

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05522

研究課題名(和文)有機表面修飾Ptナノ粒子触媒の酸素還元反応におけるin-situ酸素種評価法開発

研究課題名(英文)Evaluation of surface oxygen containing species on organically modified Pt electrodes by electrochemical impedance spectroscopy

研究代表者

宮林 恵子 (Miyabayashi, Keiko)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50422663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学交流インピーダンス(EIS)法と回転電極法を組み合わせることで、有機化合物で表面修飾した白金電極の酸素種評価を試みた。バルク白金電極のEISを電極回転数を変えて測定したところ、回転数の増加に伴い、混合領域の二重層容量が減少することを見出した。特に、0.8 V以下のOH種の吸着量が増加した。電解質濃度を変えると電極表面の吸着量が変わり、修飾、未修飾電極の両方で電解質濃度の低下に伴い二重層容量が増加した。等位相素子の指数成分は、未修飾電極では減少し電極表面へ基質が近づきにくくなったが、修飾電極では変化なく基質侵入深さに電解質濃度依存性がないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電極触媒の吸着酸素種の評価は難しく、一般に大型放射光施設での計測が必要である。通常の実験室での測定装置で評価できるようになれば、新規触媒を開発した際に速やかにその影響を評価でき、より高性能触媒の開発を加速化できると考えられる。本研究の成果は、広く普及している電気化学測定装置での測定が可能な電気化学交流インピーダンス法を回転電極法と組み合わせることで、電極表面での酸素種の振舞を捉えるための基礎的知見を得たことである。モデル修飾電極の結果から、電解質濃度を下げても反応基質の侵入深さが変わらず、強酸性や強アルカリ性電解質より中性電解質で表面修飾触媒が活性を示す可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：By combining the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with the rotating electrode method, oxygen species of surface-modified platinum electrodes were evaluated. We measured the EIS of bulk Pt electrodes at different electrode rotation speeds and found that the double-layer capacitance in the mixed region decreased with increasing rotation speed. In particular, the adsorption of OH species dissociated from water increased below 0.8 V. Measurements at different electrolyte concentrations showed that for the unmodified electrode, the double layer capacitance increased as the electrolyte concentration decreased, and the exponential value of the constant phase element became small, making it more difficult for the reaction substrate to penetrate the electrode surface. However, in the case of a platinum electrode modified with a corrole derivative, the double-layer capacity increased, and the substrate penetration depth did not change depending on electrolyte concentration.

研究分野：材料科学

キーワード：電極触媒 酸素還元反応 電気化学交流インピーダンス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子の構造制御技術の進展を背景にして、形状や組成制御した金属ナノ粒子の酸素還元反応電極触媒への適用に関する研究がきわめて活発になされている。ナノ粒子の構造制御には有機物による表面安定化が不可欠であるが、有機物は、触媒活性部位を占有すると考えられ、溶剤洗浄や熱処理等により除去されてきた。イオン液体で修飾した触媒が酸素還元反応に対し高活性を示すと報告され、¹⁾ナノ粒子の構造制御に加えて、表面修飾は、新たな活性向上手法として期待されている。

研究代表者らは、有機表面修飾剤の官能基を変えることで金属ナノ粒子の表面特性を制御する独創的な研究を展開し、芳香族アルキルアミンや過フッ素化アルキルアミンによって表面修飾した Pt ナノ粒子が、酸素還元反応の触媒活性および耐久性の大幅な向上に有効であることを独自に見出している。^{2) 3)}

表面修飾した電極触媒の酸素還元活性向上機構は、表面修飾による触媒表面の酸素濃度(溶解度)の向上、触媒被毒種とされる酸素種(水の解離で生成する OH など)の吸着抑制、電子的な効果の可能性が提案されている。修飾触媒表面は複雑な構造であり、酸素濃度や吸着酸素種の直接評価は困難であった。触媒の表面酸素濃度や、吸着被毒種を定量する実験的評価に関する報告はなく、表面修飾による活性向上機構は未だ推定の域を出ない。

