

令和 2 年 7 月 12 日現在

機関番号：31103

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05994・19K21138

研究課題名(和文) 電極表面での有機ハイドライド電解合成による新規水素貯蔵システムの開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen storage system by electrochemical synthesis of organic hydride on the surface of electrode

研究代表者

片山 裕美 (Katayama, Yumi)

八戸工業大学・工学部・助教

研究者番号：30823661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、自己組織化単分子膜を利用した電気化学的有機ハイドライド法の新規手法の開発を目指し、電極表面に水素貯蔵材料を修飾し水系電解液中でのワンポット反応システムの開発を行っている。本研究では、水素貯蔵材料として一般的なトルエンを基本骨格としてベンゼンチオールまたはフェニルエタンチオールを用いて、電極への修飾条件の最適化を行うことにより 3.4×10^{14} 個/cm²まで分子を吸着させることを可能とし、SAM膜修飾電極を用いた電気化学測定からフェニル基由来の酸化還元ピークが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、電気化学的手法による有機ハイドライド法で課題であった、水溶性の低い水素貯蔵材料に効率の良い水素供給方法や、拡散律速により徐々に反応効率の低下を解決するため、自己組織化単分子膜として水素貯蔵材料を電極上に修飾する方法を開発する。本手法によりワンポットでの反応が可能になり、拡散律速の影響が小さいことから新たな水素貯蔵技術として期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop a new electrochemical organic hydride method by a one-pot reaction using Au electrode modifying self-assembled monolayer(=SAM) as hydrogen storage material. In this study, benzenethiol or phenylethanethiol as a hydrogen storage material was modified on Au electrode. By optimization of the modification conditions, 3.4×10^{14} molecules per unit area of the material was adsorbed on the electrode. And the redox peaks of the SAM were confirmed by cyclic voltammetry.

研究分野：環境化学

キーワード：電気化学 自己組織化単分子膜 有機ハイドライド

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、日本国内では、水素をエネルギーとして利用する“水素社会”を目指し、大幅な省エネルギーや環境負荷低減に大きく貢献する動きが高まっており、2014年にエネルギー基本計画が閣議決定された。そのような中、課題となるのは水素の安定的な供給に向けた貯蔵・輸送技術の開発である。現在、水素を高圧ガスや液化水素の形で運搬する方法が広く活用されているが、高圧ガス保安法等の法規への対応が必要であるという課題がある。

これらの課題点を打破するため、最近では有機ハイドライド法を用いた水素の固定化技術の開発が進められている。有機ハイドライド法とは、水素をトルエン等の有機物に化合（例えば、トルエン→メチルシクロヘキサン）させて貯蔵・輸送を行う技術である。高圧ガスと比較して約600分の1程度の体積になることや、既存の化学物質を輸送・貯蔵するインフラを活用することが可能というメリットから研究が盛んに行われている。

有機ハイドライド法は主に触媒反応や電気化学的手法がとられているが、両者とも水素貯蔵材料の水素化/脱水素化効率の改善が求められている。電気化学的手法は、常圧・常温下でも通常の有機化学反応の熱エネルギーに比べて非常に高いポテンシャルエネルギーを有するため、触媒による脱水素化反応よりも温和な条件下での反応が可能になることが見込まれる。しかしながら、水素貯蔵材料は水溶性が低く、水素源となる水系電解液からの水素供給の効率化が必須である。また、不純物や夾雑物により副反応や電極不活化に影響があることが課題点となり、水素貯蔵材料の精製が必要であることや、拡散律速により時間経過とともに反応効率が低下することも課題点として挙げられる。

そこで本研究では、上述の課題を解決するため電極表面上に水素貯蔵材料を修飾させることでワンポット化や高効率化をはかり新規水素貯蔵システムの開発をめざす。

2. 研究の目的

本研究は、有機ハイドライド法—電極の一体型水素貯蔵システムの開発を目的とし、電極表面に修飾した水素貯蔵材料の被覆率、酸化/還元反応挙動について検討する。電極への修飾は、自己組織化単分子膜 (SAM 膜) を用いて行う。修飾する方法は、一般的に広く検討されている方法であるが、本研究のように有機ハイドライド法への応用は初めての試みである。電極へ修飾することにより、①反応物および溶媒として可燃性の有機溶媒を使用しない (水系電解液のみ)、②電極近傍で反応が可能になる (より温和な条件下での反応が可能)、③夾雑物および不純物の影響を最小限に抑える。将来的には、水素貯蔵/脱水素および燃料電池システムのワンポット化を目指し、より簡易化した水素貯蔵・輸送システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

