

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月15日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22710111

研究課題名（和文） 電極触媒のナノ界面研究

研究課題名（英文） Study of nano-hetero interface of electrode catalysts

研究代表者

前田 泰（MAEDA YASUSHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：30357983

研究成果の概要（和文）：固体高分子型燃料電池の電極触媒の性能向上に向けた取り組みの一つとして、電極/触媒/溶液界面の性質をナノメートルレベルで調べた。金や白金微粒子、ロジウム錯体触媒を対象として、超高真空ケルビンプローブフォース顕微鏡観察や新たに開発した液中位相フィードバックモード測定などを行った。その結果、界面電荷移動が量子サイズ効果の影響を受けることや、固液界面において溶液もしくは気体分子の粗密にナノレベルのむらがあることなどが示唆された。

研究成果の概要（英文）：For improvement of electrode catalysts for polymer electrolyte fuel cells, we investigated the electrode/catalyst/solution interface in nanometer scale. Gold and platinum clusters and a rhodium complex were observed by Kelvin probe force microscopy in ultra-high vacuum and newly developed phase-feedback-mode in liquid. The results suggested that the quantum size effect influences the charge transfer at the interface and that the solvent or gas molecules are ununiformly distributed at the solid/liquid interface in nanometer scale.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：表面科学、走査プローブ顕微鏡

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：固体高分子型燃料電池、電極触媒、走査プローブ顕微鏡、原子間力顕微鏡、フォースカーブマッピング、液中、錯体、クラスター

1. 研究開始当初の背景

燃料電池、特に低温で使用する固体高分子形燃料電池（PEFC）において、高性能電極触媒の開発は実用化に向けた重要な技術的課題である。その開発に向けた試みの一つとし

てナノクラスター化がある。これはクラスターの量子サイズ効果を期待したものである。構造としては、白金ナノクラスターなどの触媒が導電性電極に分散・固定されたものになるが、この時ナノヘテロ界面の理解が必要不

可欠となる。

我々は、金ナノクラスター触媒を対象としてナノヘテロ界面の研究に取り組んできた。金ナノクラスター触媒では、金クラスターと担体との接界面もしくは周縁部が活性に寄与していると考えられている。即ち、ナノヘテロ界面の性質が金の活性化という極めて特異な現象を引き起こしている。そのメカニズムを明らかにするために、電子顕微鏡、表面科学、第一原理計算の連携による詳細な解析を行ってきた。例えば、走査トンネル顕微鏡 (STM) による LBH (Local Barrier Height) 測定では、局所仕事関数に対応する量である LBH とエネルギーギャップとに相関があることなどを見出した。つまり、金クラスターの電位や界面での電荷移動などが量子サイズ効果の影響を受けることが明らかになっている。

こうした研究背景から、本研究ではこれまでの研究成果を固液界面にまで拡張し、電極触媒ナノ界面の解析を行うこととした。なぜなら、仕事関数や価数など電位に関するパラメータは触媒機能に重要な役割を果たすだけでなく、固液界面における電気二重層もイオンの拡散などを通して電極の性能に影響を与えるからである。測定は主に走査プローブ顕微鏡によって行うこととした。ナノ界面ではわずかな構造の違いが性質に影響するため、走査プローブ顕微鏡による個々のナノ界面の測定はこれを理解する上で有効な手段となる。

2. 研究の目的

本研究では、貴金属クラスターを担持したモデル電極を対象として、走査プローブ顕微鏡によるクラスターの電位と固液界面での電気二重層の測定を行い、ナノ領域での電極/クラスター/溶液界面の性質を明らかにすることを目的とした。

さらに、Rh 錯体触媒を観察対象として加えた。これは、研究代表者が所属する研究部門において見出された触媒系で、有機分子系 PEFC 触媒としては、最も実用化に近いものの一つとして注目されている。また、固液界面の測定においては、測定手法の改良により電気二重層力以外の力分布の精密解析も実施することとした。

3. 研究の方法

(1) 超高真空中でのポテンシャル測定

クラスターの電位の詳細を調べるために、Au クラスターをグラファイトや酸化チタンに担持したモデル電極を対象として、超高真空中での KFM (Kelvin Probe Force Microscopy) 測定を実施した。LBH と KFM はともに表面電位を評価する手法であるが、LBH は高い空間分解能を有し、KFM は絶対

値を測定できるという特徴を有する。

測定及び試料作製は到達真空度 2×10^{-8} Pa の超高真空 STM/AFM 装置 (JSTM-4500XT、JEOL) にて行った。試料は基板を清浄化した後 Au を真空蒸着することで作製した。

KFM 測定は、FM 検出方式にて行い。パネ定数 14 N/m、共振周波数 300 kHz の白金コートカンチレバーを用いた。また、バイアス電圧の変調は 1 kHz、0.5 V_{pp} の条件にて行った。