2. 研究の目的

表面修飾による触媒活性向上機構は、触媒表面の酸素濃度向上や触媒を被毒する酸素種の吸着抑制が提案されているが、提案される機構を支持する実験的評価手法が確立されていない。回転電極法と電気化学交流インピーダンス法を組み合わせ、酸素雰囲気下、表面修飾触媒を評価することで、等価回路解析により、触媒表面への酸素種の侵入深さにより、有機化合物による表面修飾触媒の活性向上機構が解明できるのではないかと考えた。これらの知見を得ることで、新たな表面修飾剤を開発し、高性能触媒の開発につながると考えた。そこで、本研究では、触媒界面の評価法を開発し、表面修飾による酸素還元反応機構の解明を目的とした。

3. 研究の方法

修飾剤付きバルク白金電極または修飾剤で修飾した市販触媒を塗布したグラッシーカーボン電極を作用極とし、参照極には可逆水素電極、対極には白金ワイヤーを用いた。過塩素酸を電解質とし、アルゴンまたは酸素飽和下で電気化学測定した。サイクリックボルタモグラムの水素吸着波から修飾電極の電気化学活性比表面積を算出した。電気化学交流インピーダンス(EIS)は、周波数範囲 100 kHz ~ 1 Hz までを振幅 5 mV の条件で測定した。物質輸送抵抗の影響を評価するため、作用電極を 100, 400, 900, 1600, 2500 rpm で回転させ測定した。得られたスペクトルは、Zshimp win により等価回路解析した。

修飾剤のモデル化合物として、5,10,15-tris(phenyl)corrole および 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrole をピロールとベンズアルデヒド、ピロールと過フッ素化ベンズアルデヒドから既報に従い合成した。モデル化合物の合成は質量分析、および重クロロホルム中での ¹H-NMR により確認した。市販触媒 (TEC10V30E) へ規定量の修飾剤を含浸混合して修飾触媒を得た。触媒中の白金量は誘導結合プラズマ発光分光により測定した。触媒インクは、秤量した触媒へ、水/プロパノール/5% Nafion を添加し、超音波分散し調整した。グラッシーカーボン電極上へ規定量の白金となるようインクを滴下、乾燥させ作用極とした。バルク白金は、アルミナで研磨、超純水洗浄の後、測定に用いた。コロールを修飾したバルク白金電極は、気液界面で製膜したコロール膜をバルク白金上へ採膜し乾燥の後、作用極とした。コロール膜の膜厚は、原子間力顕微鏡により評価した。

4. 研究成果

バルク白金電極について、アルゴン飽和下で測定条件を最適化した。酸素還元反応は、0.9 V 付近で生じることから、0.6 ~ 1.05V において EIS の電位依存性を評価した。EIS の周波数範囲を 100 kHz ~ 0.1 Hz とした場合、EIS 測定後にサイクリックボルタモグラムから求めた電気化学活性比表面積が 20%低下したことから、交流電位の印加により電極の表面構造が大きく変化したと考えた。周波数範囲及び振幅を検討し、それぞれ 100 kHz ~ 1 Hz、振幅 5 mV とした。等価回路解析により得られたスペクトルは、溶液抵抗と分極抵抗および二重層容量に対応する等位相素子でフィッティングできた。解析の結果、水の解離により生成した OH 吸着が 0.8 V 以下で生じ、酸素原子の吸着と考えられる容量成分が 0.8 V 以上で認められた。EIS の二重層容量に対応する等位相素子の指数成分の測定電位依存性を評価した結果、0.85 V 以上で大きく減少しており、既報と同様、高速吸着種の存在または表面吸着種の相転移が起こっていることが確認できた。

