

固体高分子形電気化学デバイスと質量ガス分析法を組み合わせたグラフェンの水素同位体分離能評価



保田 諭^{*1}

Yasuda Satoshi



ウィルソン アジェリコ ディニョ^{*2}

Wilson Agerico Diño



福谷 克之^{*1,3}

Fukutani Katsuyuki

1 はじめに

重水素は水素の安定同位体であり、半導体や有機EL材料、医薬品等の産業分野だけでなく、未来のエネルギー源として期待されている核融合に必須の材料である。重水素の精製分離手法の1つに、水素中に含まれる重水素を分離する深冷蒸留法が知られている。しかしながら、分離には沸点近傍の極低温温度が必要なことや、水素と重水素を分ける能力である分離能が低いことが(24 Kで1.5程度)、精製分離コストを高くする要因となっている。より低コストの重水素の精製分離を実現するためにも、新しい分離メカニズムに立脚した材料とデバイス開発が求められている。

単層グラフェンは原子層材料の1つであり、炭素原子が六角形に結合したハニカム構造を有する炭素1個分の厚さのシートである(図1(a))。高い電気伝導性や熱伝導性、高機械的特性等の優れた物性を持つナノ材料である¹⁻³⁾。近年、グラフェンの六員環構造の孔の部位から、水素イオン(H⁺)や重水素イオン(D⁺)といった水素同位体イオンが透過できることが示された⁴⁾。また、D⁺よりもH⁺が透過しやすい選択性も示され、常温で分離能が10程度に達することが報告された^{5,6)}。この成果により、グラフェンは低コストで重水素を精製分離する材料として急速に注目され始めている。このような背景から、グラフェンの水素同位体イオンの分離メカニズムに関する基礎研究が活発に行われてきており、

主に2つの分離メカニズムが提唱されている。1つは、グラフェンの透過部位の炭素原子やその周辺の物質とのH⁺とD⁺の相互作用の強さの違い、すなわち、ゼロ点振動エネルギー差に起因したものである⁷⁾。より質量が重いD⁺が強く吸着する性質があるため、H⁺がグラフェンを選択的に透過する。もう1つのモデルは、H⁺とD⁺の波動性の性質による量子トンネル効果に起因するものである^{8,9)}。軽い粒子である両イオンは波動性の性質が顕著に現れ、1原子の厚みしかないグラフェンをすり抜けることができる。このとき、より軽いH⁺がD⁺よりも高い透過確率を示すため、H⁺が選択的にグラフェンを透過する。どちらも水素同位体イオンの選択性を示す“イオンふるい”としての効果を示す。このように理論による研究は先行して活発に行われているが、実験的アプローチによる研究は、材料及び実験系の構築の困難さにより、信頼性の高い検証例が極めて少ないのが現状である。このため分離メカニズムだけでなく、分離能の有無についても論争が続いていた¹⁰⁾。

筆者らは固体電解質膜を用いた電気化学反応系と質量ガス分析系を用いて信頼性が高い評価系を構築し、理論と合わせてグラフェンの分離能とそのメカニズムに関する詳細な検証を行った。その結果、再現性よく分離能発現を実証すると同時に、分離メカニズムはグラフェンを介したH⁺とD⁺の量子トンネル効果に起因していることを突き止めた¹¹⁾。本稿では、その研究について紹介する。

