

表面科学的視点に基づく エネルギー・物質変換触媒材料の開発

轟 直人*

1. はじめに

金属・酸化物を中心とした不均一触媒は、窒素肥料原料として必要なアンモニアの合成、自動車の排気ガスに含まれる窒素酸化物の無害化、建築物外壁の汚れ防止に利用される光触媒反応など、現代生活に欠かせない化学反応プロセスを成立させている、いわば陰の立役者である。一般的に、不均一触媒における触媒作用(Catalysis)は、気相(反応物質)-固相(触媒)の二相界面で起こる熱化学的な触媒反応を指すことが多い。一方、液相(電解液)-固相(触媒)の二相界面、もしくは気相(反応物質)-液相(電解液)-固相(触媒)の三相界面において、電子の授受が絡む電気化学反応場での触媒反応を“電極触媒作用(Electrocatalysis)”と呼ぶ。著者は、この電極触媒作用およびその材料に魅了され、大学院時代より一貫して電極触媒の基礎研究に携わってきた。著者の知る限り、本学会には電極触媒関連分野に明るい方はそう多くないはずである。そこで本稿では、まず電極触媒材料の特徴について説明しつつ、これまでの著者の研究成果を紹介したい。

2. 電極触媒作用とその材料

電極触媒作用は、燃料電池、水の電気分解、電気化学的物質変換(有機電解合成、CO₂還元反応)、金属空気電池の充放電反応等で応用されており、低炭素社会を構築するための各種エネルギー変換デバイスおよび物質変換プロセスの核となる存在である(図1)⁽¹⁾⁻⁽³⁾。他にも、電解塩素生成や電解メッキ、電気化学センサーにも応用されている。

電極触媒作用は通常の触媒作用と同様、基本的に材料の最

表面原子上で起こる化学反応であるため、電極触媒作用に起因する反応電流を増加するために、可能な限り単位電極面積あたりの反応表面積を最大化することが肝要である。特に、電極触媒として頻りに利用されるPt, Pdなどの貴金属類を用いる場合は、電極触媒を用いた電気化学システム全体のコストが触媒コストに左右されることが多い。そのため、貴金属系電極触媒の触媒活性は単位金属担持量当たりの反応電流値、すなわち質量活性を基に議論される。したがって、表面積を増大するため、実用電極触媒材料は大きくても数十nm、大半は数nmのナノ粒子にし、カーボンなどの導電性粉末に担持して利用される。

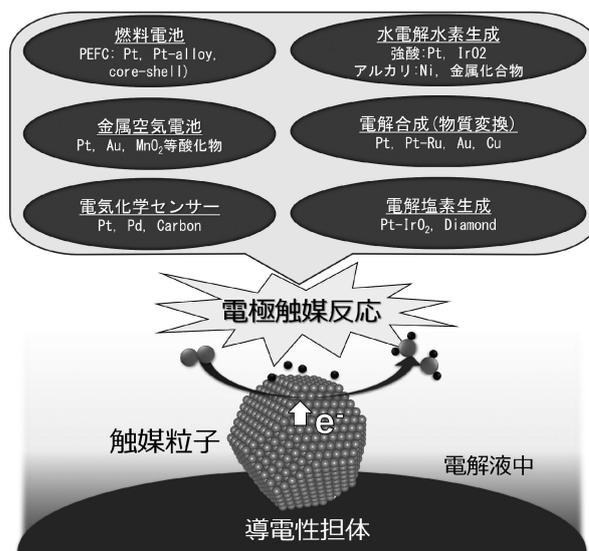


図1 電極触媒作用の応用先と触媒材料の例。

* 東北大学大学院環境科学研究科先端環境創成学専攻; 助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Development of Energy Conversion Catalytic Materials Based on Surface Scientific Approach; Naoto Todoroki (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai)
Keywords: electrocatalysis, surface science, fuel cell, electrochemical carbon dioxide reduction, platinum alloys, molecular beam epitaxy
2019年2月27日受理[doi:10.2320/materia.58.328]

一方、触媒反応メカニズムを議論する立場に立った場合、ナノ粒子触媒ではその特性に影響する様々な構造因子、すなわち、粒子サイズ(分布)、粒子形状、組成、表面原子配列などが共存するため、得られた触媒特性にこれらの因子がどのように影響しているかを明らかにすることは困難である。このような課題に対し、表面原子配列が規定された単結晶モデル触媒を用いたアプローチが極めて有効である。

