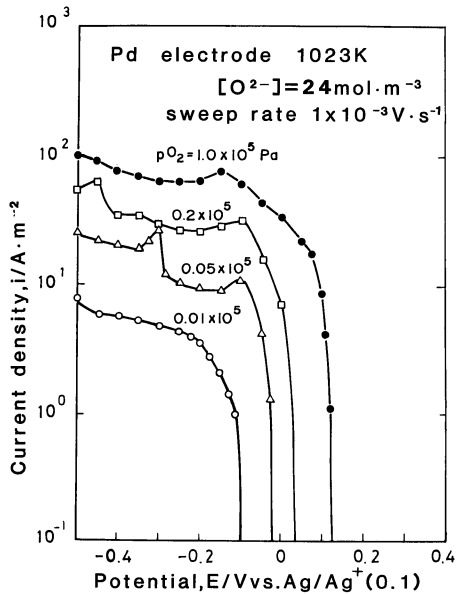


Fig.6 Cathodic polarization curves of  $O^{2-}/1/2O_2$  (Pd) electrode in NaCl-KCl melt at 1023 K.

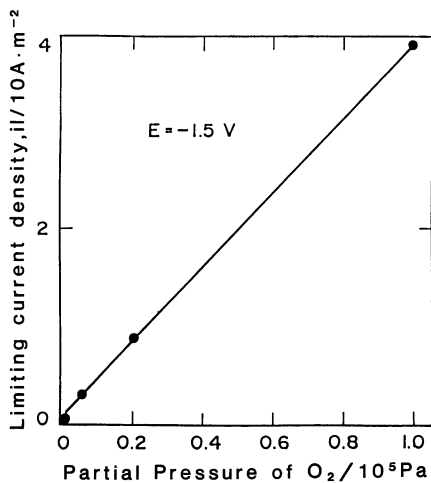


Fig.7 Dependency of limiting current densities at  $-1.5$  V on partial pressure of oxygen, Pt electrode,  $[O^{2-}] = 23 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

が浸せき後、安定な可逆電位を示すことを確認してから行った。Fig.8は Auおよび Pd 電極に定電流ダブルパルスを印加し、 $(d\eta/dt)_{t=\tau_1} = 0$  とした時の過電圧  $\eta_0$  を  $\tau_1^{1/2}$  に対してプロットしたものである。 $\eta_0$  は溶液抵抗による過電圧を差し引いた値である。図からわかるように、いずれの金属についても  $\tau_1$  の減少と共に  $\eta_0$  は減少し、両者は良い直線関係を示した(参照式(3))。  $O^{2-}$  濃度一定で  $pO_2$  を  $(0.01 \sim 1.0) \times 10^5$  Pa まで変化した時得られた  $\eta_0$  と  $\tau_1^{1/2}$  との関係も良い直線性を示した。 Fig.8において、  $O^{2-}$  濃度が増すと、外挿によって得られる真の過電圧  $\eta_0^0$  は減少を示した。 Fig.9は  $\eta_0^0$  から式(5)を用いて計算した  $i_0$  と

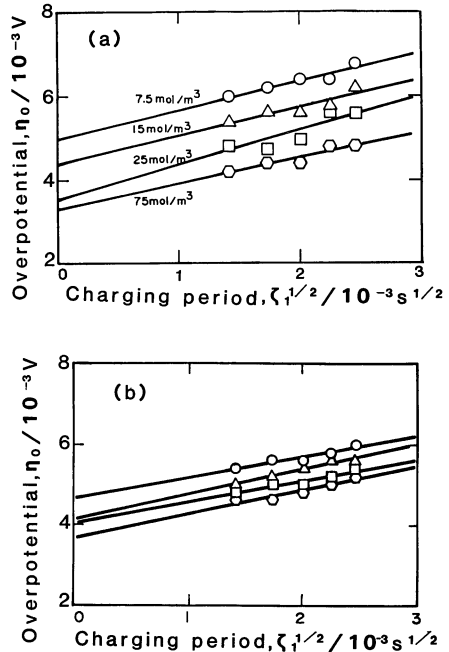


Fig.8 Plots of the overpotential  $\eta_0$  against square root of  $\tau_1$  in NaCl-KCl melt containing various oxide ion concentrations at 1023 K.  $pO_2 = 0.2 \times 10^5$  Pa. (a) Pd, (b) Au.

