

固体と液体の界面での原子の動きをリアルタイムに観察

— 燃料電池や蓄電池の性能に関わる固液界面現象の解明に期待 —

平成 29 年 10 月 25 日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

国立研究開発法人 科学技術振興機構

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

国立大学法人 東京学芸大学

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

■ ポイント ■

- ・ 固体と液体の界面で散乱した X 線の強度分布を高速測定する計測技術を開発
- ・ 電気化学反応中の電極表面の原子の動きをリアルタイムに観察可能
- ・ 固液界面での反応機構の解明につながり、燃料電池や蓄電池の性能向上への寄与を期待

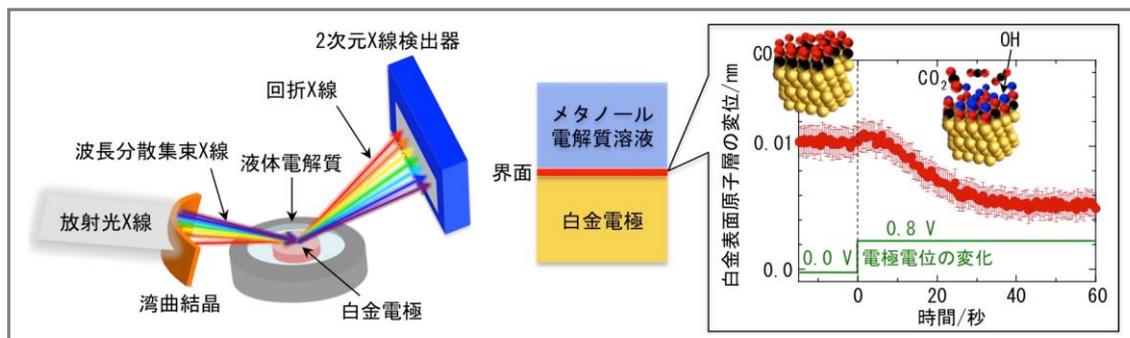
■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】（産総研）物質計測標準研究部門【研究部門長 高津 章子】ナノ構造化材料評価研究グループ 白澤 徹郎 主任研究員と、国立研究開発法人 科学技術振興機構【理事長 濱口 道成】（JST）、国立研究開発法人 物質・材料研究機構【理事長 橋本 和仁】（NIMS）ナノ材料科学環境拠点【拠点長 魚崎 浩平】（GREEN）増田 卓也 主任研究員ら、国立大学法人 東京学芸大学【学長 出口 利定】教育学部 Voegeli Wolfgang 助教ら、大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構【機構長 山内 正則】（KEK）物質構造科学研究所 松下 正 名誉教授は、放射光 表面 X 線回折法を従来比で約 100 倍高速化し、燃料電池などのエネルギー変換に伴う原子の動きをリアルタイムに観察できる技術を開発した。

燃料電池や蓄電池では、固体電極と液体との界面での電気化学反応により、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換が行われる。変換効率を飛躍的に高めるには反応機構の理解が不可欠であり、反応機構を反映する電極表面の構造変化を計測できる技術が望まれていた。今回、連続波長をもつ集束 X 線を利用した表面 X 線回折法の高速度化技術を開発し、電気化学反応中のモデル電極表面の白金原子の動きをリアルタイムで観察した。この技術によって固液界面での反応機構の解明が進むことで、燃料電池などの性能向上に寄与できると期待される。

なお、この技術の詳細は、2017 年 10 月 26 日（現地時間）に米国化学会の学術誌 *The Journal of Physical Chemistry C* にオンライン掲載される。

は【用語の説明】参照



今回開発した固液界面での原子のリアルタイム観察の概念図

■ 開発の社会的背景 ■

エネルギーを高効率に利用する技術の開発は、持続的に発展可能な社会を実現するための重要課題である。特に、環境汚染や地球温暖化の原因物質を排出しないクリーンエネルギーが注目を集めており、中でもエネルギー利用効率の高い燃料電池や蓄電池への期待は大きい。燃料電池や蓄電池では、固体電極と液体の界面での電気化学反応により、化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。変換効率を飛躍的に高めるためには反応機構の理解が重要であり、反応の進み方を反映する固液界面の構造を原子スケールでリアルタイム観察できる技術が求められていた。

