

電解液のイオンが電気化学反応の選択性を支配する

～高価な電極材料に頼らない高効率なエネルギー変換・材料合成技術に期待～

配布日時：2023年12月26日14時

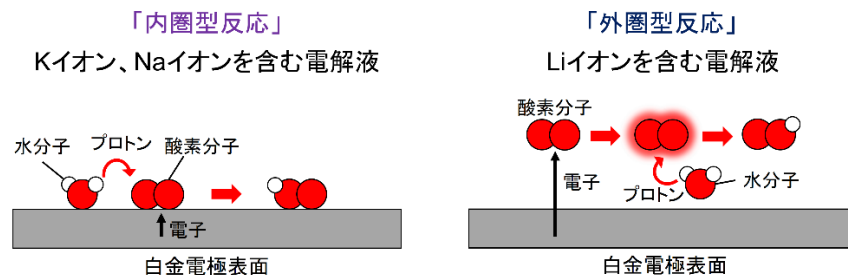
国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）

概要

1. NIMS*とユヴァスキュラ大学（フィンランド）からなる国際共同研究グループは、電気化学反応における電子とプロトン（水素イオン）の移動機構が電解液中の陽イオンによって制御できることを明らかにしました。本研究成果は、燃料電池や水の電気分解等による水素製造等、様々な電気化学反応で反応選択性を高め、エネルギー変換効率や材料合成効率と経済性との両立に貢献すると期待されます。

2. 電気化学反応は一般に電極表面と電解液の界面で進行するため、電極と電解液双方の構造や特性の理解が、反応速度の制御や反応機構の解明に重要です。燃料電池に重要な酸素還元反応では、電解液中のイオンの種類や濃度が反応速度に影響することが知られていますが、詳細な反応経路や反応の選択性への影響は明らかにされていませんでした。

3. 今回、国際共同研究チームは、アルカリ性電解液中における白金電極上の酸素還元反応において、電子とプロトンの移動機構が電解液中の陽イオンによって選択的に変わることを初めて明らかにしました。白金電極上の酸素還元反応では、酸素分子が分子骨格を大きく変えるか否かによって「内圏型反応」と「外圏型反応」の2種類の反応経路が存在します。内圏型反応では酸素分子が電極表面に吸着し、分子結合を切って電極と電子を授受し、外圏型反応では電極表面から少し離れた位置で酸素分子への電子移動が起こります。今回、精密電気化学測定と第一原理計算を用いて詳細な分析を行った結果、リチウムイオンを含む電解液は外圏型反応が生じやすい一方で、カリウムイオンやナトリウムイオンを含む電解液は、従来の報告通り内圏型反応が生じやすいことが明らかになりました。この違いは、陽イオンと電極表面や水分子、反応中間体との相互作用に起因していると考えられます。



4. 本研究により、酸素還元反応の機構は電解液の組成によっても制御できることがわかりました。これまで電極材料が担っていた反応機構の制御を電解液が行うことでより安価な電極材料の利用を可能にし、さらに電極との相乗効果によってこれまで達成できなかった反応効率や選択性の向上が期待されます。

5. 本研究は、NIMS 若手国際研究センター（ICYS）の久米田友明 ICYS リサーチフェロー、エネルギー・環境材料研究センター坂牛健 主幹研究員、ユヴァスキュラ大学からなる国際共同研究グループによって行われました。

6. 本研究成果は、2023年11月20日付で、ドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン版に掲載されました。

* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

研究の背景

電気化学反応は、リチウムイオン二次電池、燃料電池⁽¹⁾、水の電気分解のような技術にとって極めて重要であり、電極と電解質の界面での電子移動が物質変換をもたらします。酸素還元反応⁽²⁾は酸素分子 (O_2) が電極から電子を、電解液からプロトン (水素イオン: H^+) を受け取って水分子 (H_2O) または水酸化物イオン (OH^-) に変換される基本的な電気化学反応です。燃料電池に不可欠なこの反応は長年研究されてきましたが、複数の電子とプロトンが関与する複雑な反応であるため、現在において原子レベルでの反応機構⁽³⁾は十分に解明されていません。

