

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655121

研究課題名(和文)ルビジウムによる特異な酸素還元触媒メカニズムの解明

研究課題名(英文)Elucidation of the crucial catalytic effect of rubidium on oxygen reduction reaction

研究代表者

北村 房男 (Kitamura, Fusao)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00224973

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ルビジウムイオンを含む塩基性水溶液中において、金電極での酸素還元反応(ORR)が著しく促進される現象のメカニズムを解明する上で、ルビジウム以外の他成分の存在がORR活性へ大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。そこで、最も高い活性の得られる試薬についてICPやXPSによる化学分析を実施したところ、微量のタリウムが検出された。そこで、タリウムイオンを微量添加して実験したところ、ORR特性が大きく改善されることがわかった。タリウムの影響解析を軸に研究を実施したところ、金表面に吸着したタリウムが、表面水酸基の量や金の電子状態に影響を与えていることがXPSなどの手法により明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to elucidate the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction (ORR) at a gold electrode in the presence of rubidium ion in basic solutions. It was indicated, however, that the catalytic activity of the electrode largely influenced by the presence of substances other than rubidium ion. Chemical analyses using ICP and XPS revealed that a trace amount of thallium existed in the reagent of rubidium salts. The ORR experiment in the presence of tiny amount of thallium ion in the solution showed an appreciable improvement in the catalytic activity. XPS analysis of the electrode surface suggested that the adsorbed thallium can modify the electronic property as well as the adsorption amount of OH groups at the gold electrode surface.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：触媒 燃料電池 ルビジウム 酸素還元反応 タリウム

1. 研究開始当初の背景

次世代のエネルギー変換技術の一つである燃料電池、特に酸素-水素燃料電池では、カソード極において空気中の酸素をいかに効率よく水にまで還元することができるかが、触媒設計上において最も重要であり、実用的見地から見て、現在この要求に応えることのできる触媒は、白金のみである。希少な白金に替わる安価な触媒材料の開発も最重要課題の一つである。申請者らのグループでは、一連のアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) を含む塩基性の水溶液中において、金電極の表面状態を調べる研究を実施してきたが、これと並行して同電極における酸素還元特性を調べているうち、ルビジウムイオン (Rb^+) を含む電解液中においてのみ、酸素の4電子還元が容易に進行するという実験事実を見出していた。

2. 研究の目的

これまでに、金電極上で起こる酸素還元反応 (ORR) に対して、ルビジウムイオンが反応を促進する効果を示すという報告例はなく、また、他のアルカリ金属イオンとの挙動の違いについても知られていなかった。そこで本研究では、なぜそのような機能を示すのか、そのメカニズムを実験的・理論的に解明することを目的として研究を実施した。

3. 研究の方法

電気化学的検討: 電解液中に添加するルビジウム試薬の濃度、共存する他のアニオンやカチオンの種類、溶液の pH などが酸素還元反応の速度論にどのような影響を及ぼすのかについて、サイクリックボルタンメトリー (CV) や回転リング・ディスク電極 (RRDE) を用いた対流ボルタンメトリーなどにより詳細に検討した。

「その場」測定法: 塩基性の水溶液中にルビジウム試薬を添加して金電極で CV 測定を行うと、他のアルカリ金属イオンの場合には見られない表面波が観察される。このことは、ルビジウムイオンが金表面に直接作用して、表面の電子状態あるいは幾何学的構造を変化させているのではないかと考えられた。そこで、電極表面における物理化学的变化を明らかにするために、「その場」赤外分光測定 (IRAS) により、電極表面吸着種の電位依存性などについて検討を行った。さらに、イオン種の吸着・脱着現象の電位依存性を明らかにするために、電気化学マイクロバランス法 (QCM) を適用し、電極重量の変化をモニターした。

