

令和3年7月12日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

燃料電池などで使われる酸素還元用合金触媒の 高性能化機構を解明

触媒表面の歪を利用した高活性な触媒の開発へ期待

【発表のポイント】

- 燃料電池の高効率化の鍵となる、酸素極の合金触媒能を向上する機構を解明しました。
- ブラッグコヒーレント回折イメージング(BCDI)を用いることで、合金触媒粒子に内在する歪を可視化することに成功しました。
- 表面近傍の歪は、合金粒子の初期組成に依存し、触媒活性に大きな影響を与えることを明らかにしました。

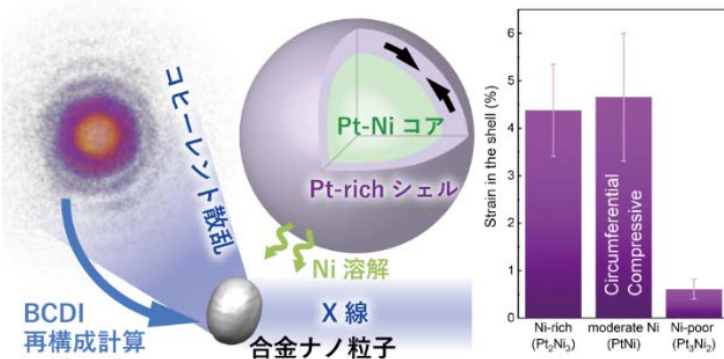
【概要】

燃料電池や空気電池の高効率化には、電気化学反応を促進するための触媒の高性能化が求められます。これまでは、複数の金属元素を混合した合金触媒が用いられてきましたが、どのような組成や構造の時に高活性な触媒が得られるかについての理解は進んでいませんでした。

東北大学金属材料研究所の河口智也 助教と市坪哲 教授は、米国アルゴンヌ国立研究所 Hoydoo You 博士ら、スロバキア・シャファーク大学 Vladimir Komanicky 教授らとの共同研究により、合金触媒の表面近傍に予め内在させた歪が、合金触媒能を向上させることを明らかにしました。

本研究で用いた解析手法や知見は、高効率な合金触媒の合理的な材料設計に貢献するものと期待されます。本成果は2021年7月12日10時(米国東部時間)に、Nano Letters 誌にオンラインで公開されます。

コア・シェル構造により生じる圧縮歪



【詳細な説明】

○研究背景

貯蔵したエネルギーの有効利用を行うために、燃料電池や金属空気電池の高効率化が求められます。これらの電池では、酸素還元反応^{*1}(oxygen reduction reaction: ORR)が全体の反応速度を決める律速段階であることが知られており、電池全体の高効率化には ORR の促進が必要です。ORR の促進には一般に白金系触媒が用いられてきましたが、高価なプラチナ(Pt)の使用量の低減や高活性化のために、ニッケル(Ni)などのその他の卑金属との合金化が行われています。しかし実際の電池の動作環境下では、合金触媒中に含まれる卑金属の一部は粒子の表面から電解液に溶け出してしまい、電解液に溶けにくい Pt 原子は、合金触媒粒子の表面に取り残されます。その結果、取り残された Pt は合金触媒粒子の表面を殻(シェル)のように覆い、いわゆる「Pt シェル」が形成されます。ORR は触媒粒子の表面で進行するため、表面が Pt で覆われた触媒粒子の性能は、純 Pt 触媒と同程度と予測されます。しかし驚くべきことに、合金触媒ではこのような Pt シェルが形成された後であっても、純 Pt に比べ優れた活性を示します。このような高い活性は、触媒表面に誘起された格子歪が原因であると予測はされていたものの、触媒が直径数 nm 程度の非常に小さな粒子であることや、歪の観察には動作環境下での「その場観察」が必要であることなどから、粒子表面の歪の解析や触媒活性との関連は明らかではありませんでした。

本研究で粒子の観察に用いたブラッグコヒーレント回折イメージング(BCDI^{*2})法は、短い波長を有する X 線の高い空間分解能を利用した、レンズを用いない X 線顕微法^{*3}の一種です。この手法では、レーザーのように非常に並行性と単色性の高い「コヒーレント^{*3}」な放射光^{*4}X 線を用いて、測定対象とする粒子からのブラッグ回折^{*5}とその周囲に広がるスペックルパターン^{*6}を測定します。次に、測定データを基に光学顕微鏡のレンズに相当する演算を、計算機を用いて代わりに行うことで、測定した回折強度分布から、粒子の電子密度の三次元分布を計算機内で再構成します。この手法では、X 線の高い透過能に加え、試料の微小な回折(およそ 1~2 度程度)で試料の三次元像が得られることから、本研究で対象とした触媒粒子を始めとする結晶性試料のその場観察に適しています。

BCDI では X 線散乱強度の観察に、結晶格子の変位に敏感なブラッグ回折を用いるため、得られる電子密度分布は本来の単純な実数ではなく、位相として結晶格子の変位情報を含む複素数となります。複素電子密度の絶対値として与えられる電子密度分布からは、粒子の形状を評価することができます。また位相情報は格子の変位を反映するため、そこから粒子内の弾性歪分布がわかります。したがってこれらの情報を用いることで、卑金属元素が溶出した後に合金粒子の表面に誘起された歪を評価できる可能性があります。

そこで本研究では、様々な組成を有する Pt-Ni 合金ナノ粒子(粒径約 200 nm)を対象に、電気化学的に Ni を溶出する処理を行う前後やその過程で、粒子内部で歪が誘起されていく様子を、BCDI を用いて観察し、詳細に解析しました。

