

水素—塩素ガス電池に関する研究*

今川 博**・名倉 征治***
是石 元****・田中 良枝**

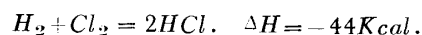
要 旨

著者らは水素と塩素を用いて塩酸を合成する反応のエオルギーを電力として回収することを目的としてこの研究を行った。用いた電極は円筒状に成型、焼成した炭素電極で、内径20mm、肉厚4mm、有効長80mmである。電解液は1N塩酸溶液を用いた。この電池を放電させる場合の放電電流と両極の分極の状態、白金による電極の賦活、パラフィンによる電極の防水効果、電池の作用温度と分極の関係、供給する水素、塩素の圧と分極の関係などを測定した。塩素極は水素極に比しはるかに活性が高く白金賦活や防水を必要としなが、水素極は必ずこれを必要とする。

また塩素は電解液に対する溶解度が高いため液中を拡散して直接水素極上で反応する難点があるが、白金を含ませた素焼円筒で水素極を囲むことによりこれを防止した。

1. 結 言

近年燃料電池の研究が盛んであり、これは化学反応にともなう遊離エネルギーの減少を直接電気エネルギーに換えることは普通の電池と同じであるがエネルギー源たる反応物質を絶えず供給しつつ働かせることが特徴である。温度や反応物質の点から各種の燃料電池があるが高温で働かせる電池は、電池の材料や保温などの諸点で困難が多く有望なのは低温電池であろうと考えられる。この型の電池で一番古くまた現在でもよく研究せられて居るのは水素、酸素を用いるものであるが、著者らは塩素、水素を用いる電池につき研究を行なった。これは塩素の活性が大きいのので電池内反応の研究が容易になるであろうとの研究上の便宜の意味もあるが、工業的に食塩溶液の電解で多量に発生する水素と塩素を反応させて



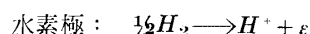
の反応熱を電力として回収することを最終の目的としている。最近における有機合成化学の発展により塩素の需用は増大の一路をたどりつつありとはいえ、前記反応によって塩酸合成に用いられる部分はなお大きいのである。

本報においては、水素、塩素電池の研究で得た知見の要点を述べ、各項目に対する詳細な論議は後の機会にゆ

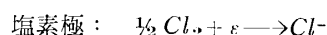
ずることとする。

2. 水素、塩素電池の起電力

本研究で用いた電池は水素、塩素を炭素に吸収させて電極とし、塩酸溶液に浸し室温で働かせたのである。各極の反応は



$$E_{H_2} = -RT/F \cdot \ln a_{H^+} / P_{H_2}^{1/2} \quad (1)$$



$$E_{Cl_2} = E^{\circ}_{Cl_2} - RT/F \ln a_{Cl^-} / P_{Cl_2}^{1/2} \quad (2)$$

電池全体としては $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = H^+ + Cl^-$ であり、起電力は

$$E = E_{H_2} + E_{Cl_2} = E^{\circ}_{Cl_2} - RT/F \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} / P_{H_2}^{1/2} P_{Cl_2}^{1/2} \quad (3)$$

25°Cでは $E^{\circ}_{Cl_2} = 1.36V$ であるから

$$E = 1.36 - 0.059 \log a_{H^+} a_{Cl^-} / P_{H_2}^{1/2} P_{Cl_2}^{1/2} \quad (4)$$

a : 活量 P : 気体の圧(atm)

