



単結晶 Pt-HEA 表面系の酸素還元反応特性

千田祥大 Yoshihiro CHIDA 和田山智正 Toshimasa WADAYAMA

固体高分子形燃料電池用のカソード触媒材料開発には、高い活性と触媒耐久性の両立が前提とされる。本稿では、筆者らが取り組んでいる Pt-卑金属 HEA 系を対象とした単結晶モデル表面系の物理構築手法と、触媒特性と表面原子構造との相関を検討した研究について紹介する。電極触媒をはじめ様々な機能性材料への展開が検討されている HEA において、様々な構成元素種と組成で気相合成した単結晶表面モデルを実験プラットフォームとして活用し、その電極触媒特性、ひいては材料表面の機能性を基礎検討することの重要性について知っていただければ幸いである。

“Pt-HEA 系単結晶表面”を用いた基礎検討の意義

燃料電池自動車の動力源である固体高分子形燃料電池 (PEFC) において、カソードの酸素還元反応 (ORR) が全体の律速となる。ORR 過電圧低減を主目的とするカソード触媒開発は、重要な技術的課題の1つである。現在、PEFC カソード触媒には Pt や Pt-Co 合金のナノ粒子が実用されているが¹⁾、さらなる普及拡大を見据えた PEFC の低コスト化・高効率化を推進する上で、希少かつ高価な Pt の使用量を低減しながら高い ORR 活性と耐久性を両立する触媒材料の開発が求められている。

筆者らは、Pt との合金化元素種・数を多元系に拡張した Pt-卑金属ハイレントロピー合金 (HEA) 系を対象とし、Pt 基二元合金系に比べ特異な熱力学的特性や

複雑なひずみ・電子状態など、HEA 特有の材料学的特徴を積極的に利用して、強酸性・電位変動下でも構造が安定するカソード触媒表面設計指針の提示を目指した。従来、多くの HEA 研究の対象はバルクの機械的特性であり²⁾、触媒特性に直結する表面化学的知見は限定的である³⁾。そこで、表面近傍原子配列や組成を可能な限り制御した単結晶表面系を実触媒の表面構造モデルとして創製し、その初期構造と ORR 特性 (活性・耐久性)、さらに PEFC 特有の厳しい環境下で動的に変化する表面原子構造との相関を合わせて基礎的に評価してきた。このような、ORR 特性を支配する材料学的因子を探求するボトムアップ的研究開発アプローチにより、Pt-卑金属 HEA 系実触媒の開発を加速させる上で極めて重要な基礎知見と、触媒表面構造設計の指針が得られてきている。本稿ではその一部を紹介する。

Pt-HEA 系 ORR 触媒のポテンシャル

本研究で構築した、モデル触媒表面を物理構築するための試料作製環境の概略を図 1 に示す⁴⁾。超高真空 (UHV; $<10^{-7}$ Pa) チャンバー内に複数のアークプラズマ蒸着 (APD) 源を設置することで、Pt 単結晶基板 ((111), (110), (100)) 上に複数元素を順次蒸着して、構成元素種・合金組成・表面原子配列を多様に制御できる「実験的モデル触媒研究プラットフォーム」となっている。本研究で採用した APD 法は、コンデンサに蓄えた電荷をターゲットへパルス的に放電してターゲット材料をプラズマ化し、イオン化した蒸着粒子を基板に付着させる蒸着手法である。一度のパルス放電あたりの堆積量はコンデンサ容量や印可電圧を制御すれば

ちだ・よしひろ

産業技術総合研究所関西センター 研究員
〔経歴〕2024 年東北大学大学院環境科学研究科先端環境創成学専攻博士課程修了、博士 (環境科学)。同年より現職。〔専門〕材料科学、電気化学。〔趣味〕全国のそば・うどんを食べに旅行すること。
E-mail: yoshihiro.chida@aist.go.jp



