

# 低環境負荷社会に資する触媒開発を目指した材料表面設計指針の提示

Atomic-level surface design for eco-friendly, novel catalyst materials

From catalytic perspective, molecular-level understanding of surface reactions proceeding on nano-sized metal (alloy) particles is a key for developing highly active and durable heterogeneous catalysts. Our experimental approach for the subject is preparations of well-defined metals or alloy surfaces by using molecular-beam-epitaxy (MBE) techniques in ultra-high vacuum (UHV). We routinely use UHV-MBE, scanning probe microscopy (SPM), photo-electron spectroscopy (XPS), ion-scattering spectroscopy (ISS), electrochemical (EC) voltammetry, surface vibrational spectroscopy (IR, Raman), gas-chromatography (GC) etc., to clarify the 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

水素社会の実現には、再生可能エネルギーによる水素製造、その貯蔵と利用サイトまでの運搬、さらに燃料電池などを用いて化学エネルギーを電気エネルギーに変換する、水素を媒体とした物質・エネルギー循環を円滑に進めることが不可欠であり、新規材料開発やその機能向上に関する科学的・技術的課題が山積している (Fig.1)。例えば、金属ナノ微粒子上で進む水素が関与する化学反応 (触媒反応) に関する基礎的理解は、高効率触媒開発、ひいては水素社会実現に向けた重要なピースの1つである。表面化学過程 (反応) の包括的理解には、表面・界面の問題を原子・分子レベルで明確化する必要がある。本研究分野では、よく規定された (well-defined) 金属・合金モデル触媒を分子線エピタキシ (MBE) 法やアークプラズマ堆積法 (APD) により合成し、その評価を走査プローブ顕微鏡 (AFM, STM) や X 線光電子分光 (XPS)、低速イオン散乱分光 (LE-ISS) などを用いて多角的に行い、高性能触媒材料開発に向けた構造設計指針を原子・分子レベルで明確にすることを目指している。本年は主として燃料電池電極触媒や有機ヒドライド脱水素反応について検討した。

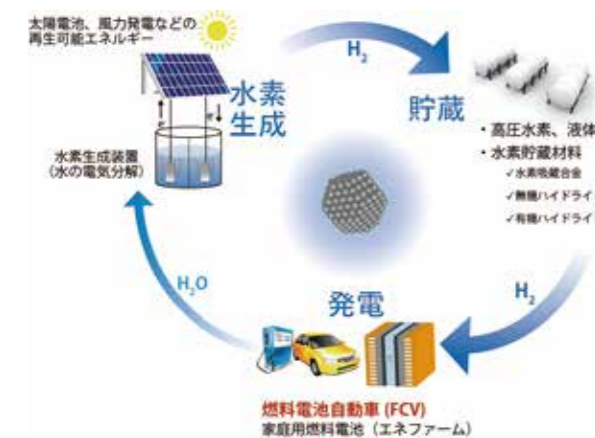


Fig.1 H<sub>2</sub> circulation in "Hydrogen Society"



教授 和田山 智正  
Professor  
Toshimasa Wadayama



助教 轟 直人  
Assistant Professor  
Naoto Todoroki



研究室集合写真

## 2015 年度の研究成果

主な研究テーマとして次の 1. ~ 3. に取り組んだ。なお 1. および 2. は NEDO 委託、3. は科研費により行われた。

## 1. モデル単結晶合金表面の酸素還元反応活性

優れた酸素還元反応 (ORR) 活性を発現する Pt 基合金触媒のモデル最表面構造を UHV-MBE を用いて構築し、高度に構造規制された合金最表面と活性との関係を継続的に研究している。とくに本年は、Pt-Ni 系や Pt-Pd 系モデル単結晶系モデル触媒の活性および構造安定性 (耐久性) を検討した。