固相-気相の二相界面における不均一触媒反応に対する単結晶モデル触媒を用いた研究は、2002年にノーベル化学賞を受賞した Gerhart Ertl がパイオニアであり、Fe 触媒上でのアンモニア合成反応 (fisher-tropsch 反応) や Pt 表面の CO 酸化反応について革新的な成果を残した⁽⁴⁾。電極触媒分野においても、これまで Pt を中心として、純金属単結晶を用いた電極触媒特性の表面原子配列依存性や反応メカニズムの解明を目指した研究が数多くなされてきた⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。一方、合金単結晶を用いた研究はいくつかあるものの、その製造法の難しさ等の要因から純金属単結晶のそれに対し報告例は非常に少ない。

著者らはこれまで燃料電池触媒を始めとした様々なエネルギー変換触媒材料に関し、表面科学的視点に基づく研究開発を通じ、合金・コアシェルなどの高性能な実用触媒材料開発に寄与する様々な基礎的知見を提供してきた。次項ではその研究アプローチと研究成果の一部を紹介する。

3. 著者らの研究成果

(1) 研究アプローチ

電極触媒材料開発に対する、著者らの研究アプローチは、超高真空中において原子層オーダーで金属薄膜を堆積可能な分子線エピタキシー法などのドライプロセス法を用いた単結晶モデル合金・コアシェル触媒の作製、その電極触媒特性評価を特徴としている。図2に研究アプローチの概念図を示す。超高真空チャンバー内で作製したモデル触媒試料は、その場で走査トンネル顕微鏡 (STM) や X 線光電子分光法 (XPS)、低速電子回折 (LEED) などにより、表面構造・組成や化学状態を規定し、試料搬送ベッセルを用いて電気化学測定システムが備え付けられたグローブボックス中に搬送し、電極触媒特性を評価する。このように、試料作製から触媒特性評価に至るまでの一連のプロセスを一切大気暴露することなく行うことにより、超高真空環境で規定した表面構造によく対応する電気化学的な電流-電位曲線 (サイクリックボルタモグラム) が得られる⁽⁹⁾。

(2) 燃料電池カソード触媒：酸素還元反応

自動車用動力源として開発が進められている固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、カソード反応である酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) の反応速度が遅く、PEFC 全反応の律速段階となるため、現状では多量の Pt が触媒として用いられており、燃料電池自動車の普及のためには Pt 使用量削減が必須である。また、PEFC のカソードは

ph=1 程度の強酸かつ高電位負荷環境という多くの材料にとって過酷な環境であり、また自動車用途の材料であることから高い安定性・耐久性が求められる⁽¹⁰⁾。燃料電池の低コスト化のためには究極的に Pt を一切使用しない非 Pt 触媒が理想的であるが、現状では Pt の合金化やコアシェル化により Pt 使用量を低減する低 Pt 触媒の開発が主流である⁽¹¹⁾。著者らは、高い ORR 活性を示すことが知られる Pt-Ni 合金触媒について、表面合金モデル触媒試料を作製し触媒表面近傍構造が触媒特性に及ぼす影響を調査した。