わだやま・としまさ

東北大学大学院環境科学研究科先端環境創成学専攻 教授
〔経歴〕1959 年生まれ。87 年東北大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士。日本学術振興会特別研究員、東北大学工学部助手、助教授を経て、2012 年同教授、同年から現職。〔専門〕材料界面物性、表面科学、材料科学。〔趣味〕そぞろ歩き、プラチナ会。



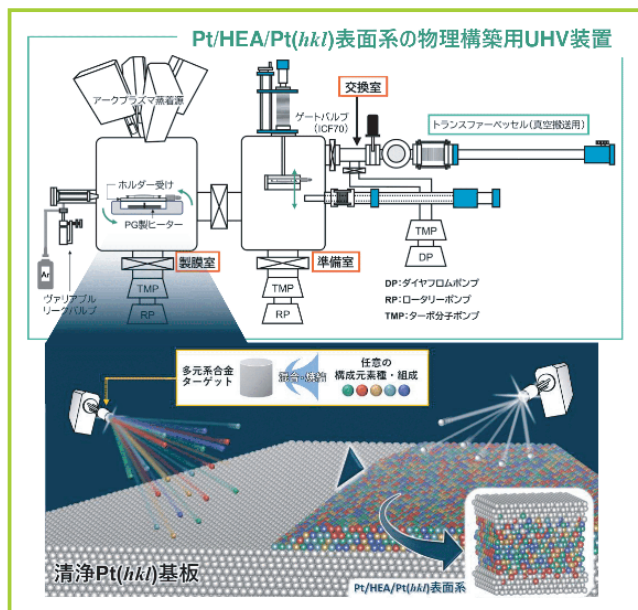


図1 Pt/HEA/Pt(*hkl*)モデル積層表面系の試料作製環境

ごく微量に留めることも可能であり、堆積量を厳密に制御したナノ薄膜やナノ粒子の合成に適している。また、ターゲットの構成元素種が一様にプラズマ化されるため、ターゲットに任意組成の多元系合金を用いても、元素ごとの異なる融点にも関わらず、仕込み組成比で合金薄膜を比較的容易に合成することが可能である。さらに、複数の蒸着源を組み合わせることにより、深さ方向に複雑な元素分布をもつ Pt-HEA 表面系のようなモデル触媒表面構造を構築できる。合成後は自作の真空移送システム⁵⁾で大気に曝さず電気化学測定環境へ移送し、試料表面の酸化や汚染を抑制した状態で評価する。

最初に、Cr-Mn-Fe-Co-Ni等組成比 HEA (Cantor 合金⁶⁾) 層を表面 Pt 層の下層に配置した Pt/HEA/Pt(*hkl*)モデル積層表面系を作製し、その ORR 特性と表面ミクロ構造の関係を検討した結果を紹介する。初期構造の Pt/HEA/Pt(111)の断面原子構造を観察すると、表面 Pt 層と HEA 濃縮層の間に原子番号依存のコントラスト (Z-contrast) が現れており、両者が相分離する傾向が認められた (図2 赤枠)。粒子表面と内部が相分離した構造はコアシェル構造と呼ばれることから、モデル単結晶表面系で得られたこの構造を「擬似コアシェル構造」と呼称する。こうした構造は、これまで Pt-Pd 系⁷⁾や Pt-(PtCoNi 規則相)⁸⁾など、元素間の混合エンタル

