

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

教授 和田山 智正

Professor
Toshimasa Wadayama

Developments of catalyst materials for achieving eco-friendly society

From catalytic perspective, comprehensive understanding of molecular behavior on nano-sized metal (alloy) particle surfaces is a key for developing highly efficient catalyst materials. Our experimental approach for studying catalysis is preparations of well-defined metals or alloy surfaces by using ultra-high vacuum (UHV) and molecular-beam-epitaxy (MBE) techniques. We routinely use UHV-MBE, surface vibrational spectroscopy (IR, Raman), scanning probe microscopy (SPM), electron spectroscopy (XPS), electrochemical (EC) voltammetry, etc., and try to clarify solid surface phenomena on atomic/molecular levels. We believe our research results directly link to future eco-friendly society.

研究分野の概要

金属、半導体、セラミックス、有機高分子などの異なる物質間の界面における物理的、化学的相互作用の解明が新規デバイス開発に不可欠となってきており、物資(材料)の極微細化・複合化と相俟って、“ナノサイエンス”と呼ばれる研究領域を形成している。局所領域における表面あるいは界面化学過程の包括的理解には、表面・界面の状態を原子、分子レベルで明確化することが必要である。たとえば、水素エコノミーに関連する化学プロセスを考えても、水素貯蔵材やエネルギーキャリアからの脱水素触媒など、新材料開発およびその機能向上には、水素と材料の関わる化学的素過程を詳細に理解した上で、材料設計指針を提示することがきわめて重要であり、環境負荷の少ないエネルギー社会構築に直結する。本研究分野では、よく規定された(well-defined)金属・合金表面系を物理的手法(超高真空中(UHV)における分子線エピタキシ(MBE))により構築した上で、赤外やラマンといった振動分光法による表面分子挙動の観察に加え、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用い、高性能表面材料物性に関する研究を行っている(Fig.1)。最近では、とくに合金系ナノ材料を取り上げ、燃料電池電極触媒などの開発設計指針を提示することを目指した教育・研究を行っている。

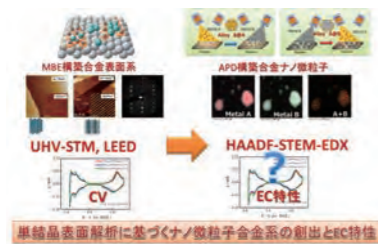


Fig.1 Fabrication of well-defined model catalyst surfaces and their electro-catalytic properties

2013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。なお1. および2. はNEDO委託により行われている。

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, Pdなど)合金触媒が検討されており、その最表面に生成した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、触媒開発が精力的に進められている。しかし、Ptスキンの幾何学的・電子的構造とORR活性の関係については、未だ解明されているとは言い難い。本研究室では、優れたORR活性を発現するPt基金最表面構造をUHV-MBEを駆使してモデル化し、高度に構造を規定した合金最表面と活性との関係を原子・分子レベルで明らかにすることに取り組んでいる。本年は、Pt単結晶基板上に作製したNi/Pt(hkl)モデル単結晶触媒およびAu単結晶基板上にPt単原子層を成長させて得たPt/Au(hkl)モデル触媒表面のORR活性を検討した。

1. - 1 Ni/Pt(hkl)系

Ptスキンの原子層(ML)数(mML)と初期活性および耐久性の関係を調査した。1ML-Ptスキンはサイクリックボルタモグラム(CV)曲線におけるH、OH吸脱着領域がPt(111)に対し低電位および高電位側にそれぞれシフトしており、最表面Ptスキンが下層に存在するNi原子から電子的・化学的に影響を受けていることを示唆している。これに対して、Ptを追加エピタキシャル成長させて作製した2~4ML-Ptスキンは、CV上に(110)および(100)原子ステップに起因するピークが現れており、最表面が原子レベルで荒れるとともに、Ptスキン層数の増加とともにNi原子からの影響は低下することが示唆された。Fig. 2(a)にmML-Ptスキンに対して電位サイクル負荷(0.6V~1.0V)を施した場合のORR活性変化、すなわち構造耐久性をまとめた。いずれのPtスキン表面も対Pt(111)比で高い初期活性を示すが、1、2ML-Ptスキンはサイクル数増加に伴い活性が急激に低下するのに対して、3、4ML-Ptスキンでは劣化が抑えられ、特に3ML-Ptは1000サイクル後でも7倍もの活性を維持している。1ML-Ptおよび3ML-Ptスキンの1000サイクル前後におけるUHV-STM像をFig. 2(b)に示した。前者にはNi溶出に起因する原子ピットが電位

サイクル負荷後に現れているが、後者では顕著な構造変化は見られない。XPS測定(Fig. 2(c))からは、3ML-PtスキンのNi溶出が1ML-Ptスキンに比較して大幅に抑制されていることがわかる。これらの結果は最表面Ptスキン層数の制御が、高活性・高耐久性を両立するPt-Ni合金実触媒開発に極めて重要であることを示している。