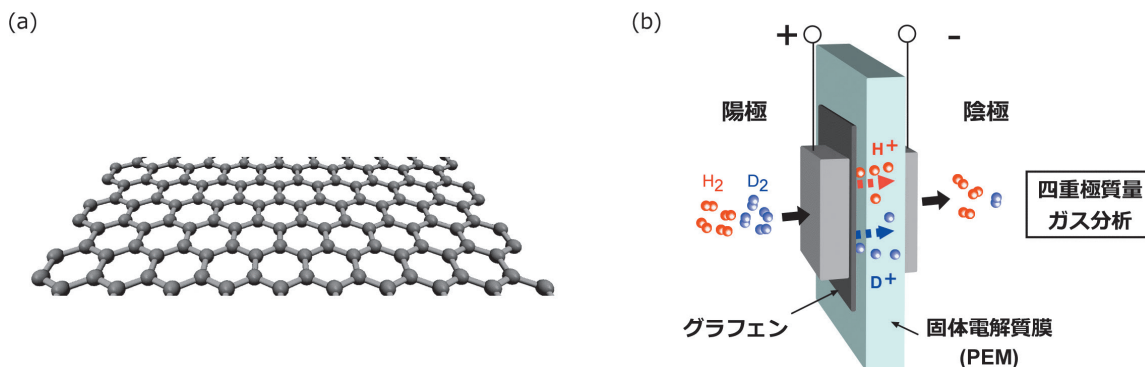


図1 (a)グラフエンと(b)固体高分子形電気化学デバイスと質量ガス分析系を組み合わせた実験系の概念図

2 固体高分子形電気化学デバイス

グラフエンの水素同位体イオンの分離能を評価するためには、これらイオンの流れの中にグラフエンが設置されたシステムを構築し、グラフエンによって“イオンふるい”にかけられたイオンの量を定量解析する必要がある。そのセットアップとして固体高分子形電気化学デバイスと四重極質量ガス分析法を組み合わせた実験系を開発した(図1(b))。このデバイスの電極部位は、水素同位体イオンの導電性を有する高分子電解質膜(Polymer electrolyte membrane: PEM)の両面に、陽極と陰極がそれぞれ接合した膜電極集合体(Membrane electrode assembly: MEA)からなる。このMEAを反応セルに組み込み、陽極のガス供給口にH₂とD₂の混合ガスを流して、電極間に電圧を印加する。すると、陽極では水素酸化反応により水素同位体ガスがイオン化しH⁺とD⁺が生成する。これらイオンはPEM内を拡散して陰極に移動し、水素発生反応によって、再度、水素同位体分子に変換され陰極から放出される。このとき陽極とPEMの間にグラフエンを組み込むことで、イオンの流れの中にグラフエンが設置された系を実現することができる。グラフエンによる“イオンふるい”による効果、すなわち分離能は、陰極で放出される水素同位体ガスを四重極質量ガス分析計で定量評価することで算出できる。分離能は、陰極で評価されたHとDの量の割合を、陽極に供給されるHとDの量の割合で割った数値で表される($H/D = [H/D]_{陰極} / [H/D]_{陽極}$)。H/D値が1より大きいほど分離能が高く、陰極側にHを選択的に放出することを意味する。

グラフエンを含むMEAは、転写及び金属蒸着法

を用いて作製可能である。PEMであるNafion(厚さ51μm)の片面に、転写法を用いてグラフエンを貼り付け、もう片面にはPtナノ微粒子触媒(Pt/C)を塗布したガス拡散電極(Pt/C GDE)を接着する。グラフエン上にPd(厚さ6nm程度)を真空蒸着することで二層構造からなるPdGr(Grはグラフエン)を作製し、陽極として用いる。陰極にはPt/C GDEを用いた。このPdGr-Nafion-Pt/C GDEから構成されるMEAをPdGr-MEAと呼ぶ。陽極のPdGrは、Pd膜が水素同位体ガスをイオン化しグラフエンが被覆してある膜面にイオンを放出、グラフエンはそのイオンを“ふるい”にかける役割を担っている。また、Pd膜自体が分離能を有していることが知られており(2程度)¹²⁾、Pd膜とグラフエンの分離能の相乗効果が得られることも期待できる。比較実験のため、陽極にグラフエンが無いPd膜だけからなるPd-Nafion-Pt/C GDE(Pd-MEA)も作製し、分離能の検証を行った。

3 四重極質量ガス分析法による分離能評価

図1(b)の実験系を用いて、陽極にH₂とD₂の混合ガスを、陰極には加湿したArガスを流し、四重極質量ガス分析計を用いて、陰極から排出される水素同位体ガス量の定量評価を行った。図2(a)は、各MEAで観察された電流-電圧曲線のグラフである。両MEA共に、電圧に対して電流が増加するのが観察され、電気化学反応が正常に起きていることが分かる。Pd-MEAよりもPdGr-MEAの電流増加量が小さいのは、グラフエンのイオン透過の抵抗に起因していると考えられる。図2(b)は、ガス分析計で測定されたPdGr-MEAにおけるH₂及び