(2) 液中フォースカーブマッピング測定

固液界面の性質を調べるためには、AFM によるフォースカーブマッピング (FCM) 測定が効果的である。しかし、クラスターや錯体分子などの電極触媒は探針走査により容易に動いてしまう。特に液中ではその傾向が強く、一般的な測定モードでは安定な測定は極めて困難である。そこで我々は、SIS-AFM 及び位相フィードバックという 2 種類の方法を試みた。

SIS-AFM モードはエスアイアイ・ナノテクノロジー (現日立ハイテク) が開発した測定モードで、データ取得時以外は探針を上空に待避させるため、液中での安定走査が期待できる。本研究では、固液界面のポテンシャル測定を行うために、この SIS-AFM モードにフォースカーブマッピング機能を追加した。

SIS-AFM モードでのフォースカーブマッピング測定では、測定時間に対して出力のドリフトが大きいたことが問題となったが、外部電源によりドリフト補正することで解決することができた。

位相フィードバックモードは本研究において新たに開発した測定モードで、溶液による粘性抵抗の影響を排除して高速な FCM 測定を可能にする。具体的には、試料を 80-200 nm 程度上下させ、その時の位相変化をロックインアンプにより検出する (図 1)。粘性抵抗は速度に比例する成分であり、探針-試料間相互作用とは位相が異なるため、位相によりフィードバックをかけることによりその成分を除去することが可能となる。

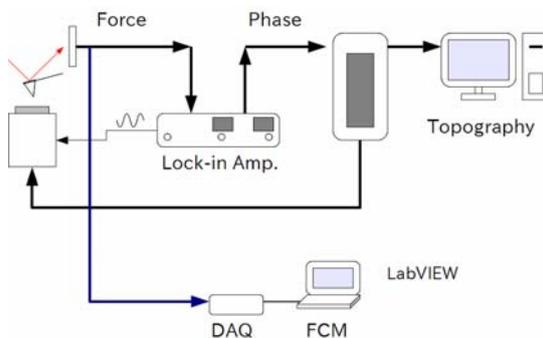


図 1 位相フィードバックモードのブロック図。

測定はエスアイアイナノテクノロジー（現日立ハイテク）社製 AFM（S-image）を用いて、蒸留水中で行った。カンチレバーは、バネ定数が 0.006~1.6 N/m の 4 種類を用いた。試料は、Au、Pt などのクラスターや Rh 錯体を HOPG や mica に担持したものを用いた。基板への担持は、コロイドや錯体を担持して焼成する方法（Au、Pt クラスター）や錯体溶液に基板を浸漬する方法（Rh 錯体）などにより行った。

4. 研究成果

(1) 超高真空中でのポテンシャル測定

LBH のクラスターサイズ依存性より、クラスターの表面電位はクラスターサイズが 0.4 nm 以下になると急激に減少することが明らかになっている。このサイズは、クラスターの量子サイズ効果が発現するサイズに一致しており、両者に相関があることを示している。

一方 KFM においては、表面電位のクラスターサイズ依存性は見られたもののその傾向は LBH とは異なっていた。図 2 に、KFM によって得られた Au/TiO₂ モデル触媒の測定結果を示す。(a)はトポ像、(b)は同時に得られた表面電位像で、これらを比較すると粒子サイズが大きいほど表面電位が小さくなることがわかる。Au クラスターの表面電位を TiO₂ の電位を基準として粒子高さの関数としてプロットしたものが、図 3 である。Au クラスターの表面電位は、クラスターサイズの増加に伴って単調に減少（差の絶対値は増加）している。

これを静電気力に基づく平行ディスクモデルを適用して解析した。

$$V = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \left\{ \sqrt{R^2 + h^2} - \sqrt{R^2 + (h+d)^2} + d \right\}$$

- σ : 電荷密度
- R : ディスク半径
- d : ディスク間距離
- h : 探針-試料間距離

その結果、KFM における表面電位のサイズ依存性は、モデルとよく一致した(図 3 の赤線)。この時のフィッティングパラメータから得られる電荷密度は、0.01 C/m²で、これから R → ∞ のときの Au と TiO₂ の電位差を見積もると 0.19 V となる。Au と TiO₂ の仕事関数はそれぞれ 5.4 及び 5.3 eV であるが、TiO₂ 基板が還元されていることを考慮に入れると見積もられた電位差は仕事関数から予想される値とよく一致していると言える。

この結果を LBH の測定結果と併せて考えると、高さが 0.4 nm 以上の大きなクラスター

では、Au と TiO₂ との仕事関数差によって 0.01 C/m² の電荷移動が生じるが、0.4 nm 以下の小さなクラスターでは量子サイズ効果によりこうした電荷移動が抑制されていると結論することができる。