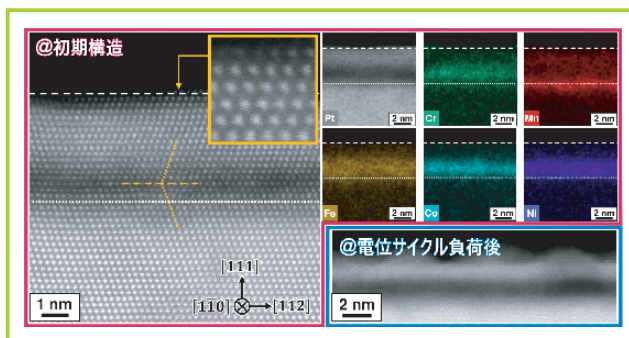


図2 Pt/HEA/Pt(111)表面系の断面 STEM-EDS 像

ピー駆動で組織制御可能な材料系で報告されており、表面 Pt 層によって合金化元素が保護され ORR を直接担う Pt 表面の構造安定性 (耐久性) が向上する観点から注目されている。Pt-HEA 系でも同様の相分離が起こりうる事実は、ハイエントロピー化によってもコアシェル構造形成が可能である点で興味深い。

さらに、初期活性および運転時の電気化学的ストレスを模擬した電位サイクル (PC) 負荷後の活性 (耐久性) を評価した結果、Pt/HEA/Pt(*hkl*)は、同一条件で APD 構築した Pt/Co/Pt(*hkl*)に比べて活性・耐久性の両面で優れた ORR 特性を示すことがわかった。特に合金化による活性向上効果の高い(111)表面系では耐久性が改善しており、さらに(110)および(100)表面系では、それぞれ対応する Pt-Co 表面系に対して約 2~3 倍の初期活性を示し、PC 負荷過程でもほぼ維持される結果が得られた。PC 負荷後の Pt/HEA/Pt(*hkl*)を再度断面構造観察し、初期表面からの表面ミクロ構造変化を検討すると、PC 負荷により表面 Pt 層と下層 HEA 濃縮層間の分離がさらに進行し、「擬似コアシェル構造」が強調されている (図2 青枠)。すなわち、Pt-Cantor 合金表面系の高耐久性は、合金化元素のハイエントロピー化により生じた「擬似コアシェル構造」が維持されやすく、Pt に比べ卑な合金化元素の溶出が抑制されて活性向上効果が継続することに起因すると考えられる。

構成元素種・数が Pt-HEA 系表面構造に及ぼす影響

では、構成元素数が複数であれば (合金化元素をハイエントロピー化すれば) このようなコアシェル構造がいかに形成できるかという点、そうではない。

Cantor 合金から 1 元素を抜いたミディアムエントロピー合金 (MEA) として当組成比 Cr-Mn-Co-Ni, Mn-Fe-Co-Ni, Cr-Fe-Co-Ni を選択し、前述の手法で Pt/MEA/Pt(111) モデル積層表面系を作製した。その結果、得られた初期構造は図 3 に示すとおり三者で明確に異なる⁹⁾。Pt/Cr-Mn-Co-Ni/Pt(111) および Pt/Mn-Fe-Co-Ni/Pt(111) では Z-contrast が像中に現れており「疑似コアシェル構造」が形成されるのに対し、Pt/Cr-Fe-Co-Ni/Pt(111) では Z-contrast は確認できず、堆積層全体に構成元素種が一様に分布した合金表面を形成する。また、「疑似コアシェル構造」を形成する前者 2 つの表面を比べると、Cr と Mn の両者を含む Pt/Cr-Mn-Co-Ni/Pt(111) の方が Z-contrast がより明瞭であり、Pt 相と MEA 相の相分離傾向が強いことが示唆される。現時点でこれらの表面形態の違いは MEA 相自身の熱力学的安定性と、Pt と各 MEA 構成元素種間の化学的相互作用 (混合エンタルピー¹⁰⁾) のバランスにより、構成元素種の熱拡散の程度に差が生じる結果と考えている。いずれにしても、「疑似コアシェル構造」を形成するほど ORR 特

性、特に耐久性が向上する傾向が認められ、構成元素数はもちろん、構成元素種を適切に選択し多元合金化することが ORR 特性に直結する表面ミクロ構造をチューニングする上で重要であると言える。