■ 研究の経緯 ■

産総研では、表面、界面やナノ物質の構造を高精度に評価する方法の開発を進めてきた。その中でも、固液界面におけるエネルギー変換過程のその場観察技術の開発を進めてきた NIMS GREEN、放射光利用技術の研究開発を進めてきた KEK、高速化するための要素技術の開発を進めてきた東京学芸大学と共同で、表面 X 線回折法の高速化と固液界面現象のリアルタイム観察に取り組んできた。

従来の表面 X 線回折法では、強力な放射光を用いても回折 X 線強度分布の測定に数分以上を要するため、実用的な精度でのリアルタイム観察は困難だった。今回、様々な波長の X 線を一度に照射できる集束 X 線を利用して、電気化学反応中の固液界面構造の変化をリアルタイムで観察できる技術の開発に取り組んだ。

なお、今回の開発は、JST 戦略的創造研究推進事業個人型研究（さきがけ）「相界面の動的構造観察のための波長分散型表面 X 線回折計の開発と応用（平成 25～29 年度）」と、独立行政法人日本学術振興会 科学研究費助成事業 新学術領域「3D 活性サイト科学」研究領域「CTR 散乱による表面・界面 3D 原子イメージング（平成 26～30 年度）」と、GREEN オープンラボ研究「時分割表面 X 線回折測定法の電気化学反応への応用（平成 26～27 年度）」による支援を受けて行った。

■ 研究の内容 ■

表面 X 線回折法は、液体や固体を透かして界面に X 線を照射し、回折される X 線の強度分布を測定することで、ありのままの界面構造が、原子サイズの約 1/10 の 0.01 ナノメートル (nm) よりも高い精度で得られる。従来法では、回折 X 線の強度分布を得るのに、単一波長の X 線を用いて、試料の角度を変えながら 1 点ずつ測定していたので、測定に数分以上かかっていた(図 1(a))。

本研究の方法では、図 1(b)上に示すように、放射光 X 線を“プリズム”に相当する湾曲結晶に通して、波長ごとに異なる方向から試料の一点に集束する多波長の X 線（波長分散集束 X 線）にして試料に入射させる。この X 線は試料の一点から波長ごとに異なる方向に回折するので、2 次元 X 線検出器を用いることで、各波長の回折 X 線の強度を一度に計測できる。X 線の波長が変わることは試料の角度が変わることと同等の効果があるため、多波長での計測により、従来法と同等の回折 X 線強度分布が一度に得られる。界面構造に関する情報を 1 秒以下で得られるため、界面構造の変化をリアルタイムに観察できる(図 1(b)下)。このようなリアルタイム観察法を固液界面の観察に用いることで、電気化学反応における電極表面の原子の追跡を世界で初めて実現した。