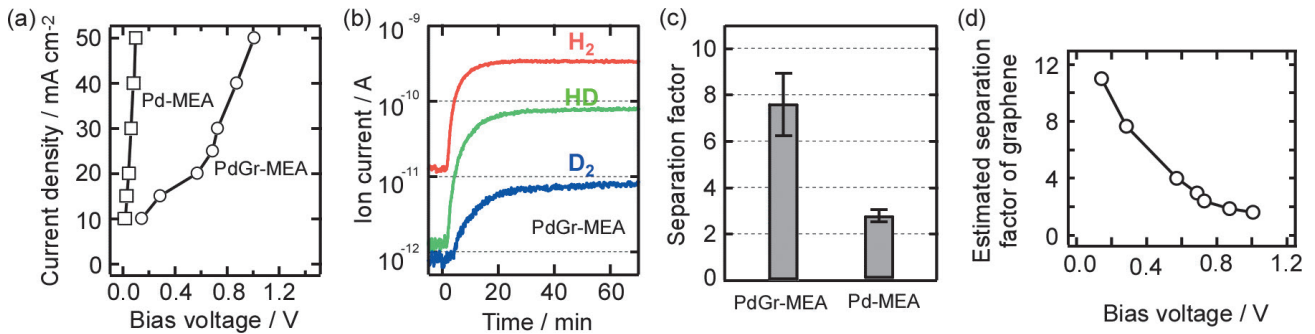


図2 (a)各MEAの電流-電圧曲線, (b)PdGr-MEAの水素同位体イオンのイオン電流-反応時間のグラフ, (c)各MEAのH/D値, (d)算出したグラフェンのH/Dの電圧依存性

参考文献11)より引用し一部改変

D₂, HDのイオン電流-反応時間のグラフである。電圧を印加していない開回路状態 (Time: -5 ~ 0 min) から電圧を印加した閉回路状態 (Time > 0 min) にすると, 各イオン電流が増加し1時間以内で定常値になることが分かる。この定常値からそれぞれのガスのモル分率を決定し, 分離能の指標であるH/D値を算出することができる。Pd-MEAについても同様な測定を行った結果, Pd-MEAとPdGr-MEAのH/D値は, それぞれ2.5と7.5と見積もられた (図2(c))。

過去のPd膜の水素同位体ガスの透過能に関する研究から, Pd膜中のH及びD原子の拡散定数や溶解度の違いにより, およそ2.0 (室温) の分離能を持つことが報告されている¹²⁾。この結果を考慮すると, 本研究で観察されたPd-MEAのH/D分離能は, Pd膜特有の水素同位体の拡散性と溶解度の違いに起因して発現したものと考えられる。また, PdGr-MEAのH/D値がPd-MEAのそれよりも大きい結果は, グラフェンが“イオンふるい”の性質を有していることを明確に示すものである。

グラフェンの分離メカニズムに関するさらなる知見を得るため, 電圧とH/D分離能の相関性について評価した。PdGr-MEAのH/D分離能は, グラフェンとPdのそれぞれの分離能の相乗効果によるものと考えられる。このため, PdGr-MEAのH/D値をPd-MEAのそれで割ることでグラフェン自身のH/D分離能を算出することが可能である。図2(d)は, 前述の考察で算出したグラフェンのH/D値の電圧依存性のグラフである。低電圧領域におけるグラフェンのH/D値は10程度で, 電圧増加により減少する電圧依存性を示すことが分かった。

この結果を基に, グラフェンのH/D分離メカニズムについて詳細な理論的検証を行った。まず, 分離能の起源の1つである水素同位体のゼロ点振動エネルギー差は電圧には依存しないため, 図2(d)の結果を説明することはできない。この結果から, H/D分離能の起源はゼロ点振動エネルギー差ではなく, トンネル効果に起因していることが強く示唆される。次に第一原理計算によりグラフェンの六員環構造内を水素イオンが透過するときのポテンシャルを計算した。その結果, 原子状のHでは透過障壁が4eV程度と大きい, H⁺の場合では0.5eV程度に低くなることが分かった。この透過障壁の高さは, 室温の熱エネルギーでグラフェンの透過障壁をイオンが乗り越えて移動できるだけでなく, 量子トンネル効果によって透過障壁をイオンがすり抜けて移動できる大きさでもある。

この結果を基に, 電圧印加下でグラフェンを水素同位体イオンが透過するモデルポテンシャルを作製した。熱エネルギーによる透過障壁を乗り越える移動プロセスはH/D分離能がほとんど発現しない, 量子トンネル効果による移動プロセスは, 高い分離能を発現する。これら2つの移動プロセスの寄与による水素同位体イオンの全透過確率 (電流に対応) とH/D値が, 電圧によってどのように変化するかを算出した。図3(a)は, 実験で得られた電圧に対する電流密度 (右縦軸: ○) と, 電流量に対応する算出した全透過確率 (左縦軸: ●) のグラフを示し, 共に電圧増加に対して増加する傾向が観察された。また, 図3(b)に示すH/D値も, 理論計算値と実験値共に, 電圧増加に伴い分離能が減少する傾向が示された。このように理論と実験における傾向の良い