合金系で得られた結果の前に、単結晶を用いることにより観察できる特徴的な電気化学的挙動をご紹介します。図3に過

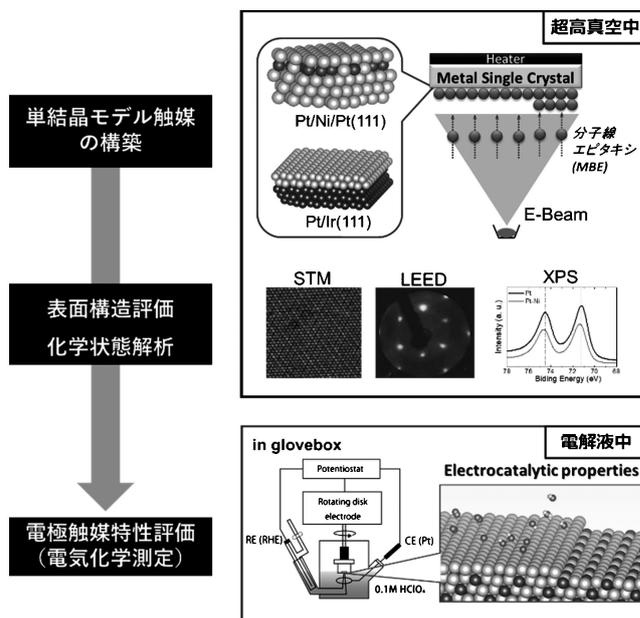


図2 著者らの研究アプローチ：単結晶合金・コアシェルモデル触媒の構築と表面構造解析、その電気化学特性評価。

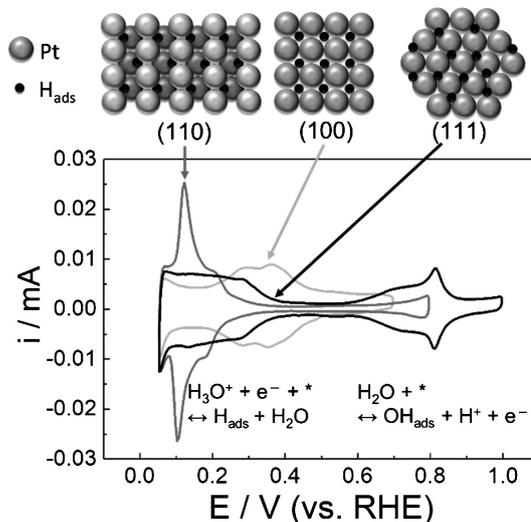


図3 Pt 低指数面単結晶電極のサイクリックボルタモグラム。

塩素酸中で測定した Pt(hkl)単結晶電極のサイクリックボルタモグラムを示す。低電位側の反応電流は Pt 表面における水素イオンの吸着脱離反応に起因し、結晶面に応じて特徴的なピークを示すことがわかる。一方、高電位側は水の酸化による Pt 表面への OH 分子の吸着反応であり、特に Pt(111) 表面ではバタフライピークと呼ばれる上下対称のピークが現れる。このような水素および OH 種の吸着脱離反応は Pt 電極表面の原子配列を電気化学環境下で *in-situ* 測定可能な“指紋”となる。

Pt は多くの電極触媒反応に対し表面原子配列依存性を示すことが知られる。fcc 金属である Pt は(111)面の表面エネルギーが最も小さく、特に形態制御しない限りナノ粒子系でも(111)面が最も高い割合で現れる。そこで、Pt(111)基板上に合金化元素として 1 原子層相当の Ni を熱処理下で堆積し、その ORR 活性を調査した⁽¹²⁾⁽¹³⁾。図 4(a)のサイクリックボルタモグラムから、基板温度 300°C では低電位側にシャープなピークが現れており、これは Pt(110)面のそれとよく似ている。この結果から、300°C では試料最表面に Ni が残存しており、電気化学測定により Ni が溶出した結果、表面欠陥が生じることが推測される。一方、550°C 堆積試料は 300°C 試料のようなピークは確認されず、また Pt(111)と比較して全体の反応電流が著しく減少していることがわかる。特に、高電位側の酸化反応の立ち上がり電位が高電位シフトしており、Ni との合金化により最表面 Pt 原子層への酸素種の吸着エネルギーが低下したことが示唆される。別途、超高真空中において吸着 CO 分子をプローブとした赤外反射吸収分光測定から、550°C 試料は最表面下層に Ni が拡散し最表面に単原子層の Pt が偏析した Pt スキン形成していることが推測された。よって、より高温での熱処理により Pt ス

キン層が形成され表面が安定化するだけでなく、下地層に存在する Ni との電子的相互作用により Pt 表面の電子状態が変化したことが示唆される。これらの表面合金試料の ORR 活性(図 4(b))は 550°C 試料が Pt(111)の約 9 倍、300°C 試料が約 5 倍となり、(111)面を有する Pt スキンの形成が Pt 合金触媒の ORR 活性向上に重要であることが明らかになった。

次に、上記で検討した 1 原子層厚の Pt スキン層を有する表面合金試料上に、更に数原子層の Pt を堆積し、ORR 活性・耐久性の Pt スキン層厚依存性を調査した。図 5 に 1-4 原子層の Pt スキン層を有する PtNi 表面合金試料について、耐久性試験として 1000 サイクルの酸化還元電位サイクルを施す前後の ORR 活性をまとめた。最も高い活性を示す Pt スキン層厚は試験前では 2 原子層であったが、試験後には 3 原子層となった。サイクル試験前後試料についての走査トンネル顕微鏡観察、X 線光電子分光測定から表面構造・組成の

