

# 低環境負荷社会に資するナノ材料を中心とする表面設計指針

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



教授 和田山 智正  
Professor  
Toshimasa Wadayama



助教 轟 直人  
Assistant Professor  
Naoto Todoroki

Comprehensive understandings of surface reactions proceeding on nano-sized metal (alloy) particle surfaces are crucial for developing novel nano-materials with unique catalytic properties. Our approach for the subject is 1) preparations of well-defined single crystal surfaces and nano-particles of alloys through dry-processes (molecular beam epitaxy; MBE and arc-plasma deposition; APD) in ultra-high vacuum (UHV) and 2) electrochemical evaluations of the catalytic properties for the UHV-prepared nano-structural surface models of practical electro-catalysts. We have routinely use UHV-MBE, UHV-APD, scanning probe microscopy (SPM), scanning transmission electron microscope (STEM), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), low-energy ion-scattering spectroscopy (LE-ISS), electrochemical (EC) voltammetry, gas-chromatography (GC), on-line electrochemical mass spectrometry (OLEMS), etc., to clarify the nano-material's surface phenomena. We believe our research accomplishments directly link to future eco-friendly society.

## 研究概要

水素を媒体とする新たな物質・エネルギー循環システムの構築、すなわち、水素社会の実現向け、産学官を挙げた様々な取り組みがなされている。水素社会実現には、再生可能エネルギーによる水素製造、水素貯蔵と利用サイトまでの運搬、さらに燃料電池による化学-電気エネルギー変換などの技術課題の克服が不可欠であり、そのための新規材料開発や材料機能の向上に関する学問的・技術的アプローチが盛んに行われている。たとえば、金属や合金触媒表面上における水素などのエネルギー関係分子が起こす反応(触媒反応)を基礎的に理解することは、高効率触媒開発、ひいては水素社会実現に向け重要なピースの一つである。触媒活性とその反応が進行する材料表面の安定性(耐久性)の包括的理解には、ナノ材料表面を原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)金属や合金単結晶表面に加えて、構造規制したナノ粒子を実触媒モデルとし、超高真空(UHV)下における分子線エピタキシ(MBE)法やアークプラズマ堆積(APD)法によりモデル触媒を合成し、その構造評価を走査プローブ顕微鏡(SPM)、走査透過電子顕微鏡(STEM)、X線光電子分光(XPS)、低速イオン散乱分光(LE-ISS)などの表面科学的手法を用いて多角的に行っている。さらに、合成したモデル触媒の電極触媒能を評価し、高性能電極触媒材料開発に向けたナノ材料表面の構造設計指針を明確化することを目指している。

### 2016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。1.および2.は、固体高分子形燃料電池電極触媒開発を念頭とした白金基合金ナノ構造のドライプロセス合成と酸素還元反応(ORR)特性評価に関するものでNEDOの委託により、また3.は、有機ハイドライドの脱水素や二酸化炭素電解還元過程における反応生成物のその場分析装置の構築を目指したもので科研費により行った。

## 1. Pt 基合金ナノ粒子の APD 合成と窒素処理による ORR 特性への影響

### 1-1. Pt-Co 系

窒素雰囲気(0.1Pa)下において、PtとCoをHOPG基板上に同時APDし、Pt-Co合金ナノ粒子に対して窒素原子を添加したPt-N-Co合金ナノ粒子を合成した。Pt-N-Co合金ナノ粒子のXPSスペクトル上にはN1sピーク(398.5 eV)が出現し、Co2pピークも高エネルギー側へシフトしており、窒素雰囲気下におけるPt、Coの同時APDによりPt-Co合金ナノ粒子内に窒化Coが生成することがわかる。Fig.1にPt-CoおよびPt-Co-Nナノ粒子のSTEM像と単位Pt重量あたりのORR活性(質量活性)を示す。両試料の質量活性は、市販のPt/C触媒と比較しPt-Coナノ粒子で約7倍、Pt-Co-Nナノ粒子では約10倍と評価され、Pt-Coナノ粒子への窒素添加により活性が向上することを明らかにした。またPt-Co-Nナノ粒子の場合、劣化加速試験後においてもPt/C触媒比で約4倍の活性を維持し、高活性・高耐久触媒として有用であることを示した。