分光学的検討: 電極表面に吸着したイオン種を同定するために、測定溶液に接触させた後の電極を洗浄後、真空中に導入して X 線光電子分光法 (XPS) を用いて表面元素分析を実施した。また、測定溶液に含まれる微量元素種の同定と定量には、ICP 発光分析法を用いた。

4. 研究成果

われわれが最初にルビジウムによる特異な促進効果を見出したのは、硫酸ルビジウム試薬を水酸化ナトリウム水溶液中に添加した系においてであった。ところがその後の研究において、用いる試薬の出所由来によっては、必ずしも大きな触媒効果が現れないことが判明した。これは、ルビジウム以外の物質の存在によりその効果が失われているのか、あるいはルビジウム以外の物質が触媒効果に寄与しているのか、またはそれらの協働効果であるのかが疑われた。そこでまず、ルビジウム以外の物質で、溶液中に共存するアニオンやカチオンの及ぼす影響の有無について、検討を実施した。この目的のために、各金属の水酸化物塩 (MOH, $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の水溶液中で ORR 挙動の検討を行ったところ、ルビジウムイオン単味では、ORR に対する促進効果が小さいことがわかった。そこで、溶液中に硫酸イオンや塩化物イオンなど、種々のアニオンを少量ずつ添加し、それらが ORR に及ぼす効果を回転電極法で検討すると同時に、明瞭な促進効果が得られることがわかっている硫酸ルビジウム水溶液について、溶液に含まれる微量共存イオンの化学分析を ICP 発光分析法により実施した。その結果、白金や銀など、本来 ORR に対して高い活性を示す金属イオンは検出されず、そうしたイオン種による ORR 活性向上の疑いはないものと判断された。しかし、同手法で検出できないレベルの成分の存在に関しては疑問が残った。

一方、ORR に対する速度論的效果は、ルビジウムイオンの電極表面における吸着などを介した不均一的な触媒作用に基づくものか、あるいは溶液中化学反応 (不均化反応等) に関与するものかを明らかにするために、「その場」赤外分光法による電極界面観察を実施するとともに、電気化学マイクロバランス法によりイオン吸着の有無を調査した。その結果、金表面に吸着した物質が、ORR の素過程に関与していることが示唆された。

さらに、ORR のみならず、酸素発生反応 (OER) にも影響を及ぼす効果が認められたので、これについても検討を行った。水酸化ナトリウム水溶液中に比べて、水酸化ルビジウム水溶液中では 0.4 V 以上も OER 過電圧が低下した。ここからも、電極表面に吸着した何らかの物質が、反応に関与していることを支持する実験結果が得られた。

以上の一連の研究を通して、酸素還元反応に対して活性を示すルビジウム以外の第二成分の存在が強く示唆されてきたが、これを究明すべくさらに詳細な検討を行った。われわれが最初にこの現象を見出した硫酸ルビジウム試薬を含む水溶液中に金電極を浸漬し、ORR 活性が発現される状態となったことを電気化学測定により確認したのち、水溶液中から引き上げて金表面の XPS 分析を実

施したところ、微量のタリウムイオンが吸着していることが判明した。以前に、ICP-MS 発光分析法を用いて溶液組成についてかなり詳しく分析を行ってはいしたが、XPS で検出されたタリウムイオンの量は、この手法では検出できないほどの低濃度レベルであった。そこで、水酸化ナトリウム水溶液中にタリウムイオンを微量添加して、金電極での酸素還元反応を調べたところ、同反応に対する活性が向上することがわかった。しかし一方において、酸素発生反応に対する活性はほとんど認められなかった。以上の実験事実に基づいて、ルビジウムイオンが ORR に及ぼす効果を正しく見極めるためには、タリウムイオンの影響を評価することが先決である、という結論に達した。そこで、銀や銅、白金など、金以外の他の金属電極についてもタリウムイオンが ORR に対して効果を示すかについて検討を行ったが、金に対する効果が最も大きいことが判明した。

