

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14429

研究課題名(和文) 高速走査プローブ顕微鏡を駆使した燃料電池触媒の創成

研究課題名(英文) Development of fuel cell catalyst by using high-speed scanning probe microscope

研究代表者

松島 永佳 (Matsushima, Hisayoshi)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30578026

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池などの電気を取り出すクリーンエネルギーデバイスでは、電極表面と電解質からなる異相界面が存在する。高効率かつ高耐久な電極材料の開発には、正確に表面構造を解析し、かつ高度に制御することが極めて重要である。本研究では、高速プローブ顕微鏡を付加使うことで、液中での電極反応を観察し、電極表面形態が変化する様子をその場観察することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In a clean energy device that draws electricity, such as a fuel cell, there is a hetero-phase interface comprising an electrode surface and an electrolyte. For the development of highly efficient and durable electrode materials, it is extremely important to accurately analyze the surface structure and precisely control it. In this research, by using the high-speed probe microscope additionally, we observed the electrode reaction in liquid and succeeded in in-situ observing how the electrode surface morphology changed.

研究分野：電気化学

キーワード：高速プローブ顕微鏡 電極反応

1. 研究開始当初の背景

ガス電極反応を利用する燃料電池では、電極表面と電解質からなる異相界面が存在する。高効率かつ高耐久な電極材料の開発には、原子レベルで表面構造を解析し、かつ高度に制御することが極めて重要である。そのためには、電極反応中の原子・分子の高速な動きを観察することが必要不可欠である。今までの走査型プローブ顕微鏡 (STM, AFM) では、表面を測定するのに 2 ~ 3 分程度を要し、刻々と変化する電極反応に追従する事が困難であった。このため、「触媒表面ではどこが一番の反応活性サイトか?」や「電極表面ではどこから劣化がおきるか?」といった本質的問題解決に糸口が見出せず、電極反応に対して理想的な表面設計指針を打ち出せない現状がある。

2. 研究の目的

本研究室で開発した高速走査プローブ顕微鏡を使い、固体高分子形燃料電池における電極表面変化を原子分子レベル・ミリ秒単位で観察し、高活性・高耐久な触媒開発を目指した。

3. 研究の方法

高速プローブ顕微鏡用にガス雰囲気制御が可能な環境装置を作製した。湿度調整型恒温装置を改良し、装置内に酸素および水素ガスなどを充填した。また、防水加工したプローブホルダーを環境装置内にセットし、ガス種・温度・湿度を制御しながら測定した。

実験セルは、高速プローブ顕微鏡用の電気化学セルを用いた。作用極には高さ 2 mm、直径 3 mm の円柱型の単結晶 Au(100) を使用した。実験前に単結晶をブタンジエンガスバナーで、アニリング処理を施した。電解液は硫酸銅水溶液を用いた。対極に Pt 線、参照極に Cu 線をそれぞれ用い、電析実験は室温で行った。

電気化学測定はポテンショスタット装置を使い、Au 単結晶電極上での銅の電析及び溶解電位を特定するために、ボルタモグラム測定を -300 mV ~ 200 mV の範囲で行った。その際の走査速度は 25 mVs⁻¹ とした。実験後、得られた波形を解析し、銅の析出・溶解電位を決定し、定電位電解にて高速プローブ顕微鏡観察を行った。高速プローブ顕微鏡の操作条件は、走査速度は 1 ~ 2 Hz、走査範囲は 500 ~ 1000 nm の範囲で行った。

4. 研究成果

環境雰囲気が制御できる装置を作成し、燃料電池の電極反応を模擬した実験として、銅電析・溶解過程を薄い液膜中で行った。

図 1 には、Au(100) 電極上での銅析出・溶解によるボルタモグラムを示す。図 1 から Au(100) のボルタモグラム測定では、開回路電位から卑な方向に電位を掃引させると、-50 mV 付近で電流値に変化が生じ、カソード

電流の急激な増加が確認された。これは、後に述べるように銅の核発生および核成長が開始したためである。その後、析出電位の増加に伴い、電流も増加し、核発生や成長反応の促進が分かった。-90 mV 以降では電流値は減少したが、これは Cu²⁺ イオンの拡散が制限され、電荷移動律速から拡散律速へと移行したことによる。-300 mV で走査電位をアノード方向に反転させると、アノード側では -30 mV 付近から溶解に伴うアノード電流が確認され、その後急激に電流が増加し、30 mV 付近で電流値が最大値となった。これは -50 mV より卑な電位で析出した銅の溶解反応が起こり、先に析出した銅が完全に溶解したことによる。

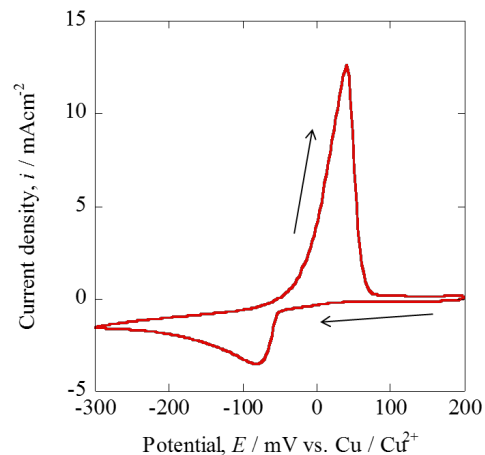


図 1 : Au(100) を用いた硫酸銅水溶液中でのボルタモグラム結果 (電位走査; 25 mV cm⁻¹)