F : ファラデー R : 気体定数

3. 電池の構成

3.1 電池の構造

図1に示す、容器は1ℓのピーカーで、電解液は1N塩酸溶液を用いた。電極は円筒状で水素、塩素はこの中に流入させるのであるがこの際ガスの出口、入口に附した活

* 昭和37年11月16日 日本化学会中国四国九州支部合同常会発表

** 工業化学教室

*** 安川電機(株)

**** 日産化学工業(株)

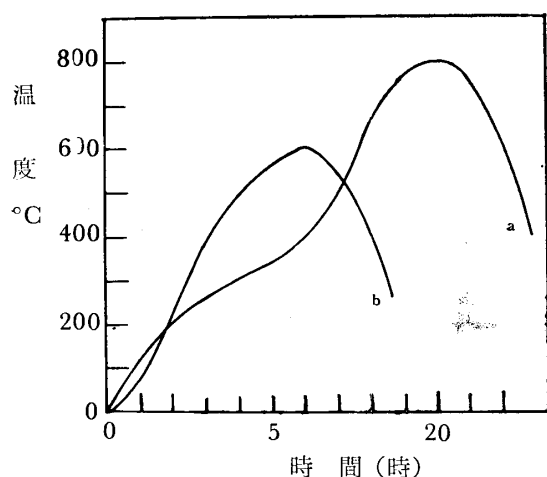


図3 焼成温度曲線
a: 成型後焼成
b: 賦活焼成

3.2.4 電極の防水その他 賦活を終えた電極は次に防水処理を行なった。電極における反応が順調にすすむためには炭素、気体、電解液の3者の接触が必要と思われるが、一般に電解液に対する気体の溶解度は小さく液中の拡散によって迅速に気体を運ぶことは困難なため、気体は炭素極内の毛管組織を拡散する必要があり電極の濡れを防止せねばならない。水素のように溶解度の極度に低い気体においてこのことは特に必要である。防水剤としてまずパラフィンを用いた。この防水膜は理想としては分子の桁の厚みが望ましいが実際にはベンゾールにパラフィンを1~10%の濃度に溶解したものに電極を浸漬し、ベンゾールを追い出してパラフィン被膜を作った。結果的にはパラフィン濃度1~2%、温度60°Cで、30分程度の浸漬が良結果を与えた。

電極に導線をつけるには、塩素極の方は直径0.5mmの白金線を10回くらいかたく巻きつけた上をテープで保護した。水素極の方は銅線である。

電極の電気抵抗は下端を水銀上にのせ長さ10cmの円筒の軸方向に測って0.1~0.5Ωの程度であった。電池として通電する場合、電流は円筒の厚みを半径方向に流れると考えられ、この厚みは4mmにすぎないことを考えると、電極の内部抵抗は一応問題にする必要がないと考えられる。

3.2.5 電極の多孔度 これはガス電極としてきわめて重要であるが適切な測定法が見出せぬので、一応の方法として防水前の電極につき

- W: 十分乾燥した電極の重さ
- W₁: 電極に十分に水を吸収させた重さ
- V₂: 電極の体積

として

$$\text{多孔度} = \frac{(W_1 - W)}{V} \times 100\%$$

とした。この値は各電極につきまちまちであったが概略の傾向としては700~1500 kg/cm²の成型圧力を用いたもので4~5%、100~200 kg/cm²のもので32%程度であった。この方法は至って不完全なので後になって電極の気体吸着能をもって多孔度にかえたがこれについては他の機会に述べたい。

4. 電池に関する測定

4.1 放電電流と分極および電池電圧

この度用いた電池は、円筒電極が2本対立したものであり電流密度の算出に多少不安があるので、以下の記述では電流はすべて電池を流れた全電流とした。しかしながら用いた電極はすべて同形同大であり、円筒の内径20mm、肉厚4mm、長さ100mm、電極に仕上げた時の有効長80mmであるから円筒の全表面積をもって電流を割る方法を採用するとすれば、有効表面積70.3cm²であるから、電池電流mAに1.42×10⁻³を乗じてA/dm²単位の電流密度を得る。

