

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
千葉大学	准教授	中村 将志

研究テーマ

界面水分子の機能を利用した電極反応の活性化

研究報告

1. 研究の背景と目的

化石燃料から炭素循環社会への変革は喫緊の課題である。風力や太陽光などの再生可能エネルギーによる水電解から水素製造を行い、その水素を用いて燃料電池で発電できればCO₂排出せず持続可能社会が実現できる。水素をエネルギー媒体とすることにより、貯蔵や運搬が容易となり、燃料電池も化学エネルギーを電気エネルギーに効率的に直接変換することができる。

水電解や燃料電池は作動温度や用いる電解質により数種類に分類されている。電解質に固体高分子を用いる水電解や燃料電池は低温で作動し小型化が可能のため、燃料電池では自動車や家庭用などに用いられている。燃料電池では、アノードにおいて水素酸化反応(HOR)およびカソードにおいて酸素還元反応(ORR)が起こり、水電解では、アノードにおいて酸素発生反応(OER)およびカソードにおいて水素発生反応(HER)が起こる。OERやORRは過電圧が大きいと、高活性な電極触媒が求められており多くの研究が行われている。またHORやHERは、Ptが高活性であり酸性条件下では過電圧は小さい。一方、アルカリ条件となると反応物が水となるため過電圧が大きくなる。

これまで電解質として用いられてきた固体高分子は、ナフィオンなどのプロトン交換型が主流であった。プロトン交換型は酸性条件となるため腐食が問題となり貴金属触媒を用いる必要がある。一方、アニオン交換型は卑金属触媒を用いることができコスト低減につながるが、高分子膜のイオン伝導性や耐久性に課題があった。しかし、高機能なアニオン交換高分子の開発が進められており今後はアニオン交換膜を用いた水電解や燃料電池も普及していくと考えられている。この場合、水素極のHORやHERに活性な電極触媒が必要となる。電極触媒の開発は盛んに行われており、様々な合金や無機材料を用いた触媒開発が試みられている。一方、電極反応を活性化するために、電解質側の電気二重層や表面に疎水性有機物の修飾も試みられている。電極反応において反応生成物は電気二重層を通過するため、この領域の構造や水との親和性は非常に重要である。これまでに四級アルキルアンモニウムカチオンやメラミンのような含窒素有機物がPt電極近傍に存在することによりORR活性が飛躍的に向上することが知られている。また、HERやHORについても調査されており、表面近傍には親水性イオンが有効である一方、表面から離れた場所を疎水性にすることにより活性が向上する。

これらの実験において疎水性・親水性有機物を電極に修飾する方法として2種類ある。1つは添加法と呼ばれる手法であり、有機物を電解質にそのまま溶解させて活性評価を行う。もう1つは浸漬法と呼ばれる手法であり、有機物をあらかじめ有機溶媒などの溶解させておき、この溶液に電極を浸漬させる。その後過剰な溶液をリンスし活性評価を行う。これらの方法では、修飾有機物の被覆率を制御することが難しく、また、電極反応を失活させるカウンターイオンが含まれる場合は、これらが表面にとく吸着し排除できない欠点もある。

そこで本研究では、真空中で基板表面に有機物を修飾できるエレクトロスプレー法を用いた。有機物溶液に高電圧を印加することで液滴をクーロン力で帯電させ微細化し、差動排気チャンバーを通し脱溶媒させながら真空中の基板へ修飾できる。ここでは表面原子配列が規整されたPt単結晶電極にアルキル鎖の異なる四級アンモニウムカチオンを修飾しHER/HOR活性評価を行った。これまでに浸漬法により四級アンモニウムカチオンを修飾し、HER/HOR活性のアルキル鎖依存性が調査されており、アルキル鎖が長くなり疎水的なカチオンによりHER/HOR活性が向上した。この結果はアルキル鎖がさらに長いカチオンが有効であることを示唆している。これまで $n = 6$ までのアルキルアンモニウムカチオンは調査されているが、より高活性化が期待できる $n > 7$ では、カウンターアニオンにORRを失活させるハロゲン化物イオンが含まれていることや溶媒にアルコールが用いられている。エレクトロスプレー法では、有機溶媒を脱溶媒和しカチオンのみを導入できるため、 $n > 7$ の四級アンモニウムカチオンを修飾し、HER/HOR活性について調査した。