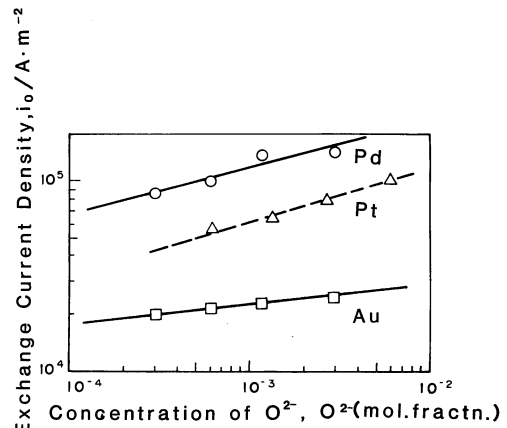


Fig.9 Exchange current density of  $O^{2-}/1/2O_2$  (Pt, Au and Pd) electrode at different concentrations of oxide ion in NaCl-KCl melt at 1023 K.

$O^{2-}$  イオン濃度との対数プロットを示す。同じ  $O^{2-}$  イオン濃度での各種金属の  $i_0$  を比較すると、Pd が最も高い値を示し、Pt, Au の順に減少している。外挿により得られる  $pO_2 = 1.0 \times 10^5$  Pa,  $[O^{2-}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  における標準交換電流密度はこれら金属について  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  である。これらの値は、LiCl-KCl 熔融塩中における金属/金属イオン電極の場合とほぼ近い値である<sup>(12)(13)</sup>。

一方、Fig.9において、 $i_0$  の対数は  $O^{2-}$  濃度の対数に対し比例関係にあることから、式(7)により  $\alpha$  が得られる。

$\alpha$  はそれぞれ Pt: 0.25, Pd: 0.20, Au:  $0.14 \pm 0.04$  である。

Fig.10 は, Pt, Au, Pd 電極における酸素電極反応の  $i_0$  のアレニウスプロットを示す。図中, いずれの金属も良い直線性を示し, その勾配から各金属の酸素電極反応の

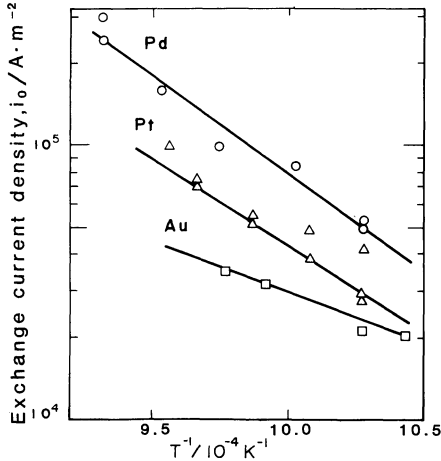


Fig.10 Arrhenius plots of exchange current density of  $O^{2-}/1/2O_2$ (Pt, Au and Pd) electrode in NaCl-KCl melt at 1023 K.

見かけの活性化エネルギーとして, Pt: 110, Pd: 140, Au:  $17 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  が得られた。塩化物浴における酸素電極反応のデータは見当たらないが, 内田ら<sup>(15)</sup>は熔融炭酸塩における酸素電極反応(Au 電極)の  $i_0$  を交流インピーダンス法およびクーロスタート法で求め, その活性化エネルギーを約  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (高温域), 約  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (低温域)と報告している。

Fig.11 は, 定電流ダブルパルス法によって求められた  $\eta_0$  から, 式(6)に従って真の電気二重層容量を得るための  $i_2/i_1\tau_1 \sim [1+4Ni_0/3\pi^{1/2}\tau_1^{1/2}]$  プロットを示す。図中, 各々の直線は拡散を考慮した式(6)に従い,  $[1+4Ni_0/3\pi^{1/2}\tau_1^{1/2}] = 1$  に外挿した値から  $C_{dl}$  が求まる。Table 1 は,  $pO_2$  は一定で,  $[O^{2-}]$  を変化した時の各電極の  $C_{dl}$  を示す。  $C_{dl}$  の値は ( $1 \sim 10 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ ) の範囲にあり, 熔融塩化物中の金属/金属イオン電極の値にほぼ近い値である<sup>(12)(13)</sup>。また, いずれの電極においても  $C_{dl}$  は  $O^{2-}$  濃度の増加に伴い上昇を示している。同様の濃度依存性は金属/金属イオン電極においても報告されているが<sup>(12)(13)(16)</sup>, その理由については, まだ分かっていない。

