

Pt/Ti 電極のオゾン生成能と表面構造の関係

西野 実沙（川崎技術支援部 材料解析グループ）

濱田 健吾，落合 剛（川崎技術支援部 光機能評価グループ）

1. はじめに

白金や金などの貴金属の粒子サイズを小さくしていくと、表面特性が変化し、触媒として高い活性を有することが知られている。そのため、貴金属ナノ構造体は、燃料電池・医薬品や機能材料などの化学品合成の触媒・エネルギー変換・汚染物質の除去・カーボンニュートラルのための機能性材料などへの応用をめざし、研究開発が行われている。中でも、白金族貴金属触媒は、電解オゾン発生、二酸化炭素の接触水素化、自動車排ガスの浄化触媒、燃料電池の電極触媒など、幅広い応用ができる。しかし、貴金属ナノ構造体の作製には、環境負荷が大きいなどの課題があるため、低コストで簡便に貴金属ナノ構造体を作製する手法が求められている。弊所では、電撃連打法と呼ばれる手法を用いることで、簡便に Pt ナノ構造を形成することに成功している^[1]。また、電撃連打法で作製した電極を用いて水を電解することで、高効率にオゾンを生成することに成功している。しかし、電極の構造と性能にどのような関係があるかなどのメカニズムがわかっておらず、電撃連打法をその他の貴金属へ応用することが難しいという課題がある。そのため、本報では、形成した Pt ナノ構造の表面形態や化学結合状態を調査し、電極構造と電極性能を関連付けることを目指した。

2. 実験方法

図 1 に電撃連打法の概略図を示す。まず、陽極酸化により Ti 板表面に酸化皮膜を形成させる。酸化皮膜を形成し

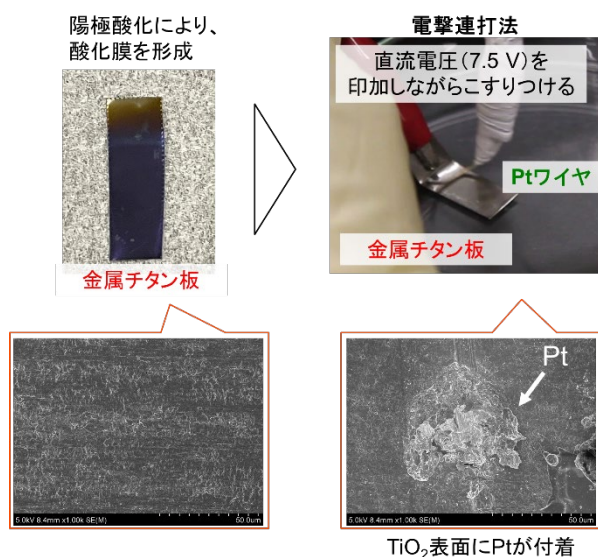


図 1 電撃連打法の概略図

た Ti 板に電圧を印加しながら Pt 棒をこすり合わせると、Ti 板表面に Pt が付着し、オゾン生成電極として使用できるようになる。本報では、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、電極の表面構造を調査し、電極触媒の性能である生成したオゾン濃度と電極の表面構造との関係性を明らかにした。さらに、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、電極表面の化学結合状態を調査し、多角的にオゾン生成のメカニズムについて考察した。

3. オゾン濃度測定結果

図 2 に測定したオゾン濃度を示す。電撃連打法で作製した電極では 20 ppm 以上のオゾンが生成していた。一方で、40 分電解後では、オゾンがほぼ生成しておらず、電極の耐久性は低くなっていた。生成したオゾン濃度と電極構造を関連付けるため、電解前の電極と、オゾンが高濃度で生成している状態である電解時間が 5 分の電極、オゾンが生成しなくなるまで 40 分間電解を続けた電極の表面構造を調査した。