おわりに

以上より、本研究で対象とした Pt-HEA (Cantor 合金) 系は、高い ORR 活性と耐久性の両面で大きなポテンシャルを秘めた触媒材料の 1 つである。当然のことながら、触媒特性は構成元素種間の化学的相互作用などにも大きく影響される。したがって、合金化元素種の選択や Pt を含めた合金組成の最適化は必須であり、求める機能性に合わせた材料探索が何よりも重要であると考ええる。この「実験的プラットフォーム」を使って得られた基礎知見に基づきながら、触媒表面の有機分子修飾による ORR 特性向上¹¹⁾ など触媒材料の「外側」の工夫と、非等組成多元系合金を含めたより広範な材料探索空間における合金組成や組織制御など表面の「内側」に対する工夫とを組み合わせ、さらなる高性能化を目指した研究開発、ORR 特性発現機構の詳細な調査を、実用触媒 (ナノ粒子) 形態を含めて現在展開している¹²⁾。最後に、本稿で紹介したモデル単結晶表面系の実験的構築と原子分解能における精密な材料表面特性評価は、HEA を含む多元素系を、触媒など多様な機能性材料に適用する際にも極めて有効だと考える。興味を持たれた研究者の方の一助となれば幸いである。

【謝辞】本研究は NEDO の支援により実施されました。関係各位に感謝申し上げます。

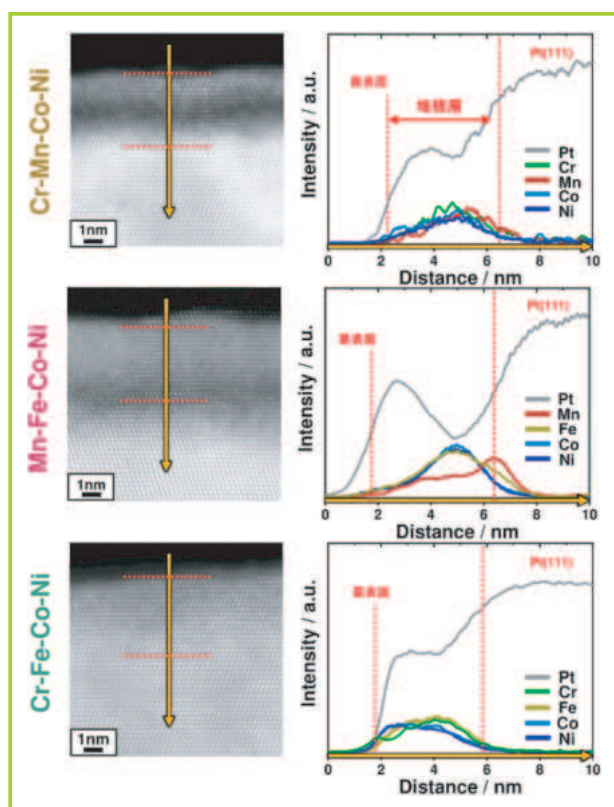


図 3 Pt/MEA/Pt(111)表面系の断面 STEM-EDS 観察結果

- 1) 陣内亮典, 燃料電池の原理と応用, 豊田中央研究所, 朝倉書店, 2023.
- 2) A. Admiri, R. Shahbazian-Yassar, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 782.
- 3) L. Chen et al., *J. Mater. Inf.* **2022**, 2, 1.
- 4) Y. Chida et al., *Nat. Commun.* **2023**, 14, 4492.
- 5) T. Wadayama et al., *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1112.
- 6) B. Cantor et al., *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, 213, 375.
- 7) S. Yamazaki et al., *ACS Catal.* **2020**, 10, 24, 14567.
- 8) T. Wang et al., *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1803771.
- 9) Y. Chida et al., *Electrochem. Commun.* **2023**, 159, 107657.
- 10) F. R. de Boer et al., *Cohesion in Metals. Transition Metal Alloys*, North-Holland, 1988.
- 11) M. Asahi et al., *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, 8, F498.
- 12) T. Kobayashi et al., *ACS Catal.* **2024**, 14, 11512.

© 2025 The Chemical Society of Japan