

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

Developments of catalyst materials for achieving eco-friendly 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

From catalytic perspective, molecular-level understanding of surface phenomena occurring at nano-sized metal (alloy) particle surfaces is a key for developing highly active and durable catalysts. 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, gas-chromatography (GC) etc., and try 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

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、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。水素エコノミーに関連する化学プロセスを考えても、水素貯蔵材料やエネルギーキャリアからの脱水素触媒、さらに燃料電池スタックを構成する新材料開発およびその機能向上には、水素とナノ材料の関わる化学的素過程を詳細に理解した上で、その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向けて重要な研究テーマである。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(超高真空下(UHV)における分子線エピタキシ(MBE))により構築した上で、走査プローブ顕微鏡(AFM, STM)やX線光電子分光(XPS)解析などによる表面構造や電子状態解析、さらにその表面における分子挙動の振動分光評価など、高機能表面材料物性に関する研究を行っている。最近では、合金系ナノ材料を取り上げ、燃料電池電極触媒や有機ハイドライドからの脱水素触媒開発をターゲットとした教育・研究を行っている。

2014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

固体高分子型燃料電池(PEFC)の空気極触媒材料として、その活性向上、貴金属使用量削減の両面からPt-M(M=Ni, Co, Pdなど)合金触媒が精力的に検討され、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た。本研究室では、優れたORR活性を発現するPt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ORR活性との関係を調査している。本年は、Pt-Ni合金単結晶基板やPd単結晶基板上にモデル形成したPtスキンのORR活性を検討した。

1.-1 Ni/Pt系

規則相を有するPt-Ni合金単結晶基板上にMBE堆積したPt単原子層をモデルPtスキンとし、その構造とORR活性の関係を調査した。Pt₅₀Ni₅₀(111)およびPt₂₅Ni₇₅(111)基板上に2原子層相当のPt(111)エピタキシャル層をMBE堆積した試料のUHV-STM像をFig.1(a)に示す。いずれの場合も、きわめてわずかな(単原子以下)な高さ方向の起伏に起因するモアレ構造が現れており、特にPt-shell/Pt₂₅Ni₇₅(111)では六回対称性を有する明瞭なモアレ模様が観察される。このSTM像は、表面第2原子層がPt₂₅Ni₇₅(111)基板のバルク合金構造(L1₂構造)に対応する規則的な原子配列をしており、その格子定数が最表面Pt(111)エピタキシャル格子に比較しわずかに縮んでおり、均一な圧縮歪みが見られる。Pt(111)格子にかかっていることを示唆する。両者の半波電位はPt(111)のそれに対し110~120mV程度高電位シフトしており、Pt-shell/Pt₅₀Ni₅₀(111)およびPt-shell/Pt₂₅Ni₇₅(111)のORR活性はPt(111)に対しそれぞれ約20、25倍と評価された。(Fig.1(b))以上の結果は、Pt-Ni合金系では表面第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り、その結果ORR活性が向上することを示している。すなわち最表面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合金実触媒開発に極めて重要であることが理解される。

1.-2 Pt/Pd系

表面Ptシェル層の厚さを変化させてPt_{2ML}/Pd(111)およびPt_{4ML}/Pd(111)をUHV-MBE構築した。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おり、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)基板上に層状成長をしていることがわかった。これらの試料表面の半波電位はPt(111)

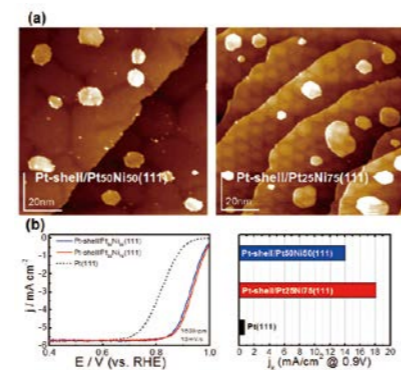


Fig.1 STM images (a) and ORR activities (b) for Pt-shells formed on PtNi-x(111) substrates

に比し45mV高電位側にシフトし、ORR活性が向上していることがわかる。Fig.2にPt_{2,4ML}/Pd(111)のORR活性が酸素飽和0.1M HClO₄中0.6-1.0Vの電位サイクル負荷によりどのように変化するかをまとめた。Pt_{2ML}/Pd(111)は1000サイクル後にORR活性が初期活性の4割程度まで減少したが、Pt_{4ML}/Pd(111)は電位サイクルに対して活性の低下はわずかであり、サブサーフェス領域の界面構造が触媒の耐久性に密接に関連することがわかる。