先のボルタモグラム結果を参考に、Au(100) 基板上での銅の電析・溶解過程のその場観察を行った。印加電位を -90 mV とすると (図 2)、観察範囲上部において銅の析出が生じ、その後観察範囲全体において銅の析出・成長が確認された。図 2 の赤丸で囲った範囲の析出物では、電析開始 1 ~ 2.5 秒において矢印の方向への 2 次元成長が観察された。また画像中の点線で示す領域の推移によって銅が一定の厚さを伴い析出した。この析出物は 1 秒後から 3 秒後での 2 秒間で平面方向におよそ 90 nm 成長していることが確認でき、このことから局所的な平面方向の析出速度は 45 nm s⁻¹ と算出された。

また -90 mV での析出物に対して、高さの検討を行った。電析開始 1.5 秒後では、テラス上に形成されたアイランド析出物は、2 層構造であることが分かった。表面第一層は、その厚さは約 0.9 nm であり、銅の格子定数が 0.361 nm であることより、約 5 原子層厚さに相当した。表面第二層は、析出物厚さは約 1.6 nm であり、9 原子層厚さに相当することが分かった。このように析出過程において析出物は一定の厚さを伴い析出し、その厚さは観察範囲において異なった。この現象の要因として、電極表面を流れる局所的な電流値の変化が考えられる。また観察範囲において

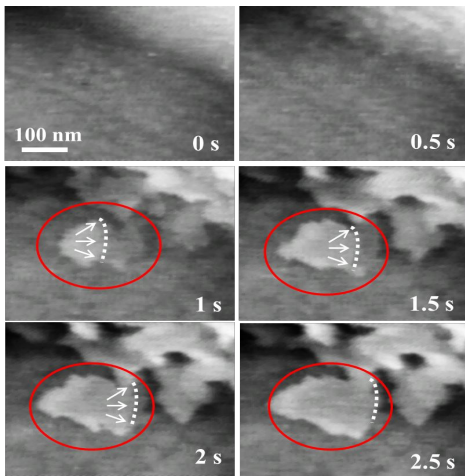


図2：高速プローブ顕微鏡による Au(100)基板上での銅析出過程の連続写真。(析出電位; -90 mV: プローブ走査速度 2 Hz)

Au(100)の下地に近い領域でも、銅の析出は起こっており、約 1~2 原子層に相当する変化が確認された。

図3には、図2に示したそれぞれの析出物に対して、溶解電位 (30 mV) を印加したときの高速プローブ顕微鏡の連続写真である。析出物の溶解過程 (図3) では、-80 mV での析出物と同様にエッジ部分から溶解が顕著に生じ、観察範囲における析出物は 1.5 秒以内に完全に溶解した。また溶解開始から 1 秒間において、図中に矢印で示す x 軸方向に対する析出物はおよそ 100 nm 溶解していることが分かった。このことより局所的な平面方向の溶解速度は 100 nm s^{-1} と算出された。この時、高さプロファイルの解析結果から、下地と電析物の高低差は約 3.3 nm であり、析出過程と同様に析出物厚さに換算すると約 18 原子層に相当すると考えられる。析出過程に比べ、溶解過程での析出物厚さが大きく変化した要因として、電位 30 mV が図1で述べたように溶解のストリッピングピーク値付近であるため溶解反応が急激に進行したと考える。

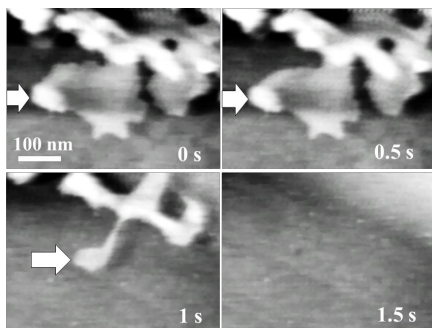


図3：溶解電位 (30mV) を印加したときの高速プローブ顕微鏡による溶解過程の連続写真。

以上のように高速プローブ顕微鏡を活用することで、今までのプローブ顕微鏡では得られることができなかった、ナノスケールで

電極反応のダイナミックな知見が得られた。これらは、燃料電池反応における触媒上で起こる水素ガスや酸素ガスの酸化還元反応を明らかにする、重要な第一歩となる知見となった。今後は環境制御装置を使い、実際に燃料電池反応過程を観察し、触媒の構造変化や吸着ガスとの因果関係を調べ、触媒活性な知見を得る。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件) 査読有

T. Yoshioka, H. Matsushima, M. Ueda, "In situ observation of Cu electrodeposition and dissolution on Au(100) by high-speed atomic force microscopy", *Electrochemistry Communications*, Vol. 29, PP:29-32, 2018.

〔学会発表〕(計3件)

吉岡大騎、松島永佳、上田幹人、Olaf Magnusse、高速プローブ顕微鏡を用いた電析過程のその場観察、表面技術協会、2018年

吉岡大騎、松島永佳、上田幹人、高速AFMによる Au(111)上への銅電析初期過程のその場観察、表面技術協会、2018年

T. Yoshioka, H. Matsushima, M. Ueda, In-situ observation of Cu electrodeposition and dissolution behavior by Video-AFM, 232nd Electrochemical Society Meeting, 2017年

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松島 永佳 (MATSUSHIMA, Hisayoshi)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：30578026

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

Prof. Olaf Magnussen
Prof. Andreas Bund