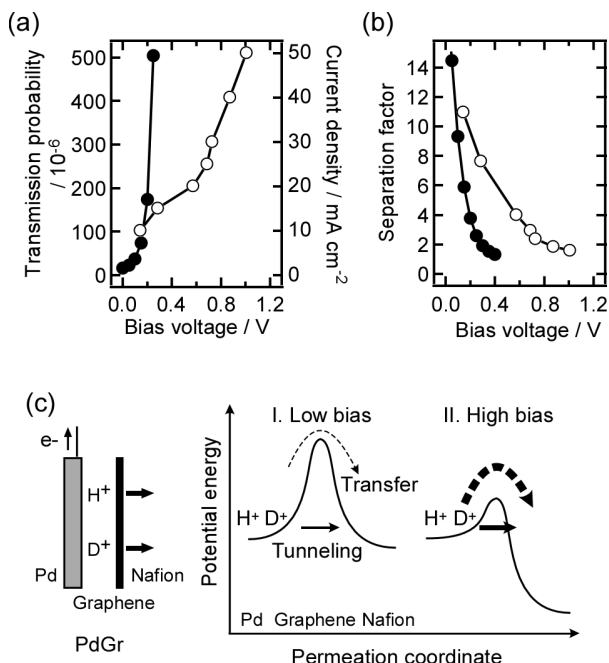


図3 (a) 電圧に対する電流密度 (右縦軸で実験値:○) と全透過確率 (左縦軸で計算値:●), (b) 電圧に対する H/D 値 (実験値:○, 計算値:●), (c) グラフェンを介した水素同位体イオンの分離メカニズムの概念図

参考文献 11) より引用し一部改変

一致は、グラフェンの分離メカニズムは、量子トンネル効果に起因していることを明白に示す結果である。

図3(c)は、グラフェンを介した水素同位体イオンの分離メカニズムの概念図である。低電圧では、熱的エネルギーでグラフェンの透過障壁を超えて移動するプロセスよりも、量子トンネル効果により透過障壁をすり抜ける移動プロセスが優勢となる。このため量子トンネル効果に起因した高い H/D 分離能が発現する。一方、電圧を高くすると、グラフェンの透過障壁が低くなるため熱的エネルギーによる移動プロセスが支配的となり分離能も減少していく。

4 まとめ

以上の結果から、固体高分子形電気化学デバイスと四重極質量ガス分析系を組み合わせた実験系を構築することで、グラフェンが H⁺ と D⁺ の “イオンふるい” として機能することを示した。また、その

分離メカニズムは、H⁺ と D⁺ がグラフェンを透過するときの量子トンネル効果によるものであることを実験と理論から実証した。本成果は、グラフェンに代表される原子層材料が、水素同位体イオンの量子トンネル効果を発現させるのに有効な材料であることを示した結果でもある。また、本実験系で用いた評価デバイスは、そのまま重水素の分離デバイスとして利用可能である。今後は、本研究成果の理論と実験を合わせた設計指針に基づき、量子トンネル効果がより効果的に発現する原子層材料を用いた電極設計を行い、低コストの重水素分離デバイスの創製を試みる。

謝辞

本研究では、実験・評価系の構築において、北海道大学大学院工学研究院の松島永佳准教授の助言をいただいた。実験結果の議論については日本原子力研究開発機構の朝岡秀人副センター長、矢野雅大研究員、寺澤知潮研究員に助言をいただいた。本研究の一部は JSPS 18H01834, 18H05518, 20K15136, 21K19034, 21H04650, 21H01751 の助成を受けたものである。また、一部は原子力機構の萌芽研究開発制度の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) K. S. Novoselov, *et al.*, *Science*, **306**, 666-669 (2004)
- 2) K. S. Novoselov, *et al.*, *Nature*, **438**, 197-200 (2005)
- 3) C. Lee, *et al.*, *Science*, **321**, 385-388 (2008)
- 4) S. Hu, *et al.*, *Nature*, **516**, 227-230 (2014)
- 5) M. Lozada-Hidalgo, *et al.*, *Science*, **351**, 68-70 (2016)
- 6) M. Lozada-Hidalgo, *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 15215 (2017)
- 7) N.T. Ekanayake, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **121**, 24335-24344 (2017)
- 8) I. Poltavsky, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **148**, 204707 (2018)
- 9) Y. An, *et al.*, *Adv. Mater.*, **32**, 2002442 (2020)
- 10) X. Xue, *et al.*, *ACS Mater. Interfaces*, **14**, 32360-32368 (2022)
- 11) S. Yasuda, *et al.*, *ACS Nano.*, **16**, 14362-14369 (2022)
- 12) M. Nishikawa, *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**, 504-510 (1996)

(*¹ 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター, *² 大阪大学大学院 工学研究科, *³ 東京大学生産技術研究所)