電気化学反応は内圏 (inner-sphere) 型反応⁽⁴⁾と外圏 (outer-sphere) 型反応⁽⁵⁾に大別されます。内圏型反応では反応物や反応中間体が電極表面に吸着し、電極表面で電子やプロトンの授受が行われます。一方、外圏型反応では反応物や反応中間体は電極表面に吸着せず、反応は電極から離れた位置 (表面近傍) で進行します。これまで、白金電極上の酸素還元反応では内圏型反応が支配的と考えられてきましたが、アルカリ性条件下では、どちらの反応も進行するなど、外圏型反応の寄与は十分に解明されていません。

酸素還元反応のように複数の反応経路が同時に進行する場合、生成物の選択性を高めるために特定の反応を優先的に進行させることは重要です。例えば、燃料電池においては内圏型反応で酸素を水に変換する反応経路がエネルギー効率上有利であるので、そのために白金などの貴金属が電極材料として用いられます。一方、酸素から過酸化水素を生成する目的の場合は外圏型反応も重要な反応経路であり、この場合には卑金属や炭素系材料も電極として用いられます。電極材料による反応選択性を高める研究は多いのですが、電解液の影響については十分に明らかにされていません。電解液による反応機構の制御は、反応の選択性をさらに増やし、より安価な電極材料の選択が可能になります。

研究内容と成果

本研究ではまず、白金電極上の酸素還元反応に伴う電流を測定するために電気化学測定を行いました。図 1 に酸素ガスで飽和されたアルカリ性の水酸化カリウム (KOH) および水酸化リチウム (LiOH) 水溶液中における、白金単結晶電極⁽⁶⁾上の電流-電位曲線を示します。実線および破線はそれぞれ電極電位⁽⁷⁾を正方向および負方向に走査した結果を示しています。これまでの多くの研究では正方向に電位走査した結果に焦点が当てられていました。今回、両方の電位走査方向の結果を比較したところ、KOH 中では走査方向に依存して還元電流が顕著に変化した (青矢印) のに対し、LiOH 中では走査方向にほとんど依存しない (赤矢印) ことがわかりました。また、KOH 中では正方向走査時 (実線) と比べて負方向走査時 (破線) では電流-電位曲線が低電位側にシフトしており、これは内圏型の反応機構に関係していると考えられます。逆に LiOH 中ではわずかに高電位側にシフトし、KOH 中とは逆の傾向を示しました。

次に、外圏型反応が進行していることを確かめるために回転リングディスク電極⁽⁸⁾を用いた測定を行いました。アルカリ性電解液中の酸素還元反応では、 O_2 分子は内圏型反応では水酸化物イオン (OH^-) に、外圏型反応では超酸化水素イオン (HO_2^-) にそれぞれ還元されます。回転リングディスク電極測定ではリング電極上で HO_2^- を選択的に検出することで外圏型反応を見積もることができます。図 2 に回転リングディスク電極測定におけるリング電極の電流プロファイルを示します。電解液には LiOH と KOH に加え、水酸化ナトリウム (NaOH) および水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) という陽イオンだけが異なる 4 種類を用いました。負方向走査時の電極電位 0.8 V 付近のリング電流ピークは TMAOH < KOH < NaOH < LiOH の順で大きくなり、ピーク電流値の比較から LiOH 中では KOH 中と比べておよそ 4 倍の HO_2^- が生成することがわかりました。これらの実験結果から、LiOH 中では他の電解液中と比べて外圏型反応が起こりやすいことがわかりました。

電解液中のイオンが内圏型反応と外圏型反応の選択性に影響するメカニズムを解明するために、第一原理計算⁽⁹⁾によって電極と電解液の界面の構造を解析しました。酸素還元反応中では電解液中の水酸化物イオン (OH^-) が白金電極表面と反応することで白金水酸化物 (PtOH) を形成します。さらに高い電位では、白金水酸化物は白金酸化物 (PtO) になります。計算の結果、カリウムイオン (K^+) が存在する場合、同じ電位でもリチウムイオン (Li^+) と比べて白金酸化物の状態が存在しやすいことがわかりました。白金酸化物は電位に対して不可逆的に形成・解離するため、電気化学測定で電位走査方向に応じて電流-電位曲線がシフトした結果と一致しました。一方で、 Li^+ が存在する場合、白金水酸化物が安定して存在することが示されました。さらに、 Li^+ は、外圏型反応の反応中間体である超酸化物イオン (O_2^-) と相互作用することでそれを安定化させることがわかりました。