電池の放電電流が大きくなれば両極の電位は次第に可逆電位からはずれていき、いわゆる分極の現象を呈する。われわれは一定の電流で10~20分間放電させて、両

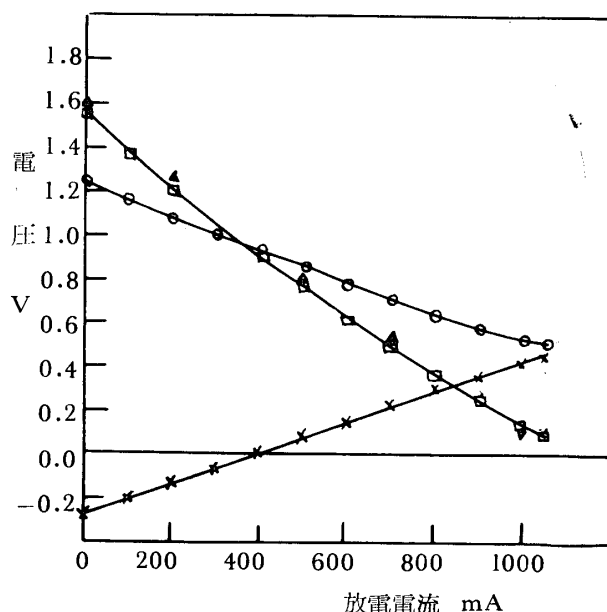


図4 放電電流と分極、電池の端子電圧

- × 水素極電位 (銅とカロメル基準)
- 塩素極電位 (" ")
- 端子電圧
- △ 水素極、塩素極の電位の差で求めた端子電圧

極の電位，電池の端子電圧が落つくのをもってこれらを測定した後さらに電流を増して同様の測定をくり返した。図4はこのような測定の1例である。両極それぞれの電位は飽和カロメル極に対比した。電流0の時の両極電位は飽和カロメル極に対し、 $E_{Cl_2} = +1.12$, $E_{H_2} = -0.24$ ぐらいになるはずであるが実測はそれぞれ +1.25, -0.27であり少し大きい。しかしながらカロメル極の塩化カリ溶液と塩酸液の間の液置起電力も無視しているのであるから、実際問題としてほぼ理論値を示したと考えてよいであろう。両極の電位の差としての電池電圧と直接測定した端子電圧とはほぼ一致し電池の内部抵抗の小さいことを示している。また上述と同じ測定において、ある放電電流における端子電圧を測定してのち回路を開き電流を0とした後5分間後に端子電圧を測定したものが図5である。回の測定は全体で6時間にわたっているが開路電圧はほとんど下っていない。この現象は一見して、電圧降下の主因が電池の内部抵抗にあるかと思えるが電位は徐々に回復するのであって抵抗が原因とは思えず、電極内拡散のおくれが主因と考えられる。しかしながらガス、イオンのいずれの拡散がよりおそいかなどは不明である。

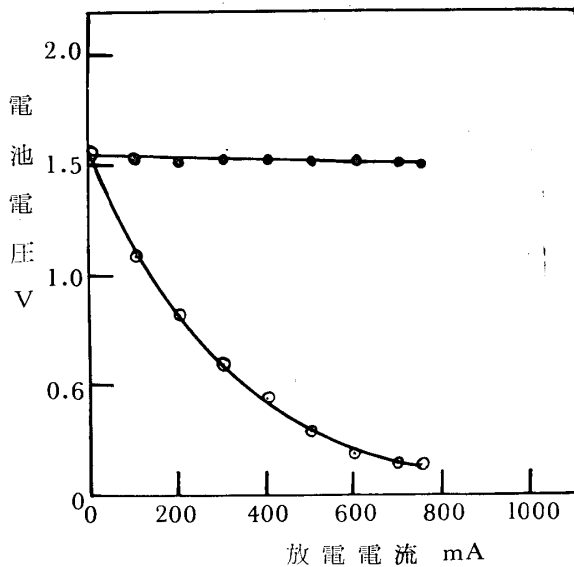


図5 放電電流と電池の端子電圧
○定電流放電中の端子電圧
●放電休止時の端子電圧

4・2 水素，塩素の圧と分極

図6は水素極に供給する水素の圧を変化させた場合の放電電流と分極の関係である。電極がよわく大きい圧の変化は与え得なかったが圧力の効果は相当見るべきもの

がある。すなわち1.3%の圧の増加によって同じ放電電流に対する分極が数10%以上減少している。平衡電位に対する圧の影響は $0.059 \log P_{H_2}^{\frac{1}{2}}$ の形で現れることを考えると、ただ今の圧の影響は電極内の拡散速度の変化ではないかと考えられる。圧の影響は塩素極に対しては小さい。これは水素に比し塩素の電解液への溶解度が格段に大きいためであろうと考えられる。