1. - 2 Pt/Au(hkl)系
対Pt(111)比約2倍のORR活性を示すAu(111)基板のPt(111)エピタキシャル単原子層に電気化学的酸化還元処理を施すと、高密度で(110)ステップが導入され、数nmサイズのPtマウンドが形成される。マウンドの傾斜は(331)のようなPt高指数面に対応する。この表面のORR活性は酸化還元処理を施す前に比べて高い。Au(111)基板でもPt(111)エピタキシャル層による被覆が十分でない場合や、MBE法では完全被覆が困難なAu(100)、Au(110)基板のPtエピタキシャル層表面では、対応するPt単結晶面に比較してORR活性は低い。また上記いずれの場合もPt4fバンドの化学シフトは認められない。すなわち、Ptシェル-Auコア触媒ではPt(111)表面格子におけるステップなどの表面欠陥が高活性化構造因子であり、(111)面の比率を向上させたAuコアナノ粒子をPt単原子層で完全被覆することが活性向上のために不可欠であることがわかる。このほかPd(111)基板のPt原子層についても同様の検討を開始した。

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におけるPt使用量の低減及びORR活性の向上を目指し、Ptシェル-Xコア型ナノ粒子の開発とその活性向上に関する研究開発も盛んに行われている。本研究室では合金ナノ粒子のドライプロセス合成を目指し、アークプラズマ法(AP)を採用して粒子径や分散状態を制御したモデル合金触媒の作製に取り組ん

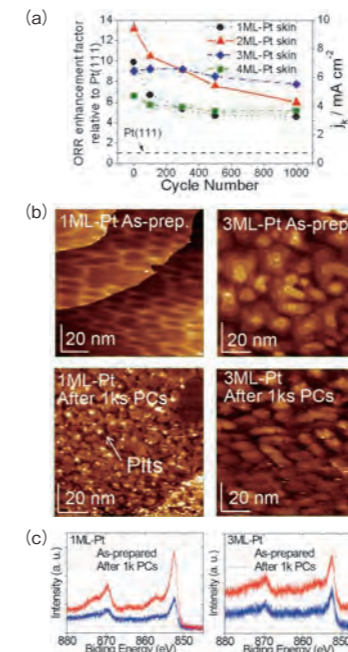


Fig. 2 (a) ORR activity changes for 1ML- to 4ML-Pt skin surfaces under applying 0.6–1.0V potential cycles. (b) STM images for 1ML- and 3ML-Pt skin surfaces collected before (as-prepared) and after 1000 potential cycles. (c) Respective Ni 2p spectra of (b).

でいる。Fig.3にAP堆積して得たPt-Auナノ粒子の走査透過型電子顕微鏡(STEM)像(左)と、電位サイクル負荷による凝集挙動に関するSTM観察結果

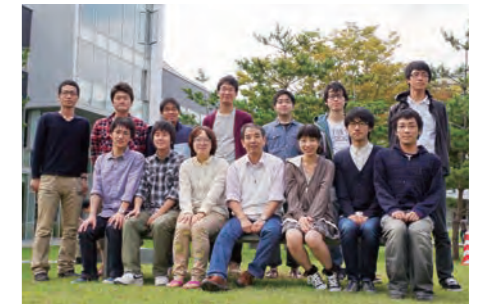
(右)をまとめた。高配向性グラファイト(HOPG)基板上にAP堆積したPt-Auナノ粒子に対して0.6–1.0V間の電位サイクル負荷を施すと、2000サイクル後でも電気化学表面積(ECSA)が維持されており、Ptナノ粒子最表面に存在するAu原子がPt-Auナノ粒子構造の電気化学的安定性を向上させることがわかる。以上の結果は、ナノ粒子最表面の原子レベル制御がORR活性やその耐久性向上の鍵となることを示している。

3. Cu基規則合金表面のCO₂電解還元

Cu電極による二酸化炭素(CO₂)の炭化水素(C_xH_y)類への電解還元は、温暖化の原因とされるCO₂を燃料に変換するプロセスとして興味深い。本研究室ではCu単結晶表面にNiをごく微量MBE堆積してCu-Ni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行っている。現時点では炭化水素生成のメカニズムを明確に説明することはできない。しかし、印加電位と炭化水素生成の関係がCu電極とCu-Ni電極では大きく変化しており、還元反応メカニズムとの関連から現在詳細に解析を進めている。

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。2013年は、国際会議において2件の講演を行った。また国内では「UHVで作製した薄膜モデル触媒の物性と評価」と題し、触媒学会新電極シンポジウムにおいて招待講演を行った。さらに、高校1年生向けに「表面の物理・化学」と題した出前授業を会津大学講座において行った。研究室所属の院生については国内・外を合わせ計11件の学会発表を行った。その中で修士課程院生の近土昂之および高橋俊太郎は、日本電気化学会燃料電池研究会・SOFC研究会ポスター賞をそれぞれ受賞した。研究プロジェクトとしては、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基金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」を実施した。



研究室集合写真

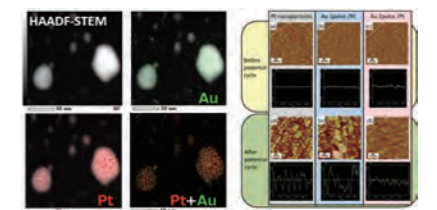


Fig. 3 HAADF-STEM (left) and STM (right) images for arc-plasma deposited Pt-Au nanoparticles.