

燃料電池反応を活性化する電気二重層の構築

所属： 千葉大学 大学院工学研究院 共生応用化学コース

助成対象者： 中村 将志

概要

燃料電池の普及の為には空気極で起こる酸素還元反応(ORR)の過電圧の活性を向上させ希少かつ高価な Pt の使用量の低減が必要である。ORR を高活性化させる方法として、疎水性有機イオンを修飾することが有効である。しかし、従来の修飾法では、修飾物の被覆率の制御が難しく、また電極反応を失活させる可能性があるカウンターイオンを排除できないという欠点がある。そこで本研究では、真空中へ有機イオンを導入できるエレクトロスプレー法を用いる修飾法の確立を行なった。Pt 単結晶電極にテトラアルキルアンモニウムイオンを修飾し、アルキル鎖依存性を調査した。

abstract

Highly active electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) that occurs at the anode is required to reduce the amount of Pt for the spread use of fuel cells. Modification of electrodes with hydrophobic organic cations is effective for ORR activation. However, conventional modification methods have the disadvantages that the control of the coverage is difficult, and counter ions that deactivate the electrochemical reaction cannot be eliminated. In this study, the ORR activity was evaluated on the single crystal Pt electrodes modified with tetraalkylammonium cations using an electrospray method.

研究内容

背景

炭素循環社会が求められる中、再生可能エネルギーを用いた水素製造や燃料電池での発電は究極の持続可能社会が実現できる。燃料電池は、燃料の酸化反応を利用して化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電方法であり、火力発電などの運動エネルギーを経由して発電する方法と比べエネルギー変換効率に優れている。さらに、燃料に水素を用いることで排出物が水のみとなるため、CO₂を排出せず環境負荷が小さい。他にも燃料電池の構造上、機械的部分や可動部分が少ないため騒音や振動が少なく、タービンなどを有する他の発電と比べ、大変静かであるという利点もある。

しかし、自動車用などの固体高分子形燃料電池は低温で作動するため、空気極で起こる酸素還元反応(ORR)の活性が十分ではない。このため希少かつ高価な Pt が多量に用いられており、普及のためには ORR の活性を向上させる必要がある。ORR を高活性化するために、電極触媒の開発が盛んに行われており、材料や合金組成の最適化が試みられている。一方、ORR を活性化する方法として、疎水性有機物を修飾する方法もある。これまで触媒表面に有機物を修飾することは活性サイトを塞ぐことになるため、触媒活性が低下すると考えられていた。しかし、これまでにメラミンや四級アルキルアンモニウムカチオンのような疎水性有機物を単結晶表面に修飾することで ORR 活性が向上することが明らかになっている[1,2]。単結晶モデル電極を用いた研究において、これらの有機物を電極に修飾する方法として、電解液に有機物を溶解させて電気化学測定を行う添加法と、あらかじめ有機物溶液に電極を浸漬させた後に過剰な溶液を洗浄し電気化学測定を行う浸漬法がある。これらの方法では、被覆率の制御が難しく、また有機イオンの場合、電極反応を失活させる可能性があるカウンターイオンを排除できないという欠点がある。

目的

そこで本研究では、エレクトロスプレー法を用いた修飾を試みた。この手法は有機物を溶解した溶液に高電圧をかけることでクーロン力により液滴を帯電し微細化し脱溶媒させながら真空中へ導入できる。Pt 単結晶電極に超高真空中で四級アンモニウムカチオンを修飾し ORR の活性評価を行った。これまでに添加法による四級アンモニウムカチオンの活性化が実施されており、アルキル鎖が長くなるにつれ ORR 活性が向上した。特にテトラヘキシルアンモニウムカチオン(炭素数 $n = 6$)では、添加前の 8 倍まで ORR 活性が向上した。さらにアルキル鎖が長いカチオンは、より高活性化が期待できるものの $n > 7$ 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水への溶解度が著しく低い。エレクトロスプレー法では、有機溶媒を用いることや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について調査した。