電極回転数が EIS の結果へ及ぼす影響について評価した。電極回転数の低下に伴い二重層容量が増加する結果が得られた(図 1)。特に 0.8 V 以下において二重層容量の増加が大きく、回転数の増加に伴い OH 吸着が減少したと考えられる。拡散層が薄くなることで、二重層容量が低下したと考えられる。

酸素飽和下においても同様に評価した。アルゴン飽和下と比較し、二重層容量は小さく電位依存性が認められた。二重層容量は、0.6 V 以下、0.65~0.8 V、0.9 V 以上の領域の順に増加し、低電位では表面酸素が速やかに反応し、二重層容量が小さくなるが、電位の上昇に伴い反応性の低い酸素種が吸着すると考えられる。アルゴン雰囲気における測定結果と組み合わせることで、二重層容量を求めることができること示唆された。

基質侵入深さの指標である等位相素子の指数成分は、アルゴン雰囲気下と同様の電位依存性を示したが、600 Hz 以下においてより小さな値を取ることが分かった。酸素雰囲気下では 0.8 V 以下において拡散由来と考えられる大きな Warburg インピーダンスが存在すると考えられる。拡散の影響を低減するため電極回転数を 2500 rpm として測定したが、0.8 V 以下において大きな拡散抵抗が含まれることが分かった。

新規修飾触媒として、5,10,15-tris(phenyl)corrole および 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrole を修飾した市販触媒の電極特性評価を行った。いずれも XPS から N 1s 由来のピークが確認でき、コロール分子が触媒表面に存在することを確認した。XPS による電子状態の評価では、コロール修飾触媒の Pt 4f ピークは、低結合エネルギー側にシフトしており、修飾剤により白金の電子状態が制御可能であることが分かった。修飾触媒の電極触媒特性を評価したところ、評価後には初期の電気化学活性比表面積より増加し、電位サイクル時に触媒表面からコロールが脱離することが分かった。コロール分子にアミノ基を導入し縮合し製膜することで大面積化することで、より強固に電極表面へ吸着させたモデル白金電極を作製した。原子間力顕微鏡観察から合成した膜は、膜厚 1.9 nm であった。バルク白金電極と比較し電気化学活性比表面積が低下しており、膜が電極表面へ修飾されていると判断した。修飾電極の酸素還元反応電極触媒特性を評価したところ、バルク白金と比較し活性が大きく低下した。作用極の回転数が 1600 rpm 以上では、分極曲線の拡散限界電流値が大幅に小さくなり、EIS の等価回路解析においても拡散抵抗が大きく、アルキルアミン修飾触媒と比較し、コロール修飾電極表面で酸素輸送が大きく阻害されていることが分かった。EIS の解析結果から二重層容量の等位相素子の指数成分が小さく、バルク白金電極と比較し修飾電極では反応基質の電極表面への侵入深さが浅いことと矛盾しない(図 2)。アルゴン雰囲気下において、修飾電極では二重層容量がより低電位から増加し、有機膜での修飾により、OH 種が吸着しやすくなることが示唆された。研究代表者らがこれまで用いた修飾剤は低極性化合物であったが、^{2), 3)}ピロール窒素原子を含むコロールを利用することで酸素種吸着が促進し、N 原子上での二電子還元が優先する可能性が示唆された。電解質濃度は、電極表面吸着 OH の濃度に影響を及ぼすことが知られている。バルク白金では電解質濃度の低下に伴い OH 吸着量の増加や基質侵入深さが浅くなることとみとめられたが、コロール修飾電極では電解質濃度の影響が小さいことが分かった。

