

低環境負荷社会に資する触媒開発のための 原子・分子レベル表面設計

Developments of catalyst materials for achieving eco-friendly society

教授 和田山 智正

Professor
Toshimasa Wadayama



From catalytic perspective, molecular behavior on the topmost surfaces of nano-sized metal (alloy) particles is a key issue. Our experimental approach for studying catalysis is preparations of well-defined surfaces of metals or alloys by using molecular-beam-epitaxy (MBE). We routinely use MBE, surface vibrational spectroscopy (IR, Raman), scanning probe microscopy (SPM), electron spectroscopy (XPS), electrochemical (EC) voltammetry, etc., and try to clarify dynamic solid surface phenomena on atomic/molecular levels. The results obtained provide useful guides to understand surface processes, such as catalysis, thin film growth, electrochemical reaction etc. We believe our research directly links to achieve eco-friendly society.

研究分野の概要

固体表面や界面が関与する工学的に重要な事象として触媒作用、電極反応、結晶成長、接合、潤滑、焼結、固体センサーなどが挙げられるが、それらの基本的な作用機構について知ることは材料開発およびその機能向上に不可欠であるとともに、環境負荷の少ない新エネルギー開発やエネルギー変換プロセスの高効率化に直結する。たとえば、金属ナノ微粒子上で進む化学反応(触媒反応)の基礎的理解は高効率触媒開発に不可欠である。表面化学過程の包括的理解には界面の状態を原子・分子レベルで明確化する必要がある。また、材料の多様化と複合化が進むことによって、金属と半導体、セラミックス、有機高分子材料などのミクロ界面における物理的、化学的相互作用が新規デバイス開発の前提となっており、“ナノサイエンス”と呼ばれる研究領域を形成している。このような観点から本研究分野では、よく規定された(well-defined)金属・合金表面系を分子線エピタキシ(MBE)法により構築した上で、赤外やRamanといった振動分光的手法による表面分子挙動観察に加え、走査プローブ顕微鏡(AFM, STM)やX線光電子分光(XPS)解析などを多角的に適用し様々な研究を行っている。とくに高性能を発現する燃料電池電極触媒や二酸化炭素固定化触媒材料開発に向けて、その原子・分子レベルでの開発設計指針の提示を目指し教育・研究を行っている。

2012年度の研究成果

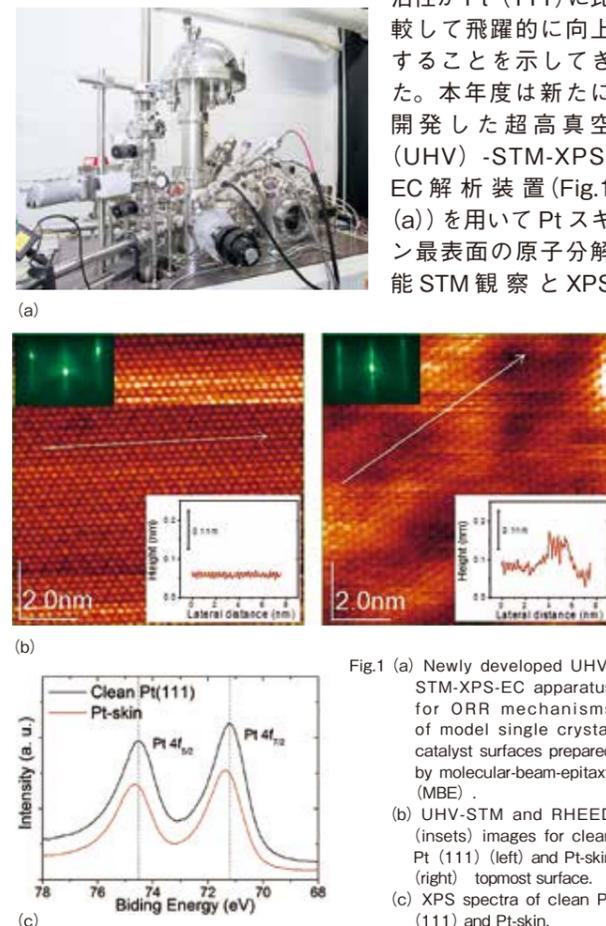
主な研究テーマとして次の1. から3. に取り組んだ。1. および2. はNEDO委託や科学研究費補助金基盤研究(B)により行われている。またテーマ3. はJST ALCA探索ステージに基づき行われた。

1. モデル単結晶合金表面の酸素還元反応活性

固体高分子型燃料電池(PEFC)の空気極用触媒材料として、活性向上、貴金属使用量削減の両面からPt-M(M=Ni, Co)合金触媒の実用化が検討されている。近年、Pt-M合金触媒最表面に生成したPt濃縮層(Ptスキン)が極めて高い酸素還元反応(ORR)活性を示すことが報告され、Pt-M

触媒に関する研究が精力的に行われている。しかし、Ptスキンの幾何学的・電子的構造とORR活性の関係は原子スケールで解明されているとは言い難い。本研究室においては優れたORR活性を発現するPt基合金最表面構造をMBE法を駆使して構築し、その高度に構造規制された最表面構造と活性との関係を明らかにすることに取り組んでいる。これまでに、Pt(111)基板上に1原子厚のNiを堆積し、基板温度と最表面構造の関係を表面科学的に検討してPtスキン形成条件を明らかにするとともに、そのORR