2. 研究成果および考察

基板にはPt(111)を用い、 H_2/O_2 フレイムでアニール後に冷却し超純水で表面を保護して超高真空装置に導入した。有機物修飾には、テトラヘキシルアンモニウムイオン(THexA, $n = 6$), テトラヘプチルアンモニウムイオン(THepA, $n = 7$)およびテトラオクチルアンモニウムイオン(TOA, $n = 8$)を用いた。各アンモニウムカチオンをエタノールに溶解させ2.0 kVの電圧を印加し、イオン化したアンモニウムカチオンを差動排気を経て真空中に導入した。修飾したPt(111)を真空チャンバーから取り出しAr雰囲気下で電気化学セルに移動した。水素飽和した0.1 M $HClO_4$ 溶液を用いリニアスイープボルタモグラム(LSV)を測定した。LSVでは、0.0 V vs RHE以下においてHORによる酸化電流が観測され、0.0 V以下ではHERによる還元電流が観測された。HER/HOR活性は平衡電位である0.0 Vの傾きから評価した。平衡電位付近ではバトラーボルマー式から傾きは交換電流密度(j_0)に比例する。図1にTHexA修飾したPt(111)表面におけるHER/HOR活性についてTHexA被覆率依存性を示す。THexAの被覆率は、ボルタモグラム測定から得られたPt表面への水素吸脱着電流量の減少分から求めた。図中の点線は浸漬法によって測定されたHER/HOR活性値である。THexA修飾では、被覆率 $\theta = 0.20$ 付近で約1.2倍の活性向上がみられた。また修飾量を増加するとHER/HOR活性は減少していき、吸着量が増加すると活性点を塞ぎ失活していくことが分かった。さらに浸漬法と比較しても活性が低くなっており、浸漬法とエレクトロスプレー法では界面の修飾構造が異なっている可能性がある。このような測定を他のアンモニウムカチオンでも実施したところ、THepAおよびTOAにおいてもTHexAと同様で1.2倍程度しかHER/HOR活性が向上しなかった。浸漬法では $n \leq 6$ の四級アンモニウムカチオンを用いてHER/HOR活性を調査したが、炭素数の多いアンモニウムカチオンにおいてHER/HOR活性が向上した。一方、エレクトロスプレー法で修飾した $n \geq 6$ とは傾向が異なっている。

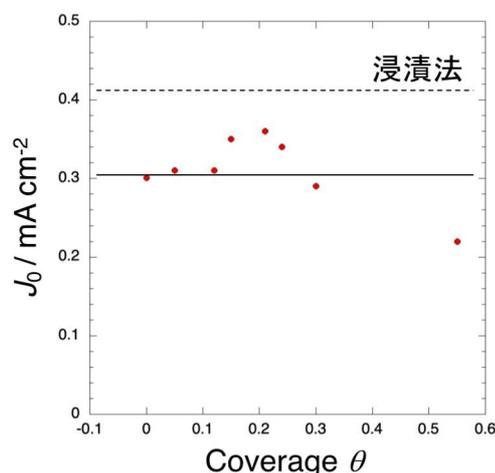


図1 THexA 被覆率と HER/HOR 活性の関係

異なるアルカリ金属カチオン溶液中においてHER/HOR活性を調査したところ親水的な Li^+ が最も高活性であった。水和 Li^+ は表面近傍に接近し、親水的な Li^+ の水和水は酸素ローンペアが Li^+ と強く結合している。このため水和水の水素は Li^+ の外側に向けた配向となることが知られており、水素がPt表面と相互作用しやすい構造となりHER/HOR活性向上に関係していると考えられている。一方、表面から離れた場所においては、嵩高い疎水的なカチオンによりHER/HOR活性が向上する。疎水的なイオンは水と殻内で水素結合を形成するため、水やOH $^-$ の移動を有利にする。浸漬法で修飾した $n \leq 6$ の四級アンモニウムカチオンについては、表面から離れた場所に存在するため水やOH $^-$ の移動を有利にする疎水的なカチオンが有効であった。しかし、エレクトロスプレーにより修飾した場合は、表面近傍にも存在している可能性がある。このため、疎水的な水やOH $^-$ の移動促進効果と表面近傍の水素の供給効果が競争的となり、HER/HORにカチオン依存性がなかったものと思われる。

同様な実験をORRについても行ったが、ORRで活性となる疎水性イオンをエレクトロスプレー法で修飾しても活性が向上しなかった。この結果についても浸漬法とエレクトロスプレー法において有機物イオンの吸着構造が異なっていることを示唆している。一方で、有機物によっては浸漬法とエレクトロスプレー法で同様な活性を示す場合もあり、修飾物質によって依存することが分かった。

3. 将来展望

添加法とエレクトロスプレー法による修飾物質の吸着状態の違いを明らかにしていく。表面から離れたイオン種によりHER/HOR活性が向上することが分かれば、浸漬法により直接吸着した有機物+添加法による表面から離れた有機物による相乗的なHER/HOR活性が期待できるため複合的な修飾方法による活性化も試みる。

4. 研究発表

H. Shimada, Y. Ito, N. Hoshi, M. Nakamura, in preparation.

島田大輝, 星永宏, 中村将志, メラミン修飾したPt電極の酸素還元反応活性と吸着構造の関係, 電気化学会第90回大会(仙台)