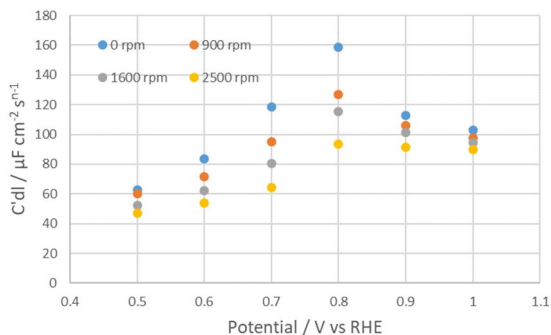


図 1 二重層容量の電極回転数依存性

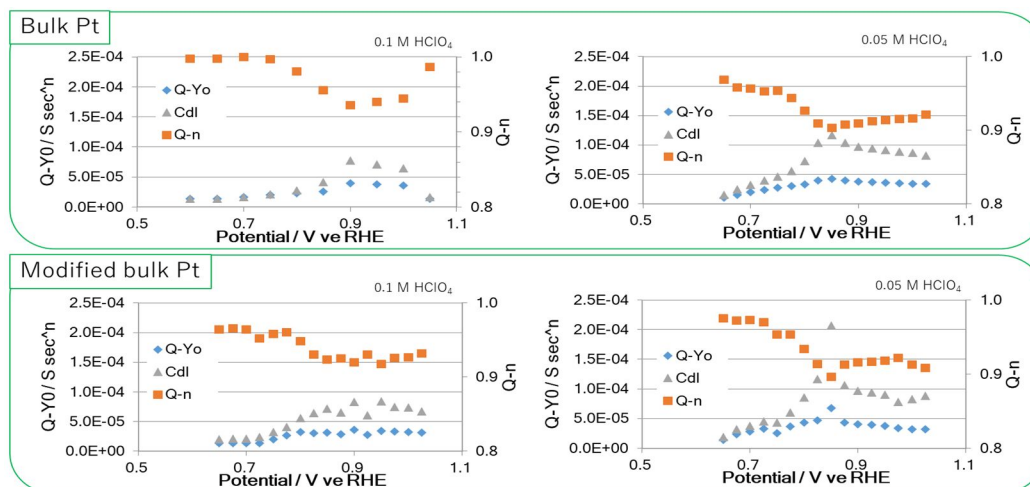


図 2 バルク白金およびコロール修飾バルク白金電極の EIS 解析結果

<引用文献>

- 1) “Accelerating Oxygen-Reduction Catalysts through Preventing Poisoning with Non-Reactive Species by Using Hydrophobic Ionic Liquids” G-R Zhang, M. Munoz, B. J. M. Etzold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2257-2261.
- 2) “Platinum Nanoparticles Modified with Alkylamine Derivatives as an Active and Stable Catalyst for Oxygen Reduction Reaction”, K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir*, **2014**, 30, 2936–2942.
- 3) “Platinum Nanoparticles Modified with Perfluorinated Alkylamines as a Model Cathode Catalyst for Fuel Cells” Miyabayashi, M. Miyake, *Electroanalysis*, **2017**, 29, 898-906.
- 4) “Detection of 2D phase transitions at the electrode/electrolyte interface using electrochemical impedance spectroscopy” J. Tymoczko, V. Colic, A. S. Bandarenka, W. Schuhmann, *Surface Science*, **2015**, 631, 81-87.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Keiko Miyabayashi, Yodai Shirayama, Gupta Srubhi, Hirokazu Tatsuoka	4. 巻 35
2. 論文標題 Identical-location Transmission Electron Microscopy of Pt Nanoparticle Electrocatalysts Using Iridium-coated Au Grids for Fuel Cell Durability Tests Simulating Start-up and Shutdown Conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electroanalysis	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/elan.202200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮林恵子、近藤潤奈、若尾直史
2. 発表標題 二ホウ化チタンを担体とした白金ナノワイヤー触媒の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮林恵子
2. 発表標題 酸素還元反応電極触媒の劣化過程の同一視野TEM観察
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮林恵子
2. 発表標題 コロール修飾白金電極の表面酸化物形成における電解質濃度の影響
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 みなみ・Boldbaatar Misheel・宮林 恵子
2. 発表標題 コロールおよびポルフィリン修飾白金担持触媒の酸素還元反応電極触媒特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------