Table 1 Dependency of double layer capacitance of Pt, Au and Pd electrodes on oxide ion concentration at 1023 K.  $pO_2 = 0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

	$[O^{2-}] (10^{-2} \text{ mol fractn})$	$C_{dl} [\text{F}/\text{m}^2]$
Pt	0.057	3.7
	0.13	4.8
	0.27	5.2
	0.57	10.2
Pd	0.03	10.1
	0.06	11.9
	0.10	14.2
	0.30	13.4
Au	0.03	1.6
	0.06	2.4
	0.10	3.6
	0.30	5.0

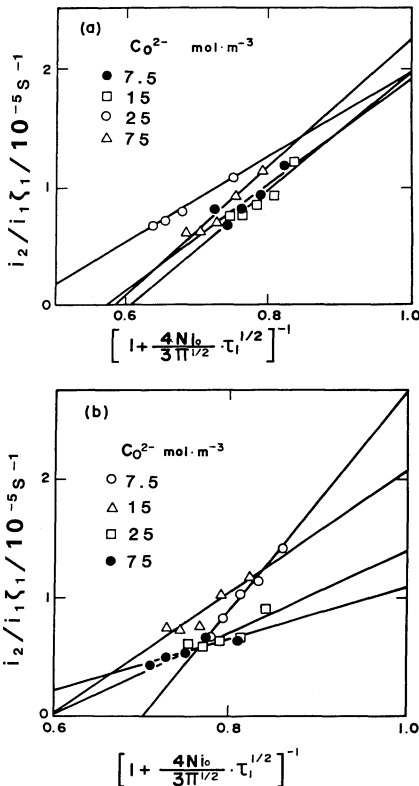


Fig.11 Plots of  $i_2/i_1\tau_1$  vs.  $(1 + \frac{4Ni_0\sqrt{\tau_1}}{3\sqrt{\pi}})^{-1}$  at 1023 K.  $pO_2 = 0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ . (a) Pd, (b) Au.

#### 4. $O^{2-}/1/2 O_2$ 電極反応の交流インピーダンス

交流インピーダンス測定は, 電極インピーダンスの周波数特性から等価回路を仮定して解析することにより, 電荷移動過程と拡散などに関する情報を与える。また, 定電流ダブルパルス法で得られた交換電流は交流インピーダンスには検出されない速い電荷移動過程に相当する。Fig.12 は  $pO_2 (0.05 \sim 1.0) \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $[O^{2-}] : 2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  における Pd 電極のインピーダンスの Cole-Cole プロットを示す。図(a)は全周波数域の Cole-Cole プロットを示し, (b)は高周波数域の値を示す。図(a)は高周波域に現われる小さい半円と低周波域の扁平な半円から成り立っている。高周波域の半円の直径は(b)で示されるように  $pO_2$  が増加するに従い減少する。すなわち, この半円は酸素分圧に依存する過程に対応する。Table 2 は式(2)を用いて得られた  $i_0$  および  $C_{dl}$  を示す。インピーダンス線図の高周波

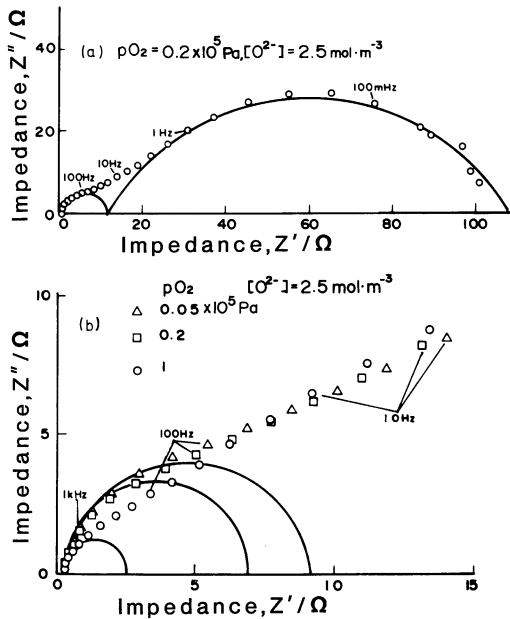


Fig.12 Cole-Cole plots on  $O^{2-}/1/2O_2(Pd)$  electrode in NaCl-KCl melt at 1023 K.  $pO_2=0.2 \times 10^5$  Pa  $[O^{2-}]=2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . (a) low frequency region, (b) high frequency region.

Table 2 Exchange current density measured by the galvanostatic double pulse and a.c. impedance methods.