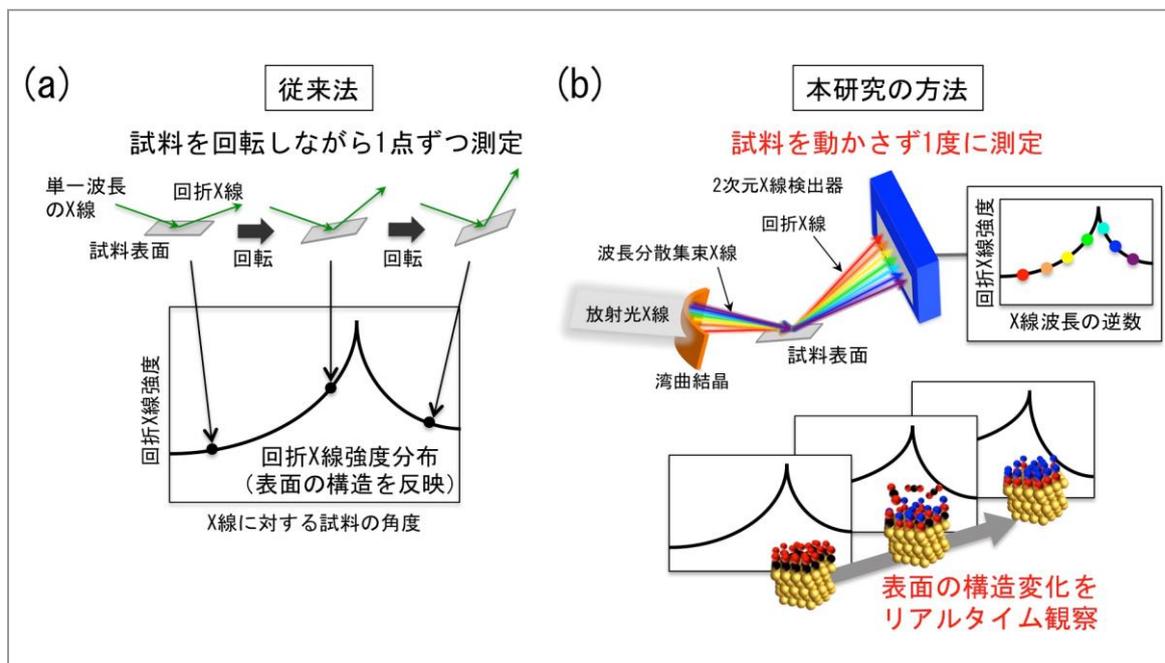


図 1 (a) 表面 X 線回折測定従来法と (b) 本研究の方法

今回開発した、固液界面での原子の位置変化の計測法の性能を実証するために、燃料電池反応のひとつであるメタノールの電気分解が進む様子をリアルタイムで観察した。図 2 (右上) に、モデル触媒電極として用いた白金単結晶の最表面の原子層の位置変化を示す。電極電位が 0 のとき、白金電極表面はメタノールの電気分解の中間生成物である一酸化炭素 (CO) 分子に覆われているため触媒活性が著しく低下しており、電気分解に伴う電流はほとんど流れない (図 2 (右下))。電極電位を正方向に走査すると、約 0.6 V において CO 分子の脱離を示す電極表面原子の位置変化が観察されるとともに (図 2 (右上))、電極から流れる電流が著しく増加した (図 2 (右下))。これは、CO 分子の脱離と同時に白金電極表面の触媒活性が向上し、メタノールの電気分解が促進されることを示している。また、電極電位を正方向に走査したときと負方向に走査したときで、異なる構造変化が観察された。これは、吸着した CO 分子を脱離させるには過剰な電気エネルギーが必要であり、CO 分子の脱離がメタノールの電気分解を律速することを示している。白金触媒電極への CO 分子の吸着作用は CO 被毒と呼ばれ、燃料電池のエネルギー変換効率を低下させる重大な問題となっている。このような重要な反応過程のリアルタイムな観察に本計測法が有用であることが示された。