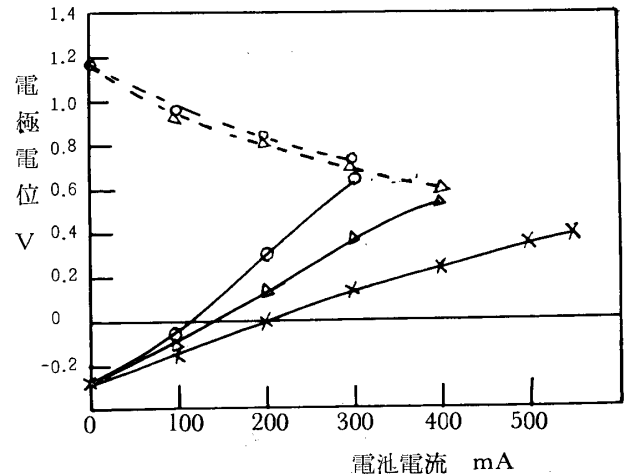


図6 水素塩素の供給圧と分極 (20°C)

-----塩素 ○液状パラフィン柱90mm
 △" 30"
——水素 ×水柱 200mm
 △" 180"
 ○" 60"

4・3 白金による賦活の効果

図7は電極反応に対する白金賦活の効果を示すものである。塩素極も水素極も最初白金を含ませないでパラフィン防水だけを行ったものにつき分極曲線をもとめ、次にこの電極をベンゾールで十分洗滌した後、塩化白金液を含浸せしめさらに焼成、防水を行ったものにつきふたたび分極曲線をもとめたのである。

図でわかるように塩素極においては白金賦活の効果はほとんど見られないのに対し水素極では白金の効果が著しい。すなわち塩素極には白金は不要であり、水素極には是非これが必要である。常識的な見方ではあるが、白金族の金属は一般に気体反応の賦活剤として極めて強力なもの1つである。塩素極にその効果が皆無に等しいということは $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$ なる反応が十分速かであり、塩素極の分極は主として拡散に支配されるものであろうとの推測を強める。しかしながら拡散支配とよい反応支配というのも結局は相対的な事柄にすぎないのは勿論である。

5. 電極の防水

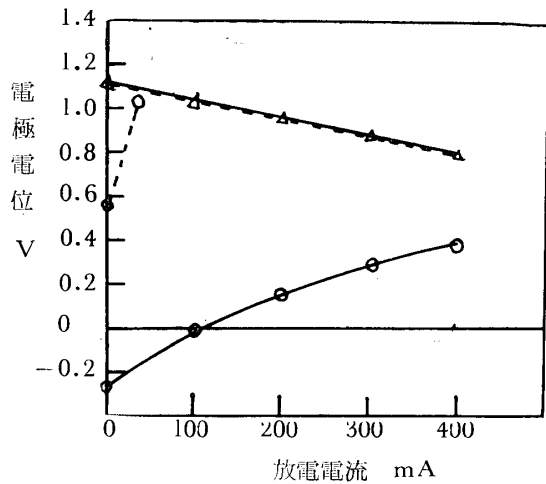


図7 白金による電極賦活の効果

-----白金無しの場合 ——白金含有の場合
○ 水素極 △ 塩素極

図8は各種防水度の水素極と防水せぬ塩素極とを1対とした電池を短絡し放電電流の時間的変化を見たものである。ここに示さないが塩素極は防水してもしなくてもほとんど変りが無いから防水せぬものを用いたわけで、防水の必要なのは水素極である。同じ条件で防水しても放電曲線は電極によりまちまちであるが次のような傾向は知ることができる。すなわちベンゾール溶液中パラフィン1%で防水したものは初期に大電流を通し得るが電流の減衰が烈しく、5%パラフィンのものは大電流を通し得ぬかわりに減衰がおそい、2%はその中間である。1%パラフィン濃度のものの減衰の烈しいのはパラフィン防水膜があまりに薄く、短時間の後に水が炭素表面を濡らし始めるためと考えられる。防水剤としてパラフィンは決して適当でなく一層良質の防水剤を見出す必要がある。シリコン系の撥水剤も用いて見たが結果は不良であった。吉沢²⁾らは防水剤を用いず気体を噴出せしめつつ測定を行って電極の濡れを防止しているが、これも一つの方法として考慮すべきである。

