ダイナミックな界面現象のその場観察を通じた 水素エネルギー社会への応用

松 島 永 佳^a

^a 北海道大学 大学院工学研究院 (〒 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

In-Situ Observation of Dynamic Interfacial Phenomena for Application to Hydrogen Energy Society

Hisayoshi MATSUSHIMA^a

^a Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

Keywords : Water Electrolysis, Fuel Cell, SPM, Hydrogen Isotope Separation

1. はじめに

水電解や燃料電池など電気化学反応を利用した水素エネルギーデバイスでは、電極/電解質との異相界面が存在する。高効率かつ高耐久な電極触媒の開発には、正確な表面構造解析と高度な表面制御が極めて重要である。そこでは、1)電解過程で「いつ、どこで、何が起きているか」を原子・分子レベルの視点から理解し、2)理想的な表面構造の指針を考え、3)どの様に創成するか、という動的(ダイナミック)な考察が重要である。

ここでは、水素エネルギー社会の実現に向け「鍵」となる基礎的研究について、プローブ顕微鏡(SPM)を活用した気泡発生観察や電極表面変化、さらには水素同位体分離の研究をご紹介します。

2. 原子間力顕微鏡によるナノ気泡観察

水素製造として水電解は、最も注目されている技術の一つである。水電解は1800年頃に初めて発見された最も古い電解プロセスであり、20世紀初頭に工業化された成熟した工業技術である。しかし当時から電力消費量の問題があり、その大きな要因は気泡の存在である。気泡が電極面で発生することによる反応面積の低下、電解液中に飛散することによる空隙率の上昇、などを引き起こし電気抵抗の増加に繋がる¹⁾。これは、現在、ナノサイズにまで触媒粒子が制御された固体高分子型水電解においても問題とされている。そのため、ナノスケールで発生する気泡をオペランド観察することは、触媒への被覆率や劣化挙動を調べる上で重要である。本研究では、電気分解で発生した水素気泡を、原子間力顕微鏡(AFM)を用いてその場観察を行った。

電極基板は、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を使用しRu触媒担持カーボンとその表面に分散させた。対極には白金を使用し、電解液は硫酸溶液(0.01M H₂SO₄)とし、定電

流電解にて水電解を行った。AFM測定は、ダイナミックモードにて走査範囲を5~10 μmとした。

電解開始前には、原子レベルで平滑であるHOPG表面に、大きさが約数μmの触媒担持カーボンが、比較的均一に分散していることが観察された(図1(A))。電解を開始すると、水素ナノバブルが発生しHOPG表面全体を覆った(図1(B))。画像解析から、このナノバブルのサイズは、幅が100~200 nm、高さが10~30 nmの扁平形状であることが分かった。扁平な気泡形状は、電解を伴わない研究においても多く報告されており、ナノバブル特有と思われる²⁾。このように、ナノバブルは、実際にマクロスケールで観察するバブルとは大きく異なる可能性があり、電極や触媒開発に重要な知見を与えると考える。

3. 水素発生反応における金属表面の動的変化

金属表面で起こる水素発生反応は、ガス生成におけるメインな機能とは別に、金属腐食や水素脆化にも関わっており、この場合、金属バルク中への水素吸蔵が重要な働きをされると思われる。金属格子への水素侵入は、その中間体構造があると報告されている³⁾。しかし、実験的にガス発生環境下でそ

図1 AFMによるHOPG基板表面の様子((A)電解前、(B)電解中)

の場観察する手法は難しく、現状では電気化学的考察が主である。ここでは、高速走査トンネル顕微鏡(Video-STM)を用いて、水素発生反応での電極表面形態の変化を観察した⁴⁾。

電極基板にはCu(100)単結晶、対極には白金、電解液は過塩素酸水溶液(0.1 M HClO₄)を用いて、定電位電解を行った。Video-STMは、1秒あたり30 frameまで取得可能であり、探針にはポリプロピレンで被覆したタングステン針を使用した。