### 1-1 Ni/Pt 系

Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(111)(x=75,50,25) 合金単結晶基板上に Pt 単原子層を MBE 堆積して作製したモデル触媒表面の構造と ORR 活性の関係を調査した (Fig.2)。モデル触媒表面の酸素飽和溶液中における分極曲線の半波電位は、Pt(111) のそれに対し 110 ~ 120mV 程度高電位シフトしており、活性は下地単結晶基板の Ni 組成比の増加に従って向上することがわかる。この結果は、表面第 2 原子層の Ni 組成比の増加 (格子定数の低下) に伴い、最表面 Pt スキンに及ぼす圧縮歪みが大きくなった結果、反応活性が向上することを反映しており、最表面 Pt スキンとサブサーフェスの Pt-Ni 合金との界面制御が、高活性 Pt-Ni 合金触媒開発に重要であることが理解される。

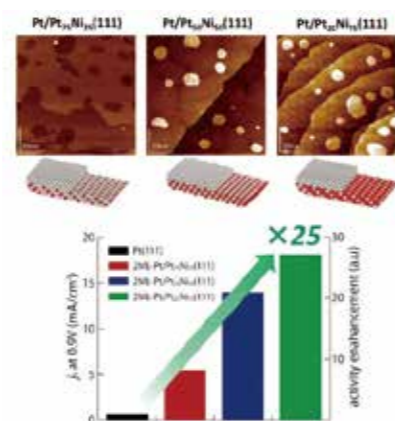


Fig.2 UHV-STM images, surface models for Pt/Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>(111) (top) and corresponding ORR activity enhancement factors (bottom).

### 1-2 Pt/Pd 系

Pd(111) 基板上において表面 Pt シェル層の形成温度を変化させて作製した Pt/Pd(111) の ORR 活性を議論した (Fig.3)。堆積基板温度 573K および 673K においてモデル Pt シェル層を形成した場合、両者とも 50-100nm 程度の広いテラス幅をもった原子レベルで平坦な表面で構成されていることが UHV-SPM 観察結果からわかった。反射高速電子線回折パターンと合わせて堆積 Pt 層は Pd(111) 基板上にエピタキシャル成長することがわかる。両者の ORR 活性は対 Pt(111) 比でそれぞれ 5 倍および 4 倍であり前者が高活性を示す。低速イオン散乱分光により表面、界面近傍の Pt/Pd 原子比率を評価すると、前者 (573K 堆積) がより急峻な Pt/Pd(111) 界面を形成していることがわかり、サブサーフェス領域の界面構造が触媒活性に密接に関連することを明らかにした。

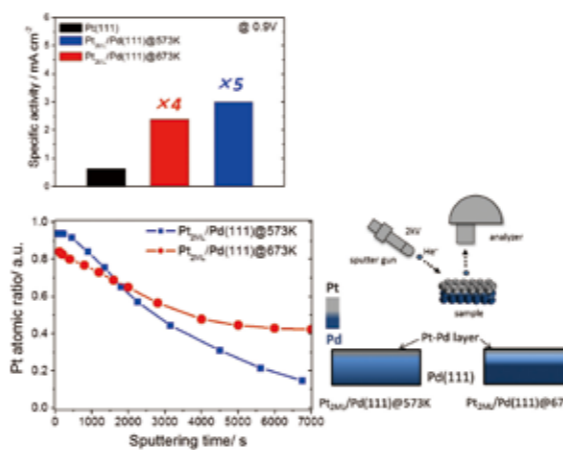


Fig.3 ORR activity enhancements for the 2ML-covered Pd(111) (top) and Pt/Pd atomic ratios evaluated by LE-ISS (bottom).