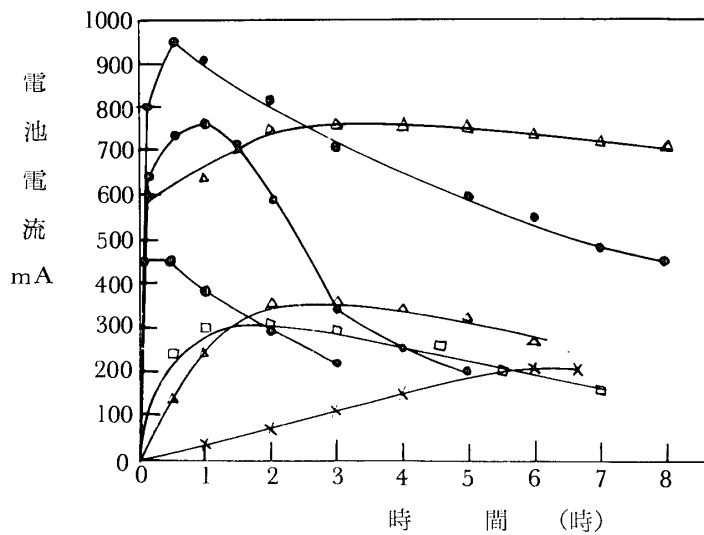


図8 防水度と電極の性能

●—— パラフィン濃度 1% 60°C, 30分浸漬
□—— " 1% 40°C, " "
△—— " 2% 60°C, " "
×—— " 5% 50°C, " "

6. 電池の作用温度と分極

分極現象の常として温度が高まれば分極は減少する図9はその1例である。

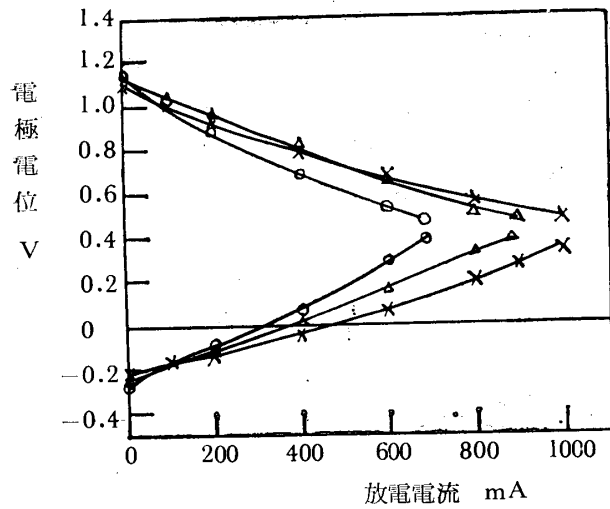


図9 電池の作用温度と分極

- 4°C 水素供給圧 65mm水柱
- △ 20°C 塩素供給圧 30mmパラフィン柱
- × 45°C

7. 結 言

以上によって水素、塩素ガス電池の概要を知り得たのであるが、本研究の最大の困難は電極の製作と、その性能上の再現性の不良という点にあった。要点を摘記すると

塩素極は水素極に比しはるかに活性が高く賦活剤たとえば白金の如きものを加える必要がないばかりでなく、防水の必要もない。

水素極は必ず賦活剤を必要とし、また防水処置を要する。

塩素は電解液に対する溶解度が大きく、これは電極として高活性の一因でもあるが、電解液に溶解した塩素が直接水素極で反応するからこれを防止する対策が必要である。

われわれの製作したガス電池では反応の律速段階は電極内部の拡散にありと推定する。

参 考 文 献

- 1) E. Gorin, H. L. Recht: Chem. Eng. progress, 55, No. 851, (1959)
井上寿雄, 杉野喜一郎: 電気化学 27, 145 (1959)
小沢昭弥: 化学と工業 12, 348 (1959)
高橋武彦, 小沢昭弥: 化学と工業 13, 602 (1960)
小林晴夫: 電気化学 26, 68 (1958)
- 2) 吉沢四郎, 日根文雄, 竹原善一郎, 金谷泰宏: 電気化学 30, 239 (1962)