$[O^{2-}]$ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Double pulse $(10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2})$	$pO_2$ $(10^5 \text{ Pa})$	A.C. impedance $(10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2})$
Pt $pO_2=$ $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$	6.2 13.3 30 62	5.6 6.3 7.8 9.9	
Au $pO_2=$ $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$	6.9 13.8 23.0 69.2	2.0 2.2 2.3 2.5	Au 0.01 [ $O^{2-}$ ]= 1.0 $25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 0.11 0.59
Pd $pO_2=$ $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$	6.9 13.8 23.0	6.9 9.0 15.0	Pd 0.05 [ $O^{2-}$ ]= 0.2 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 0.064 0.088 0.26

域の半円から得られる Pd 電極における交換電流密度は定電流ダブルパルス法によって得られた値の 1/100 程度であり, Pt については約 1/10 である. すなわち, 交流インピーダンス法により得られた交換電流密度はダブルパルス法により測定された過程より遅い過程に対応するものであると考えられる. 各電極に共通してインピーダンス線図の低周波部に現われる変形した半円は Nernst の定常拡散層の存在下における拡散のインピーダンスによるものと考えられる<sup>(17)</sup>. このことは, 定常分極線図が限界電流を持つ比較的可逆な波を示すことに対応している. これらを考慮すると, 熔融塩化物における酸素電極反応を等価回路で表わす

と Fig.13 となる. 図中,  $C_{dl}$  は電気二重層容量,  $R_t$  は極めて小さく, インピーダンス線図上では識別できず, ダブルパルス法によってのみ測定できる式(16)に示す電荷移動抵抗に相当する.  $R_t'$  は電極インピーダンスの Cole-Cole プロットの高周波域の半円の半径に相当する式(15)の反応抵抗であり,  $C_p$  は pseudo capacitance と考えられ,  $W$  は Nernst 層存在下における拡散の Warburg インピーダンスである.

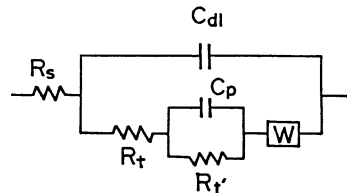
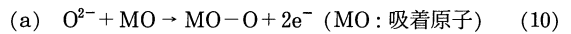


Fig.13 Equivalent circuit of oxygen electrode in molten chloride.

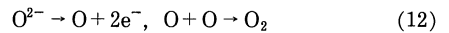
5. 熔融塩中における酸素電極反応の機構

これまで, 熔融塩における酸素電極反応の研究は主として電流-電位曲線の測定, サイクリックボルタンメトリにより行なわれて来た.

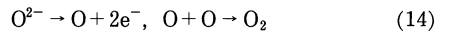
Inman と Weaver<sup>(4)</sup> は LiCl-KCl 熔融塩における Pt 電極の定電流アノード酸化により, 次の 2 つのメカニズムを示唆した.



また Manning と Mamantov<sup>(6)</sup> はフッ化物浴中における Au, Ir およびグラッシーカーボン電極の電流-電位曲線の解析により, 次の反応機構を提唱した.



一方 Kanzaki と Takahashi<sup>(3)</sup> は LiCl-KCl 熔融塩における Pt, Rb, Pd 電極で  $O^{2-}$  が次式に示す 1 段階の酸化反応を起こすと報告した.

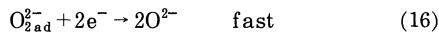
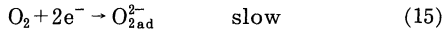


また Deanhardt と Stern<sup>(7)</sup> は NaCl 浴中における Au 電極では  $O^{2-} \rightarrow O_2^{2-}, O_2^{2-} \rightarrow O_2$  への 2 段階で酸化反応が進行するとした.

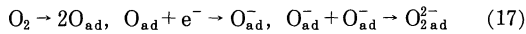
いずれの場合も, 酸素イオンの酸化反応は速い電荷移動反応と再結合反応あるいは電荷移動反応を伴った吸着および脱着過程の少なくとも 2 段階過程より成ると考えられている.