水素発生電位に変化させると、瞬時(0.1秒以内)にstripe構造の原子配列が観察された。この構造は[011]方向(銅格子と平行方向)に延び、stripe間の最小間隔は4-dCuであった。図2では、stripe構造が銅基板格子に対し0.35 Å隆起した2原子列で形成されている様子がわかる。この隆起は、吸蔵された水素原子が銅原子をhollow siteからbridge siteに押し上げたためと考えられる。最表面層の格子間隔を測定すると、水素吸蔵原子によってその間隔が約20%拡大していることが分かった。連続写真(図3)に示すように、この構造は電位変化に対応して変化した。観察開始時点(水素発生電位より還元電位)では、中央のCuアイランドが角張った形状で、表面がstripe構造で覆われていた。電位を水素発生電位よりも酸化電位側に変化させると、表面のstripe構造は消え、アイランドの先端部分のCuが溶解し、丸みを帯びた形状に変化した。

Video-STMは、気泡発生に伴う基板の揺れの影響を受けにくいいため、原子スケールで基板表面の変化を観察することが

図2 Video-STMによる水素発生中のCu(100)電極表面の様子

図3 電位変化時におけるVideo-STMによるCu(100)電極表面の連続写真

できた。今回の結果は、金属格子間に吸蔵した水素原子は最表面層の構造を変化させ、バルク構造とは異なった準表面層(Sub-surface layer)の形成を意味する。

4. 水素同位体分離

水素エネルギー社会の普及に伴い、水電解や燃料電池の役割も大きくなる。そこでは従来の水素製造・利用のみに限らず、新たな付加価値が求められるであろう。その一例として、それらを使った水素同位体分離を研究している。特に福島第一原子力発電所から排出される多量の処理水には、水素放射性同位体であるトリチウムが含まれ、その分離・回収技術の確立が急務であり、本研究の応用が期待される。具体的には、水電解と燃料電池を組み合わせることで、電解時に発生する水素ガスや酸素ガスを燃料電池発電に再利用し、電気エネルギー回収と燃料電池内の反応による更なる同位体分離を狙った手法である⁵⁾。

アルカリ水電解(AWE)は、白金を電極とし、重水素 10at% Dを含む水酸化カリウム水溶液(1.0 M KOH)を電解液とした。燃料電池は、白金触媒を使った固体高分子型燃料電池(PEFC)

図4 水電解と燃料電池を組み合わせた系におけるエネルギー消費量(P_T)と分離係数(α_T)の関係

を使用した。AWE から発生する水素ガスを PEFC に供給し、電解と発電での電気エネルギー差をシステム全体の消費電力 (P_T) として求めた。また、PEFC から排気される水素ガスを質量分析計で分析し、電解液の初期重水素濃度に対し何倍希薄化されたかを、分離係数 (α_T) を使って評価した。

図 4 は、3 A で AWE を行った時の P_T と α_T の関係を示す。赤印のプロットは PEFC 発電量 (P_F) が 0 W、すなわち水電解のみの分離係数と消費電力を示す。発電量を増加させると、PEFC での分離効果も作用し、 α_T が増加した。今回の実験では、水電解単独と比較して D は 4 倍以上に希薄化(電解液に濃縮)されることが分かった。また、この時のエネルギー削減率は 25% となり、本手法では水電解法よりも低エネルギーかつ高効率の同位体分離が可能であることが示された。

5. おわりに

水素エネルギー社会では、水電解や燃料電池で使われる金属触媒が大切な要素となる。プローブ顕微鏡は、通常では見られないようなナノバブルなどユニークな基礎現象を解き明

かし、さらに高速プローブ顕微鏡によってダイナミックな表面変化までも捉えることが可能となる。このようなオペランド観察は、高活性かつ高耐久な触媒開発に繋がる知見を与えるであろう。また、触媒表面構造と水素ガス発生反応を議論することは、将来、水素同位体分離に適用される付加価値ある新たな触媒開発にも展開すると考える。

(Received May 22, 2020)

文 献

- 1) H. Matsushima, T. Nishida, Y. Konishi, Y. Fukunaka, Y. Ito, K. Kuribayashi ; *Electrochim. Acta*, **48**, 4119 (2003).
- 2) S. Yang, P. Tsai, E. S. Kooij, A. Prosperetti, H. J. W. Zandvliet, D. Lohse ; *Langmuir*, **25**, 1466 (2009).
- 3) G. Jerkiewicz ; *Prog. Surf. Sci.*, **57**, 137 (1998).
- 4) H. Matsushima, C. Haak, A. Taranovskyy, Y. Gründera, O. M. Magnussena ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 13992 (2010).
- 5) R. Ogawa, R. Tanii, R. Dawson, H. Matsushima, M. Ueda ; *Energy*, **149**, 98 (2018).