金に吸着したタリウム原子が、ORR に対してどのような役割を演じているかを明らかにするため、XPS を用いた金電極表面の観測を行った。その結果、タリウムが吸着しているときには、吸着していない場合に比べて表面により多くの OH 種が存在することがわかった。こうした OH 種が ORR の素過程において果たす役割については現時点では不明であり、今後さらなる検討を要する。一方、金の価電子帯に着目してみると、タリウムの存在により結合エネルギーが高エネルギー側にシフトすることが判明した。これは、仕事関数の小さなタリウムから金に電子が注入され、コアレベルがシフトしたためと考えられた。逆に考えると、これは金のフェルミレベルが上昇したことに相当し、見かけ上、金がより負に帯電した状態となる。このことは、ORR のような還元反応にとっては有利になると考えられる。以上のことから、タリウムは金表面に吸着して OH 種の供給という役割と、金の電子状態を変化させるといふ両機能を有していると推測され、ORR メカニズムにおいて従来提唱されてきた、吸着による幾何学的効果に加えて、こうした異なる視点からの効果も考慮すべきであるということが結論された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

1. 夢 寧、北村房男、白金の電極触媒活性に及ぼす異種金属イオンの効果、第 59 回ポラログラフィーおよび電気分析討論会、2013 年 11 月 28 日(木)～12 月 1 日(日)、石垣市民会館(沖縄県石垣市浜崎町 1

丁目 1 番 2)

2. 北村房男、電極界面の赤外分光測定、第 59 回ポラログラフィーおよび電気分析討論会、2013 年 11 月 28 日(木)～12 月 1 日(日)、石垣市民会館(沖縄県石垣市浜崎町 1 丁目 1 番 2)

3. 北村房男、金電極での酸素発生・酸素還元反応に及ぼす異種金属原子の触媒効果、電気化学会創立 80 周年記念大会、2013 年 3 月 29 日(金)～31 日(日)、東北大学川内キャンパス(仙台市青葉区川内)

4. 北村房男、アルカリ水溶液中の金電極における酸素還元反応に及ぼすタリウムの効果、第 58 回ポラログラフィーおよび電気分析討論会、2012 年 11 月 26 日(月)～28 日(水)、高尾の森わくわくビレッジ(東京都八王子市市川町 55 番地)

5. 根本泰輔、北村房男、金電極上での酸素発生反応に及ぼす異種金属原子の効果、第 58 回ポラログラフィーおよび電気分析討論会、2012 年 11 月 26 日(月)～28 日(水)、高尾の森わくわくビレッジ(東京都八王子市市川町 55 番地)

6. 北村房男、根本泰輔、 Rb^+ イオンを含む塩基性水溶液中の金電極における酸素発生反応、電気化学会第 79 回大会、2012 年 3 月 29 日(木)～31 日(土)、アクトシティ浜松(浜松市中区板屋町 111-1)

7. 根本泰輔、北村房男、アルカリ金属イオンと金電極表面との相互作用: SEIRAS による検討、第 57 回ポラログラフィーおよび電気分析討論会、2011 年 12 月 1 日(木)～3 日(土)、沖縄県男女共同参画センター「ている」(沖縄県那覇市西 3 丁目 11 番 1 号)

8. 梶井 健、大坂武男、北村房男、多結晶金電極での酸素還元反応に対するルビジウムイオンの効果、2011 年 電気化学秋季大会、平成 23 年 9 月 9 日(金)～11 日(日)、朱鷺メッセ(新潟市中央区万代島 6 番 1 号)

9. 北村房男、Adsorption of Alkali-metal Cations on a Gold Electrode Surface Studied by In Situ Infrared Spectroscopy、Shikata Discussion 2011、平成 23 年 5 月 27 日(金)～29 日(日)、淡路夢舞台(兵庫県淡路市夢舞台 2 番地)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北村 房男 (Kitamura, Fusao)
東京工業大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号：00224973

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：