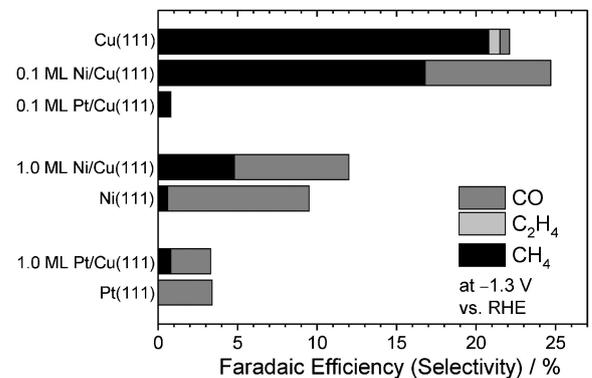


図 5 Ni/Cu(111)および Pt/Cu(111)表面合金の電気化学的 CO₂還元特性。(文献(18)より許可を得て転載)

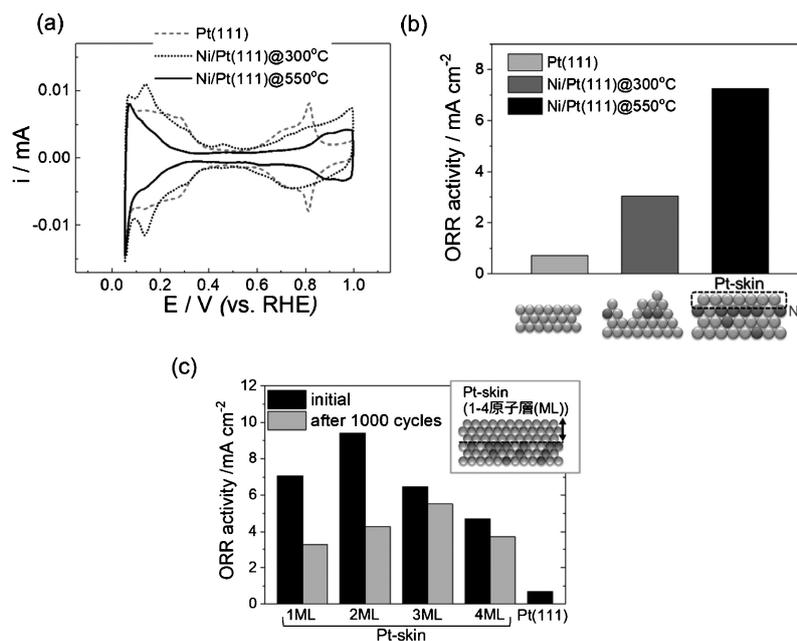


図 4 Pt-Ni 表面合金のサイクリックボルタモグラム(a)と酸素還元反応活性(b)、異なる Pt スキン層厚を有する Pt-Ni 表面合金の耐久性試験前後の ORR 活性(c)。