活性がPt(111)に比較して飛躍的に向上することを示してきた。本年度は新たに開発した超高真空(UHV)-STM-XPS-EC解析装置(Fig.1(a))を用いてPtスキン最表面の原子分解能STM観察とXPS



解析を行った。Fig.1 (b) は UHV 中で作製した Pt スキンの最表面構造を清浄 Pt (111) と比較して STM および RHEED 観察した結果である。RHEED パターンからは Pt (111) と Pt スキンの両表面を区別することは出来ない。しかし、原子分解能 STM 像では Pt スキン最表面对称性は同じ6回対称であるものの、表面下地合金 (Pt-Ni) 層との格子不整合に由来する表面歪みの解消が原因と考えられる高さ0.06 ~ 0.12nm 程度の“しわ”が存在する。さらに XPS 測定結果の比較 (Fig.1 (c)) から、Pt スキンの Pt 4f バンドは清浄 Pt (111) に対し高結合エネルギー側に約 0.2eV シフトしている。この Pt スキン表面は Pt (111) に対して約8倍高活性を示すことから、最表面原子ひずみおよび電子構造変化の2つの因子が ORR 高活性化に直接関与することを実験的に実証した結果である。現在、様々な構造規定されたバイメタル単結晶表面系の酸素還元反応活性に関する研究を進めている。

2. モデルコアシェル微粒子の電極触媒特性

PEFC のカソード電極触媒として従来から用いられている Pt ナノ微粒子に代わり、Pt@X (Pt シェル X コア) 微粒子の開発が進められている。Pt@X コアシェル構造は、まずコア X ナノ微粒子を湿式法で作製後、Pt シェルをアンダーポテンシャルデポジション (UPD) 法などの電気化学的により析出させて得られる。これに対して本研究室では、コア構造の作製に乾式のアークプラズマ法 (AP) を採用し、粒子径や分散状態を制御したモデルコアシェル構造の作製に取り組んでいる。Fig.2 に高配向性グラファイト (HOPG) 上に Au ナノ微粒子を 100V/10パルスの条件下 AP 堆積した試料微粒子の STM (a) および単一微粒子の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像 (b) を示す。STM 画像から平均粒径 4nm の Au ナノ微粒子が HOPG 上に高分散しており、STEM 画像からは単一ナノ微粒子の表面は (111) 面が露出した構造をとっていることがわかる。現在この Au ナノ微粒子表面に Pt シェルを UPD 析出させ、Pt 被覆率と ORR 活性の関係を詳細に検討しており、Pt@Au

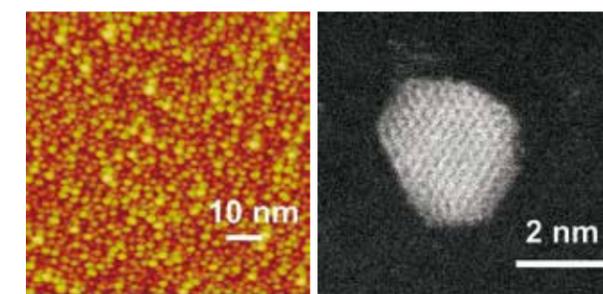


Fig.2 STM (a) and HAADF-STEM (b) images for arc-plasma deposited Au nanoparticles.

コアシェル触媒活性はコアである Au 微粒子の粒径、HOPG 上への分散状態に対してきわめて敏感であることがわかってきている。

3. Cu 基規則合金表面の CO₂ 電解還元

ある金属基板上に他の金属を堆積させ作製する“表面合金”は、バルク合金とは大きく異なる表面特性を発現すると予想される。例えば Cu 電極による二酸化炭素 (CO₂) の炭化水素 (C_xH_x) 類への電解還元のような多電子還元反応では基板表面に堆積した異種金属による電子的・幾何学的な効果が働くと期待される。本年度は Cu 単結晶表面に Pd を MBE 堆積してよく規定された Pd/Cu 表面合金を作製し、合金化が及ぼす CO₂ 電解還元反応への影響について検討を開始した。現時点で実験事実を系統的に説明するに至っていないものの、Cu 単結晶表面と Pd/Cu 合金表面とを比較すると生成物の電流効率に大きな違いがあることがわかってきている。次年度以降最表面構造と生成物分布 (選択性) や電流効率との関係を詳細に検討する予定である。

学会発表・研究プロジェクト等

和田山は日本金属学会学会誌編集委員を務めている。またオープンキャンパスにおいて高校生向けに模擬授業「表面の物理学」を行った。さらに国際会議において4件の講演を行い、とくに American Chemical Society national meeting (3月、アメリカ サンディエゴ)、International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (10月、オーストラリア ブリスベン) では燃料電池モデル電極触媒の最表面構造と酸素還元反応活性に関する招待講演を行った。また所属院生が計8件の学会発表を行った。その中で博士課程の轟直人が電気化学会 (3月、浜松) で日本電気化学会燃料電池研究会・SOFC 研究会ポスター賞を、また Electrochemical Society meeting (10月、アメリカ ホノルル) で Student Poster First Place を受賞 (Fig.3) した。研究プロジェクトとしては、科研費 B「燃料電池電極用非白金系合金の表面設計と触媒特性向上」、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術/Pt 基合金の最表面構造最適化に基づくモデルコアシェル触媒開発」、JSTALCA 探索ステージ「水素循環エネルギープロセスにおける CO₂ 固定化のための合金最表面構造制御」を実施した。



Fig.3 Student poster award (first place) in ECS meeting at Honolulu, USA, Oct. 2012.



研究室集合写真