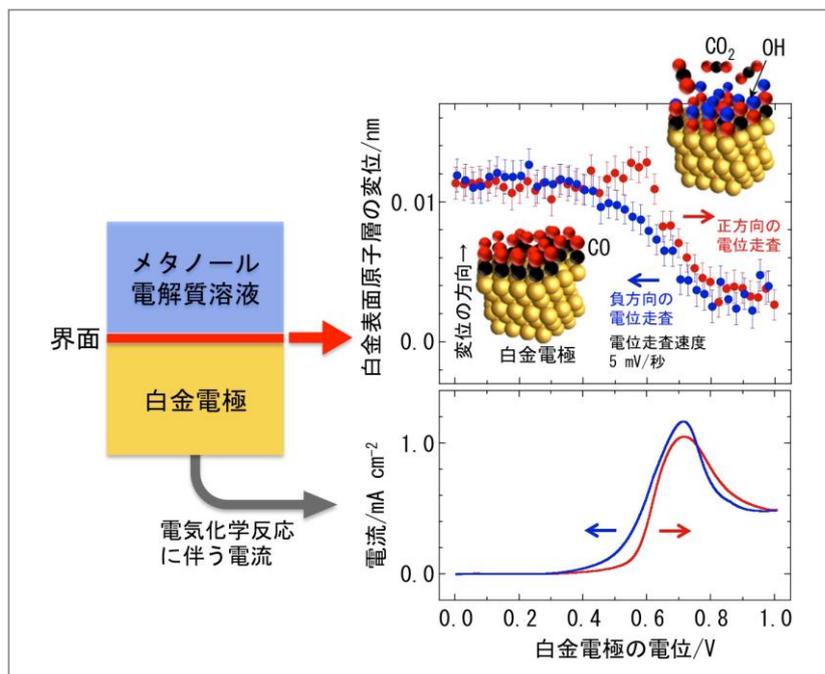


図2 メタノール電気分解での白金電極の表面原子の位置変化（右上）と電極から流れる電流の変化（右下）

白金電極の電位を正方向と負方向に走査したときの変化を示す。

■ 今後の予定 ■

今後は、燃料電池電極の劣化過程の観察や、蓄電池の界面反応過程の観察を行う。また、固体と固体の界面への応用も進め、全固体蓄電池などの固体積層デバイスの界面反応過程の観察を進める。得られた知見をデバイス開発や材料開発の現場に提供して高性能デバイスの開発に寄与することをめざす。

■ 本件問い合わせ先 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

物質計測標準研究部門 ナノ構造化材料評価研究グループ

主任研究員 白澤 徹郎 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第五

TEL: 029-861-5371 FAX: 029-861-4622

E-mail: t.shirasawa@aist.go.jp

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

ナノ材料科学環境拠点／先端材料解析研究拠点

主任研究員 増田 卓也 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

TEL: 029-860-4971 FAX: 029-860-4981

E-mail: masuda.takuya@nims.go.jp

国立大学法人東京学芸大学 教育学部自然科学系
助教 Voegeli Wolfgang 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町4-1-1
TEL: 042-329-7481
E-mail: wvoegeli@u-gakugei.ac.jp

【取材に関する窓口】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部 報道室
〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1
つくば本部・情報技術共同研究棟 8F
TEL: 029-862-6216 FAX: 029-862-6212 E-mail: press-ml@aist.go.jp

国立研究開発法人 科学技術振興機構 広報課
〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3
TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432 E-mail: jstkoh@jst.go.jp

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL: 029-859-2026 FAX: 029-859-2017 E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人 東京学芸大学 総務部広報企画課 広報係
〒184-8501 東京都小金井市貫井北町4-1-1
TEL: 042-329-7116 FAX: 042-329-7878
E-Mail: kouhouty@u-gakugei.ac.jp

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 広報室
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-879-6046 E-mail: press@kek.jp

【用語の説明】

◆放射光

光速近くまで加速された電子の軌道が磁場で曲げられるときに生じる強力な光。X 線回折実験などの光源として利用される。

◆表面 X 線回折法

表面や界面に X 線を照射して散乱される X 線の強度分布を測定することで、表面や界面で原子がどのように配列しているかを決定する方法。

◆燃料電池

電気化学反応によって、水素やメタノールなどの燃料の化学エネルギーから電力を取り出す電池。

◆電気化学反応

ここでは、反応物と電極との間で電子の授受を伴う酸化還元反応。

◆集束 X 線

空間的に広がった状態から 1 点に集めた X 線。

◆湾曲結晶

湾曲させた結晶。今回は、平板のシリコン結晶を機械的に湾曲させたものを用いた。

◆電気分解

電気化学反応によって化合物を分解すること。メタノールの電気分解を利用して電力を取り出す燃料電池を直接型メタノール燃料電池という。

◆中間生成物

化学反応の過程で、反応物から最終的な生成物に至る途中に生成する化学種。

◆律速

化学反応が複数の段階を経て進むときに、反応速度の小さい段階が、化学反応全体の速度を制限すること。最も反応速度が小さい段階を律速段階という。

◆被毒

触媒反応において、被毒種と呼ばれる化学種が触媒に作用して、触媒の活性を低下させること。