○成果の内容

本研究で着目した3種類の組成の粒子 (Pt_2Ni_3 、 Pt_1Ni_1 、 Pt_3Ni_2) に対して、Ni の電気化学的な溶解の前後で BCDI 測定を行った結果、いずれの粒子も Ni の溶出に伴う粒子の縮小や、粒子内部での歪の発生が観測されましたが、その程度は粒子の組成に大きく依存していました。そこでこれらの情報を基に粒子のモデルを構築し、触媒活性に大きな影響を与えると考えられる Pt シェルにおける歪み量を評価しました。その結果、いずれの粒子も Ni の溶出後には、粒子表面近傍において円周方向に大きな圧縮歪が生じていることが明らかとなりました。また、歪の大きさの組成依存性は、触媒活性の組成依存性とよく合致していました。したがって、合金触媒における触媒活性は、触媒表面における歪が大きな影響を与えることが明らかとなりました。

○意義・課題・展望

本研究により、合金触媒における触媒活性は、粒子表面に誘起される歪が大きな影響を与えることが明らかになりました。このような歪は、表面に形成される純 Pt に近い組成を有する Pt シェルと、粒子内部の Pt-Ni 合金との間の、格子定数の違いに起因します。また、形成された Pt シェルの厚みも、粒子表面の歪の大きさに影響を与えます。これらのパラメーターは合金触媒粒子の組成やその分布に依存します。したがって、これらの知見に基づき適切な合金組成を設計することにより、粒子表面に誘起される歪量を最適化し、より高い活性を有する触媒の開発が進むことが期待されます。またその際には、狙いの材料が期待通りの挙動や性能を発揮するかを評価するために、誘起された歪を「見る」技術が材料設計には必要不可欠です。本研究で提案した解析手法はこの「見る」技術を提供し、材料開発をより加速させると期待されます。

今後の課題としては、BCDI 空間分解能の向上が挙げられます。現状の典型的な BCDI の空間分解能は 10 ~数十 nm 程度であり、これは一般的な触媒粒子(粒径数 nm)より大きいため、そのような粒子の形状を直接観察することはできません。そのため、本研究では比較的大きな粒子を(粒径約 200 nm)モデル系として用いて上記の解析を行い、結論の一般性が大きく失われないうような様々な検証を行っています。とはいえ、高い空間分解能でより詳細に、より実際の触媒に近い粒子を観測することで、新たな発見がある可能性があります。BCDI の空間分解能は、測定に用いる放射光 X 線強度に依存します。現在建設中の次世代放射光施設では高い強度の X 線が利用できますので、その完成により BCDI 測定の高空間分解能化、ひいてはそこで新たに得られるであろう知見を基にした、触媒開発のさらなる加速が期待されます。

○発表論文

雑誌名: Nano Letters

英文タイトル: Electrochemically Induced Strain Evolution in Pt-Ni Alloy Nanoparticles Observed by Bragg Coherent Diffraction Imaging

全著者: Tomoya Kawaguchi*, Vladimir Komanicky, Vitalii Latyshev, Wonsuk Cha,

Evan R. Maxey, Ross Harder, Tetsu Ichitsubo, and Hoydoo You* (*責任著者)

DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c00778

○専門用語解説(注釈や補足説明など)

※1酸素還元反応(oxygen reduction reaction: ORR)

酸素分子(O_2)が水や過酸化水素に還元する反応。燃料電池において、発電時に酸素極で進行する電気化学反応。

※2 ブラッグコヒーレント回折イメージング(Bragg coherent diffraction (diffractive) imaging: BCDI)

一般に、コヒーレント回折イメージングは、コヒーレンスが高い光(主に X 線)を試料に照射した際に生じる散乱パターンから、位相回復計算を用いて試料像を計算機内で再構成する、レンズを用いない X 線顕微法。本研究で用いたブラッグコヒーレント回折イメージングは、そのような顕微法のうち、散乱強度の観察に結晶からのブラッグ回折を用いるもの。

※3 コヒーレンス(コヒーレント)

波の位相の揃い具合、干渉性の高さ。

※4 放射光

光の速さ近くまで加速された相対論的な荷電粒子(電子や陽電子)が、磁場により軌道を曲げられたときに進行方向に放射される電磁波。高い強度と指向性を有し、分析等様々な用途に用いられる。

※5 ブラッグ回折

主に X 線領域で、結晶のように周期的な構造を持つ物質に光を照射した際に観測される、構造を反映した特定の方向に観測される強い回折光。

※6 スペックルパターン

コヒーレンスが高い光を物質に照射した際に生じる、斑点状の光散乱パターン。

○共同研究機関および助成

本成果は、東北大学金属材料研究所の河口智也 助教、市坪哲 教授と米国アルゴンヌ国立研究所の Hoydoo You 博士ら、スロバキア・シャフアーリク大学 Vladimir Komanicky 教授らとの共同研究によるものです。また本研究は、日本学術振興会 科研費(19K15307)、米国エネルギー省(DOE)エネルギー基礎研究(BES)、Advanced Photon Source における X 線分析は DE-AC02-06CH11357、試料作成や評価はスロバキア VEGA プログラム(No.1/0204/18)、スロバキア研究開発庁助成金(APVV-17-0059 および APVV-18-0358)からの支援を受けて実施されました。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所
構造制御機能材料学研究部門
助教 河口智也

TEL:022-215-2372

Email:tkawaguchi@imr.tohoku.ac.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email:imr-press@imr.tohoku.ac.jp