以上の結果により、LBH と KFM という 2 種類の手法の特徴を生かして使い分けることで、ナノヘテロ界面の電荷分布を精密に見積れることが示された。

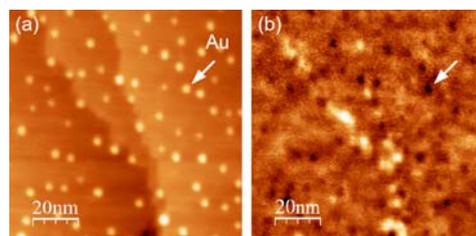


図 2 KFM によって測定された Au/TiO₂ 試料の(a)トポ像及び(b)表面電位像。

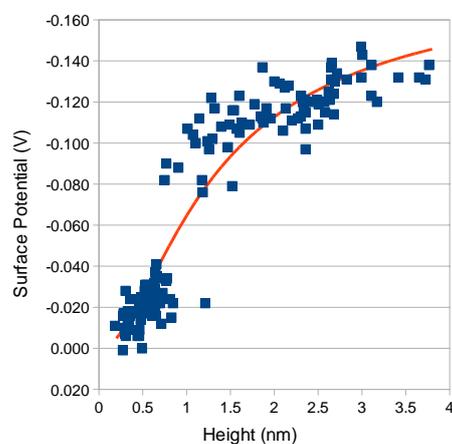


図 3 Au クラスター表面電位のサイズ依存性。赤線は平行ディスクモデルでのフィッティング結果。

(2) 液中フォースカーブマッピング測定

① SIS-AFM モード

SIS-AFM モードはエスアイアイ・ナノテクノロジー（現日立ハイテク）が開発した測定モードで、データ取得時以外は探針を上空に待避させるため、液中での安定走査が期待できる。図 4 に大気中で測定した Rh 錯体/HOPG 試料の SIS-AFM、AFM、DFM 像を示す。カンチレバーのバネ定数は 1.5 N/m で、押しつけ力は SIS-AFM で 6 nN、AFM で 0.6-3.4 nN であった。AFM では分子が探針走査により動いてしまうのに対して SIS-AFM と DFM では分子膜が安定に観察されたことから、SIS-AFM モードでは横方向への引きずりを抑制できることが明らかになった。

一方、水中での SIS-AFM では同様の条件では分子の引きずりがみられた。しかし、より柔らかいカンチレバー（バネ定数 0.1 または 0.03N/m）を使うことで、安定な走査が可能で

あった。さらに、フォースカーブマッピングにおいても、SIS-AFMは効果的であり、安定な測定が可能であった。

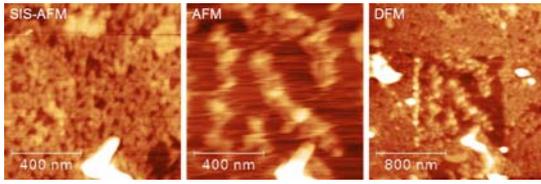


図4 Rh 錯体/HOPG 試料の(左)SIS-AFM 像、(中) AFM 像、(右)DFM 像。測定は大気中で行った。

②位相フィードバックモード

SIS-AFM モードによる FCM 測定技術を確立したが、このモードでは測定時間が長いことが運用上の課題として残った。そこで本研究では、位相フィードバックモードを新たに開発することで測定時間の短縮を図った。

図5に位相フィードバック時のフォース信号を示す(青線)。0.2 ms 付近に大きな粘性抵抗成分が見られるが、この力は0.5 ms 付近の試料からの斥力成分よりも大きいため、通常は探針-試料間距離を安定に制御することはできない。位相フィードバックモードでは位相の違いによりこれらの成分を分離するので、この状態でも探針-試料間距離を安定に制御することができる。

さらに、粘性抵抗成分はデジタル処理によりソフトウェア的に取り除くことができる(赤線)。こうして得られたフォース信号を形状像の各ピクセルに割り当てれば FCM データとなる。位相フィードバックモードでは FCM 測定は形状像取得と同時に行うため、256x256 pixel のデータを得るのに要する時間は5分程度である。これまでは、1画面当たり90分程度の測定時間を要していたので、18倍程度の高速化が達成され、実用的な測定が可能になった。さらに位相フィードバックモードでは、従来よりも小さいフォースで測定することが可能であり、結果として面内分解能も向上することが明らかになった。