(i) 自己組織化単分子膜の修飾条件の検討

板状 Au 電極 (2 cm×2 cm) をダイヤモンド研磨、アルミナ研磨、ピラニア液 (硫酸 : 過酸化水素 = 3 : 1) で洗浄後、1 mM~10 mM ベンゼンチオール (BT) およびフェニルエタンチオール (PET) のエタノール溶液に所定の条件下で浸漬させ、電極表面上に自己組織化単分子膜 (SAM 膜) を形成させた。浸漬後、エタノールおよび蒸留水で洗浄後、Pt 対電極、Ag/AgCl 参照電極を用いて 0.5 M 水酸化カリウム水溶液中でサイクリックボルタンメトリー分析を行い SAM 膜の還元脱離波を測定した。得られたボルタモグラムの還元ピークから修飾分子数を下式より算出した。なお、測定セルは単位面積当たりの修飾分子数を算出しやすいように電極評価セル (Fig. 1, BAS 社, シールにより電極面積を 0.3318 cm² に統一して測定可能) を用いた。

$$\text{SAM 分子数 (個/cm}^2\text{)} = \text{ピーク電気量 (C)} \times \text{アボガドロ定数} \\ \times \text{ファラデー定数 / 電極面積}$$

測定後、SAM 膜の形成確認のため電解液をジエチルエーテルで脱離した化合物を抽出し GC/MS 分析から化合物の同定を行った。



Fig.1 Electrochemical cell

(ii) 電極修飾分子の酸化還元挙動の電気化学測定

上述 (1) で作用電極表面上に BT または PET を修飾した Au 作用電極、Pt 対電極、Ag/AgCl 参照電極を用いて、0.5 M HClO₄ 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行い修飾分子の酸化還元挙動を確認した。測定セルは 20 mL 容のガラスセルを用いて測定した。

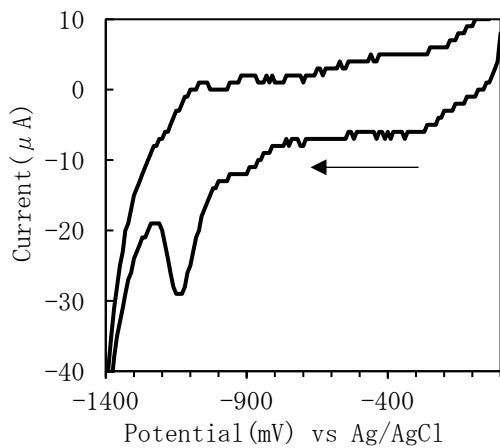


Fig.2 CV of reductive desorption of 2-phenylethanethiol on Au electrode in 0.5 M KOH

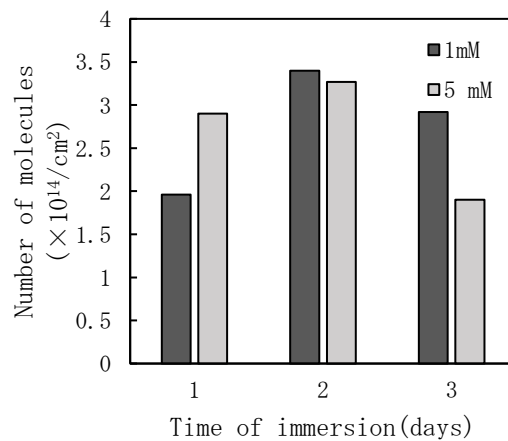


Fig.3 Effect of concentration and time of immersion on the number of molecules on Au electrode