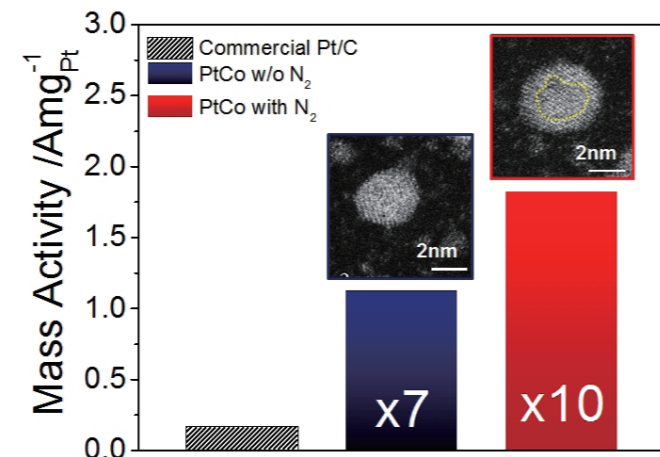


Fig.1 ORR activity and HAADF-STEM images for APD-synthesized Pt-Co and Pt-N-Co nano-particles.

### 1-2. Pt-Ta 系

窒素雰囲気下においてTaをAPDするとTa-Nナノ粒子が合成可能であることをXPS測定から明らかにした。さらにTa-Nナノ粒子の合成基板温度を1173Kとすると、岩塩構造を有するTa-Nの結晶化が促進することがわかった。Ta-Nナノ粒子上にPtを電子ビーム蒸着して作製したPt-Ta-N試料のORR活性と加速劣化試験結果をSTMによるナノ構造分散状態に関する観察結果とともにFig.2にまとめた。未窒化Pt-Ta試料(黒)と比較して、Pt-Ta-N試料(赤)は活性、耐久性ともに向上した。とくにPt-Ta-N試料の場合加速劣化試験後の活性低下は15%程度にとどまり、今後作製条件を最適化することにより、より高活性・高耐久性を発現する触媒が得られると期待される。

## 2. モデル単結晶合金表面の MBE 構築と酸素還元反応特性

本年はPt-Ir、Pt-Pd系に加え窒素ビーム照射Pt-Ni系モデル単結晶合金表面のORR活性および構造安定性(耐久性)を検討した。Pt/Ir(111)のCV曲線をPt(111)のそれと比較すると、OHの吸・脱着に起因する上下対称なピーク(バタフライ)が高電位側にシフトして観察され、基板Ir(111)との格子不整合の影響によりPtの表面酸化が抑制されることが示唆された。Pt/Ir(111)系のORR活性・耐久性を評価すると、Ptシェル層厚を2原子層程度とした試料の初期活性はPt(111)に比較して約24倍の高活性を発現するが、電位負荷サイクルにより急激に失活し、5000サイクル後には対Pt(111)比で約2倍にまで低下した。一方、Ptシェル層厚を4原子層程度とすると、5000サイクル後も約6倍の活性を維持し、Pt-Ir系はORR活性と耐久性に優れた合金系として有望であると結論した。

