

水素含有が DLC 電極の酸素還元反応特性に与える影響

Hydrogen content influences DLC electrode oxygen reduction characteristics

東京電機大学¹, ◯萌出大道¹, 向山義治¹, 平栗健二¹, 大越康晴¹

Tokyo Denki Univ¹, H. Moide¹, Y. Mukouyama¹, K. Hirakuri¹, Y. Ohgoe¹

21re083@ms.dendai.ac.jp

1. 研究背景

環境への負荷を和らげる電気化学電池として燃料電池が注目されている。しかし、現在普及しているイリジウム酸化物系や白金系電極材料は高価であり、また酸素還元反応(ORR: Oxygen reduction reaction)の効率改善が課題となっている⁽¹⁾。ダイヤモンド状炭素薄膜(DLC: Diamond-like carbon)は、ダイヤモンドとグラファイトの両方の構造と水素終端を有する非晶質炭素薄膜であり、広い電位窓と低バックグラウンド電流という優れた電気化学特性を持つ⁽²⁾。DLC膜を用いる利点として、耐久性が高く、コストが低いことが挙げられる。しかし、現在DLC膜が電極材料として広く応用されていない理由の一つに、ORR活性の改善が求められる点がある⁽²⁾。本研究では、燃料電池用電極へ応用するため、水素含有の違いがORRの活性化に及ぼす影響について評価した。

2. 実験方法

本実験では、低周波(100 kHz)プラズマCVD法を用い、原料ガスにメタンを使用してフッ素ドープ酸化スズ(FTO)基板にDLC膜を成膜した。このとき、DLC膜の水素含有率を変化させるため、メタンガス圧力を10, 30, 50, 70, 100, 150 Paと可変し、膜厚300 nmを目標とした。

ガス圧力の変化がDLC膜のC-H結合(2750~3200 cm^{-1})に与える影響を詳細に評価するためにフーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-4100 type A、日本分光)を用いてIRスペクトルを取得した。測定範囲は400~4000 cm^{-1} 、積算回数は100回とした。さらに、分光エリプソメーター(Auto SE, HORIBA)を用いて各DLC膜の光学定数を測定した。振幅反射率と位相差の波長依存性を基に光学モデルを適用してフィッティングを行い、 sp^2 構造を反映した消衰係数 k および sp^3 構造を反映した屈折率 n を算出した。測定条件は入射角 70° 、波長範囲250~400 nm、ステップ幅2.2 nmとした。また、DLC表面のORRを定量的に評価するため、Cyclic Voltammetry(CV)測定を行った。作用極にDLC膜、対極に白金、参照極に $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ を使用し、電解質としてNaOH水溶液を用いた。電位は-2.2~0.64 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ の範囲で掃引し、窒素バブリングによる溶解酸素除去後のCV測定と、酸素バブリングで飽和状態とした後のCV測定を比較、(各バブリング時間25分)。酸素バブリングによる電流密度の増加分 ΔJ をORR活性の指標として算出した。

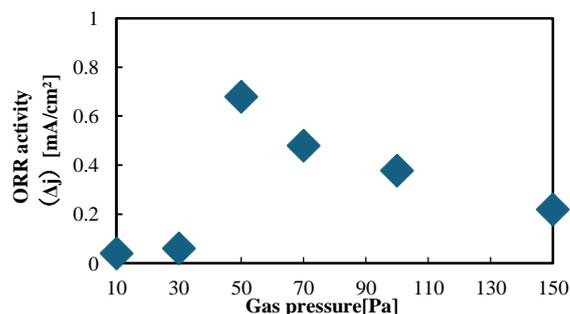


Fig.1. Relationship Between Pressure Variation of DLC an ORR Characteristics at -1.4 V

3. 実験結果および考察

IRスペクトルより、メタンガス圧力の増加に伴い、C-H結合の吸収ピークが増加し、水素終端の増加が示された。また分光エリプソメトリ測定より、消衰係数 k と屈折率 n が減少した。これより、150 PaではDLC膜がpolymer-like⁽³⁾へ変化した。図1は-1.4 Vにおける水素含有DLCのORR活性を示し、電位-2.0~-1.0 Vの範囲で活性が見られた。特に-1.4 V付近で、50 Pa成膜の水素含有DLCが最も高いORR活性を示し、メタンガス圧力が低下または増加するとORR活性が抑制した。これはサバティエの原理⁽¹⁾と言われるもので、DLC膜表面と同様に、触媒表面の反応活性には適切な吸着強度が必要と考えられる。低ガス圧力側での成膜ではDLC膜表面の水素終端が少なく、酸素吸着が過度に強くなり、高ガス圧力側での成膜では水素終端の増加が酸素吸着を妨げたと考えられる。

4. まとめ

本実験では、燃料電池用電極への応用を目指し、水素含有の異なるDLC膜を成膜し、ORRの活性化を検討した。その結果、水素含有がDLC膜の構造及びORR活性に大きく関与することが明らかとなった。適切な水素終端構造の最適化によって、DLC膜のORR活性を高める可能性が示唆された。

本実験での分光エリプソメトリ測定は、ナノテック株式会社の深堀様の協力により行ったものである。

参考文献

- (1) R. Ghadami, et al.: "Sabatier principle guiding the design of cathode catalysts for Li-CO₂ batteries", J. Energy Chem. 97, 8, 2024
- (2) A. Nisar, et al.: "Si diffusion induced adhesion and corrosion resistance in annealed RF sputtered Si films on graphite substrate", Ceram. Int., 48, 8, 2022
- (3) Y. Ohgoe, et al.: "Correlation between optical constants and cell adhesion on diamond-like carbon films" Sci. Direct., 145, 5, 2024