

高速プローブ顕微鏡による原子アーキテクトに基づく燃料電池触媒材料の創製

所属： 北海道大学 大学院工学研究院 材料科学専攻

助成対象者：松島 永佳

概要

水素エネルギー社会実現に向け、高効率な燃料電池技術の確立が必要不可欠である。本研究では、原子・分子スケールでのその場観察技術に着目し、当研究室で開発した高速プローブ顕微鏡を用いて、表面構造とガス電極反応との関係を解き明かす。更に、ガス吸蔵による電極表面劣化の原因を探求し、高活性・高耐久な燃料電池触媒を創成する。本研究は原子ダイナミクスの解明に挑むだけでなく、将来において、高速プローブ顕微鏡を駆使し原子アーキテクトの観点に基づいた、ボトムアッププロセスによる複雑な電極界面設計や触媒創成を秘めている。

abstract

Toward hydrogen energy society realization, the establishment of the fuel cell with high efficiency is essential. In this study, in-situ observation from atomic scale is investigated by using the high speed probe microscope. This will clarify the relation between surface structure and the relations during the gas electrode reaction. Furthermore, the electrode surface deterioration by the gas occlusion can be observed. This research might be the first step of architecting the atomic structure by the high speed probe microscope in the future.

研究内容

1. 背景

今や、電極の表面や触媒粒子は非常に小さいナノサイズでその構造が制御され、とても高度な制御技術が確立されている。しかし、一方でその制御技術がエネルギー変換の効率化には繋がらない矛盾がある。その原因は幾つか考えられる。例えば、電極表面が荒れてくる（表面劣化）、触媒粒子が使われない（低触媒利用率）などが挙げられる。

具体的に、電極表面上でガスが反応する水電解や燃料電池では、金属原子サイズよりも小さい水素や酸素原子が電極表面に吸着する。表面金属の隙間に小さな吸着原子はもぐり込み易く、電位が変化することで吸着と奪着を繰り返し、表面の微細な構造が徐々に壊れる。また電気を通す媒体として固体高分子電解質を使うと、官能基の一部がマイナスの電荷を帯びている場合がある。そのためプラスの電位を電極に与えると、その官能基が電氣的な力によって電極表面に吸着し、反応サイトを阻害してしまう（特異吸着）。このような現象は、時間・空間的スケールが小さいために、反応物質のダイナミクスが大きな影響を与えている。従って、この動的挙動の理解こそデリケートな電極界面を設計し、制御する上で必要不可欠である。

2. 目的

燃料電池における触媒を調べるためには、まず電極反応中の原子・分子の高速な動きを観察することが必要不可欠である。その手法として走査型プローブ顕微鏡 (STM, AFM) が挙げられる。従来でのプローブ顕微鏡では、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。そこで、本研究では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. 結果

本研究では、平成28年は固体高分子形燃料電池を模擬したプローブ顕微鏡用雰囲気制御装置の作成を行い、電極表面のその場観察に向けた基礎実験を行った。平成29年は、作製した雰囲気制御装置を使って、実際に電極電位を変化させ電極反応中の金属表面のそ

の場観察を行った。

<平成 28 年>

燃料電池反応を観察する場合、空気中の不純物ガスの影響があり、電極表面上での酸素および水素ガスの酸化還元反応のその場観察が困難と予想される。そこで、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を充填可能にした。また、防水加工したプローブホルダーを作製し、ガス種・温度・湿度を制御しながら測定可能となるようにした。

実際に装置内に水素ガスを充填させ、白金電極を硫酸溶液に浸漬させた電気化学セルを用いて、電位掃引 (50 mV s^{-1}) 実験を

行った。その結果から Fig.1 に示す、電位と電流の関係が得られた。得られた波形を解析すると、約 0.1 V 付近で水素ガスの酸化還元反応に起因するピークが得られ、また酸素ガスが反応する電位付近では電流値が検出されなかったことより、恒温槽チャンバー内の雰囲気制御が目的通りに制御されていることを確認した。