図3に本研究で提案された酸素還元反応の反応機構を示します。K⁺やNa⁺水溶液中ではO₂分子は電極表面に吸着し、内圏型の電子・プロトン移動を経てOH⁻へと還元されます(図3上)。一方、Li⁺は外圏型の電子・プロトン移動に必要な白金水酸化物や電極-電解液界面の水分子、そして反応中間体のO₂⁻と相互作用することでそれらを安定化させます。白金水酸化物は水分子を介してO₂分子と相互作用しており、電極表面からO₂分子へのトンネル効果⁽¹⁰⁾による外圏型電子移動を促進すると考えられます(図3下左端)。また、水和(水分子によって溶媒和)したLi⁺は、水和したK⁺やNa⁺よりも強く周囲の水分子と相互作用することで外圏型のプロトン移動を促進すると考えられます(図3下左から2番目)。その結果、外圏型反応が促進されることでO₂はO₂⁻を経てHO₂⁻へと変換されます。内圏型反応と外圏型反応の選択性は陽イオンと白金水酸化物や反応中間体および水分子との相互作用の強さに起因すると考えられます。本研究は、酸素還元反応における電子・プロトン移動機構がイオンによって制御されることを初めて示したものです。本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別推進研究(19H05460)および特別研究員制度(21J00688、22KJ3237)の助成を受けて実施されました。

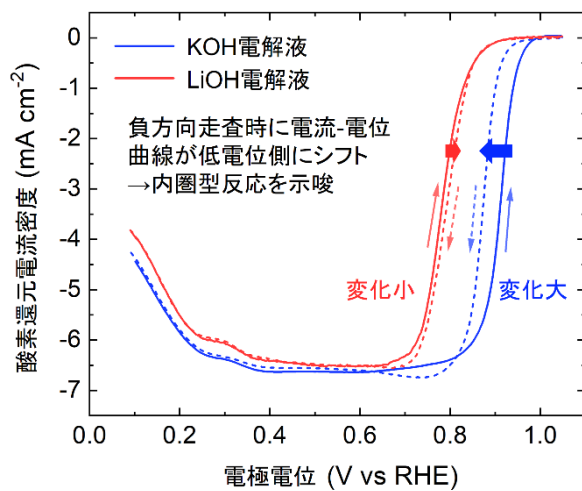


図1. 白金(111)面単結晶電極上の酸素還元反応における電流-電位曲線。実線:正方向電位走査,破線:負方向電位走査。電位走査速度:0.05 V/s。電極回転速度:毎分2500回転。

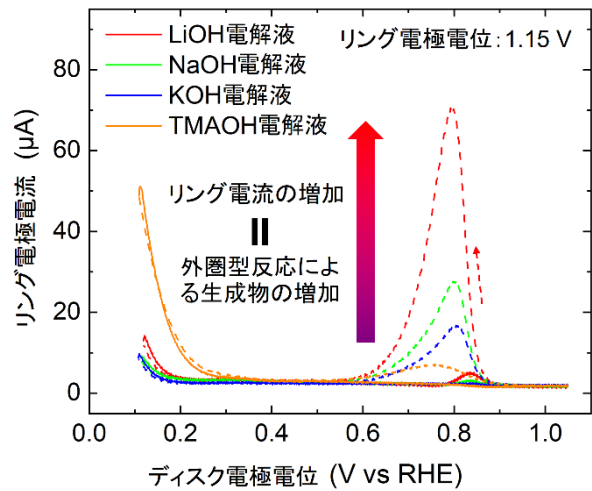
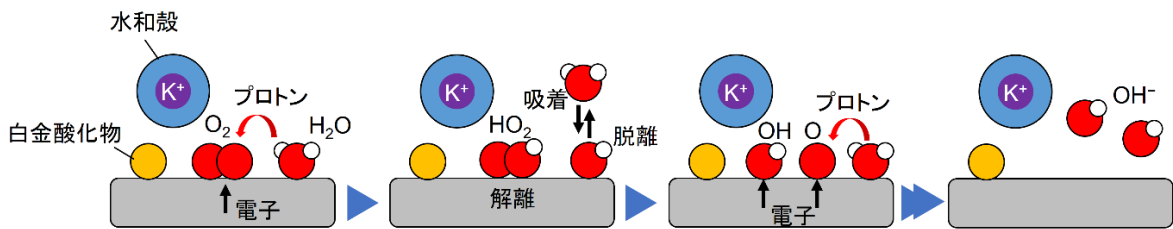