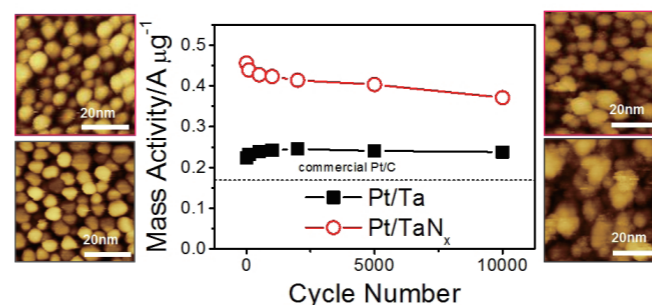
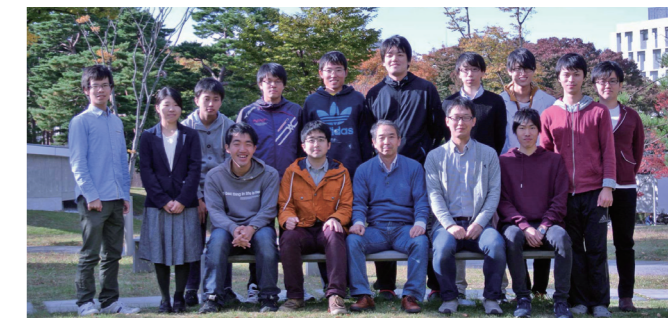


Fig.2 APD-synthesized Pt-N-Ta nano-structures (STM) and corresponding ORR properties.



## 3. 電極反応生成物その場分析装置の構築

四重極質量分析計(QMS)と真空排気系、電気化学セル、電極表面反応生成物を採取するためのチップなどから構成されるオンライン電気化学質量分析計(OLEMS)を研究室内で試作した(Fig.3)。試作OLEMS装置を用い、メチルシクロヘキサンの脱水素反応、さらに二酸化炭素を原料として一酸化炭素、アルコール、メタンなどの燃料を電気化学的に合成するプロセスについて検討した。その結果、水素や一酸化炭素などの反応生成物の電位依存性(MSCV)を取得することに成功し、試作OLEMS装置の有用性を実証した。

### 特筆すべき業績

In this year, we have performed 1) investigations of oxygen reduction reaction properties for Pt-based bimetallic surface and nano-particles systems and 2) construction of an on-line electrochemical mass spectrometry system for in-situ detection of the electrochemical reaction products. The results have been published total 10 research papers including proceedings. Particularly, ACS catalysis (IF : 9.3) and Electrochemica Acta (IF : 4.8) are top-journals for catalysis and electrochemistry fields. Our students presented total 16 papers in international and domestic conferences, e.g., 2016 Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (Honolulu), Battery Symposium in Japan (Makuhari), The Electrochemical Society of Japan Meeting (Osaka), and The Japan Institute of Metals and Materials Meeting (Osaka). Among the presentations, H. Watanabe (M2) and M. Asano (M2) have received poster awards at The Electrochemical Society of Japan Meeting. H. Watanabe also won a poster prize at Catalysis Society of Japan, Fuel-Cell catalysts Seminar. (Fig.4)

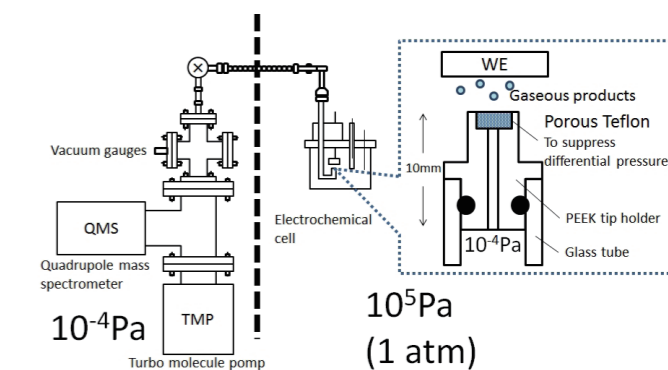


Fig.3 OLEMS set-up for in-situ analysis of electrochemical products.

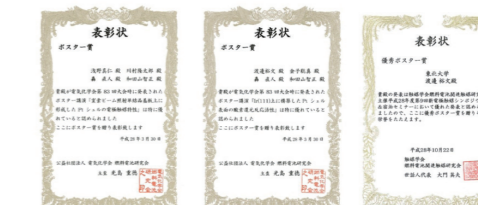


Fig.4 Poster awards in The Electrochemical Society of Japan Meeting (Osaka) and Catalysis Society of Japan, Fuel-Cell Catalysts Seminar (Mishima).