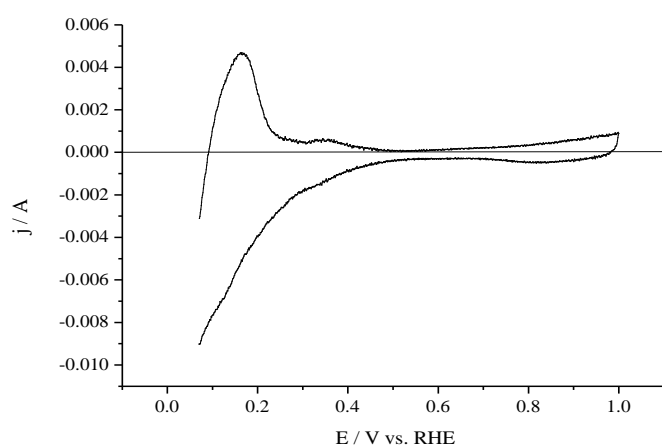


Fig. 1 Cyclic voltammetry of Pt film in humidified gas.

<平成 29 年>

燃料電池反応に関する電極反応モデルとして、まず水溶液中の銅の析出実験を高速プローブ顕微鏡で観察した。Fig.2 は電解開始から 3 秒後までの連続写真 (1 frame/秒) である。析出物の高さはコントラストの変化 (高低差 21 nm) で表され、一番高い領域が白く表示されている。得られた画像より、時間経過に伴い銅がエピタキシャルに析出する様子が観察された。また画像中の点線で示す領域の推移から、数原子層の一定の厚さで析出していることが分かった。Fig.2 の画像より電析物は平面方向におよそ 90 nm 析出し、これより平面方向の析出速度は 45 nm s^{-1} と算出された。

このように、今回作製した防水加工したプローブホルダーを用いることで、水溶液中でも電極表面上の高速プローブ顕微鏡観察が行えることが分かった。

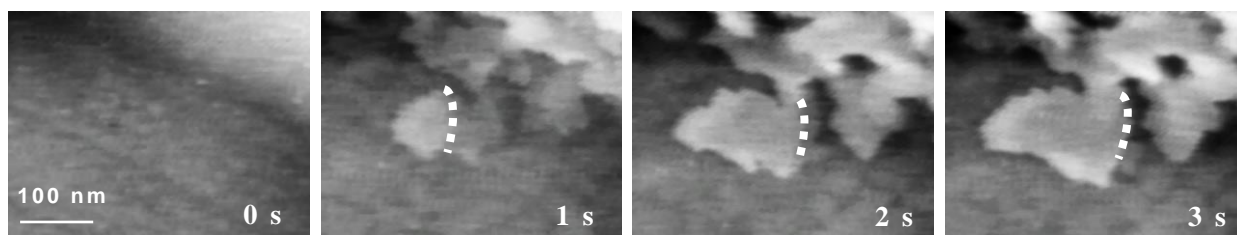


Fig. 2 Series images of high speed probe microscope for observing the electrochemical reaction in the aqueous solution.

4. 今後の展開

白金触媒表面の酸素ガスおよび水素ガスの酸化還元反応を、高速走査プローブ顕微鏡にてその場観察する予定である。さらに電極電位範囲をさらに広げることで、白金電極面上の酸化還元反応のみならず、酸素ガスおよび水素ガスの電極界面での吸蔵・放出現象を観察する。さらに本研究の最終目標である高速原子プローブ顕微鏡を操作し、原子分子レベルでの理想とする表面構造を有する触媒材料を創製し、燃料電池のさらなる高性能化へと展開する。

本助成に関わる成果物

[論文発表]

なし

[口頭発表]

1. 吉岡大騎、松島永佳、上田幹人

「高速 AFM による Au(100) 上への銅電析初期過程のその場観察」

表面技術協会第 135 回講演大会、東洋大学、2017 年 3 月

[ポスター発表]

1. T. Yoshioka, H. Matsushima, M. Ueda

In-Situ Observation of Cu Electrodeposition and Dissolution Behavior by Video-AFM”, 232nd Electrochemical Society Meeting, Washington D.C. (USA), 2017 年 9 月.

[その他]

なし