図2. 白金多結晶ディスク電極上の酸素還元反応中の白金リング電極上の酸化電流プロファイル。実線:正方向電位走査,破線:負方向電位走査。電位走査速度:0.05 V/s。電極回転速度:毎分2500回転。

内圏型電子・プロトン移動



外圏型電子・プロトン移動

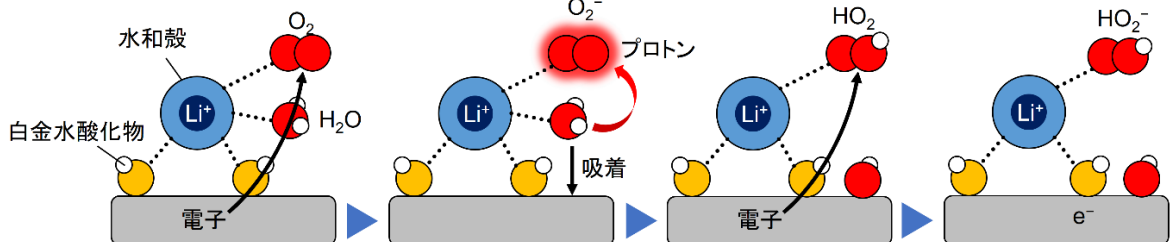


図3. アルカリ性電解液中における白金電極上の酸素還元反応機構の模式図。(上)水酸化カリウム電解液中の内圏型電子・プロトン移動機構。(下)水酸化リチウム電解液中の外圏型電子・プロトン移動機構

今後の展開

本研究により、電気化学反応における電子・プロトン移動機構が電解液中の陽イオンによっても制御できることがわかりました。内圏型および外圏型電子・プロトン移動は酸素還元反応のみならず、さまざまな電気化学反応の関わる重要な反応過程です。本成果は、広範な電気化学反応の反応機構の解明や反応選択性の向上のための重要な知見を与えるものと期待されます。これまでは、主に電極材料が反応機構を制御する役割を担ってきましたが、電解液がその役割を担うことで電極材料の選択肢が増え、例えば貴金属を使わない安価な電極材料の利用が可能になると期待されます。また、電極材料と電解液の双方を最適化することで、有用な化合物を合成するための新しい反応機構の開拓や従来よりも高い反応選択性を達成することが可能となります。今後、電極材料と電解液の構造・特性をさらに検討し、反応に最適な電極-電解液界面を構築することで、より効率的なエネルギー変換や電気化学的合成技術の開発に貢献することが期待されます。

掲載論文

題目：Cation Determine the Mechanism and Selectivity of Alkaline Oxygen Reduction Reaction on Pt(111)

著者：Tomoaki Kumeda, Laura Laverdure, Karoliina Honkala, Marko M. Melander, and Ken Sakaushi

雑誌：Angewandte Chemie International Edition

掲載日時：2023年11月20日

DOI: 10.1002/anie.202312841

用語解説

(1) 燃料電池：水素などの燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置です。燃料電池は主に燃料極（アノード）と空気極（カソード）、および電解質から構成されます。プロトン交換膜形の燃料電池では、陽極には水素などの燃料を導入することで酸化反応が起こり、このときに発生した電子およびプロトンがそれぞれ回路および電解質を伝って陰極に移動します。陰極では酸素（空気）が導入され、陽極から電子およびプロトンを受け取って酸素の還元反応が進行します。現在では、主に自動車など輸送用機械の動力源や定置用電源として実用化されています。

(2) 酸素還元反応 (ORR)：酸素分子が電子とプロトンを受け取って水分子などへと還元される電気化学反応であり、燃料電池の空気極反応として利用されています。反応に必要なエネルギー（活性化エネルギー）が大きいため、燃料電池では白金や白金系合金を触媒として利用することで反応を起こりやすくしています。