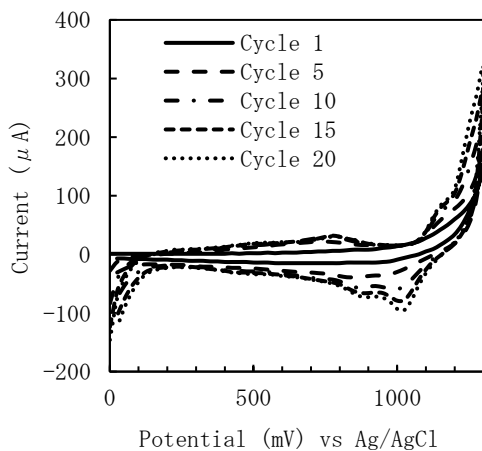


Fig.4 CV of benzenethiol on Au electrode in 0.5 M HClO₄

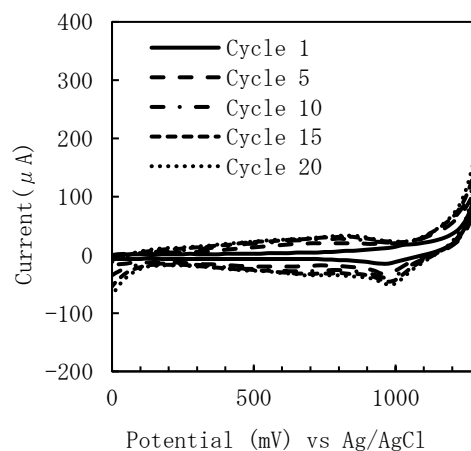


Fig.5 CV of 2-phenylethanethiol on Au electrode in 0.5 M HClO₄

4. 研究成果

本研究では、(i)自己組織化単分子膜の修飾条件の検討、(ii)電極に修飾した BT および PET の酸化還元挙動の測定について検討を行った。

(i) 自己組織化単分子膜の修飾条件の検討

本項では、フェニルエタンチオール (PET) を金電極上に自己組織化単分子膜として修飾し、より多くの分子を修飾できるように修飾条件の検討について、電極洗浄方法、溶液濃度、および、浸漬時間について比較を行った。

まず電極の洗浄方法の検討については、電極表面上の有機物を除去するため、ピラニア液 (硫酸 : 60% 過酸化水素 = 3 : 1) 洗浄を基本とした。これにダイヤモンド、アルミナ研磨を加えて修飾分子数に影響が出るのか検討した。評価方法は、Au-S の還元脱離ピークの電気量から修飾分子数を求めて比較をした。その結果、研磨操作なしの場合 1.63×10^{14} 個/cm² であるのに対して、研磨ありの場合では 2.13×10^{14} 個/cm² となり研磨ありの方がより多くの分子を修飾することが可能となった。

次いで SAM 膜形成条件について検討した。SAM 膜形成に関する実験では 1 mM ~ 10 mM のエタノール溶液で作製している場合が多いため、本研究では 1 mM と 5 mM の溶液で作製した SAM 膜修飾電極上の修飾分子数の比較を行った。Au-S 還元脱離波を測定するため、0 mV から -1400 mV までを掃引させて CV 分析を行ったところ、およそ -1130 mV 付近にフェニルエタンチオールの還元脱離ピークがみられた (Fig. 2)。CV 測定後の電解液をジエチルエーテルで抽出し GC/MS 分析をしたところ、フェニルエタンチオールとみられる分子イオンピークが確認されたことから、電極上に SAM 膜として修飾され、CV 分析により脱離したことが示唆される。Fig. 2 ボルタモグラムのピーク電気量から単位面積当たりの修飾分子数を算出した。Fig. 3 より、浸漬日数が 1 日と短い場合、高い濃度の 5 mM の方が修飾分子数が多いが 3 日間の場合では 1 mM よりも修飾分子数が少ない結果となった。一般的に SAM 膜は、電極表面上に吸着したのち吸脱着を繰り返しながら、

より配向性の高いSAM膜となるように再配列される。そのため、高濃度溶液の場合、短期間であれば電極上に吸着する分子は多くなるが、長期間になるほど分子が密集していると再配列するのを妨げられるため修飾分子数が少なくなったと考えられる。今回検討した中では、1 mM フェニルエタンチオール溶液に2日間浸漬させると 3.4×10^{14} 個/cm² と最も多く修飾していることが明らかとなった。

(ii) 自己組織化単分子膜の酸化／還元挙動

Fig. 4 は BT 修飾電極のボルタモグラムである。780 mV および 1150 mV 付近に緩やかな酸化ピークがみられ、880 mV および 1000 mV 付近に還元ピークがみられた。一方、PET 修飾電極のボルタモグラム (Fig. 5) では、850 mV に緩やかな酸化ピークと 1000 mV に還元ピークがみられ、BT および PET いずれのピークも掃引を繰り返すほどピーク電流値増加していた。ピーク電流は BT を修飾した電極の方が大きく、酸化ピークは PET よりも低電位側に見られたことから、電極からフェニル基までの距離 (アルキル基の長さ) が影響していると考えられる。これらのピークは、フェニル基の酸化 - 還元、または隣り合った分子同士の電解酸化重合に由来するピークである可能性があるが、酸化還元後の化合物の特定には至っておらず、今後同定を進めていく予定である。もし、フェニル基の酸化還元挙動であると決定された場合、水溶液中というシンプルな測定系での処理が可能となり、新たな有機ハイドライド法の一つとして提案していきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|