本実験では定常分極測定の結果, 酸素の還元反応の定常速度は溶存酸素の電極表面への拡散が律速していることを明らかにした. そして, 可逆電位における交流インピーダンスおよびダブルパルス法による測定結果は両方法により測定された交換電流密度は異なる素過程の交換電流に対応

することを示している。それ故、酸素電極反応は Fig.13 に示す等価回路で表わされる。すなわち酸素のカソード還元反応は次に示す 2 段階で進行すると考えられる。



ここで、式(15)の反応は比較的遅く、交流インピーダンス測定で得られた  $R_1'$  に対応し、また式(16)の反応は速く、ダブルパルス法によって得られた電荷移動速度に対応すると考えられる。さらに、式(15)の  $\text{O}_{2\text{ad}}^{2-}$  の生成反応は式(10)<sup>(4)</sup> で示されるように、 $\text{O}_2$  の解離・吸着過程の後に電荷移動反応が起こることを考慮すると、式(17)で示す素過程に分けられると考えられる。



#### IV. 結 論

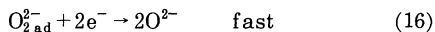
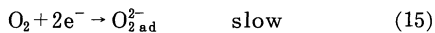
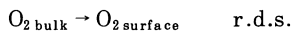
NaCl-KCl 熔融塩における Pt, Au, Pd 電極の  $\text{O}^{2-}/1/2 \text{O}_2$  反応の電気化学的測定を行い、次のことが明らかになった。

(1) Pt, Au, Pd 電極は  $n = 2$  の Nernst の式に従う可逆電位を示した。

(2) 定電流ダブルパルス法によって得られた交換電流密度  $i_0$  は  $10^4 \sim 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で交流インピーダンス法により得られる値の約 100 倍である。 $\alpha$  は Pt 0.25, Pd 0.20, Au  $0.14 \pm 0.04$  であり、それらの活性化エネルギーとして、Pt 140, Pd 110, Au  $17 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  が得られた。

(3) 電気二重層容量は数  $\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$  から十数  $\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$  までの大きな値を示し、それぞれ  $[\text{O}^{2-}]$  濃度および  $p\text{O}_2$  の増加に対し、増加した。

(4) 酸素電極反応は次の機構に従うと考えられる。



(16)の反応の交換電流は交流インピーダンス法の測定限界

を越えており、ダブルパルス法によってのみ測定できる。交流インピーダンス法によって測定される交換電流密度は反応(15)に対応する。

#### 文 献

- (1) 溶融塩・熱技術研究会編集：溶融塩・熱技術の基礎，1979年。
- (2) R.Littlewood and E.J.Argent: *Electrochim. Acta*, 4(1961), 114; N.S.Wrench and D.Inman: *J. Electroanal. Chem.*, 17(1968), 319.
- (3) Y.Kanzaki and M.Takahashi: *J. Electroanal. Chem.*, 58(1975), 339.
- (4) D.Inman and M.J.Weaver: *J. Electroanal. Chem.*, 51(1974), 45.
- (5) 萬谷志郎，日野光元：日本金属学会誌，48(1984)，595.
- (6) D.L.Manning and G.Mamantov: *J. Electrochem. Soc.*, 124(1977), 480.
- (7) M.L.Deanhardt and K.H.Stern: *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980), 2600.
- (8) R.Combes, R.Feys and B.Tremillon: *J. Electroanal. Chem.*, 83(1977), 383.
- (9) A.Momma and S.Haruyama: *J. Chem. Soc. Jpn., Special Articles on Molten Salt Chem.*, No.6, (1982), 1029.
- (10) H.Gerisher and M.Krause: *Z. Phys. Chem.*, N. F., 10(1957), 264; 14(1958), 184.
- (11) H.Matsuda, S.Oka and P.Delahay: *J. Am. Chem. Soc.*, 81(1959), 5077.
- (12) 西方 篤，春山志郎：日本金属学会誌，47(1983)，198.
- (13) H.A.Laitinen, R.P.Tischer and D.K.Roe: *J. Electrochem.Soc.*, 107(1960), 546; J.Bouteillon and M.J.Barbier: *Electrochim. Acta*, 21(1976), 817.
- (14) 例えば，アルカリ硝酸塩，P.G.Zamboni and J. Jordan: *J. Am. Chem. Soc.*, 91(1969), 2225; J. M.De Jong and G.H.J.Broers: *Electrochim. Acta*, 21(1976), 893.
- (15) 麦倉良啓，仁科辰夫，内田 勇：電気化学第 52 回大会講演要旨集，(1985)，p.156.
- (16) 沼田博雄，春山志郎：日本金属学会誌，43(1979)，866.
- (17) 伊藤幹郎，水流 徹，春山志郎：電気化学協会 '81 秋期大会要旨集，BG-105，(1981)。