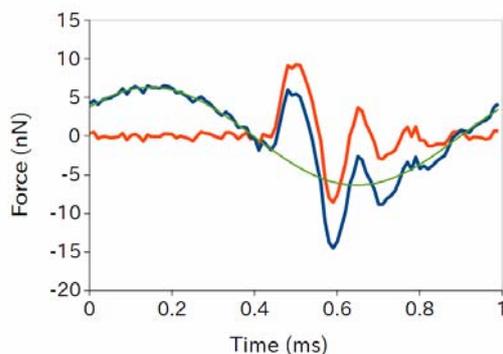


図5 位相フィードバックモードにおいて得られるフォース

ース信号(青線)とデジタル処理によって粘性抵抗成分を除去した後のフォース信号(赤線)。

③錯体触媒への適用

開発した測定モードを Rh 錯体触媒に適用した。図6に Rh 錯体/HOPG 試料の観察結果を示す。(a)、(b)はそれぞれ、大気中 DFM、液中位相フィードバックモードで得られた像である。

DFM 像より、Rh 錯体は HOPG 上に1分子層の膜を形成し、分子膜には多数の穴があることがわかる。一方、位相フィードバック像では、DFM 像では見られない凸構造が観察された(図中矢印)。同時に得られる FCM データのフォースカーブ情報を用いて詳細に解析したところ、この構造は周囲に比べて変形しやすい(軟らかい)ことが明らかになった。これは溶液または気体分子の粗密にナノレベルのむらがある可能性を示唆している(図7)。

こうしたナノレベルの分布構造は電極触媒の特性に重要な影響を与えるものと予想される。従って、位相フィードバックモードによる液中 FCM 測定は、実際の触媒開発に対して重要な知見を与えるものと考えられる。

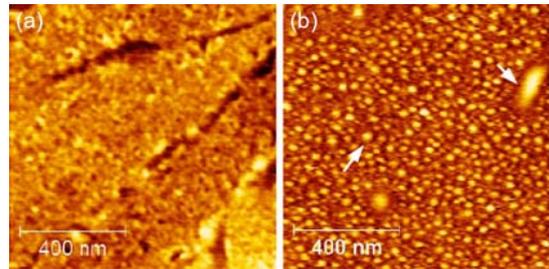


図6 Rh 錯体/HOPG 試料の(a)大気中 DFM 像、(b)液中位相フィードバック像。

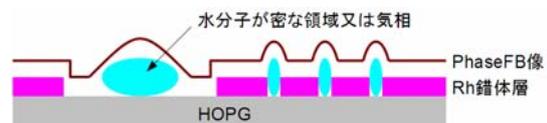


図7 液中位相フィードバック像から予想される固液界面の構造モデル

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2件)

① Y. Maeda, M. Kohyama, Contact Potential Difference of Au/TiO₂(110) Model Catalysts Measured by Kelvin Probe Force Microscopy, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読

有り、10、2012、59-62、DOI10.1380

② Y. Maeda, M. Kohyama, Migration of Au nanoparticles on a TiO₂(110) surface in reactant gases observed by in-situ STM at elevated temperatures、e-J. Surf. Sci. Nanotech.、査読有り、9、(2011)、234-238、DOI10.1380

〔学会発表〕(計9件)

① 前田泰、香山正憲、位相フィードバック制御による液中フォースカーブマッピング測定、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月29日、神奈川工科大学(神奈川県)

② 前田泰、香山正憲、SIS-AFMモードによるフォースカーブマッピング測定、第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月12日、愛媛大学(愛媛県)

③ Y. Maeda, M. Kohyama, Local work function of Au/TiO₂ model catalysts measured by Kelvin probe force microscopy、GOLD2012 Post Conference、2012年9月10日、Goshonishi Kyoto Heian (Kyoto)

④ Y. Maeda, M. Kohyama, Local work function of Au/TiO₂ model catalysts measured by Kelvin probe force microscopy、GOLD2012、2012年9月5日、Keio Plaza Hotel (Tokyo)

⑤ Y. Maeda, M. Kohyama, Local work function of Au/TiO₂ model catalysts observed by STM and KFM、International Symposium on Surface Science、2011年12月14日、Tower Hall Funabori (Tokyo)

⑥ 前田泰、香山正憲、走査プローブ顕微鏡によるAu/TiO₂モデル触媒の研究、触媒討論会(招待講演)、2011年9月22日、北見工業大学(北海道)

⑦ 前田泰、香山正憲、Au/TiO₂の接触電位差および局所バリアハイト測定、応用物理学会、2011年8月30日、山形大学(山形)

⑧ 前田泰、香山正憲、TiO₂担体の表面構造変化によって誘起されるAuナノ粒子の成長、TiO₂担体の表面構造変化によって誘起されるAuナノ粒子の成長、2010年11月4日、大阪大学(大阪府)

⑨ Y. Maeda, M. Kohyama, STM study of electronic structure of Au-particle/TiO₂

interface、International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials、2010年7月1日、志摩観光ホテル(三重県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 泰 (MAEDA YASUSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：30357983