## 2. ナノ微粒粒子系の酸素還元反応活性と構造安定性

電気化学環境下における Pt 基合金ナノ微粒子の構造安定性は、実触媒の耐久性を議論する上で非常に重要であり、高配向性グラファイト (HOPG) 上に APD した Pt ナノ粒子に対して、Au 原子を追加 APD したモデル触媒の電気化学的構造安定性を継続して検討した。前年までに、追加 APD した Au 原子は Pt ナノ微粒子の配位不飽和サイトに優先的に位置し、電位負荷サイクル試験時に Pt ナノ粒子の溶解・再析出や凝集が抑制され、構造安定性が向上することが明らかになった。本年は劣化加速試験溶液温度を 80°C とし、燃料電池の動作により近い条件でその構造安定性を検討した。その結果、最安定構造における Pt/Au 仕込み組成は溶液温度に敏感で、触媒ナノ粒子径と Au の表面原子比率が密接に関連していることがわかった。

## 3. 有機ヒドライドの脱水素

エネルギーキャリアを主体とする水素社会の実現に向けて、触媒科学、材料科学、電気化学が総合して取り組むべき研究開発対象に、キャリア分子から水素へオンサイトで変換 (脱水素) するための高効率触媒開発が挙げられる。本研究分野では、サブナノレベルで構造規制された合金表面上におけるメチルシクロヘキサン (MCH) の脱水素反応に注目した研究を行っている (Fig.4)。本年は電極反応生成物の電位依存性を分析するためオンライン質量分析装置を試作し、その測定ノウハウに関する知見を蓄積した。さらに熱反応生成物分析のための質量分析およびガスクロマトグラフ分析のための試料採取系を試作し、電気化学および熱分解過程を比較検討を開始した。

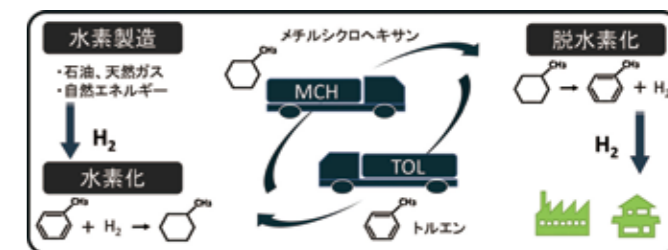


Fig.4 H<sub>2</sub> transportation by using organic-hydride (MCH).

## 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。2015 年は、国際会議において 2 件の講演を行い、Pacifichem2015 (12 月、アメリカ ホノルル) では「よく規定された Pt-M(111) 単結晶表面の酸素還元反応活性および耐久性」と題する招待講演を行った。また、みやぎ水素活用シンポジウムでパネリストを、産学官連携フェア 2015 みやぎ水素エネルギーセミナーで特別講演講師を務めた。轟は国際会議講演を 1 件、また電池技術委員会 (12 月、京都) で依頼講演を行った。研究室所属の院生は、国内・外を合わせ計 8 件の学会発表を行った。博士課程の高橋俊太郎が Electrochemical Society meeting (10 月、アメリカ ホノルル) で Student Poster Third Place を、また修士課程の番土陽平が電気化学会 (3 月、横浜) 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、さらに修士課程の中村大樹が日本金属学会 (9 月、福岡) で優秀ポスター賞をそれぞれ受賞した (Fig.5)。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」(H27 年 3 月まで) および 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大基盤技術開発/先進低白金化技術開発」(H27 年 6 月から) を実施した。さらに和田山が科学研究費補助金基盤研究 (A) において、「ナノ構造制御合金表面系の物理構築に基づいたオンボード脱水素触媒のラポレベル開発」を、轟が若手研究 (B) 「金属間化合物制御によるコア-シェル型触媒の高機能化」を実施している。財団関係助成では轟が日本板硝子材料工学助成会平成 27 年度研究助成「構造規制された酸化物-金属ハイブリッド触媒の創製と金属-空気電池への応用」、平成 27 年度 ARECS 基盤研究課題「二元触媒機能を発現する合金表面構造の開発」、公益社団法人電気化学会 2015 年度後期若手研究者の国際交流助成を受けた。



Fig.5 Poster awards in ECS meeting (Phoenix, USA), electrochemical society of Japan meeting (Yokohama), The Japan institute of metals and materials meeting (Fukuoka).