結果

実験では清浄な Pt(111)を超高真空装置に設置しエレクトロスプレーによりテトラオクチルアンモニウムイオン(TOA, $n=8$)、テトラヘプチルアンモニウムイオン(THepA, $n=7$)およびテトラヘキシルアンモニウムイオン(THexA, $n=6$)を修飾した。この試料を Ar 雰囲気下で電気化学セルに移動した。酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 溶液中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、1.0 V vs RHE 以下において ORR による還元電流が観測され、0.7 V 以下では電流値

が一定となった。反応物である酸素の拡散律速のためである。ORR 活性評価は電子移動律速である 0.9 V の電流密度で行った。図 1 に TOA 修飾した Pt(111)表面における ORR 活性の TOA 被覆率依存性である。TOA 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

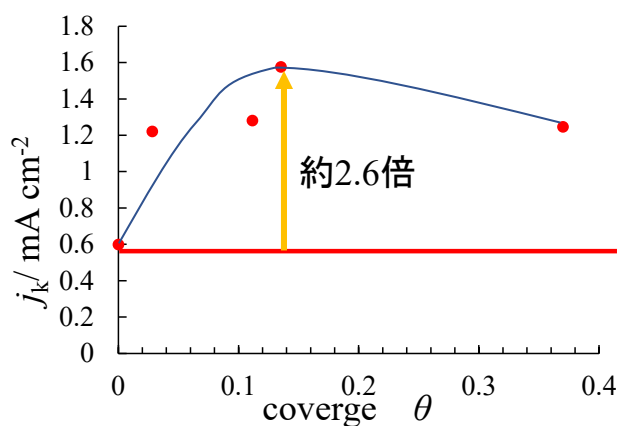


図 1 TOA 被覆率と ORR 活性の関係

電気量の減少分から求めた。TOA 修飾では、被覆率 $\theta = 0.14$ で約 2.6 倍が最大 ORR 活性向上となった。また修飾量を増加すると ORR 活性は減少していき、最適な被覆率があることを意味している。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 では 2.0 倍、THexA では 1.5 倍の ORR 活性向上を観測した。四級アンモニウムカチオンにおいて、より炭素数の多いカチオンが ORR を高活性化される。この結果は、添加法で実施された炭素数が 6 以下のアンモニウムイオンについても同様な傾向であり、より疎水性の高いイオンが ORR 活性を向上させる。

疎水性イオンによる ORR 活性化については、Pt 表面の酸化物形成抑制によるもと考えられている。Pt 表面に形成される酸化物は Pt の酸化状態に依存するが、1.0 V 付近で ORR 活性を低下させるのは PtOH である。PtOH は、周囲の水分子と水素結合しており安定化される。一方、電極近傍に疎水性イオンが接近すると水素結合ネットワークが壊されて酸化物を不安定化し、PtOH の形成が減少することも確認されている。本研究においても従来の

予想通りの結果となった。

一方で、添加法による実験では THexA の場合添加前の 8 倍活性が向上したが、エレクトロスプレー法では 1.5 倍しか向上しなかった。2 つの修飾方法による ORR 活性の違いについては明確な結論が得られていない。添加法では表面だけでなく溶液中にも有機イオンが存在しており、表面から離れたイオンも ORR 活性に影響を及ぼす可能性がある。本助成研究では、アルキルアンモニウムカチオンだけでなくメラミンの修飾についても実施したが、Pt(111)に浸漬法によるメラミン修飾した場合 3.5 倍の ORR 活性向上が報告されている[3]。エレクトロスプレー法による修飾でも 3.2 倍の活性向上が見られ、浸漬法とエレクトロスプレー法は類似の修飾構造であることが示唆される。

今後

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 ORR 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 ORR 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。

引用文献

- [1] M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, *J. Electroanal. Soc.*, **166**, F498 (2019).
- [2] T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Nat. Commun.*, **9**, 4378 (2018).
- [3] N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrocatalysis*, **11**, 275 (2020).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

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

[口頭発表]

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)

[ポスター発表]

島田大輝, 星 永宏, 中村将志, 酸素還元反応を活性化するメラミン修飾した Pt 表面の真空モデリング, 第 13 回電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー(三島), P-07

[その他]

なし