

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

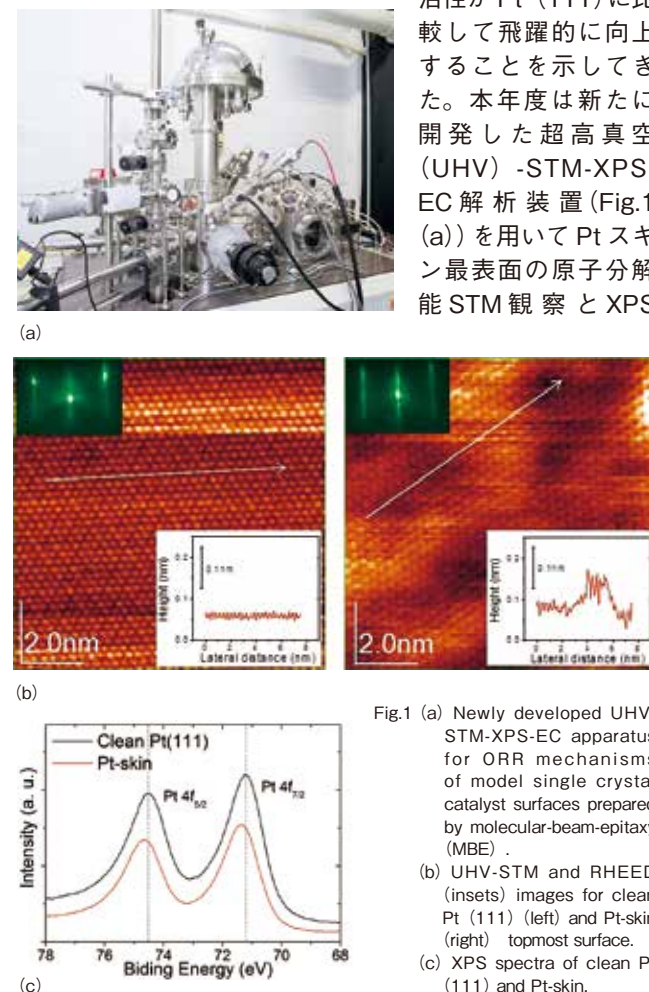


Fig.1 (a) Newly developed UHV-STM-XPS-EC apparatus for ORR mechanisms of model single crystal catalyst surfaces prepared by molecular-beam-epitaxy (MBE). (b) UHV-STM and RHEED (insets) images for clean Pt(111) (left) and Pt-skin (right) topmost surface. (c) XPS spectra of clean Pt(111) and Pt-skin.

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

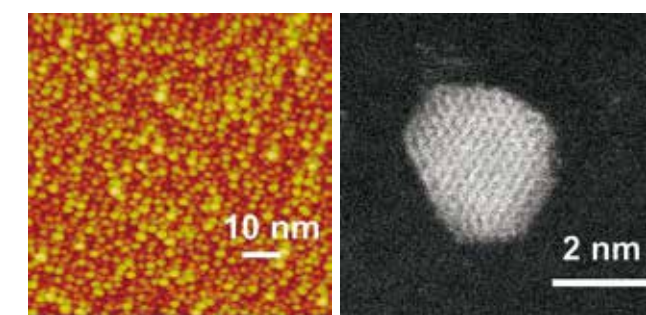


Fig.2 STM (a) and HAADF-STEM (b) images for arc-plasma deposited Au nanoparticles.

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