4. 電極表面・断面構造

図 3 に電解による電極表面の構造変化を示す。電解前は Ti 板表面に Pt が付着していることが確認されたが、40 分電解した後の電極表面では、Pt が確認されなかった。これより、電解によって、Pt が電解液中に溶解することでオゾンが生成しなくなったと考えられる^[2]。また、電解前は平坦だった Pt 表面が 5 分間の電解によって三次元の Pt ナノ構造に変化していることが確認された。電解により生成した三次元のナノ構造により、反応に寄与する物質や電子の移動が促進されることでオゾンが高効率に生成したと考

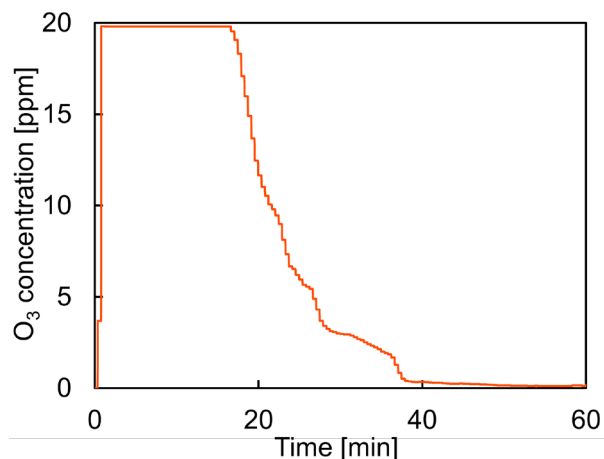


図 2 オゾン濃度測定結果

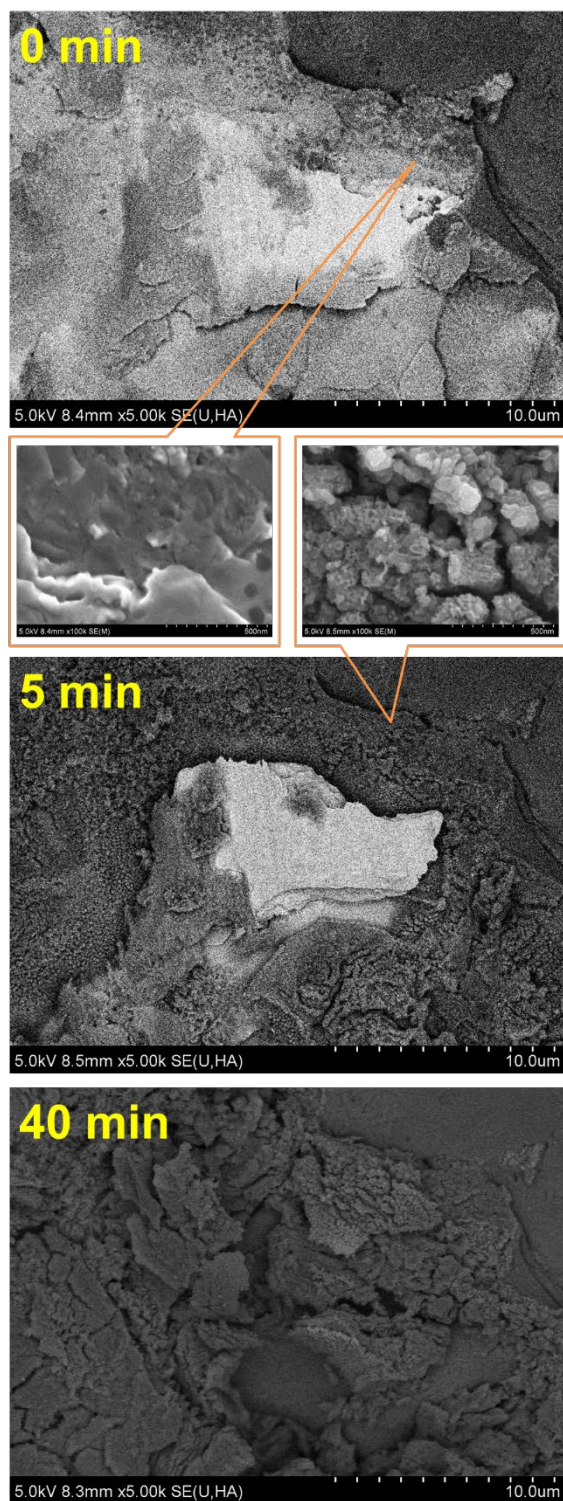


図 3 電解前後の電極表面構造

えられる^[3]。電解によって生成するオゾン濃度と電極表面の構造と調査することで、電極性能と構造を関連付けることができた。さらに、XPSを用いて、電極表面の化学結合状態を調査した。電撃連打法により、電極表面に付着したPtの部分を選定した。その結果を図4に示す。Ptをすり付ける前の陽極酸化膜を形成しただけのTi板と比較して、電撃連打法で作製した電極のTiのピークは高エネルギー側にシフトしていることがわかった。同様に、Ptのピークは低エネルギー側にシフトしており、TiからPtへ電子が

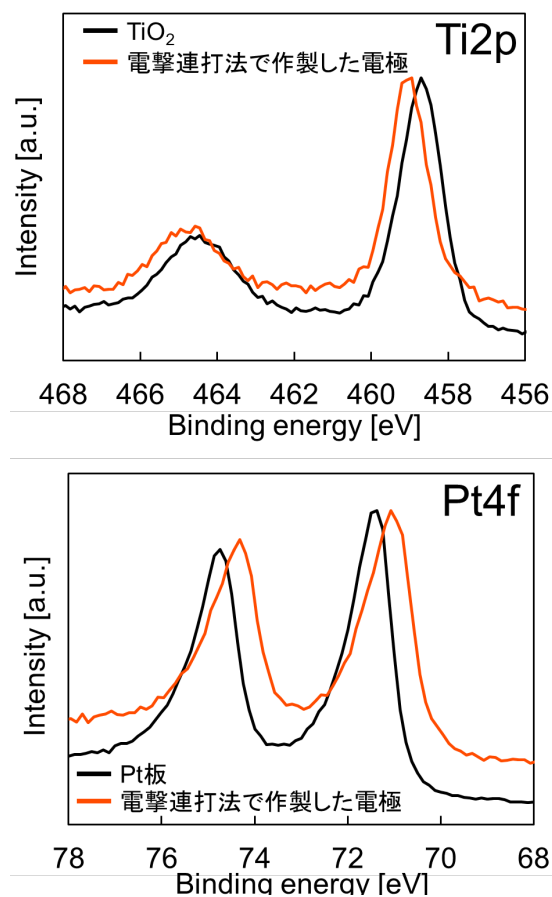


図 4 電極表面の化学結合状態

移動したことが示唆された。これより、異なる原子間での電子の相互作用があるために、オゾン生成効率が高くなったと考えられる^[3]。電極の構造だけではなく、化学結合状態からもオゾン生成に有用と考えられる状態を解明することができ、電極性能と電極の状態を関連付けることに成功した。

5. まとめ

電極表面の構造の変化と化学結合状態を解析した結果、Ptの三次元的ナノ構造やPt-Ti間の電子相互作用が高性能な電極触媒において重要な役割を果たしていることがわかり、それらの特性と電極性能との関係性を明確にすることができた。

【参考文献】

1. M. Hayashi, T. Ochiai, S. Tago, H. Saito, T. Yahagi, and A. Fujishima, *Chemistry Letters*, 48 (6), 574–577 (2019).
2. S. Mitsuhashi, Y. Koizumi, S. Uzuka, and K. I. Ota, *Electrochimica Acta*, 54, 455–460 (2008).
3. L. Huang, M. Wei, R. Qi, C. L. Dong, D. Dang, C. C. Yang, C. Xia, C. Chen, S. Zaman, F. M. Li, B. You, and B. Y. Xia, *Nature Communications*, 13, 6703 (2022).

【外部発表】口頭発表 2件