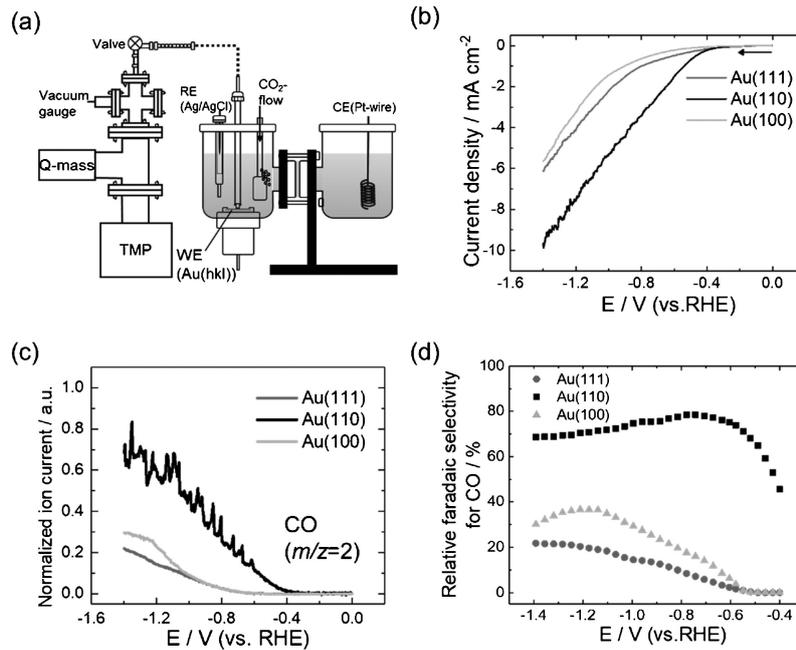


図6 (a) オンライン電気化学質量分析装置. Au(hkl)低指数面単結晶電極表面上におけるCO₂還元反応の電流電位曲線(b), 生成CO分子のOLEMSスペクトル(c), 生成COの選択率(d). (文献(19)より許可を得て転載)

変化を評価したところ、1原子層試料は最表面下層のNiがほとんど溶出し、表面構造が原子レベルで荒れていることがわかった。一方、3原子層試料はNiの溶出が僅かであり、初期表面構造がよく維持されていた。したがって、原子レベルで厚膜化したPtスキンがNi溶出の保護層として働いたことが推測される⁽¹⁴⁾。実触媒への応用を考えた場合、Ptスキン層は厚くなるほど耐久性が上がるものの、ORR活性は低下しコストも上がるため不利である。本研究結果は、原子レベルでのPtスキン層厚制御が高活性・高耐久性を両立する合金触媒開発に必須であることを示唆している。著者らは原子層厚のPtシェルを有するコアシェル型触媒についても検討し、コアシェル表面・界面構造や、Ptシェルに働く表面歪みが電極触媒に与える影響を明らかにしている⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。

(3) 物質変換触媒：電気化学的CO₂還元反応

温室効果ガスであるCO₂を一酸化炭素、メタンなどの有用な化学物質(化成品)に高効率かつ高選択的に変換することができれば、大きなCO₂削減効果が得られる。近年、CO₂変換手法の一つとして電気化学的CO₂還元(Electrochemical CO₂ Reduction: ECR)法が検討されている。ECRで得られる還元生成物は使用する電極触媒の種類に依存し、例えばCu上ではメタンやエチレンが、Au上ではCOが選択的に生成する。しかしながら、現状では実用化に見合う高い変換効率を示す電極触媒は見つかっておらず、高効率かつ高選択でCO₂を還元する触媒の開発が求められている。著者らは、CuおよびAu基単結晶をモデル触媒として、そのECR特性を調査した。

Cu(111)単結晶を基板として、NiおよびPtをそれぞれ1

原子層以下堆積した表面合金をモデル触媒として合金化の効果を検証した(図5)⁽¹⁸⁾。本研究では、どちらの元素を堆積した場合でもCuの主なCO₂還元生成物であるメタンの選択性が向上することはなく、ECRの競合反応である水素発生反応の選択性が上昇した。興味深いことに、異種元素の堆積量がわずか0.1原子層でもECRの選択性が著しく変化した。Ptでその影響が顕著であり、これはPtがECR反応中間体である表面吸着CO分子に対し親和性が高く、還元反応素過程がCO吸着で止まり、Cu(111)の反応サイトを含め追反応を阻害してしまうためであると推測される。

他方、AuについてはAu(hkl)単結晶低指数面のCO選択性を自作した電気化学オンライン質量分析装置(Online Electrochemical Mass Spectrometry; OLEMS)を用いて調査した⁽¹⁹⁾。OLEMSを用いることで、電極電位掃引により生成する気体をオンライン分析し、電極電位と生成物選択性の関係を明らかにすることができる。実際、図6に示すようにAu(110)面は(111)、(100)面に対しECRによるCO生成の反応過電圧が著しく低く、また数倍のCO選択性を示すことがわかった。これは最表面原子層の配位数と良い相関があり、配位数が7である(110)面、すなわちナノ粒子においてエッジサイトに相当する低配位サイトが高いCO選択性を示す可能性を示唆している。

4. おわりに

本稿では、電極触媒材料およびその作用について、これまでの著者らの研究成果の一部を中心に紹介した。著者は表面科学的アプローチを柱として電極触媒研究に取り組む一人で

