



Title	Studies on Electrochemical Hydrogen / Oxygen Evolution Mechanisms through In-situ Spectroscopic Analysis of Bubble Dynamics
Author(s)	芦澤, 大輝
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16858号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16858
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99703
Type	doctoral thesis
File Information	ASHIZAWA_Daiki_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 芦澤 大輝

学 位 論 文 題 名

Studies on Electrochemical Hydrogen / Oxygen Evolution Mechanisms through In-situ Spectroscopic Analysis of Bubble Dynamics
(高精度気泡発生分光計測による電気化学水素及び酸素発生機構の研究)

次世代物質エネルギー変換において電気化学反応は基幹的な科学技術であり、その理解と制御は重要である。その一つとして持続可能な水素社会に向けて高効率水電解の開発が求められている。水電解反応においては水素発生反応 (HER: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) および酸素発生反応 (OER: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) が同時に進行する。特に OER は 4 段階のプロトン共役電子移動反応であり、過電圧が高いことが問題となっている。電極-電解質界面における電子移動素反応は吸着エネルギーおよびエネルギー障壁に依存する。さらには高電流密度領域においては、生成する水素気泡、酸素気泡の物理的移動や界面物質の濃度勾配に起因する極端な非平衡状態が影響する。そのため電気化学反応は電子移動反応に加えて界面での物質輸送を考慮する必要がある。電気化学界面では、電子移動速度を支配する電極表面の物性に加えて、電気二重層領域から拡散層領域、さらには生成気泡の挙動に影響するナノメートルからマイクロメートル程度のマルチスケールでの対流・攪拌空間領域が複雑に関与する非線形過程が電極反応に関与する。高効率水電解創出に向けては、生成物質量の支配因子を分光学的に階層的空間時間スケールで理解することにより、電気化学反応機構解析が可能となり、新たな物質エネルギー変換系の創出に向けた反応設計が実現可能となる。

本博士論文では、HER および OER 電極上の電子移動反応メカニズム、深層学習を利用した気泡評価手法の確立による電極活性と気泡形成の関係、高電流密度領域における電極活性と気泡形成の関係を明らかとすることによって電極触媒活性評価と気泡形成評価の接合を可能とした。さらに、OER を促進するため、共振器配列構造電極を用いて水分子へと振動強結合状態を導入した。サブマイクロメートルオーダーで制御した各構造の活性を気泡観測により同時に観測することによって、電極上の局所的な活性変調を高精度に評価しつつ、振動強結合状態導入による活性変調メカニズムを検証した。

第 1 章では、General introduction として電極反応における電子移動反応、物質輸送に加えて気泡形成に関して論ずることで電極反応におけるミクロな階層とマクロな階層の支配因子を議論した。さらには水電解に関して電極材料や電解質など現状を俯瞰するとともに、現状の課題に言及した。分子の特性を制御する手法として近年注目されている振動強結合状態に関して学術的背景を俯瞰するとともに、電極反応への適用における技術的課題を提示したうえで、水電解の効率の向上の可能性に関して論じた。電子移動と気泡ダイナミクスにより得られる知見及び学術的展開展望に関して提示した。

第 2 章では、HER 光触媒反応における電極上の電子移動に関して論じた。Pt-TiO₂ を利用した HER 光触媒反応における電子ドナーの酸化反応と HER に伴う核磁気共鳴分光法により生成物を観測した。メタノール、エタノール、2-プロパノールの酸化反応によって供給された電子が還元反応へと用いられる割合が変化したことから、酸化反応に依存した電子移動過程の変化に関して議論した。この結果は酸化反応と還元反応を包括的に評価するとともに、界面反応における電子移動過程を分子論的に示すものである。

第 3 章では、Ni 電極を用いた OER における気泡形成挙動と触媒活性に関して論じた。OER における Ni の酸化溶解を抑制するホウ酸とリン酸の混合緩衝溶液を用いた。発生気泡は電極に対して垂直方向から観測した。深層学習を用いて各画像における動画撮像視野内の形成気泡が有する投影面積、位置、電位、電流密度の情報を同時に追跡する手法を確立した。触媒活性評価に用いられる 10 mA/cm² 程度の領域において気泡の投影面積から電位に依存した気泡成長を観測し、単位時間あたりの物質質量変化から電流密度を示した。電気化学反応における電流密度と比較することで、電位に依存して Faraday 効率が変化し、気泡生成挙動から電子移動反応活性を定量化できることを提案した。以上の検討から OER における気泡生成の評価手法を提案するとともに、電極表面の電子移動反応と気泡形成挙動を相関づける基礎的知見を示した。