2. モデルコアシェル微粒子の電極触媒特性

Ptシェル-Xコア型ナノ微粒子開発とORR活性向上に関する研究が盛んに行われている。本研究室ではPt-X合金ナノ微粒子のドライプロセス合成を目指し、アークプラズマ蒸着法(APD)を用いて粒子径や分散状態を制御した合金ナノ微粒子の作製に取り組んでいる。HOPG上にAPDしたPtナノ粒子(Pt₁₀₀; Fig.3(a))の平均粒径は4nm程度と見積もられる。一方、Ptナノ粒子に対してAu原子を追加APDした試料(Au₂₈/Pt₁₀₀; Fig.3(b))の平均粒径は、堆積前に比べほとんど変化していない。Pt₁₀₀およびAu₂₈Pt₁₀₀に対して電位負荷サイクル試験を施すと、Pt₁₀₀では平均粒径が約7nmにまで増加し、電位サイクルにより凝集が進行するが、Au₂₈Pt₁₀₀では平均粒径は電位サイクル負荷後も5nmにとどまり凝集が抑制されている。また前者の水素吸着波は電位負荷サイクル後30%にまで縮小するのに対し、後者では12%にとどまるとともに、ナノ微粒子エッジサイトに特徴的な0.13V付近のピークが不明瞭である。これらの結果は、追加APDしたAu原子は、Fig.3(c)に示すように、ナノ微粒子の配位不飽和サイトに優先的に位置し、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を示唆している。

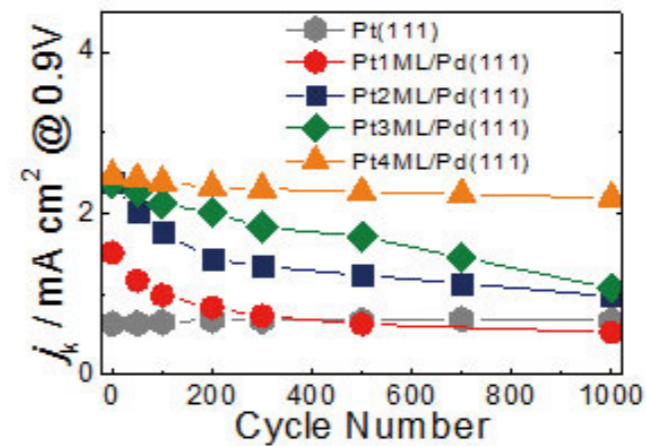


Fig.2 Electrochemical durability for Pt-shell/Pd(111)

3. 有機ハイドライドの電気化学的脱水素

エネルギーキャリアを主体とする水素エコノミーの実現に向けて、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行われている。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)の電気化学的脱水素反応の明確化を目指した研究を開始した。本年度は、MCHの脱水素過程を検討するための電気化学セルの作製、ガスクロマトグラフ、オンライン質量分析法による生成物分析のための試料採取系の構築を行っている。今後、Pt系合金表面におけるMCHの脱水素過程を検討する。

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。2014年は、国際会議において2件の講演を行い、Electrochemical Society Meeting(10月、メキシコカンクン)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」と題する招待講演を行った。轟は電池の研究・開発に対して、将来の貢献が期待される研究を行った個人に対する電池技術委員会を受賞(Fig.4)するとともに、2件の講演を国際会議で行った。また研究室所属の院生は、国内・外を合わせ計10件の学会発表を行った。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、また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」を実施した。

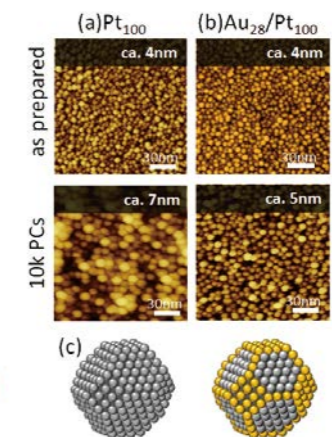


Fig.3 STM images (a), (b) and structural models (c) of Pt and Pt-Au nano-particles



Fig.4 電池技術委員会賞受賞 轟直人