(3) 反応機構：化学反応において、反応物がどのような過程で最終生成物へと変換されるのかを、結合の開裂や生成、電子移動などの段階的なステップ（素過程）を用いて記述したものです。一般に、化学反応は連続した複数の素過程から成り立っており、最終生成物を除く各素過程が与える生成物を反応中間体と呼びます。

(4) 内圏型反応：反応分子内の結合の組み換えを伴う反応を指します。電気化学反応においては、反応物が電極表面に吸着または結合した状態で電子授受やプロトン移動が行われます。

(5) 外圏型反応：反応分子内の結合の組み換えを伴わない反応を指します。電気化学反応においては、反応物が電極表面と弱く相互作用した（吸着や結合を伴わない）状態で電子授受が行われます。

(6) 単結晶電極：一つの固体結晶において、固体全体が一つの規則的な結晶でできているものを単結晶と呼びます。単結晶を任意の方向で切断した断面は原子が規則的な配列で並びます。この規則的な結晶面を電極表面として用いたものを単結晶電極と呼びます。電気化学反応の速度や反応機構は電極の表面原子配列に依存するため、単結晶電極は原子スケールで電極過程を解明するために用いられます。

(7) 電極電位：電極と電解液の界面にかかる電位差であり、電気化学反応の駆動力になります。一般に電

気化学測定では、電位の基準となる電極（参照極）に対する測定対象の電極（作用極）の相対的な電位を電極電位として定義します。

(8) 回転リングディスク電極： 測定対象となるディスク型の電極の外側に同心円状にリング型の電極が配置されて一体となっている電極（図4左）であり、反応生成物の検出に用いられます。電極を回転させることによりディスク電極からリング電極へと向かう電解液の定常的な流れが生まれ、ディスク電極上で生成された物質を効率的にリング電極上で検出することができます。本研究では、ディスク電極で生成された超酸化水素イオン (HO_2^-) をリング電極上で酸化することで検出しています（図4右）。

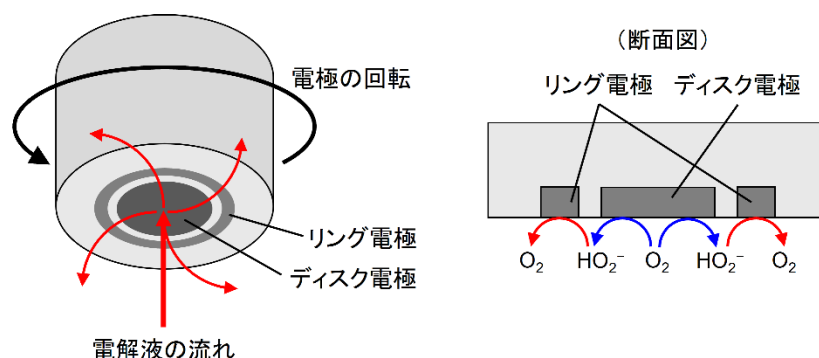


図4. 回転リングディスク電極の模式図(左)と酸素還元反応生成物の検出(右)

(9) 第一原理計算： 第一原理（基本法則）に基づいて理論的に計算することによって物質の電子状態などの性質を明らかにする手法です。

(10) トンネル効果： 反応において原子や素粒子が対象物質に近づいて衝突するためには、ポテンシャル障壁と呼ばれる壁を超える必要があります。量子力学では、物質は粒子と波の両方の性質を持っており、本来（古典力学）であればエネルギー的に乗り越えられない障壁を透過することがあります。この現象をトンネル効果（または量子トンネル効果）と呼びます。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

NIMS エネルギー・環境材料研究センター 電池材料分野 界面電気化学グループ

主幹研究員 坂牛 健（さかうし けん）

E-mail: SAKAUSHI.Ken@nims.go.jp

TEL: 029-860-4945

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakaushi_ken

NIMS 若手国際研究センター（ICYS）

ICYS リサーチフェロー 久米田 友明（くめだ ともあき）

E-mail: KUMEDA.Tomoaki@nims.go.jp

TEL: 029-851-3354 (ext. 8670)

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/kumeda_tomoaki

（報道・広報に関すること）

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017