第 4 章では、ガラス封入 Pt マイクロ電極を用いた電解質条件に依存した HER 活性および OER 活性と気泡の挙動の相関を議論した。電解質には H₂SO₄、HClO₄ および KOH を用いて、酸性及びアル

カリ性条件において気泡生成挙動を高速カメラにより水平方向から評価した。気泡生成が複数生じる際には、電極上に同時に生成し、成長、脱離を繰り返すことに加えて、単一気泡を形成する際には気泡の生成、成長、脱離を繰り返すことを明らかとし、これらの電解質依存性を検討した。これらの挙動の違いは電解質の界面張力や密度差および局所濃度変化に由来する浮力、表面張力、マランゴニ力などの拮抗に由来していることを明らかとした。単一気泡を形成する H_2SO_4 電解質条件での HER においては、気泡が脱離してから次の気泡が形成されるまでに誘導時間が観測され、過飽和水素の気泡形成に伴い、濃度過電圧に由来して HER 過電圧が減少することが明らかとなった。また、単一気泡を形成する HClO_4 溶液条件下での OER においては電流値に依存して脱離気泡直径および気泡形成効率が変化し、気泡滞在時間が変化することが明らかとなった。この結果は、非線形過程が複雑に関与する電流密度領域において、界面での濃度変化の与える電気化学的触媒活性と気泡形成の統合的議論を可能とするものである。

第 5 章では、共振器配列構造電極を利用した OER 活性変調を議論した。2 枚の鏡面が対向した Fabry-Perot 共振器においては水の OH 伸縮振動と強結合状態を形成することによって、動的な水和構造が変調することが示唆されており、電極反応へと適用することによって拡散層内部の水物性変調に伴う OER 活性を制御できる可能性がある。そこで共振器構造を模倣した共振器配列構造電極を作成した。フォトリソグラフィー、ドライエッチング、Ni 蒸着を用いて深さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の矩形な共振器配列構造の作製条件を最適化した。同時評価を行うために動画観測は電極に対して垂直方向から行い、動画撮像視野内に共振器長が異なる 112 個の共振器配列構造を設計し、共振器長は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ から $5.6\text{ }\mu\text{m}$ の範囲において $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ごとに制御した電極を作成した。pH 11 非緩衝溶液における OER 活性を生成気泡により評価した。水の反応に伴う OER 活性として、電位に応じた気泡生成挙動を定量化し、電位に応じた電流密度として個々の電極の OER 活性を同時に評価した。水分子の OH 伸縮振動と振動強結合状態を形成することが予想される $1.1\text{ }\mu\text{m}$, $2.2\text{ }\mu\text{m}$, $3.3\text{ }\mu\text{m}$, $4.4\text{ }\mu\text{m}$, $5.5\text{ }\mu\text{m}$ 付近の共振器長において、一桁程度の OER 活性向上が観測された。結合強度と比較することによって、これらの OER 変調が表面積変化ではなく、OER 活性向上に由来していることを明らかとした。OER の速度論により、これらの活性変調の違いは水の自己解離に由来した局所濃度変調であると仮定することで、一桁程度の濃度変調が得られていることを提案した。以上の検討から量子光学的な電子移動変調に伴う OER 変調機構を解明することを提案した。

第 6 章では、General conclusion として本博士論文を総括した。電気化学反応や生成物追跡から界面での電子移動反応を提案した。また OER 気泡生成の画像認識に基づく定量手法を提案し、気泡形成と OER 活性の相関を提案した。さらに気泡生成における支配因子を明らかとしたうえで、気泡生成に伴う濃度過電圧に由来した水電解活性の向上の提案を行った。共振器配列構造電極の構造設計、提案し、配列構造体の OER 活性イメージングにも基づく OER 同時活性評価の手法提案を行った。共振器配列構造電極においては拡散層内部の水の自己解離促進に伴う OER 活性向上の可能性を示した。本博士論文は電子移動反応というミクロな挙動と気泡形成というマクロな挙動を融合し、気泡成長速度やダイナミクスなどの厳密気泡観測に基づく活性評価および活性向上を提案するものであり、高効率水電解創出に向けた新たな領域を提示するものである。